化学グランプリ 2019
一次選考問題

解答例と解説

主　催：
日本化学会
「夢・化学－21」委員会

本解答例と解説の無断複製・転載を禁じます

1

＜＜解答例＞＞

問ア Q1 ⑥、**Q2** ⑤

問イ Q3 ④、**Q4** ②、**Q5** ①、**Q6** ③、**Q7** ⑤

問ウ Q8 ④

問エ Q9 ①，③（完答）

問オ Q10 ②

問カ Q11 ⓪、**Q12** ⓪、**Q13** ⓪、**Q14** ④（完答）

問キ Q15 ⑤

問ク Q16 ④、**Q17** ④、**Q18** ⑤、**Q19** ⑤、**Q20** ①、**Q21** ①、**Q22** ⑥、**Q23** ②、**Q24** ⑧

問ケ Q25 ⓪、**Q26** ⑥

問コ Q27 ③

問サ Q28 ②

問シ Q29 ④

＜＜解説＞＞

化学グランプリは毎年（少なくとも 2019 年度現在までは)、海の日に開催されています。『国民の祝日に関する法律』によると、海の日は「海の恩恵に感謝するとともに、海洋国日本の繁栄を願う」ために制定されたそうです（内閣府 HP より)。問題文にも示したように、『日本は四方を海で囲まれた島国であり、有史以来海からの多様な資源を活用して』います。その一方で海は環境問題を考える上でも重要です。近年のマイクロプラスチックによる海洋汚染や、海洋生態系における炭素循環（これは『ブルーカーボン』と呼ばれており、森林生態系における炭素循環を『グリーンカーボン』と呼んでいることとの対比です）などは海洋環境問題の重要なテーマです。

今回は『海の日』に海洋環境をテーマにした環境化学とそれに関連する基礎的な化学知識を問う問題を作成しました。化学が好きな皆さんに、化学の視点から海洋環境、ひいては環境問題に幅広く関心を寄せていただければ幸いです。

問ア

Q1 は 1 価のイオンであり、「水と激しく反応して強塩基性の水酸化物を生成し、炎色反応は紫色を示す」ことから『カリウム（⑥)』である。

Q2 は 2 価のイオンであり、「石灰水の主成分となる物質」であることから『カルシウム（⑤)』である。

問イ

ゼリーは水に溶解した寒天またはゼラチンが結合することで流動性を失った状態であることから『ゲル（④)』である。

牛乳は液体の乳脂肪分が微粒子化し、水中に分散した状態であることから『エマルジョン（②)』である。

霧は空気中に微小な水滴が分散した状態であることから『エアロゾル（①)』である。

墨汁は固体である墨の微粒子が水中に分散した状態であることから『サスペンション（③)』である。

砂糖水は砂糖が水に溶解した『水溶液』であることから、コロイドではない（⑤)。

問ウ

粘土粒子の表面は負に帯電しているため、粘土粒子間は互いに反発しあい、凝集することはない。しかし河口付近では大量の陽イオンが粘土表面に吸着することで、粘土粒子は電気的に中和された状態になる。このとき粘土粒子にはファンデルワールス力のみが相互作用として働くことで、凝集が進行する。①は水素結合、②は共有結合、③は配位結合、④はファンデルワールス結合、⑤は放射能崩壊なので核力であることから、正解は④である。

問エ

温室効果ガスとして有名な物質に関する問である。

①について、酸性雨の主原因は硫黄酸化物や窒素酸化物であり、二酸化炭素ではない。したがって①は不正解。

②について、反すう動物は食物の消化過程でメタンを生成し、『ゲップ』として大気に放出していることが知られており、メタンの大気放出としては大きな寄与を占めている。したがって②は正解。

③について、一酸化二窒素は主に土壌で発生し、対流圏ではほとんど反応しない非常に安定な物質である。したがって③は不正解。

④について、フロンガスは成層圏オゾン層破壊の原因としてよく知られており、現在モントリオール議定書により排出や製造が禁止されている。したがって④は正解。

⑤について、六フッ化硫黄の分子構造は正八面体構造であり、各頂点にフッ素が配置し、正八面体構造の中心に硫黄が存在する。したがって⑤が正解である。

問オ

二酸化炭素の平均濃度は 400 ppm であることから、二酸化炭素の分圧p_{CO_2}は p_{CO_2}= 4×10⁻⁴×1.013×10⁵ =40.52 (Pa)であることがわかる。この値を平衡定数K_1に代入すると、

$$[H_2CO_3] = K_1 \times p_{CO_2} = 40.52 \times 2.7 \times 10^{-7} = 1.09 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

この値を平衡定数K_2に代入する。ここで pH は 8.0 であることから、

$$[HCO_3^-] = \frac{K_2 \times [H_2CO_3]}{[H^+]} = \frac{4.2 \times 10^{-7} \times 1.09 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-8}} = 4.6 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

この値を平衡定数K_3に代入すると、

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_3 \times [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{5.0 \times 10^{-11} \times 4.6 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-8}} = 2.3 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

したがって海水中の二酸化炭素の化学形態は②の『HCO_3^-の存在量が最も多い』ことが示された。

問カ

問オの結果をもとに、それぞれの化学形態の存在割合を計算すると、

$$H_2CO_3：\frac{0.109 \times 10^{-4}}{(0.109 + 4.6 + 0.0023) \times 10^{-4}} \times 100 = 2.3\%$$

$$HCO_3^-：\frac{4.6 \times 10^{-4}}{(0.109 + 4.6 + 0.0023) \times 10^{-4}} \times 100 = 98\%$$

$$CO_3^{2-}：\frac{0.0023 \times 10^{-4}}{(0.109 + 4.6 + 0.0023) \times 10^{-4}} \times 100 = 0.49\%$$

解答方法にしたがうと、答えは 0.4 %となる。

問キ

タングステンに代表される『生物活動に関与せず化学的に不活性な成分』は、化学的な消失や生成が無い。つまり水深に関係なく濃度は一定となることから、タングステン(W)は(イ)であることがわかる。

鉄に代表される『海洋生物の栄養として利用される成分』は、海洋生物が豊富に存在する海洋表面において生物により吸収される。つまり海洋表面の方が深海より濃度が低い傾向を示すことから、鉄(Fe)は(ウ)であることがわかる。

アルミニウムに代表される『海水中の粒子状物質などに吸着され除去される成分』は、海洋表面から深海へと移動するに伴い、吸着により除去される。つまり海洋表面の方が深海より濃度は高い傾向を示すことから、アルミニウム(Al)は(ア)であることがわかる。

以上の結果より答えは⑤である。

問ク

Fe^{2+}は塩基に含まれる OH^-と反応し、緑白色の $Fe(OH)_2$ が生成する。空気中に放置すると酸化されて、赤褐色の $Fe(OH)_3$ が生成する。

これらは共に沈殿するが、$Fe(OH)_3$ は希塩酸または濃水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、錯イオンを生成する。これを化学反応式で表すと次のようになる。

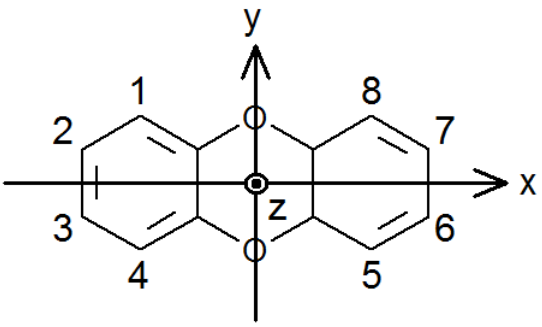
$$Fe(OH)_3 + 2OH^- \rightleftarrows [Fe(OH)_4]^{2-}$$

また、Fe^{3+}を含む水溶液はチオシアン酸カリウム水溶液と反応し、血赤色溶液が生じる。これを化学反応式で表すと次のようになる。

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+}$$

問ケ

右図のように塩素に結合できる炭素に番号を振り分ける。題意により 1～4 と 5～8 の炭素にそれぞれ 1 コ塩素原子が結合できる。また塩素が置換される前の分子（ジベンゾ－*p*－ジオキシン）の重心を原点に三次元直交座標を図のようにとる。z 軸の方向はこの紙面上から読者に向いている。



このとき x 軸周りに 180°回転させると、ジベンゾ－*p*－ジオキシンの炭素につけた番号は変化するが、分子構造は変化しないことがわかる。これは y 軸、z 軸周りに同様に回転させても同じである。また x, y 軸に対して線対称にした場合も、炭素につけた番号は変化するが構造は変化しない。加えて原点を中心に点対象にしても分子構造は変化しない。そこで、問題文の通りに塩素を 1～4 と 5～8 の炭素にそれぞれ 1 コ結合したとき、軸や原点に対する回転や対称操作を行うことによる塩素原子の置換

位置の変化を調べてみる。

表 1～4 は対称操作前と後の分子構造の変化を示している。表の数値は炭素原子に振り分けた番号である。対称操作前には塩素の置換位置により 4×4 = 16 通りの分子構造（A～P）が存在する。例えば表 1 において、炭素の 1 番と 7 番で塩素原子が置換している塩化ジベンゾ–*p*–ジオキシン分子は『C』で表している。これら 16 通りの分子を x 軸に対して 180°回転させたときに対応する分子構造を表 2 に示している。表 2 では、例えば対称操作前に分子構造が C（1 番と 7 番に塩素原子が置換）である場合、x 軸周りの回転操作により、塩素原子は 1 番と 7 番から 4 番と 6 番に置換位置が変化するため、表 2 では該当する位置に C が移動することになる。同様に y, z 軸周りの回転についてそれぞれ表 3 と 4 に示す。なお軸周りの回転操作と線対称操作はこの分子の場合同じになる。また原点を中心に点対象の操作をした場合、その操作は z 軸周りの回転操作と同じである。

表 1　対称操作前の分子構造

	5	6	7	8
1	A	B	C	D
2	E	F	G	H
3	I	J	K	L
4	M	N	O	P

表 2　x 軸周りの回転による分子構造の変化

	5	6	7	8
1	P	O	N	M
2	L	L	J	I
3	H	G	F	E
4	D	C	B	A

表 3　y 軸周りの回転による分子構造の変化

	5	6	7	8
1	P	L	H	D
2	O	K	G	C
3	N	J	F	B
4	M	I	E	A

表 4　z 軸周りの回転による分子構造の変化

	5	6	7	8
1	A	E	I	M
2	B	F	J	N
3	C	G	K	O
4	D	H	L	P

対称操作の前後で分子構造が変わらない場合、表 1 と同じ位置に現れるはずである。したがって、A と P、D と M、F と K、G と J、B と E と L と O、C と H と I と N は同じ構造を有していることがわかる。以上の結果より構造異性体の種類は 6 種類である。

問コ

環境中へ様々な化学物質が排出されるのは避けられない。そのため化学物質ごとに環境影響の大小を理解する指標が必要とされる。ここで環境を純物質の集合体として考えては複雑になりすぎるので、個々の物質の化学反応性を精密に追跡することは適当ではない。指標にはあらゆる化学物質に適用可能で、単純なものが望まれる。

現実には問題文で述べたとおり、オクタノール／水分配係数が広く利用されている。試薬や薬品を扱う時、それらの危険性や毒性の確認は重要だが、オクタノール／水分配係数は環境影響の指標として安全性のデータを構成している。

物質 X の分配係数とは、互いに溶解しない二つの溶媒が接している存在する液体へ X を溶解させた時の各溶媒中での X の濃度比である。1-オクタノールは直鎖アルキル基とアルコール性水酸基を有し、生体物質、特に細胞膜への親和性を近似する。一方で水は環境中および生体中での物資移動の大きな部分を担う媒質である。したがってオクタノール／水分配係数が大きな物質は、小さな物質に比べて生体中に蓄積しやすいと予想される。

相互に全く溶解しない溶媒の組は現実には存在せず、分配係数の考え方は観念の色彩が強い。しかしながら相互の溶解量が十分小さく、微量に溶解した他方の溶媒分子が、一方の溶媒中で起きる溶媒和へ影響を及ぼさないならば、実験的には問題がないと考えられる。この点には注意が必要である。

もちろんオクタノール／水分配係数だけでは、物質の生物蓄積性を理解することはできない。全く別の観点から問題になるのが分解速度である。代謝が速い物質は、蓄積される濃度が低くなる。

選択肢のうち、明らかにオクタノール／水分配係数の考え方にそっていない記述は、③である。その他の記述は標準的な考え方だといえる。

問サ

油に溶解しやすい分子なのか、水に溶解しやすい分子なのかを判断し、その上でその程度を推定する。

３つのフェノール誘導体は、ベンゼンの水素を小さな官能基で置換した分子である。そのため全て脂溶性分子として考え、その上で置換基の疎水性、親水性を検討する。官能基は(a)アミノ基（C-H と比べて親水性）とヒドロキシ基、(c)オクチル基（C-H と比べて疎水性）とヒドロキシ基、(d)ヒドロキシ基である。すると(d)と比較した場合、(a)は水溶解が、(c)は 1-オクタノール溶解が促進されているはずである。したがってこのグループでは、分配係数は(c)>(d)>(a)となる。

エタノールとショ糖は水溶性分子であり、溶解度はともに大きい。一方、ヒドロキシ基の数を基準にアルキル基が大きい分子ほど、1-オクタノールへの溶解度が大きくなる。炭化水素性炭素とヒドロキシ基酸素の比は、エタノール（C_2H_5OH）で 2、ショ糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）で 1.5 となる。このことより、エタノールはショ糖より 1-オクタノールへの溶解度が大きくなると予想する。その他にもエタノールの方が疎水性が高くなる理由は、いくつか考えることができるだろう。分配係数は (b)>(e) である。

脂溶性分子、水溶性分子の二グループを統合すると、(c)>(d)>(a)>(b)>(e)となる。

問シ

①について、問題文よりα－HCH が排出された直後では分解型α－HCH と非分解型α－HCH の濃度比は 1 である。その後時間が経過すると分解型α－HCH は時間と共に分解されることから、濃度比は 1 より小さな値となる。ここでさらにα－HCH が使用されても分解型α－HCH と非分解型α－HCH の濃度は（分解型α－HCH）＜（非分解型α－HCH）を維持するため、濃度比は 1 より大きな値とならない。したがって①は不正解。

②について、濃度比か 1 に近いのは分解型α－HCH がほとんど分解されていないことを示している。したがって②は不正解。

③について、濃度比が 0 になるのは分解型α－HCH がほぼ分解されていることを示しているが、非分解型α－HCH はそのまま残留していることになる。したがって③は不正解。

④について、濃度比は①で示したように 1 を超えることはない。また③で示したように 0 になることもあり得る。濃度の比であることから、この数値がマイナスになることはない。したがって濃度比は 0 から 1 の間で変化し、その変化は①で示したようにα－HCH の排出傾向を示している。したがって④が正解である。

2

＜＜解答例＞＞

問ア　Q30 ②

問イ　Q31 ④、Q32 ④

問ウ　Q33 ①

問エ　Q34 ①

問オ　Q35 ③

問カ　Q36 ④

問キ　Q37 ⑤

問ク　Q38 ③

問ケ　Q39 ④

問コ　Q40 ⑤

問サ　Q41 ③

問シ　Q42 ②

問ス　Q43 ③

問セ　Q44 ④、Q45 ①

問ソ　Q46 ③、Q47 ⑤

問タ　Q48 ⑥、Q49 ⑨

問チ　Q50 ①

問ツ　Q51 ②

問テ　Q52 ①、Q53 ④

問ト　Q54 ①、Q55 ⑥、Q56 ④、Q57 ⑥

問ナ　Q58 ④

問ニ　Q59 ②

問ヌ　Q60 ④

問ネ　Q61 ①、Q62 ②

問ノ　Q63 ①、Q64 ②、Q65 ③

問ハ　Q66 ①、Q67 ②、Q68 ①、Q69 ③

＜＜解説＞＞

これまで化学グランプリでは原子や分子の電子状態を問う問題をいくつか出題してきた。例えば 2016 年の$\boxed{3}$、2015 年の$\boxed{3}$、2012 年の$\boxed{2}$などがこれにあたる。しかし、きわめて多くの分子や原子が集まって結晶を形成した場合、その全体のエネルギーを一つの原子レベルのエネルギー準位から正確に組み立てていくのは困難である。そこでこのような凝縮系 (Condensed Matter) に用いられるのがバンドの概念である。そこで、まず問題中では天下り的に示したバンドの成り立ちについて説明しておこう。

以前の問題の解説にもあるように電子のエネルギーは連続的な値をとることはできず、飛び飛びの値 (エネルギー準位) をもっていることが知られている。例えば、1s 軌道、2s 軌道、2p 軌道のように飛び飛びのエネルギー準位をもっている。この原子が 2 つ結合したらエネルギー準位はどのように変化するだろうか。図 1 のようにエネルギー準位はエネルギーの低い結合性軌道とエネルギーの高い反結合性軌道に分裂する。

これが 4 つ、6 つ、…、$2n$ 個とつながっていくとエネルギー準位は $2n$ 個のへと分裂することがわかる。結合する原子の数が少なければ、飛び飛びのエネルギー準位を考えることもできるが、バルクの結晶のように数が多くなると、もはやあるエネルギー範囲で連続するエネルギーをもつと見なした方がよい。この連続したエネルギーの範囲を一塊と捉えて、エネルギーバンドと呼ぶ。問題分中の図ではエネルギーバンドにつまっている電子を視覚的に表すために、バンドの中に○で示す電子の席を描いたが、同じエネルギーをもつ電子はパウリ (Pauli) の排他律から二つまでしか許されないので、横に複数並んだ○の席に違和感を覚えた人もいたかもしれない。それぞれの○の高さは図に表れない程度に微妙に異なっているとみてもらいたい。

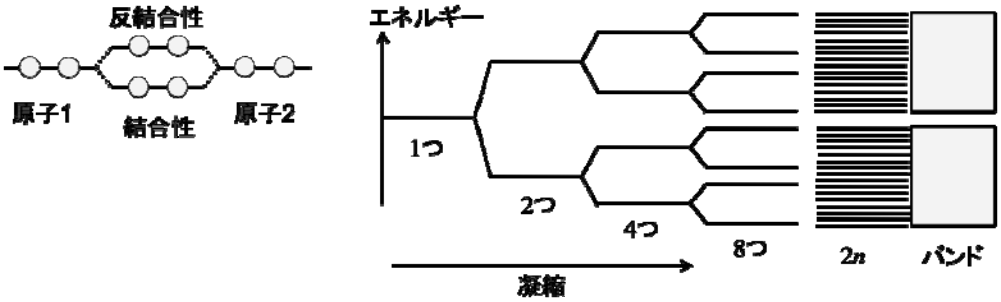


図 1 結合性軌道と反結合性軌道への分裂とバンドの形成

ここで、図 2 のように 1 つの軌道に 1 つの電子のみが入っている場合を考えてみよう。この場合、バンドが形成した際には、下のバンドは電子が詰まっており、上のバンドは電子が詰まっていないのがわかる (有限温度では電子が価電子帯から伝導帯へ励起するため、このようになるのは絶対零度付近)。このようにしてすべて電子で埋まっている下のバンドが価電子帯、上の電子で埋まっていないバンドが伝導帯となる。間に空いているエネルギー準位のない部分が禁制帯である。この禁制帯がないもしくは極めて小さい物質が金属、禁制帯が極めて大きい物質が絶縁体であり、その中間が半導体とみなすことができる。

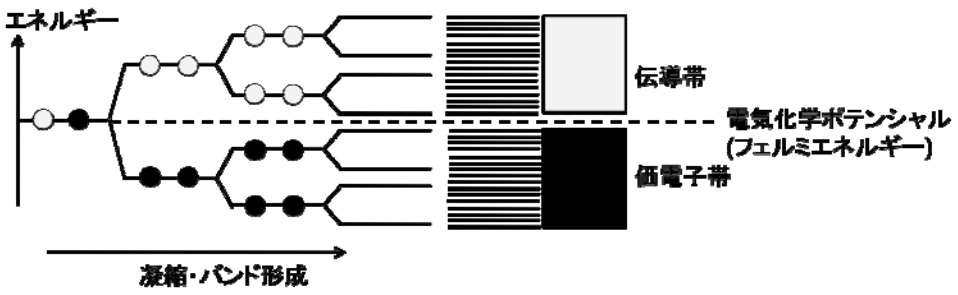


図 2 価電子帯と伝導帯の形成

問イ、問ウ　シリコンは現在最も普及した半導体である。その性能の高さとともに、様々なプロセスへのこれまでの設備投資の結果、他の追随を許さない価格競争力も利点である。族や価電子数、結晶構造は解答例の通りである。

問エ　真性半導体において、価電子帯から伝導帯への電子の励起は熱エネルギーによるものなので、温度が高くなるにつれてより多くの電子が励起される。真性半導体においては 1 つの電子が伝導帯に励起されると、価電子帯には 1 つの正孔が生まれる。

問オ　$\dfrac{[\mathrm{e}^-][\mathrm{h}^+]}{[\mathrm{e}^-\mathrm{h}^+]} = K$ に $n = N_\mathrm{c} e^{-\frac{E_\mathrm{c}-\mu}{k_\mathrm{B}T}}$ 、 $p = N_\mathrm{v} e^{-\frac{\mu-E_\mathrm{v}}{k_\mathrm{B}T}}$ および $[\mathrm{e}^-\mathrm{h}^+] = 1$ を代入する。

問カ　$np = N_\mathrm{c} N_\mathrm{v} e^{-\frac{E_\mathrm{g}}{k_\mathrm{B}T}}$ となり、$n = p$ のため、この平方根が答えである。

問キ　$n = N_\mathrm{c} e^{-\frac{E_\mathrm{c}-\mu}{k_\mathrm{B}T}}$ 、 $p = N_\mathrm{v} e^{-\frac{\mu-E_\mathrm{v}}{k_\mathrm{B}T}}$ より得られる。

問ク　$\mu = \dfrac{E_\mathrm{c} + E_\mathrm{v}}{2}$ ということは、電気化学ポテンシャルは禁制帯の中央の位置にあることがわかる。

問ケ、問コ　n 型のドーパント (ドナー) としては 15 族のリン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)が用いられる。この場合、シリコンよりも 1 つ多い 5 個の価電子をもつ。

問サ　ドナーの準位から電子を伝導帯へ励起するためのエネルギーに相当するため、価電子帯の頂上のエネルギーをドナーのエネルギーに置き換えてあげればよい。

問シ、問ス　p 型のドーパント (アクセプター) としては 13 族のホウ素(B)、アルミニウム(Al)などが用いられる。この場合、シリコンよりも 1 つ少ない 3 個の価電子をもつ。

問セ　④と⑤、①と②には本質的な違いはないが、本文中に数値を示しているので選ぶことができるはずである。

ここではもう少し計算を進めてみよう。問サの結果を用いるとドナーの平衡定数は

$$\frac{[\mathrm{D}^+][\mathrm{e}^-]}{[\mathrm{D}^0]} = K_\mathrm{d} = e^{-\frac{E_\mathrm{c}-E_\mathrm{d}}{k_\mathrm{B}T}}$$

と表される。一方、電子の密度は

$$[\mathrm{e}^-] = \frac{n}{N_\mathrm{c}} = e^{-\frac{E_\mathrm{c}-\mu}{k_\mathrm{B}T}}$$

と表されることから、ドナーに電子が残っている割合 f を求めることができる。

$$\frac{[\mathrm{D}^+]}{[\mathrm{D}^0]} = e^{-(E_\mathrm{c}-E_\mathrm{d})/(k_\mathrm{B}T)} e^{-(E_\mathrm{c}-\mu)/(k_\mathrm{B}T)} = e^{(E_\mathrm{d}-\mu)/(k_\mathrm{B}T)}$$

から

$$f = \frac{[\mathrm{D}^0]}{[\mathrm{D}^0]+[\mathrm{D}^+]} = \frac{1}{1+e^{(E_\mathrm{d}-\mu)/(k_\mathrm{B}T)}}$$

この式はフェルミ・ディラック (Fermi-Dirac) 分布関数と呼ばれる式で、ある温度においてどのくらいの電子 (あるいは正孔) が励起されるかを示した分布関数である。低温ではバンドの $E_\mathrm{d} < \mu$ 以下の状態はすべて電子に満たされており ($f = 1$)、$E_\mathrm{d} > \mu$ の状態にはまったく電子が入っていない($f = 0$)。すなわち、電子の励起がない。これに対して、温度が上昇すると、$E_\mathrm{d} < \mu$ のエネルギーをもつ電子のうち μ 付近のエネルギーをもつ電子が、$E_\mathrm{d} > \mu$ のエネルギー状態のうち特に μ 付近のエネルギー状態に励起することがわかる。

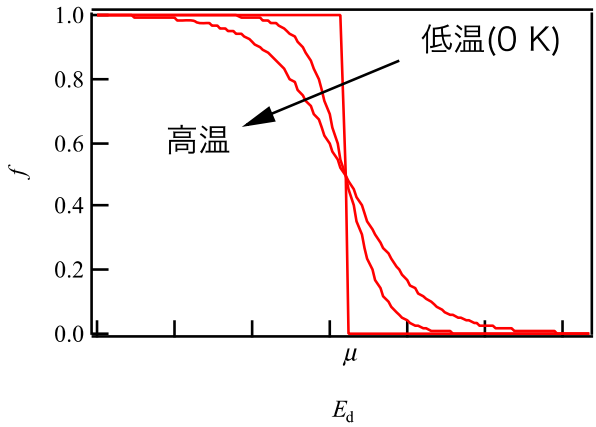


図 3 フェルミ・ディラック (Fermi-Dirac) 分布関数

フェルミ・ディラック (Fermi-Dirac) 分布関数において、電気化学ポテンシャルは重要な量である。真性半導体では電気化学ポテンシャルがほぼ禁制帯の中央に位置することは問カ・クで示したが、n 型および p 型半導体ではこの位置が異なる。この電気化学ポテンシャルをバンド図に書

き込むと図 4 のようになる。ここで、この n 型と p 型の半導体を接合すると接合部のバンドはどのようになるのだろうか。電気化学ポテンシャルは電子のもつ実効的なエネルギーの代表値と考えるとよいが、この位置が違うということは両半導体の中の電子のエネルギーにも違いがあるということである。そのため、接合を作ると高エネルギー側 (この場合は n 型半導体) の中の電子は低エネルギー側 (p 型半導体) に移動しようとする。ここで大切な要請は 2 つの相 (今回の場合は n 型と p 型の半導体) を接触させ、熱平衡状態となるとき、2 つの相を行き来できる電子の電気化学ポテンシャルは等しくなるということである。電気化学ポテンシャルは電子の濃度と電気ポテンシャルの項から成り，ごくわずかな電子の移動による電荷の偏りでも後者は大きく変化する (ほかにその材料固有の定数項が含まれるが、これは温度のみによるので接合によっては影響を受けない)。そのため、接合部をはさんでの電子の移動によって二つの半導体の間には電位差が発生し、接合部のバンドも坂道のように曲がることになる (荷電粒子である電子のエネルギーは電場にも依存する。図 4)。

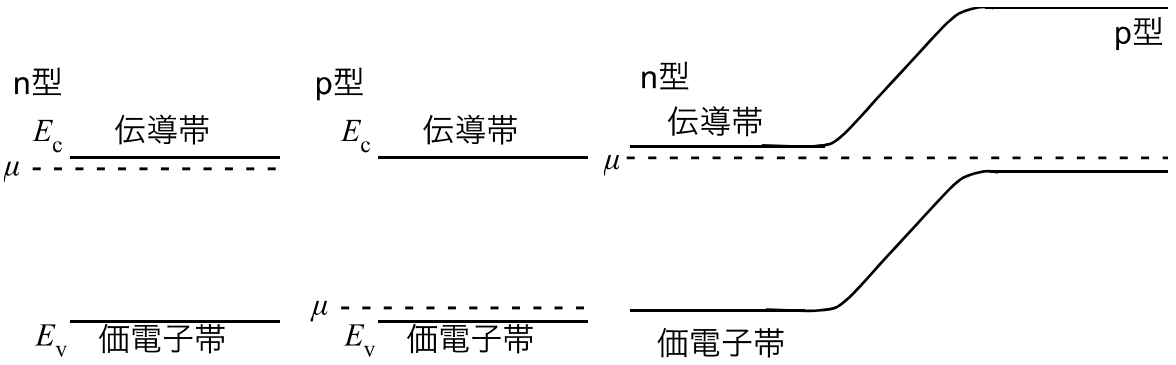


図 4　n 型・p 型半導体の電気化学ポテンシャルとその接合

接合時のこのバンド図をみたことがある人も多いのではないだろうか。太陽電池や LED などの説明には必ず登場する pn 接合のバンド図である。ここでは個々の動作原理についての説明は割愛するが、何故このような坂道ができるのかを理解していただけたかと思う。興味があればデバイスの動作原理についても調べてみて欲しい。

問ソ　化合物半導体の中には Si 半導体よりもキャリアの移動度が大きい (応答速度が速い) などの利点を有するものもある (ただし、価格も高い)。価電子が 3 個の Ga と 5 個の N のように平均の価電子数が Si と同じになるように設計されている。

問タ　⑥は電気陰性度の差が大きいので、イオン結合で結晶が構成され、共有結合性の結晶ではない、⑨は価電子の数のルールにあわない。

問チ　一般に、電気陰性度は右上にある元素ほど大きく、挙げた化合物半導体もこのルールに従うと考えてよい (P と As のポーリング (Pauling) の電気陰性度の値はかなり近いがこのルールは成り立っている)。文献により多少の違いはあるが GaAs のバンドギャップが 1.42 eV なのに対して、GaN は 3.39 eV とかなりの違いがある。

問ツ　例にある 12 族の Zn の価電子は 2、16 族の S の価電子は 6 である。一方、Cu の価電子は 1、13 族の In の価電子は 3、S と同じ族の Se の価電子は 6 である。このことから、まず、例にある結晶構造のうち S の代わりに Se が入ることがわかる。また、Cu と In が必ず組となるような配置で 2 個の Zn と置き換わればよいことがわかる。

半導体は現在の IT 社会を支える集積回路 (トランジスタ) や、太陽電池、発光ダイオード、有機エレクトロルミネッセンス (EL) など身の回りの多くの電化製品に利用されているが、後半は最近注目を集めている熱電変換の話題を取り上げた。

問テ　熱電変換 (ゼーベック効果) の原理は問題文中に書かれたとおりであるが、図にすると図 5 のようになる。

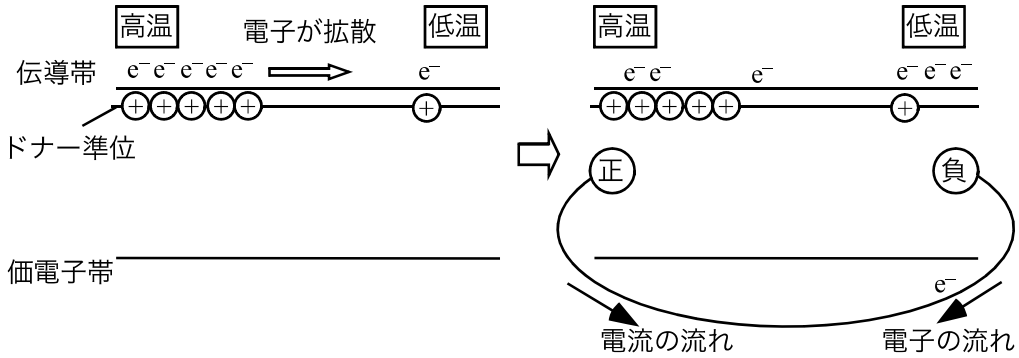
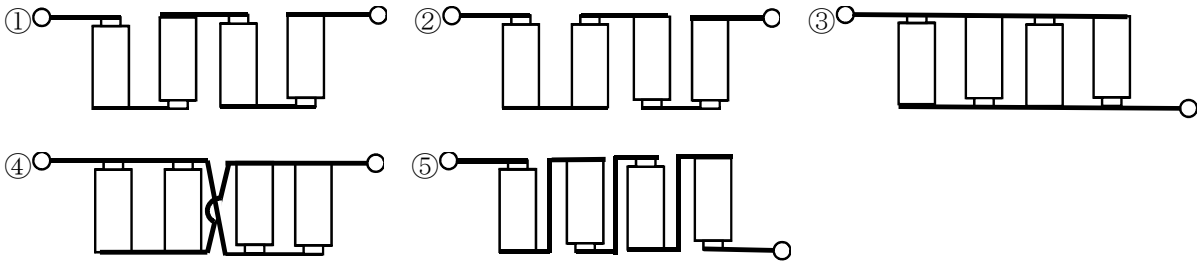


図 5　熱電変換 (ゼーベック効果) の発現の模式図 (n 型半導体の場合)

問ト　それぞれを電池に置き換えてみるとわかりやすい。



直列接続の①では電圧が大きくなり、並列接続の④で大きな電流がとれることがわかる。向きは電池の向きでわかる。

以下の 3 問は物理化学というよりは物理寄りの問題であったが、化学の実験においても電気計測器を利用する場面はたくさんあり、理解しておいた方がよい事項である。

問ナ　回路の抵抗は M の電気抵抗 r と外部抵抗 R の和なので $\dfrac{L}{\sigma A}+R$。

よって流れる電流は $\Delta V \Big/ \left(\dfrac{L}{\sigma A}+R\right)$ となる

問ニ　外部抵抗の消費電力なので抵抗は外部抵抗 R のみを考える。

問ヌ、問ネ　$R=\dfrac{L}{\sigma A}$なので、電流は$I=\dfrac{\sigma A\Delta V}{2L}=\dfrac{\sigma AS\Delta T}{2L}$となる。

そのため$I^2R=\left(\dfrac{\sigma AS\Delta T}{2L}\right)^2\times\dfrac{L}{\sigma A}=\dfrac{A\Delta T^2}{4L}\sigma S^2$と表される。

ここで、前提条件としてMの抵抗と外部抵抗を等しいと仮定した。これは、計算を楽にする以上の意味がある。この系において、外部抵抗RをMの抵抗rと等しくすることで、消費電力を最大化できることがこの仮定の重要な理由である。以下は直接問題とは関係がないため、数学で微分をならった人のみ読んで欲しい。外部抵抗の消費電力 W は$W=R\times\left(\dfrac{\Delta V}{r+R}\right)^2$となる。消費電力が最大となるには$\dfrac{dW}{dR}=\dfrac{\Delta V^2}{(r+R)^2}-\dfrac{2R\Delta V^2}{(r+R)^3}=\dfrac{\Delta V^2}{(r+R)^3}\left(r+R-2R\right)=\dfrac{\Delta V^2}{(r+R)^3}\left(r-R\right)=0$を満たす必用があり、外部抵抗$R$がMの抵抗$r$と等しいときであることが理解できるであろう。

問ノ　伝導キャリアの濃度が上がるとσが上昇し、 Sが減少することが問題文中にかかれていることから選択することができるであろう。PFはσS^2であるため、中間点でピークをもつ依存性を示す。

問ハ　$\mathrm{PF}=\sigma S^2$ であることから$\log_{10}\mathrm{PF}=\log_{10}\sigma+2\log_{10}S$ と書くことができる。$x=\log_{10}\sigma$、$y=2\log_{10}S$ としてグラフを書くと、$y=-x+\log_{10}\mathrm{PF}$ というグラフとなるため、グラフ上に引かれた傾き–1 の線上の点が等しい PF をもつ。切片の最も大きい傾き–1 の線上の点が最も大きな PF をもつこととなり、切片の最も小さい傾き–1 の線上の点が最も小さな PF をもつこととなる。

3

＜＜解答例＞＞

問ア　**Q70** ③

問イ　**Q71** ⑨

問ウ　**Q72** ②、**Q73** ①

問エ　**Q74** ⓪、**Q75** ⑥

問オ　**Q76** ④

問カ　**Q77** ④

問キ　**Q78** ①

問ク　**Q79** ⓪、**Q80** ⑦、**Q81** ③　（完答）

　　Q82 ⓪、**Q83** ⑨、**Q84** ⑧　（完答）

　　Q85 ①、**Q86** ⑧、**Q87** ④　（完答）

　　Q88 ⑥、**Q89** ⑥　（完答）

問ケ　**Q90** ②

問コ　**Q91** ⑦、**Q92** ①、**Q93** ⑦　（完答）

問サ　**Q94** ①、**Q95** ⑦、**Q96** ②、**Q97** ⓪

問シ　**Q98** ③、**Q99** ①、**Q100** ⑦　（完答）

　　Q101 ⑦、**Q102** ⑥、**Q103** ④　（完答）

問ス　**Q104** ⑧、**Q105** ⓪　（完答）

　　Q106 ⑨、**Q107** ⓪　（完答）

問セ　**Q108** ⑧、**Q109** ④、**Q110** ⑨　（完答）

　　Q111 ⑥、**Q112** ⑦、**Q113** ⑨　（完答）

＜＜解説＞＞

本問では、金属およびイオン結晶の構造と関連する性質について扱った。

物質の性質を調べる上で、その物質がどのような構造をとるかを明らかにすることは重要である。多くの金属やイオン性化合物は、物質を構成する原子やイオンが規則的に配列した結晶構造をとる。結晶構造には様々な種類があるが、原子やイオンを大きさの変わらない球（剛体球）と仮定して、それらの球が規則的に積み重なって（互いに接して）空間を充填していくと考えるとわかりやすい。

金属の単体では、同じ大きさの球（原子）が規則的に積み重なっていくので、積み重なり方のパターン（＝結晶構造）は多くはない。基本的には、球形の原子がなるべく多くの空間占めることができるような構造をとる。

一方、イオン結晶では、陽イオンと陰イオンという 2 種類（以上）の大きさの異なる球が規則的に積み重なるため、積み重なり方のパターンには様々な種類があり、複雑である。そこで、金属原子と同じ配列をしている球形のイオンの隙間に、種類の異なるイオンが入ることによってイオン結晶の構造ができる、と考えるとわかりやすい。一般的には、陰イオン半径の方が陽イオン半径より大きいので、陰イオンのつくる隙間に、相手の陽イオンが入ると考える。その際、陰イオンの大きさに対する陽イオンの大きさ（イオン半径比）によって、とりうる構造（陽イオンと陰イオンの球の積み重なり方）が変わる。

イオン結晶の構造の安定性は、陽イオンと陰イオンの及ぼしあうクーロン引力をもとに考えることができる。クーロン引力は比較的長距離まではたらくため、結晶中でのすべての陽イオンと陰イオンがおよぼすクーロン引力を考慮する必要があるが、比較的単純な式で安定化エネルギーを記述できる。

問**ア**

ある粒子の最も近くに接している粒子の数を、配位数という。ある球 A の周囲に同じ大きさの球を 3 次元的に積み重ねる場合、同一平面内では A は 6 個の球と接する（**図 1**）。その平面の上下には、A に接する球が 3 つずつある（**図 1**、グレーの球）。したがって A に接する球の数（配位数）は、6 + 3 + 3 = 12　となる。

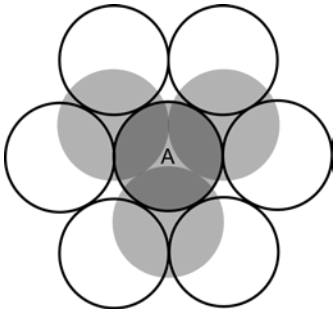


図 1　同じ大きさの球の充填

問**イ**

金属原子の半径を r、単位格子の一辺の長さを a とする。単位格子中に、原子は 4 個あるので、

単位格子の立方体の一つの面における球の充填の関係（**図２**）より、

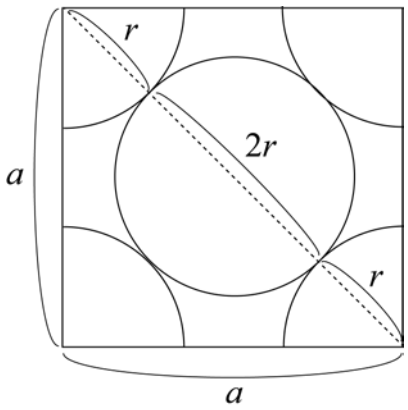


図２　面心立方格子における原子の充填

$$（充填率）＝A=\frac{単位格子中の原子の体積}{単位格子の体積}=\frac{\frac{4}{3}\pi r^3\times 4}{a^3}=\frac{\sqrt{2}\pi}{6}\fallingdotseq 0.74$$

問**ウ**

それぞれの数を数えると、

球：$\frac{1}{8}\times 8+\frac{1}{2}\times 6=4$

四面体間隙：$4\times 2=8$

八面体間隙：$1+\frac{1}{4}\times 12=4$

となり、$4:8:4=1:2:1$　となる。

問**エ**

四面体間隙に入る球の半径を r'とすると、四面体間隙をつくる金属原子を結んだ正四面体の 1 辺の長さは、$\sqrt{2}a\times\frac{1}{2}=\frac{\sqrt{2}a}{2}$ である。図３より、

$$2r=\frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$r+r'=\sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}a}{2}\times\frac{1}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\times\frac{1}{2}\right)^2}=\frac{\sqrt{3}}{4}a$$

となるので、a を消去して整理すると、

$$\frac{r'}{r}=\frac{\sqrt{6}}{2}-1=\frac{\sqrt{2}\times\sqrt{3}}{2}-1=\frac{1.41\times 1.73}{2}-1\fallingdotseq 0.22$$

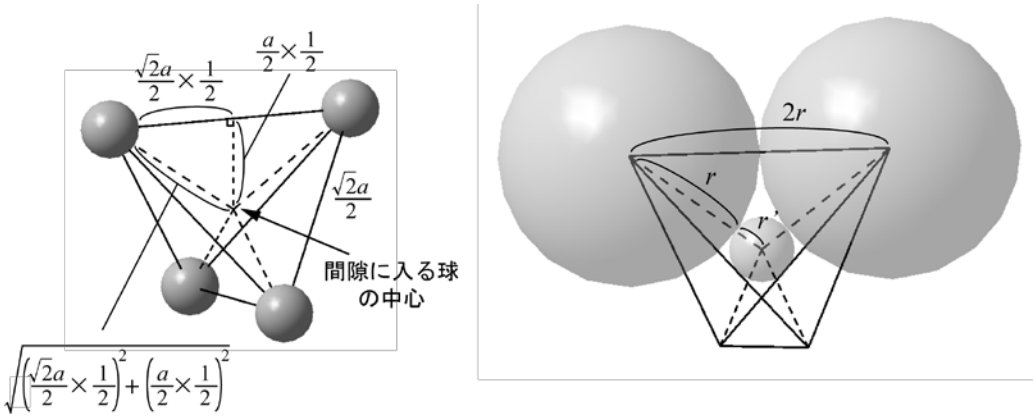


図３　面心立方格子の四面体間隙に入る球の大きさ

一方、八面体間隙に入る球の半径を r''とすると、八面体間隙をつくる金属原子を結んだ正八面体の１辺の長さは、$\sqrt{2}a\times\frac{1}{2}=\frac{\sqrt{2}a}{2}$ である。図４より、

$$2r=\frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$2r+2r''=2a$$

となるので、a を消去して整理すると、

$$\frac{r'}{r}=\sqrt{2}-1=1.41-1=0.41$$

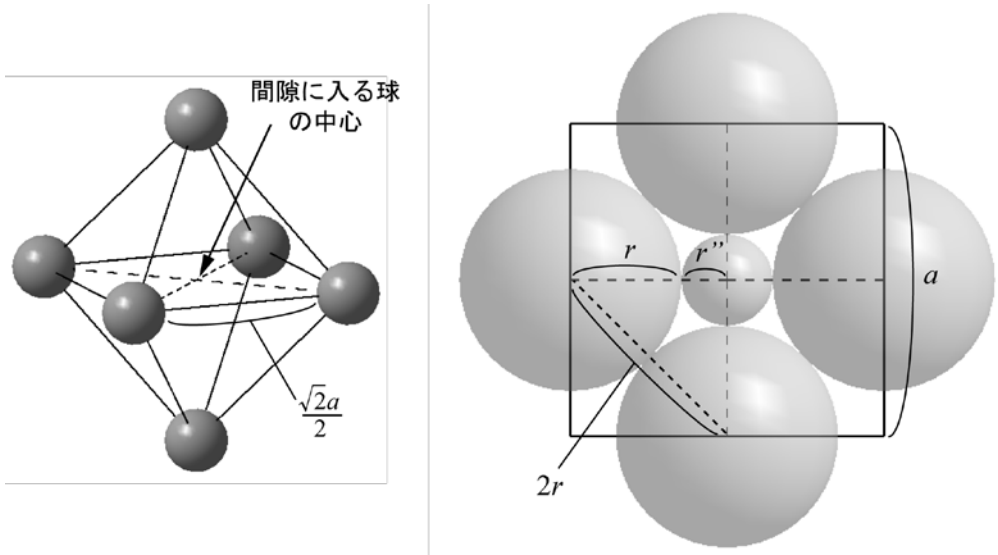


図４　面心立方格子の八面体間隙に入る球の大きさ

問カ

鉄は常圧下において、常温から温度を上げていくと、体心立方構造→面心立方構造→体心立方構造に変化するという特徴と、原子は温度を上げていくと原子振動の振幅が大きくなるという特徴を踏まえて考えていくと、正解にたどりつくことができる。

鉄は常圧下において、室温付近では体心立方構造であって、α-鉄又はフェライトよよばれる。この鉄は強磁性であって、強く磁石に引きつけられる。温度が上昇して約 780℃（キュリー点）にな

ると強磁性を失って常時性となり、強く磁石に引きつけられなくなる。これは結晶構造の変化ではなく、鉄内部の電子状態のみが急激に変化することによっておこる。この状態は、かつては β-鉄とよばれていたこともあるが、現在この名称は使用されていない。約 910℃になると面心立方構造の γ-鉄又はオーステナイトとよばれる相に変化する。さらに約 1390℃で、再び体心立方構造である δ-鉄になる。このように、方向性が弱い金属結合は、温度によって結晶構造が変化する現象（変態）が広く見られる。

問**キ**

γ-鉄、α-鉄のそれぞれの結晶構造の種類、それぞれの結晶構造に含まれる原子の数、格子定数の意味を理解して計算すれば、6 択のうちから答えにたどりつける。

問**ク**

イオン結晶では、前述のように一般的に陰イオンの方が陽イオンよりイオン半径が大きいため、陰イオンのつくる間隙に陽イオンが入って結晶構造をつくると考えることができる。このとき、間隙の大きさに比べて陽イオンの大きさが小さくなると、同じ電荷をもつ陰イオン同士が接するようになりイオン結晶として不安定になる。（陽イオン半径）/（陰イオン半径）（r_+/r_-）の比が小さくなるにつれて、少ない数の陰イオンがつくる間隙（≒より狭い間隙）にしか陽イオンが入れなくなるため、陽イオンの周囲の陰イオンの数、つまり配位数が減少する。

問エでみたように、r_+/r_- = 0.22～0.41 のときは配位数 4 の閃亜鉛鉱型構造をとると考えられる。また、r_+/r_- > 0.41 のときは配位数 6 の塩化ナトリウム型構造をとると考えられる。r_+/r_- がさらに大きくなると配位数 8 の塩化セシウム型構造をとるようになると考えられる。塩化セシウム型構造において、陰イオンが接するようになるときは、**図５**のようになると考えられるので、

$$2r_- = a$$

$$2r_- + 2r_+ = \sqrt{3}a$$

となるので、a を消去して整理すると、

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 1.73 - 1 = 0.73$$

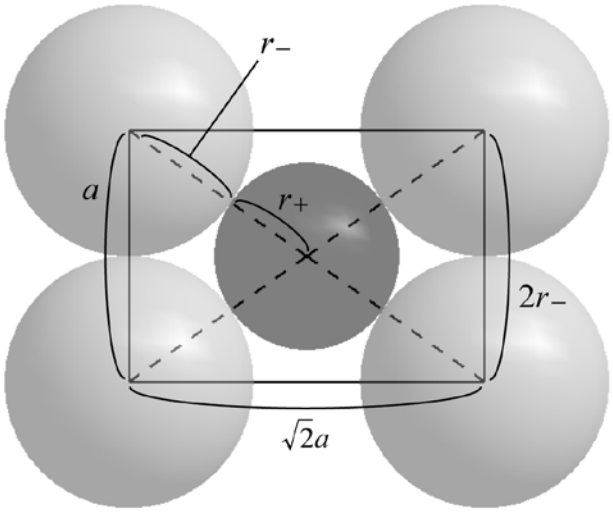


図４　塩化セシウム型構造におけるイオン半径の関係

となる。したがって、r_+/r_- = 0.22～0.73 のときに配位数 6 の塩化ナトリウム型構造をとると考えられる。

陽イオンと陰イオンの半径の和の値が、結晶の単位格子の大きさから実験的に求めることができるので、片方のイオン半径を決めれば、もう片方のイオン半径も決めることができる。ポーリング（L. C. Pauling）は、原子核の電荷が大きいと最外殻電子がより強く原子核に引きつけられるため、イオン半径が小さくなると考えた。実際には、最外殻電子にはたらく原子核の電荷は内殻電子によって遮蔽（しゃへい）されており、その影響を考慮した有効核電荷を用いる必要がある。ポーリングは、Na^+や Cl^-のような貴ガス型の電子配置をとるイオン半径は、有効核電荷の比に逆比例すると考えた。すると、r_{Na}/r_{Cl} = 0.53 となる。また塩化ナトリウムの単位格子の構造から、

$$2r_{\mathrm{Na}} + 2r_{\mathrm{Cl}} = 0.564$$

なので、

$$r_{\mathrm{Na}} + r_{\mathrm{Cl}} = 0.53\, r_{\mathrm{Cl}} + r_{\mathrm{Cl}} = 1.53\, r_{\mathrm{Cl}} = \frac{0.564}{2}$$

$$\therefore\ r_{\mathrm{Cl}} = \frac{0.564}{2} \times \frac{1}{1.53} \fallingdotseq 0.184\ (\mathrm{nm})$$

$$\therefore\ r_{\mathrm{Na}} = 0.184 \times 0.53 \fallingdotseq 0.098\ (\mathrm{nm})$$

また、酸化マグネシウム（MgO）、臭化カリウム（KBr）について、イオン半径比を計算すると、

$$\frac{r_{\mathrm{Mg}}}{r_{\mathrm{O}}} = \frac{0.065}{0.140} \fallingdotseq 0.46 \quad \text{より} \quad 0.41 < \frac{r_{\mathrm{Mg}}}{r_{\mathrm{O}}} \fallingdotseq 0.46 < 0.73$$

$$\frac{r_{\mathrm{K}}}{r_{\mathrm{Br}}} = \frac{0.133}{0.195} \fallingdotseq 0.68 \quad \text{より} \quad 0.41 < \frac{r_{\mathrm{K}}}{r_{\mathrm{Br}}} \fallingdotseq 0.68 < 0.73$$

となるので、いずれも配位数 6 の塩化ナトリウム型構造をとると予想される。

実際には、ほとんどイオン化合物の結合には、陰イオンの最外殻電子が陽イオンに引きつけられることによって共有結合性が生じており、本問で扱ったイオン半径と配位数の関係が成立しない化合物も多い（硫化水銀（II） HgS、ヨウ化リチウム LiI など）。

問**ケ**

ヨウ化セシウムの単位格子中には、ヨウ化物イオンとセシウムイオンがそれぞれ 1 つずつ含まれる。**図４**より、塩化セシウムの単位格子の一辺の長さを a とすると

$$\sqrt{3}a = 2r_{\mathrm{Cs}} + 2r_{\mathrm{I}} = 2(r_{\mathrm{Cs}} + r_{\mathrm{I}}) = 2 \times 0.396$$

$$\therefore\ a = \frac{2 \times 0.396}{\sqrt{3}}\ (\mathrm{nm}) = \frac{0.792}{\sqrt{3}} \times 10^{-7} (\mathrm{cm})$$

したがって、ヨウ化セシウムの密度は、

$$（密度）= \frac{\text{単位格子中の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{132.9+126.9}{6.02\times10^{23}}\times1}{a^3} = \frac{\frac{259.8}{6.02\times10^{23}}}{\left(\frac{0.792}{\sqrt{3}}\times10^{-7}\right)^3} \fallingdotseq 4.5\ (\mathrm{g\ cm^{-3}})$$

問**コ**

ボルン・ハーバーサイクルはヘスの法則と同等である。各反応熱より、**図５**の上向きの矢印に相当するエネルギーに＋、下向きの矢印に相当するエネルギーにーをつけて表す。求める格子エネルギーを x とすると、x は正の値なので、

$418 + \frac{244}{2} + 89 + 437 = 349 + x$

$\therefore\ x = 717(\mathrm{kJ})$

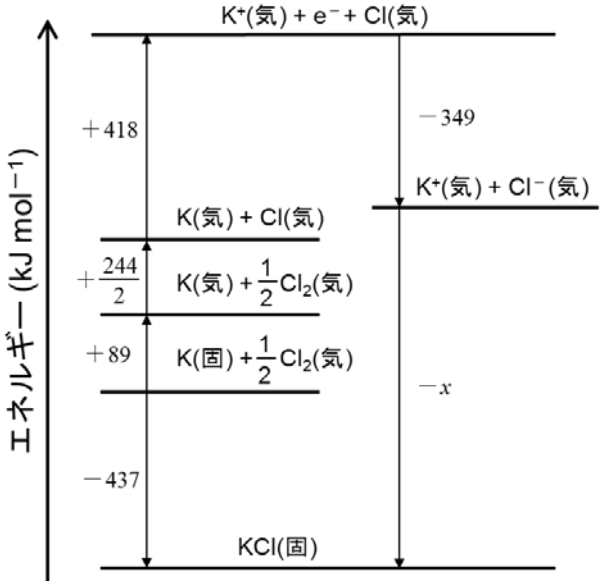


図５　塩化カリウムのボルン・ハーバーサイクル

問**サ**

格子エネルギーは、陽イオンと陰イオンの間に働くクーロン引力によるポテンシャルエネルギーをもとに見積もることもできる。問題文中にあるように、電荷 z^+ (> 0)の陽イオンと電荷 z^- (> 0)の陰イオンの間の距離をr_{+-}とすると、クーロン引力によるポテンシャルエネルギーは、

$$V = -k\frac{z^+z^-e^2}{r_{+-}} \qquad (1) \qquad \left(k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}:\ \varepsilon_0 \quad \text{真空の誘電率}\right)$$

と表せる。クーロン引力はファンデルワールス力などに比べて長距離まで働く相互作用なので、イオン結晶中のすべてのイオンによるポテンシャルエネルギーを考える必要がある。

あるカリウムイオン A に最も近い位置にあるのは、**図６**に示すように r_0だけ離れた位置にある 6 個の塩化物イオンであり、これらの塩化物イオンとカリウムイオン A に働くクーロン引力によるポテンシャルエネルギーは、

$$V_1 = 6 \times \left(-k\frac{e^2}{r_0}\right) \qquad (2)$$

と表せる。次にカリウムイオン A から近い位置にあるイオンは**図６**より $\sqrt{2}r_0$だけ離れた 12 個のカリウムイオンなので、これらのカリウムイオン同士に働く反発力によるポテンシャルエネルギーは

$$V_2 = 12 \times \left(+k\frac{e^2}{\sqrt{2}r_0}\right) \qquad (3)$$

と表せる。その次にカリウムイオン A から近い位置にあるのは $\sqrt{3}r_0$ だけ離れた 8 個の塩化物イオンであり、カリウムイオン A との間に働くクーロン引力によるポテンシャルエネルギーは

$$V_3 = 8 \times \left(-k\frac{e^2}{\sqrt{3}r_0}\right) \qquad (4)$$

である。塩化カリウムの結晶全体の引力的相互作用のポテンシャルエネルギー V は $V_1, V_2, V_3 \cdots$ の和なので、

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots = \left(-6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \cdots\right) \times k\frac{e^2}{r_0} \qquad (5)$$

と表せる。(5)式の $\left(-6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \cdots\right)$ の部分をマーデルング定数 M といい、種々の結晶構造の型について値が計算されている。この V をマーデルングエネルギーともいう。閃亜鉛鉱型構造では 1.638、塩化ナトリウム型構造では 1.748、塩化セシウム型構造では 1.763 である。

(5)式はカリウムイオン 1 つに対する式であり、塩化物イオンについても同じ式になる。塩化カリウム 1 mol で考えると、引力的なポテンシャルエネルギーE_V は、

$$E_\mathrm{V} = -N_\mathrm{A} \cdot M\left(k\frac{e^2}{r_0}\right) = -1.386 \times 10^{-7} \times \frac{M}{r_0} \ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) \qquad (6)$$

となる。

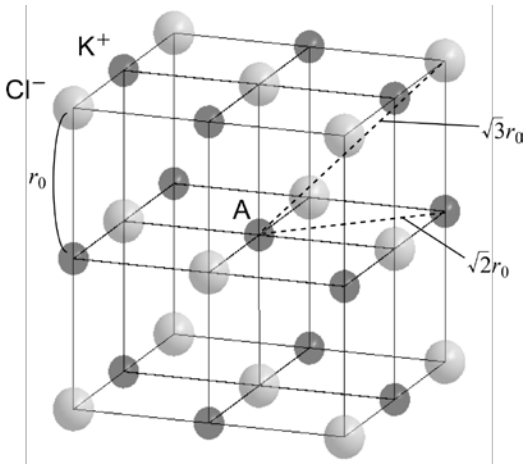


図６　塩化カリウムの単位格子

問**シ**

問**ク**から、$r_\mathrm{K} = 0.133$ nm、$r_\mathrm{Cl} = 0.184$ nm なので、$r_0 = r_\mathrm{K} + r_\mathrm{Cl} = 0.317$ (nm) =3.17×10^{-10} (m) となる。

このr_0 の値を用いると、M = 1.748 なので、

$$E_\mathrm{V} = -1.386 \times 10^{-7} \times \frac{M}{r_0} = -1.386 \times 10^{-7} \times \frac{1.748}{3.17\times10^{-10}} \fallingdotseq -764\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$$

問**ス**

塩化ナトリウムについて、ナトリウムイオンは Ne 型イオンなので $x = 7$、塩化物イオンは Ar 型イオンなので $x = 9$ となるので、$n = (7+9)/2 = 8.0$ となる。

塩化カリウムについて、カリウムイオンは Ar 型イオンなので $x = 9$、塩化物イオンは Ar 型イオンなので $x = 9$ となるので、$n = (9+9)/2 = 9.0$ となる。

問**セ**

問**ス**より、塩化カリウムについて、

$$E_{\mathrm{W}} = -\frac{E_{\mathrm{V}}}{n} = -\frac{-764}{9.0} \fallingdotseq 84.9\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$$

となる。これより、

$$|E_{\mathrm{V}} + E_{\mathrm{W}}| = |-764 + 84.9| \fallingdotseq 679\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$$

となる。

本問では、式(2)〜(6)中のカリウムイオンと塩化物イオンの中心間距離を r_0 として定数として扱ったが、実際にはイオン間距離は温度の変化などで変わるため変数として扱い、r と書き換える。より一般的に、陽イオンの電荷の絶対値と陰イオンの電荷の絶対値をそれぞれ z^+、z^- とすると、

$$E_{\mathrm{V}} = -N_{\mathrm{A}} \cdot M\left(k\frac{z^+z^-e^2}{r}\right) = -\frac{N_{\mathrm{A}}Mkz^+z^-e^2}{r}\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) \qquad (7)$$

となる。これはイオン結晶 1 mol あたりのマーデルングエネルギーであり、引力的相互作用である。一方、問題文にあるように、陽イオンと陰イオンが近づきすぎた際に、電子間や原子核間での反発相互作用が生じる。これをボルンの力（Born force）といい、

$$E_{\mathrm{R}} = \frac{N_{\mathrm{A}}B}{r^n}\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) \quad (B\text{: 反発係数、}n\text{: ボルン指数}) \qquad (8)$$

と表せる。ボルン指数（Born exponent）n の決め方は、問題文中に記載したとおりである。

すると、イオン結晶の格子エネルギーE_{total} は、引力的相互作用を表す式(7)と反発相互作用を表す式(8)とから、

$$E_{\mathrm{total}} = E_{\mathrm{V}} + E_{\mathrm{R}} = -\frac{N_{\mathrm{A}}Mkz^+z^-e^2}{r} + \frac{N_{\mathrm{A}}B}{r^n}\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) \qquad (9)$$

と表せる。この格子エネルギーE_{total} は最小値（最安定値）をとっていると考えられるので、

$$\frac{dE_{\mathrm{total}}}{dr} = \frac{N_{\mathrm{A}}Mkz^+z^-e^2}{r^2} - \frac{nN_{\mathrm{A}}B}{r^{n+1}} = 0 \qquad (9)$$

が成り立ち、このとき $r = r_0$ であるとすると、式(9)より、

$$B = Mkz^+z^-e^2\left(\frac{{r_0}^{n-1}}{n}\right) \qquad (10)$$

となり、式(10)を式(9)に代入して整理すると、

$$E_{\mathrm{total}} = -\frac{N_{\mathrm{A}}Mkz^+z^-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) \qquad (11)$$

となる。これをボルン・ランデの式（Born-Landé equation）という。本問では、この式から反発相互作用に相当する項を問題文中の式（7） $E_{\mathrm{W}} = -\frac{E_{\mathrm{V}}}{n}$ として示した。

ボルン・ランデの式から計算される格子エネルギーの精度は改良の余地があるので、反発相互作用を $E_{\mathrm{R}} = N_{\mathrm{A}}Be^{-(r/\rho)}$ (kJ mol^{-1}) として表す場合もある。ρ は結晶の圧縮率に関する定数である。このようにして導いた格子エネルギーは、

$$E_{\mathrm{total}} = -\frac{N_{\mathrm{A}}Mkz^+z^-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)\ (\mathrm{kJ\ mol^{-1}}) \qquad (12)$$

となり、ボルン・メイヤー（マイヤー）の式（Born-Meyer equation）とよばれる。

4

＜＜解答例＞＞

問ア Q114 ③、**Q115** ③

問イ Q116 ④

問ウ Q117 ③

問エ Q118 ①、**Q119** ②、**Q120** ②、**Q121** ①、**Q122** ①、**Q123** ②、**Q124** ①

問オ Q125 ②、**Q126** ④、**Q127** ①、**Q128** ③　（完答）

　　Q129 ②、**Q130** ①、**Q131** ③、**Q132** ④　（完答）

問カ Q133 ④

問キ Q134 ③、**Q135** ③

問ク Q136 ①

問ケ Q137 ⑥

問コ Q138 ①

問サ Q139 ④

問シ Q140 ②、**Q141** ①、**Q142** ②、**Q143** ②、**Q144** ①、**Q145** ①

＜＜解説＞＞

国語の辞書で異性という言葉を調べると、

１ 男女・雌雄の性が異なること。特に、男性から女性を、女性から男性をさしていう。

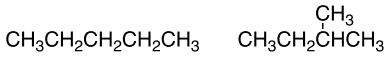
２ 性質が違うこと。また、その性質。

３ 異性体の関係にあること。

という三つの意味がでてくる。化学、特に有機化学の分野では、３番目の意味が最も一般的である。異性体とは分子式が同じであるが、構造が異なり、物理的・化学的性質の異なる化合物であり、主に構造異性体と立体異性体に大別することができる。

❶ 構造異性体は原子配列が異なるもので、以下の三つに細分される。

（Ⅰ）骨格異性体‥‥炭素骨格が異なる分子

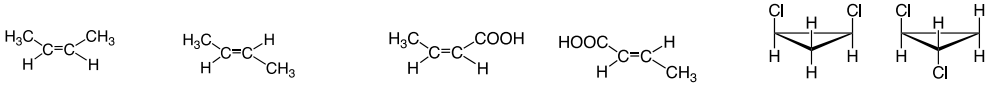


（Ⅱ）位置異性体‥‥置換基の位置が異なる分子

（Ⅲ）官能基異性体‥‥官能基が異なる分子

❷ 立体異性体は原子や置換基の空間的配列が異なるもので、次のように分類される。

（Ⅰ）幾何異性体‥‥幾何学的配置が異なる分子。シスートランス異性体ともいう。



（Ⅱ）鏡像異性体‥‥実像と鏡像が重ねあわせることができない分子。
具体例は後述する。
（Ⅲ）立体配座異性体‥‥結合の内部回転によって相互変換できる分子。
本問題では取り扱わない。

次に鏡像異性体について深く掘り下げてみよう。問題文でも述べているように、自然界においてキラリティーの概念はとても重要である。とはいえ我々が目にするものでは、その差異に対してあまり実感がわかないかもしれない。そもそも我々は自分の顔を直接見ることはできない。自分の顔のイメージは常に鏡像である。また、財務省が最近発表した新紙幣の五千円札に使われる津田梅子の肖像に関して、津田塾大が提供した写真と新紙幣の顔の向きが逆になっている（反転している）と話題になったが、特に違和感を覚えることはない。一方、生体システムは非常に厳密で鏡像異性体を全く別の物質として認識する。例えば 1960 年代初頭に発覚した薬害サリドマイド禍は、わが国の薬事制度の根幹を揺るがした大きな薬害事件であり、現在の薬事制度導入のきっかけともなった事件でもある。原因物質であるサリドマイドは無水フタル酸とアミノグルタルイミドの縮合反応により合成できる化合物で、光学活性であり R 体には催眠作用があるが、S 体は催眠作用が全くないばかりか、強い催奇性を発現すると同時に流産阻止作用を持ち、異常な胎児を流産させようとする人体の機能を阻害してしまう。製薬メーカーには S 体にそのような恐ろしい性質があるという認識はなかったのだろう。市販された製品は、等量の R 体と S 体の混合物（ラセミ体）であった。サリドマイド事件の教訓から、新薬の審査基準にラセミ体の薬の場合は R 体と S 体の両方の性質をきちんと調べることなどが法律で義務付けられるようなった。

ヨーロッパや日本で大変な事態を招いたサリドマイドであるが、アメリカでは被害が生じなかった。これはアメリカ食品医薬品局（FDA）が市販を認可しなかったためである。FDA の審査官フランシス・ケルシーという女性薬理学者が、彼女の研究経験からサリドマイドの危険性に気がつき、断固拒否したと言われている。製薬メーカーから様々な圧力があったものの、FDA は彼女の意見を尊重し彼女を守った。当時の日本の厚生省の対応とは対照的であった。

ところで物理的・化学的な性質がほぼ同じため、R 体と S 体を分離する（光学分割という）のには大変手間がかかり、どちらか一方だけを得ようとすると

製造コストが跳ね上がってしまう。そこで両者を作り分けるプロセス（不斉合成という）は有機化学の重要なテーマであり、現在も活発に研究されている。

キラリティーを持つ有機分子で最も分かりやすいものは、ひとつの炭素原子に４つの異なる原子もしくはアキラルな置換基が結合している化合物であろう。この炭素を不斉中心といい、不斉中心の存在によってキラリティーが発現する場合を中心性キラリティーと呼ぶ。我々の周りに存在するキラルな化合物は、大多数が不斉中心を持つ。一方で不斉炭素原子を持たない化合物でも分子の構造がキラルならば光学活性になる。二つの炭素−炭素二重結合が連結し（累積結合と呼ぶ）剛直な構造を有するアレン誘導体や嵩高いオルト置換基による炭素−炭素単結合の回転阻害によりキラリティーを持つ 2,2’,6,6’−テトラ置換ビフェニル誘導体が代表例である。一般に偶数個の累積二重結合を持つ化合物はキラリティーが発現しうる。また、意外なところではトランスシクロオクテンもキラリティーを持つ。

ある分子がキラルであるか否かを判断するには、頭の中でその鏡像を構築し、実像と重ね合わせることができるかどうかを想像するわけだが、中々難しいし言葉で説明するには無理がある。そもそもキラリティーという３次元の概念を２次元の紙面を使って表すには限界がある。実は本問題で記述している事象の多くは分子模型を利用すれば割と簡単に理解することができる。“百聞は一見にしかず”である。問題を解くために精密な模型は必要ない。竹ヒゴと加工が容易な発泡スチロールのようなものから作れる模型で十分である。わかりづらい場合は、身の回りのものを利用して模型を作成し、確かめてみることを勧める。

ところでキラリティーはその構造の対称性と密接に関わっている。対称性を学べば容易に判断できるようになる。例えば対称面を持つ構造はアキラルになる。**図 5** のⓕは、これに当たる。詳しくは大学の教科書を参照してもらいたい。

不斉中心周りの置換基の３次元的な配列を表示するために考案されたのが RS 表示法である。この手順としては、最初に問題文に示した順位則（Chan-Ingold-Prelog の順位則という）に従って各置換基の順位（１、２、３、４）をつける。次に不斉中心から最低順位の原子（４、大抵は水素）に向かう結合の軸方向から分子をみる。１、２、３の並び方をたどった時、これが時計回りなら R 配置、反時計回りなら S 配置になる。

続いて、分子内に複数の不斉炭素原子がある場合をみてみよう。問題文で述

べたように n 個の不斉炭素原子がある分子は理論上 2^n 個の立体異性体が存在する。n = 2 の場合は**図１１**に示したように $2^2 = 4$ 個である。ここで **IXa** と **IXd**、**IXb** と **IXc** の組み合わせは鏡像異性体である。一方、**IXa** と **IXb**、あるいは **IXc** と **IXd** の組み合わせは鏡像異性体ではないが、各置換基の空間配列だけが違うから立体異性体どうしである。このような“立体異性体ではあるが鏡像異性体ではないもの”は互いにジアステレオマーと呼ばれる。ジアステレオマーは鏡像異性体とは違って化学的・物理的性質が異なるので、鏡像異性体に比べれば分離操作は容易になる。次に n = 3 の場合では、$2^3 = 8$ 個の異性体ということになる。不斉中心の配列は R もしくは S しかないのだから、異性体は以下の組み合わせがすべてになる。RRR、RRS、RSR、SRR、SSR、SRS、RSS、SSS。

先程、“理論上 2^n 個の立体異性体が存在する”という言い方をした。これは最大数であって、少ない場合もありえる。**問コ**の 2, 3−ブタンジオールは３種類の立体異性体しか存在しない。(2S,3S)と(2R,3R)は鏡像異性体の関係になるが、(2S,3R)と(2R,3S)は同一物であり光学活性ではない（分子内に対称面を持つ）。複数の不斉炭素原子をもちながら分子全体としてアキラルになるものをメソ体とよぶ。

光学活性物質は医薬品をはじめ食品、香料、農薬、殺虫剤などの生物的分野に留まらず、近年では液晶や発光材料、フォトクロミック化合物のような機能性材料にまで利用されるようになった。今日、様々な光学活性物質に対する要求は増大している。続いて光学活性物質へのアクセスについて考えてみよう。

有機化合物の鏡像異性体の一方だけを得るためには、３つの方法がある。

❶光学分割（前述）

❷キラルな原料からの合成

❸不斉合成

初めに❷の方法について考えてみよう。アミノ酸（グリシン以外）、糖類、乳酸、酒石酸など我々の身の回りには、天然由来の光学活性物質が豊富に存在し、純度の高い鏡像異性体を比較的安価に入手できる。このような光学活性物質に様々な変換反応を施して目的物質に辿り着く手法は有機合成の常套手段である。不斉炭素原子上で変換反応がおきる場合、立体特異的でなければならない。もし R 体と S 体が等量できると（ラセミ化）、せっかくの光学活性が失われてしまう。**問ク**で示した塩化チオニルによる 2 級アルコールの塩素化は立体特異的に進む。エーテル中で反応を行うと、水酸基があった位置に塩素がそのまま置き

換わる立体保持の生成物が得られる。一方、ピリジン中では、立体が逆転した反転生成物が支配的となる。すなわち溶媒を変えることによって“鏡像異性体の作り分け”ができる大変便利な反応である。また、非常におもしろい反応機構なのでインターネットで検索することを勧める。反転した生成物のみを得るには、2 級アルコールをトリフェニルホスフィン（PPh_3）と四塩化炭素（CCl_4）で処理する手法もある。

最後に不斉合成を紹介しよう。ひとつの鏡像異性体を選択的に作る不斉合成は有機化学の華であり、その進歩はそのまま有機化学の進歩と読み替えてもよいとまでいわれている。中でも光学活性触媒を利用した不斉合成は、ごく少量の不斉源（触媒）から多量の光学活性物質が得られることから、いわば不斉増殖ともいうべき反応であり現在でも活発に研究されている。問題では 2001 年に野依先生、シャープレス先生とともにノーベル化学賞を受賞したモンサントの研究者ウィリアム・ノールズ博士が開発した DIPAMP というキレート型のホスフィン配位子をとりあげた。パーキンソン病治療薬 L-DOPA の工業的生産を可能にした画期的な配位子である。

遷移金属錯体がオレフィンの水素還元の触媒となることを見出したのは日本人である（M. Iguchi, 1939）。その後、1965 年にウイルキンソンが今日では彼の名前を冠した錯体として知られる[$RhCl(PPh_3)_3$]を用いて、25 °C・１気圧という大変穏和な条件下でオレフィンの水素還元に成功して以来、遷移金属ホスフィン錯体が注目を集めるようになる。ホスフィン配位子は低酸化状態の遷移金属を安定化する働きがある。ホスフィンのリン原子は非共有電子対を第４の置換基とみなせば不斉中心になりえる。従って３つの異なる置換基を有する単座型ホスフィン配位子が種々合成され、これを用いたオレフィンの不斉水素還元反応が検討されたがあまり高い選択性は発現しなかった。ブレークスルーはフランス人化学者アンリ・カガンよってなされた。彼は天然の酒石酸から簡単に作ることのできるキレート型の配位子 DIOP を開発し、ケイヒ酸誘導体の不斉水素還元反応を行い、当時としては非常に高い選択性を実現した。２座で中心金属にガッチリと結合するキレート型の配位子の有効性が示されたので、様々なタイプのキレート型配位子が研究され、そのなかから DIPAMP や野依先生の BINAP が生まれたのである。2001 年のノーベル化学賞受賞者の中にカガン先生が含まれていないことに多くの化学者が不満を表明した。

この不斉水素還元反応のメカニズムをつきとめたのはシカゴ大学のハルペン

のグループである。彼らは**図１６**に現れる各中間体を捕捉し、それらの性質を詳細に検討した。まず **Step 1** で錯体触媒にケイヒ酸誘導体が配位して **A1** もしくは **B1** が形成される。このとき反応するオレフィン部分は平面である。この平面のどちら側に錯体が配位するかが重要になる。不斉環境を持たない錯体の場合、**A1** と **B1** は鏡像異性体の関係になり内部エネルギーは等しく、ほとんどの物理的・化学的性質は同じである。従って以降の反応は全く同様に進行し、ラセミ体が得られる。しかし、DIPAMP のような不斉配位子がついていると、これらはジアステレオマーの関係になり反応性は大きく異なる。**A2** と **B2**、そして **A3** と **B3** も同様で、それぞれの反応性は異なる。問題文の実験事実(i)と(ii)のような差が生じる理由である。

実験結果として S 体が優先的に生成していることから、**A→ A1 →A2→ A3 →A4** のプロセスを経て進行する。反応系中で多く観測される **B1** は安定で、中々水素と反応しない。一方、ほとんど見られない **A1** は、不安定で水素に対し活性が高く即座に反応する。**A1** と **B1** は可逆的に変換することが可能なので、反応しない **B1** は、**A1** 経由で鏡像異性体 **A4** になるわけである。一方、実験事実(ii)から、水素圧が上昇すると **B1 →B2** の反応がおきやすくなるので、過剰率は低下する。ところで似たような錯体の反応性が異なる要因はふたつ考えられる。金属まわりの立体的影響と電子的な影響である。**A1** と **B1** の場合は、ジアステレオマー関係にあり同じ原子の配位子が金属を取り囲んでいるので、電子的な影響は大きくない。配位子の空間配列が異なることによる配位子どうしの立体的反発に起因すると考えられる。**A1** と **B1** では、アミドの酸素がロジウムにがっちり配位しており、オレフィンの配位とあわせて擬似的なキレート構造が形成されている。このとき DIPAMP のフェニル基とオレフィンのエステル部分には立体的な反発が生じると予想される。