



化学グランプリ 2023

一次選考問題

2023年7月17日（月・祝）

13時30分～16時（150分）

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。携帯電話の電源は切り、かばんの中にしまってください。
3. 問題は表紙を除いて32ページあります。解答用マークシートと計算用紙は各1枚あります。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシートに印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は**1**から**4**まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. マーク欄は各問題ごとにQ1からはじまります。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 解答用マークシート以外は机に残さないよう持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本問題の無断複製・転載を禁じます

[解答例の開示について]

化学グランプリ 2023 一次選考の解答例はアンケートにご回答いただいた方に限り7月17日（月・祝）の17時以降に先行開示します。それ以外の方は9月30日の一般公開までお待ちください。

[アンケートフォーム]

下記 QR コードを読み込んでご回答ください。



<https://forms.gle/E5Am5FGsuBq4Sk9fA>

[試験問題質問フォーム]

試験問題への質問は下記 QR コードのリンク先のフォームにてお知らせください。
ご指摘により7月20日12時まで問題に不備が判明した場合は採点に反映いたします。



<https://forms.gle/Sy513TRZ5n2eLrJc8>

マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使って下さい。

訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消して下さい。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア **Q1** にあてはまる語句を選びなさい。

① 水

② 氷

③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

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

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

問イ **Q2** ~ **Q5** にあてはまる数字を答えなさい。

9.4 × 10⁷ と答える場合：

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

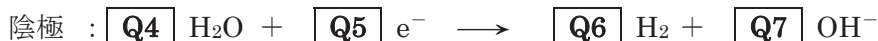
1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問セ）に答えなさい。なお、原子量を $H=1.00$ 、 $C=12.0$ 、 $N=14.0$ 、 $O=16.0$ 、 $Na=23.0$ 、 $S=32.0$ 、 $Cl=35.5$ 、 $Fe=56.0$ 、 $Cu=64.0$ 、 $I=127.0$ とし、必要であれば水のイオン積(25°C) $K_w=1.0\times 10^{-14}\text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、ファラデー定数 $F=9.65\times 10^4\text{ C/mol}$ を使用すること。解答欄： **Q1** ～ **Q44**

【A】 近年、ウイルス対策のために、消毒作用のある水溶液を製造する装置が市販されている。このような装置の多くは、水道水を入れて食塩を溶解させ数分間電流を通じると、塩素が溶解した「衛生水」と称される水溶液と水酸化ナトリウムを含む「洗浄水」と称される水溶液ができるというものである。これは、陽イオン交換膜を用いて直流電流により食塩水の電気分解を行う装置とみなすことができる。

この装置の仕様が、水道水 3.0 L に食塩 3.2 g を溶解させて 3 分間電流を流すというものであるとき、次の問に答えなさい。ただし、装置に供給される電力はすべて電気分解に消費されるものとする。

問ア この装置の各極で起こる反応について、最も適切な整数の係数を入れて反応式を完成させなさい。ただし、係数が 1 になるときは①と答えなさい。



問イ この装置には消費電力は 80 W と表示されている。もしこの装置に 100 V の直流電圧がかかるとすると、流れる電流は 0.80 A になる。この電流で 3 分（180 秒）間電気分解したとき、反応する塩化ナトリウムの物質量を有効数字 2 桁で求めなさい。

$$\text{Q8} . \text{Q9} \times 10^{-\text{Q10}} \text{ mol}$$

問ウ この装置では、電気分解後、衛生水と洗浄水がそれぞれ 1.5 L ずつ生成するとされている。0.80 A で 3 分（180 秒）間の電気分解後、陽極で生成する衛生水（塩素が溶解した水溶液）1.5 L 中の次亜塩素酸 HClO のモル濃度を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、生成した塩素の 98 % が (i) 式のように水と反応し、 HClO に変化するものとする。



$$\text{Q11} . \text{Q12} \times 10^{-\text{Q13}} \text{ mol/L}$$

問エ 電気分解前、この装置の陰極側の水溶液 1.5 L 中に、塩化ナトリウムが 1.6 g 含まれるとする。これがすべて反応した場合、陰極で生成する水溶液の 25°C における pH として最も適切なものを、次の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q14**

① 1 と 2 の間

② 2 と 3 の間

③ 3 と 4 の間

④ 4 と 5 の間

⑤ 10 と 11 の間

⑥ 11 と 12 の間

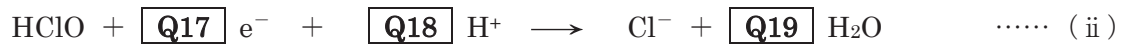
⑦ 12 と 13 の間

⑧ 13 と 14 の間

問オ この装置には交流を直流にする整流器とともに、電圧を下げて電流を大きくする降圧のための装置が組み込まれていたとする。この降圧のための装置を用いて3分(180秒)間で、陽極の塩化ナトリウム 1.6 g をすべて反応させることを考えたとき、必要な電圧を有効数字2桁で求めなさい。ただし、電圧を下げる前と後で、消費電力は80 W のまま変化しないとする。

Q15 . Q16 V

問カ 陽極で生成する塩素が溶解した水溶液を「衛生水」と称するのは、(i)式で生成した次亜塩素酸が強い酸化作用をもつためである。次亜塩素酸の酸化作用を示す(ii)式の空欄に最も適する整数の係数を入れて反応式を完成させなさい。ただし、係数が1になるときは①と答えなさい。



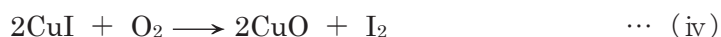
問キ 下線部について、「洗浄水」中の水酸化ナトリウムの役割に関する説明として最も適切なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。 Q20

- ① 水酸化ナトリウムが、セッケンの泡立ちをよくする。
- ② 水酸化ナトリウムが、泥汚れを水に溶けやすくする。
- ③ 水酸化ナトリウムが、油汚れを分解して水に溶けやすくする。
- ④ 水酸化ナトリウムが、還元作用をもつ。

【B】日本において、ヨウ素は天然ガスとともに汲み上げられる地下水から製造される。2013年のヨウ素生産量はチリが20,000トン/年、日本の生産量が9,500トン/年であり、天然資源が乏しいといわれる日本だが、ヨウ素に限っては世界需要の約3分の1を供給している。ヨウ素の用途はX線造影剤、殺菌・防かび剤、偏光フィルム、合成樹脂の原料などと幅広い。

日本におけるヨウ素の工業的製造は、当時比較的容易に入手できた硫酸銅(Ⅱ)と硫酸鉄(Ⅱ)を用いる「銅法」が開発された1934年にさかのぼる。翌1935年には、千葉県夷隅(いすみ)郡において日本で初めて、地下水を原料とするヨウ素の量産化に成功した。現在でも、千葉県は日本有数のヨウ素の生産量を誇る。

銅法では、ヨウ化物イオン(ここではヨウ化ナトリウム)を含む地下水を硫酸銅(Ⅱ)および硫酸鉄(Ⅱ)と反応させてヨウ化銅(Ⅰ)を沈殿させる。そして、沈殿したヨウ化銅(Ⅰ)をろ過、乾燥させた後、熱分解してヨウ素を得る。その過程は以下の化学反応式(iii)、(iv)で表される。式(iii)の無機化合物Xは鉄塩であり、無機化合物Yはナトリウム塩である。ただし、設問の都合上、無機化合物X、Yの化学式は示されていない。



銅法ではヨウ素を得るために銅、鉄の塩が必要であるが、これらのリサイクルには手間がかかる。そこで1960年代に「ブローアウト法」が開発され、現在でも操業が続けられている。

ブローアウト法の概要は以下のとおりである。ヨウ化物イオンを含む地下水に塩素を吹き込んでヨウ素を遊離させる。続いて、温かい空気を吹き込んでヨウ素を少しずつ気化させ、ヨウ素を含む気体を二酸化硫黄の水溶液に吸収させてヨウ化物イオンに還元する。下線部の反応では、硫黄原子の酸化数は $\boxed{\text{Q21}}$ から $\boxed{\text{Q22}}$ へと変化する。続いて、この水溶液に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加えて再度酸化すると、ヨウ素が析出するため、水分を除くことで、純度の高いヨウ素が得られる。

問ク 文中の $\boxed{\text{Q21}}$ 、 $\boxed{\text{Q22}}$ にあてはまる数値として最も適当なものを、次の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

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

問ケ ハロゲンやその水素化物の性質について述べた以下の記述 a～c の正誤を判断し、正しければ①、誤っていれば②と答えなさい。

a ハロゲンの単体の沸点は、 $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$ の順である。 $\boxed{\text{Q23}}$

b ハロゲン化水素の、水中における酸としての強さは、 $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ の順である。

$\boxed{\text{Q24}}$

c ハロゲン化水素の沸点は、 $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ の順である。 $\boxed{\text{Q25}}$

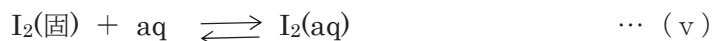
問コ 化合物 X の式量を整数で求めなさい。 $\boxed{\text{Q26}}$ $\boxed{\text{Q27}}$ $\boxed{\text{Q28}}$

問サ 1 L あたり 100 mg のヨウ化物イオンを含む地下水 1.27 m³ を用い、銅法でヨウ素を製造した。このときに副生する酸化銅 (II) は何 g か。最も適当な値を、次の①～⑤の中から一つ選びなさい。ただし、反応は完全に進行したものとする。 Q29

- ① 20.0 g ② 40.0 g ③ 60.0 g ④ 80.0 g ⑤ 160 g

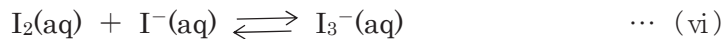
ブローアウト法では、ヨウ化物イオンを含む水に酸化剤を加えることでヨウ素を析出させるが、固体のヨウ素 I₂(固)のほかに、水に溶解しているヨウ素分子 I₂(aq)、ヨウ化物イオン I⁻(aq)、三ヨウ化物イオン I₃⁻(aq)が存在している。そこで、水溶液中のヨウ素の化学平衡について考察してみよう。ただし、化学反応は一定温度下で行い、反応の前後で体積は変化しないものとする。

ヨウ素分子が水に溶解するときには、以下の式 (v) の化学平衡が成立する。



$$\text{平衡定数 } K_1 = [\text{I}_2(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

また、水中のヨウ素、ヨウ化物イオン、三ヨウ化物イオンとの間には、以下の式 (vi) の化学平衡が成立する。



$$\text{平衡定数 } K_2 = 1.5 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$$

0.10 mol/L のヨウ化カリウム水溶液 1.0 L に 0.20 mol のヨウ素 I₂ を加えてよく攪拌すると化学平衡に達するが、ヨウ素の一部が溶解せずに残る。電荷のつり合いから以下の式 (vii) が成立する。

$$[\text{K}^+] = [\text{I}^-(\text{aq})] + [\text{I}_3^-(\text{aq})] \quad \cdots \text{(vii)}$$

これらの情報から、[I⁻(aq)]、[I₃⁻(aq)]を算出することができ、

$$[\text{I}^-(\text{aq})] = \text{Q30} \cdot \text{Q31} \times 10^{-\text{Q32}} \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_3^-(\text{aq})] = \text{Q33} \cdot \text{Q34} \times 10^{-\text{Q35}} \text{ mol/L}$$

と求められる。ここで、溶液中で析出しているヨウ素の物質量を x (mol) とすると、溶解の前後でヨウ素原子の数は変化しないことから、

$$3[\text{I}_3^-(\text{aq})] \times 1.0 \text{ L} + [\text{I}^-(\text{aq})] \times 1.0 \text{ L} + 2[\text{I}_2(\text{aq})] \times 1.0 \text{ L} + 2x \\ = \text{Q36} \cdot \text{Q37} \cdot \text{Q38} \text{ mol} \quad \cdots \text{(viii)}$$

が成立し、 x の値は、

$$x = \text{Q39} \cdot \text{Q40} \times 10^{-\text{Q41}} \text{ mol}$$

となる。

ブローアウト法では、析出するヨウ素を採取するとともに、ヨウ化物イオンを含む水溶液と酸化剤を供給することで、ヨウ素を連続的に析出させている。

問シ 文章中の Q30 ～ Q41 にあてはまる数値をそれぞれ答えなさい。

【C】前問【B】で見てきたように、ヨウ化カリウム水溶液にヨウ素を溶解させると、三ヨウ化物イオン I_3^- が生成する。ところで、ある種のアルキルアンモニウム塩とヨウ素のアルコール溶液を混合すると難溶性の沈殿を生じ、その結晶中には I^- に I_2 が結合したポリヨウ化物イオン $[I(I_2)_n]^-$ が存在することが知られている。

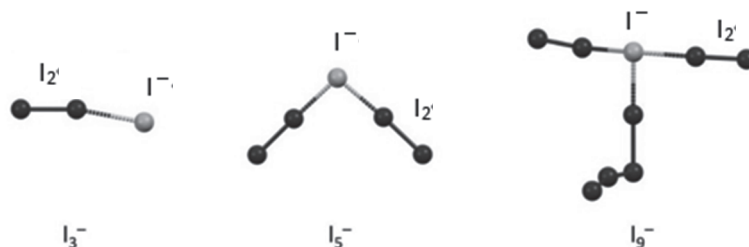


図 ポリヨウ化物イオンの構造

たとえば、アルキルアンモニウム塩としてヨウ化テトラメチルアンモニウム $(CH_3)_4NI$ を選択し、これをヨウ素と反応させると、 $(CH_3)_4N^+[I(I_2)_n]^-$ のような黒色の結晶が得られる。以下のような実験を通じて、 n の平均値を求めることができる。

ビーカーに 10.0 mL のメタノールを加えたのち、ここにヨウ化テトラメチルアンモニウム 0.250 g とヨウ素 0.825 g を加え、よく攪拌する。これを 80°C に設定したホットプレート上で約 5 分間加熱したのち常温まで放冷し、生成した結晶をろ過、乾燥する。

続いて、得られた結晶のうち 0.250 g とヨウ化カリウム 8.00 g をエタノール 25.0 mL に溶解させる。そして、これを 50 mL メスフラスコに入れ、標線までエタノールを加えてよく振る。この溶液をホールピペットで 5.00 mL とり、水 25.0 mL と希硫酸 2.00 mL を加える。これを 2.00×10^{-2} mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。溶液が赤褐色からうすい黄色になったらデンプン溶液を加えて青紫色とし、これが **Q42** 色になったところを終点とする。

問ス 文中の **Q42** にあてはまる色として最も適当なものを、次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 赤褐 ② 赤 ③ 黄 ④ 無 ⑤ 淡桃

問セ 終点までに加えたチオ硫酸ナトリウム水溶液の体積を 7.22 mL とすると、この結晶における n の平均値を、実験結果をもとに有効数字 2 桁で求めなさい。

n の平均値： **Q43** . **Q44**

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～タ）に答えなさい。解答欄： **Q1** ～ **Q32**

三大材料である金属材料、高分子化合物、セラミックスは、太古の昔より人類の暮らしを支えてきた。ここでは、この中から高分子化合物について注目してみよう。木材や、衣類に用いられてきた綿は、主成分に天然高分子化合物である **Q1** を含む。また、我々の身体を構成する細胞や組織には、**Q2** や核酸、多糖類などの高分子化合物が含まれている。近年では様々な合成高分子であるプラスチックが合成され、身の回りには多くのプラスチック製品があふれ、生活は高分子材料に支えられている。

高分子は同一の構造単位（モノマー）が長く連結した鎖状の構造をもつことがよく知られているが、この特異な構造が明らかになったのは意外にも 20 世紀になってからである。天然ゴムは当時、a 二分子の **Q3** が付加して生成した環状化合物の不飽和結合どうしが非共有結合性相互作用により会合したコロイド状の物質であると考えられていた。これに対し、1920 年にドイツの化学者シュタウディンガー (H. Staudinger, 1881-1965) は、多数の **Q3** が共有結合により繰り返し結合した、分子量の大きな重合体であるという「高分子説」を提唱した。この説は当初、まったく賛同を得ることができなかったが、彼の綿密な粘度測定などにより、正しいことが明らかとなった。このシュタウディンガーの成果は、後のワトソン (J. D. Watson, 1928-) とクリック (F. H. C. Crick, 1916-2004) による **Q4** やチーグラー (K. Ziegler, 1898-1973) による高分子合成触媒の発見などの成果へと続く高分子科学の幕開けとなった。

問ア 文中の **Q1**、**Q2** にあてはまる物質名を次の①～⑤の中から一つずつ選びなさい。

- ① ポリエチレン ② タンパク質 ③ アミロース ④ セルロース ⑤ グルコース

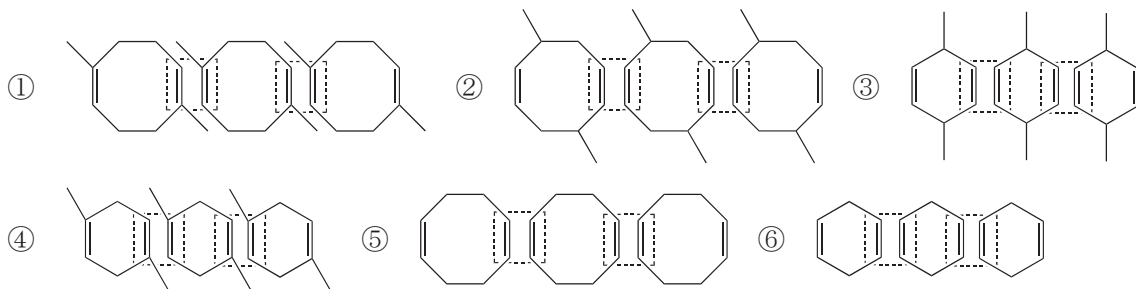
問イ 文中の **Q3** にあてはまる物質名を次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 2-メチル-1,3-ブタジエン (イソプレン) ② 1,3-ブタジエン (ブタジエン)
③ エテン (エチレン) ④ 1-ブテン ⑤ *cis*-2-ブテン

問ウ 文中の **Q4** にあてはまる語句を次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① ナイロンの合成 ② DNA 二重らせんの発見 ③ 導電性高分子の発見
④ PCR の発明 ⑤ mRNA ワクチンの開発

問エ 下線部 a を示す構造として最も適当なものを次の①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、点線で囲まれた部分は非共有結合性相互作用を示す。 **Q5**



高分子の形態は一般に柔軟な鎖としてモデル化される。例えば、ポリエチレンの炭素-炭素間の結合は比較的自由に回転することができるため、伸びきった形態から、丸まった形態まで様々な形態をとることができる。高分子鎖内の結合の内部回転によって生じる高分子鎖の空間的な配置をコンフォメーションと呼ぶ。希薄溶液中における高分子のコンフォメーションを考えてみよう。

まず、高分子鎖を N 本のボンド (高分子鎖を構成する剛直とみなせる単位、一般にモノマーとは異なる) を用いて図1のようにモデル化する。

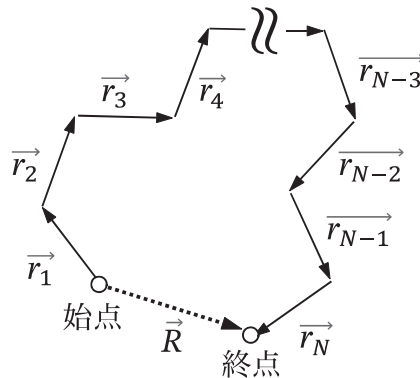


図1 高分子鎖のボンドを用いたモデル (自由連結鎖)

このボンドは連結部分で自由に回転できることとする。このモデルは自由連結鎖モデルと呼ばれる。一方の末端から順番にボンドのベクトル(大きさと向きをもった量)を $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$ と表すと、高分子の末端間を表すベクトル(末端間ベクトル) \vec{R} は

$$\vec{R} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 + \dots + \vec{r}_N = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \quad (\text{i})$$

と表される。ここで、右辺の Σ は n を 1 から N まで 1 ずつ増やしながら、すべてを足し合わせるという意味をもつ記号である。また、各ボンドの大きさ(長さ)はすべて等しく r とする。

$$|\vec{r}_1| = |\vec{r}_2| = |\vec{r}_3| = \dots = |\vec{r}_N| = r \quad (\text{ii})$$

1 本の高分子鎖に着目するのではなく、複数の高分子鎖について考えてみよう。 \vec{r}_1 に着目すると、ある高分子鎖の \vec{r}_1 と別の高分子鎖の \vec{r}_1 の向いている方向は一般にバラバラである(相関がない)。したがって、多くの高分子鎖の \vec{r}_1 の平均値 $\langle \vec{r}_1 \rangle$ をとってみると $\langle \vec{r}_1 \rangle = 0$ となることがわかる。ただし、平均値を $\langle \rangle$ という記号で表す。このとき、末端間ベクトルの平均値 $\langle \vec{R} \rangle$ は

$$\langle \vec{R} \rangle = \langle \vec{r}_1 \rangle + \langle \vec{r}_2 \rangle + \langle \vec{r}_3 \rangle + \dots + \langle \vec{r}_N \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \vec{r}_n \rangle \quad (\text{iii})$$

と表される。各高分子鎖は様々な方向を向いており、ボンドベクトルも同様に様々な方向を向いているため、 $\langle \vec{R} \rangle = \boxed{\text{Q6}}$ となる。したがって $\langle \vec{R} \rangle$ に注目しても高分子鎖の平均的なコンフォメーションはよくわからない。そこで、末端間ベクトルの向きは気にせず、末端間ベクトルの大きさに着目し、高分子鎖の広がりを目安とすることを考えよう。ここで、末端間ベクトルの二乗(末端間距離の二乗) $\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle$ について考えてみたい。なお、 $\vec{A} \cdot \vec{B}$ のようなベクトルどうしの積は内積と呼ばれる。その説明は本大問の末尾に記すので必要なら参照してもらいたい。 $\langle \vec{R}^2 \rangle$ は

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \boxed{\text{Q7}} + \sum_{n=1}^N \left(\sum_{\substack{m=1 \\ (m \neq n)}}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle \right) = \sum_{n=1}^N \boxed{\text{Q7}} + 2 \sum_{n=1}^{N-1} \left(\sum_{l=1}^{N-n} \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+l} \rangle \right) \quad (\text{iv})$$

と表される。ここで、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(相関がない)ことから右辺第二項は $\boxed{\text{Q8}}$ となる。その結果、 $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nr^2$ となる。高分子鎖の末端間距離 $\sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle}$ は高分子鎖の広がりを表す量であり、 N の $\boxed{\text{Q9}}$ 乗に比例する、すなわち高分子鎖の広がり は重合度の $\boxed{\text{Q9}}$ 乗に比例することがわかる。このような高分子鎖は理想鎖と呼ばれている。

問オ 文中の $\boxed{\text{Q6}} \sim \boxed{\text{Q8}}$ にあてはまる数式を次の①～⑦の中から一つずつ選びなさい。

- ① Nr ② Nr^2 ③ r ④ $\langle \vec{r}_n \rangle$ ⑤ $\langle \vec{r}_n \rangle \cdot \langle \vec{r}_n \rangle$ ⑥ $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle$ ⑦ 0

問カ 文中の $\boxed{\text{Q9}}$ にあてはまる数を次の①～⑨の中から一つ選びなさい。

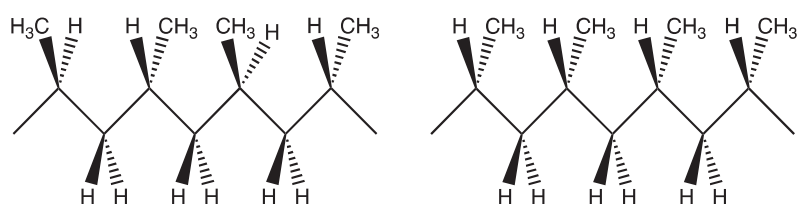
- ① 0 ② 1/4 ③ 1/2 ④ 1 ⑤ 2 ⑥ -1/4 ⑦ -1/2 ⑧ -1 ⑨ -2

問キ ポリエチレンのボンドの長さ r は 0.153 nm であることが知られている。 $N = 100$ のポリエチレン鎖が理想鎖として振る舞うときと、完全に伸びきっているとき(ボンドがすべて同じ方向を向いているとき、伸びきり鎖と呼ぶ)の末端間距離 $\sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle}$ を求め、 $\boxed{\text{Q10}} \sim \boxed{\text{Q17}}$ に当てはまる数字をそれぞれ一つ選びなさい。なお、有効数字から判定が不能な桁があれば、その桁の数字には 0 を選びなさい。

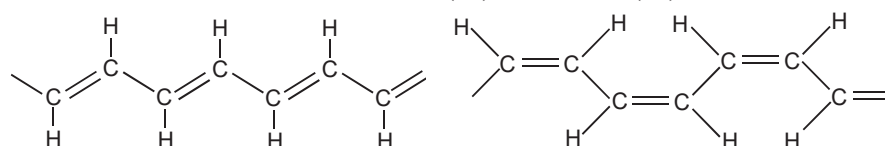
理想鎖： $\boxed{\text{Q10}} \boxed{\text{Q11}} \cdot \boxed{\text{Q12}} \boxed{\text{Q13}}$ nm
 伸びきり鎖： $\boxed{\text{Q14}} \boxed{\text{Q15}} \cdot \boxed{\text{Q16}} \boxed{\text{Q17}}$ nm

問ク 下線部 b のコンフォメーションと比較される空間的な配置として、コンフィギュレーションがある。これは結合の内部回転のみでは相互に変わらない空間配置であり、重合反応時に決まった後は変化しない。次の①～④に示した化合物の組み合わせはコンフォメーションの差異またはコンフィギュレーションの差異のいずれかに相当する組み合わせである。①～④の中から、コンフォメーションの差異の組み合わせを示しているものを一つ選びなさい。ただし、図は高分子鎖の一部分を示しており、くさび型の太線および破線は、結合がそれぞれ紙面から手前および奥に伸びていることを意味する。 **Q18**

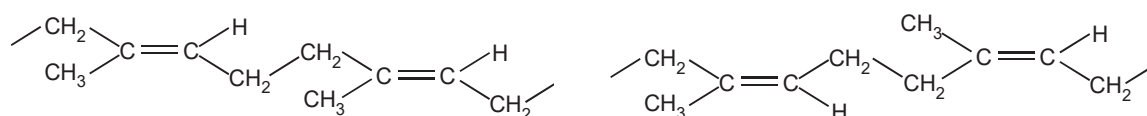
① ポリプロピレンのシンジオタクチック型 (左) とイソタクチック型 (右)



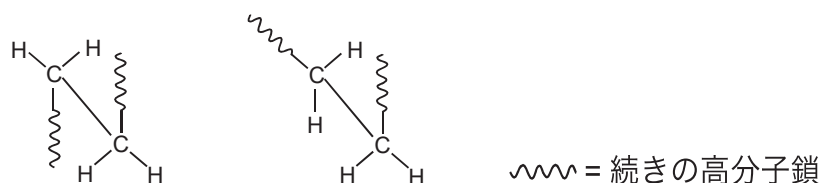
② ポリアセチレンのトランス型 (左) とシス型 (右)



③ 1,4-ポリイソプレンのトランス型 (左) とシス型 (右)



④ ポリエチレンの結合にみられるトランス型 (左) とゴーシュ型 (右)



これまででは自由連結鎖について扱ってきたが、実際の高分子鎖は炭素の結合角がおおよそ固定されており、より精緻な取り扱いが求められる。そこで考案されたのが、自由回転鎖である。このモデルでは、図 2 にあるように隣り合うボンド間の角度 θ が固定されており、これを保ったままボンドは角度 ϕ (ファイ) のまわりは自由に回転することができるものとする。

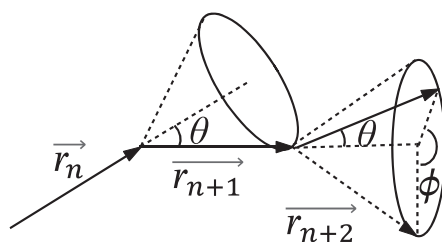


図 2 高分子鎖のボンドを用いたモデル (自由回転鎖)

このとき、隣りのボンドとの間には相関が生まれることから、 $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+1} \rangle = r^2 \cos \theta$ となる。さらに、 $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+2} \rangle = \text{Q19}$ 、 \dots 、 $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_{n+l} \rangle = \text{Q20}$ と表される。これを(iv)式に代入することで、

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = Nr^2 \times \left(\text{Q21} - \frac{2 \cos \theta}{N} \frac{1 - \cos^N \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right) \quad (\text{v})$$

を得る。さらに、高分子では N が非常に大きい値であることを考慮すると、(v)式の()の中の第二項は無視できるため、 $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nr^2 \times \text{Q21}$ と近似される。

次に、角度 ϕ のまわりを自由に回転することができない場合も考えてみよう。このモデルは束縛回転鎖と呼ばれる。図3に示した回転角 ϕ に対するエネルギーが示すように、 ϕ が 0° (T)のときに最安定状態で、 120° (G)と 240° (G')のときにも準安定状態が存在するとしよう。T、G、G'以外の状態は存在しないと仮定し、Tの状態をとる結合の数に対する、GおよびG'の状態をとる結合の数の比を、ともに σ ($0 < \sigma < 1$) とすると、すべての状態に対してTの状態をとる確率は Q22 である。このとき、 $\cos \phi$ の平均値 $\langle \cos \phi \rangle$ は Q23 となる。 Q21 の文字式の中にあるすべての $\cos \theta$ を $\langle \cos \phi \rangle = \text{Q23}$ で置き換えた関数 $f(\sigma)$ を用いることで、束縛回転鎖の末端間距離の二乗は $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nr^2 \times \text{Q21} \times f(\sigma)$ と表すことができる。

自由連結鎖、自由回転鎖、束縛回転鎖のモデルはすべて $\langle \vec{R}^2 \rangle = C \times Nr^2$ と表すことができ、いずれも理想鎖とみなすことができる。ここで、 C は特性比と呼ばれる値であり、高分子の一次構造に大きな影響を受ける。

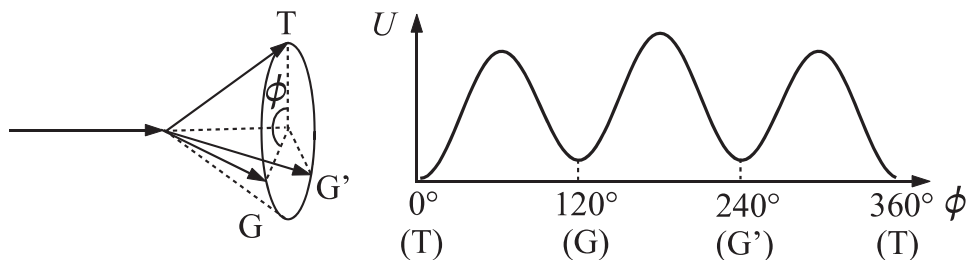


図3 高分子鎖のボンドを用いたモデル (束縛回転鎖)、 U はエネルギー

問ケ 文中の Q19 、 Q20 にあてはまる数式を次の①～⑦の中から一つずつ選びなさい。

- ① $r \cos \theta$ ② $r^2 \cos \theta$ ③ $r \cos^2 \theta$ ④ $r^2 \cos^2 \theta$ ⑤ $r \cos^l \theta$
 ⑥ $r^2 \cos^l \theta$ ⑦ $r^l \cos^l \theta$

問コ 文中の Q21 にあてはまる数式を次の①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、以下の等比数列の和の式を用いて良い。

$$a + a^2 + a^3 + \dots + a^N = \sum_{n=1}^N a^n = \frac{a(1 - a^N)}{1 - a} \quad (\text{vi})$$

$$\begin{array}{lll} \text{①} & \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} & \text{②} & \frac{1 + r \cos \theta}{r^2(1 - r \cos \theta)} & \text{③} & \frac{2 \cos \theta}{1 - \cos \theta} \\ \text{④} & \frac{2 \cos \theta}{r(1 - r \cos \theta)} & \text{⑤} & \frac{r - r^2 \cos \theta + 2 \cos \theta}{r(1 - r \cos \theta)} & \text{⑥} & \frac{1 + 2 \cos \theta}{1 - \cos \theta} \end{array}$$

問サ 文中 **Q22**、**Q23** にあてはまる数式を次の①～⑧の中から一つずつ選びなさい。

$$\begin{array}{lll} \text{①} & \frac{1 + \sigma}{1 + 2\sigma} & \text{②} & \frac{1 - \sigma}{1 + 2\sigma} & \text{③} & \frac{\sigma}{1 + 2\sigma} \\ \text{④} & \frac{1}{1 + 2\sigma} & \text{⑤} & \frac{1}{1 + \sigma} & \text{⑥} & \frac{\sigma}{1 + \sigma} \\ \text{⑦} & \frac{2\sigma}{1 + \sigma} & \text{⑧} & \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} & & \end{array}$$

問シ 下線部 c における特性比の大きさの順として正しいものを次の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q24**

- ① 自由連結鎖 > 自由回転鎖 > 束縛回転鎖 ② 自由連結鎖 > 束縛回転鎖 > 自由回転鎖
 ③ 自由回転鎖 > 束縛回転鎖 > 自由連結鎖 ④ 自由回転鎖 > 自由連結鎖 > 束縛回転鎖
 ⑤ 束縛回転鎖 > 自由連結鎖 > 自由回転鎖 ⑥ 束縛回転鎖 > 自由回転鎖 > 自由連結鎖

問ス ポリエチレンの束縛回転鎖モデルにおいて、特性比 $C = 7.00$ 、 $N = 100$ のときの末端間距離 $\sqrt{\langle \bar{R}^2 \rangle}$ を求め、**Q25** ~ **Q28** に当てはまる数字をそれぞれ一つ選びなさい。ただし、ボンドの長さ r は問キと同様に 0.153 nm とする。なお、有効数字から判定が不能な桁があれば、その桁の数字には 0 を選びなさい。

$$\boxed{\text{Q25}} \boxed{\text{Q26}} \cdot \boxed{\text{Q27}} \boxed{\text{Q28}} \text{ nm}$$

高分子の末端間距離は高分子の慣性半径 S (高分子鎖の広がりを球体とみなしたときの、球の中心 (正確には重心) からの半径で、(静的)光散乱法を用いて測定することが可能) との間に関係があり、ここで $\langle S^2 \rangle$ は $\langle \bar{R}^2 \rangle$ に比例するものとしよう。すなわち、理想鎖は $\langle S^2 \rangle \propto \langle \bar{R}^2 \rangle = C \times Nr^2$ の関係をもつことになる。図 4 に 3 つの異なる種類の高分子 (ポリスチレンあるいはシゾフィランと呼ばれる糖鎖) について分子量 M (ボンドの数 N に比例する) を変えながら $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を測定した結果を示す。グラフの傾きから、3 種類のうち理想鎖に相当するものは **ア** であることがわかる。しかし、実際の高分子鎖 (実在鎖) は理想鎖になることは稀である。これは高分子鎖内に働く **Q29** により、理想鎖よりも高分子が広がるためであり、**イ** のような関係となることが多い。温度、溶媒を調整し、高分子が膨らむ作用である **Q29** と高分子が縮む作用である **Q30** がほぼ相殺した状態を Θ 状態と呼び、このとき **ア** のような理想鎖が観測される。一方、**ウ** は高分子が剛直な性質をもち、伸びきった状態であるとき (伸びきり鎖) に見られる関係である。長さの短い DNA の二重らせん鎖やコラーゲンの三重らせん鎖などに見られることが知られており、 $\langle S^2 \rangle$ は $N \boxed{\text{Q31}} r^2$ に比例する点で、理想鎖と異なる。

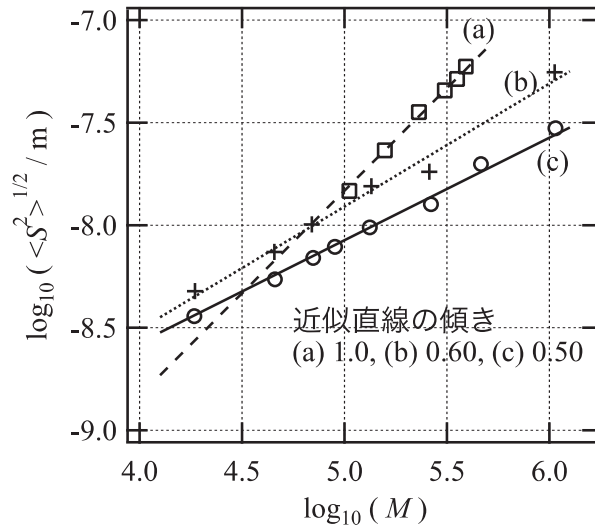


図4 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の対数値と分子量 M の対数値の関係※、各直線の傾きは(a)1.0、(b)0.60、(c)0.50

問セ 文中の **Q29**、**Q30** にあてはまる最も適切な語句を次の①～⑤の中から一つずつ選びなさい。

- ① 浸透圧 ② 排除体積効果 (立体反発効果) ③ ボンド間の引力
④ イオン相互作用 ⑤ 重力

問ソ 文中の **Q31** にあてはまる数を次の①～⑨の中から一つ選びなさい。

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

問タ 文中の **ア**～**ウ** の組み合わせ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。なお、(a)、(b)、(c)は図4の各直線を示す。 **Q32**

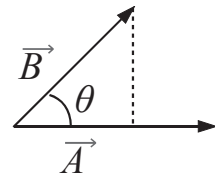
- ① ア:(a) イ:(b) ウ:(c) ② ア:(a) イ:(c) ウ:(b) ③ ア:(b) イ:(a) ウ:(c)
④ ア:(b) イ:(c) ウ:(a) ⑤ ア:(c) イ:(a) ウ:(b) ⑥ ア:(c) イ:(b) ウ:(a)

【ベクトルの内積に関する説明】

ベクトル \vec{A} (ベクトルの大きさ(長さ)を $|A|$) とベクトル \vec{B} (ベクトルの大きさ(長さ)を $|B|$) のなす角 θ とするとき、その2つのベクトルの内積 (かけ算) は次のように表される。

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = |A||B| \cos \theta$$

方向をもったベクトルどうしのかけ算である内積は、向きのない大きさのみの量 (スカラー量) となる。



※グラフは J. P. Cotton *et al.*, *Macromolecules* **7**, 863 (1974); Y. Kashiwagi *et al.*, *Macromolecules* **14**, 1220 (1981)より抽出したデータから作成した。

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問タ）に答えなさい。必要であれば以下の数値を用いなさい。 解答欄： **Q1** ～ **Q49**

原子量 C = 12.0、O = 16.0、Na = 23.0、Al = 27.0、Si = 28.1

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$

ケイ素は14族元素で最外殻電子を4つもつ。ケイ素の単体は、常温・常圧では、ケイ素原子が正四面体をつくるように共有結合して、**図1**のような立方体型の単位格子をもつ結晶構造をとる。

ケイ素は地殻中に酸素の次に多く存在する元素だが、ケイ素は酸素と結合しやすいため、ケイ素の単体は天然には産出しない。工業的にはケイ砂（ SiO_2 が主成分）にコークス（C）を加え、 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上に加熱してつくる。 SiO_2 を電気分解して製造される場合もある。

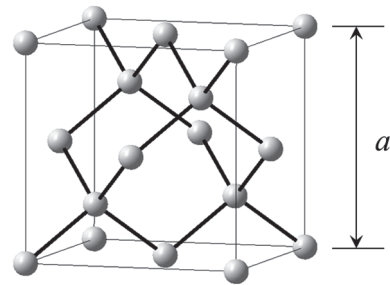


図1 ケイ素（単体）の単位格子

問ア 単体のケイ素の Si-Si 結合の距離（ケイ素原子の中心間の距離）は何 m か。ただし、**図1**の $a = 5.43 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする。

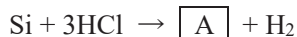
Q1、**Q2**、**Q3** $\times 10^{-10} \text{ m}$

問イ 質量パーセントで90%の SiO_2 を含むケイ砂 1.00 t からは、最大で何 t のケイ素の単体を生産できるか。またコークスは少なくとも何 t 必要か。ただし、ケイ素が生成する際には一酸化炭素のみが生成し、化学反応は完全に進行するものとする。さらに、コークスは純粋な炭素とみなし、ケイ砂に含まれる不純物にはケイ素およびその化合物は含まれていないものとする。

ケイ素の単体 0. **Q4** **Q5** t

必要なコークス 0. **Q6** **Q7** t

ケイ素は半導体であり、高純度のケイ素を利用してコンピューターなどを作動させる集積回路が製造される。二酸化ケイ素（ SiO_2 ）などを還元して純度 98%程度のケイ素を得たのち、塩化水素と反応させると気化しやすい化合物 A が生成する。



この化合物 A を蒸留により精製した後に再び還元することで純度 99.99999%程度のケイ素を得ることができる。得られた高純度ケイ素は融解して結晶成長させることで、さらに純度を高めることができる。

極めて高純度のケイ素は「純粋なケイ素」とみなせるため、アボガドロ定数の測定に利用された。アボガドロ定数の測定は国際プロジェクトとして行われ、日本の産業技術総合研究所も参画した。純粋とみなせるケイ素の結晶の外形を真球状とし、その質量 m と体積 V 、および**図1**の a の長さを精密に測定することによって、アボガドロ定数 N_A が $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と有効数字9ケタで決定された。

問ウ 化合物 A として最も適切な物質名を、次の①～⑤から一つ選びなさい。 **Q8**

- ① シラン ② クロロシラン ③ ジクロロシラン ④ トリクロロシラン
⑤ テトラクロロシラン

問エ 化合物 A の精製操作を 1 回行って不純物濃度を 1/100 に減らせるとすると、純度 99% の化合物 A の純度を 99.999999% にするには、精製操作を少なくとも何回繰り返す必要があるか。次の①～⑥から一つ選びなさい。 **Q9**

- ① 1 回 ② 2 回 ③ 3 回 ④ 4 回 ⑤ 5 回 ⑥ 6 回

問オ 外形が真球状をした純粋なケイ素の結晶からアボガドロ定数 N_A を求める式として最も適切なものを、次の①～⑧から一つ選びなさい。ただし、ケイ素のモル質量を M とする。

Q10

- ① $4MV/(ma^3)$ ② $4Ma^3/(mV)$ ③ $4mV/(Ma^3)$ ④ $4ma^3/(MV)$ ⑤ $8MV/(ma^3)$
⑥ $8Ma^3/(mV)$ ⑦ $8mV/(Ma^3)$ ⑧ $8ma^3/(MV)$

天然のケイ素は二酸化ケイ素 (SiO_2) やケイ酸塩として岩石中に含まれることが多い。二酸化ケイ素 (SiO_2) には、組成が同じで構造の異なる多くの結晶性の物質がある。ダイヤモンド型構造をとるケイ素の Si-Si 結合を Si-O-Si 結合で置き換えた二酸化ケイ素の単位格子は、**図 2** のようになりクリストバライトとよばれる。クリストバライトの Si-O-Si 結合角は **Q11**、密度は **Q12**、**Q13** g cm^{-3} となる。

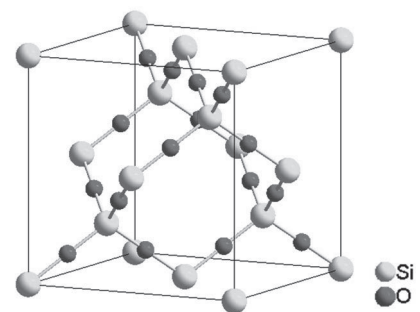


図 2 クリストバライトの単位格子

石英も結晶性の二酸化ケイ素の一つであり、Si-O-Si 結合角が **Q11** より小さくなり、**図 3** のようになる。**図 3** の黒い太線の Si-O-Si 結合は、**図 3** 中の矢印の向きにらせんを巻いており、ケイ素原子が **Q14** 個分で一回りする。石英は折れ曲がった Si-O-Si 結合をもつため、石英に圧力をかけると電気 (分極) が発生する (圧電効果)。

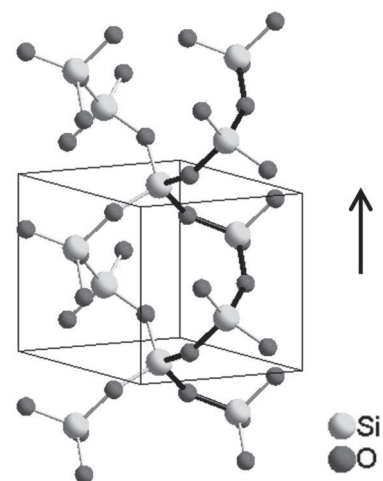


図 3 石英の結晶構造

問カ **Q11** にあてはまる角度として最も適切なものを、次の①～⑤から一つ選びなさい。

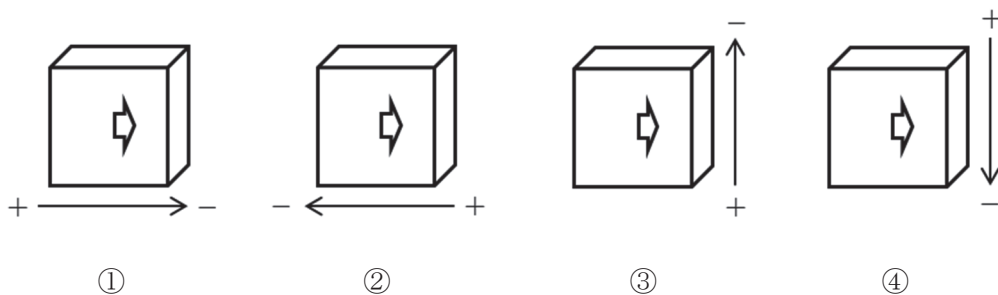
- ① 90° ② 109° ③ 120° ④ 150°
⑤ 180°

問キ **Q12** ~ **Q14** にあてはまる数字を答えなさい。ただし、**図 2** の単位格子の 1 辺の長さを $7.13 \times 10^{-8} \text{ cm}$ とする。

問ク 石英に関する次の記述のうち、正しいものには①を、誤っているものには②をマークしなさい。

- Q15 : イオン結合の結晶である。
- Q16 : 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がある。
- Q17 : 結晶が大きく透明に成長したものを水晶とよぶ。
- Q18 : 純度の高いものは、時計の部品として利用される。

問ケ 下図において、石英の結晶内にある全ての酸素原子の重心が、結晶の中心から白抜き矢印方向にずれたとき、生じると予想される電場（電界）の向きを正しく表しているものを、①～④から一つ選びなさい。ただし、下図の←は電場（電界）の向き、「+」および「-」は酸素原子の重心がずれることによって生じた電荷であるとする。 Q19



融解した二酸化ケイ素を急冷すると Si-O-Si 結合角が不規則な値をとるため各原子が不規則に配列した Q20 となり、耐熱性、耐薬品性が高い石英ガラスとして利用される。石英ガラスは透明性が高いので、光ファイバーとしても利用される。その際、中心部にあるコアの Q21 を、コアを取り囲む部分の Q21 より高くしてあるため、光がコア内を全反射して進む。

二酸化ケイ素にナトリウムなどの酸化物を加えてガラスにすると Si-O-Si 結合の一部が切断されて Q22 が下がるため、加熱成形しやすくなる。一方で Q23 が大きいため、加熱時にひずみが生じて壊れやすい。ホウ素の酸化物を加えたガラスは Q23 が小さくなり耐熱性が高まるので、実験室で使用するガラス器具に使われる。鉛の酸化物を加えたガラスは装飾品や Q24 の吸収材として用いられる。

問コ Q20 にあてはまる語句として最も適切なものを、次の①～⑤から一つ選びなさい。

- ① 結晶 ② 準結晶 ③ 液晶 ④ アモルファス ⑤ イオン液体

問サ Q21 ～ Q24 にあてはまる語句として最も適切なものを、それぞれ次の①～⑤から一つ選びなさい。

- Q21 : ① 反射率 ② 屈折率 ③ 吸収率 ④ 熱伝導率 ⑤ 旋光度
- Q22 : ① 沸点 ② 軟化点（軟化する温度） ③ 昇華点 ④ 三重点 ⑤ 臨界点
- Q23 : ① 密度 ② 比熱 ③ 融解熱 ④ 熱膨張率 ⑤ 分散度
- Q24 : ① 紫外線 ② 可視光線 ③ 赤外線 ④ 遠赤外線 ⑤ 放射線

続いてケイ酸塩について考える。ケイ酸塩では SiO_4 四面体が様々なパターンで結合した陰イオンを形成し、金属陽イオンと結合している。図 4 に、造岩鉱物や宝石に含まれるケイ酸イオンの例を示す。図 4(a) は単核のケイ酸イオン SiO_4^{4-} (オルトケイ酸イオン) であり、比較的硬い鉱物であるカンラン石やザクロ石に含まれる。イットリウム・アルミニウム・ガーネット (YAG) は天然には存在しないが、 SiO_4^{4-} を含む結晶である。図 4(b) は SiO_4 四面体が 2 つつながった形のイオン $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ であるが、天然の鉱物ではあまりみられない。

岩石中の鉱物には、 SiO_4 四面体が長くつながったイオンが多くみられる。図 4(c) のような鎖状のイオンは、輝石などの鉱物や翡翠などの宝石に含まれる。陽イオンとして Na^+ と Al^{3+} を含む場合、その組成式は $\text{Na}_{\text{Q25}}\text{Al}_{\text{Q26}}\text{Si}_{\text{Q27}}\text{O}_6$ となる。

図 4(c) のイオンが隣接して並行する向きになって酸素を共有すると、図 4(d) の帯状 (二重鎖) の構造になる。このイオンは $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ という組成式で表され、角閃石や毒性の強いアスベスト (青石綿、クロシドライト) などの鉱物に含まれる。

図 4(d) の帯状 (二重鎖) のイオンが両縁でいくつもつながると、グラファイトにみられるような板状 (層状) のイオン (図 4(e)) になり、滑石 (タルク) $\text{Mg}_{\text{Q28}}\text{Si}_4\text{O}_{\text{Q29}}\text{O}_{\text{Q30}}(\text{OH})_2$ や雲母などに含まれるイオンである。滑石はベビーパウダーなどの化粧品や紙質向上剤として広く用いられている。

図 4(f) のイオンでは、6 つのケイ素原子と 6 つの酸素原子が環状に結合している。陽イオンに Be^{2+} と Al^{3+} を含むものは緑柱石 (ベリル) であり、組成式は $\text{Be}_{\text{O31}}\text{Al}_{\text{O32}}\text{Si}_{\text{O33}}\text{O}_{\text{O34}}\text{O}_{\text{O35}}$ となる。この構造に微量のクロムやバナジウムが含まれると緑色、鉄が含まれると水色になり、それぞれエメラルド、アクアマリンといった宝石として珍重される。

これまでに述べた図 4(a)~(f) と異なり、二酸化ケイ素中のケイ素がアルミニウムと置き換わると、 $[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2x+2y}]^n-$ と表される陰イオンになり、電気的中性を保つために陽イオンと結合する。このようなアルミノケイ酸塩の中で、ゼオライトは図 4(g) のような 3 次元的な開口構造 (図 4(g) の点線部分) をもち、硬水を軟化するイオン交換体や、石油の接触分解 (クラッキング) の触媒として利用されている。

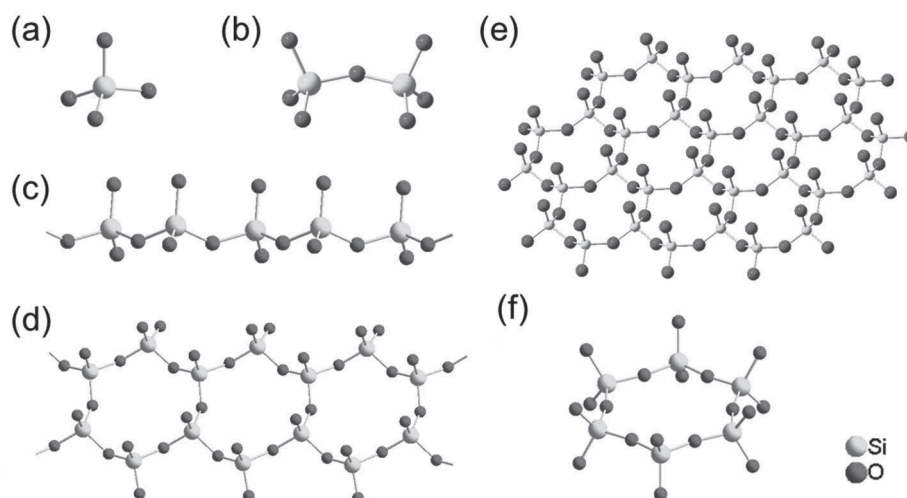


図 4 種々のケイ酸イオンの構造 (次頁に続く)

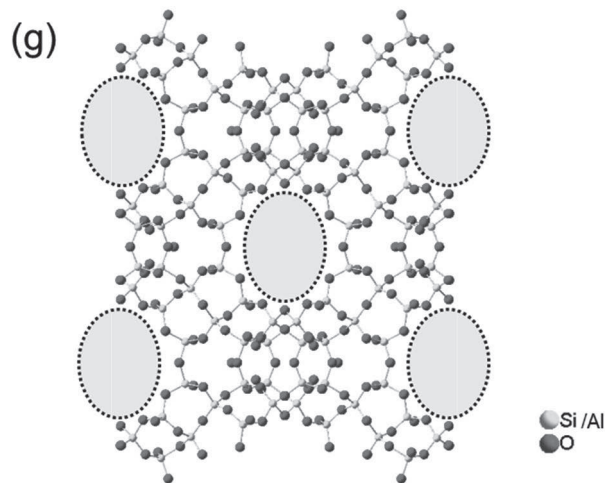


図4 種々のケイ酸イオンの構造（続き）

問シ **Q25**～**Q35**にあてはまる数字を、0 から 9 までの整数で答えなさい。NaCl のような組成式で表されると考えられる場合は、 Na_1Cl_1 という組成であるとみなして答えなさい。

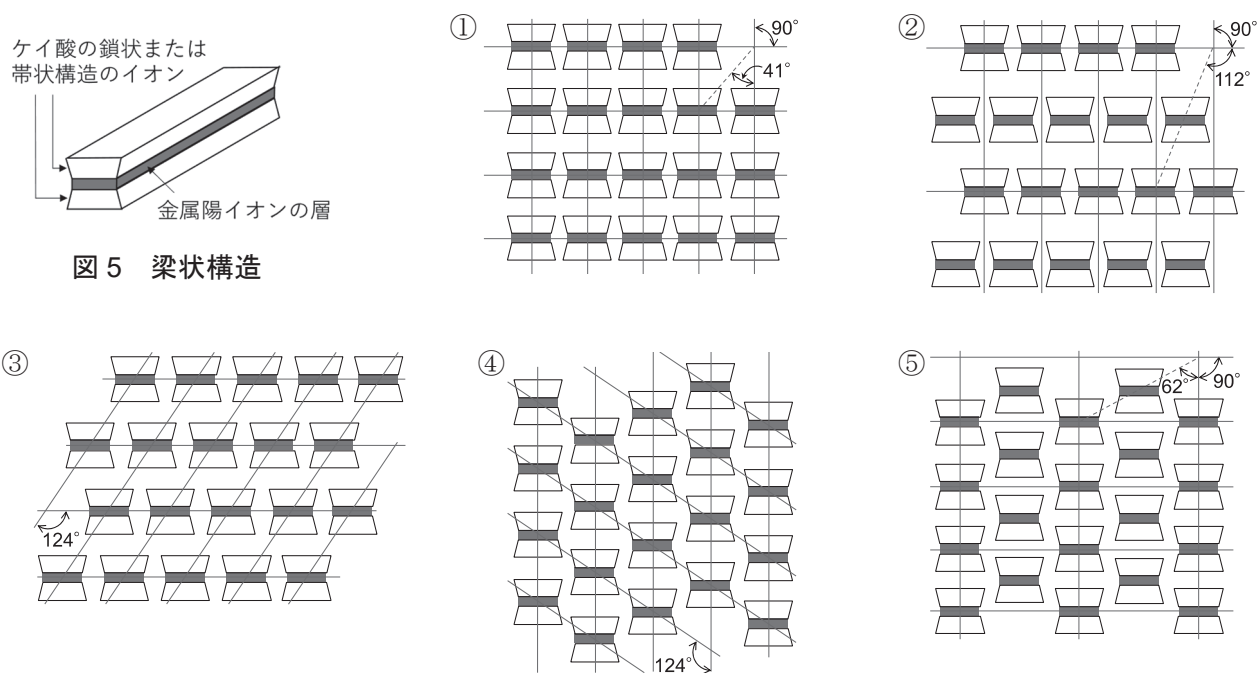
問ス 図4(d)、(e)、(f)、(g)に示すケイ酸イオンを含む物質が一般的に示す性質として、最も適切と考えられるものを次の①～⑧から一つずつ選びなさい。

図4(d)のイオンを含む物質：**Q36**、 図4(e)のイオンを含む物質：**Q37**、
 図4(f)のイオンを含む物質：**Q38**、 図4(g)のイオンを含む物質：**Q39**

- ①酸性水溶液に溶けやすい。
- ②有機溶媒に溶けやすい。
- ③ダイヤモンドより硬い。
- ④レーザー向けの光学結晶として用いられる。
- ⑤軟らかく、はがれやすい。
- ⑥繊維状の微細な結晶になりやすい。
- ⑦六角柱状の結晶になりやすい。
- ⑧大きさの小さな分子を吸着しやすい。

(問題は次ページに続きます)

問セ 図 4(c)の鎖状構造や図 4(d)の帯状構造は、金属陽イオンが間に挟まることによって、2本が図 5 のように互いに強く結びつく。そのようにしてできた梁状構造 (I-beam) は、結晶中で互いに平行に並んでいる。梁状構造の間の結合は比較的弱いため、それを切断する面に沿って結晶が割れやすい。このような性質を劈開^{へきかい}という。輝石には同じように割れる劈開面が2方向あり、2つの劈開面はほぼ直角に交わる。角閃石も劈開面を2方向に持つが、それらの間の角度は約 124° (または 56°) であるため、輝石と区別することができる。角閃石の結晶構造を梁状構造の断面側から見たときに、梁状構造の配列を最も適切に表している模式図を、次の①～⑤から一つ選びなさい。ただし、選択肢の図中では、梁状構造の外に存在する陽イオンは省略されており、選択肢の図中の実線は結晶格子 (繰り返し周期) を表している。また、図中の点線は、単位格子の対角線を示すための補助線である。なお、劈開面は紙面に垂直であるとする。 **Q40**



問ソ ケイ素原子のうち 12.5%がアルミニウム原子に置き換わり、陽イオンとしてナトリウムのみを含むゼオライトがある。 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ のカルシウムイオンを含む水 1.0 L に、このゼオライトを何 g 加えればカルシウムイオンをすべて取り除くことができるか。イオン交換率は 100%とする。

Q41. **Q42** g

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、シリコーン (silicone) もしくはポリシロキサン (polysiloxane) という。ケイ素の英語名 (silicon、シリコン) と区別するため日本語ではシリコーンと表記するが、慣用的には「シリコン」や「シリコンゴム」などと表記されることも多い。以下では「シリコーン」と表記する。

シリコーンは、塩素を含む有機ケイ素化合物の加水分解で生じる分子 (一例を図 6 (左) に示す) が中間体となり、脱水縮合をくり返して生成する、と考えることができる。図 6 (右) にシリコーンの一例を示す。図 6 (右) のシリコーンでは、Si-O-Si 結合からなる分子鎖は橋かけ (架橋)

されていない。シリコーンは分子量と分子鎖の橋かけ（架橋）度により、油状、ゴム状、樹脂状の3つの形態があり、幅広い用途がある。シリコーン中の 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} ほど大きい。

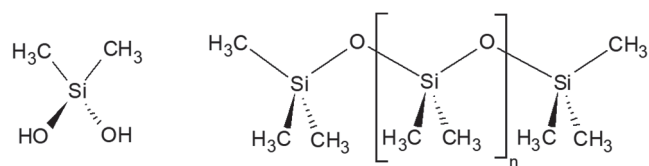


図6 (左) シリコーン合成の中間体の一例 (右) シリコーンの一例

問タ シリコーンの一般的な性質に関する次の記述のうち、正しいものには①を、誤っているものには②をマークしなさい。

- Q43** : 分子鎖の有機置換基を変えると、化学的性質が変化する。
- Q44** : 樹脂状のシリコーンでは、分子鎖が橋かけ（架橋）されている。
- Q45** : 分子鎖が C-C 結合で構成される有機高分子より、耐熱性が高い。
- Q46** : 電気伝導性が高い。
- Q47** : 疎水性が高く、耐水性に優れている。
- Q48** : 分子鎖が C-C 結合で構成される有機高分子より、紫外線によって分解されやすい。
- Q49** : 生体内で分解されやすい。

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～ケ）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炭素と直接結合した水素原子を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、CとHとの結合線も省略される。炭素、水素以外の原子は表記する。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。また、くさび型の太線および破線は、結合がそれぞれ紙面から手前および奥に伸びていることを意味する。例を図1に示す。

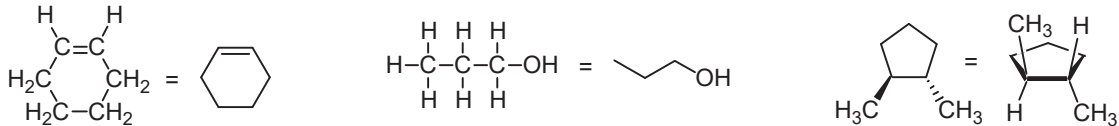


図1. 構造式の表記例

共有結合は、2つの原子間で不対電子を1個ずつ出し合い2個の電子を共有することによって形成される。もう少し詳しく説明すると、図2のように不対電子のそれぞれの電子軌道（原子軌道）が重なり合うことにより2個の電子が入った新しい電子軌道（分子軌道）が生じ、原子間に共有結合が形成される。

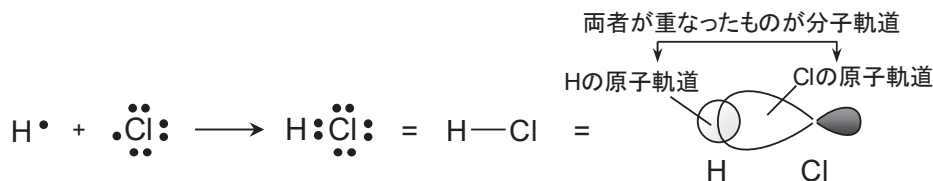


図2. 共有結合の形成

エチレン($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)の炭素-炭素間二重結合(C=C結合)を見てみよう。エチレンのC=C結合は同種の結合が2本あるのではない。エチレンを構成する各原子は、図3に示されるように平面（点線の四角形）上に存在する。C=C結合は、電子軌道がこの平面上で重なって形成される σ （シグマ）結合と、電子軌道が平面から離れた位置で重なって形成される π （パイ）結合からできている。 π 結合は、エチレンの平面に対して垂直方向に伸びた2つのp軌道（原子軌道）が重なって1つの分子軌道（ π 軌道）が生じることにより形成される。このとき、 π 結合の形成に関わる電子を π 電子という。

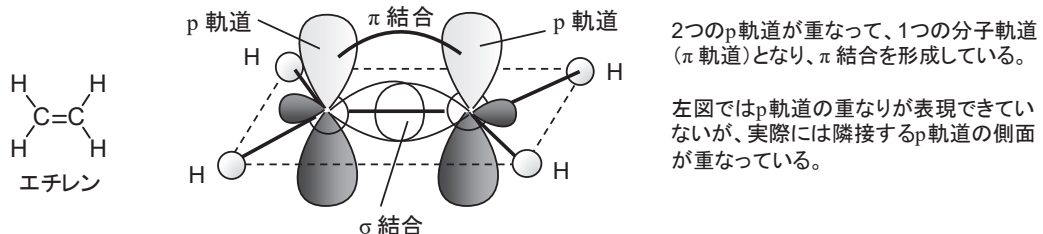


図3. エチレンの σ 結合と π 結合

なお、図3において、p軌道はエチレンの平面に対して上と下で白と黒で色分けされている。これは軌道に2つの符号があることを意味している。この符号の役割については後述する。

さて、 σ 結合が安定な結合であるのに対し、 π 結合は切れやすい性質を持つ。エチレンに臭素(Br_2)や水素(H_2)を加えると付加反応が進行するのは、 π 結合が切断され新たに C-Br 結合や C-H 結合が形成されるためである。なお、 Br_2 との付加反応では、**図 4** のように環状ブロモニウムイオンが形成されてから、臭化物イオン(Br^-)が反応する。このとき、正電荷を帯びた Br 原子に対して立体的に反対の方向から Br が接近することが知られている。そのため、シクロペンテンのような環状化合物への付加反応の場合、環の上下それぞれに Br 原子が結合した立体構造の生成物が得られる。このような環構造の立体異性体もシス・トランス異性体といい、ここで生成しているのはトランス(*trans*)体である。なお、図中の曲線矢印 (\curvearrowright) は電子対 (2 つの電子) の動きを表しており、それに伴って結合の生成や切断が生じる。また、白金触媒を用いた水素付加反応では、エチレンの平面に対し同じ方向から水素が結合することが知られている。

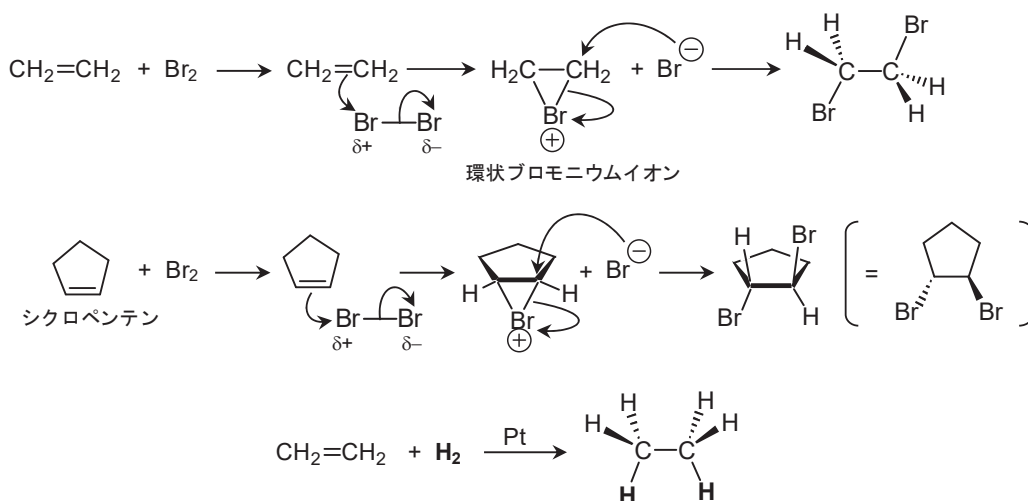
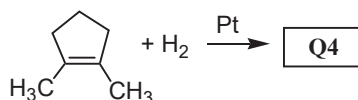
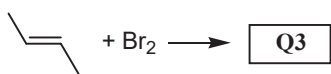
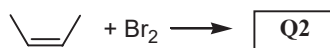
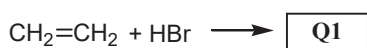


図 4. C=C 結合をもつ化合物への臭素および水素の付加反応 (曲線矢印は電子対の動きを表す)

問ア 次の付加反応で生成する化合物を下の選択肢①～⑤の中からそれぞれ 1 つずつ選びなさい。



Q1:	①	②	③	④	⑤
Q2: および	①	②	③	④	⑤
Q3:	①	②	③	④	⑤
Q4	①	②	③	④	⑤

次に、1,3-ブタジエン($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)の付加反応を見てみよう。1,3-ブタジエンのように二重結合と単結合が交互に連結していると、2つの二重結合が連携して特別な性質を示す。これを共役(きょうやく)といい、このような関係にある二重結合を共役二重結合という。例えば、**図5**のように1,3-ブタジエンに臭素が付加反応する場合、1,2-付加体(A)だけでなく1,4-付加体(B)が生成する。反応中間体として末端のC原子(C_1)とその隣のC原子(C_2)の位置に環状ブロモニウムイオンが生成した後、Aが生成することは想像しやすいであろう。一方、 C_4 に臭化物イオンが結合するとともに二重結合の位置が移動することで、Bも生成するのである。共役した分子はこのような反応性を示すものがある。

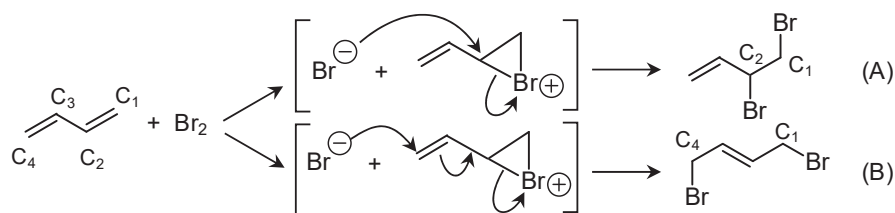
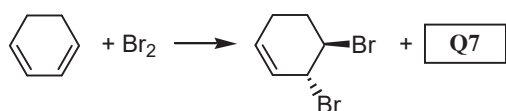
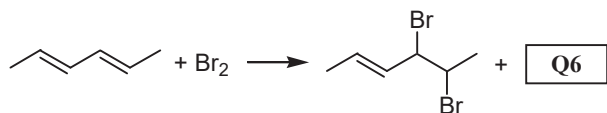
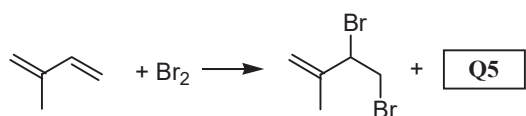


図5. 1,3-ブタジエンと臭素の付加反応により生成する1,2-付加体(A)と1,4-付加体(B)の例

問イ 次の付加反応では2つまたはそれ以上の化合物が生成する。生成する化合物のうちの1つとして適切な化合物を下の選択肢①～⑤の中からそれぞれ1つずつ選びなさい。



Q5:	①	②	③	④	⑤
Q6:	①	②	③	④	⑤
Q7:	①	②	③	④	⑤

さて、共役二重結合の反応には、フロンティア軌道論という考え方で説明されるものがある。その考え方を学んでみよう。p 軌道は上下方向に異なる符号を持っており、これを図 3 では白と黒で色分けして描いた。これを簡略化したものが図 6 である。エチレンの場合、2 つの p 軌道が組み合わされて 1 つの分子軌道を形成するので、符号の向きの組み合わせは図 6(A) のように 2 通りある。ここで、隣り合う p 軌道の符号が同じ場合は「結合性」、異なる場合は「反結合性」とい、結合性の数が多い分子軌道ほど安定であり、エネルギー状態（準位）は低い。つまり、エチレンはエネルギー準位の異なる 2 つの分子軌道があり、図 6(A) ではそれぞれを短い水平線で示し、 ϕ_1 、 ϕ_2 と名付けておく。

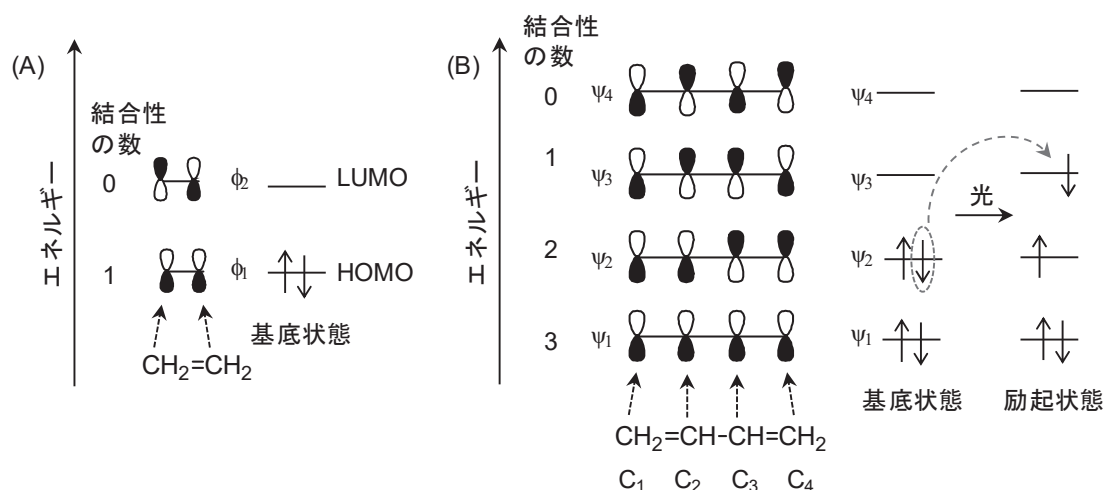


図 6. (A)エチレンおよび(B) 1,3-ブタジエンの π 電子の分子軌道とそのエネルギー準位
 π 電子は上下向きの矢印で表現している。(B)では基底状態の電子配置と、光によって電子の 1 つが上位（エネルギーが一段高い状態）の分子軌道に遷移した状態（励起状態）の電子配置も図示している。

それぞれの分子軌道に電子は 2 個まで入ることができ、図 6 では電子を上下向きの矢印で表記している。この矢印の向きは電子の自転（スピン）の向きを反映しており、同じ軌道に入る電子のスピンは互いに反対向きになる規則がある。エチレンの 2 個の π 電子が低エネルギーの軌道 ϕ_1 から順に入り軌道を満たしたとき、エネルギー的に最低の状態であり、これを基底状態という。このとき、電子に占有された最も高いエネルギーの軌道は ϕ_1 であり、これを最高被占軌道 (HOMO) という。また、電子の入っていない最低のエネルギーの軌道 (ϕ_2) を最低空軌道 (LUMO) という。フロンティア軌道論では、この HOMO および LUMO が反応の進行に重要な役割を果たす。

共役二重結合をもつ 1,3-ブタジエンでは、隣り合う 4 つの p 軌道を組み合わせることで分子軌道ができる。これらの p 軌道の符号を組み合わせ、ある程度対称性も良くなるように並べてみると、図 6(B) のように 4 通りの分子軌道 (ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4) が考えられる。1,3-ブタジエンの場合、 π 電子が 4 個あるため基底状態では ψ_1 と ψ_2 の軌道に電子が入る。

問ウ 1,3-ブタジエンの基底状態における HOMO [Q8] と LUMO [Q9] の分子軌道を選択肢①～④の中からそれぞれ 1 つずつ選びなさい。

- ① ψ_1 ② ψ_2 ③ ψ_3 ④ ψ_4

また、紫外線などの光が照射されると光エネルギーによって基底状態にある 1 個の電子がエネルギー準位の高い分子軌道に飛び上がる。これを電子遷移といい、電子遷移した状態を励起状態という。例えば 1,3-ブタジエンの場合、**図 6(B)**に示すように分子軌道 ψ_2 の π 電子の 1 つが ψ_3 軌道へ遷移する。実は、このような分子軌道の状態が化学反応によって生成する分子の構造に大きな影響を与えることになる。共役二重結合をもついくつかの化合物の環化反応を例にして、その様子を見てみよう。

図 7 のように 1,3-ブタジエンは熱または光によって分子内で C=C 結合の位置が移動するとともに C₁ と C₄ が結合し、シクロブテンが生成する。なお、これは可逆反応であり、平衡が 1,3-ブタジエン側に偏っているため、**図 7** の左向きの矢印が長く描かれている。

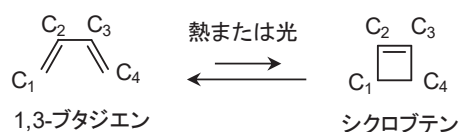


図 7. 1,3-ブタジエンの環化反応

この環化反応において、熱と光とでは反応過程が異なる。いずれも電子の入った軌道のうちエネルギー準位の最も高い軌道が重要である。熱反応では、基底状態で反応が進み、**図 8(A)**のように分子軌道 ψ_2 の両端の p 軌道の同じ符号の部分同士が重なると新たな結合が生まれる。つまり、C₁ と C₄ の p 軌道が同じ方向に回転すると同符号が重なって C₁ と C₄ が結合する。このように回転方向が同じ場合を「同旋的」という。一方、光反応では、励起状態で反応が進むため、**図 8(B)**のように分子軌道 ψ_3 の両端の p 軌道が同符号で重なるには、互いに反対向きで回転させることになる。これを「逆旋的」という。なお、**図 8(A)**はともに右回転の例であるが、左回転で考えることもできる。そのため、化合物の構造によっては立体化学の異なる複数の化合物が生成することがある。

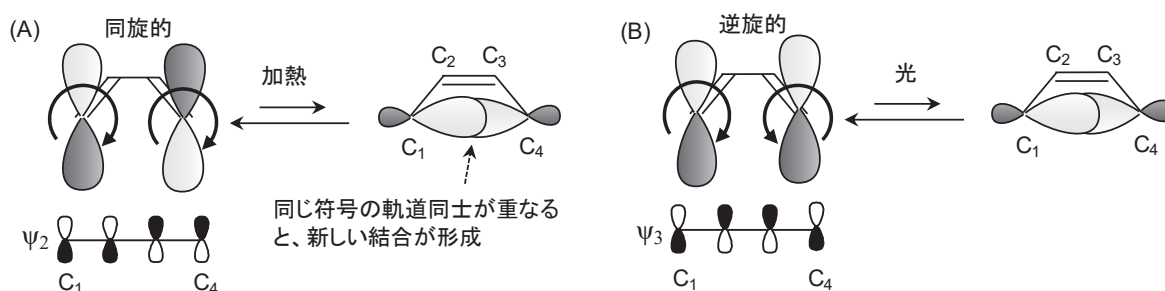


図 8. 熱(A)または光(B)による 1,3-ブタジエンからシクロブテンが生成する過程の例

2,4-ヘキサジエンの環化反応では反応過程によって生成物が異なる。図 9(A)に示す 2,4-ヘキサジエンの熱反応では、1,3-ブタジエンの ψ_2 に相当する分子軌道で同旋的に軌道が回転するので、*trans*-3,4-ジメチルシクロブテンが生成する。一方、同じ化合物の光反応では図 9(B)の例のように反応が進む。

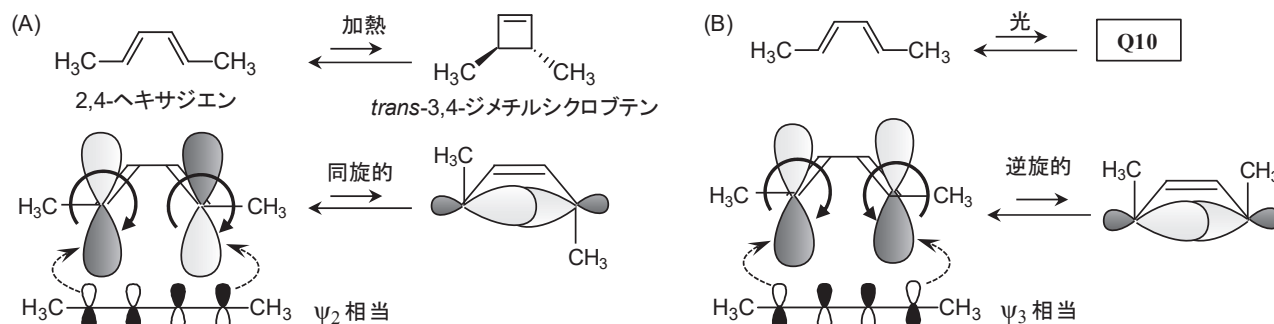
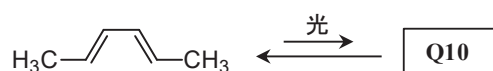
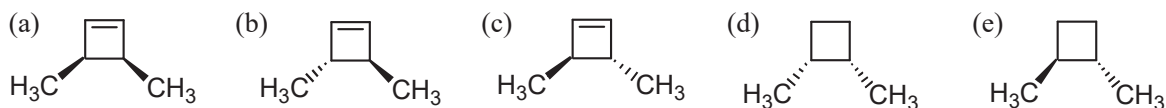


図 9. 熱(A)または光(B)による 2,4-ヘキサジエンの環化反応の例

問工 以下の 2,4-ヘキサジエンの環化反応で生成する化合物を予測して、次の選択肢①～⑧の中から 1 つずつ選びなさい。なお、同じ番号を繰り返し選んでもかまわない。



- ① (a)のみ生成する。 ② (b)のみ生成する。 ③ (c)のみ生成する。 ④ (d)のみ生成する。
 ⑤ (a)と(b)の混合物が生成する。 ⑥ (b)と(c)の混合物が生成する。
 ⑦ (a)と(c)の混合物が生成する。 ⑧ (d)と(e)の混合物が生成する。



ディールス・アルダー (Diels-Alder) 反応は、共役した C=C 結合をもつ化合物 (共役ジエン) がアルケン化合物と付加反応を起こし、シクロヘキセン誘導体や関連化合物が生成する反応である。共役ジエンと反応するアルケン化合物は親ジエン体と呼ばれる。最も単純な Diels-Alder 反応は、1,3-ブタジエン (共役ジエン) とエチレン (親ジエン体) の反応であり、**図 11(A)**のようにシクロヘキセンが生成する。

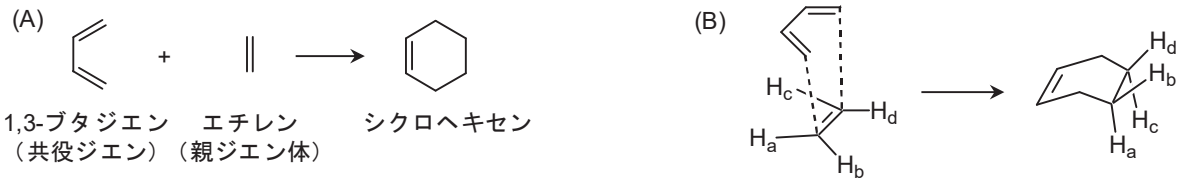


図 11. Diels-Alder 反応の例(A)とその立体化学(B)

Diels-Alder 反応では、**図 11(B)**に示すように反応する分子同士が互いに二重結合の平面の垂直方向から接近して結合する。反応前後の置換基の立体配置を分かりやすくするため、**図 11(B)**ではエチレンの 4 個の水素を $H_a \sim H_d$ と区別して表記してある。

この反応過程を分子軌道の観点から考えてみよう。改めて 1,3-ブタジエンとエチレンの分子軌道を図示すると**図 12**のようになる。フロンティア軌道論では、HOMO と LUMO の関係にある分子軌道の間で反応が生じると考える。ここでは、共役ジエンの HOMO から親ジエン体の LUMO へ電子が流れやすいため、 ψ_2 と ϕ_2 の組み合わせで反応が進む。また、新しい結合が生じるには p 軌道の同符号の部分が重なる必要があるため、1,3-ブタジエンの C_1 と C_4 の軌道がエチレンの平面に対して垂直方向から接近し、両者の軌道を重ねるように反応が進行し、シクロヘキセンが生成する。

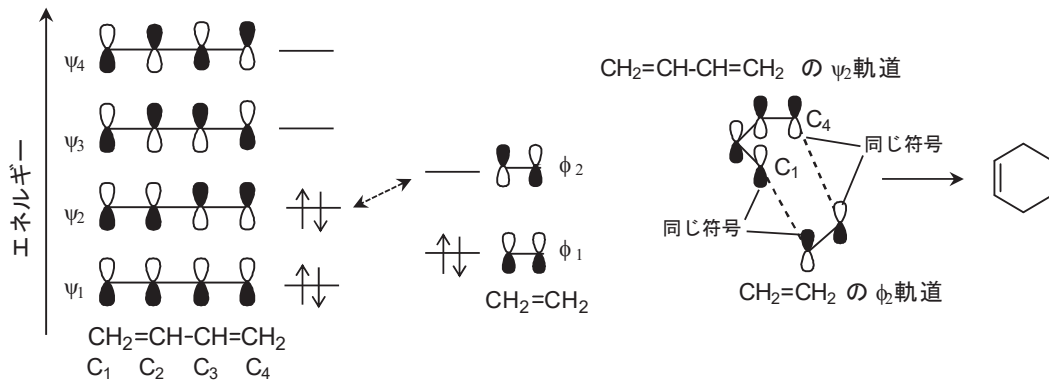
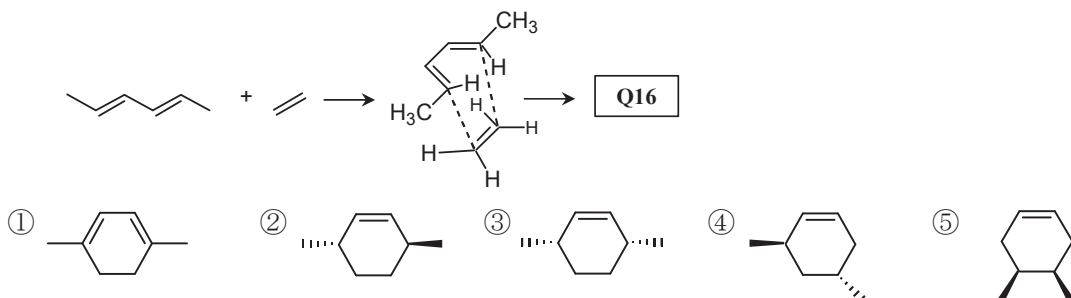


図 12. 1,3-ブタジエンとエチレンの分子軌道と Diels-Alder 反応の過程

問キ 次の Diels-Alder 反応で生成する化合物を選択肢①～⑤の中から 1 つ選びなさい。



次に、共役ジエンのシクロペンタジエンと親ジエン体の無水マレイン酸を用いた反応を考えてみよう。シクロペンタジエンと無水マレイン酸も **図 12** と同じ分子軌道の組み合わせが発生し、ジエンの分子軌道 ψ_2 の C_1 と C_4 が無水マレイン酸の分子軌道 ϕ_2 の $C=C$ 部分と結合する。このとき、**図 13(A)**と**(B)**のように2つの反応機構が考えられる。無水マレイン酸には $C=O$ 結合にも p 電子の軌道が存在するため、**(B)**のような配置になった方がシクロペンタジエンの C_2 と C_3 と軌道の重なりが生じ、安定化する。そのため、**(B)**の反応機構が優先的に生じる。こうして生成した立体配置をエンド(ラテン語で内側を表す *endo* に由来する)と呼ぶ。一方、**(A)**の反応機構から得られる立体配置をエキソ(ラテン語で外側を表す *exo* に由来する)という。

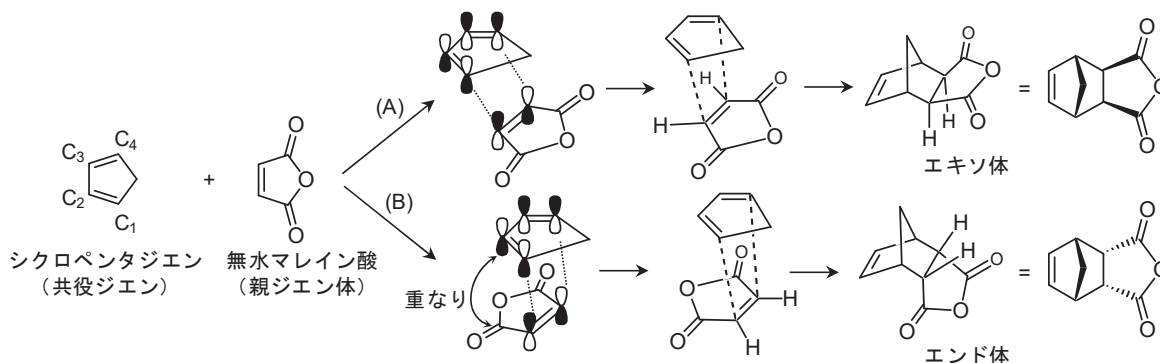
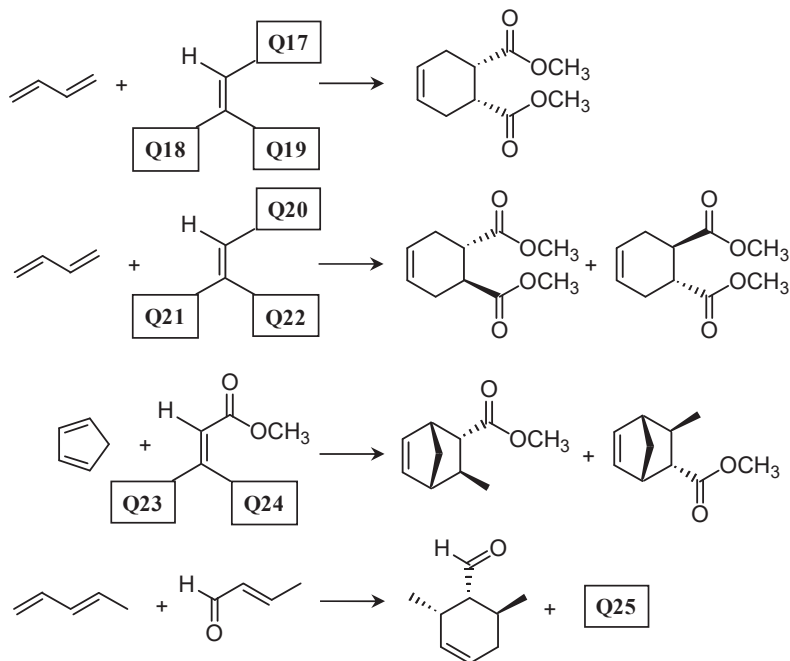


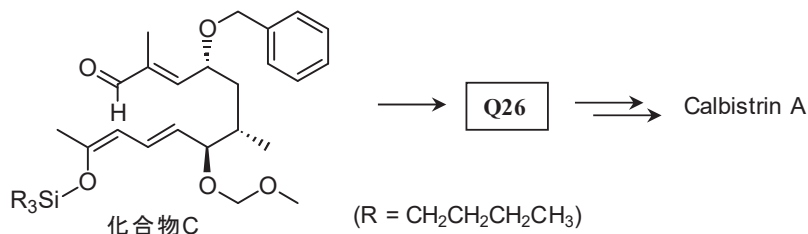
図 13. シクロペンタジエンと無水マレイン酸が結合する様子

問ク 以下の Diels-Alder 反応の空欄に当てはまる適切な置換基または化合物を選択肢①～⑩の中から1つずつ選びなさい。なお、同じ番号を繰り返し選んでもかまわない。



- | | | | | |
|-----|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| ① H | ② CH ₃ | ③ OCH ₃ | ④ COCH ₃ | ⑤ COOCH ₃ |
| ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ | ⑩ |

Diels-Alder 反応は有用な反応であり、医薬品の合成でも活用されている。例えば、抗生物質である Calbistrin A は、まず、下に示す化合物 C の Diels-Alder 反応によって 2 つの環が縮合した化合物 **Q26** を合成し、この環構造を保ったまま引き続き種々の官能基の変換を行うことにより得られる。生理活性物質の機能において置換基の立体化学は重要である。ここに示した Calbistrin A の合成は、Diels-Alder 反応が決まった立体化学の生成物を与える特長を活用した例と言える。



問ケ **Q26** に当てはまる適切な化合物を選択肢①～⑥の中から 1 つ選びなさい。

