



化学グランプリ 2015

一次選考問題

2015年7月20日（月・祝）

13時30分～16時（150分）

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。携帯電話の電源は切り、かばんの中にしまってください。
3. 問題冊子は27ページ、解答用マークシートは1枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシートに印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は**1**から**4**まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. マーク欄はQ1からQ127までであり、問題**1**から**4**まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催：

日本化学会

「夢・化学-21」委員会



必要があれば、下記の数値を用いること。

なお、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

(例) $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = \text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

原子量：

H: 1.00、Li: 6.94、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、F: 19.0、Si: 28.1、Cl: 35.5、Fe: 55.8、Co: 58.9、Cu: 63.5、
Br: 79.9、I: 126.9

アボガドロ定数 (N_A) : $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

円周率 (π) : 3.14

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使って下さい。

訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消して下さい。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア **Q1** にあてはまる語句を選びなさい。

- ① 水 ② 氷 ③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

Q1	①	●	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

(問題文)・・・の値は **Q2** . **Q3** $\times 10$ **Q4** **Q5** である。

問イ **Q2** ~ **Q5** にあてはまる数字を答えなさい。

9.4×10^7 と答える場合：

Q2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	●	⑩
Q3	①	②	③	●	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Q4	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	●
Q5	①	②	③	④	⑤	⑥	●	⑧	⑨	⑩

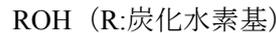
1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問チ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所には同じ語句などが入る。解答欄： **Q1**～**Q25**

アルコールを題材にして化学の基本的な考え方について理解を深めてみよう。

ビールやワインなどにはアルコールの一つであるエタノールが含まれている。アルコールは炭化水素の水素原子をヒドロキシ基に置き換えた化合物であり、これらを総称してアルコール類と呼んでいる。

アルコールの一般式は以下のように表される。



アルコールを分類する方法にはいくつかあるが、その一つに、ヒドロキシ基の数で分類する方法がある。例えば、ヒドロキシ基が一つのメタノールやエタノールなどは1価のアルコールに分類される。

表1 アルコールの名称と示性式

名称	示性式
メタノール	CH ₃ OH
エタノール	CH ₃ CH ₂ OH

保水性に富み化粧水などに用いられるグリセリンは以下の構造式であらわされる **Q1** 価のアルコールである。

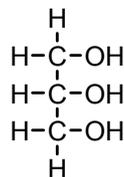


図1 グリセリンの構造式

問ア **Q1** に当てはまる数字を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

また、アルコールはヒドロキシ基が結合している炭素原子に炭素原子がいくつ結合しているかで分類することもある。1個のときは第1級アルコール、2個のときは第2級アルコール、3個のときは第3級アルコールと呼んでいる。また、メタノールは該当する炭素原子の数が0個であるが第1級アルコールに分類する。

例えば、エタノールではヒドロキシ基の結合した炭素原子に1個の炭素原子が結合しているので、第1級アルコールに分類される。また、エタノールのヒドロキシ基は第1級のヒドロキシ基であると表現することもある。

問イ グリセリン中にあるヒドロキシ基について述べたものとして正しい文章を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q2**

- ① 第1級のヒドロキシ基が3個
- ② 第1級のヒドロキシ基が2個で、第2級のヒドロキシ基が1個
- ③ 第1級のヒドロキシ基が1個で、第2級のヒドロキシ基が2個
- ④ 第2級のヒドロキシ基が3個

アルコールの名称として、ヒドロキシ基が結合している炭化水素基の名称を書き、その後ろにアルコールを付けた慣用名もある。表1のアルコールは、この命名法によるとそれぞれメチルアルコールとエチルアルコールになる(表2)。表3は主な炭化水素基の名称を挙げておく。

表2 アルコールの示性式と慣用名

示性式	慣用名
CH ₃ OH	メチルアルコール
CH ₃ CH ₂ OH	エチルアルコール

表3 主な炭化水素基の構造と名称

示性式	名称
CH ₃ -	メチル基
CH ₃ CH ₂ -	エチル基
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	プロピル基
CH ₃ CH(CH ₃)	イソプロピル基

問ウ イソプロピルアルコールの示性式または構造式として間違っているものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q3**

- ① $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
- ② $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- ③ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- ④ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

慣用名は長年にわたり化学者が使ってきた名前であるが、新しい化合物に名前をつける場合、構造を正確に表すことのできる世界共通の命名法が極めて有用である。その手法が IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 命名法である。この方法では、アルコールのものとアルカンの語尾である e をとり、ol をつける。この方法で命名したのがメタノールやエタノールである。

例えば、示性式 CH₃CH₂CH₂OH で表されるアルコールは、まずもとのアルカン (alkane) (ヒドロキシ基を水素原子に置き換えたもの) である CH₃CH₂CH₃ の名称がプロパン (propane) なので、

eをとってolをつけるとプロパノール (propanol) になる。

問エ イソプロピルアルコールの IUPAC 名は 2-プロパノールである。この名称にある「2」の意味の説明文として正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。ただし、この 2-プロパノールはプロパン-2-オールと呼ぶこともある。 **Q4**

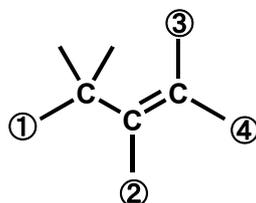
- ① 第 2 級アルコールの「2」
- ② ヒドロキシ基の結合している炭素が末端から 2 番目という意味の「2」
- ③ 炭素数が 3 の飽和している 1 価のアルコールは 2 種類考えられるが、そのうちの 2 番目の化合物という意味の「2」
- ④ 2 価のアルコールの「2」

ここで、有機化合物の命名法について、もう少し説明してみる。二重結合を分子内に一つもつ炭化水素の総称はアルケン (alkene) であるが、アルカンの語尾 ane をとって ene にすることで名前をつける。例えば、炭素数が 4 の場合は、ブタン (butane) の語尾を ane から ene に変えてブテン (butene) となる。このブテンは次の (A) と (B) の 2 つの構造が考えられる。



ここで、分子(A)を 1-ブテンと呼び、分子(B)を 2-ブテンと呼ぶ。

問オ 慣用名でアリルアルコールは、IUPAC 名では、2-プロペン-1-オールとなる。この化合物の構造式は次の①～④のどの部分にヒドロキシ基をつければよいか一つ選びなさい。 **Q5**



次にアルコールの物理的性質について考えてみる。

同程度の分子量の炭化水素やエーテルと比べると沸点は高い。炭素数 4 の飽和している 1 価アルコールとその構造異性体であるエーテルの沸点を比較してみる。

1-ブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) とジエチルエーテル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) を比較するとまったく同じ分子量であるが、1-ブタノールの沸点が 117°C であるのに対して、ジエチルエーテルの沸点は 35°C である。アルコールの沸点がこのように高い理由は、分子同士が水素結合で結びついているからである。この水素結合は、ヒドロキシ基の負に帯電している酸素原子と、他のアルコール分子のヒドロキシ基にある正に帯電した水素原子とが強く引き合うことで生じる (図 2)。このような結合はエーテルや炭化水素には生じない。

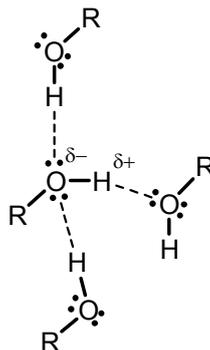


図2 アルコール分子間で生じる水素結合

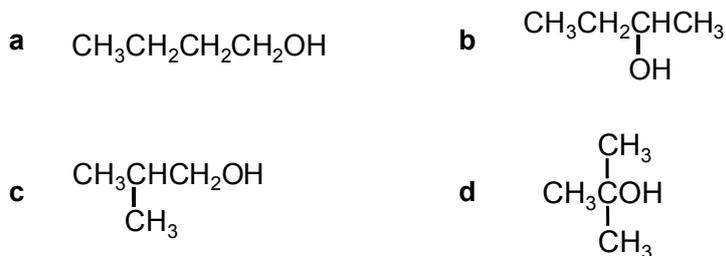
ヒドロキシ基の水素結合によってアルコールの沸点が高くなることから、ヒドロキシ基の多いアルコールほど沸点が高いことが予想される。実際に 1-プロパノールと 1,2-エタンジオールを比較すると、分子量はそれぞれが 60 と 62 という近い値でありながら、1-プロパノールの沸点が 98°C なのに対して 1,2-エタンジオールが 197°C とかなり高い値を示す。これは 1,2-エタンジオールが 2 価のアルコールだからである。

問力 アルコールの構造異性体の沸点を比較すると、級数が小さくて枝分かれが少ないほど高い傾向がある。この理由を述べた説明文の空欄にあてはまる語句を、以下の①～④の中から選び、**Q6**、**Q7** に答えなさい。

(説明文) 級数が小さいとヒドロキシ基の周りが水素原子である可能性が高い。したがって、立体障害の影響が少なく隣の分子のヒドロキシ基が近づきやすいため、水素結合が**Q6**なる。枝分かれが少ないと、隣の分子と相互作用できるアルキル基の部分の面積が大きくなるため、ファンデルワールス力が**Q7**からである。

- ① 生じやすく ② 生じにくく ③ 大きくなる ④ 小さくなる

問キ 炭素数が 4 の飽和している 1 価のアルコールには以下の 4 種類の構造異性体が考えられる。この構造異性体を沸点の高いと考えられる順に並べたものとして正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。**Q8**



- ① a > b > c > d ② a > c > b > d ③ d > c > b > a ④ b > a > c > d

水は分子量がわずか 18 にもかかわらず液体であるのは、水分子同士が水素結合をしているからである。したがって、水素結合を生じるヒドロキシ基をもつアルコールは、炭素数の少ない場合に水とよく混ざり合う。例えば、炭素数が 1 のメタノールや 2 のエタノールは無限に水に溶けるが、炭素数が 4 の 1-ブタノールになると急激に水への溶解度は低下する。

ここで、無限に水に混ざり合うエタノールをその水溶液から分離することに関して考えてみる。エタノール水溶液を加熱して、水より沸点の低いエタノールを蒸留で単離しようとする、その濃度は 96%以上にすることはできない。

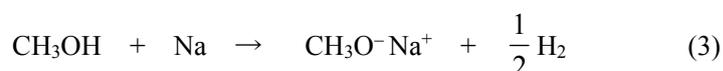
問ク 96%エタノール水溶液を加熱したときに得られる留出液も 96%エタノール水溶液なので、単純な蒸留では純粋なエタノールを得ることができない。留出液も 96%エタノール水溶液になる事実とあう文章を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q9**

- ① エタノール水溶液の濃度は 96%以外はつくれない。
- ② この蒸留の際に水溶液から出る蒸気の成分も 96%がエタノールである。
- ③ 水とエタノールの沸点が等しい。
- ④ エタノールは 4%の水分を必ずともなって蒸発する。

さて、ここから、アルコールの化学的な性質について考えてみる。酸塩基反応において水は以下のように反応する相手により、酸として働くときと塩基として働くときがある。水によく溶けるアルコールも同様に反応相手によって酸として働くときと塩基として働くときがあるのだろうか。



まず、金属ナトリウムとアルコールとの反応を考えてみる。金属ナトリウムはアルコールのヒドロキシ基の水素イオン (H^+ : プロトン) と反応し、水素を発生する (式(3))。



このとき、アルコールから生じた陰イオンをアルコキシドイオンと呼ぶ。メタノールの場合はメトキシドイオン (CH_3O^-) という。

問ケ アルコキシドイオンについて述べた次の文章の空欄にあてはまる語句を以下の①～⑤の中から選び、 **Q10**、**Q11** に答えなさい。

アルコキシドイオンは水と反応してもとのアルコール分子に戻る。このことからアルコキシドイオンが **Q10** であることがわかる。一方、逆反応を考えると、アルコールのヒドロキシ基が水素イオンを相手に与えるプロトン供与体として働いていることより、アルコール分子は **Q11** として働いているといえる。この様に、逆反応をみて酸塩基の役割を考えると、アルコールは共

役 **Q11** として働いているという。

- ① 酸 ② 塩基 ③ 塩 ④ 酸化剤 ⑤ 還元剤

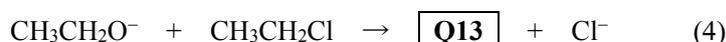
エタノールに金属ナトリウムを反応させるとナトリウムエトキシドという金属アルコキシドができる。この反応は発生した水素が系外に出て行くので不可逆的に進行する反応であり、反応させ続けると白色の金属アルコキシドが析出する。

問コ エタノールからナトリウムエトキシドを得る方法として金属ナトリウムと反応させる以外にどのような化合物と反応させるとよいだろうか。もっとも適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q12**

- ① NaOH ② NaCl ③ NaH ④ CH₃COONa

問サ アルコキシドイオンは、それ自身が極めて不安定であるため、優れた求核試薬として働く。例えば、アルカンの水素原子のうちの一つがハロゲン原子に置き換わったハロゲン化アルキルの反応では、アルコキシドイオンはハロゲン原子が結合した炭素原子に結合し、ハロゲン原子は陰イオンとなってしまう(式(4))。このことをふまえ、エトキシドイオンとクロロエタンを反応させたときに生成する化合物として適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q13**

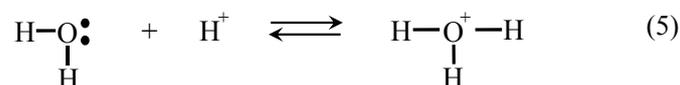
※ 求核試薬とは、電子密度の低い炭素原子を攻撃する試薬。



- ① CH₃OCH₂CH₂CH₃ ② CH₃CH₂CH₂CH₂OH ③ CH₃CH₂OCH₂CH₃ ④ CH₃CH(OH)CH₂CH₃

このように、アルコールは酸として働く場合がある。次に塩基として働く場合について考えてみる。

問シ 式(5)のように、水は水素イオンを受け取ってオキソニウムイオンになる。この反応から類推して、エタノールが水素イオンを受け取って陽イオン(エチルオキソニウムイオン)になる可逆反応について、以下の①～④の中から適するものを一つ選んで式(6)を完成させなさい。 **Q14**



- ① $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}^+-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ ② $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^+-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ ③ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}^+-\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ ④ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^+-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

このエチルオキシニウムイオンは電子が不足しているため、酸素原子が電子を受け取るとともに水分子がはずれる反応が進行する。

問ス エタノールを濃硫酸とともに 180℃付近で加熱すると分子内で脱水反応が起こってエチレンが生成する。このときの反応をエチルオキシニウムイオンからの脱水反応の機構を使って説明すると、次の説明文のようになる。空欄にあてはまる語句を以下の①～⑦の中から選び、

Q15～**Q17**に答えなさい。

(説明文) エタノール分子の**Q15**に水素イオンが結合してできた末端の**Q16**から水分子がはずれる。その後、一つ隣の炭素原子に結合している水素原子が**Q17**としてはずれ、炭素原子間に二重結合が生じ、エチレンが生成する。

- ① 水素原子 ② 酸素原子 ③ 炭素原子 ④ $-\text{CH}_3^+$ ⑤ $-\text{OH}_2^+$
⑥ 水素イオン ⑦ 水素化物イオン

問セ エタノールを濃硫酸とともに 130℃付近で加熱すると、分子間で脱水が起こってジエチルエーテルが生成する。このときの反応をエチルオキシニウムイオンからの脱水反応の機構を使って説明すると、次の説明文のようになる。空欄にあてはまる語句を以下の①～⑦の中から選び、

Q18～**Q21**に答えなさい。

(説明文) エタノール分子の**Q15**に水素イオンが結合すると、ヒドロキシ基が結合している**Q18**が正の電荷を帯びる。正に帯電した**Q18**に対して、他のエタノール分子が**Q19**試薬として働き、酸素原子の部分で結合する。このとき水分子がはずれ、つづいて、結合した酸素原子上にある**Q20**が電子を渡し**Q21**としてはずれることにより、エーテル結合が生じる。

※ 求電子試薬とは電子密度の高い炭素原子を攻撃する試薬。

- ① 水素原子 ② 酸素原子 ③ 炭素原子 ④ 求電子 ⑤ 求核
⑥ 水素イオン ⑦ 酸化物イオン

問ソ 酸触媒として濃硫酸を用い、エタノールと酢酸から酢酸エチルを合成するときの説明文について、空欄**Q22**にあてはまる語句を以下の①～④の中から選びなさい。



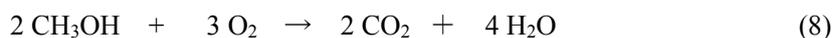
(説明文) 酢酸分子のカルボキシ基の炭素原子と二重結合している酸素原子に、水素イオンが結合することで、その酸素原子と結合している**Q18**が正の電荷を帯びる。正に帯電した**Q18**に対して、エタノール分子が**Q19**試薬として働き、エタノール分子のヒドロキシ基の**Q20**が**Q21**としてはずれ、**Q21**がカルボキシ基中の OH の酸素原子に結合し、水分子としてはずれやすくなる。このとき先の酸素原子に結合した水素イオンがはずれることでエステル化が完成する。したがって、エステル結合中の酸素原子は**Q22**である。

- ① ともに酢酸由来
- ② 一つが酢酸で、もう一つがエタノール由来
- ③ 一つは酢酸で、もう一つが溶媒である水由来
- ④ ともに硫酸由来

ここまでで扱った酸素官能基をもつ化合物や炭化水素類などは、光や熱の発生をともないながら酸素と反応する酸化反応（燃焼）を起こす。

問タ メタノールの燃焼における熱化学方程式を求める手順を述べた以下の説明文について、式(9)の(A)～(D)にあてはまる数字の組み合わせとしてもっとも適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q23**

(説明文) 炭素、水素、酸素からなる化合物の燃焼の反応式は、酸素を加え、燃焼生成物が二酸化炭素および水になるように書く。したがって、メタノールの燃焼の化学反応式は式(8)のように書かれる。



次に着目する物質（今回はメタノール）の係数が (A) になるようにし、「→」を「＝」に変更し、発熱反応の場合は「+」の記号をつけて熱量を記し、物質の状態を書き加えると次のようになる。



	(A)	(B)	(C)	(D)
①	2	3	2	4
②	1	$\frac{3}{2}$	1	2
③	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$
④	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	1

問チ エタン、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸の燃焼熱は 1556 kJ mol^{-1} 、 1368 kJ mol^{-1} 、 1167 kJ mol^{-1} 、 $871.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。燃焼熱の違いに関する以下の説明文について、空欄にあてはまる語句を以下の①～④の中から選び、**Q24**、**Q25** に答えなさい。

(説明文) 燃焼は酸化反応なので、もともと分子内に **Q24** を含む官能基をもつなど、**Q24** の含有量の **Q25** 化合物ほど燃焼熱は小さくなる傾向がある。

- ① 酸素
- ② 水素
- ③ 高い
- ④ 低い

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ソ）に答えなさい。

解答欄： Q26 ～ Q46

簡単に手に入る単純な化合物から、複雑な構造の化合物を人工的に合成することを全合成という。目的の化合物が医薬品として有望であるとしても、後で述べるように天然からは極微量しか得られない場合には、全合成によって必要量を供給する必要がある、とても重要である。

全合成においてはさまざまな有機化学反応が使われるが、もっとも重要なものが炭素-炭素結合を形成する反応である。グリニャール反応、アルドール反応、クロスカップリング反応などさまざまな炭素-炭素結合形成反応があるが、ディールス・アルダー反応も重要な反応の一つである。この反応はドイツの化学者ディールス（Otto Diels）とアルダー（Kurt Alder）（ともに1950年にノーベル化学賞を受賞）によって発見されたことにちなんでそう呼ばれている。ディールス・アルダー反応では、共役ジエンが多重結合をもった化合物と環状付加反応を起こすことによって、シクロヘキセン誘導体や関連化合物が生成する。共役とは二つの多重結合が一つの単結合を挟んでいることであり、このような位置関係にある二重結合を共役二重結合という。共役ジエンと反応する多重結合をもつ物質は親ジエン体と呼ばれる。もっとも単純なディールス・アルダー反応は1,3-ブタジエンと親ジエン体としてエチレンを用いる反応であり、シクロヘキセンが生成する（**図1**）。しかし、この最も単純なディールス・アルダー反応は進行しにくく、室温で極めてゆっくりとしか進まない。a この反応を効率よく進行させるためには圧力を（あ）するとよい。

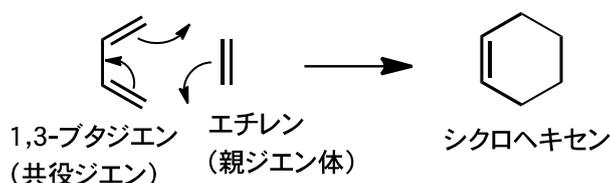
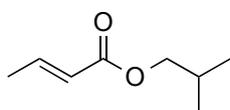


図1 1,3-ブタジエンとエチレンのディールス・アルダー反応

本問題では、炭素原子や水素原子を C や H と書かずに省略し、化合物の構造を**図1**のように骨格構造式で表記する。結合を表す直線の端や角には炭素原子があり、炭素-水素結合も省略される。炭素-炭素二重結合のうち、1本は原子同士を固く結びつけ、分子の炭素骨格を形成しており、これを σ （シグマ）結合という。もう1本は π （パイ）結合という。 π 結合に使われている電子対は π 電子と呼ばれ、炭素骨格上を移動することができる。ディールス・アルダー反応では合計3個の π 結合が切れ、新しく2個の σ 結合と1個の π 結合が生成する。また、電子対の動きを巻矢印により示した。巻矢印の出発点は移動する電子対を示し、矢印の先は新しい結合が生成する原子間、または電子が移動する原子上である。

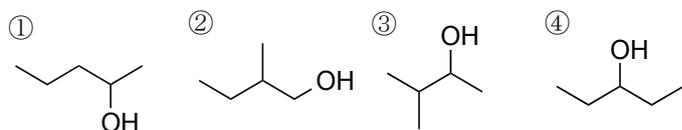
問ア 次の骨格構造式の分子式として正しいものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

Q26



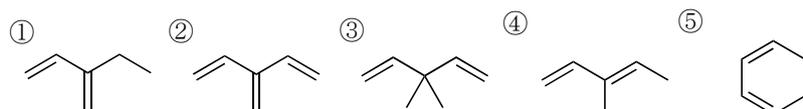
- | | | |
|---|---|---|
| ① C ₇ H ₁₂ O ₂ | ② C ₇ H ₁₄ O ₂ | ③ C ₇ H ₁₆ O ₂ |
| ④ C ₈ H ₁₂ O ₂ | ⑤ C ₈ H ₁₄ O ₂ | ⑥ C ₈ H ₁₆ O ₂ |

問イ 次の分子式 $C_5H_{12}O$ のアルコールの中で、不斉炭素原子をもたないものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。なお、不斉炭素原子とは 4 種類の異なる原子または原子団をもつ炭素原子のことをいう。 **Q27**



問ウ 次の化合物の中で共役二重結合をもたないものを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

Q28



問エ 下線部 a の (あ) に入る語句として最も適切なものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。 **Q29**

- ① 高く ② 低く ③ 一定に

ディールス・アルダー反応の起こりやすさは、共役ジエンや親ジエン体の置換基によって変わる。一般に、共役ジエンに電子供与性基、親ジエン体に電子求引性基がつくと反応が起こりやすくなる。つまり、電子豊富な共役ジエンと電子不足な親ジエン体を用いると、反応は速やかに進行する。非共有電子対をもつ原子が二重結合に直接結合していて、その非共有電子対を二重結合の π 電子に与えることができる置換基は電子供与性基になる。また、不飽和結合をもち、その末端に電気陰性度の大きい原子をもつ置換基は電子求引性基として働く。末端に付いている電気陰性度の大きい原子に二重結合の π 電子が引っ張られることにより、二重結合は電子不足となる。

問オ 次の置換基の中で、電子求引性基として働くものを以下の①～⑤の中から二つ選びなさい。

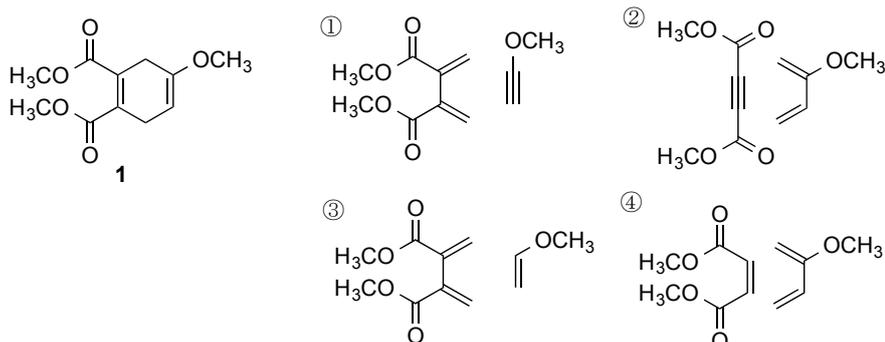
Q30

Q31

- ①ニトロ基 ($-NO_2$) ②ヒドロキシ基 ($-OH$) ③アミノ基 ($-NH_2$) ④シアノ基 ($-CN$)
⑤メチル基 ($-CH_3$)

問カ 次の化合物 **1** をディールス・アルダー反応によって合成したい。反応させる共役ジエンと親ジエン体の組み合わせとして最も適当なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。

Q32



共役ジエンでは単結合の回転によって配座異性体が生じる。炭素-炭素二重結合におけるシス異性体のように、共役ジエンの二重結合が炭素-炭素単結合に関して同じ向きであるものを *s*-シス配座という (図2)。一方、トランス異性体のように、共役ジエンの二重結合が互いに反対を向いているものを *s*-トランス配座という。*s* は single bond (単結合) に関することを意味している。ディールス・アルダー反応が起こるためには、共役ジエンが *s*-シス配座をとる必要があり、*s*-シス配座をとりやすい共役ジエンほど反応が起こりやすい。

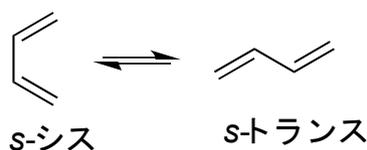
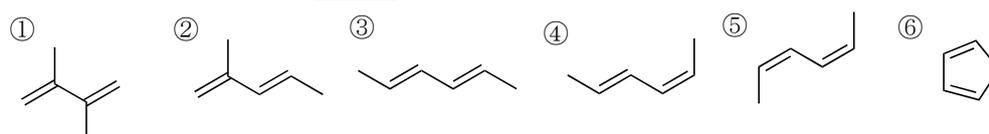


図2 1,3-ブタジエンの *s*-シス配座と *s*-トランス配座

問キ 次の共役ジエンの中で最もディールス・アルダー反応を起こしやすいもの、最も起こしにくいものをそれぞれ以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

最も起こしやすいもの: Q33

最も起こしにくいもの: Q34



ここでディールス・アルダー反応の立体化学について考えてみよう。先の 1,3-ブタジエンとエチレンの反応では、反応する分子同士は平面的に近づくのではなく、以下に示すように互いに二重結合の平面の上下方向から接近して反応が起こる。図3では親ジエン体エチレンの4個の水素を $H_a \sim H_d$ と区別して表してある。ディールス・アルダー反応は立体特異的な反応であり、共役ジエンや親ジエン体の置換基の位置関係は、生成物においても保たれる。

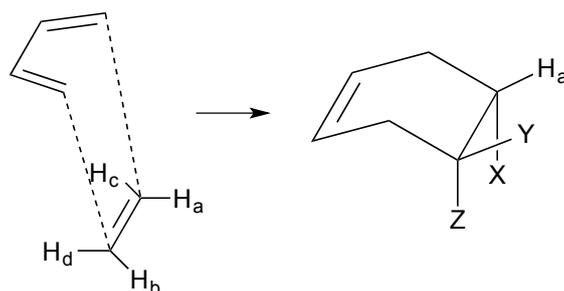


図3 ディールス・アルダー反応の立体化学

問ク 図3のシクロヘキセンにおいて置換基 Z にあてはまる水素原子を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q35

- ① H_a ② H_b ③ H_c ④ H_d

次に親ジエン体に置換基がある場合を考えてみよう。1,3-ブタジエンとフマル酸ジメチルからは化合物 **A** が(イ)として、1,3-ブタジエンとマレイン酸ジメチルからは化合物 **B** が(う)として得られ

る(図4)。化合物Bの ^{13}C NMR(核磁気共鳴)スペクトルを測定すると、(え)本のシグナルが観測される。 ^{13}C NMRとは、有機化合物の構造決定に使われる機器分析であり、化学的環境の異なる炭素原子を別々のシグナルとして観測することができる。炭素の同位体として、天然には主に ^{12}C と ^{13}C が約99:1の比で存在するが、圧倒的に多い ^{12}C はNMRでは原理的に観測することができない。

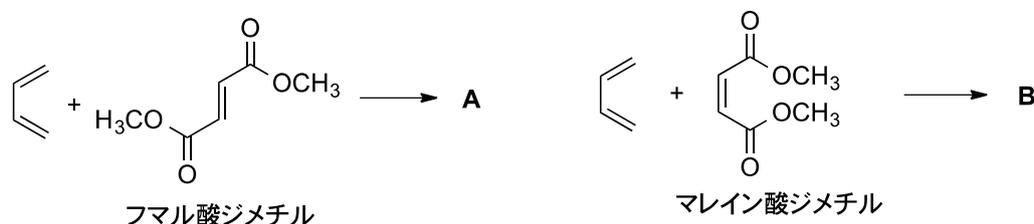
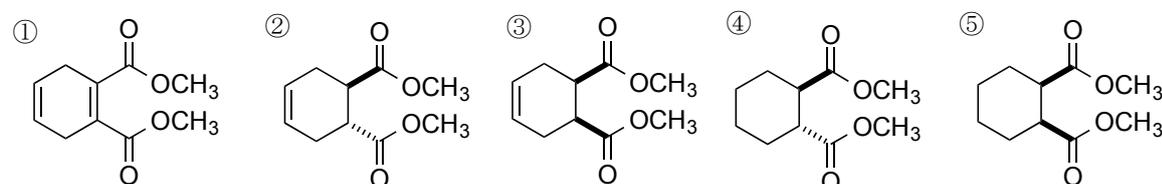


図4 1,3-ブタジエンとフマル酸ジメチルおよびマレイン酸ジメチルとのディールス・アルダー反応

問ケ 化合物A、化合物Bの構造式として適切なものを以下の①～⑤の中からそれぞれ選びなさい。なお、構造式中の太線、点線は立体配置を示しており、太線は結合が紙面の手前に出ていることを、また点線は結合が紙面の奥に向いていること示す。

化合物A: Q36

化合物B: Q37



問コ (い)、(う)にあてはまる適切な語句を以下の①～④の中からそれぞれ一つ選びなさい。

(い): Q38

(う): Q39

- ① 光学活性体 ② ラセミ体 ③ ジアステレオマー混合物 ④ メソ体

ラセミ体: 鏡像異性体の等量混合物のことであり、光学活性を示さない

ジアステレオマー: 立体異性体のうち、鏡像異性体ではないもの

メソ体: 不斉炭素をもつが、分子内に対称面をもち光学活性を示さないもの

問サ (え)にあてはまる数字を以下の①～⑥の中から選びなさい。 Q40

- ① 5 ② 6 ③ 7 ④ 8 ⑤ 9 ⑥ 10

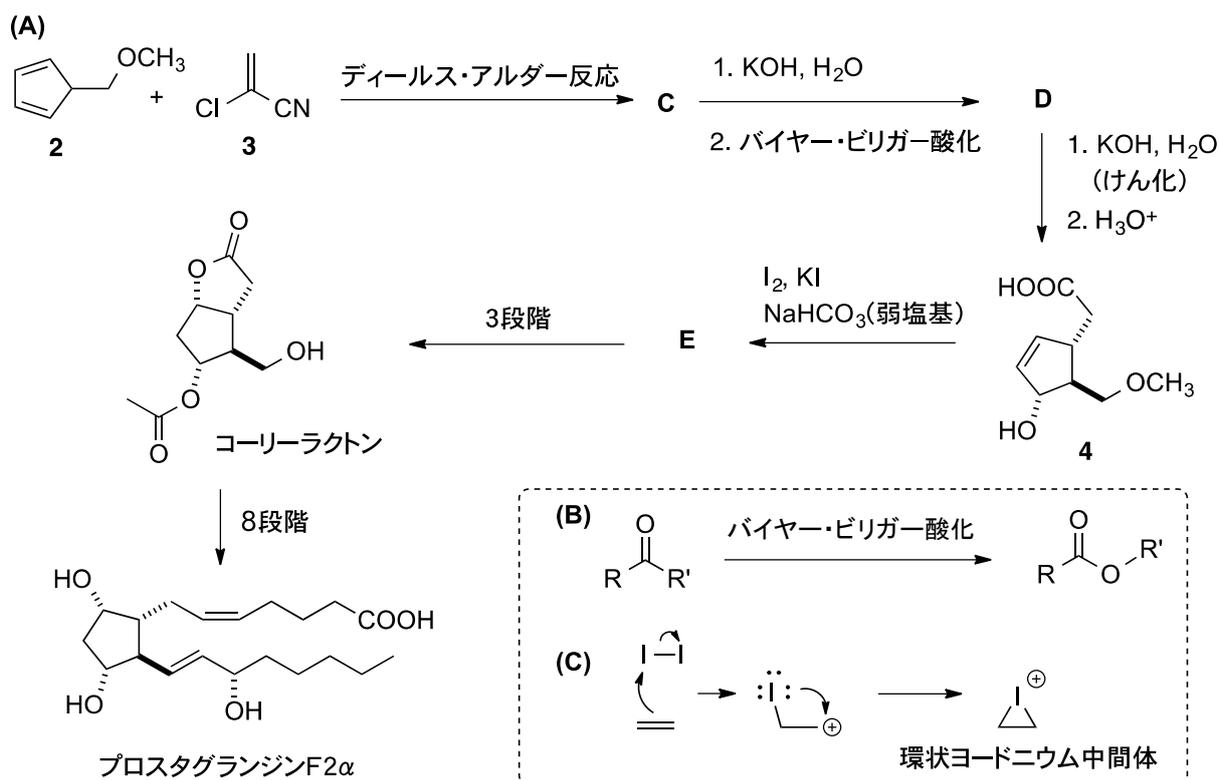
先に述べたように、ディールス・アルダー反応は極めて重要な炭素-炭素結合形成反応であり、構造の複雑な化合物の全合成にもしばしば用いられている。その応用例として、ここではコーリー(Elias James Corey、1990年ノーベル化学賞受賞)らによるプロスタグランジン類の合成をとりあげたい(図5)。プロスタグランジン類は20種以上が知られており、血圧上昇・降下、血管

拡張、血小板凝集など、さまざまな薬理作用を示す。その中の一つであるプロスタグランジン F2 α は陣痛促進剤として使われている。この物質は、ヒトの体内で生合成（生物が酵素などの働きで有機化合物を作り出すこと）されるが、極めて微量な成分であるため、医薬品としては全合成によって供給されている。

コーリーらのプロスタグランジン合成においては、合成の初期段階にディールス・アルダー反応が用いられている。シクロペンタジエン誘導体 **2** と親ジエン体 **3** の反応により化合物 **C** が得られ、塩基 (KOH) で処理するとケトンが生じた。

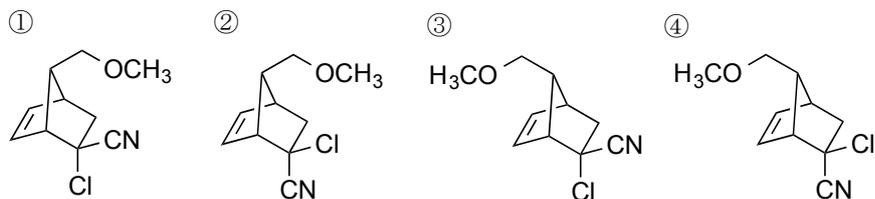
このケトンに対してバイヤー・ビリガー酸化を行うとラクトン環（環状エステル）をもった化合物 **D** が得られた。なお、バイヤー・ビリガー酸化とは図 5 (B) (点線枠内) に示したように、ケトンからエステルを得る反応である。非対称なケトンでは、より置換基の多い方 (R') に酸素原子が結合したエステルが得られる。

化合物 **D** を塩基によりけん化した後、酸で処理すると化合物 **4** が得られた。これを弱塩基の存在下、ヨウ素 I₂ と反応させると、二重結合とヨウ素の反応により生じた環状ヨードニウム中間体 (図 5 (C)) (点線枠内) にカルボキシ基が反応して化合物 **E** が得られた。化合物 **E** から 3 段階の反応で得られる化合物は、プロスタグランジン類の合成における重要な中間体であり、コーリーラクトンと呼ばれている。



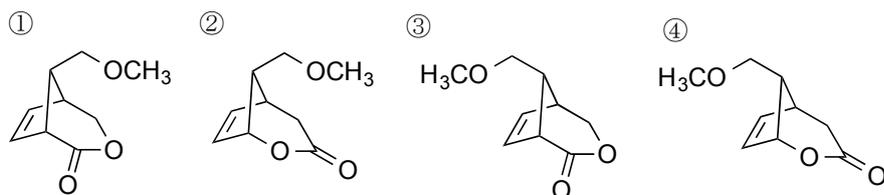
問シ 化合物 C の構造として適切なものを以下の①～④の中から二つ選びなさい。

Q41 Q42



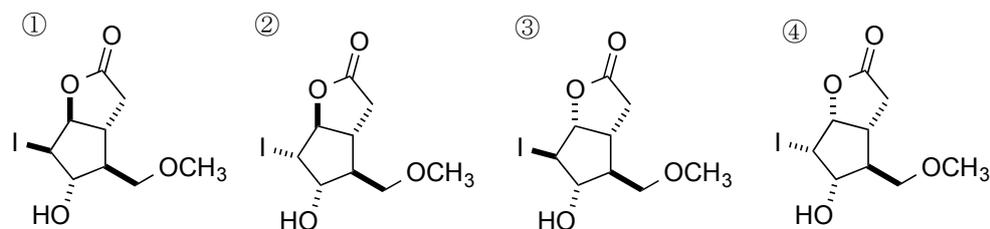
問ス 化合物 D の構造として適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。

Q43



問セ 化合物 E の構造として適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。

Q44



ディールス・アルダー反応は上記のような全合成で用いられるだけではなく、生合成にも関わっていると考えられている。例えば、日本で発生したタイラギ中毒の原因物質であると考えられているピンナトキシシン A (図 6) にはディールス・アルダー反応によって生合成されているという仮説がある。海洋生物由来の物質には非常に長い炭素鎖をもつものが多いことが知られている。ピンナトキシシン A も長い炭素鎖の化合物が生合成された後、最後にディールス・アルダー反応が起こって生合成されたと提唱されている。

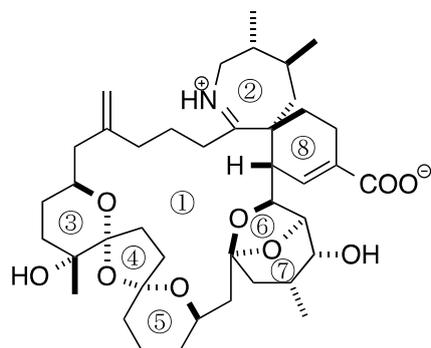


図 6 ピンナトキシシン A の構造

問ソ ピンナトキシシン A の生合成過程において、ディールス・アルダー反応によって生成したと考えられる環を図 6 の①～⑧の中から二つ選びなさい。

Q45 Q46

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問イ）に答えなさい。

解答欄： **Q47** ～ **Q86**

『光』は天文学同様に古い研究の歴史があり、紀元前 4 世紀ごろまでさかのぼるといわれている。光の研究の主眼点はその特性や正体を解明することであり、研究の過程で多くの光学部品や計測技術、レーザー、通信手段などが開発された。光の正体は、『電磁波』の一種、つまり『波』でありながら、エネルギーの塊である『粒子』（『光子』と呼ばれる）の性質ももった存在であることがわかっている。光を『粒子』として考えると、波長が λ （対応する振動数が ν ）である光子 1 個がもつエネルギー E は以下の式で表される。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

ここで c は真空中の光の速度（ $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ）、 h はプランク定数（ $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ）である。光の研究は物理学の一分野のように思われるかもしれないが、光の研究を通して原子または分子が光を吸収または放出（発光）する現象（これを『電磁波と物質の相互作用』と呼ぶ）や原子・分子そのものの構造まで解明されるようになった。電磁波と物質の相互作用は、分析技術や化学反応への応用、オゾン層破壊や温室効果のような自然界における現象にも深く関わっている。

問ア 電磁波と物質の相互作用に関する文章中の空欄にあてはまる語句を以下の①～⑤の中から選び、**Q47**、**Q48** に答えなさい。

『電子レンジ』は電磁波と物質の相互作用の身近な応用例である。電子レンジを使用すると、レンジ内では食材に電磁波の一種である **Q47** が照射され、食材に含まれる **Q48** が **Q47** を吸収する。**Q47** を吸収した **Q48** は、吸収した電磁波のエネルギーにより激しく運動することで熱エネルギーへと変換され、結果として食材を温めることになる。

Q47 : ① 紫外線 ② 赤外線 ③ マイクロ波 ④ 可視光線 ⑤ X 線

Q48 : ① タンパク質 ② 脂質（脂肪） ③ 炭水化物 ④ 水 ⑤ ミネラル

問イ 近年ではプレゼンテーションの場で、レーザーポインターが使用されることが非常に多い。ある講演者が緑色（波長は 532 nm）で、光出力が 1.0 mW（ $= 1.0 \text{ mJ s}^{-1}$ ）のレーザーポインターを 10 分間連続で使用し続けた場合、講演中に放出された光子の数を有効数字 2 桁で答えなさい。

Q49 . **Q50** × 10 **Q51** **Q52** 個

はじめに原子と電磁波との相互作用について考える。『炎色反応』は原子と電磁波との相互作用の一例である。炎色反応による発光を調べると、いくつもの特定の波長の光から構成されていることがわかる。この特定の波長の光を『輝線』と呼び、電磁波の波長に対して輝線の強度を表したグラフを『輝線スペクトル』と呼ぶ。輝線スペクトルは原子の構造と密接に関わっており、輝線スペクトルを含めた数多くの実験結果と『量子力学』という電子や光子のような極めて微小な粒子の振る舞いを扱う理論により、原子内の電子の運動に関して以下の事実が明らかになった。

(A) 原子内の電子の運動エネルギーは『量子数』と呼ばれる整数と『プランク定数』とで関連付けられ、不連続（とびとび）な値となる。

(B) 電子はエネルギー値に対応する軌道を運動しており、この軌道を『原子軌道』と呼ぶ。原子軌道は3種類の量子数 n 、 l 、 m によって分類される。各量子数の名称と特徴は以下のとおりである。

- ・主量子数 n : $n = 1, 2, \dots$
- ・方位量子数 l : $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- ・磁気量子数 m : $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

(C) 原子軌道は主量子数と方位量子数の値を使って記号付けされている。方位量子数について、 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対応して軌道名が s、p、d、f、…軌道と割り当てられ、主量子数の数値を先頭に付ける。

(D) 電子は各原子軌道に最大2個まで入ることができ、電子エネルギーの低い原子軌道から優先的に占有される。各原子軌道の電子エネルギーの大きさは以下のとおりである（記号『 E_{1s} 』は『1s軌道の電子エネルギー』を表す）。

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} \dots$$

問ウ 以下の表は原子軌道を区分する3種類の量子数 n 、 l 、 m と対応する原子軌道の記号、原子軌道の総数を表している。表内の各空欄について指定の解答方法にしたがって答えなさい。

n	l	m	原子軌道の記号	原子軌道の総数
1	0	0	1s	1
2	0	0	2 <input type="text" value="Q59"/>	<input type="text" value="Q68"/> <input type="text" value="Q69"/>
	1	<input type="text" value="Q53"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q54"/>	2 <input type="text" value="Q60"/>	
3	0	0	3 <input type="text" value="Q61"/>	<input type="text" value="Q70"/> <input type="text" value="Q71"/>
	1	<input type="text" value="Q53"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q54"/>	3 <input type="text" value="Q62"/>	
	2	<input type="text" value="Q55"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q56"/>	3 <input type="text" value="Q63"/>	
4	0	0	4 <input type="text" value="Q64"/>	<input type="text" value="Q72"/> <input type="text" value="Q73"/>
	1	<input type="text" value="Q53"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q54"/>	4 <input type="text" value="Q65"/>	
	2	<input type="text" value="Q55"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q56"/>	4 <input type="text" value="Q66"/>	
	3	<input type="text" value="Q57"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q58"/>	4 <input type="text" value="Q67"/>	

~ : 以下の①~⑩の中から適当な数値を一つ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① -5 ② -4 ③ -3 ④ -2 ⑤ -1 ⑥ 1 ⑦ 2 ⑧ 3
 ⑨ 4 ⑩ 5

~ : 以下の①~④の中から一つ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① s ② p ③ d ④ f

Q68～Q73： Q68、Q70、Q72 には十の位の数値を答えなさい。ただし答えが『3』や『0』のように十の位に数値がない場合は⑩をマークしなさい。Q69、Q71、Q73 には一の位の数値を答えなさい。

問エ 以下の図は元素の周期表の概観を表している。問ウの表と周期表の関連性を述べた以下の①～⑤の文の下線部が間違っているものを一つ選びなさい。 Q74

(A)									(B)
	(C)								
		(D)							(E)
		*							
		**							

*

**

- ① 元素(A)と(B)の最外殻電子の原子軌道は 1s 軌道 である。
- ② 元素(C)の陽イオンの最外殻電子の原子軌道は 2s 軌道 である。
- ③ グループ(D)の元素の数は d 軌道の収容可能な電子の最大数と一致する。
- ④ 元素(E)の電子の数は 1s、2s、2p、3s、3p、3d、4s、4p 軌道の収容可能な電子の最大数の合計値と同じである。
- ⑤ グループ(F)の元素の最外殻電子は一部の例外を除いて f 軌道を占有している。

原子中の電子が別のエネルギー状態に変化することを『電子遷移』という。原子中の電子がエネルギーの高い状態から低い状態に電子遷移するとき、二つのエネルギー差と同じエネルギーをもった1個の光子を放出する。この放出された光が輝線の正体であり、その振動数は式(1)から求められる。電子遷移はある条件を満たしたエネルギー状態間でのみ起こる。この条件を『選択則』と呼び、各量子数について以下のような条件を満足するエネルギー状態間での電子遷移は起こりやすく（許容遷移）、条件を満たさないエネルギー状態間では遷移は起こりにくい（禁制遷移）。

- ・主量子数 n ： 条件なし
- ・方位量子数 l ： $\Delta l = \pm 1$
- ・磁気量子数 m ： $\Delta m = 0$ または ± 1

問才 図1はナトリウム原子の各原子軌道に関するエネルギーを方位量子数に対して表している。図中の矢印 A~E で示された電子遷移について、許容遷移は全部でいくつあるか答えなさい。 **Q75**

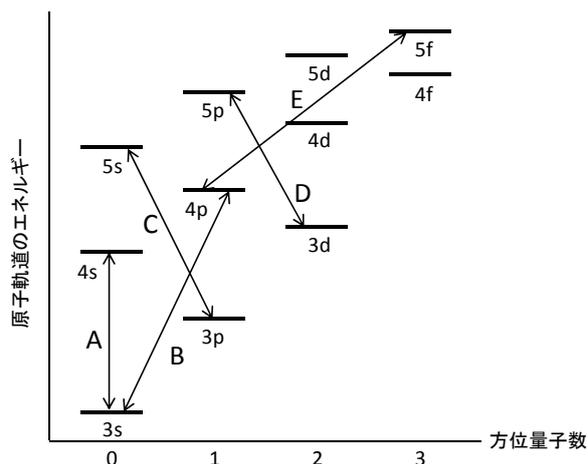


図1 ナトリウム原子の原子軌道とエネルギー準位図

問力 原子と電磁波の相互作用を利用した原子の特定または定量分析法として、『原子吸光分析法』と『誘導結合プラズマ (ICP) 原子発光法』がよく知られている。この二つの分析法は試料溶液中の元素の特定および定量を行うが、測定原理はそれぞれ以下のように異なる。

【原子吸光分析法】

試料溶液から電子エネルギーが最も低い状態の原子を生成し、測定対象の元素の輝線を光源として、原子の光吸収を測定することで元素の特定や定量を行う。原子の生成方法としてアセチレンバーナー中への試料の噴霧による加熱 (2500 K 程度) が利用されている。

【ICP 原子発光法】

試料溶液から電子エネルギーが高い状態の原子を生成し、原子が発する輝線の強度と波長を調べ、観測された輝線スペクトルから元素の特定や定量を行う。原子の生成方法はアルゴンイオンと電子に電離したプラズマ中への試料の噴霧による加熱 (6000~10000 K) が利用されている。

二つの方法はともに光の強度を測定するため、測定対象以外の光を光検出器に感受させないことが分析精度を向上させるうえで重要である。二つの分析法に関する特徴を述べた **Q76** ~ **Q79** の文章中の下線部が正しければ①、間違っていれば⑨を選びなさい。

Q76 : ICP 原子発光法は 1 回の測定で同時に多種類の元素の検出が可能である。

Q77 : 元素の定量を行う場合、どちらの測定方法でも濃度既知の試料に対する光の吸収強度または発光強度を測定し、濃度と光の吸収強度または発光強度の関係式を実験によって導く必要がある。

Q78 : 原子吸光分析法では光源 (輝線) 以外の光を遮断するために波長分離装置を使用する。

Q79 : 原子を生成する際には目的元素の酸化物や炭化物などの難解離性物質が生成されることがある。難解離性物質の生成は原子吸光分析法より ICP 原子発光法で生成されやすい。

分子も原子同様に電磁波と相互作用する。分子の場合は、分子内の電子のエネルギーや分布（これを『電子状態』と呼ぶ）だけでなく、分子を構成する原子核がわずかに位置を変化させる『振動運動』と分子全体の『回転運動』が加わり、これらのエネルギーも不連続（とびとび）な値をもつため、電磁波との相互作用はさらに複雑になる。電磁波との相互作用による分子の回転運動や振動運動、電子状態の変化には分子の極性が関係している。

はじめに分子の回転運動について考える。電磁波との相互作用による分子の回転運動の変化（これを『回転遷移』と呼ぶ）は極性分子に対してのみ観測される。ここでは窒素（ N_2 ）と一酸化窒素（ NO ）を例に考える。 NO の二つの原子には電気陰性度に差があるため、窒素原子と酸素原子間の結合は電子が酸素側に偏っている。したがって NO は極性分子である。一方、 N_2 の二つの原子には電気陰性度に差がないため、 N_2 は無極性分子である。したがって回転遷移は NO では観測されるが N_2 では観測されない。三原子以上から構成される多原子分子の場合も同様に極性分子であれば、回転遷移が観測される。

問キ 以下の A~F の分子について、回転遷移が観測される分子が全部でいくつあるか答えなさい。 **Q80**

A : H_2 B : CO C : H_2O D : NH_3 E : CO_2 F : CH_4

次に振動運動について考える。電磁波との相互作用による分子の振動運動の変化（これを『振動遷移』と呼ぶ）も分子の極性と関係がある。振動遷移は、振動運動の前後で極性の大きさが変化する場合にのみ観測される。したがって二原子分子では回転遷移と同様に極性分子にのみ振動遷移が観測される。一方、多原子分子の場合は振動運動の種類（これを『振動モード』と呼ぶ）が二原子分子より多いため、無極性分子であっても振動の前後で分子全体の極性の大きさが変化する場合があります、振動遷移が観測されることがある。

問ク 図2は CO_2 と H_2O の振動モードを表している。図中の各原子に書かれた矢印は、原子が振動する向きを表している。振動運動の前後での分子全体の極性の変化に注意しながら、振動遷移が観測されない振動モードを以下の①~⑥の中から一つ選びなさい。 **Q81**

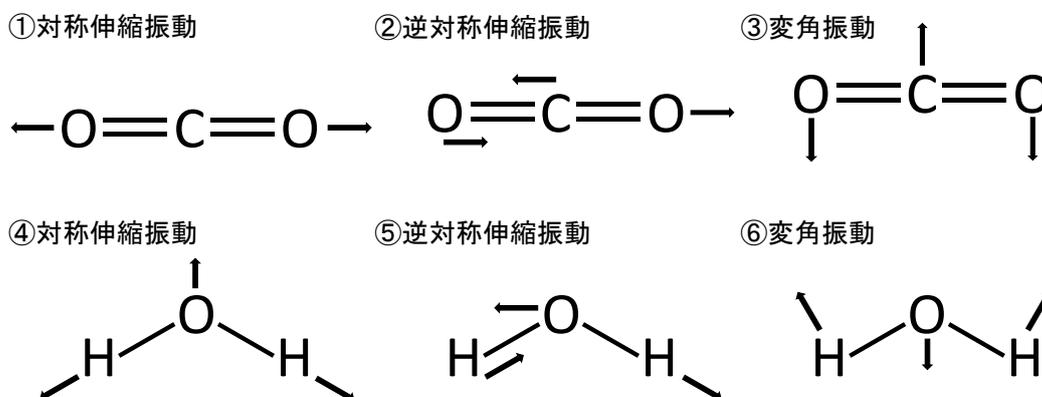
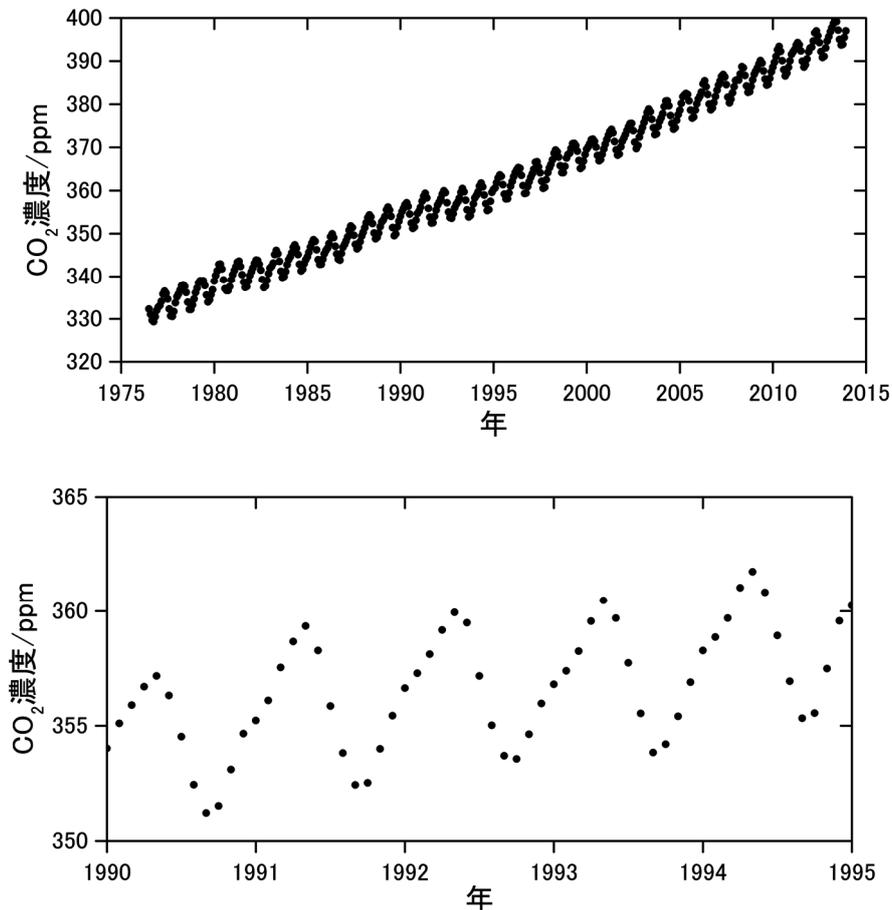


図2 CO_2 と H_2O の振動モード

問ケ 分子の振動遷移に対応する電磁波は主に『赤外線』であり、『温室効果』と深い関係がある。温室効果気体は振動遷移が可能な振動モードをもっており、地球表面から放出される赤外線を吸収し、赤外線のエネルギーを大気中に留めることで地球全体の平均気温を 15℃程度に保っている。

図 3 はハワイのマウナロア観測所で 1976 年から 2014 年にかけて観測された大気中の CO₂ 濃度のグラフであり、大気中の CO₂ 濃度が増加傾向にあることがわかる。



**図 3 (上)ハワイ・マウナロア観測所における大気中 CO₂ 濃度
(下)1990～1995 年までの CO₂ 濃度観測結果の拡大図**

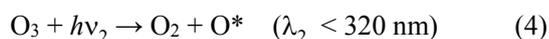
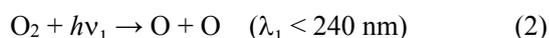
グラフではおよそ 1 年周期で規則的に CO₂ 濃度に変動している様子が観測されている。この変動はマウナロア以外の観測地域でも変動幅の大きさは異なるが確認されている。この変動の主な原因を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q82**

- ① 工業活動 ② 異常気象 ③ 火山活動 ④ 植物の活動 ⑤ 測定誤差
- ⑥ 大気中の化学反応

電磁波との相互作用による分子の電子状態の変化（電子遷移）も分子の極性と関連がある。しかし振動遷移や回転遷移より選択則は複雑であり、原子番号の大きい重元素を含む分子や多原子分子になると選択則の例外も多く観測される。

電子遷移に相当する電磁波は紫外線や可視光線であり、そのエネルギーは振動や回転運動よりも高エネルギーであるため、分子によっては電子遷移により化学結合が解離し分解する場合がある。これを『光解離』と呼ぶ。光解離は分子の結合を選択的に解離することが可能であるため、物質の合成手段として用いられる場合がある。

問コ オゾン層の生成は分子の光解離による反応例としてよく知られている。成層圏では太陽光に含まれる紫外線による酸素（ O_2 ）の光解離によりオゾンが生成する。一方、オゾンもまた紫外線により光解離されるため、オゾンの生成と消失は絶えず繰り返されている。



ここで反応 (2)、(3)、(5) の O は電子エネルギーが最も低い状態（電子基底状態）の酸素原子であり、反応 (4) と (5) の O^* は電子エネルギーが高い状態（電子励起状態）の酸素原子である。成層圏では O_3 の濃度は O や O^* と比較して十分高濃度であることがわかっている。反応 (3)、(5) の M は『第三体』と呼ばれており、化学反応を起こさずに反応系から余計なエネルギーを取り去る役目を果たしている物質（この場合は窒素（ N_2 ）と考えてよい）である。(2)～(5) はオゾンの生成と消失を繰り返す一連の反応系となっている。

実際のオゾン層ではオゾン層破壊物質が存在しなくても反応を停止させる反応(6)が働いていると考えられている。空欄 **Q83**～**Q85** に入る記号を以下の①～⑨の中から選びなさい。ただし適当な記号がない場合は⑨をマークしなさい。



- ① O_2 ② $2O_2$ ③ O_3 ④ $2O_3$ ⑤ O^* ⑥ O ⑦ hv_1 ⑧ hv_2 ⑨ 該当なし

問サ 図 4 は HCl ガスの赤外線吸収スペクトルである。横軸は赤外線の波長を逆数にした数値（これを『波数』と呼ぶ。単位は cm^{-1} ）である。縦軸は赤外線の透過率であり、数値が小さいほど HCl が赤外線を吸収したことを示している。下向きのピークは、HCl 分子がその波長の赤外線を吸収して振動状態と回転状態の同時変化を起こすこと（振動回転遷移）を表しており、図 4 は『振動回転スペクトル』とも呼ばれる。スペクトルをよく見ると、どのピークも図 4 (下) の拡大図で示したような近接した強弱 2 本組のピークとして観測される。HCl の振動回転スペクトルがこのように観測される理由を、ヒントを頼りに以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q86**

【ヒント】

- (A) HCl で観測されるこの特徴について、臭化水素 (HBr) ではほぼ同じ強度の近接した 2 本組として観測される。フッ化水素 (HF) では 2 本組ではなく、単一のピークとなる。
- (B) HCl の電子遷移は 227 nm 付近に観測される。
- (C) 原子間の結合強度は『力の定数』と呼ばれる数値で表すことができる。2 原子分子 AB (それぞれの原子の質量を m_A 、 m_B とする) の場合、力の定数 k と赤外吸収の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ (図 4 (上) 中の太い矢印に相当) には以下の関係式がある。

$$k = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (2\pi c \tilde{\nu}_0)^2$$

なお、力の定数は同位体による影響を受けない。

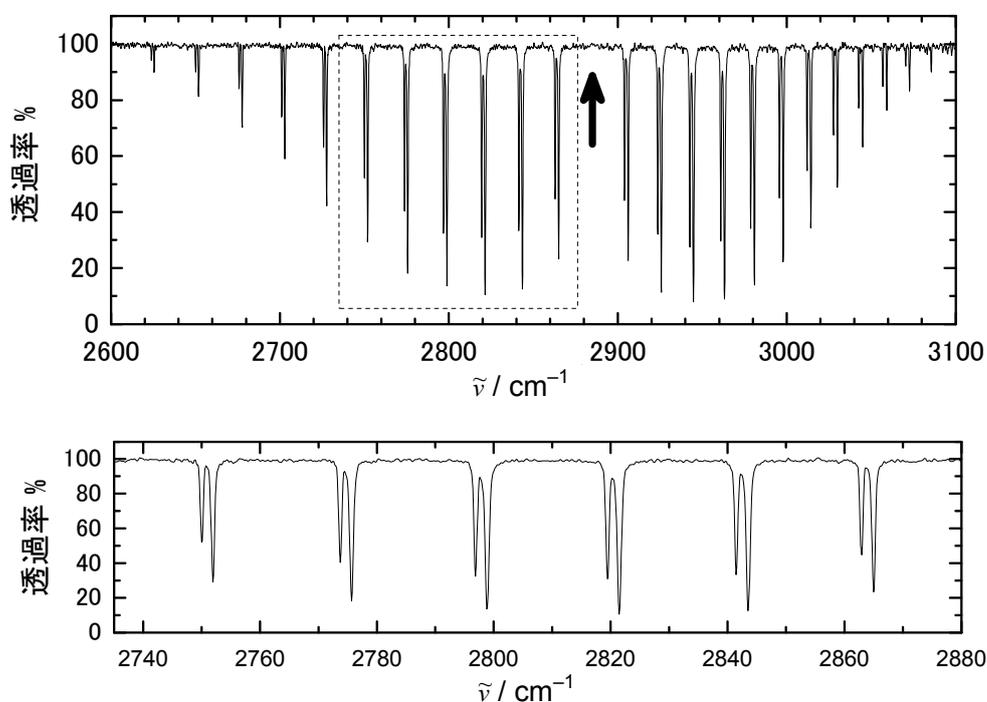


図 4 (上) HCl の振動回転スペクトル
(下) 上の図の枠囲み部分 (2740~2880 cm^{-1})

- ① H_2 の振動回転遷移と HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ② Cl_2 の振動回転遷移と HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ③ 異なる塩素の同位体 (^{35}Cl と ^{37}Cl) をもった HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ④ 異なる水素の同位体 (H と D) をもった HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ⑤ HCl の電子遷移と振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問オ）に答えなさい。

解答欄： **Q87**～**Q127**

原子やイオンが結びついて分子や結晶を形成するとき、形成された分子や結晶は、バラバラな原子やイオンの状態でのよりも安定でなければならない。原子やイオンを結びつける化学結合には **Q87**、**Q88**、**Q89** などがある。塩化ナトリウム（NaCl）の結晶内で、塩化物イオン（Cl⁻）とナトリウムイオン（Na⁺）とを結びつけているのは **Q87** である。塩素原子（Cl）のように不対電子をもつ原子同士が近づくと分子（塩素原子同士からはCl₂）が形成され、希ガス原子と同じような安定な電子配置をとる。このとき、Cl₂を構成する2つのClを結びつけているのは **Q88** である。また、ある種の結晶内では、原子が価電子を放出して陽イオンになり、その多数の陽イオンが規則的に配列し、放出された価電子は陽イオン間を自由に動く。このような電子は自由電子とよばれ、自由電子を媒介とした陽イオン間の結合を **Q89** という。**Q89** で構成される物質は、自由電子のふるまいにもとづき、高い電気伝導性を示す。

問ア **Q87**～**Q89** にあてはまる最も適切な語句を以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 金属結合 ② 共有結合 ③ 配位結合 ④ 二重結合 ⑤ 水素結合 ⑥ イオン結合

結晶内では、原子やイオンなどの構成粒子が規則正しく整列している。結晶内の粒子の配列を結晶格子、結晶格子の最小の繰り返し単位を単位格子と呼び、単位格子の一边の長さを格子定数と呼ぶ。多くの金属は最密充填構造をとる。例えば、銅は常温・常圧では**図1**に示す面心立方構造をとる。

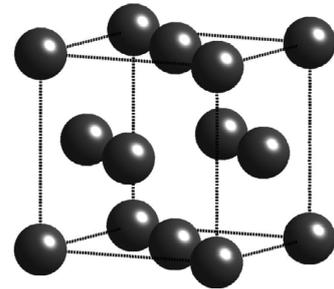


図1 銅の単位格子

問イ **図1**の単位格子中のある原子に着目したとき、その最近接に位置する原子の数として最も適切な値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q90**

- ① 4 ② 6 ③ 8 ④ 10 ⑤ 12 ⑥ 14

問ウ **図1**の単位格子内に含まれる原子の数を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q91**

- ① 4 ② 6 ③ 8 ④ 10 ⑤ 12 ⑥ 14

問エ 銅の原子半径を有効数字3桁で求めなさい。ただし、銅の格子定数を0.361 nmとする。

0. **Q92** **Q93** **Q94** nm

問オ **図1**の単位格子内で、金属原子が占める空間の割合を有効数字2桁で求めなさい。

Q95 **Q96** %

一方、鉄は常温・常圧では最密充填構造をとらず、**図2**に示す体心立方構造をとる。

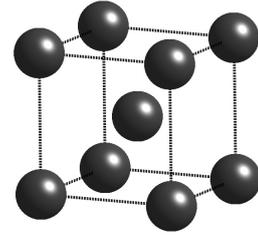


図2 鉄の単位格子

問力 鉄の密度を有効数字3桁で求めなさい。ただし、鉄の格子定数を 0.286 nm とする。

Q97 . **Q98** **Q99** g cm^{-3}

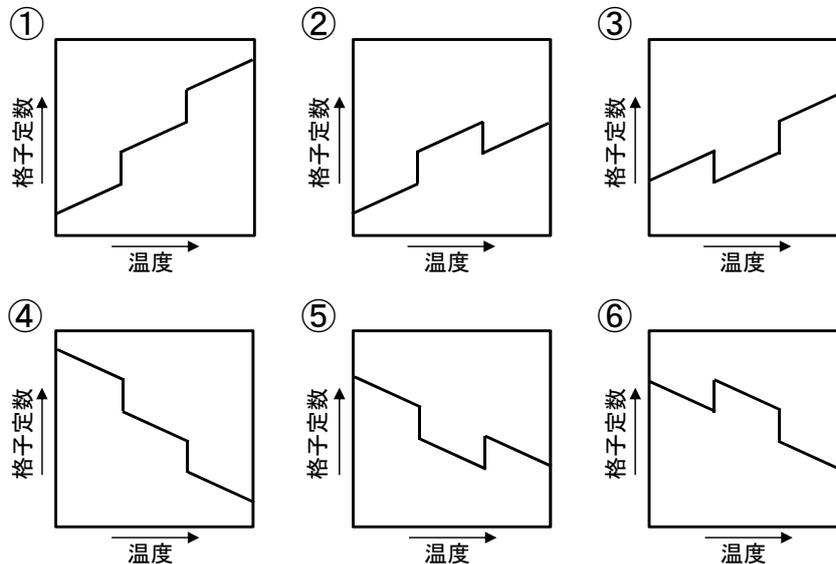
鉄を不活性ガス中で加熱すると、 912°C で体心立方構造から面心立方構造へと変化し、 1394°C で再び体心立方構造へと変化する。このように、同じ元素からできているが結晶構造が異なる単体同士や、ダイヤモンドと後述するグラファイトのように結合様式が異なる単体同士のことを

Q100 と呼ぶ。a この構造変化に伴い、格子定数も変化する。

問キ **Q100** にあてはまる最も適切な語句を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 同位体 ② 同素体 ③ 異性体 ④ 二量体 ⑤ 多量体

問ク 下線部 a について、不活性ガス中で鉄片を加熱したときの鉄の格子定数の変化を表すグラフとして最も適切なものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q101**



Q87 により形成された結晶は、陽イオン半径と陰イオン半径の比に応じてさまざまな結晶構造をとることが知られている。例えば NaCl の単位格子は、**図3**に示すような立方体である。単位格子内では Na^+ と Cl^- が接しており、 Na^+ は6個の Cl^- に取り囲まれ、 Cl^- も6個の Na^+ に取り囲まれている。

問ケ NaCl の格子定数とイオンの充填様式から、イオン半径を計算することができる。Na⁺のイオン半径を有効数字3桁で求めなさい。ただし、Cl⁻のイオン半径を 0.167 nm、NaCl の格子定数を 0.564 nm とする。

0. nm

NaCl と同じく Cl⁻を構成イオンとするイオン結晶のうち、塩化銅(I) (CuCl) と塩化セシウム (CsCl) は、それぞれ NaCl とは異なる結晶構造をとることが知られている。CuCl の単位格子内では Cu⁺は 4 個の Cl⁻に取り囲まれ、一方、CsCl の単位格子内では Cs⁺は 8 個の Cl⁻に取り囲まれている。

陽イオンの半径を r^+ 、陰イオンの半径を R^- とすると、結晶の構造が互いに異なる理由は次のように説明することができる。

r^+ が小さい場合、陽イオンと陰イオンのイオン半径比 $\frac{r^+}{R^-}$ も小さくなる。その結果、陰イオン同士が接近してしまい反発力が大きくなる。例えば、塩化ナトリウム型 (図3) の構造で、陰イオン同士が互いに接し、かつ、陽イオンが隣り合うすべての陰イオンに接していると仮定すると、

$$\frac{r^+}{R^-} = 0. \text{ } \quad (\text{この値を } x \text{ とする}) \quad (1)$$

である。このような関係が成立してしまうと陰イオン同士が接して不安定になるので、実際の塩化ナトリウム型の構造では $\frac{r^+}{R^-}$ が正確にこの値をとることはない。

一方、 r^+ が大きくなると、 $\frac{r^+}{R^-}$ も大きくなり、それぞれのイオンがより多くの数の異符号のイオンと接するような構造が有利となる。そのような構造である塩化セシウム型の構造で、陰イオン同士が互いに接し、かつ、陽イオンが隣り合うすべての陰イオンに接していると仮定すると、

$$\frac{r^+}{R^-} = 0. \text{ } \quad (\text{この値を } y \text{ とする}) \quad (2)$$

となる。

問コ 式(1)、(2)の右边にあてはまる数値を、それぞれ有効数字3桁で答えなさい。

x: 0.

y: 0.

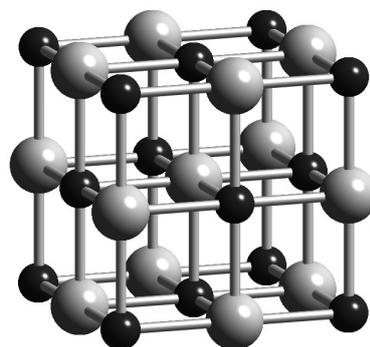


図3 NaCl の単位格子。白丸が Cl⁻、黒丸が Na⁺である。

問サ 塩化ナトリウム型 (図3) の構造を安定にとることができる $\frac{r^+}{R^-}$ の範囲を表したものとして、最も適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q111**

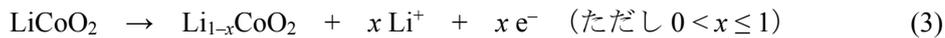
① $\frac{r^+}{R^-} > x$ ② $\frac{r^+}{R^-} > y$ ③ $\frac{r^+}{R^-} < x$ ④ $\frac{r^+}{R^-} < y$

⑤ $x < \frac{r^+}{R^-} < y$ ⑥ $y < \frac{r^+}{R^-} < x$

リチウムイオン電池は、携帯電話やデジタルカメラなどに広く使われ、充電を行うことにより電気を蓄えることのできる電池 (二次電池) である。リチウムイオン電池の概略を図4に示す。正極材料にはコバルト酸リチウム (LiCoO₂)、負極材料にグラファイト (C)、電解質としてリチウム塩含有溶液が用いられている。

まず、正極材料に注目してみよう。LiCoO₂ は、Li と CoO₂ が相互に層を形成した層状化合物である。

リチウムイオン電池の充電時には、LiCoO₂ が式(3)に示すように反応する。



LiCoO₂ から Li⁺ が引き抜かれるとともに、同量の b Co^{m+} が Coⁿ⁺ に酸化される。このとき、LiCoO₂ の結晶格子が縮む。一方、放電時には式(3)の逆反応が起こり、結晶格子が伸びる。この伸縮がリチウムイオン電池の性能劣化の原因の一つとなる。

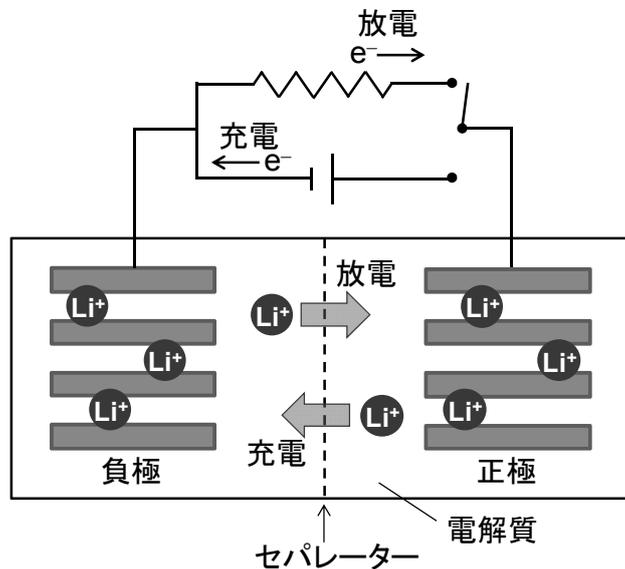


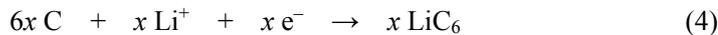
図4 リチウムイオン電池の概略

問シ 下線部 b について、m および n にあてはまる数値を答えなさい。

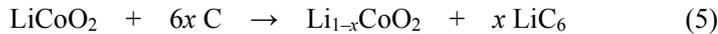
m: **Q112**

n: **Q113**

つづいて負極材料に注目してみよう。グラファイトは層状物質であり、層内では炭素間が共有結合によりつながっているが、層間はファンデルワールス力により結ばれている。リチウムイオン電池の充電時には、層間に Li^+ が進入し、以下の反応が起こる。



したがって電池全体では、



となる。式(5)に示すように、充電時には正極の LiCoO_2 中の Li^+ が負極のグラファイトの層間に移動して吸蔵され、放電時には負極から放出された Li^+ が正極へ移動し LiCoO_2 に戻る、つまり、 Li^+ が充放電時に正極と負極の間を移動するだけの反応となっている。したがって金属 Li を発生させることなく充放電を行うことが可能であり、高い安全性を実現している。

この電池がどれくらい蓄電できるかを考えてみよう。正極・負極ともに、上記の反応のみが起こる場合、 LiCoO_2 では **Q114** mol の CoO_2 に対して 1 mol の Li^+ が存在し、グラファイトでは **Q115** mol の C に対して 1 mol の Li^+ が存在する。

問ス **Q114** **Q115** にあてはまる数値を、①～⑥からそれぞれ一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 6 ⑥ 12

問セ 1.00 mol の Li^+ を放出するのに必要な LiCoO_2 の質量を有効数字 3 桁で求めなさい。

Q116 **Q117** . **Q118** g

問ソ 1.00 mol の Li^+ を吸蔵するのに必要なグラファイトの質量を有効数字 3 桁で求めなさい。

Q119 **Q120** . **Q121** g

問タ 総質量 1.00 kg の電極（正極と負極）に蓄えられる電気量を理論容量という。リチウムイオン電池の理論容量を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし、 $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$ である。

Q122 **Q123** **Q124** A h kg^{-1}

近年、グラファイトに替わる負極材料としてケイ素が注目されている。充電時にはケイ素が Li_{14}Si という組成のリチウム合金相を形成し、多量のリチウムを吸蔵放出できるため、グラファイトと比べて理論容量が大きい。しかし、充放電の繰り返しに伴う体積変化が大きいため、電池特性の劣化が激しく、実用化のためにはこの欠点の改善が必要である。

問チ ケイ素を負極材料として用いた場合の理論容量を有効数字 3 桁で求めなさい。

Q125 **Q126** **Q127** A h kg^{-1}

MEMO

