

化学グランプリ 2024

一次選考

解答例と解説



主催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本解答例と解説の無断複製・転載を禁じます

1

<<解答例>>

問ア Q1⑦、Q2②

問イ Q3③

問ウ Q4⑥、Q5④

問エ Q6⑥

問オ Q7⑥、Q8④

問カ Q9⑧

問キ Q10⑤

問ク Q11①、Q12⑦、Q13③、Q14①、Q15⑦、Q16③

問ケ Q17③

問コ Q18③

問サ Q19④、Q20⑤

問シ Q21⑦

問ス Q22①、Q23①、Q24②、Q25①、Q26④、Q27④、Q28①、Q29⑨、Q30⑥、Q31⑨

問セ Q32②、Q33④

問ソ Q34①、Q35②、Q36③、Q37⑤、Q38①、Q39②、Q40①、Q41③、Q42⑤、Q43①、
Q44⑦、Q45②

問タ Q46①、Q47⑦、Q48⑦、Q49①、Q50①

1

<<解説>>

問ア $[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ のとき、中性では $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ なので、 $\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-7}) = -(-7) = 7$ となる。酸性では $\text{pH} < 7$ 、塩基性では $\text{pH} > 7$ となる。

$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸は完全に電離しているとみなせるので、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ であり、 $\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-2}) = 2$ となる。

問イ 共存する陰イオンは1価の OH^- と Cl^- なので、電気的中性の式は、

$$[H^+] = 1 \times [OH^-] + 1 \times [Cl^-] = [OH^-] + [Cl^-]$$

となる。

問ウ 電離平衡時に存在している酢酸由来の化学種は、電離して生成した CH_3COO^- と電離していない CH_3COOH なので、電離平衡の反応式の係数を考慮すると物質収支の式は、

$$C_1 = 1 \times [CH_3COO^-] + 1 \times [CH_3COOH] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

となる。電気的中性の式は、水の電離で生成する OH^- を考慮して、

$$[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$$

となる。

問エ $C_1 \gg [H^+]$ と近似できるので、 $K_a = \frac{[H^+]^2}{C_1}$ となり、 $[H^+] = (K_a C_1)^{\frac{1}{2}} (= \sqrt{K_a C_1})$ となる。よって、

$$\text{pH} = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(K_a C_1)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}(\log_{10} K_a + \log_{10} C_1) = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C_1$$

問オ 電離平衡時に存在している酢酸イオン由来の化学種は CH_3COO^- と(8)式 (CH_3COO^- の加水分解) で生成する CH_3COOH なので、物質収支の式は、

$$C_2 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

となる。電気的中性の式は、

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-]$$

となる。

問カ 式(5)と式(9)から、

$$K_a \times K_b = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_w \quad \therefore K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

問キ 問カより $K_b = \frac{K_w}{K_a}$ であり、 $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ なので、式(9)から、

$$\frac{1}{C_2} \times \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^2 = \frac{K_w}{K_a} \quad \therefore [H^+] = \left(\frac{K_a K_w}{C_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\left(\frac{K_a K_w}{C_2}\right)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}(\log_{10} K_w + \log_{10} K_a - \log_{10} C_2) \\ &= -\frac{1}{2}(-14 + \log_{10} K_a - \log_{10} C_2) = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C_2 \end{aligned}$$

問ク 残っている酢酸は、

$$0.10 \times \left(\frac{20}{1000}\right) - 0.10 \times \left(\frac{10}{1000}\right) = \frac{1}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

生成する酢酸ナトリウムは、滴下した NaOH の物質質量に等しいので、

$$0.10 \times \left(\frac{10}{1000}\right) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

問ケ 弱酸と弱酸の塩、もしくは弱塩基と弱塩基の塩を混合すると緩衝液になる。緩衝液の pH があまり変動しない（緩衝作用がある）のは、式(10)の第二項の値が $-1 \sim +1$ の範囲とされており、緩衝液の pH は概ね $\text{p}K_a \pm 1$ になる。つまり、緩衝液の pH は、使用する弱酸もしくは弱塩基の種類に大きく影響される。

問コ $C_1 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$ (物質収支の式) と、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} K_a$ (式(5)より)

なので、

$$C_1 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} K_a + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right)$$

問サ 図 2 において $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0.5$ となるとき、 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$ である。このとき、

$[\text{H}^+] = K_a$ であるので $\text{pH} = \text{p}K_a = 4.76$ となる。

問シ 電離平衡のときに存在している HA^- に由来する化学種は、未反応の HA^- 、 A^{2-} (式(13))、 H_2A (式(14)) であるので、物質収支の式は、

$$C_3 = [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{A}^{2-}]$$

となる。

問ス **Q22** ~ **Q25** : 電気的中性の式は、イオンの電荷を考慮すると、

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

となる。

$$\text{Q26} \sim \text{Q27} : \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2} = \frac{1}{2} \times 1.89 + \frac{1}{2} \times 6.91 = 4.4$$

Q28 ~ **Q29** : 図 3 の(a)点の pH は図 1 の(b)点に対応する。式(10)を参考にすると、 $\text{pH} =$

$\text{p}K_{a1} + \log_{10} \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$ と表せる。図 3 の(a)点で残っている H_2A は、

$$0.10 \times \left(\frac{10}{1000}\right) - 0.10 \times \left(\frac{5}{1000}\right) = \frac{0.5}{1000} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

生成する HA^- は、滴下した NaOH の物質量に等しいので、

$$0.10 \times \left(\frac{5}{1000}\right) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

したがって $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-]$ となるので、 $\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log_{10} \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \text{p}K_{a_1} = 1.89 \approx 1.9$ 。

Q30 ~ **Q31** : 図 3 の(c)点では HA^- と A^{2-} が多く存在しているので、その pH は式(10)を参考にすると $\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log_{10} \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$ と表せる。図 3 の(b)点では $0.10 \times \left(\frac{10}{1000}\right) = 1.0 \times 10^{-3}$ (mol) の HA^- が生成したとみなせる (NaHA は完全に電離しているとみなせるので)。したがって、図 3 の(c)点で残っている HA^- は、

$$1.0 \times 10^{-3} - 0.10 \times \left(\frac{15-10}{1000}\right) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

生成する A^{2-} は、図 3 の(b)点の後に滴下した NaOH の物質量に等しいので、

$$0.10 \times \left(\frac{15-10}{1000}\right) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

したがって $[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}]$ となるので、 $\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log_{10} \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = \text{p}K_{a_2} = 6.91 \approx 6.9$ 。

問セ 図 4 の(e)点では HA^- が溶液中に存在している主な化学種である。これは式(11)の反応が完了した点、すなわち第一中和点になるので、図 3 の(b)点に相当する。

図 4 の(f)点では A^{2-} が溶液中に存在している主な化学種である。これは式(12)の反応が完了した点、すなわち第二中和点になるので、図 3 の(d)点に相当する。

問ソ **Q34** ~ **Q35** : AgCl の溶解平衡の反応式は $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ と表される。 AgCl の飽和水溶液のモル濃度が x であれば、溶解した AgCl は Ag^+ と Cl^- に電離するので $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$ となる。したがって、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2$$

Q36 ~ **Q39** : Ag_2CrO_4 の溶解平衡の反応式は $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ と表されるので、 Ag_2CrO_4 の飽和水溶液のモル濃度が y であれば、 $[\text{Ag}^+] = 2y$ 、 $[\text{CrO}_4^{2-}] = y$ となる。したがって、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4y^3 = 4 \times (9.6 \times 10^{-5})^3 = 3.5 \times 10^{-12}$$

Q40 ~ **Q42** : 飽和溶液中の Al^{3+} の濃度が $1/1000$ になるので、

$$\text{pM} = -\log_{10} [\text{Al}^{3+}] = -\log_{10} \left(1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1}{1000}\right) = -\log_{10} (1.0 \times 10^{-2}) - \log_{10} \left(\frac{1}{1000}\right) = 2 + 3 = 5$$

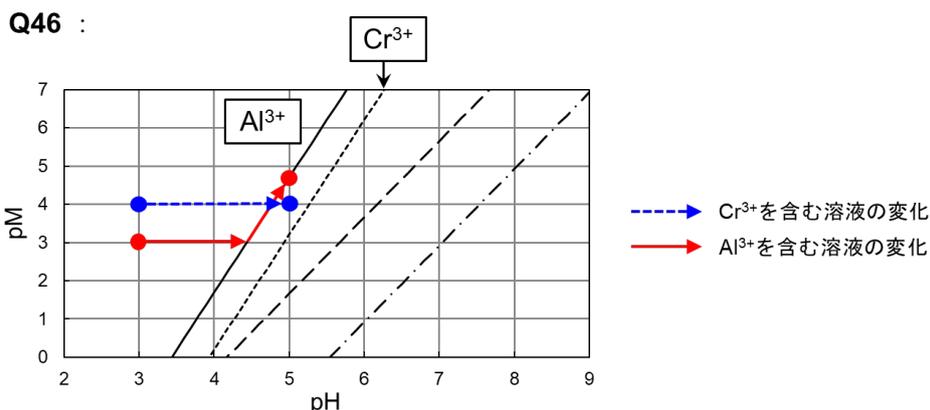
になる。 Al^{3+} では $n = 3$ なので、式(19)から、pM が 3 だけ増加するとき pH は $3/3 = 1$ だけ増加する。つまり pH を 1 だけ増加させれば pM が 3 だけ増加して pM = 5 となり、99.9% の Al^{3+} が $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿する。

Q43 ~ **Q45** : 図 6 から pH = 6 では pM > 5 であるので、99.9% の Al^{3+} が $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿すると判断できる。生成する $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、

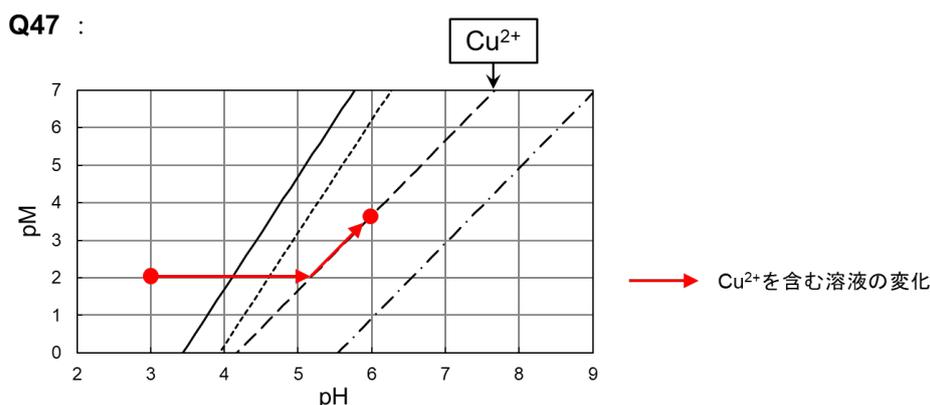
$$1.0 \times 10^{-2} \times 0.999 \approx 1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol)}$$

問タ **Q46** : 下図より、 Al^{3+} を含む溶液は pH = 5 になる前に直線に到達し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿が生

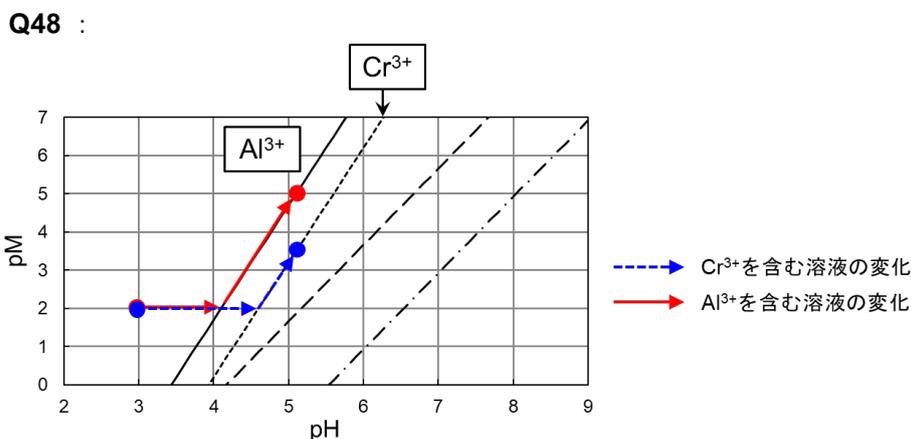
成する。一方、 Cr^{3+} を含む溶液は $\text{pH}=5$ になっても直線の上の領域にあり、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈殿は生成しない。



Q47 : 下図より、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の Cu^{2+} を含む溶液は $\text{pH} = 6$ になる前に直線に到達し、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿が生成する。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ($\approx 99.9\%$) の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿が生成するためには $\text{pM} = 2 + 3 = 5$ になる必要があるが、 $\text{pH} = 6$ では $\text{pM} = 5$ には到達していないため、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ($\approx 99.9\%$) の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が沈殿する、ということはない。



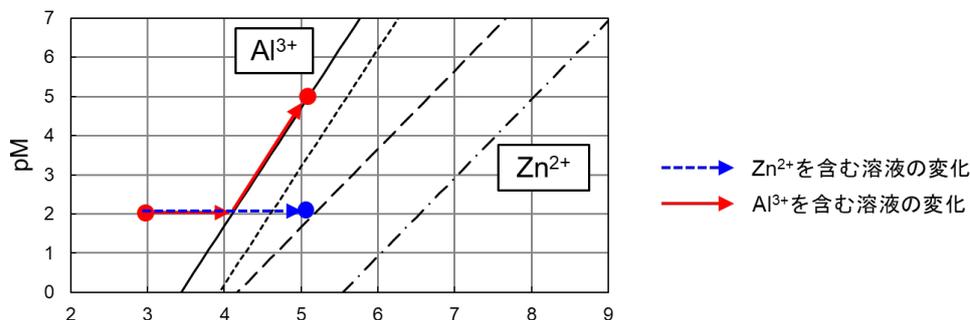
Q48 : 下図より、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の Al^{3+} を含む溶液から、99.9%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成するには、 $\text{pM} = 2 + 3 = 5$ となる必要があり、 pH を約 5.1 にする必要がある。しかし、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の Cr^{3+} を含む溶液からも pH が約 4.5 以上になると $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成するため、一方の沈殿のみを水酸化物として分離することはできない。



Q49 : 下図より、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の Al^{3+} を含む溶液から、99.9%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成するには、 $\text{pM} = 2 + 3 = 5$ となる必要があり、 pH を約 5.1 にする必要がある。このとき、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

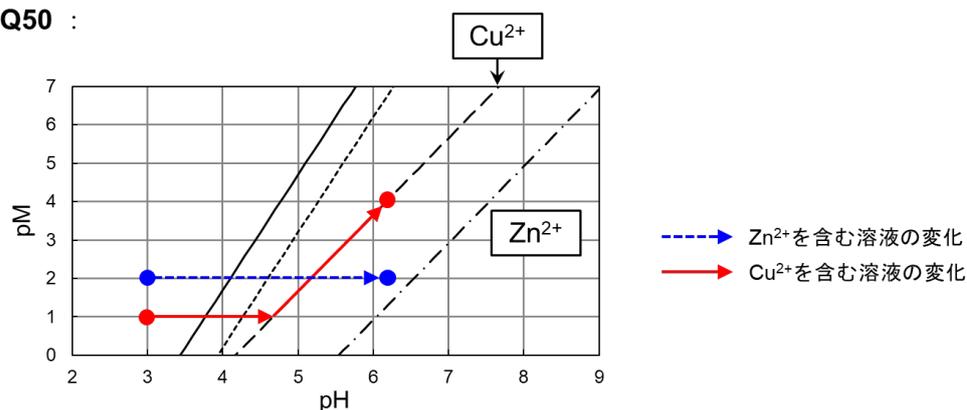
L^{-1} の Zn^{2+} を含む溶液は直線の上の領域にあるため、 $Zn(OH)_2$ の沈殿は生成しない。したがって、 pH を変化させて $Al(OH)_3$ の沈殿のみを水酸化物として分離することができる。

Q49 :



Q50 : 下図より、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ の Cu^{2+} を含む溶液から、99.9%の $Cu(OH)_2$ の沈殿が生成するには、 $pM = 1 + 3 = 4$ となる必要があり、 pH を約 6.2 にする必要がある。このとき、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の Zn^{2+} を含む溶液は直線の上の領域にあるため、 $Zn(OH)_2$ の沈殿は生成しない。したがって、 pH を変化させて $Cu(OH)_2$ の沈殿のみを水酸化物として分離することができる。

Q50 :



2

<<解答例>>

問ア Q1 : ⑥ Q2 : ① Q3 : ④

問イ Q4 : ①

問ウ Q5 : ① Q6 : ① Q7 : ③ Q8 : ①

問エ Q9 : ⑤

問オ Q10 : ① Q11 : ③ Q12 : ② Q13 : ④

問カ Q14 : ⑥ Q15 : ③ Q16 : ②

問キ Q17 : ① Q18 : ① Q19 : ①

問ク Q20 : ⑤ Q21 : ⑨

問ケ Q22 : ③ Q23 : ⑥

問コ Q24 : ⑤ Q25 : ① Q26 : ⑥ Q27 : ① Q28 : ⑥

<<解説>>

問ア $|0.533 - 0.835| / (7-2) = 0.0604 = 6.04 \times 10^{-2}$

問イ (a)~(c)より反応速度式を立てると、

(a) $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

(b) $2v = k(2[A])^\alpha[B]^\beta = 2^\alpha \times k[A]^\alpha[B]^\beta = 2^\alpha \times v$

(c) $v = k[A]^\alpha(2[B])^\beta = 2^\beta \times k[A]^\alpha[B]^\beta = 2^\beta \times v$

(a)と(b)より、 $2 = 2^1 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$

(a)と(c)より、 $1 = 2^0 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 0$

したがって問題の条件の反応速度は、 $k(1/4[A]) (4[B])^0 = (1/4) \times k[A] [B]^0 = v/4$

問ウ NO の生成反応はないが、消失反応は(R3)である。一方で NO₃ の生成反応は(R4)であるが、消失反応はない。以上の理由からそれぞれの反応速度式は以下のとおり。

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0 - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_4[\text{NO}_2][\text{O}_3] - 0 \quad (7)$$

問エ ①は指数関数 $y = e^{-ax}$ のグラフから正しい。

②は指数関数 $y = e^{-ax}$ の a の値が異なる 2 つのグラフの差を考えると正しい。

③は式(9)と(10)について、 $t = 0$ に対する指数関数の値を二つのグラフから読み取ると正しいことが分かる。

④は式(8)~(10)を足し合わせると、 $[\text{NO}]_0$ になることから正しい。

⑤は反応時間が十分長いと、式(9)より $[\text{NO}_2]$ は 0 になり、式(10)より $[\text{NO}_3]$ は $[\text{NO}]_0$ になることから間違い。

問オ N₂O₅* に関する反応速度式は以下のとおりである。なお右辺第 1 項は N₂O₅* の生成速度、第 2 項は消失反応である。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = (k_6[\text{NO}_3][\text{NO}_2]) - (k_7[\text{N}_2\text{O}_5^*] + k_8[\text{N}_2\text{O}_5^*][\text{M}]) \approx 0$$

定常状態近似より、 $[\text{N}_2\text{O}_5^*]$ に関する以下の式が得られる。

$$[\text{N}_2\text{O}_5^*] = \frac{k_6}{k_7 + k_8[\text{M}]} [\text{NO}_3][\text{NO}_2] \quad (12)$$

問カ N₂O₅ の反応速度の式は、反応(R5)を用いて以下の式(b)で表される。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k'[\text{NO}_3][\text{NO}_2] \quad (a)$$

N₂O₅ の反応速度の式は、反応(R8)と式(12)を用いて以下の式(b)で表される。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_8[\text{N}_2\text{O}_5^*][\text{M}] = k_8[\text{M}] \times \frac{k_6}{k_7 + k_8[\text{M}]} [\text{NO}_3][\text{NO}_2] = \frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7 + k_8 [\text{M}]} [\text{NO}_3][\text{NO}_2] \quad (b)$$

式(a)と(b)を比較すると k' に関する以下の式(13)が得られる

$$k' = \frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7 + k_8 [\text{M}]} \quad (13)$$

問キ $k_8[\text{M}]$ が k_7 より十分小さいとき($a \ll b$)、式(13)は以下のように近似できる。

$$k' = \frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7 + k_8 [\text{M}]} = \frac{\left(\frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7}\right)}{1 + \left(\frac{k_8 [\text{M}]}{k_7}\right)} \approx \frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7} \quad (13')$$

k' は全圧に比例することから、誤りである。

$k_8[\text{M}]$ が k_7 より十分大きいとき($a \gg b$)、式(13)は以下のように近似できる。

$$k' = \frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7 + k_8 [\text{M}]} = \frac{k_6}{1 + \left(\frac{k_7}{k_8 [\text{M}]}\right)} \approx k_6 \quad (13'')$$

k' は全圧に依存せず、一定の値 k_6 に近似することから、誤りである。

$k_8[\text{M}]$ が k_7 と等しいとき($a = b$)、式(13)は以下のように変形できる。

$$k' = \frac{k_6 k_8 [\text{M}]}{k_7 + k_8 [\text{M}]} = \frac{k_6}{2} \quad (13''')$$

したがって正しい。

問ク チャップマン機構の酸素原子とオゾンの反応速度の和は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}]}{dt} + \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= \{(2k_{10}[\text{O}_2] + k_{12}[\text{O}_3]) - (k_{11}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + k_{13}[\text{O}][\text{O}_3])\} \\ &\quad + \{(k_{11}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]) - (k_{12}[\text{O}_3] + k_{13}[\text{O}][\text{O}_3])\} \\ &= 2k_{10}[\text{O}_2] - 2k_{13}[\text{O}][\text{O}_3] \end{aligned} \quad (14)$$

問ケ チャップマン機構の酸素原子に関する反応速度式は以下のとおりである。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = (2k_{10}[\text{O}_2] + k_{12}[\text{O}_3]) - (k_{11}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + k_{13}[\text{O}][\text{O}_3]) \quad (d)$$

近似 1 より、式(d)の灰色でマーカーした速度式は無視することができる。また**近似 2** より、式(d)はゼロとみなすことができる。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} \approx k_{12}[\text{O}_3] - k_{11}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \approx 0 \quad (d')$$

式を整理すると酸素原子とオゾンの濃度比に関する式(14)が得られる。

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_{12}}{k_{11}[\text{O}_2][\text{M}]} \quad (15)$$

問コ 式(14)について定常状態近似を用いると以下の式が得られる。

$$2k_{10}[O_2] - 2k_{13}[O][O_3] = 0 \quad (14')$$

式(14')と(15)よりオゾン濃度に関する以下の式(16)が得られる。

$$[O_3] = \left(\frac{k_{10}k_{11}}{k_{12}k_{13}} \right)^{1/2} [O_2][M]^{1/2} \quad (16)$$

3

<<解説>>

<<解答例>>

問ア Q1 ⑧ Q2 ① Q3 ⑥ (完答)

問イ Q4 ③ Q5 ③ Q6 ② (完答)

問ウ Q7 ② Q8 ⑤ (完答)

Q9 ⑦ Q10 ⑤ (完答)

問エ Q11 ③ Q12 ⑧ Q13 ② (完答)

問オ Q14 ③

Q15 ④

問カ Q16 ① Q17 ④ (完答)、順不同

問キ Q18 ⑥ 4点

問ク Q19 ③もしくは④

問ケ Q20 ① Q21 ⑤ (完答)

問コ Q22 ⑨ Q23 ⑩ Q24 ② (完答)

問サ Q25 ② Q26 ⑥ Q27 ③ (完答)

問シ Q28 ⑩ Q29 ③ (完答)

Q30 ① Q31 ⑤ (完答)

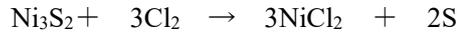
問ス Q32 ⑧ Q33 ③ (完答)

問セ Q34 ① Q35 ④ (完答)

【A】 ニッケルの単離を例にした基礎事項の確認 (19 点)

問ア **Q1** ⑧ **Q2** ① **Q3** ⑥ 4 点 (完答)

問イ **Q4** ③ **Q5** ③ **Q6** ② 4 点 (完答)



問ウ **Q7** ② **Q8** ⑤ 3 点 (完答)

Q9 ⑦ **Q10** ⑤ 4 点 (完答)

ニッケルマット 1.0 kg 中のニッケルを x (kg), 硫化ニッケル (Ni_3S_2) を y (kg) とすると,
 $x + y = 1.0$

$y = (0.20 \times 1000) / 32 \times 1/2 \times 240.1 \div 1000 = 0.750 \text{ kg}$ したがって $x = 0.250 \text{ kg}$

問エ **Q11** ③ **Q12** ⑧ **Q13** ② 4 点 (完答)

ニッケル 0.25 kg (250 g) は $250/58.7 \text{ mol}$ なので、ニッケルカルボニルから放出される CO は、その 4 倍の物質となる。一酸化炭素の、標準状態の体積(L)は、

$$(250/58.7) \times 4 \times 22.4 = 381.6 \text{ L} = 3.8 \times 10^2 \text{ L}$$

【B】 吸光光度法の原理 (20 点)

問オ **Q14** ③ 3 点

Q15 ④ 3 点

問カ **Q16** ① **Q17** ④ 3 点 (完答)、順不同

アンミン錯体の極大吸収波長を 2 つ選ぶ。

問キ **Q18** ⑥ 4 点

グラフの傾きから考える。あるいは $A = \epsilon cL$ より、 $0.23 = \epsilon \times 0.050 \times 1$ 解いて $\epsilon = 4.5 \sim 4.8$

問ク **Q19** ④ 7 点

吸光度が 0.27 なので、検量線からニッケル (II) イオンのアンミン錯体の濃度は 0.060 mol/L とわかる。したがって、もとの塩化ニッケル (II) 水溶液の濃度は 0.60 mol/L である。

この溶液 30 L 中のニッケル (II) イオンは 18 mol つまり 1056.6 g となる。

したがって、ニッケルマット中のニッケルの割合は $(1056.6/1200) \times 100 = 88.0\%$

(検算) $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 238.9$ なので、ニッケルマットがすべて Ni_3S_2 であった場合のニッケルの質量パーセントは 73.3%。したがって、問クは 73.3% 以上になる。問ウはそれを満たす。

【C】 ニッケル・水素電池 (36 点)

問ケ **Q20** ① **Q21** ⑤ 4 点 (完答)

負極では $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ の反応が進行する。流れた電子の物質量は、
 $0.100 \times (60 \times 60 \times 24) \div 9.65 \times 10^4 = 8.95 \times 10^{-2} \text{ mol}$

したがって、負極の質量増加は $8.95 \times 10^{-2} \times 1/2 \times 34 = 1.52 \text{ g}$

問コ **Q22** ⑨ **Q23** ① **Q24** ② 4 点 (完答)

流れた電子の物質量は、 $8.95 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

正極では $\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ の変化が進行する。

正極は電子 1 mol あたり 1.0 g ほど質量が増加するので、0.090 g の質量増加となる。

問サ **Q25** ② **Q26** ⑥ **Q27** ③ 6 点 (完答)

過剰に充電すると水酸化カリウムの電気分解により正極から酸素が発生する。その酸素は

$O_2 + 4MH \rightarrow 2H_2O + 4M$ のように、水に変換される。

問シ **Q28** ① **Q29** ③ 3点 (完答)

Q30 ① **Q31** ⑤ 4点 (完答)

問ス **Q32** ⑧ **Q33** ③ 7点 (完答)

繰り返し単位の体積は、(正六角形の面積) × 層間距離で算出される。

$$(3\sqrt{3}/2) \times (5.0 \times 10^{-8})^2 \times 4.0 \times 10^{-8} = 1.5\sqrt{3} \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

La₃Ni₁₅の式量は1297.5なので、その密度は、

$$1297.5 / (6.02 \times 10^{23}) \div 1.5\sqrt{3} \times 10^{-22} = 8.30 \text{ g/cm}^3$$

物性データベースとほぼ近い値でした。

<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2317>

問セ **Q34** ① **Q35** ④ 8点 (完答)

合金 1m³の質量は $8.33 \times 10^6 \text{ g}$ である。ここに、 $92 \times 10^3 \times 6.02 \times 10^{23}$ 個の水素原子を含む。

したがって、繰り返し単位 1 個あたりに x (個) の水素原子を含むとすると

$$8.33 \times 10^6 : 92 \times 10^3 \times 6.02 \times 10^{23} = 1297.5 / (6.02 \times 10^{23}) : x$$

解いて $x = 92 \times 1297.5 \div 8330 = 14.33$ 個

4

<<解答例>>

問ア Q1 ⑤

問イ Q2 ①

Q3 ⑥

Q4 ③

問ウ Q5 ② Q6 ② (完答)

Q7 ② Q8 ② Q9 ② Q10 ① (完答)

問エ Q11 ⑤

問オ Q12 ④

問カ Q13 ⑤

問キ Q14 ③

Q15 ⑤

問ク Q16 ① Q17 ⑥ Q18 ⑦ Q19 ⑨ (完答)

問ケ Q20 ④

問コ Q21 ④

問サ Q22 ⑥

問シ Q23 ②

Q24 ③

問ス Q25 ②

<<解説>>

問ア

触媒の特徴について確認する問題である。

触媒の代表的な特徴は、(1) 反応速度を大きくすること、(2) 反応前後で変化しないこと、である。(a)の記述は(1)に相当し、(c)の記述は(2)に相当する。一方、触媒の有無により最終的な生成物の量は変化しないため、(b)の記述は誤りとなる。したがって、正答は⑤となる。

問イ

高校化学の教科書に載っている反応について、どの物質が触媒であるか判断する問題である。

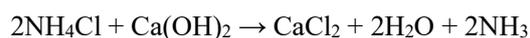
触媒は反応前後で変化しないことを判断材料とすれば容易に解答できると思う。化学式が示されていなくとも、反応式が書けるようにしておきたい。

(a) 過酸化水素の分解反応 (反応速度, 酸素の発生)



したがって、正答は①となる

(b) アンモニアの発生 (弱塩基の遊離)



この反応では、すべての出発物質が変化しており、触媒としてはたらいっている物質はない。したがって、正答は⑥となる。

(c) 酢酸エチルの生成 (エステル化)

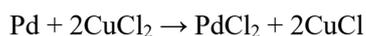
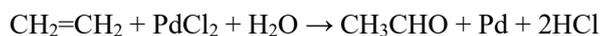


したがって、正答は③となる。

問ウ

化学反応式に正しい係数を付与できるかを問う問題である。同時に、一つの化学反応式で表される反応でも、複数の段階からなることもあることに気づかせる問題でもある。また、ワッカー法では、エチレンのアセトアルデヒドへの変換は反応式に出てこない水と PdCl_2 によるものであり、 CuCl_2 は PdCl_2 の再生、 O_2 は CuCl_2 の再生に関わっているなど、化学反応の奥深さを知ってもらいたいという意図もある。

問題自体は、丁寧に反応式の両辺で元素 (原子数) のバランスをとれば、容易に解答できる。



問エ

触媒の大きな利点のひとつは、その触媒自体が副反応などで変化しない限り何度でも反応を促進することができる、すなわち出発物質に比べて用いる量を大幅に減らすことができる点である。触媒1つあたりで、繰り返された反応の回数を触媒回転数あるいはターンオーバー数

(turnover number, TON) という。触媒回転数が多い触媒ほど、寿命の長い (安定な) 触媒と言え

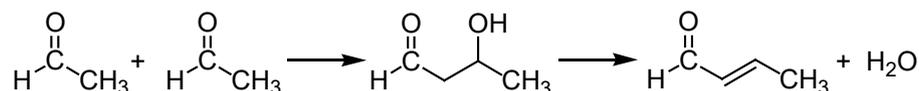
る。解答にあたっては、触媒回転数 (TON) を知らなくとも、問エの前の問題文を読めば、エチレンの物質質量と PdCl₂ の物質質量の比を考えればよいことがわかるはずである。エチレンの分子量が 28.0、PdCl₂ の式量が 177.4 であることから、TON は次のように求められる。

$$\text{TON} = \frac{2800 \times 10^3 [\text{g}] / 28.0 [\text{g/mol}]}{1.77 \times 10^3 [\text{g}] / 177.4 [\text{g/mol}]} = \frac{2800}{1.77} \times \frac{177.4}{28} \approx 1.00 \times 10^4$$

したがって、正答は⑤となる。

問オ

問オの前の問題文にある通り、アルドール反応では、 α 水素をもつカルボニル化合物 (アルデヒドやケトン) がエノラートイオンとなり、他のカルボニル化合物と反応する。式(5)で用いられているカルボニル化合物は、アセトアルデヒドとベンズアルデヒドであるが、ベンズアルデヒドには α 水素がなくエノラートイオンにはならない。一方、アセトアルデヒドから生じたエノラートイオンは、式(5)に示されているベンズアルデヒドだけでなく、下の反応式のようにアセトアルデヒドとも反応する。



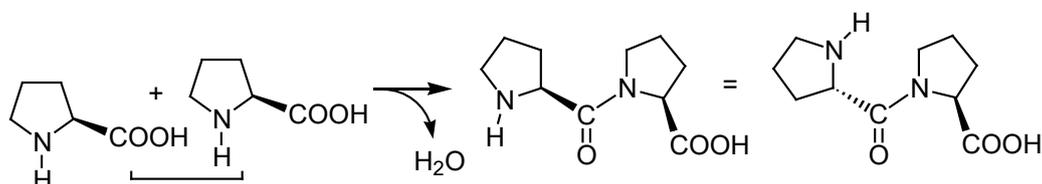
したがって、正答は④である。反応式には、それぞれの反応物が 1 分子ずつしか示されていないが、実際の反応系には多数の分子が含まれており、同じカルボニル化合物でも、反応の途中でエノラートイオンになっているものとなっていないものが混在する状況がおりうることを意識してほしい。同じ種類のカルボニル化合物の分子間で反応がおこる場合を単にアルドール反応と呼び、別種のカルボニル化合物の分子間で反応がおこる場合を交差アルドール反応と呼んでいる。交差アルドール反応を有利に行うためには、塩基とベンズアルデヒドが含まれている反応溶液の中にアセトアルデヒドを少しずつ加えていくなどの工夫が施される。この場合、反応溶液に加えられたアセトアルデヒドがエノラートイオンとなると周囲に存在するのは、もとから加えられているベンズアルデヒドである確率が高く、交差アルドール反応が優先して進行する。なおこの反応では、脱水により生じる二重結合は、より安定なトランス体となるほうが有利である。脱水反応まで進行した場合、反応全体で見ると縮合反応となるため、(交差) アルドール縮合と呼ぶ。

問カ

ペプチド結合の理解と立体構造の理解を問う問題である。

アンモニア NH₃ の水素原子 1 つをアルキル基などに置換した有機化合物を一級アミンという。一方、2 つの水素原子を置換した有機化合物は二級アミンとなる。高校化学の教科書で紹介されているアミノ酸は一級アミンでありアミノ基-NH₂ をもっている。これに対し、プロリンは二級アミンであり-NH₂ をもたないが、通常は他のアミノ酸と同様に扱われる。これは、二級アミンであってもカルボキシ基との間で脱水縮合してアミド結合 (ペプチド結合) >N-CO- を形成できることが大きい。選択肢のうち、アミド結合をもつ化合物は④~⑥である。あとは、カルボキシ基がどちらを向いているかに注意して選べばよい。図 2 に示してあるように、L-プロリンの

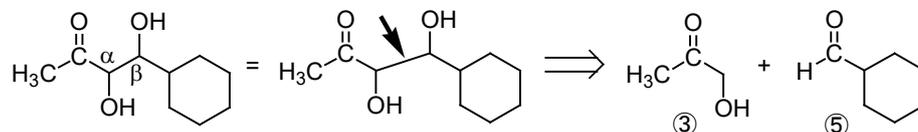
環構造を、窒素原子Nが下、カルボキシ基が右にくるように配置すると、カルボキシ基は紙面の手前に伸びる（結合はくさび形の実線で表される）。一方、L-プロリンの環構造を、窒素原子Nが下、カルボキシ基が左にくるように配置すると、カルボキシ基は紙面の奥に向く（結合はくさび形の波線で表される）。したがって、④では左側のプロリンがD-プロリン、⑥では右側のプロリンがD-プロリンとなり適切ではない。正解は⑤となる。



問キ

交差アルドール反応の生成物から出発化合物を問うことで、交差アルドール反応生成物ではどの結合が新しくできたものか、生成物の構造の特徴はどのようなものか考える問題とした。

交差アルドール反応では、エナミンとなったカルボニル化合物の α 炭素原子（カルボニル基の隣の炭素原子）ともう一方のカルボニル化合物のカルボニル炭素原子との間に結合ができると同時にカルボニル基はヒドロキシ基となる。すなわちアルドール反応の生成物は、カルボニル炭素原子から2番目（ β 位）の炭素原子にヒドロキシ基をもつカルボニル化合物（ β -ヒドロキシカルボニル化合物）である。このことに着目すると、問キの生成物は下図の矢印で示した結合が交差アルドール反応によって新しくできたということがわかる。よって、出発物質となるカルボニル化合物は③と⑤であり、エナミンとなるほうは③であると判断できる。



なお、このように生成物の構造から生成物を合成するための反応や出発物質を考える手法を逆合成解析という。

問ク

鏡像体過剰率についての理解を問う問題である。

問題文から理解できるように、鏡像体過剰率は、それぞれの鏡像体の存在量を百分率で表したとき、多いほうから少ないほうを引いた数値で表される。鏡像体過剰率が28%eeのとき、それぞれの鏡像体の存在量を $n\%$ および $m\%$ ($n > m$)とすると、次の2つの式が成り立つ。

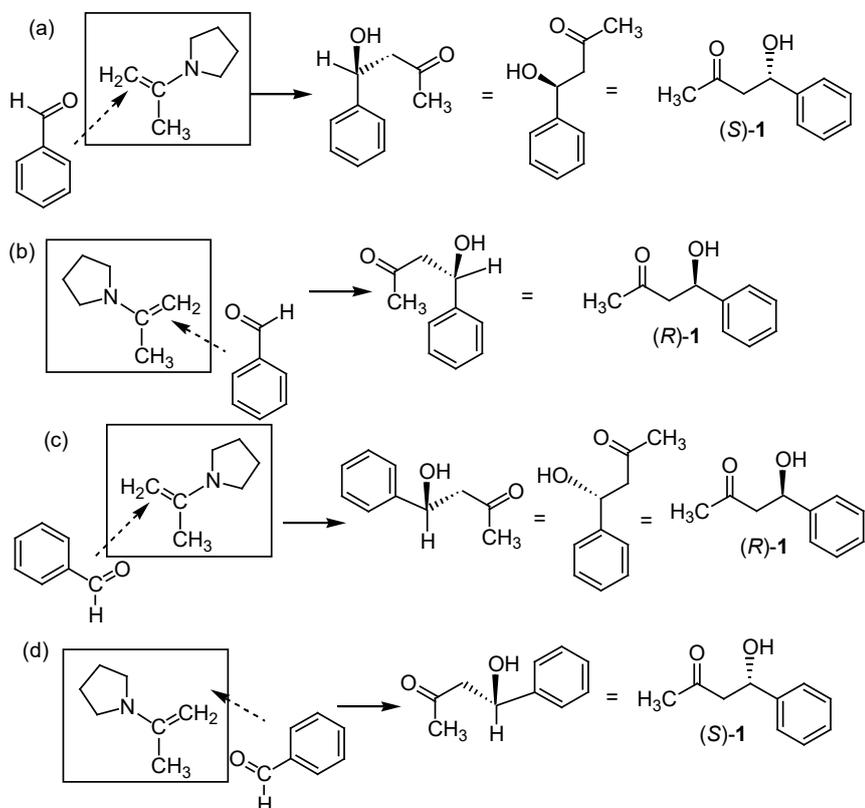
$$n - m = 28$$

$$n + m = 100$$

この2つの式から $n = 64\%$ 、 $m = 36\%$ と求まる。これを最も簡単な整数比で表すと、16:9となる。

問ケ

図4からヒドロキシ基がどちらを向くか判断する問題である。(a)と(d)からは(S)-1が生成し、(b)と(c)からは(R)-1が生成するため、正答は④となる。

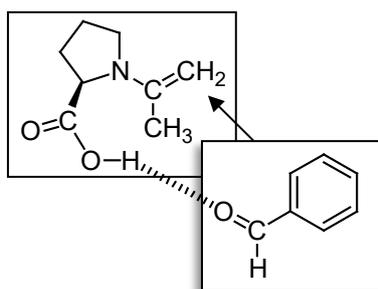


なお、(a)と(b)、および(c)と(d)は、それぞれ実像と鏡像のペアになっており、生成物も鏡像異性体となる。また、(a)と(c)、および(b)と(d)は、同じ方向から近づくもののベンズアルデヒドのフェニル基と水素原子の位置が異なるため、やはり生成物は互いに鏡像異性体となる。

問コ

問ケでわかるように、(S)-1が生成するのは(a)または(d)の近づき方である。直前の問題文を読むと、フェニル基とメチル基の立体反発を避ける近づき方のほうが有利であると判断できる。(a)と(d)では、(d)の方の立体反発が小さく、正答は④となる。

なお、問題文にあるように、カルボキシ基とカルボニル基の間に水素結合が生じる。このためカルボキシ基が向いている方向からベンズアルデヒドが近づくので、(b)または(d)の近づき方が(a)または(c)より有利である。(b)からは(R)-1が、(d)からは(S)-1が生成するが、フェニル基とメチル基の立体反発が小さい(d)が有利となり、(S)-1が優先して得られる。



問サ

アルデヒドの置換基の立体的な大きさについて問う問題である。

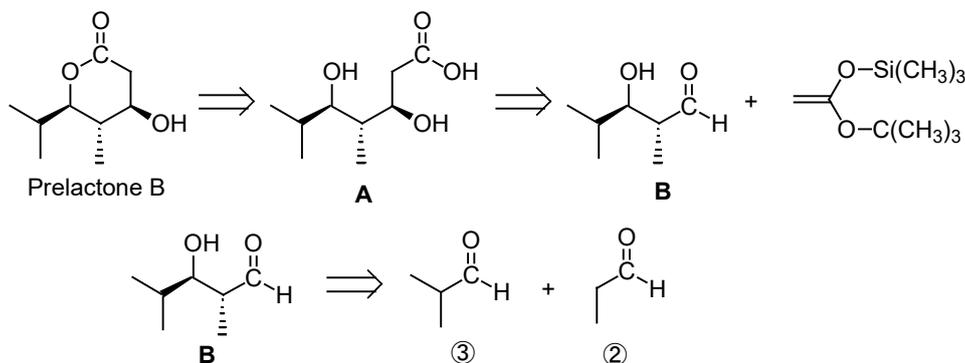
問キの前の文から置換基が立体的に大きいほど、選択性が高くなると予想される。フェニル基とイソプロピル基 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ では、フェニル基のほうが大きいと思うかもしれないが、フェニル基は平面構造であり、立体的な効果としてはイソプロピル基のほうが高いことが多い。イソプロピル基より *tert*-ブチル基 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ のほうが立体的に大きい。そのため、正答は⑥となる。

なお、ベンズアルデヒドを用いた場合は問題文にあるように 77% ee であるが、イソブチルアルデヒドでは 95% ee、ピバルアルデヒドでは 99% ee 以上で生成物が得られると報告されている。

問シ

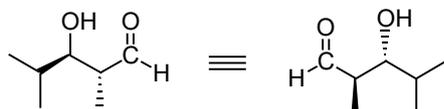
生成物の構造から出発物質の構造を予想する問題である。

問キで紹介した逆合成解析の考え方をを用いる。問題文から **Prelactone B** に至る最後の反応は、分子内でのエステル化である。したがって、1段階前の化合物は、**Prelactone B** に含まれるエステルを加水分解した構造である、カルボキシ基とヒドロキシ基をもつ化合物 **A** である。化合物 **A** は図 7 に示されている反応を使うと、化合物 **B** から合成することができる。化合物 **B** は β -ヒドロキシアルデヒドであるので、交差アルドール反応で合成することができ、その出発物質となるアルデヒドは②と③である。エナミンとなるアルデヒドのカルボニル基は反応後も残ることから、エナミンとなるアルデヒドは②である。



問ス

β -ヒドロキシアルデヒド **B** の構造を描き直すと図のようになる。



ヒドロキシ基が結合した不斉炭素原子の立体化学を図 3 と見比べると、**(S)-1** と同じである。**(S)-1** を与えるプロリンは **D**-プロリンであるから、正答は②である。

なお、**L**-プロリンからはもう一方の鏡像異性体が生成するので、**L**-プロリンを単独で用いたり、**D**-プロリンと混ぜたりして用いることはできない。