

化学グランプリ 2023 一次選考 解答と解説

<解答>

問題1		正答		問題2		正答		問題3		正答		問題4		正答				
問ア	Q1	2	完答	問ア	Q1	4	完答	問ア	Q1	2	完答	問ア	Q1	1				
	Q2	1			Q2	2			Q2	3			Q2	2				
	Q3	2		問イ	Q3	1			Q3	5			Q3	1				
	Q4	2		問ウ	Q4	2		Q4	4	Q4			3					
	Q5	2		問エ	Q5	1		Q5	2	問イ		Q5	4					
	Q6	1		問オ	Q6	7		Q6	3	Q6		5						
	Q7	2			Q7	6		Q7	6	Q7		4						
問イ	Q8	1	完答	Q8	7	完答	問ウ	Q8	4	完答	問ウ	Q8	2					
	Q9	5		問カ	Q9		3	問エ	Q9		3	問ウ	Q9	3				
	Q10	3		問キ	Q10		0	完答	問オ		Q10	5	完答	問エ	Q10	1		
問ウ	Q11	4	Q11		1	Q11	5		問キ	Q11	5	完答		問イ	Q11	1		
	Q12	9	Q12		5	Q12	2			Q12	2			Q12	6			
	Q13	4	Q13		3	Q13	2			Q13	2			問才	Q13	3		
問エ	Q14	7	完答		Q14	1	完答		問ク	Q14	3	完答		問才	Q14	6		
	Q15	5			Q15	5				Q15	0				Q15	6		
問オ	Q16	5	完答		Q16	3	完答			問ク	Q16			1	完答	問力	Q16	6
	Q17	2		Q17	0	Q17		1			Q17		3					
問カ	Q18	1	完答	問ク	Q18	4	完答	問ク		Q18	1		完答	問キ	Q18	5		
	Q19	1		問ケ	Q19	4				Q19	1				Q19	1	Q19	1
問キ	Q20	3	完答	Q20	6	完答	問ケ	Q20		4	完答		問ク	Q20	5			
	Q21	8		問コ	Q21			1	問サ	Q21		2		問ク	Q21	5		
問ク	Q22	0	完答	Q22	4	完答	問サ	Q22	2	完答	問ク	Q22	1					
	Q23	1		問サ	Q23			2	Q23			4	Q23	2				
問ケ	Q24	2	完答	問シ	Q24	6	完答	問サ	Q24	5	完答	問ク	Q24	1				
	Q25	2		問ス	Q25	※全員正答			完答	問シ			Q25	1	完答	問ケ	Q25	8
	Q26	4			Q26	※全員正答							Q26	1			Q26	4
Q27	0	Q27	※全員正答		Q27	2	Q27	2			Q27	2						
Q28	0	Q28	※全員正答		Q28	3	Q28	3		Q28	3							
問コ	Q29	4	完答	問セ	Q29	2	完答	問シ	Q29	1	完答	問ケ	Q29	5				
	Q30	4		Q30	3	Q30			0	Q30			0	Q30	8			
問シ	Q31	0	完答	問ソ	Q31	5	完答	問シ	Q31	3	完答	問ケ	Q31	2				
	Q32	2		問タ	Q32	6			Q32	2			Q32	2	Q32	2		
	Q33	6		※Q25~28は配布した電卓では計算できないため全員正答としました。	問ス	Q25			※全員正答	Q33			6	Q33	6	Q33	6	
	Q34	0				Q26			※全員正答	Q34			1	Q34	1	Q34	1	
	Q35	2				Q27			※全員正答	Q35			8	Q35	8	Q35	8	
	Q36	0				Q28			※全員正答	Q36			6	Q36	6	Q36	6	
	Q37	5		問セ	問ス	Q29			2	Q37			5	Q37	5	Q37	5	
	Q38	0				Q30			3	Q38			7	Q38	7	Q38	7	
	Q39	1		問ソ	問ス	Q31			5	Q39			8	Q39	8	Q39	8	
	Q40	4				問タ			Q32	6			問セ	Q40	5	問セ	Q40	5
	Q41	1		問セ	問ス	問タ			Q32	6			問ソ	Q41	3	完答	問タ	Q41
Q42	4	問ソ	Q42				0	問ソ			Q42	0						
問ス	Q43	2	完答	問タ	Q32	6	問タ	Q43	1	完答	問タ	Q43	1					
	Q44	2						Q44	1			Q44	1					
問セ	Q44	2	完答	問タ	Q32	6	問タ	Q45	1	完答	問タ	Q45	1					
								Q45	1			Q46	0	Q46	0			
問セ	Q44	2	完答	問タ	Q32	6	問タ	Q47	1	完答	問タ	Q47	1					
								Q46	0			Q48	0	Q48	0			
								Q47	1			Q49	0	Q49	0			
								Q48	0									
								Q49	0									

<解説>

1

- 問ア **Q1** : ② **Q2** : ① **Q3** : ②
Q4 : ② **Q5** : ② **Q6** : ① **Q7** : ②
問イ **Q8** : ① **Q9** : ⑤ **Q10** : ③

$$\frac{0.80 \times 180}{9.65 \times 10^4} = 1.49 \times 10^{-3}$$

- 問ウ **Q11** : ④ **Q12** : ⑨ **Q13** : ④

$$\frac{1.49 \times 10^{-3}}{2} \times \frac{1}{1.5} \times 0.98 = 0.486 \times 10^{-3} \doteq 4.9 \times 10^{-4}$$

- 問エ **Q14** : ⑦

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.6}{58.5} \times \frac{1}{1.5} = 1.82 \times 10^{-2} \quad [\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.82 \times 10^{-2}} = 5.49 \times 10^{-13}$$

- 問オ **Q15** : ⑤ **Q16** : ⑤

$$\frac{1.6}{58.5} \times 9.65 \times 10^4 = 180 \times x \quad x = 14.66 \text{ A} \quad \frac{80}{14.66} = 5.457 \doteq 5.5$$

- 問カ **Q17** : ② **Q18** : ① **Q19** : ①

- 問キ **Q20** : ③

- 問ク **Q21** : ⑧ **Q22** : ⑩

$\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ より、硫黄の酸化数は+4 から+6 へ変化する。

- 問ケ **Q23** : ① **Q24** : ② **Q25** : ②

- a ①正しい。無極性分子ではファンデルワールス力は分子量が大きいほど大きくなる。
b ②誤り。HF は弱酸である。
c ②誤り。水素結合を有する HF は沸点が非常に高い。

- 問コ **Q26** : ④ **Q27** : ① **Q28** : ①



化学反応式より、硫酸鉄(III)の式量は 400。

問サ **Q29** : ④

1 Lあたり 0.100 g のヨウ化物イオンを含む地下水 1.27 m³中のヨウ化物イオンは 127 g で、これは 1.00 mol に相当する。化学反応式 $2\text{CuI} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{I}_2$ より、生成する CuO も 1.00 mol であり、その質量は 80.0 g である。

問シ **Q30** : ④ **Q31** : ① **Q32** : ②
Q33 : ⑥ **Q34** : ① **Q35** : ②
Q36 : ① **Q37** : ⑤ **Q38** : ①
Q39 : ① **Q40** : ④ **Q41** : ①

$[\text{I}_2(\text{aq})] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ より

$$K_2 = \frac{[\text{I}_3^-(\text{aq})]}{10^{-3} \times [\text{I}^-(\text{aq})]} = 1.5 \times 10^3 \quad \text{なので、}$$

$$[\text{I}_3^-(\text{aq})] = 1.5 [\text{I}^-(\text{aq})] \quad \dots\dots ①$$

$$[\text{K}^+] = [\text{I}^-(\text{aq})] + [\text{I}_3^-(\text{aq})] = 0.10 \quad \dots\dots ②$$

であることから、①、②より $2.5 [\text{I}^-(\text{aq})] = 0.10$

よって、 $[\text{I}^-(\text{aq})] = 4.0 \times 10^{-2}$ 、 $[\text{I}_3^-(\text{aq})] = 6.0 \times 10^{-2}$

続いて、ヨウ素原子の物質収支より、

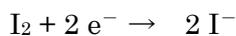
$$3 [\text{I}_3^-(\text{aq})] + [\text{I}^-(\text{aq})] + 2 [\text{I}_2(\text{aq})] + 2x = 0.50$$

$$2 [\text{I}_2(\text{aq})] = 2.0 \times 10^{-3} \quad \text{なので、この項を無視して}$$

$$22 \times 10^{-2} + 2x = 0.50 \quad \text{より、} x = 0.14 = 1.4 \times 10^{-1}$$

問ス **Q42** : ④

問セ **Q43** : ② **Q44** : ②



化合物 A の 0.250 g 中の I₂ の物質量は

$$10 \times 2.00 \times 10^{-2} \times \frac{7.22}{1000} \times \frac{1}{2} = 7.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

化合物 A の式量は $201 + 254 n$ なので

$$\frac{0.250}{201 + 254 n} \times n = 7.22 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{が成立し、}$$

A の物質質量 I₂ の物質質量

$$n = 7.22 \times 4 \times 10^{-4} \times (201 + 254 n) = 0.5805 + 0.7336 n \quad \text{なので}$$

$$0.2664 n = 0.5805 \quad \text{から} \quad n = 2.179 \div 2.2$$

2

高分子鎖の統計と呼ばれる分野からの出題である。問題文にあるようにシュタウディンガー(H. Staudinger, 1881-1965)によって提唱された高分子の概念は、苦難の道を得て受け入れられた。その後、本問で主題として扱った高分子鎖の統計はフローリー(P. J. Flory, 1910-1985)によって確立されたものである。こうした高分子鎖の統計や高分子溶液の熱力学を確立した功績によりフローリーは1974年にノーベル化学賞を受賞している。現在、データサイエンスの一種であるマテリアルインフォマティクスという分野が注目を集めており、その主要分野として高分子のシミュレーションが挙げられる。問題文にもあるように高分子鎖は一つに決まった形態をもたないため、その取り扱いには統計的に行われる必要があり、数式で取り扱うには限界がある。そこで、シミュレーションが発達しており、多くの研究者が高分子の振る舞いをコンピュータを用いて予想する研究を活発に展開している。国産の高分子シミュレーションプラットフォームも実現しており、日本が世界をリードしている分野でもある。本問題はそうした高分子シミュレーションにもつながる高分子鎖の統計の最も基礎的な部分を扱ったものである。

問イ 高分子の概念の確立に際し、天然ゴムとセルロースの構造の解明が重要な焦点となった。天然ゴムはイソプレンからできていることは知っていて欲しい。

問エ イソプレンの2分子が結合した環状分子ということなので、炭素数を考えただけで答えは2つに絞られる。あとはイソプレンの分子構造を考えれば結論は得られるであろう。当時はコロイド化学が非常に発展しており、「副原子価」によって結びつけられた低分子のコロイドが高分子からなる材料の特殊性を生み出していると信じられていた。

問オ 高分子は各ボンドも様々な方向を向いているし、末端間ベクトルも様々な方向を向いている。それを統計平均することを考えれば、ベクトルの平均が $\mathbf{0}$ となることは理解できるであろう。**Q7**は $\langle \vec{r}_n \rangle \cdot \langle \vec{r}_n \rangle$ と $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle$ で迷うかもしれない。両者は明確な違いがある。前者はボンドベクトルの平均を二乗したものなので、 $\mathbf{0}$ となる。後者はボンドベクトルの二乗の平均なので、 r^2 となる(ボンドベクトルの大きさは r に固定されている)。**Q8**もある位置のボンドの向きと別の位置のボンドの向きには関係がないとあるので、その平均は $\mathbf{0}$ になる。

問カ $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nr^2$ となるので、その平方根である末端間距離は $N^{1/2}$ に比例する。このように末端間距離が $N^{1/2}$ に比例するのが理想鎖の特徴である。

ここで理想鎖の特徴を示す自由連結鎖についてももう少し深く考えてみよう。少し強引な例えではあるが、**図1**のような1次元で自由連結鎖を考えてみる。これは酔歩モデルと呼ばれるものである。

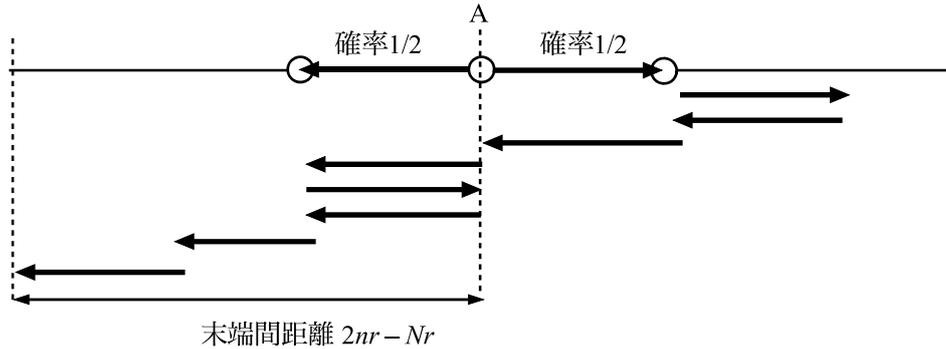


図1 自由連結鎖の酔歩モデル

ある点 A に高分子の端があるとして、そこから高分子鎖をたどっていこう。自由連結鎖だとすれば、次のボンドは右向きとなる確率と左向きとなる確率は等しい。右向きに置かれる確率は $1/2$ 、左向きに置かれる確率も $1/2$ である。 N 個のボンドからなる高分子で右向きのボンドの数を n 、左向きのボンドの数を $N-n$ とすると、末端間距離は $nr - (N-n)r = 2nr - Nr$ となるが（右向きを正として）、その状態が実現する確率 $P(n)$ は

$$P(n) = {}_N C_n \left(\frac{1}{2}\right)^n \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n}$$

となる。 ${}_N C_n$ は N 個の中から n 個を選び出す組み合わせで、確率 $P(n)$ は二項分布と呼ばれる分布で表される。この二項分布は N が非常に大きい場合には次のような分布で表されることが知られている（数学の腕に自信がある人は証明に挑戦してもらいたい）。

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\sigma^2}}$$

ただし、 $\bar{n} = N/2$ 、 $\sigma^2 = N/4$ である。この分布は正規分布、あるいはガウス分布（Gauss 分布）と呼ばれる。このように理想鎖の特徴をもつ自由連結鎖や、この後に出てくる自由回転鎖、束縛回転鎖も含めて、その末端間距離の分布はガウス分布で表されることから、ガウス鎖（Gauss 鎖）と呼ばれる。

問キ 理想鎖では $\sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle} = N^{1/2}r$ なのでこれに代入すれば良い。一方、伸びきり鎖はすべてのボンドベクトルが同じ方向を向いているということなので、 $\sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle} = Nr$ となる。伸びきり鎖は理想鎖と比べて当然かなり長く伸びることとなる。

問ク ①～③は重合時に決定され、分子回転によって相互に変換することができないコンフィグレーションである。④だけは分子回転によって常時相互に変換されているコンフォメーションである。

問ケ 図2に示すように内積 $\vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+1}$ は、 \vec{r}_n と \vec{r}_{n+1} の \vec{r}_n 方向への射影ベクトルとの大きさの積と考えることができる。同様に考えると $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+2} \rangle$ は、 \vec{r}_{n+2} の \vec{r}_{n+1} 方向への射影ベクトルを

考え、それをさらに \vec{r}_n 方向へと射影したベクトルとの大きさの積であるので $r^2 \cos^2 \theta$ である。同様の考え方で、さらに進めれば $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+l} \rangle$ は $r^2 \cos^l \theta$ である。

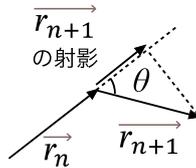


図2 ベクトルの内積についての考え方

問コ かなり煩雑な計算であるが、以下のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}^2 \rangle &= \sum_{n=1}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle + \sum_{n=1}^N \sum_{\substack{m=1 \\ (m \neq n)}}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = Nr^2 + 2 \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-n} \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+l} \rangle = Nr^2 + 2r^2 \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-n} \cos^l \theta \\ \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-n} \cos^l \theta &= \sum_{n=1}^{N-1} \frac{\cos \theta (1 - \cos^{N-n} \theta)}{1 - \cos \theta} = \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \sum_{n=1}^{N-1} (1 - \cos^{N-n} \theta) \\ &= \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left\{ (N-1) - \cos^N \theta \sum_{n=1}^{N-1} \cos^{-n} \theta \right\} = \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left\{ (N-1) - \cos^N \theta \frac{\cos^{-1} \theta (1 - \cos^{-N+1} \theta)}{1 - \cos^{-1} \theta} \right\} \\ &= \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left\{ (N-1) + \frac{\cos^N \theta - \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right\} = \frac{N \cos \theta - \cos \theta - N \cos^2 \theta + \cos^2 \theta + \cos^{N+1} \theta - \cos^2 \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \\ &= \frac{N \cos \theta - \cos \theta - N \cos^2 \theta + \cos^{N+1} \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \\ \langle \vec{R}^2 \rangle &= Nr^2 + 2r^2 \frac{N \cos \theta - \cos \theta - N \cos^2 \theta + \cos^{N+1} \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \\ &= r^2 \left\{ \frac{N - 2N \cos \theta + N \cos^2 \theta + 2N \cos \theta - 2 \cos \theta - 2N \cos^2 \theta + 2 \cos^{N+1} \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right\} \\ &= r^2 \left\{ \frac{N - N \cos^2 \theta - 2 \cos \theta + 2 \cos^{N+1} \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right\} \\ &= Nr^2 \left\{ \frac{1 - \cos^2 \theta}{(1 - \cos \theta)^2} - \frac{2 \cos \theta - 2 \cos^{N+1} \theta}{N(1 - \cos \theta)^2} \right\} = Nr^2 \left\{ \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} - \frac{2 \cos \theta}{N} \frac{1 - \cos^N \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right\} \end{aligned}$$

問サ T の状態をとっている結合の数に対する、G および G' の状態をとっている結合の数の比を、ともに σ ($0 < \sigma < 1$) とするので、T の結合数 + G の結合数 + G' の結合数を $1 + \sigma + \sigma = 1 + 2\sigma$ に比例すると考えると、T の状態をとる確率は $1 / (1 + 2\sigma)$ である。

一方、 $\cos \phi$ の平均値 $\langle \cos \phi \rangle$ は

$$\langle \cos \phi \rangle = \frac{\cos 0^\circ \times 1 + \cos 120^\circ \times \sigma + \cos 240^\circ \times \sigma}{1 + 2\sigma}$$

となるので、 $(1 - \sigma) / (1 + 2\sigma)$ と計算される。

問シ 固定されている角度が多ければ多いほど、広がりは大きくなるはずなので、

束縛回転鎖 > 自由回転鎖 > 自由連結鎖
の順となる。

問ス $\langle \bar{R}^2 \rangle = C \times N r^2$ の関係があるので、 $\sqrt{\langle \bar{R}^2 \rangle} = C^{1/2} N^{1/2} r$ を用いて計算すればよい。

(ただし、配布した電卓では計算できないため全員正答とした。)

問セ 高分子の形態を決定する要因は高分子ボンド間に働く排除体積効果(斥力)とボンド間の引力である。斥力が強ければ、高分子は膨らむし、引力が強ければ、高分子は縮む。ここではボンド間の引力と書いたが、この引力は単純なファンデルワールス引力に限らない。溶液中の高分子においてボンド間には

1. ボンド間のファンデルワールス力をはじめとする引力

(双極子モーメントを有する高分子、水素結合基を有する高分子、イオン性の高分子等の場合には相応の引力)

2. 高分子—溶媒分子間のファンデルワールス力をはじめとする引力

3. 溶媒分子間のファンデルワールス力をはじめとする引力

が働く。もちろんイオン性の高分子等において排除体積効果以外の斥力も働くこともあるが、複雑になるので、ここでは考えないこととしよう。

ここで、1. が他に比べて強ければ、ボンド間には見かけ上、引力が働く。もし、2. が強ければ、ボンド間には引力が本来働いているのだが、見かけ上はあまり引力が働かない。また、水溶液の場合には、高分子の疎水性により水分子との接触面積を小さくしようとする効果により、見かけ上、ボンド間に引力が働くように見える疎水性相互作用という引力も存在する。

問ソ 伸びきり鎖は高分子鎖がピンと伸びた、剛直ないわば棒状分子形態のことであり、分子内回転の自由度がないため理想鎖とは異なる分子量依存性をもつ。分子量が n 倍になれば、長さも n 倍となり、末端間距離も長さも n 倍となる。ここでは慣性半径は末端間距離に比例するとしているので、 $\langle S^2 \rangle \propto N^2 r^2$ となる(すべてのボンドが同じ方向を向いているのだから)。

問タ コンフォメーションは $\langle S^2 \rangle$ あるいは $\sqrt{\langle S^2 \rangle}$ が N の何乗に比例するかに顕れている。これまで議論してきたように理想鎖では $\sqrt{\langle S^2 \rangle} \propto N^{1/2}$ であるのに対して、排除体積効果が働く実在鎖はこれよりも膨らむ傾向にあり、繰り込み群と呼ばれる方法ではおおよそ $\sqrt{\langle S^2 \rangle} \propto N^{0.6}$ のような関係にあることが計算されているし、実際の実験結果もこれと矛盾はない。実在鎖の指数則は問題分中に記載は無いが、消去法で答えにたどり着くことは可能だろう。伸びきり鎖は $\sqrt{\langle S^2 \rangle} \propto N^1$ である。ここで理想鎖というものについて考えてみよう。気体の世界では、希ガス分子は分子間相互作用が極めて小さいので、理想気体に近い振舞いをする。しかし、高分子では分子間の引力および排除体積効果がともにほぼ働かない高分子というものは存在しない。にもかかわらず、実際に理想鎖のような振舞いが観察されることがある。これは、溶媒と温度を適切に設定することで、ボンド間の引力と排除体積効果がほぼ相殺させることができるためである。この条件であれば、見かけ上、ボンド間には力が働かないため、理想鎖として振る舞い、この状態を Θ 状態と呼ぶ。問題文のグラフもこのような条件の下でポリスチレンの慣性半径を測定した例を(c)に示した。

3

問ア Si-Si 結合距離を x m とすると、

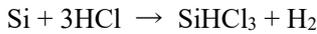
$$x^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^2 \quad \therefore x = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 2.348 \dots \times 10^{-10} \doteq 2.35 \times 10^{-10} \text{ m}$$

問イ $\text{SiO}_2 = 60.1$ 、 $\text{C} = 12.0$ 、反応式 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$

$$\text{ケイ素の単体} : \frac{1.00 \times 0.90}{60.1} \times 28.1 = 0.420 \dots \doteq 0.42 \text{ t}$$

$$\text{コークスの単体} : \frac{60.1}{60.1} \times \frac{1.00 \times 0.90}{60.1} \times 2 \times 12.0 = 0.359 \dots \doteq 0.36 \text{ t}$$

問ウ 反応式の両辺の原子数を考慮すると、



となり、トリクロロシランが生成する。トリクロロシランなどシラン類の多くは常温・常圧で気体なので、蒸留により精製できる。

問エ 純度 99% の化合物 A の純度を 99.999999% にするには、不純物濃度を $1/1000000$ にする必要があるので、

$$\frac{1}{1000000} = \frac{1}{100} \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{100} \left(= \left(\frac{1}{100}\right)^3 \right)$$

より、3 回精製を繰り返せばよい。

問オ ケイ素の単位格子 (図 1) 中には、ケイ素原子が、 $4 + \frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 8$ (個) 含まれているので、図 1 の単位格子の質量に対して、次の式が成り立つ。

$$\frac{M}{N_A} \times 8 = \frac{m}{V} \times a^3 \quad \therefore N_A = \frac{8MV}{ma^3}$$

2019 年 5 月に施行された単位 mol の新定義では、アボガドロ定数を不確かさのない量 $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ として定めることで、単位 mol を定義している。この値は、ケイ素の真球状単結晶を用いた精密測定の実験プロジェクト (産総研も参加) で得られたいくつかの異なる測定値を元に、調整されたものである。ケイ素が選ばれた理由は、入手が容易で高純度かつ格子欠陥の少ない結晶が作成できるためである。実際に使われた球体は ^{28}Si 同位体濃縮度が 99.99% 以上であるものの、アボガドロ定数に要求される 9-10 桁の精度においては他の同位体も無視できないため、微量成分の ^{29}Si と ^{30}Si の濃度を測定した上で、それらを合わせたモル質量が使われた。

参考文献

https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/SI_9th/pdf/6_SI_モル.pdf (閲覧年月日: 2023/05/07)

問カ Si-O-Si 結合角は 180° が最大値である。Si-O-Si 結合角が 180° より小さくなるにつれて、二酸化ケイ素の密度は大きくなる。組成が同じで構造の異なる結晶性物質は多形とよばれ、二酸化ケイ素 (SiO_2) には多くの多形が存在する。

問キ **Q12**～**Q13** : 図2の単位格子の中にケイ素原子が8個、酸素原子が16個 (SiO₂を(分子ではないが)分子と考えると8分子) 含まれている。SiO₂ = 60.1 なので、二酸化ケイ素の密度を ρ とすると、図2の単位格子の質量について、

$$\frac{60.1}{6.02 \times 10^{23}} \times 8 = \rho \times (7.13 \times 10^{-8})^3 \quad \therefore \rho = 2.20 \dots \approx 2.2 \text{ g cm}^{-3}$$

Q14 : 図3の黒い太線をたどると、3個目のケイ素原子で元の位置に戻るなので、ケイ素原子3個分です。らせんが一回りする。

問ク 石英は問題文にも示したように、二酸化ケイ素の多形の一つであり、共有結合の結晶である。ありふれた造岩鉱物であり、結晶が大きく透明なものを水晶とよぶ。Si-O-Si結合がつくるらせんが右巻きのもので左巻きのものであるキラル(chiral)な結晶である。「らせんの巻き方の違いは水晶の外形の違いとして現れ、「左水晶」「右水晶」などといわれる。水晶の産地としては、北アメリカ、ブラジル、日本(山梨県)などが有名である。

石英(水晶)の結晶は中心対称性をもたず、結晶を歪ませると電圧が生じる圧電性を示す。同様の原理で、電圧をかけると結晶に歪みが生じるので、これを利用して、電気によって結晶を振動させ、振動している結晶から一定周波数の電気信号を取り出すことができ、水晶からある特殊な向きで切り出された結晶は、振動周波数の温度変化が極めて小さく、安定した周波数の電気信号を発生する素子に利用される。これが水晶発振器で、クォーツ時計、マイクロプロセッサのクロック発生器、通信機器の送受信周波数制御など、現代の電子機器には欠かせないものとなっており、歴史的に日本が誇れる産業の一つでもある。

参考資料 : https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotech_pr20170217_ieee_w.pdf (閲覧年月日:2023/05/07)

問ケ 酸素はケイ素より電気陰性度が大きいので、相対的に酸素は負に、ケイ素は正に帯電しているとみなせる。白矢印の向きに酸素原子の重心がずれると、元の位置には負電荷が減少するため「+」の電荷が生じ、酸素原子が移動した位置には負電荷が増加するため、「-」の電荷が生じる。

問コ 二酸化ケイ素は、急冷することでアモルファス状態になり、石英ガラスとして利用される。石英ガラスは、紫外線を通す(通常のガラスはほとんどの紫外線を通さない)。また耐熱性や耐薬品性も高いが、割れやすく、加工には(融解させるためには)通常のガラスより高温が必要になる(酸素ガスのほか水素ガスなどの燃焼用ガスが必要になる)。

問サ **Q21** : 屈折率が高い物質から屈折率が低い物質に光がすすむと、光が全反射しやすい。光ファイバーに種々の添加物を加えることで、“内部”の屈折率を高く、“外部”の屈折率は低くしてあり、それぞれ「コア」、「クラッド」とよばれる。光ファイバーの材質は、石英ガラスを中心とする無機物質や透明性の高い有機ポリマーが使用される。

Q22、**Q23** : 二酸化ケイ素にナトリウムなど別の元素を添加することでSi-O-Siの鎖状構造が切断されるため、軟化点(軟化する温度)が下がり、加熱成形しやすくなる。一方、熱膨張率が大きくなるので、加熱により壊れやすくなる。

Q24 : 鉛などの重原子を添加すると、X線などの放射線を吸収しやすくなるため、放射線の遮蔽にも使用される。

Q25～**Q27** : 図4(c)の鎖状イオンでは、ケイ素原子に結合している4個の酸素原子のうち2個が別のケイ素原子と共有されているため、1個のケイ素原子に結合している酸素原子は、 $2 + \frac{1}{2} \times 2 = 3$ (個)となる。Siの酸化数を+4、Oの酸化数を-2とすると、鎖状イオンの組成は $[\text{SiO}_3]^{2-}$ 、一般的には $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ となる。問題文の組成式には酸素原子が6個含まれるので、 $n=2$ で $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ という組成になる。陽イオンは、 Na^+ と Al^{3+} なので、 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ($\text{Na}_1\text{Al}_1\text{Si}_2\text{O}_6$)となる。

Q28～**Q30** : 図4(e)の板状イオン(無限に続く2次元構造なので、図の中央付近に着目する)では、ケイ素原子に結合している4個の酸素原子のうち3個が別のケイ素原子と共有されているため、1個のケイ素原子に結合している酸素原子は、 $1 + \frac{1}{2} \times 3 = \frac{5}{2}$ (個)となり、原子数の比はSi : O = 2 : 5となる。板状イオンの組成は $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 、一般的には $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ となる。問題文の組成式にはケイ素原子が4個含まれるので、 $n=2$ で $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ という組成になり、陽イオンが、 Mg^{2+} とであり、2個の $[\text{OH}]^-$ が含まれることから、 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)となる。

Q31～**Q35** : 図4(f)の環状イオンでは、図4(c)と同様に、ケイ素原子に結合している4個の酸素原子のうち2個が別のケイ素原子と共有されており、環状イオンの組成は $[\text{SiO}_3]^{2-}$ ($[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$)となる。環状イオンにはケイ素原子が6個含まれるので、 $n=6$ で $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ という組成になる。陽イオンは、 Be^{2+} と Al^{3+} なので、 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)となる。

問ス 分子やイオンが結晶性化合物をつくる場合、生成(成長)した結晶の外形には、結晶に含まれる分子やイオンの形状が反映されることがある。

図4(d)のイオンは鎖状であり、このイオンを含む物質は繊維状(鎖状)の形状をとりやすい。そのため、このイオンを含む青石綿(クロシドライト)は毒性が強いとされる。石綿には図4(e)のイオンを含むものもあり、近年では使用が制限～禁止されているが、耐熱性や耐薬品性など優れた特性をもつ材料でもある。

図4(e)のイオンは板状であり、このイオンを含む物質はグラファイトのような層状構造をとりやすく、やわらかく、はがれやすいなど、性質もグラファイトと似ている(電気伝導性は劣る)。

図4(f)のイオンは、6員環の分子性イオンなので、その形状を反映して六角柱状の結晶になりやすく、比較的硬い(モース硬度:7.5～8)。

図4(g)のイオンを含む物質は、天然にはフォージャサイトとして得られる。ゼオライト(沸石)とよばれる物質の一種であり、3次元的な開口構造、つまり空間(空隙)をもつので、空間(空隙)に含まれる水分などを加熱や真空排気によって取り除けば、開口構造の大きさより小さな分子を吸着しやすい。ケイ素原子とアルミニウム原子の結合様式(Si-O-Si結合やSi-O-Al結合の結合角)には様々な種類があるので、多くの種類のゼオライトが合成されている。

ケイ酸イオンを含む物質は、酸性水溶液には溶けにくい(強)塩基性水溶液には溶ける。有機溶媒には、一般に溶けにくい。

問セ 図5の梁状構造(I-beam)は、ファンデルワールス力などの比較的弱い化学結合で結合し

ているため、それを切断する面に沿って結晶が割れやすい（劈開しやすい）。

選択肢の図①～図⑤の、隙間の部分（白い余白の部分）が劈開面になると考えられる。梁状構造（I-beam）の配列を考えると、例えば①の配列の結晶が割れるとき a～d のような方向が予想されるが、劈開面となるのはこれらの中で一番割れやすいものである。a, b, c の方向は互いに異なるので同時に劈開面とはならないが、実線で示した c と d は互いに図の左右または上下に対称なので割れやすさは同じであり、これらが2方向の劈開面となる可能性はある。しかし、劈開面 c と d のなす角度は 82°または 98°となるので、角閃石の劈開の角度に当てはまらない。残りの配列を調べると、対称面を持つ②と⑤には、赤い実線のように等価な2方向の劈開面がありうる。その中で、劈開面のなす角度が約 124°または 56°の2通りになるのは⑤であり、それに対して②は劈開面のなす角度が 136°または 44°である。③と④の配列には、割れやすさが同じで方向の違う劈開面はない。

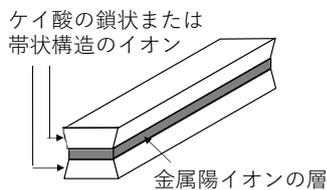
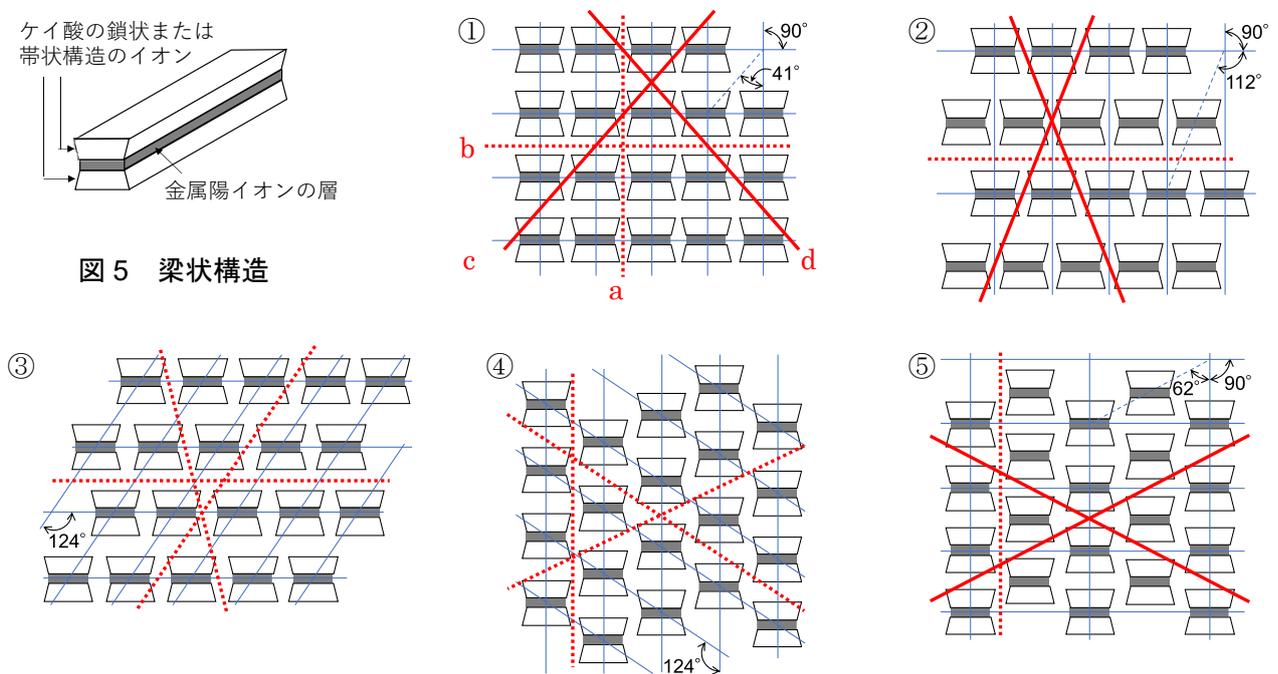


図5 梁状構造



問ソ ケイ素原子の 12.5%がアルミニウム原子に置き換わっているので、原子数の比は Al : Si = 1 : 7 となる。ゼオライトの組成式は、結晶水は無視すると $\text{Na}[\text{AlSi}_7\text{O}_{16}]$ となると考えられる（この組成式の化学式量は 502.7）。ナトリウムイオン2つとカルシウムイオン1つが交換されるので、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 1.0 \text{ L} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のカルシウムイオンをすべて取り除くには、

$$3.0 \times 10^{-3} \times 2 \times 502.7 = 3.01 \dots \approx 3.0 \text{ (g)}$$

のゼオライトが必要である。

問タ 長い分子鎖を形成する Si-O-Si 結合の Si 原子にメチル基 (-CH₃) などの有機基が結合した物質を、シリコン (silicone) もしくはポリシロキサン (polysiloxane) という。慣用的には「シリコン」や「シリコンゴム」と表記されることも多い。

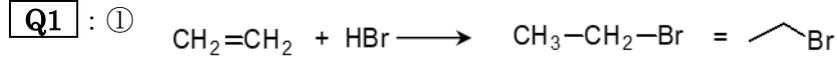
シリコン中の Si-O 結合の結合エネルギーは、有機高分子中の C-C 結合の結合エネルギーよ

り 100 kJ mol^{-1} ほど高いため、シリコーン（シリコンゴム）は炭素系高分子より耐熱性、耐寒性、耐薬品性、耐候性（紫外線耐性）などが高い傾向にある。安定性に優れる一方で、生体内での分解性はほとんどない。

シリコーンの分子量や分子鎖の橋かけ（架橋）度が上昇するにつれて、形状が油状→ゴム状→樹脂状と変化する。油状のものは、不燃性オイルや化粧品などの日用品に利用される。ゴム状のものは医療用（カテーテルなど）やコンタクトレンズに、樹脂状のものは玩具などに使用されている。

4

問ア



Q2 : ②

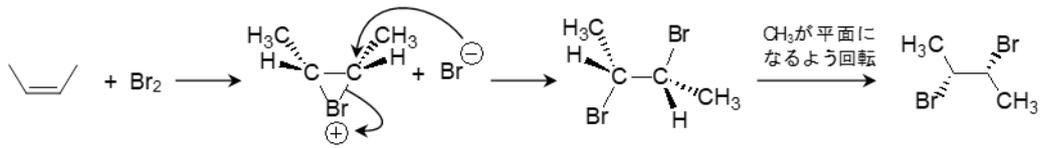
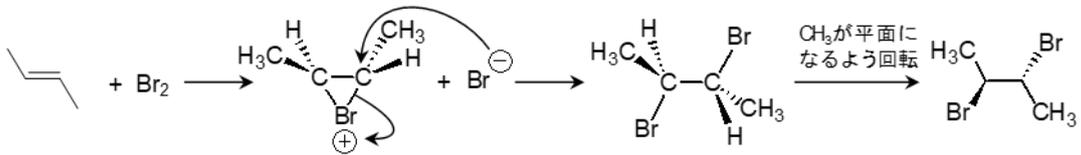
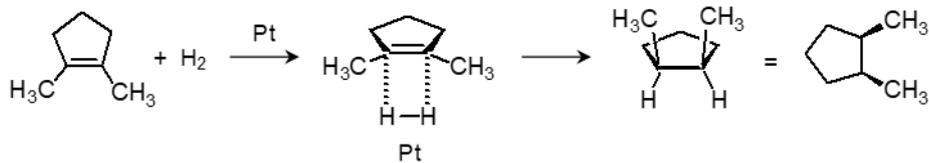


図4のシクロペンテンへBr₂が付加したときの立体構造もヒントになる。

Q3 : ①

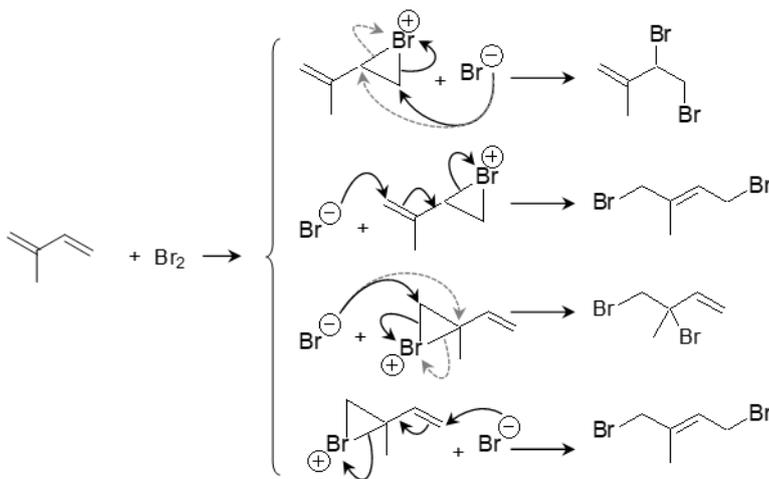


Q4 : ③

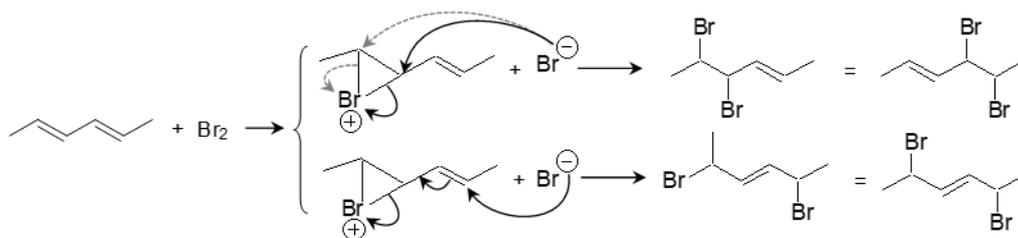


問イ

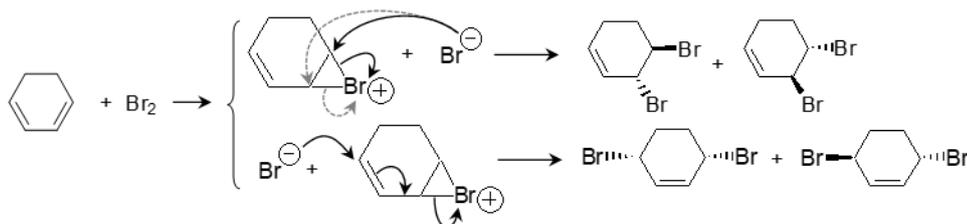
Q5 : ④ 考えられる反応経路と生成物は以下の通り。そのうち選択肢にあるのは④のみ。



Q6 : ⑤ 考えられる反応経路と生成物は以下の通り。そのうち選択肢にあるのは⑤のみ。



Q7 : ④ 考えられる反応経路と生成物は以下の通り。そのうち選択肢にあるのは④のみ。



問ウ 1,3-ブタジエンの基底状態における HOMO と LUMO の分子軌道は図 6 から考える。

Q8 : ② 文中の図 6 より ψ_2 が HOMO

Q9 : ③ 文中の図 6 より ψ_3 が LUMO

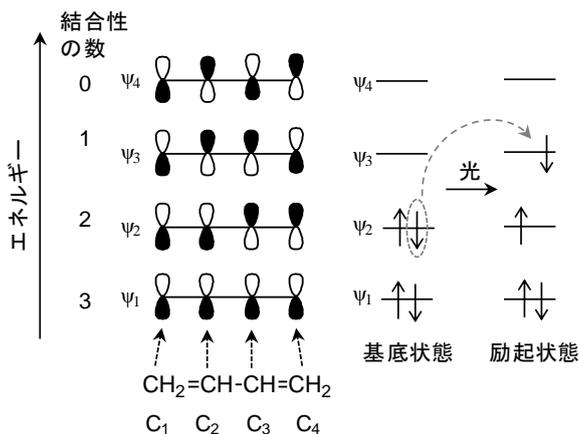
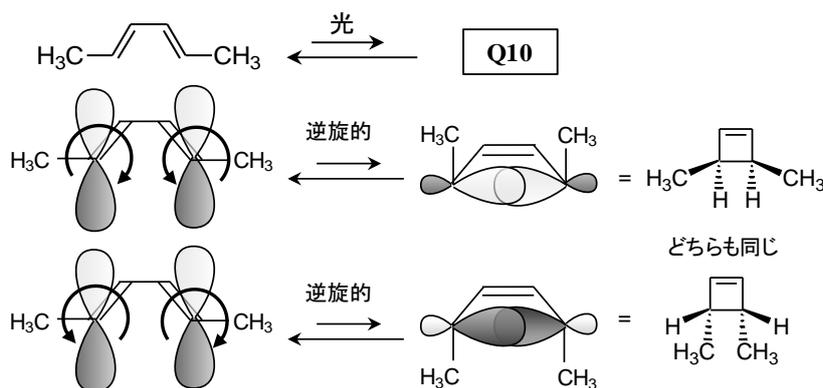


図 6 より抜粋した図

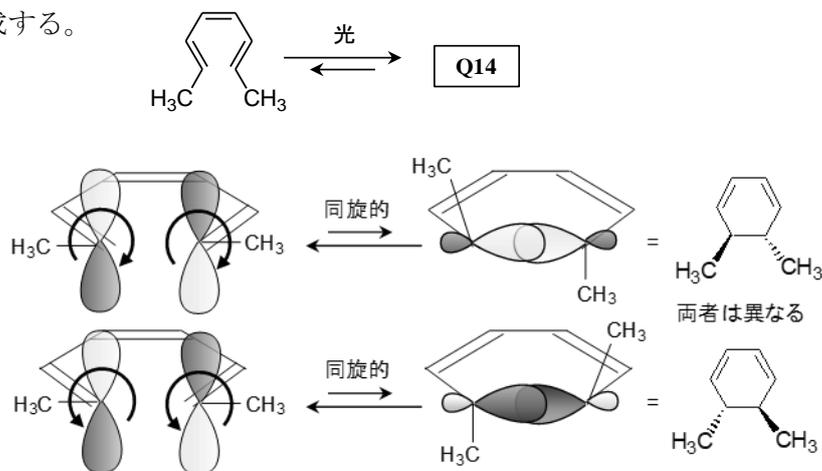
問エ

Q10 : ① 文中の図 6 の ψ_3 に相当する分子軌道で、逆旋的に回転する。回転方法は 2 通りあるが、どちらの場合も(a)のみ生成する。

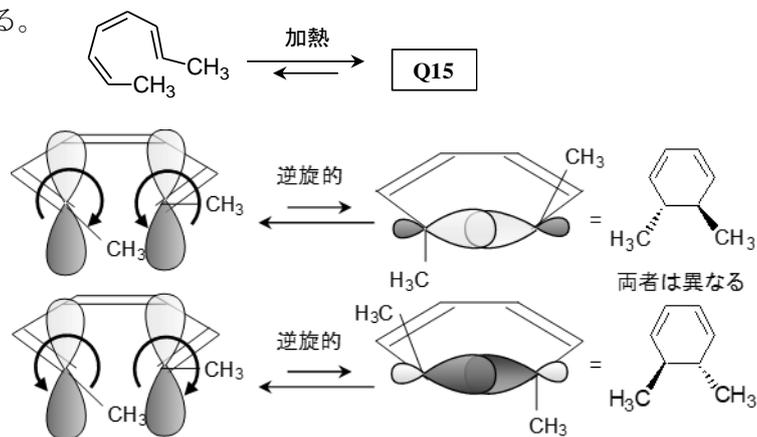


問力

Q14 : ⑥ 図 10 の ψ_4 に相当する分子軌道で、同旋的に回転する。回転方向は 2 通りあるため (b)と(c)の混合物が生成する。



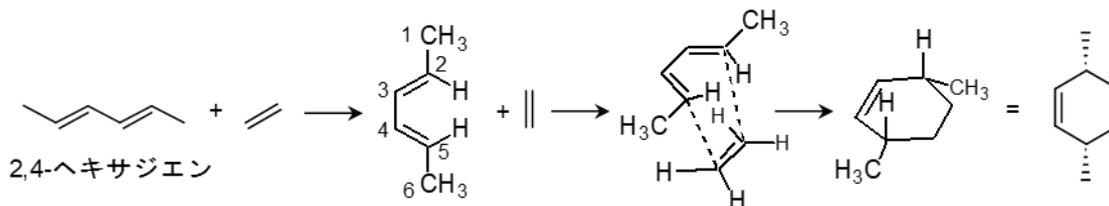
Q15 : ⑥ 図 10 の ψ_3 に相当する分子軌道で、逆旋的に回転する。回転方向は 2 通りあるため (b)と(c)の混合物が生成する。



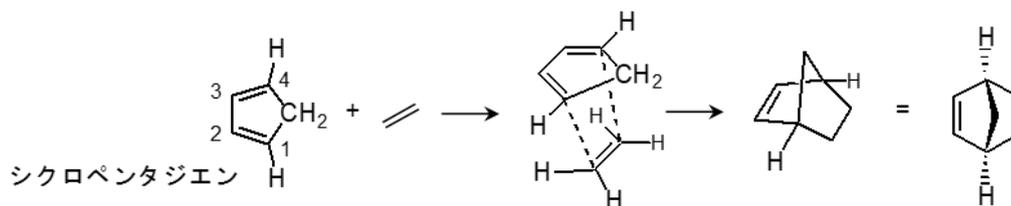
Q10 ~ **Q15** では、共役ジエン（または共役トリエン）の一つの π 結合が切断し、さらに他の π 結合が変化して新しい σ 結合が生じて環が生成している。これをペリ環状反応という。分子軌道の両端の p 軌道が回転して新しい σ 結合が形成された点に驚いた方もいたかもしれない。また、分子軌道の両端の符号は、熱による反応状態と光による励起状態で異なるため、環化するとき p 軌道の回転方向も異なる。そのため、化合物によって異なる生成物が生じることがある。このように共役 π 系の分子軌道が関わる有機化学反応は、シグマトロピー転位や Diels-Alder 反応にも関連し、重要な反応機構として位置づけられている。

問キ

Q16: 答③



2,4-ヘキサジエンの2つのメチル(CH₃)基が反応後にどちらの向きになるのか迷うかもしれない。しかし、実は図13のシクロペンタジエンの例がヒントになっている。シクロペンタジエンのCH₂は2,4-ヘキサジエンの2位と5位のHと同じ位置関係にある。図13を見ると、シクロペンタジエンのCH₂は反応後に画面上方に突き出ている。仮に、シクロペンタジエンとエチレンのDiels-Alder反応が進行したとすると、下図のようになる(理解のため、特定のHを省略せずに描いている)。



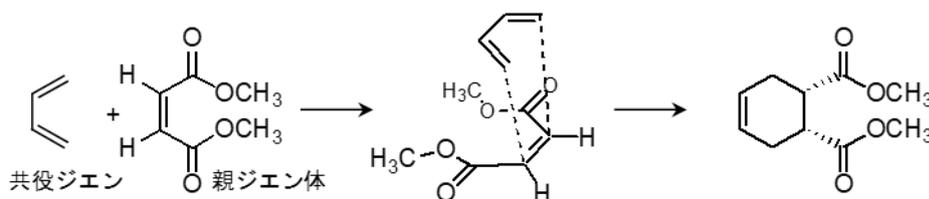
このように、シクロペンタジエンの1位と4位のHが2,4-ヘキサジエンのCH₃と同じ位置関係にあることが分かる。

問ク

Q17: 答⑤

Q18: 答①

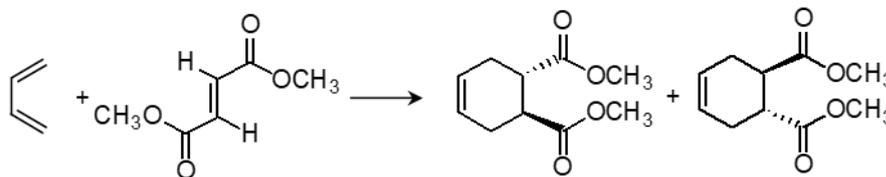
Q19: 答⑤



Q20: 答⑤

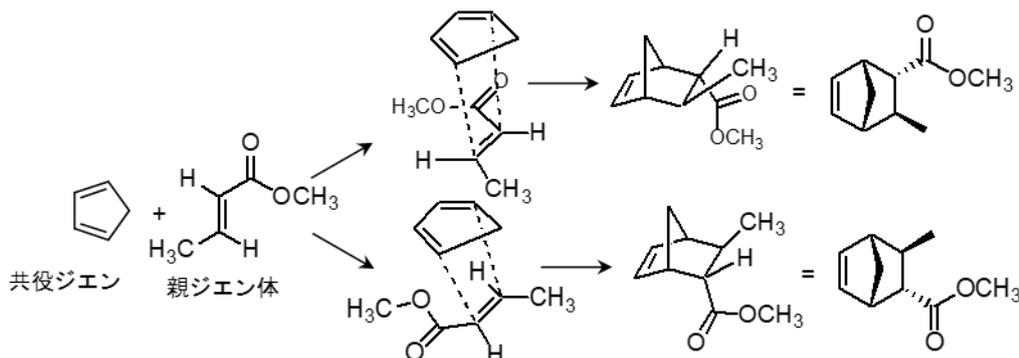
Q21: 答⑤

Q22: 答①

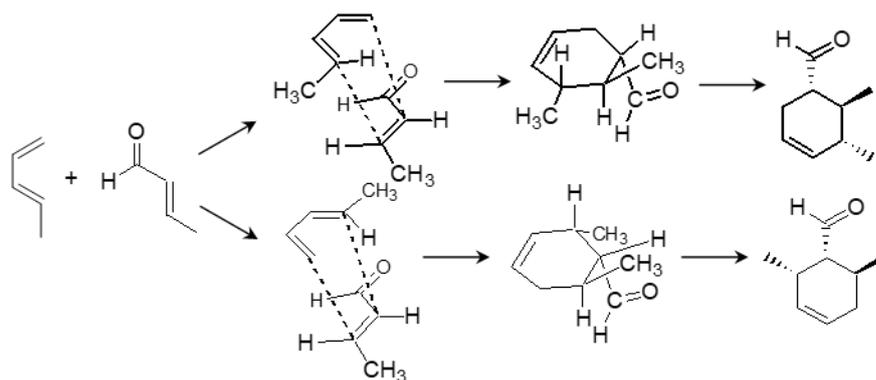


Q23: 答②

Q24: 答①

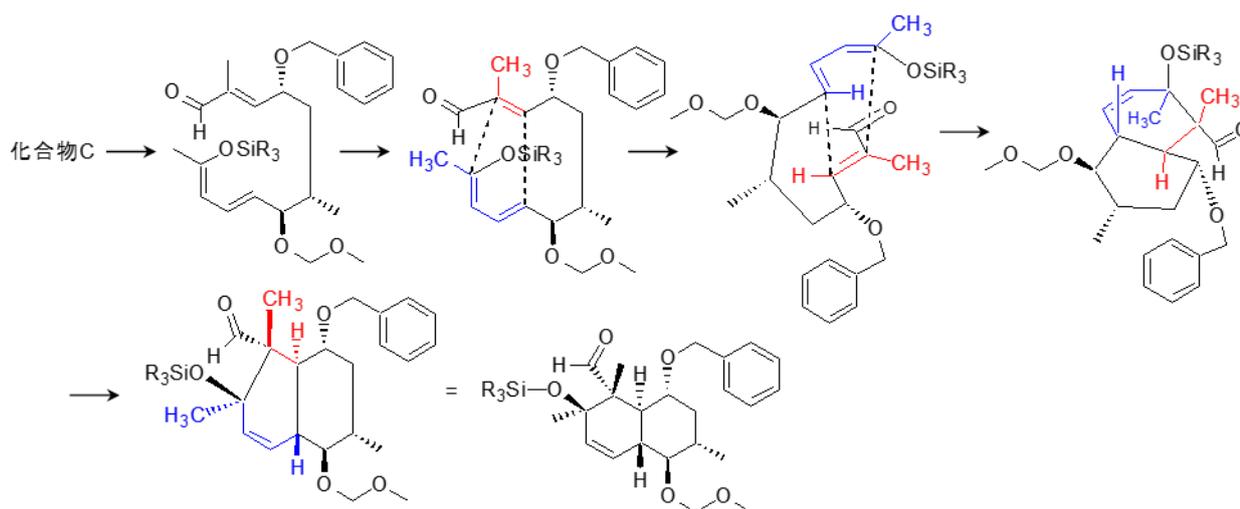


Q25 : 答⑧



エンド体が優先して生成することを仮定すれば上記の 2 種類が得られるが、エキソ体も生成するならばさらに異なる 2 種類の化合物が生成する。ただし、いずれも問々の選択肢にはなく、⑧が正答となる。

問ケ Q26 : 答④ : 以下のような反応過程の立体配置を考える。一見複雑そうに見えるが、Diels-Alder 反応が生じる箇所は Q25 と同じような構造で構成されており、これがヒントになっている。



参考までに Calbistrin A の分子構造式は以下の通り。

