



化学グランプリ 2022

一次選考問題

2022年7月18日（月・祝）

13 時 30 分～16 時（150 分）

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



本問題の無断複製・転載を禁じます

解答のしかた

語句や正誤の選択の場合：

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	⊖
-----------	---	----------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

数値を答える場合：

指数部に三桁の空欄があり、解答がマイナスの場合は一桁にマイナス（⊖）をチェックする。

解答がマイナスでない場合は一桁目に0をチェックする。

残り二桁のうち解答が一桁の場合は、前にある空欄に 0 をチェックする。

例えば、以下の空欄で指数部分が -5 になる場合は、**Q4** は⊖、**Q5** は 0、**Q6** は 5 をチェックする。指数部分が 5 の場合は **Q4** は 0、**Q5** は 0、**Q6** は 5、をチェックする。

また仮数部（下記の例では **Q1** . **Q2** **Q3** の部分）が小数点を含む場合、一の位は 0 にはならない。以下の空欄では **Q1** は 0 以外をチェックする。

Q1 . **Q2** **Q3** × 10 **Q4** **Q5** **Q6**

数値を整数で答える場合に、空欄の数より解答の桁数が小さい場合は、最初の桁に 0 を入れる。以下の空欄が 73 になる場合、**Q7** は 0、**Q8** は 7、**Q9** は 3 をチェックする。

また、空欄が -73 となる場合は、**Q7** は ⊖、**Q8** は 7、**Q9** は 3 をチェックする。

Q7 **Q8** **Q9** kJ mol⁻¹

別の注意が問題文に記されている場合は、その指示に従うこと。

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ス）に答えなさい。なお、原子量を $H=1.00$ 、 $B=10.8$ 、 $O=16.0$ とし、標準状態で 1 mol の気体は 22.4 L の体積を占めるものとする。

解答欄： Q1 ～ Q37

【A】 ホウ素は原子番号 Q1 であり、周期表の Q2 族に属している。ホウ素は天然にホウ砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ などとして存在している。ホウ素の単体は、ホウ砂をホウ酸 H_3BO_3 に変換後、三酸化二ホウ素 B_2O_3 とし、これを、マグネシウムを用いて反応させることで得られる。

最外殻の電子数が 8 個となる電子配置のことをオクテットという。この電子配置は、Q7 を除く貴ガス元素の原子の電子配置と同じであり、単体や化合物を構成する典型元素の原子の電子配置はオクテットとなることが多い。このような経験則をオクテット則という。

ホウ素を含む化合物中において、ホウ素原子はオクテット則を満たさないことがある。例えば、オキソ酸の一つであるホウ酸の電子配置を表すと、ホウ酸中のホウ素原子の周りには Q8 個の電子しか存在しないことがわかる。

問ア 文中の Q1 にあてはまる数値を答えなさい。

問イ 文中の Q2 にあてはまる数値として最も適当なものを、次の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 13 ④ 14 ⑤ 15 ⑥ 16 ⑦ 17 ⑧ 18

問ウ ホウ砂中のホウ素原子の酸化数として最も適当なものを、次の①～⑨の中から一つ選びなさい。 Q3

- ① -4 ② -3 ③ -2 ④ -1 ⑤ 0
⑥ +1 ⑦ +2 ⑧ +3 ⑨ +4

問エ 下線部について、次のⅠ、Ⅱの問いに答えなさい。

Ⅰ この反応に関する説明として最も適当なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。

Q4

- ① 三酸化二ホウ素は酸化剤、マグネシウムは還元剤としてはたらき、酸化数の変化はホウ素原子よりマグネシウム原子の方が大きい。
② 三酸化二ホウ素は酸化剤、マグネシウムは還元剤としてはたらき、酸化数の変化はマグネシウム原子よりホウ素原子の方が大きい。
③ マグネシウムは酸化剤、三酸化二ホウ素は還元剤としてはたらき、酸化数の変化はホウ素原子よりマグネシウム原子の方が大きい。
④ マグネシウムは酸化剤、三酸化二ホウ素は還元剤としてはたらき、酸化数の変化はマグネシウム原子よりホウ素原子の方が大きい。

Ⅱ この反応を化学反応式で表したとき、両辺の係数の和として最も適当な数値を答えなさい。ただし、答えが一桁の場合は、Q5 に○をマークしなさい。 Q5 Q6

問オ 文中の Q7 にあてはまる語句として最も適当なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① ヘリウム ② ネオン ③ アルゴン ④ クリプトン

問カ 文中の Q8 にあてはまる数値を答えなさい。

問キ 次の分子のうち、オクテット則を満たさない分子の組み合わせとして最も適当なものを、次の①～⑦の中から一つ選びなさい。 **Q9**

a ホルムアルデヒド b 一酸化窒素 c 五フッ化リン

① a ② b ③ c ④ a, b ⑤ a, c ⑥ b, c ⑦ a, b, c

【B】 ホウ素の化合物の一つである三フッ化ホウ素は、 **Q10** 構造をもつ分子で、こちらもオクテット則を満たさない化合物である。また、ホウ素の原子価を 3 とするとき、ホウ素原子 5 つからなるホウ素と水素の化合物を図 1 のように考えると、(a)の分子中に水素原子は **Q11** 個、(b)の分子中には水素原子は **Q12** 個存在することになる。

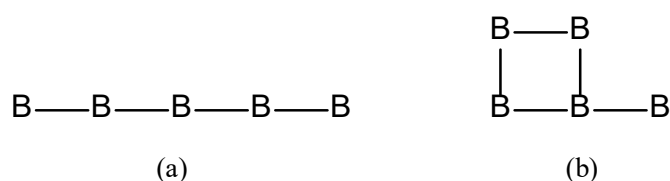


図 1 ホウ素原子 5 つの並び方の例

ところで、図 1 のような化合物は室温では安定に存在できないことが知られている。このような、分子式 B_xH_y で表される水素化ホウ素とよばれる化合物の性質は、20 世紀前半のドイツの化学者であるストック (A. Stock) による研究で大きく進展した。彼は、種々の水素化ホウ素分子を合成し、その性質を調査した。その一例を表 1 にあげる。これらの分子が安定に存在することは、水素化ホウ素の分子構造が、アルカンのような炭化水素とは大きく異なることを示している。

表 1 種々の水素化ホウ素分子の物性

化合物	沸点 (°C)	ホウ素の質量パーセント (%)	分子量
S	65	83.1	65.1
T	213	88.5	122.2

もっとも簡単な水素化ホウ素であるボラン BH_3 は、実際はジボラン B_2H_6 の形で存在しており、 BH_3 の 1 個の水素原子がもう 1 つの BH_3 のホウ素原子に結合して B_2H_6 ができている (図 2)。

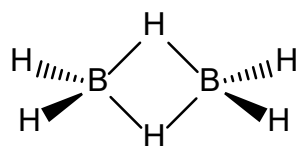


図 2 ジボランの分子構造

(くさび形の実線は紙面 (画面) の手前に向いた結合、破線は奥に向かう結合である。)

ジボランの電子数を、ジボランの共有結合がすべて単結合と仮定した場合と比較すると、実際のジボラン分子は電子が **Q13** 個少ないことがわかる。そのため、2 つのホウ素原子の間にある水素原子とホウ素原子の結合は、B-H-B 間で 2 つの電子が共有されることで安定となり、これを三中心二電子結合という。ホウ素原子を中心とする正四面体構造を考えると、2 つの頂点に水素原子が B-H 単結合で共有結合し、もう 2 つの頂点方向に、三中心二電子結合に関与する水素原子が位置する、とみなせる。

また、水素化ホウ素イオン BH_4^- は BH_3 と比べて安定なイオンであり、構造はアンモニウムイオンと同じ正四面体である。これはオクテット則を満たしていない BH_3 に水素の陰イオン (H^-) 1 個が **Q14** 結合した化合物とみなすことができ、 BH_4^- のホウ素原子がオクテット則を満たすため、安定といえる。

問ク 文中の **Q10** にあてはまる語句として最も適当な値を、次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 直線型 ② 折れ線型 ③ 平面三角形型 ④ 三角錐型
⑤ 正四面体型 ⑥ 正八面体型

問ケ 文中の **Q11** ～ **Q13** にあてはまる数値をそれぞれ答えなさい。

問コ 文中の **Q14** にあてはまる語句として最も適当なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① イオン ② 水素 ③ 配位 ④ 金属

問サ 表1の化合物 S, T の分子式をそれぞれ求めなさい。

化合物 S : B **Q15** **Q16** H **Q17** **Q18** 化合物 T : B **Q19** **Q20** H **Q21** **Q22**

問シ ジボランは水と激しく反応し、ホウ酸 H_3BO_3 と水素を生じる。ジボラン 9 g から発生する水素は標準状態で何 L か。最も適当な値を、次の①～⑦の中から一つ選びなさい。 **Q23**

- ① 20 ② 22 ③ 24 ④ 40 ⑤ 42 ⑥ 44 ⑦ 46

【C】 水素化ホウ素（およびその陰イオン）を構成するそれぞれのホウ素原子には、少なくとも1つの水素原子が通常の単結合により結合し、そのほかの水素原子が、B-H-B 間の三中心二電子結合によって結合している。たとえば、テトラボラン B_4H_{10} では、B-B 単結合が1本、B-H-B 間の三中心二電子結合によって結合している水素原子は **Q24** 個存在する。

また、ホウ素原子を5つもつ B_5H_9 では、オクテット則を満たすために、図3（左）に赤字で示したような B-B-B 間の三中心二電子結合が形成され、その立体構造は図3（右）のような四角錐のようになることが知られている。

「ホウ素化合物の化学への貢献」で1976年にノーベル化学賞を受賞したアメリカのリプスコム (W. Lipscomb) は、水素化ホウ素を分類する際に4種類の数値 (s, t, y, x) で表す方法を考案した。ここで、

s は分子中の B-H-B 間の三中心二電子結合の数

t は B-B-B 間の三中心二電子結合の数

y は B-B 単結合の数

x は水素原子2個が B-H 単結合しているホウ素原子の数、をそれぞれ表している。

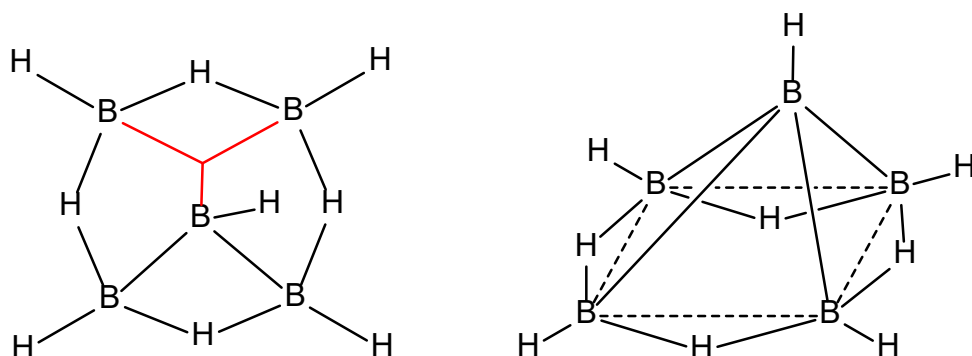


図3 B_5H_9 の構造 (左…化学結合を重視した表記, 右…立体構造)

この表記でテトラボラン B_4H_{10} を表すと (Q24 , 0, 1, 2) となる。また、図3の B_5H_9 をこの表記で表すと (Q25 , 1, 2, 0) となる。同様の表記で、図4に示す B_5H_{11} を表すことを考える。ホウ素原子を図4 (左) のように配置し、その中心に位置するホウ素原子が図4 (右) の頂点に相当するとした場合、作図によりその表記は (Q26 , Q27 , Q28 , Q29) とわかる。

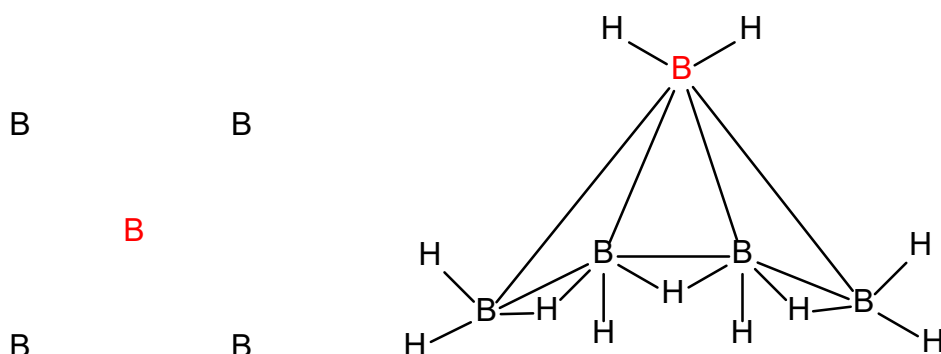


図4 B_5H_{11} の構造 (左…化学結合を重視した表記
(問題の都合上、水素原子と化学結合は略されている), 右…立体構造)

さらにホウ素原子数の多い水素化ホウ素の場合、原子間の結合状態よりも、分子の立体構造に着目したほうが、その性質を考えやすい。

水素化ホウ素の安定な陰イオンには、図5に示すように $B_6H_6^{2-}$ や $B_{12}H_{12}^{2-}$ のような、正多面体構造をもつものが存在する (ここでは「かご型構造」とよぶ)。B-H 間は通常の単結合であり、その共有電子対の電子はかご型構造内で共有されないものとする。このとき $B_6H_6^{2-}$ では、B-B からなる辺が 12 本あるが、それらの間を Q30 Q31 個の電子が動き回っている。また、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ では、B-B からなる辺が Q32 Q33 本あるが、それらの間を Q34 Q35 個の電子が動き回っている。このような、電子が (特定のホウ素原子間でなく) ホウ素原子からなる「かご型構造」中を動き回ることを「電子の非局在化」という。

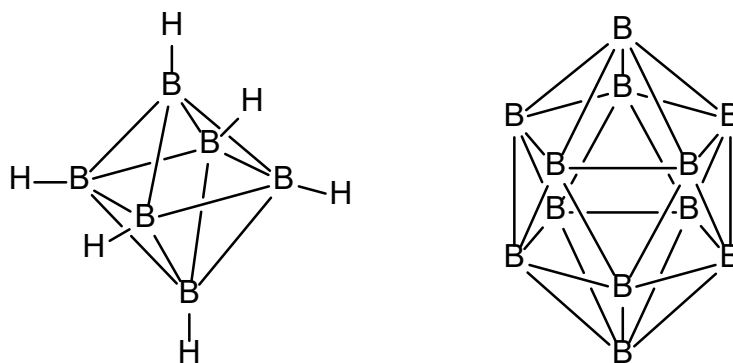


図5 $B_6H_6^{2-}$ および $B_{12}H_{12}^{2-}$ の立体構造

($B_{12}H_{12}^{2-}$ では、各ホウ素原子に結合する水素原子を省略している)

近年、「カルボラン」とよばれる化合物群の研究が進展している。カルボランとは、 $B_6H_6^{2-}$ や $B_{12}H_{12}^{2-}$ のような「かご型構造」をもつ水素化ホウ素において、2か所のB-HをC-Hに変えた中性の化合物で、 $C_2B_4H_6$ や $C_2B_{10}H_{12}$ がその代表的な化合物である。 $C_2B_4H_6$ には、炭素の占める位置の違いにより、Q36種類の異性体が存在する。また、 $C_2B_{10}H_{12}$ でも同様に、炭素の占める位置の違いにより、Q37種類の異性体が存在する。

問ス 文章中のQ24～Q37にあてはまる数値をそれぞれ答えなさい。

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～ス）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。問題中に指定のない場合、温度は 25 °C として考えなさい。必要であれば以下の数値を用いなさい。解答欄： **Q1** ～ **Q51**

原子量 H = 1.0、O = 16.0、Cl = 35.5、Cu = 63.5、Ag = 107.9

気体定数 $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.31 \times 10^3 \text{ L Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$

【A】

金属単体が水または水溶液中で陽イオンになるときのなりやすさを金属のイオン化傾向という。イオン化傾向の大きい順に主な金属を並べたものを金属のイオン化列といい、次のようなものである。

$\text{Li} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{Pb} > (\text{H}_2) > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Au}$

この中には、金属ではないが水素 H_2 も陽イオンになるので含めている。

金属のイオン化傾向は、標準電極電位 (E°) とよばれる値で表すことができる。金属 M をその金属イオン M^{n+} を含む水溶液に浸すと、金属は固有の電位をもち、その電位は金属のイオンへのなりやすさと関係する。この電位は独立に測ることはできないので、基準の電極として水素イオン濃度 1 mol L^{-1} の水溶液に白金板を浸して $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の水素 H_2 を吹き込んだ標準水素電極を用いる（図 1）。電極のもつ電位は溶液中の M^{n+} の濃度にも依存し、標準電極電位はこの濃度を 1 mol L^{-1} に決めて測定する。また、図 1 中の素焼き板は、左右の溶液を直接には混合させずに溶液どうしの電位を一致させる役割をもつ。水素よりイオン化傾向の小さい金属では、水素電極と組み合わせたとき（図 1 で電圧計をはずして両極を導線で直接つないだ場合など）に金属イオンが電子を受け取って単体になる。したがって、水素電極より電位が（ア）になる。このときの電子の供給源は（イ）である。逆に、水素よりイオン化傾向の大きい金属は、水素電極と組み合わせると金属が陽イオンになって電子を放出する。すなわち、上記のイオン化列は、標準電極電位の（ウ）方から順に並べたものだといえる。

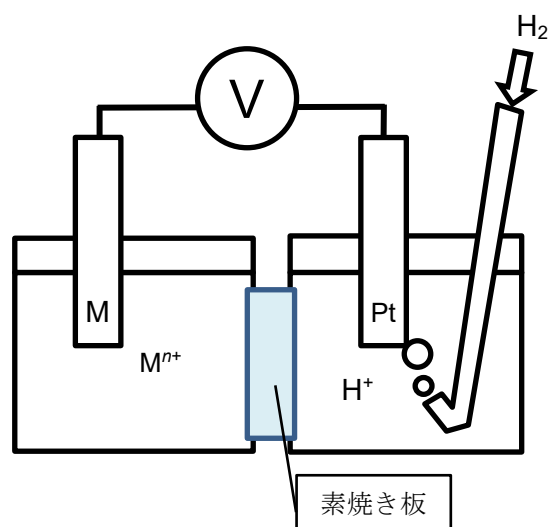


図 1 標準水素電極を用いる標準電極電位の測定系の概念図

(次のページに続きます)

問ア 上の文の空欄（ア）および（ウ）にあてはまるものの正しい組合せを、次の①～⑧の中から一つ選び、記号で答えなさい。

Q1

番号	ア	ウ
①	高い正極	高い
②	高い正極	低い
③	高い負極	高い
④	高い負極	低い
⑤	低い正極	高い
⑥	低い正極	低い
⑦	低い負極	高い
⑧	低い負極	低い

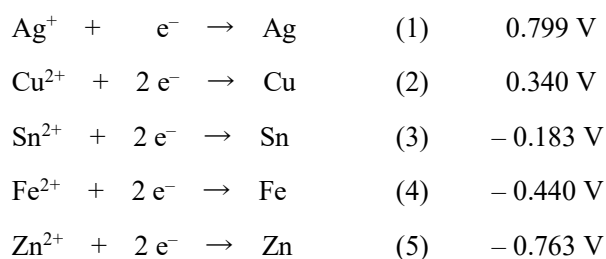
問イ 上の文の空欄（イ）にあてはまる語を、次の①～④の中から一つ選びなさい。

Q2

- ① 電解液 ② 水素電極 ③ 金属M ④ 外部電源装置

次に示したのは、いくつかの金属とそのイオンの組に対する標準電極電位 E° である。

E°



標準電極電位の値から、二つの反応のどちらが起こりやすいかを予測することができる。例えば、硫酸銅 (II) 水溶液に亜鉛板を浸すと、亜鉛はイオンになって溶け出し、(5) の逆反応が起こる。同時に亜鉛板の表面に銅が析出するが、硫酸亜鉛の水溶液に銅板を浸しても何も変化が起こらない。それは、亜鉛の標準電極電位が銅のそれより（エ）からである。すなわち（オ）式のほうが（カ）式より起こりやすい、言い換えれば、標準電極電位の高い反応ほど（キ）向きに進みやすい、といえる。例に挙げた硫酸銅 (II) 水溶液に亜鉛板を浸す場合では、亜鉛は（ク）されており、銅 (II) イオンは（ケ）されていることにも注意しよう。

（次のページに続きます）

問ウ 上の文の空欄（ **エ** ）～（ **キ** ）にあてはまるものの正しい組合せを、次の①～⑧の中から一つ選び、記号で答えなさい。 **Q3**

番号	エ	オ	カ	キ
①	高い	(2)	(5)	右
②	高い	(2)	(5)	左
③	高い	(5)	(2)	右
④	高い	(5)	(2)	左
⑤	低い	(2)	(5)	右
⑥	低い	(2)	(5)	左
⑦	低い	(5)	(2)	右
⑧	低い	(5)	(2)	左

問エ 上の文の空欄（ **ク** ）、（ **ケ** ）にあてはまるものの正しい組合せを、次の①～④の中から一つ選び、記号で答えなさい。 **Q4**

番号	ク	ケ
①	酸化	酸化
②	還元	還元
③	酸化	還元
④	還元	酸化

問オ 次のA～Cのうち反応が起こらないものはどれか。正しく選んだものを、以下の①～⑧の中から一つ選び、記号で答えなさい。 **Q5**

- A 硝酸銀水溶液に銅板を浸す。
 B 硫酸銅 (II) 水溶液に鉄くぎを浸す。
 C 硫酸鉄 (II) 水溶液に銅板を浸す。

- ① A ② B ③ C ④ AとB ⑤ BとC ⑥ AとC ⑦ AとBとC ⑧ 該当なし

標準電極電位による反応の進行方向に関する考察は、金属のイオン化反応に限らず一般的な酸化還元反応に拡張して適用できる。実際、標準水素電極では H_2 分子が H^+ イオンになる反応（あるいはその逆反応）が起こり、その様子が白金電極を介して観察できるので、基準電極として使うことができている。

(次のページに続きます)

【B】

銀は比較的酸化されにくい金属であり、実際、天然に金属状態で産出することもある。銀の化合物の多くには光と反応しやすい（感光性）というユニークな特性がある。そのため、写真（とそれを応用したさまざまな用途）に、200年近くにわたって使われてきた。このタイプの写真は銀塩写真とよばれ、現在でも写真フィルム（図2）を用いるカメラで使われている。近年では半導体撮像素子を用いるデジタル写真が主流となっているが、銀塩写真はそれとは異なった味のある写真が撮れることで再評価されてもいる。ここでは銀塩写真の化学的側面を通して、銀の化学的性質とそれに関連するさまざまな事柄について考えてみよう。



図2 現在も市販されている黒白写真フィルム（通常、明暗が反転したネガ画像が記録される）

銀化合物に感光性があることは、古くは18世紀前半に硝酸銀で発見され、1830年代になされた二つの画期的な発明により商業的な写真技術が幕を開けた。そのうち、タルボット（W. H. F. Talbot）によるカロタイプ法は現在まで続く銀塩写真技術の直接の原型となったもので、硝酸銀水溶液を染み込ませた紙を塩化ナトリウム水溶液に漬けることで、紙の繊維の隙間に水に難溶の塩化銀粒子を形成し、これを感光材料として写真を撮影した（黒白写真になる）。現在でも塩化銀や臭化銀等（以下、ハロゲン化銀と総称する）の微粒子が感光体として使われているが、いずれも水溶液中で製造した後にベースとなる紙や透明フィルム等に塗布して使用される。また、この製造過程は非常に精密に制御されており、大きさ、形が極めて揃った（単分散とよぶ） $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度以下の粒子として製造・使用されている。

問力 1.0 mol の硝酸銀を含む水溶液と十分量の塩化ナトリウム水溶液から塩化銀粒子（微結晶）が製造された。電子顕微鏡観察により、すべての粒子は一辺が $5.0\times 10^{-7}\text{ m}$ の立方体であることがわかった。得られた粒子の総数はいくつか。ただし、塩化銀の密度は 5.6 g cm^{-3} とする。なお、解答にあたって指数部が2の場合、①①②、指数部が -3 のときは①①③のように答えなさい。

□Q6 . □Q7 $\times 10^{\square Q8}$ □Q9 □Q10 個

数値表（本問冒頭のデータの再掲）

原子量 $\text{H} = 1.0$ 、 $\text{O} = 16.0$ 、 $\text{Cl} = 35.5$ 、 $\text{Cu} = 63.5$ 、 $\text{Ag} = 107.9$

気体定数 $8.31\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} = 8.31\times 10^3\text{ L Pa mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 、アボガドロ定数 $6.02\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $9.65\times 10^4\text{ C mol}^{-1}$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$

（次のページに続きます）

塩化銀粒子自体は白色だが、光を当てる（この操作を露光とよぶ）と黒く変色してくることは容易に観察できる。黒く見えるものは金属の銀であり、次のような光化学反応が起こることによる。

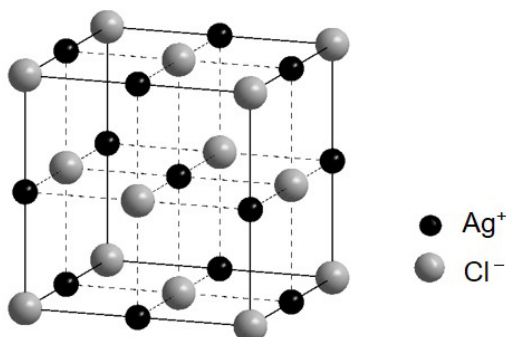
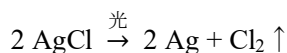


図3 塩化銀の単位格子

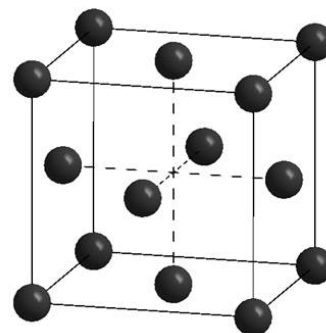


図4 銀の単位格子

問キ 塩化銀と金属銀の結晶模型を図3、図4に示す。単位格子の立方体の一辺の長さはそれぞれ $5.55 \times 10^{-10} \text{ m}$ と $4.09 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。

(1) 塩化物イオンの半径を $1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$ として塩化銀結晶中の銀イオンの半径を求めなさい。

Q11 . Q12 Q13 $\times 10^{-10} \text{ m}$

(2) 金属銀結晶中の銀原子の半径を求めなさい。

Q14 . Q15 Q16 $\times 10^{-10} \text{ m}$

(3) (1)と(2)の大きさの違いの理由について、最も適切なものを次の①～⑤の中から一つ選び、記号で答えなさい。 Q17

- ① 塩化銀では相対的に大きな塩化物イオンによって圧縮されるので、銀イオンの方が小さい。
- ② 銀イオンは最外殻電子を失っているため塩化物イオンとの静電的な引き合いが強まって引き延ばされるので、銀原子より大きい。
- ③ 金属銀では最外殻電子が自由電子として放出されてしまうので、銀原子の方が小さい。
- ④ 金属銀では最外殻電子がすべての原子に共有される自由電子になることで膨らむので、銀原子の方が大きい。
- ⑤ 銀イオンは最外殻電子を失っているので、銀原子より小さい。

(次のページに続きます)

ハロゲン化銀の光分解反応は、写真に利用するにはきわめて長時間の露光が必要である。それに対して、タルボットは次のような解決策を見出した。それは、ハロゲン化銀が分解されて銀になって黒く見えるようになるまで光を当てるのではなく、銀がまだ目に見えない程度で露光を止め（つまり露光は短時間でよい）、その後、化学的な後処理を行うことで金属銀部分を成長させ、目に見える像にするという方法である。この工程を現像とよぶ。現像はハロゲン化銀を適当な還元剤で処理することによって行う。

問ク ヒドロキノン（図5左）は古くから使われている現像用還元剤である。この分子は水溶液中で1分子あたり2個の電子を与える還元剤として働き、酸化生成物として *p*-ベンゾキノン（図5右）を与える。1.0 mol の塩化銀粒子をすべて還元するのに必要なヒドロキノンの物質量を求めなさい。指数部の答え方は問力と同様とする。

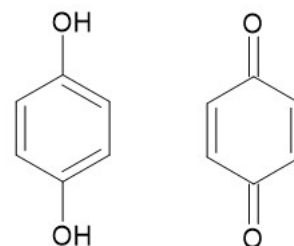


図5 左: ヒドロキノン、
右: *p*-ベンゾキノン

. ×10 mol

現像反応は光を当てた後のハロゲン化銀でなくても起こるが、光が当たった後のもののほうが急速に進行する。そのため、実質的に反応が起こるか起こらないかが光が当たったかどうかで変わり、それによって画像が形成できる。この違いが起こる理由は現像反応の物理化学的理解に不可欠であり、多くの研究がなされた。

(次のページに続きます)

塩化銀の微細な結晶に光を当てると、結晶表面に数個から数十個程度の銀原子の集まり（潜像核とよばれる）が光分解反応によって形成される（図 6 (a)）。この潜像核をもった粒子をヒドロキノンのような還元剤を含む溶液（現像液）に入れると現像反応が起こる。この過程のモデルとして、標準電極電位測定の装置に似た図 6 (b) のような実験装置がある。

潜像核は非常に小さな金属銀の領域と考えられるので、そのモデルとして2本の銀電極を考える。左側の銀電極の表面には塩化銀が形成されている。これは塩化銀結晶と潜像核が接触している状況に対応する。右側の電極は純粋な銀であり、ここが還元剤を含む現像液と潜像核が接触する状況に対応する。2本の電極は外部回路の電流計を通して接続されている。現実の潜像核は微小すぎてこのような電流計を入れることはできないが、モデル実験系を使うことで電子の動きを知ることができる。

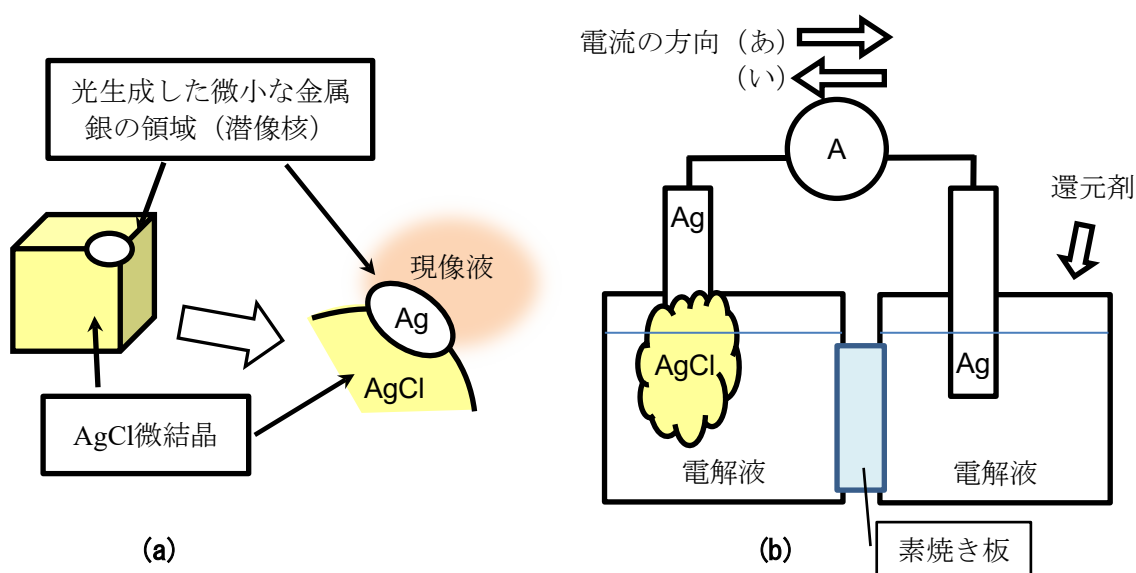


図 6 (a) 潜像核をもった塩化銀粒子、(b) 現像反応のモデル実験の概念図

問ケ 図 6 (b) の実験装置の右側の溶液（電解液）に還元剤としてヒドロキノンを加えると現像反応と類似した反応が起こる。このとき起こる変化に関する以下の記述（ア）～（カ）のうち、正しいものには①を、間違っているものには②をマークしなさい。ただし、ヒドロキノンを加える前のどちらの電極の周りの溶液も組成は同じであり、反応が起こるために必要なヒドロキノン以外の成分は含まれているものとする（何々が含まれていないからこの変化は起こらない、という考え方では判断できない）。また電流の向きは図中の電流計内での方向で示すものとする

ア 電流計には電流が流れ、その方向は図中（あ）である。

Q23

イ 電流計には電流が流れ、その方向は図中（い）である。

Q24

ウ 電流計には電流が流れない。

Q25

(次のページに続きます)

(エ) 左側の電極ではAgClがAgになる反応が進行する。

Q26

(オ) 左側の電極ではAgがAgClになる反応が進行する。

Q27

(カ) 右側の電極ではAgがAgClになる反応が進行する。

Q28

このようなモデル実験の結果などから、現像に使用できる還元剤に求められる条件や潜像核の役割など、現像反応の詳細についての物理化学的な理解が進んだ。

現像によって目に見える像になったといっても、このままでは現像されなかった感光性のハロゲン化銀が残るので、ここに光がさらに当たると光分解反応が起こり、場合によってはせっかく作った銀の画像部分と区別が付かなくなってしまう。したがって、現像後に感光性をなくすか、感光性成分を選択的に除去することが必要になる。実際には、現像後にチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて感光性のハロゲン化銀を選択的に溶解除去する方法が広く使われる。この工程を定着とよぶ。現像されずに残ったハロゲン化銀粒子は、この定着工程で水溶性の錯イオンとなってフィルムや印画紙から溶かし出される。定着法が採用されたことで、カロタイプも当時のものが鑑賞可能な形で現存する。

問コ 定着反応と同様の反応として最も適切なものを以下から一つ選び、記号で答えなさい。

Q29

- ① 亜鉛粉を塩酸に加えると溶解する。
- ② 銅粉を濃硝酸に加えると溶解する。
- ③ 塩化ナトリウムの粉末を水に加えると溶解する。
- ④ 水酸化アルミニウムの沈殿に水酸化ナトリウム水溶液を加えると溶解する。
- ⑤ ヨウ素を懸濁させた水にヨウ化カリウムを加えると溶解する。

(次のページに続きます)

金属イオンと配位子から錯イオンが形成される反応は平衡反応であり、平衡定数（安定度定数とよばれる）が存在する。銀イオンとチオ硫酸イオンからできるビス(チオスルファト)銀 (I) 酸イオン $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ の場合、平衡式と安定度定数 K_s は次のように表すことができる。



問サ 1.0 mol L^{-1} のチオ硫酸ナトリウム水溶液 1.0 L 中に溶解できる塩化銀の物質量を求めなさい。ビス(チオスルファト)銀 (I) 酸イオンの安定度定数 K_s を $1.0 \times 10^{13} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$ 、塩化銀の溶解度積を $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.5 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とし、遊離状態の Ag^+ の濃度 $[\text{Ag}^+]$ は $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ の濃度 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ より十分小さいという近似を用いてよいものとする。また、指数部の答え方は問力と同様とする。

Q30 . **Q31** $\times 10^{\text{Q32}}$ **Q33** **Q34** mol

問シ 定着は濃アンモニア水を使っても行うことができる。 1 g の塩化銀を溶解した濃アンモニア水 100 mL に濃塩酸を滴下して酸性にしたところ、白色の沈殿が生じた。この沈殿が生じた理由として最も適切なものを、次の①～④から一つ選び、記号で答えなさい。 **Q35**

- ① Cl^- 濃度が高まったため、塩化銀の沈殿が生じた。
- ② 中和熱によって液温が上がったため、錯イオンが分解して塩化銀が沈殿した。
- ③ 全体の濃度が高くなったため、溶解度のやや小さい塩化アンモニウムが沈殿した。
- ④ 酸性になったためアンモニアがアンモニウムイオンに変化し、配位子として働けなくなり、遊離された銀イオンが塩化銀として沈殿した。

(次のページに続きます)

数値表（本問冒頭のデータの再掲）

原子量 $\text{H} = 1.0$ 、 $\text{O} = 16.0$ 、 $\text{Cl} = 35.5$ 、 $\text{Cu} = 63.5$ 、 $\text{Ag} = 107.9$

気体定数 $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.31 \times 10^3 \text{ L Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$

使用済みの定着液には高価な資源である銀が含まれることになる。写真に使用された銀の多くは処理廃液を通じて回収、再利用される。回収廃液中の銀は酸化数 +1 の状態である。処理廃液から銀資源を取り出すために電気分解を利用することを考える。

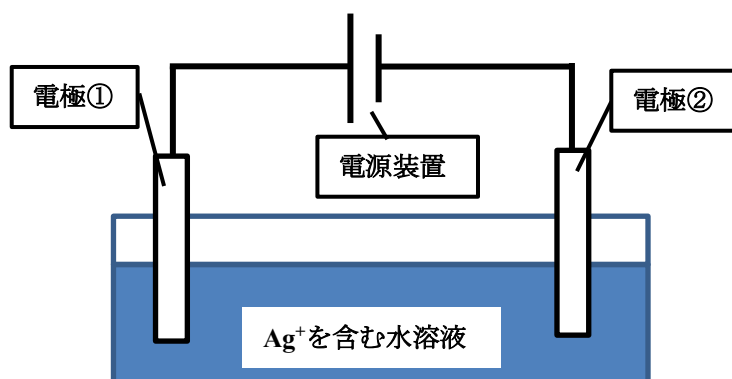
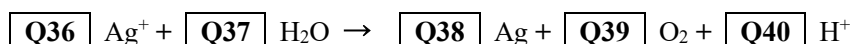


図7 電気分解による銀の回収装置の概念図

問ス 電気分解による銀の回収装置の基本的な構成を図7に示す。

- (1) 簡単のため、酸化数 +1 の銀として Ag^+ を考える。これを電気分解によって金属銀にする場合の次の反応式の空欄に当てはまる最も適当な係数を答えなさい。ただし、係数が 1 の場合は①を選びなさい。



- (2) 銀が析出するのは電極①と電極②のどちらか、答えなさい。電極はいずれも炭素電極とする。

$\boxed{\text{Q41}}$

- (3) 写真フィルム 1 本に含まれている銀の質量を 0.30 g とする。フィルム 100 本分の回収廃液から銀を電気分解で金属銀の形で取り出すのに必要な電気量を求めなさい。指数部の答え方は問力と同様とする。

$\boxed{\text{Q42}} \cdot \boxed{\text{Q43}} \times 10^{\boxed{\text{Q44}}} \boxed{\text{Q45}} \boxed{\text{Q46}} \text{ C}$

- (4) この銀の電解回収で、銀析出以外には酸素発生のみが起こるとする。フィルム100 本分の銀を処理するとき発生する酸素の体積を、300 K、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件下で求めなさい。指数部の答え方は問力と同様とする。

$\boxed{\text{Q47}} \cdot \boxed{\text{Q48}} \times 10^{\boxed{\text{Q49}}} \boxed{\text{Q50}} \boxed{\text{Q51}} \text{ m}^3$

現在一般的なカラー写真では現像反応によって特定の色素が生成する反応が使われるなど、銀塩写真技術はじつに多くの化学反応に立脚している。その技術の発展や理解の深化には多くの化学者の努力があり、写真という文化が育ち、また現代の科学技術にも直接、間接にその成果が活かされてきた。銀塩写真技術は現在でも現役であり、簡単に手に入る簡易カメラ（レンズ付きフィルム）で手軽に楽しむことができる。あなたも一度、試してみませんか？

(この問題はここまでです)

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問テ）に答えなさい。

解答欄： Q1 ～ Q32

[A] 硫黄は、他の 16 族元素と同様に化合物中でとりうる a 酸化数が何種類かある。16 族元素の電気陰性度は、O : 3.44、S : 2.58、Se : 2.55、Te : 2.10 である。また硫黄は b 水素、c 炭素、酸素などと安定な化学結合を形成し、多様な小分子（分子量がおおむね 100 以下）を生成する。その多くは気相分子として安定であるため、地球の大気化学では重要な元素のひとつとなっている。このことに関して以下の問ア～問ケに答えなさい。なお原子量は C=12.011、O=15.9994、S=32.065、Br=79.904 とする。

問ア 下線部 a について、16 族元素について記述した次の①～⑤のうちから最も不適切なものを一つ選びなさい。なおハロゲンの電気陰性度は F : 3.98、Cl : 3.16、Br : 2.96 である。

Q1

- ① 硫黄は酸化数が正になる化合物も、負になる化合物も形成することができる。
- ② セレンと硫黄の電気陰性度は近く、構造式や組成式中で S と Se が交換しただけの化合物は数多く知られている。
- ③ 硫黄は硫黄－硫黄結合を生成しやすく、 XS_nX 型の化合物を形成するが、これらの化合物中ではしばしば硫黄の酸化数は整数にならない。例えば ClS_6Cl では 6 つの硫黄の酸化数はすべて +0.333 になる。
- ④ 六フッ化硫黄 SF_6 は毒性が低い不燃性気体であり、この硫黄の酸化数は +6 である。
- ⑤ 硫黄の臭素化合物の組成が S : Br = 1 : 1 であることが明らかになったからといって、その化合物の分子量が 112 に近いとは限らない。

問イ 下線部 b について、次の①～⑤のうちから最も不適切な記述を一つ選びなさい。 Q2

- ① 硫黄の二水素化合物の硫黄－水素間の結合は分極している。
- ② 硫黄の二水素化合物間の分子間力はセレンの二水素化合物より弱く、酸素の二水素化合物より強い。
- ③ 硫黄の二水素化合物は酸素の二水素化合物との反応でブレンステッド酸として働く。
- ④ 硫黄の二水素化合物は還元性がある。二酸化硫黄と湿った空気中で酸化還元反応を起こし、硫黄を生じる。
- ⑤ 酸素、硫黄、セレン、テルルの二水素化合物の結合角は、この順に（原子量が大きくなるにつれて）小さくなる。

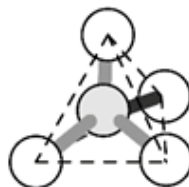
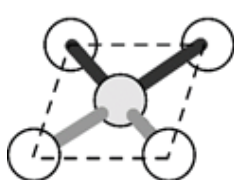
問ウ 下線部 c について、次の①～⑤のうちから最も不適切な記述を一つ選びなさい。

Q3

- ① チオエーテルとチオールは、炭素、水素、硫黄の 3 つの元素からなる化合物で、一方の化合物群の中の大多数の分子は、他方の化合物群の中に異性体が存在する。
- ② 硫黄、炭素、酸素だけから形成される分子量 60.08 の分子は、化学式を COS と書くとお
り、酸素が炭素と硫黄に結合している。
- ③ 二硫化炭素、二セレン化炭素は、二酸化炭素の酸素原子をそれぞれ硫黄、セレンに置き
換えた構造を取る。常圧の気体を冷却していく場合、分子量が大きいほど高い温度で凝縮
する。
- ④ アルデヒドに対応するチオアルデヒド、ケトンに対応するチオケトンが知られているが、
これらはそれぞれ前者の化合物の酸素原子を形式的に硫黄に置換した構造式を持つ。
- ⑤ 酸素中で炭素を加熱すると一酸化炭素、二酸化炭素が発生するが、同様に硫黄気体中で
炭素を加熱すると一硫化炭素、二硫化炭素が発生する。

問エ 原子価殻電子対反発則 (VSEPR 則) は、分子中の価電子対の相互反発を最小化するように分子の立体構造を予測する理論である。この理論に基づき四フッ化硫黄の立体構造を予測し、次の①～④のうちから最も適したものを一つ選びなさい。 **Q4**

- ① 平面四角形 ② シーソー形 (くさび形) ③ 四面体形 ④ 四角錐形



問オ 二硫化炭素および硫化水素は、工業的には触媒下でメタンと硫黄を反応させることで得られる。二硫化炭素を 1 mol 生成するときのこの反応の標準反応エンタルピーは $121.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また、反応生成物の分子を構成する元素単体から生成物分子 1 mol 生成するときの標準反応エンタルピーを標準生成エンタルピーと呼ぶ。メタンおよび二硫化炭素の標準生成エンタルピーがそれぞれ $-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ および 87.9 kJ mol^{-1} であるとき、硫化水素の標準生成エンタルピーは **Q5** **Q6** **Q7** . **Q8** kJ mol^{-1} と求められる。**Q5**～**Q8** にあてはまる符号と数字を答えなさい。

分子の構造を分子運動の観点から考える。 N 原子からなる単一分子の運動の自由度は、 $3N$ 個あり、そのうち並進運動に3個、回転運動に直線分子であれば2個、非直線分子であれば3個の運動自由度が割り当てられ、残りは分子振動の運動自由度となる。そのため、 N 原子分子の分子振動の運動自由度は直線分子で $3N-5$ 個、非直線分子で $3N-6$ 個存在する。以上を考慮すると、水や硫化水素では3個の分子振動の運動自由度が存在する。二酸化炭素、二酸化硫黄、四フッ化硫黄ではそれぞれの分子振動の運動自由度の数は $\boxed{\text{Q9}}$ 個、 $\boxed{\text{Q10}}$ 個、 $\boxed{\text{Q11}}$ 個となる。

分子振動は、化学結合を力学的なバネに置き換え、原子がそのバネでつながれて振動しているものと捉えることができる。バネによる単振動の角振動数は $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ と表される。ただしここで k はバネのバネ定数、 μ は換算質量と呼ばれ、バネでつながれている二つの粒子の質量 m_1 、 m_2 とは

$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ という関係がある。例えば水分子中のO-H結合に着目すると、O- ^1H 結合とその重水素置換体であるO- ^2H 結合の振動の角振動数を比べると、これらのバネ定数が等しいとき $\boxed{\text{Q12}}$ 。

また、分子間で水素結合を形成すると、隣接する分子の影響により、水素結合したO-H結合のバネが弱くなることから、その分子振動の角振動数は水素結合していないときと比べ $\boxed{\text{Q13}}$ 。これを踏まえると、氷・液体状態の水・水蒸気中の水分子のO-H結合の振動の角振動数を大きい順に並べると $\boxed{\text{Q14}}$ となると考えられる。このように、分子振動を通じて分子の構造情報を得ることができる。

問力 $\boxed{\text{Q9}}$ ～ $\boxed{\text{Q11}}$ にあてはまる数字を答えなさい。

問キ $\boxed{\text{Q12}}$ に入る最も適切な語句を次の①～③のうちから一つ選びなさい。

- ① O- ^1H 結合の方が大きい ② 変わらない ③ O- ^1H 結合の方が小さい

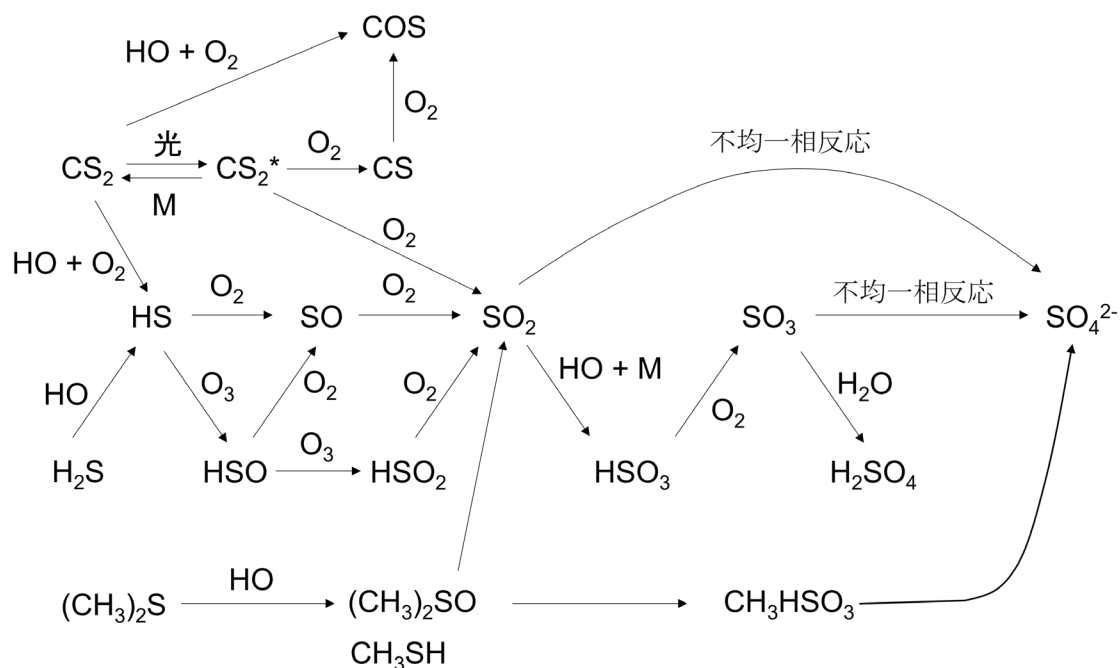
問ク $\boxed{\text{Q13}}$ に入る最も適切な語句を次の①～③のうちから一つ選びなさい。

- ① 大きくなる ② 変わらない ③ 小さくなる

問ケ $\boxed{\text{Q14}}$ に入る最も適切な語句を次の①～⑥のうちから一つ選びなさい。

- ① 氷>水>水蒸気 ② 氷>水蒸気>水 ③ 水>氷>水蒸気
④ 水>水蒸気>氷 ⑤ 水蒸気>氷>水 ⑥ 水蒸気>水>氷

[B] 地表に近い大気（対流圏）中の硫黄化合物の反応は、おおむね図 1 のように整理される。

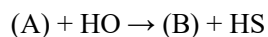
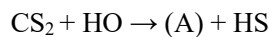


* はエネルギーの高い状態（励起状態）を意味する。M = N₂, O₂

図 1 地表に近い大気(対流圏)中の硫黄化合物の反応(概要)

大気中の酸化反応は主に、酸素分子 O₂、オゾン O₃、ヒドロキシルラジカル HO によって起こる。地表付近の典型的なオゾンの濃度は 20 ppbv、ヒドロキシルラジカルの濃度は 1.0×10^6 個/cm³ である。ただし、ppbv は体積比で 10⁹ 分の 1 の意味である。このことに関して以下の問コ～問セに答えなさい。図 1 では反応の生成物として硫黄を含んだもののみが示されており、その他の生成物は省略されることに注意しなさい。なお原子量は C=12.011、O=15.9994、S=32.065 とする。

問コ CS₂ から HS を生成する反応を通常の化学反応式で記述すると、以下の 2 式のようにになる。



(A)、(B) に入る化合物は実験室でも利用できる安定な気体分子である。これらの分子量の和と差の組合せを正しく示したものを①～⑤のうちから一つ選びなさい。 Q15

① 和 72.02 差 16.00

② 和 88.09 差 0.07

③ 和 72.09 差 16.07

④ 和 88.09 差 32.07

⑤ 和 104.09 差 16.07

問サ 地表付近の酸素濃度は 20.9% (体積割合) である。酸素分圧を 1 とした場合のオゾンとヒドロキシルラジカルの相対分圧を計算すると以下ようになる。[Q16] ~ [Q23] にあてはまる数字を答えなさい。大気圧を 1 atm、気温を 298.15 K としなさい。また、必要であれば次の値を用いなさい。 $R = 0.0820574 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 、 $N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

$$\begin{array}{lcl} \text{オゾン} & : & [\text{Q16}] \cdot [\text{Q17}] \times 10^{-[\text{Q18}][\text{Q19}]} \\ \text{ヒドロキシルラジカル} & : & [\text{Q20}] \cdot [\text{Q21}] \times 10^{-[\text{Q22}][\text{Q23}]} \end{array}$$

問シ 図 1 に示した硫黄化合物のうち、酸化数が奇数 (...,-3,-1,1,3,...) の硫黄化合物の数を答えなさい。同じ分子は一度だけ数えること。ただし一桁の数字になる時は、十の位に⑩をマークしなさい。これらの硫黄化合物において、各化合物中の酸化数の総和は 0 であるとする。

[Q24] [Q25]

問ス 図 1 に現れる硫黄化合物の濃度は全て大気中の酸素の濃度に比べると、極めて小さい。したがって大気中の硫黄化合物と酸素分子との反応が十分速い場合、酸素濃度は常に一定であり、硫黄化合物どうしが衝突する確率は無視できる。このような反応を反応速度式で表す場合、数学的に同じ問題として解析できると考えられるものを次の①~⑤のうちから一つ選びなさい。

[Q26]

- ① 酢酸とエタノールとの間の脱水縮合反応による酢酸エチルの生産
- ② 固体触媒を利用して 33 気圧の窒素と 100 気圧の水素で行うアンモニアの生産
- ③ 固体二酸化炭素の昇華
- ④ 0.1 mol/L の硫酸を 1 気圧のアンモニアと接触させて起こす沈殿生成反応
- ⑤ 年代測定における ^{14}C の濃度変化

問セ 硫酸に関する次の①~⑥の記述のうちから最も不適切なものを一つ選びなさい。

[Q27]

- ① 水には様々な濃度で溶解し、オキソニウムイオンを生じる。
- ② 濃硫酸の市販品は濃度が約 98% で、濃硫酸中では硫酸が強酸として働く。
- ③ SO_3 と H_2O の反応は激し過ぎるため、直接反応させる工業的製造法は一般的ではない。
- ④ 濃硫酸は乾燥剤として利用することができる。
- ⑤ 有機化合物との反応では、水素原子と酸素原子を 2 : 1 の割合で除去する作用が大きい。
- ⑥ 有機化合物との反応では、水素原子と酸素原子を 2 : 1 の割合で除去する作用は一つの分子内に限らず、異なる分子間から除去する時も起きる。

[C] 地表からの高度が 10 km 程度の領域では、高度の上昇とともに気温が減少し、降雨が起き、大気は対流により循環する。この領域を対流圏という。それ以上の高度では、高度の上昇とともに温度は上昇する。この領域を成層圏という。温度の上昇は、高層大気で起きる化学反応により発生する熱が原因である。

地表で発生する大気成分には気体のほか、小さな固体微粒子や液滴微粒子（エアロゾルという）が含まれるが、これらは対流圏で化学反応を起こし、降雨により地表に戻る。こうして物質の循環が起きるが、火山の大規模噴火による大量の物質の放出は例外になりうる。時として噴火物は成層圏に届き、成層圏では上下方向の物質の移動に乏しいため、何年も大気中に物質が大気中に留まることになる。大規模噴火のあとに、寒冷化が心配されるのは成層圏に大量に二酸化硫黄が放出されるためとされる。これについて以下の問ソ～問テに答えよ。

問ソ 噴火の結果、地球が寒冷化するかどうか知るために、新たに発生する大気成分を汚染大気層とし、太陽エネルギーの収支が汚染大気層の出現によりどう変わるかを検討してみよう。図 2 に示すように太陽光（太陽エネルギー）が汚染大気層に入射した後、出現した汚染大気層によって後方散乱する割合を r 、出現した汚染大気層を透過および前方散乱する割合を t とする。さらに地表における太陽光の反射率を A とする。 r, t, A は全て 0 から 1 の間の値をとる。このとき常に成り立つ数式を次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。 **Q28**

- ① $0 \leq r+t \leq 1$ ② $0 \leq t+A \leq 1$ ③ $0 \leq A+r \leq 1$
 ④ $0 \leq t-r$ ⑤ $0 \leq A-t$

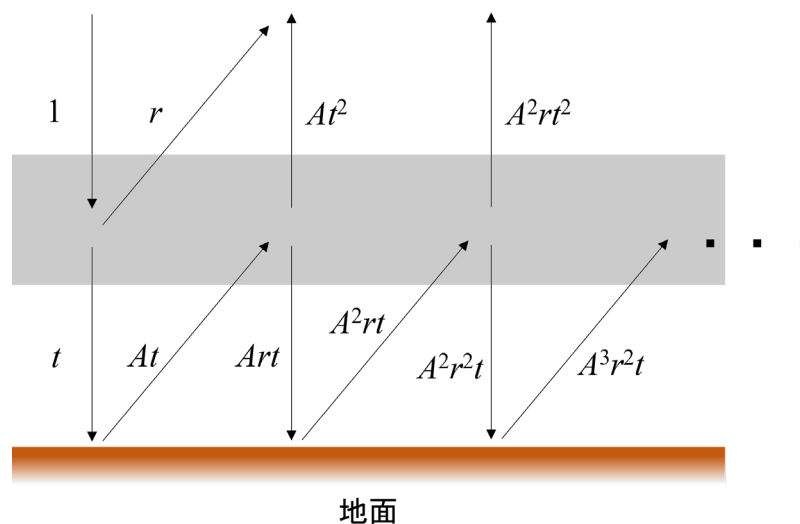


図 2 出現した汚染大気層（グレー部）による太陽エネルギーの散乱と透過

媒質間で光が反射、散乱され、そのたびに光エネルギーの一部が媒質に吸収される過程はよく研究対象となる。この場合、同じ様式の反射、散乱と吸収が起こり続ける一方で、反射、散乱、吸収される光エネルギーは一定の割合で減衰し続ける。こうした現象では、それぞれの媒質に吸収されるエネルギーや系外に移動するエネルギーは、毎回の反射、散乱、吸収のそれぞれの和から算出することができる。

このような和は数学的には等比級数

$$a + ar + ar^2 + ar^3 + ar^4 + \dots + ar^{n-1} + \dots$$

か、それらの組合せとして表される。ここで a は初期値、 r は隣り合った項の比であり、公比という。この和を第 n 項まで計算すると、 $r \neq 1$ の時は

$$\frac{a(1 - r^n)}{1 - r}$$

となる。反射、散乱、吸収するエネルギーは減衰し続けることから $r < 1$ となり、 $n \rightarrow \infty$ の極限を計算すると、

$$\frac{a}{1 - r}$$

となる。

問タ 今、地球の外に出ていく太陽エネルギーの合計を R 、地面が吸収するエネルギーを E とする。 R と E の組合せで正しいものを①～⑤より選びなさい。ただし R も E も地球に入射する太陽光のエネルギーを 1 とした相対量である。 **Q29**

① $R = r + \frac{At^2}{1 - Ar}$ 、 $E = \frac{t(1 - A)}{1 - Ar}$

② $R = r - \frac{At^2}{1 - Ar}$ 、 $E = \frac{t(1 - A)}{1 + Ar}$

③ $R = r + \frac{At^2}{1 - Ar}$ 、 $E = \frac{t(1 + A)}{1 - Ar}$

④ $R = r - \frac{At^2}{1 - Ar}$ 、 $E = \frac{t(1 + A)}{1 - Ar}$

⑤ $R = r + \frac{At^2}{1 + Ar}$ 、 $E = \frac{t(1 + A)}{1 + Ar}$

問チ 汚染大気層があるときに地球が吸収する太陽エネルギーを総和 S 、汚染大気層がないときに地球が吸収する太陽エネルギーを総和 S_0 とし、その差 $S - S_0$ を計算する。この差の正負で汚染大気層出現による地球の寒冷化、温暖化が判定できる。 $S - S_0$ の値として正しいものを①～⑤から選びなさい。 **Q30**

① $S - S_0 = A - r + \frac{At^2}{1 - Ar}$

② $S - S_0 = 1 - r + \frac{At^2}{1 - Ar}$

③ $S - S_0 = A - r - \frac{At^2}{1 - Ar}$

④ $S - S_0 = A - r - \frac{At^2}{1 + Ar}$

⑤ $S - S_0 = 1 - r + \frac{At^2}{1 + Ar}$

問ツ 図2において出現する汚染大気層が太陽エネルギーを(ア)100%吸収する場合、(イ)100%反射する場合、(ウ)全く吸収しない場合のそれぞれの場合について、温暖化するか、寒冷化するかを問チをもとに判定し、組合せとして正しいものを①～⑧から選びなさい。 **Q31**

- ① (ア) 温暖化、(イ) 温暖化、(ウ) 温暖化
- ② (ア) 温暖化、(イ) 温暖化、(ウ) 寒冷化
- ③ (ア) 温暖化、(イ) 寒冷化、(ウ) 温暖化
- ④ (ア) 寒冷化、(イ) 温暖化、(ウ) 温暖化
- ⑤ (ア) 温暖化、(イ) 寒冷化、(ウ) 寒冷化
- ⑥ (ア) 寒冷化、(イ) 温暖化、(ウ) 寒冷化
- ⑦ (ア) 寒冷化、(イ) 寒冷化、(ウ) 温暖化
- ⑧ (ア) 寒冷化、(イ) 寒冷化、(ウ) 寒冷化

問テ 温暖化となるか寒冷化となるかは地表の条件によっても異なる。問チをもとに地面が(ア)太陽エネルギーを100%反射する場合、(イ)太陽エネルギー100%を吸収する場合、汚染大気層出現によって地球はどう変わるか、その組み合わせとして正しいものを次の①～④から一つ選びなさい。 **Q32**

- ① (ア) 温暖化、(イ) 温暖化
- ② (ア) 温暖化、(イ) 寒冷化
- ③ (ア) 寒冷化、(イ) 温暖化
- ④ (ア) 寒冷化、(イ) 寒冷化

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問チ）に答えなさい。

解答欄： Q1 ～ Q26

この問題では、有機分子構造の表記に炭素原子や水素原子を C や H と書かない骨格構造式を用いることがある。特に追加の説明がない限り、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、水素以外の原子は表記する。例を以下に示す。ただし構造を明確にするため、炭素や水素を表記することもある。

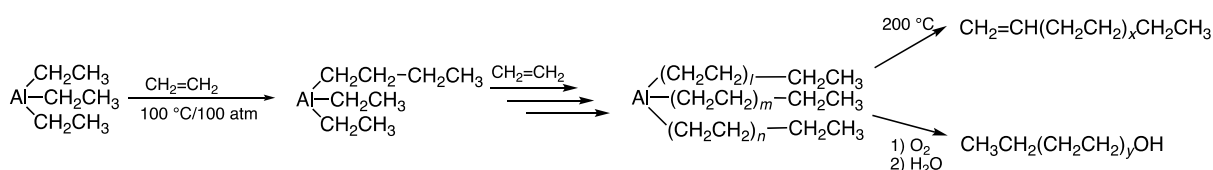


主に石油を原料として合成されるポリマーは合成高分子化合物と呼ばれ、軽くて加工しやすく腐食しにくい特長がある。衣類や樹脂製品そして包装用品の材料として私たちの生活を支えている物質である。一方でこれらから発生するプラスチックゴミ、特にマイクロプラスチックは環境に対する負荷が大きいことで問題となっている。マイクロプラスチックとは直径 5 ミリメートル以下の小さなプラスチック粒子であり、自然に分解することはない。マイクロプラスチックは河川・海洋・土壌はもとより大気中にも拡散しており、多種にわたる生物の健康を害していると考えられ、これを減らす取り組みが種々検討されている。

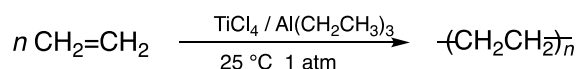
本設問では、まずポリエチレンが工業的に大量合成されるひとつのきっかけとなったドイツ人化学者チーグラー(K. Ziegler)の研究を理解することから始めて、ポリエチレンを分解することの可能性を考え、さらに合成高分子化合物を単量体に戻してリサイクルする、近年注目されている手法について学んでみよう。

[A]

現在の高分子工業において、金属と炭化水素基が金属-炭素結合を介して結びついている有機金属化合物は重要な役割を演じている。有機金属化合物は、試薬としてあるいは触媒として様々な重合反応に利用されている。この先駆けとなった研究は、チーグラーによってなされた。彼は 1940 年代の半ばに、アルミニウムにエチル基(Et)が 3 つ結合したトリエチルアルミニウム (AlEt_3) が、 100°C ・100 気圧の過酷な条件下でエチレン($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)と反応し、エチレンが $\text{Al}-\text{C}$ 結合に次々と挿入していくことを見出した(下図)。炭素鎖は最大で炭素数が 200 程度まで成長する。また温度を 200°C 以上にすると、脱離反応がおきて末端が二重結合のアルケンが生成する。一方、穏やかな条件下で酸素と反応させ、次いで加水分解すると高級アルコールが得られる。



さらにチーグラーは、四塩化チタンとトリエチルアルミニウムを組み合わせることで、室温・1気圧という大変穏やかな条件下でエチレンを重合できる触媒(Ziegler触媒)を開発した(1953年)。



Ziegler 触媒は、化学産業界に革命をもたらすほどの画期的な発明であった（後にノーベル化学賞受賞）。Ziegler 触媒による重合は、その反応機構にも注目が集まった。しかし、不均一系の固体表面上で反応が起こるため、核磁気共鳴スペクトルなどの手法で反応を追跡することが困難で推測の域を出ない。これまでに以下の二つの機構が提案されている。

四塩化チタンとトリエチルアルミニウムを反応させると EtTiCl_3 や EtTiCl_2 など、 Et_xTiCl_y で表されるチタン錯体の複雑な混合物となり、これが触媒として働く。オランダのコッセー(P. J. Cossee)は 1964 年に、後に彼の名前を冠して呼ばれる機構を発表した（図 1）。この機構では、エチレンがチタン原子(Ti)に配位したのち Ti—C 結合に挿入する。この過程が繰り返されることで炭素鎖が成長する。

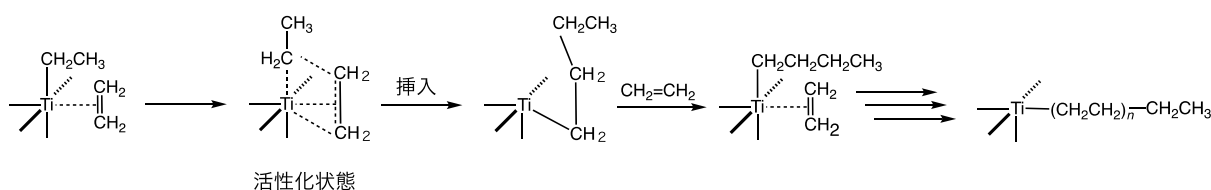


図 1 コッセーによる重合機構

（チタン原子には複数の原子団が結合しているが、図に示した炭化水素基に注目すること。）

一方、1978 年にイギリスのグリーン(M. Green)とルーニー(J. Rooney)は、メチレン基の一つの水素が炭素から Ti 上に移動して Ti と炭素の間に二重結合が形成され（ α -脱離という）、次いで Ti にエチレンが配位したのちメタラシクロブタンと呼ばれる四員環ができ、Ti 上の水素が転移して炭素と結合すると同時に Ti—C 結合が開裂する機構を提案した（図 2）。

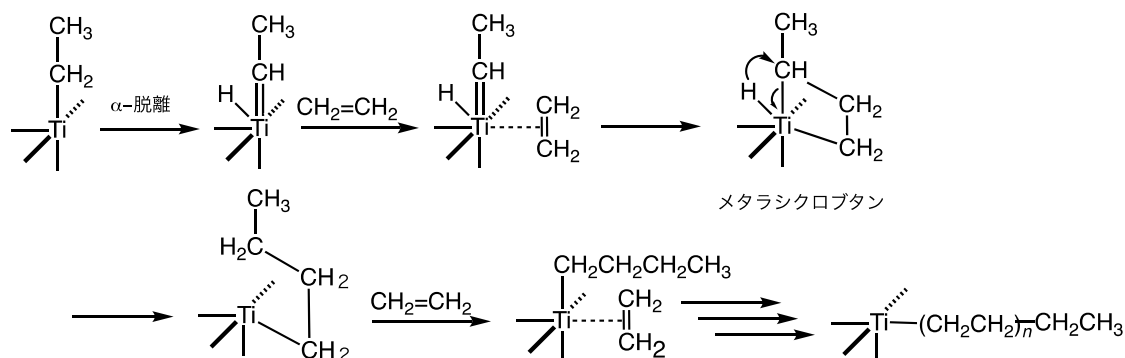


図 2 グリーンとルーニーによる重合機構

どちらの機構が正しいかを確認するためにアメリカのグラブス(R. H. Grubbs)は、一次の同位体効果(同位体質量が増加すると結合エネルギーが大きくなる現象)を利用する手法を検討した。Ziegler 触媒のモデルとして図3に示した有機溶剤に可溶なチタン錯体を用いてエチレンと重水素化したエチレンの1:1の混合物の重合を行い、生成したポリエチレンに組み込まれたエチレンと重水素化したエチレンの存在比($m:n$)を求めた(図3)。

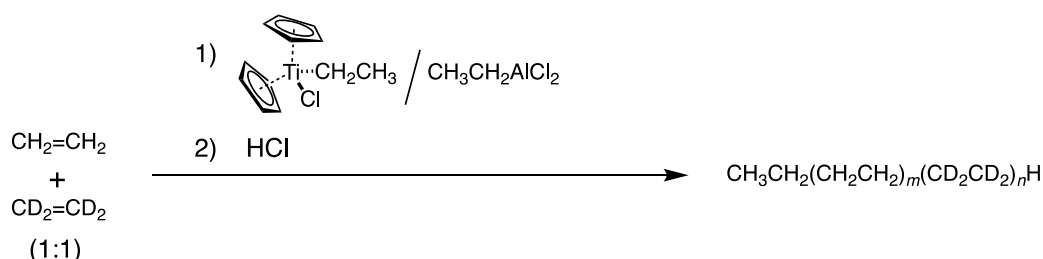


図3 グラブスの実験

問ア 図1に示されたコッセーの機構で進むとすると、 m と n の関係は□Q1となる。一方、図2に示したグリーンとルーニーの機構では、□Q2となる。□Q1、□Q2にあてはまる関係として最適なものを、次の①～③の中から、それぞれ一つずつ選びなさい。

- ① $m > n$ ② $m < n$ ③ $m = n$

問イ アメリカのワトソン(P. L. Watson)は炭素 ^{13}C を含むメチル基が結合したランタノイド系のルテチウム錯体とプロペン($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)の反応を検討した(図4)。エチレンと同様な反応が起きるとするとコッセーの機構で進めば中間体として□Q3が生成する。一方、グリーンとルーニーの機構では□Q3と□Q4が生成する。□Q3、□Q4にあてはまる構造式として最も適当なものを、図の中の①～⑤の中から、それぞれ選びなさい。

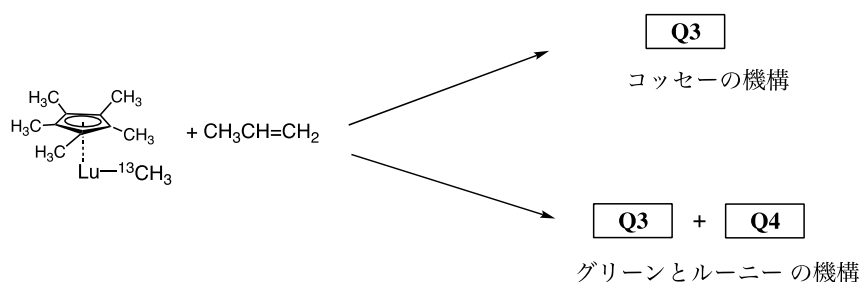
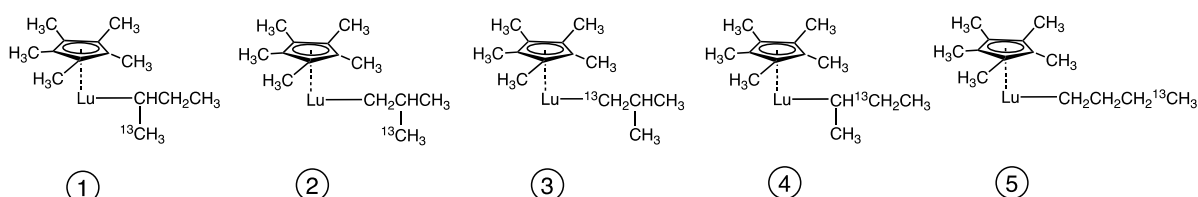


図4 ワトソンの実験



ポリエチレンは製造方法によって2種類に分類することができる。そのうち、Ziegler 触媒を利用して合成したポリエチレンは **Q5** と呼ばれ、平均分子量は一万～十万程度であり、枝分かれが少なく結晶部分が多い。また、形状・性質は **Q6**。主に **Q7** などに用いられる。

問ウ **Q5** ～ **Q7** にあてはまる最も適する語句を、次の①～⑥の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。

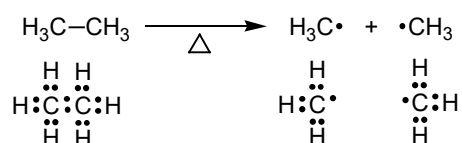
- ① 低密度ポリエチレン ② 高密度ポリエチレン ③ 半透明で硬い
④ 透明で軟らかい ⑤ ポリ袋 ⑥ ポリ容器

[B]

もし、ポリエチレンが熱分解して単量体のエチレンを発生する（解重合という）下記のような反応式（△は加熱を意味する）が成立するならば、ポリエチレンは再生可能な材料として大変有望であるといえる。しかし、残念ながら現時点ではこのようなプロセスはまだ開発されていない。



実際のポリエチレンの熱分解ではどのようなことが起きるか、最も単純なエタン（ CH_3CH_3 ）やブタン（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）を例にして、結合エネルギーを基に考えてみよう。エタンを加熱すると下に示すように C-C 結合が開裂してメチルラジカル（ $\cdot\text{CH}_3$ ）が生成する。この際、エタンの C-C 結合を形成していた共有電子対の電子が不対電子となりメチルラジカルとなる。このように、結合の開裂・形成には共有電子対の電子が関わっている。なお、C-H 結合は C-C 結合よりも安定であるので（次ページ表 1 参照）、C-H 結合が開裂する確率は C-C 結合が開裂する確率よりも低い。



一方で、ブタンを加熱した際の開裂では次ページに示すように2種類の C-C 結合での開裂が起こりうる。真ん中の C-C 結合が開裂した際にはエチルラジカル（ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）が、その隣の C-C 結合が開裂した際にはメチルラジカルとプロピルラジカル（ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）が生成する。ここで、生成するプロピルラジカルは、分子内の C-C 結合の共有電子対の電子のうち一つが不対電子と新たな共有結合を形成することによりエチレンに変換されるとともに、メチルラジカルを生じる。一方で、エチルラジカルからエチレンが生成する過程では、C-C 結合よりも結合エネルギーが高い C-H 結合の開裂が必要となるために、その反応過程が進行する確率は低いと考えられる。

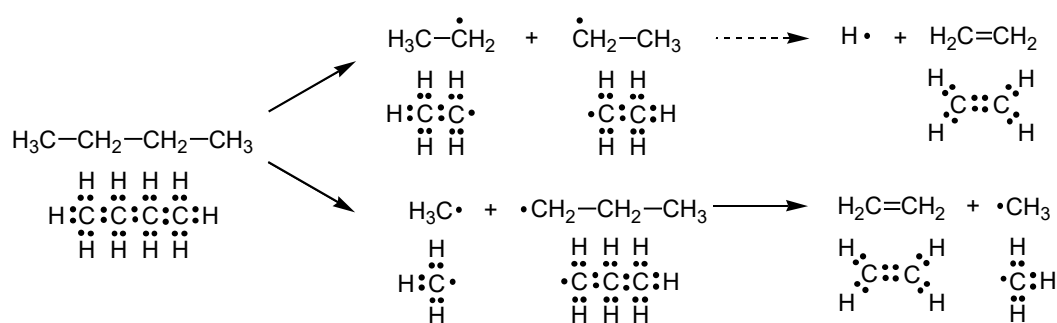


表 1 種々の結合エネルギー

結合様式	結合エネルギー (kJ/mol)	結合様式	結合エネルギー (kJ/mol)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	370	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	728
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	421	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$	369
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	370	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$	363
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	370		

また、C-C 結合の結合エネルギーは表 1 に示すように炭素原子に結合する他の炭素原子の数によって異なる。炭素原子に結合する他の炭素原子の数が **Q8** ほど C-C 結合の結合エネルギーが **Q9** なり、結合がより開裂しやすい傾向にあることがわかる。

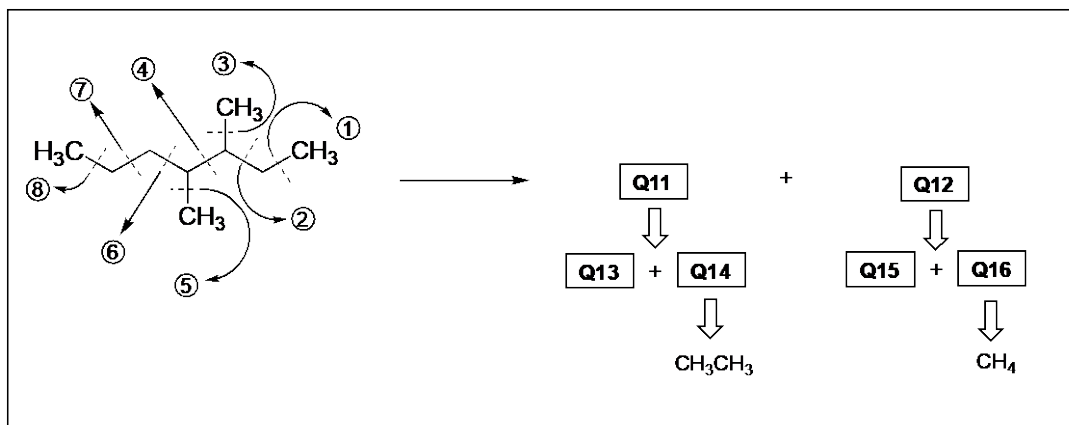
問エ **Q8** にあてはまる語句として最も適切なものを、次の①～③の中から一つ選びなさい。

- ① 多い ② 少ない ③ 等しい

問オ **Q9** にあてはまる語句として最も適切なものを、次の①～③の中から一つ選びなさい。

- ① 大きく ② 小さく ③ 等しく

以上のことを踏まえて、次ページに示す 3,4-ジメチルヘプタンを加熱分解した際に最も進行しやすいと想定される反応について考えてみる。まず、この分子中で最も開裂しやすい C-C 結合は、炭素原子に結合する他の炭素原子の数を考慮して、次ページの分子構造中の波線で示している **Q10** の位置になると考えられる。この位置で C-C 結合が開裂するとラジカル種である **Q11** と **Q12** が生成する。生成した **Q11** からは、不対電子が分子内の C-C 結合の共有電子対の電子と新たな共有結合を形成することにより C=C 結合を有する **Q13** が生成するとともに、ラジカル種である **Q14** が生成する。**Q14** はさらに他の分子の水素原子と結合してエタン (CH_3CH_3) となる。一方で、**Q12** からは、不対電子が分子内の C-C 結合の共有電子対の電子と新たな共有結合を形成することにより C=C 結合を有する **Q15** が生成するとともに、ラジカル種である **Q16** が生成する。**Q16** はさらに他の分子の水素原子と結合してメタン (CH_4) となる。



問力 **Q10** にあてはまる結合箇所として最も適切なものを、上の図中の①～⑧の中から一つ選びなさい。

問キ **Q11**、**Q12** にあてはまる構造式として最も適切なものを、次の①～⑩の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

- ① $\cdot\text{CH}_3$ ② $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ③ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ④ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑤ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ⑥ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑦ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑧ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ⑨ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑩ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

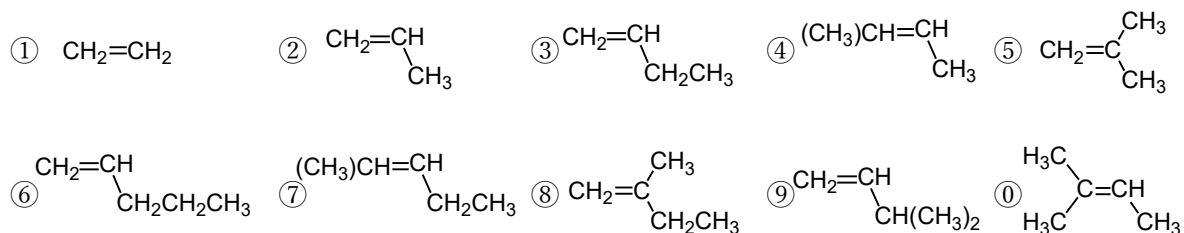
問ク **Q13** にあてはまる構造式として最も適切なものを、次の①～⑩の中から一つ選びなさい。

- ① $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ② $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ③ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ ④ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑤ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- ⑥ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ ⑦ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ ⑧ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ ⑨ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ ⑩ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{CH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

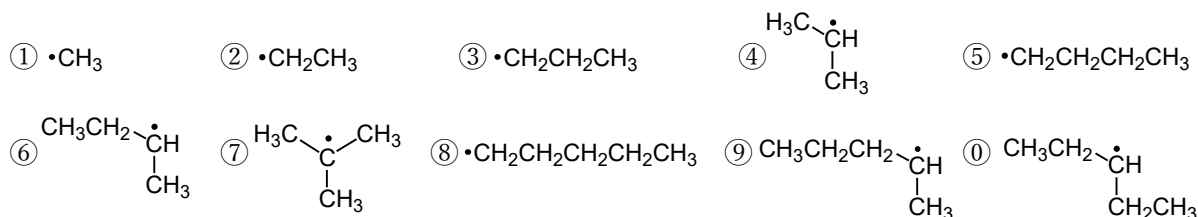
問ケ **Q14** にあてはまる構造式として最も適切なものを、次の①～⑩の中から一つ選びなさい。

- ① $\cdot\text{CH}_3$ ② $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ③ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ④ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑤ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ⑥ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- ⑦ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑧ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ⑨ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ⑩ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

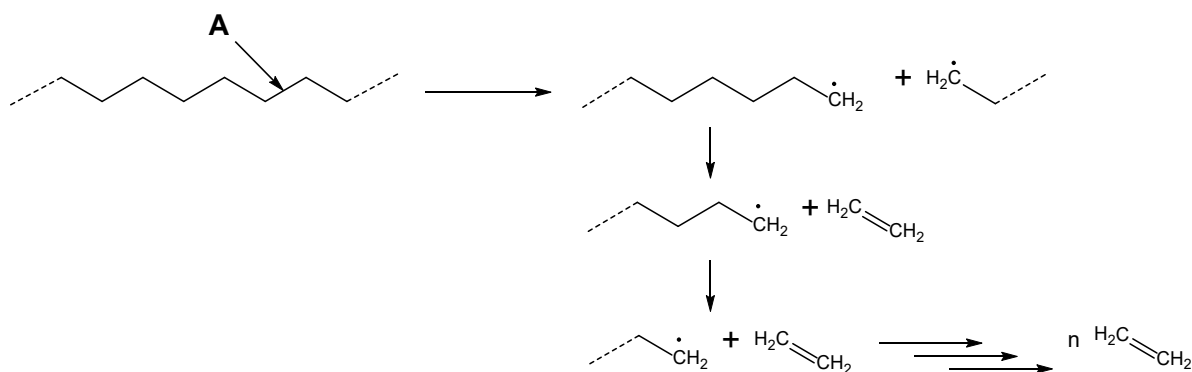
問コ **Q15** にあてはまる構造式として最も適切なものを、次の①～⑩の中から一つ選びなさい。



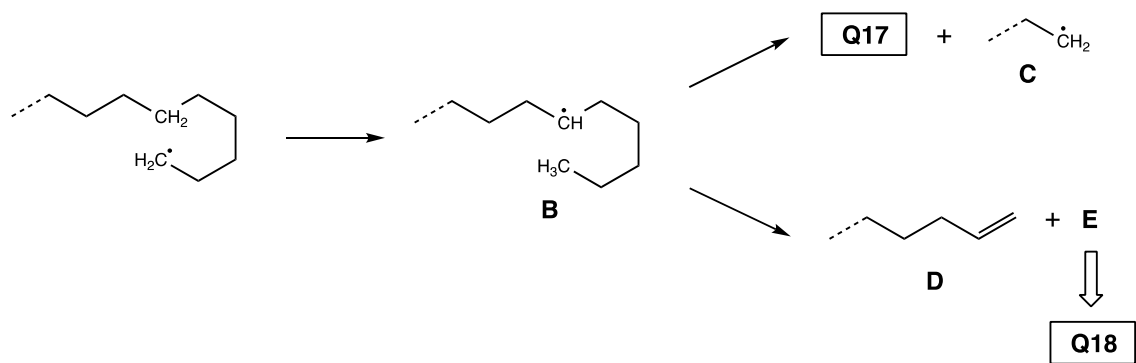
問サ **Q16** にあてはまる構造式として最も適切なものを、次の①～⑩の中から一つ選びなさい。



次に、ポリエチレンを熱分解した際に進行する反応について考えてみよう。下図の **A** の部分でポリエチレンの C-C 結合が開裂すると、生成するラジカル種を中間体として、エチレンの生成と炭素鎖が2つ短くなったラジカル種の生成を繰り返しながら、ポリエチレンの解重合が進行する可以考虑することができる。



しかしながら、ポリエチレンの解重合反応の中間体であるラジカル種が、同じ分子内の水素原子と結合することによって、不対電子の存在する炭素原子の位置が炭素鎖の末端から内部に移動することもある。例えば、次ページに示す位置で不対電子の移動が進行すると、生成するラジカル種 **B** を新たな中間体として、エチレン以外の解重合生成物を与える反応経路が可能になる。その一つの反応経路では、炭素がさらに短いラジカル種 **C** を生成するとともに $\text{C}=\text{C}$ 結合を有する解重合生成物として **Q17** を与える。もう一つの反応経路では、 $\text{C}=\text{C}$ 結合を有する炭素鎖 **D** とともにラジカル種である **E** が生成し、ラジカル種 **E** はさらに他の分子の水素原子と結合して解重合生成物 **Q18** を与える。



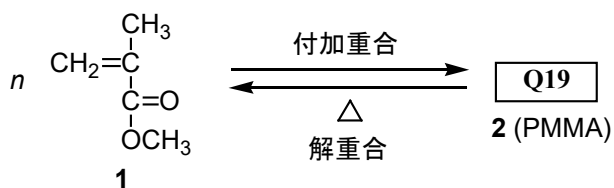
問シ **Q17** および **Q18** にあてはまる構造式として最も適切なものを、次の①～⑨の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

- ① CH_3CH_3 ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 ⑤ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ⑥ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ⑦ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ⑧ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 ⑨ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ⑩ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

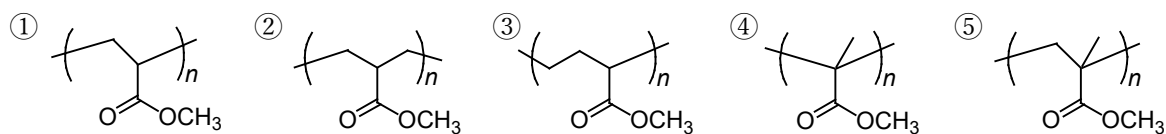
[C]

最後に、実際に合成高分子化合物を単量体に戻すケミカルリサイクルの最近の取り組みについて見てみよう。

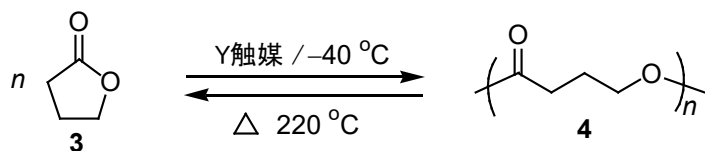
メタクリル酸メチル(**1**)を付加重合して得られるポリメタクリル酸メチル(**2**)は PMMA と呼ばれ、透明アクリル板の材料として広く用いられている。この PMMA は、150~300 °C に加熱すると解重合が進行し、単量体の **1** が再生する。



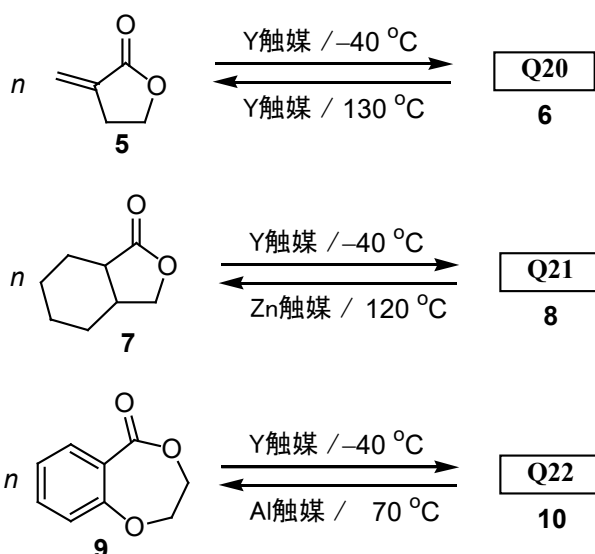
問ス **Q19** にあてはまる化学構造式として最も適切なものを、次の①～⑤の中から一つ選びなさい。



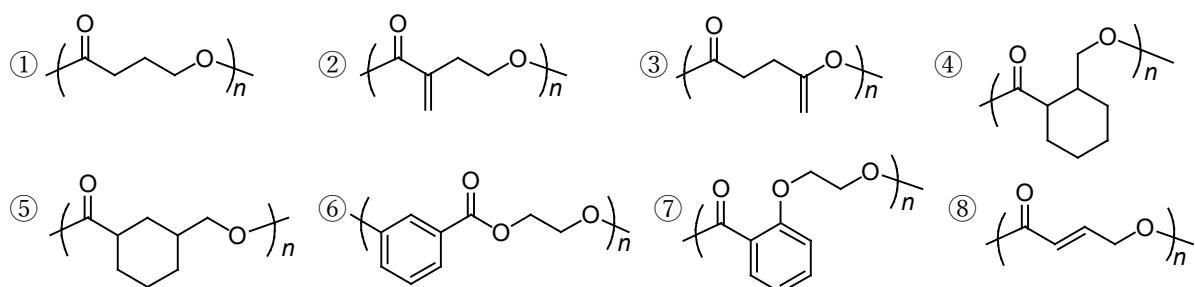
環状化合物である γ -ブチロラクトン(**3**)は、低温条件下でイットリウム(Y)触媒を作用させると開環重合が進行し、ポリエステル**4**が得られる。また、このポリエステルを加熱すると解重合し、原料の単量体の**3**が回収される。



化合物**3**の類似環状化合物である**5**、**7**、**9**もY触媒を用いた開環重合によりそれぞれポリエステル**6**、**8**、**10**を与え、加熱による解重合により原料である単量体に戻すことができる。



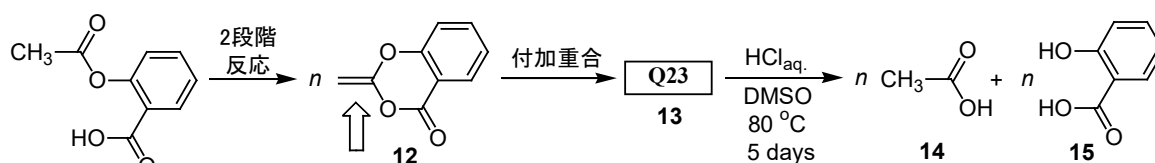
問セ Q20～Q22 にあてはまる化学構造式として最も適切なものを、次の①～⑧の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。



しかし、解重合により単量体を再生できる高分子化合物の種類は少ない。また、市販のプラスチック製品を構成する合成高分子化合物は、化学的に分解されにくいものが多い。例えば、エステルは酸性や塩基性条件下で原料のカルボン酸とアルコールに加水分解されることが知られているが、PET（ポリエチレンテレフタレート）のようなポリエステルを加水分解するには強酸や強

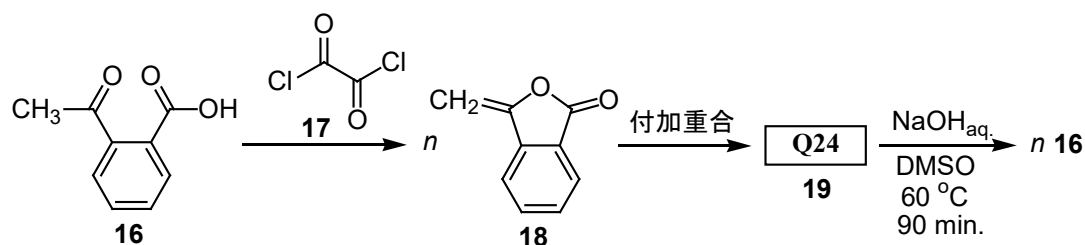
塩基を反応させたり、超臨界水を用いるなど過酷な反応条件が必要となる。そのため、高分子化合物の化学構造にあらかじめ工夫をしておき、化学的に簡便な処理により、これを利用価値のある低分子化合物へ変換する研究が行われている。

アセチルサリチル酸(**11**)は2段階の反応を経て環状化合物 **12** に変換することができる。この化合物 **12** の付加重合を行うと、開環することなく C=C 結合の部位 (矢印で示した部分) のみが付加反応を繰り返すことで高分子化合物(**13**)が生成する。また、生成した高分子化合物 **13** は O-C-O からなるアセタール結合を有するため、塩酸水溶液を作用させると酢酸(**14**)とサリチル酸(**15**)に分解される。

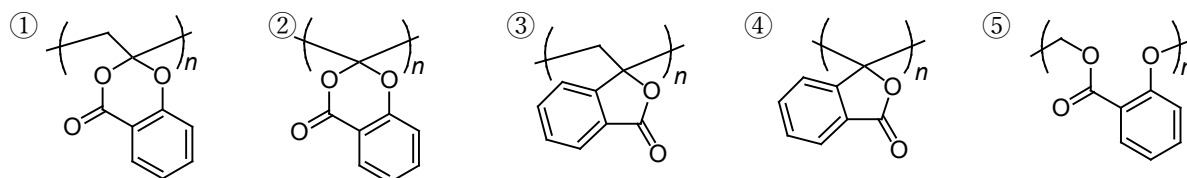


(※DMSO = ジメチルスルホキシド)

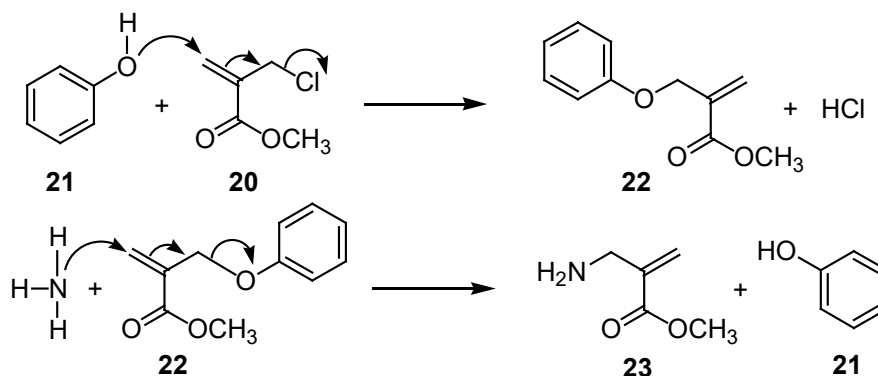
また、次に示す化合物 **16** を化合物 **17** と反応させると C=C 結合を持つ **18** が得られ、これを付加重合すると高分子化合物 **19** が得られる。**19** は塩基性条件下で速やかに分解され、原料の単量体である **16** が再生する。



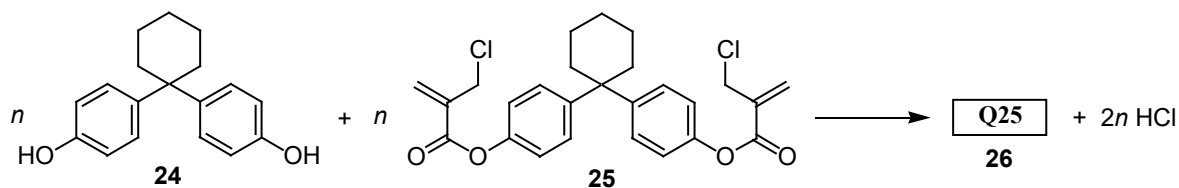
問ソ **Q23** と **Q24** にあてはまる化学構造式として最も適切なものを、次の①～⑤の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。



一方、メタクリル酸メチルとよく似た化合物である **20** は、C=C に結合したメチル基の一つの水素原子が塩素原子に置換されており、少し異なる付加反応が起きる（下図参照）。例えば、化合物 **20** にフェノール(**21**)が付加すると C=C 結合の位置が移動し、HCl が脱離して化合物 **22** が生成するように反応が進行する。また、化合物 **22** は **20** とよく似た分子構造をしており、アンモニアが付加するとフェノールが脱離して **23** になる。



前者と同様のフェノールの付加反応を利用すると、二官能性の化合物 **24** と化合物 **25** からポリエステル **26** を合成することができる。



問タ **Q25** にあてはまる化学構造式として最も適切なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。

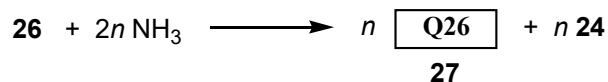
- ①

②

③

④

さらに、このポリエステル **26** をアンモニア水中に漬すと速やかにアンモニアの付加反応が進行し、低分子化合物 **27** と原料である **24** に分解される。



また、化合物 **27** を加水分解すれば化合物 **24** が生成することから、高い効率で原料を回収できることが見込まれる。そして化合物 **24** から化合物 **25** を合成することができる。このように高分子化合物の巧みな分子設計によってケミカルリサイクルが可能な新たなプラスチック材料の開発が期待されている。

問チ Q26 にあてはまる化学構造式として最も適切なものを、次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

