



# 化学グランプリ 2024

## 一次選考問題

2024年7月15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. 問題冊子は表紙を除いて30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

### 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 × 10<sup>7</sup> 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

## 指数、対数：

### ① 指数

$10^n = \underbrace{10 \times 10 \times \dots \times 10}_{n \text{ 個かけ算}} = \underbrace{100 \dots 0}_{0 \text{ が } n \text{ 個}}$  のとき、 $n$  を指数という。

$$10^{-n} = 1/10^n$$

$$10^m \times 10^n = 10^{(m+n)}$$

$$10^m / 10^n = 10^{(m-n)}$$

$$\begin{aligned} \text{例 ; } 10^{-2.5} &= 10^{-(2+0.5)} = 10^{-2} \times 10^{-0.5} \\ &= 10^{-(3-0.5)} = 10^{-3} \times 10^{0.5} \end{aligned}$$

$$a^{1/2} = \sqrt{a}$$

$$\begin{aligned} \text{例 ; } 10^{1/2} &= \sqrt{10} \\ & (= 10^{0.5}) \end{aligned}$$

### ② 対数

$10^n = a$  のとき  $\log_{10} a = n$  とかき、これを常用対数という。化学では常用対数の底を省略し、 $\log_{10} a$  を単に  $\log a$  と書くことが多い。

$$\log_{10} 10^x = x, \quad -\log_{10} 10^{-x} = -(-x) = x$$

$$\log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b \quad \log_{10}(a/b) = \log_{10} a - \log_{10} b$$

$$\text{例 ; } -\log_{10}(2.0 \times 10^{-5}) = -(\log_{10} 10^{-5} + \log_{10} 2.0) = -(-5) - \log_{10} 2.0 = 5 - \log_{10} 2.0$$

**1**

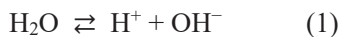
次の文章を読み、以下の問(問ア～問タ)に答えなさい。温度は常に 25 °C であるとし、**[A]** は A のモル濃度 (mol L<sup>-1</sup>) を表すものとする。また、番号の同じ空欄には同じ語句や式が入る。

解答欄：**Q1** ～ **Q50**

水は地球上で最も身近な液体であり、様々な分子やイオンを溶かすことができる。水に溶けている分子やイオンは、水に溶存する「化学種」と呼ばれる。超臨界水によるプラスチックの分解など、水は反応場として注目されている。水溶液中の化学種の濃度を算出してみよう。

**【A】**

水はごくわずかに電離して

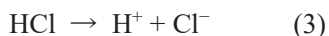


のような平衡が成り立っている。このとき、25 °C では

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad (2)$$

である。 $K_w$  の値は温度が一定であれば、水溶液の性質によらず常に一定である。水溶液の性質は  $[\text{H}^+]$  の値で区別できるが数値が小さいため、水素イオン指数  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$  を用いることが多い。酸性では  $\text{pH} < \text{Q1}$ 、塩基性では  $\text{pH} > \text{Q1}$  となる。

塩酸は強酸であり、水溶液中では



のように完全に電離するとみなせるので、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸の  $\text{pH}$  は **Q2** である。一方、 $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸は希薄であり、ほぼ中性に近いので、その  $\text{pH}$  を求めるためには、式(1)の反応で生成する  $\text{H}^+$  を考慮する必要がある。「水溶液内の陽イオンと陰イオンの電荷の総和はゼロである」ので、式(1)、式(3)から  $[\text{H}^+] = \text{Q3}$  が成り立つ(電気的中性の式)。また、式(3)から  $[\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  である。これらの式から  $[\text{Cl}^-]$  を消去して式(2)に代入し、得られた  $[\text{H}^+]$  の二次方程式を解くと  $[\text{H}^+] = 1.05 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  と求まり、 $\text{pH} = 6.98$  となる。

問ア **Q1** ～ **Q2** にあてはまる数字を答えなさい。

問イ **Q3** にあてはまる式として最も適切なものを、次の①～⑦から一つ選びなさい。

- ①  $[\text{OH}^-]$     ②  $[\text{Cl}^-]$     ③  $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$     ④  $[\text{OH}^-] - [\text{Cl}^-]$     ⑤  $[\text{OH}^-] \times [\text{Cl}^-]$   
 ⑥  $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$     ⑦  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

酢酸のような弱酸は水溶液中で一部が電離し、



のような平衡状態にある。式(4)の平衡定数は酸解離定数とよばれ、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (5)$$

と表される。酢酸の初濃度を  $C_1$  とすると、電離によって酢酸に由来する化学種の物質量の総和は変わらないことから、 $C_1 = \text{Q4}$  が成り立つ。このように、水溶液中の原子(原子団)の物質量は電離や化学反応の前後で一定であることに注目した式を物質収支の式という。また、電気的中

性の式は  $[H^+] = \text{Q5}$  となる。これらを式(5)に代入し、酢酸水溶液が酸性である ( $[H^+] \gg [OH^-]$ ) であることを用いると、

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_1 - [H^+]} \quad (6)$$

となる。酢酸では式(4)の反応は左にかたよっているので、 $C_1 \gg [H^+]$ と近似でき、 $pK_a = -\log_{10} K_a$  とすると、 $pH = \text{Q6}$  となる。

問ウ **Q4**、**Q5** にあてはまる式として最も適切なものを、それぞれ次の①～⑦から一つ選びなさい。

- ①  $[OH^-]$     ②  $[CH_3COO^-]$     ③  $[CH_3COOH]$     ④  $[OH^-] + [CH_3COO^-]$   
 ⑤  $[OH^-] + [CH_3COOH]$     ⑥  $[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$   
 ⑦  $[OH^-] + [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

問エ **Q6** にあてはま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。

- ①  $pK_a + \log_{10} C_1$     ②  $pK_a - \log_{10} C_1$     ③  $-pK_a + \log_{10} C_1$     ④  $-pK_a - \log_{10} C_1$   
 ⑤  $\frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log_{10} C_1$     ⑥  $\frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log_{10} C_1$     ⑦  $-\frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log_{10} C_1$   
 ⑧  $-\frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log_{10} C_1$

ここで、 $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸水溶液  $20 \text{ mL}$  を  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム水溶液で中和したときの滴定曲線は図1のようになる。中和点(a)では酢酸ナトリウム  $CH_3COONa$  が生成するが、



のように完全に電離している。生成した  $CH_3COO^-$  は、わずかに



のように反応するため、中和点(a)は塩基性になる。生成した酢酸ナトリウムのモル濃度を  $C_2$  とすると、式(7)、(8)から、酢酸ナトリウムに関する化学種の物質収支の式として  $C_2 = [Na^+] = \text{Q7}$  が成り立つ。また、電気的中性の式として  $[Na^+] + [H^+] = \text{Q8}$  が成り立つ。これらの式から、 $[OH^-] \gg [H^+]$ であることを考慮し、 $C_2 \gg [OH^-]$ であるとすれば、式(8)の平衡定数  $K_b$  は、

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_2} \quad (9)$$

と表される。一方、 $K_b = \text{Q9}$  であることを利用すると、式(9)より  $[H^+]$  を  $K_a$  と  $K_w$  で表すことができ、中和点の  $pH = \text{Q10}$  となる。

図1の(b)点では、中和に必要な量の半分の水酸化ナトリウム水溶液が滴下されており、残っている酢酸は **Q11**、**Q12**  $\times 10^{-\text{Q13}}$  mol、生成する酢酸ナトリウムは **Q14**、**Q15**  $\times 10^{-\text{Q16}}$  mol である。一方、図1の(b)点でも式(5)は成り立つので、

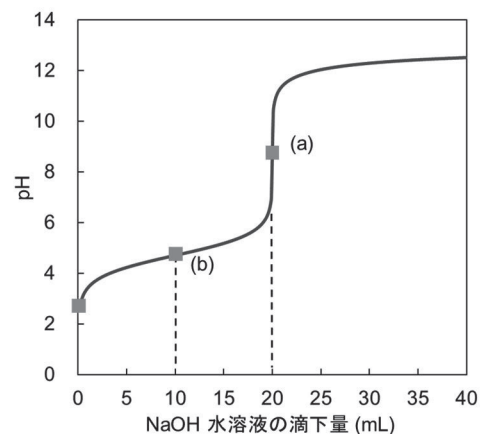


図1 酢酸の滴定曲線 ( $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸  $20 \text{ mL}$  に  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム水溶液を滴下)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (10)$$

となる。酢酸と酢酸イオンが共存する場合は、それらのモル濃度の比と  $\text{p}K_a$  の値で溶液の  $\text{pH}$  が決まり、**図 1** からわかるように酸に塩基が加えられても  $\text{pH}$  が大きくは変化しない。このような溶液を **Q17** という。生成した酢酸ナトリウム  $\text{CH}_3\text{COONa}$  がすべて  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  になっているとすれば、**図 1** の(b)点では  $\text{pH} = \text{p}K_a$  となる。酢酸では  $\text{p}K_a = 4.76$  である。

問オ **Q7**、**Q8** にあてはまる式として最も適切なものを、それぞれ次の①～⑦から一つ選びなさい。

- ①  $[\text{OH}^-]$     ②  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$     ③  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$     ④  $[\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$   
 ⑤  $[\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$     ⑥  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$   
 ⑦  $[\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

問カ **Q9** にあてはま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。

- ①  $K_a$     ②  $K_w$     ③  $K_a + K_w$     ④  $K_a - K_w$     ⑤  $-K_a + K_w$     ⑥  $K_a K_w$     ⑦  $K_a/K_w$   
 ⑧  $K_w/K_a$

問キ **Q10** にあてはま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。

- ①  $14 + \text{p}K_a + \log_{10} C_2$     ②  $14 + \text{p}K_a - \log_{10} C_2$     ③  $14 - \text{p}K_a + \log_{10} C_2$   
 ④  $14 - \text{p}K_a - \log_{10} C_2$     ⑤  $7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log_{10} C_2$     ⑥  $7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log_{10} C_2$   
 ⑦  $7 - \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log_{10} C_2$     ⑧  $7 - \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log_{10} C_2$

問ク **Q11**～**Q16** にあてはまる数字を答えなさい。

問ケ **Q17** にあてはまる語句として最も適切なものを、次の①～④から一つ選びなさい。

- ① 飽和溶液    ② 希薄溶液    ③ 緩衝液    ④ コロイド溶液

(次のページに続きます)

【B】

次に酢酸水溶液中の化学種の存在割合を考えてみる。式(4)から酢酸水溶液中では、酢酸と酢酸イオンが共存するので、初濃度  $C_1$  の酢酸では物質収支の式は  $C_1 = \text{Q4}$  となる。式(5)を利用して  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  を消去して整理すると、 $C_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}](\text{Q18})$  となり、酢酸の存在割合、酢酸イオンの存在割合はそれぞれ

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}, \quad \alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

と求まる。これらの式から、溶液中の化学種の存在割合は、 $[\text{H}^+]$ つまり pH と  $K_a$  によって決まることがわかる。酢酸、酢酸イオンの存在割合と pH の関係は、図 2 のようになり、グラフの交点では酢酸と酢酸イオンが同じ量だけ溶存している。

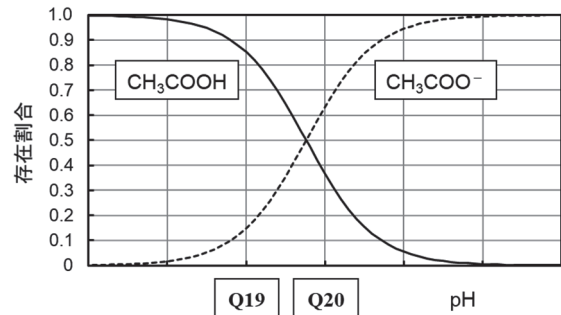


図 2 酢酸、酢酸イオンの存在割合と pH の関係

問コ **Q18** にあてはまる式として最も適切なものを、次の①～⑥から一つ選びなさい。

- ①  $\frac{K_a}{[\text{H}^+]}$     ②  $\frac{[\text{H}^+]}{K_a}$     ③  $1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$     ④  $1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$     ⑤  $1 - \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$     ⑥  $1 - \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$

問サ 図 2 の **Q19**、**Q20** にあてはまる数字を答えなさい。ただし、図 2 の横軸の目盛り（縦の目盛り線）は 1 刻みの整数を表し、酢酸の  $\text{p}K_a = 4.76$  である。

酢酸は 1 価の弱酸であるが、2 価の弱酸  $\text{H}_2\text{A}$  を水酸化ナトリウム水溶液中で中和する際は、



のように 2 段階で中和反応が起こり、滴定曲線は図 3 のようになる。図 3 の (b) 点における pH を考えてみる。式(11)で生成する NaHA はほぼ完全に  $\text{Na}^+$  と  $\text{HA}^-$  に電離し、 $\text{HA}^-$  は、



のように反応しうる。式(13)、(14)の反応が起こる前の NaHA の濃度を  $C_3$  とすると、物質収支の式は  $C_3 = [\text{Na}^+] = \text{Q21}$  となる。電気的中性の式は、 $[\text{Na}^+] + \text{Q22} [\text{H}^+] = \text{Q23} [\text{HA}^-] + \text{Q24} [\text{A}^{2-}] + \text{Q25} [\text{OH}^-]$  となる。

これらの関係と、式(13)の平衡定数  $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$ 、および次の  $\text{HA}^-$  が関わる反応式

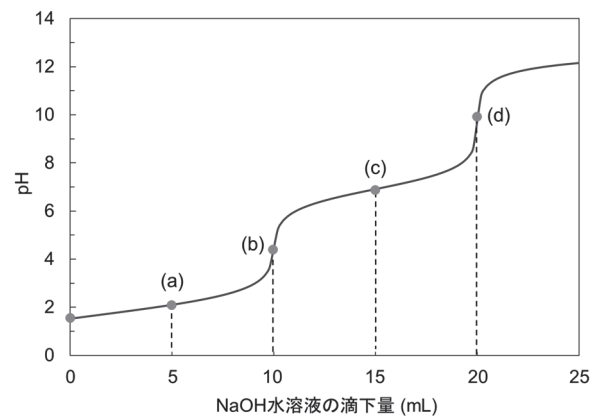


図 3 2 価の酸  $\text{H}_2\text{A}$  の滴定曲線 ( $0.10 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{A}$  10 mL に  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム水溶液を滴下)

の平衡定数  $K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$  を用いると、 $[H^+] = \left( \frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{\frac{1}{2}}$  と表せる。多くの

場合に  $K_{a1}K_{a2}[HA^-] \gg K_{a1}K_w$  であり、通常の条件では  $[HA^-] \gg K_{a1}$  なので、 $[H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{\frac{1}{2}}$  と近似でき、 $pH = \frac{1}{2}pK_{a1} + \frac{1}{2}pK_{a2}$  となる。つまり、図3の(b)点における pH は濃度によらない。

$H_2A$  の  $pK_{a1} = 1.89$ 、 $pK_{a2} = 6.91$  とすると、図3の(b)点における pH は **Q26**、**Q27** となる。一方、図3の(a)点、(c)点の pH は図1を参考にすると、それぞれ **Q28**、**Q29**、**Q30**、**Q31** となる。

問シ **Q21** にあてはまる式として最も適切なものを、次の①～⑦から一つ選びなさい。

- ①  $[HA^-]$     ②  $[H_2A]$     ③  $[A^{2-}]$     ④  $[HA^-] + [H_2A]$     ⑤  $[HA^-] + [A^{2-}]$   
 ⑥  $[H_2A] + [A^{2-}]$     ⑦  $[HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}]$

問ス **Q22**～**Q31** にあてはまる数字を答えなさい。

2価の酸  $H_2A$  の水溶液に溶存する化学種のうち  $H_2A$ 、 $HA^-$ 、 $A^{2-}$  の存在割合と pH の関係は図4のようになる。図4の(e)点に相当するのは図3では**Q32**点、図4の(f)点に相当するのは図3では**Q33**点である。

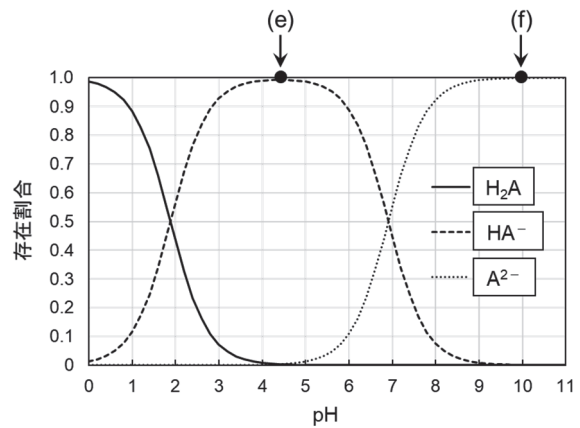


図4 2価の酸  $H_2A$  の水溶液に溶存する化学種の存在割合と pH の関係

問セ **Q32**、**Q33** 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①～④から一つずつ選びなさい。

- ① (a)    ② (b)    ③ (c)    ④ (d)

(次のページに続きます)



【C】

金属イオンを含む沈殿の溶解平衡においても、溶存する化学種は pH に関係する。陽イオン  $A^{n+}$  と陰イオン  $B^{m-}$  からなる沈殿  $A_mB_n$  が水溶液中で図 5 のように溶解平衡にあるとき、飽和溶液に溶存する  $[A^{n+}]$ 、 $[B^{m-}]$  について、

$$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n = K_{sp} \quad (16)$$

で表される値は温度が変わらなければ一定であり、溶解度積と呼ばれる。以下では簡便のため、溶解度積  $K_{sp}$  の単位を省略する。塩化銀  $AgCl$  の飽和水溶液のモル濃度を  $x$  とすると、溶解度積  $K_{sp}$  は **Q34**  $x$  **Q35** となる。クロム酸銀  $Ag_2CrO_4$  の飽和水溶液のモル濃度を  $9.6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  とすると、溶解度積  $K_{sp}$  の値は **Q36**  $\cdot$  **Q37**  $\times 10^{-}$  **Q38** **Q39** となる。

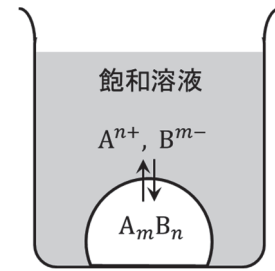


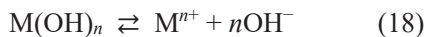
図 5 沈殿  $A_mB_n$  の溶解平衡

多くの金属イオン  $M^{n+}$  (配位子の水分子は省略) は水中で



のように反応して、難溶性の水酸化物  $M(OH)_n$  を生成する。式(17)からわかるように、pH が高くなるほど平衡が右に移動するので  $M(OH)_n$  が生成しやすい。以下では簡略化のため、溶存する化学種として  $M^{n+}$ 、 $OH^-$  のみを考え、共存する沈殿の組成は  $M(OH)_n$  とする。また、水溶液の pH は低い方から高くするものとし、pH を高くするときの水溶液の体積変化は無視できるとする。

難溶性の水酸化物  $M(OH)_n$  はわずかに水に溶解し、そのとき、



の平衡が成り立つので、 $K_{sp} = [M^{n+}][OH^-]^n$  となる。 $[M^{n+}]$ 、 $[OH^-]$  は、それぞれ  $M(OH)_n$  と共存する飽和溶液中の  $M^{n+}$ 、 $OH^-$  のモル濃度である。両辺の対数を取り、 $pK_{sp} = -\log_{10}K_{sp}$ 、 $pM = -\log_{10}[M^{n+}]$  とし、 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  であることを利用すると、

$$pM = n pH + (pK_{sp} - 14 n) \quad (19)$$

が成り立つ。飽和溶液中の  $M^{n+}$  の濃度の対数  $pM$  と pH は図 6 のように直線関係にあり、直線より上の領域では  $M(OH)_n$  は生成しない。

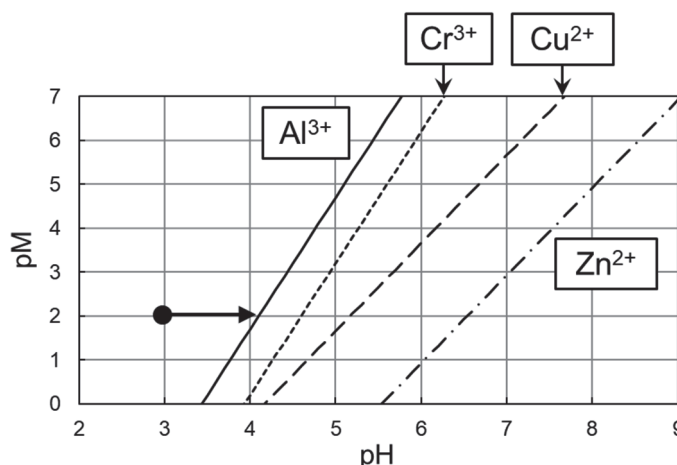


図 6 金属水酸化物の飽和溶液中の  $M^{n+}$  の濃度と pH の関係

例えば、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Al^{3+}$  を含む pH = 3 の水溶液 ( $pM = 2$  とみなせる) では  $Al(OH)_3$  は生成しないが、図 6 中の右向きの矢印のように pH を高くすると pH = 4.1 付近から  $Al(OH)_3$  が生成し始めると判断できる。 $Al(OH)_3$  が生成し始める pH からさらに pH を **Q40** だけ上げて  $pM =$

2+ **Q41** = **Q42** になると、飽和溶液中の  $M^{n+}$  の濃度が  $1/1000$  になり 99.9%の  $Al^{3+}$  が  $Al(OH)_3$  として沈殿する。したがって、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Al^{3+}$  が溶解している水溶液 1.0 L の pH を 6.0 へと高くすると、有効数字 2 桁で **Q43**. **Q44**  $\times 10^{-\text{Q45}}$  mol の  $Al(OH)_3$  が生成することになる。

問ソ **Q34** ~ **Q45** にあてはまる数字を答えなさい。ただし、**Q36**、**Q38** には 1 以上の数があてはまる。

問タ 図 6 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。ただし、各記述の中の水溶液の体積はいずれも 1.0 L であるとし、水溶液の pH、pM は図 6 の範囲内にあるとする。

**Q46** :  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Al^{3+}$  と  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Cr^{3+}$  を含む pH = 3.0 の水溶液の pH を 5.0 にすると、 $Al(OH)_3$  の沈殿は生成するが  $Cr(OH)_3$  の沈殿は生成しない。

**Q47** :  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Cu^{2+}$  を含む pH = 3.0 の水溶液の pH を 6.0 にすると、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の  $Cu(OH)_2$  の沈殿が生成する。

**Q48** :  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Al^{3+}$  と  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Cr^{3+}$  を含む pH = 3.0 の水溶液について、pH を増加させていくと一方のイオンだけを水酸化物として 99.9%沈殿させることができる。

**Q49** :  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Al^{3+}$  と  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Zn^{2+}$  を含む pH = 3.0 の水溶液について、pH を増加させていくと一方のイオンだけを水酸化物として 99.9%沈殿させることができる。

**Q50** :  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Cu^{2+}$  と  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の  $Zn^{2+}$  を含む pH = 3.0 の水溶液について、pH を増加させていくと一方のイオンだけを水酸化物として 99.9%沈殿させることができる。



2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問コ）に答えなさい。

解答欄： Q1 ～ Q28

【A】

ある物質 X の化学反応について、時刻  $t_1$  と  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) における物質 X のモル濃度を、それぞれ  $[X]_1$  と  $[X]_2$  とすると、物質 X の「平均反応速度」 $\bar{v}$  は以下の式(1)で表される。

$$\bar{v} = \frac{|[X]_2 - [X]_1|}{t_2 - t_1} = \frac{|\Delta[X]|}{\Delta t} \quad (1)$$

ここで  $\Delta t (= t_2 - t_1)$  は反応時間である。また  $\Delta[X] (= [X]_2 - [X]_1)$  は化学反応による物質 X の濃度変化を表す。

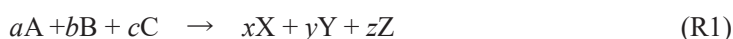
**問ア** 五酸化二窒素  $N_2O_5$  を加熱すると、二酸化窒素と酸素に分解する。この反応における反応時間と  $N_2O_5$  の濃度変化を以下の表 1 に示す。反応開始後 2 分から 7 分までの  $N_2O_5$  の平均反応速度  $\bar{v}$  の空欄に当てはまる数値をそれぞれ答えなさい。

表 1  $N_2O_5$  の分解反応における反応時間と  $N_2O_5$  の濃度変化

反応時間 / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$[N_2O_5] / \text{mol L}^{-1}$	1.000	0.914	0.835	0.763	0.698	0.638	0.583	0.533	0.487

$$\bar{v} = \text{ Q1 , Q2 , Q3 } \times 10^{-2} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1})$$

次の化学反応(R1)に対する反応速度を考える。なお大文字は物質、小文字は化学反応式の係数を表す。



反応式(R1)について、反応速度  $v$  は以下の式(2)で表される。

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{x} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt} \quad (2)$$

ここで式(2)の「 $d$ 」は微分を表す記号である。反応速度の計算には微積分などの高等数学を必要とするが、今回はその知識を必要としない。また反応速度  $v$  を正の値にするため、濃度が減少する反応物(A, B, C に相当)の反応速度式にはマイナスの符号がつく。多くの反応では、反応速度  $v$  は、反応物の濃度を用いると以下の式(3)のような形に当てはまることが多い。

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (3)$$

ここで  $k$  は化学反応(R1)の反応速度定数であり、温度が変わらなければ一定の値である。また式(3)の指数  $\alpha, \beta, \gamma$  の値は実験によって求められる。

**問イ** 次の化学反応式(R2)について、以下の(a)~(c)の操作を行ったときの反応速度を測定した。なお(a)~(c)の操作を行うとき、同じ温度で行った。



- (a) 物質 X と Y の濃度をそれぞれ、[X]と[Y]に設定したとき、反応速度は  $v$  であった。  
 (b) (a)の条件から X の濃度のみを 2 倍にしたところ、反応速度は  $2v$  であった。  
 (c) (a)の条件から Y の濃度のみを 2 倍にしたところ、反応速度は  $v$  であった。

次の測定で(a)の条件から X の濃度を 1/4 倍、Y の濃度を 4 倍にすると、反応速度はいくつになると予想されるか。次の①~⑤のうちから一つ選びなさい。ただしこの操作も(a)~(c)と同様に同じ温度で行ったものとする。 Q4

- ①  $v/4$  ②  $v/2$  ③  $v$  ④  $2v$  ⑤  $4v$

ここからは大気中で起こる化学反応を例に、反応速度に関するいくつかの例を見ていこう。なお式(3)の指数  $\alpha, \beta, \gamma$  の値は実験によって求められるが、これより先の化学反応では、反応に関与する物質の指数はすべて 1 とする。大気中の窒素酸化物に関する次の化学反応(R3)と(R4)を見てみよう。なお各化学反応の反応速度定数をそれぞれ  $k_3$  と  $k_4$  で表し、温度・圧力一定の条件での反応とする。



式(R3)と(R4)の  $NO_2$  のように、化学反応の際に生成と消失が連続して起こるとき、 $NO_2$  についての反応速度式は次の式(4)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_2]}{dt} &= \text{(式(3)で表される} NO_2 \text{の生成反応の速度式)} \\ &\quad - \text{(式(3)で表される} NO_2 \text{の消失反応の速度式)} \quad (4) \end{aligned}$$

$NO_2$  の生成反応は(R3)、消失反応は(R4)で表されることから、 $NO_2$  の反応速度は以下の式(5)で表される。

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_3[NO][O_3] - k_4[NO_2][O_3] \quad (5)$$

**問ウ** 反応(R3)と(R4)に関する反応速度式について、NO と  $NO_3$  に関する反応速度式(6)と(7)の空欄に当てはまる式を、次の①~④のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし同じものを選んでよい。空欄が 0 であるときには⑤を選ぶこと。

$$\frac{d[NO]}{dt} = \boxed{Q5} - \boxed{Q6} \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = \boxed{\text{Q7}} - \boxed{\text{Q8}} \quad (7)$$

- ①  $k_3[\text{NO}][\text{O}_3]$  ②  $k_3[\text{NO}_2][\text{O}_2]$  ③  $k_4[\text{NO}_2][\text{O}_3]$  ④  $k_4[\text{NO}_3][\text{O}_2]$  ⑤ 0

**問工** 反応(R3)と(R4)について、 $\text{O}_3$ 濃度がほかの窒素酸化物より十分高いとき、 $[\text{O}_3]$ はほぼ一定の値であるとみなすことができる。このとき反応速度式(5)～(7)は微積分を用いて反応速度式を解くと、反応時間  $t$  に対するそれぞれの窒素酸化物の濃度変化は  $k_3 \neq k_4$  であるならば、次の式(8)～(10)で表すことができる。

$$[\text{NO}] = [\text{NO}]_0 e^{-k_3[\text{O}_3]t} \quad (8)$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{k_3[\text{NO}]_0}{k_4 - k_3} (e^{-k_3[\text{O}_3]t} - e^{-k_4[\text{O}_3]t}) \quad (9)$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_3 k_4 [\text{NO}]_0}{k_4 - k_3} \left\{ \frac{1}{k_3} (1 - e^{-k_3[\text{O}_3]t}) - \frac{1}{k_4} (1 - e^{-k_4[\text{O}_3]t}) \right\} \quad (10)$$

ここで  $[\text{NO}]_0$  は反応が開始する前の  $\text{NO}$  の濃度 ( $\text{NO}$  の初期濃度) であり、 $\text{NO}_2$  と  $\text{NO}_3$  の初期濃度は 0 とみなしている。各式(8)～(10)の  $e^{-k_3[\text{O}_3]t}$  や  $e^{-k_4[\text{O}_3]t}$  は、「指数関数」とよばれる関数である。なお  $e$  は、ネイピア数と呼ばれる無理数である ( $e = 2.71828\dots$ )。変数  $x$  に対する指数関数  $y = e^{-ax}$  と  $y = 1 - e^{-ax}$  ( $a$  は定数) のグラフを図 1 に示す。図 1 より指数関数  $y = e^{-ax}$  と  $y = 1 - e^{-ax}$  は、定数  $a$  の大きさによりグラフの形が変化することが分かる。

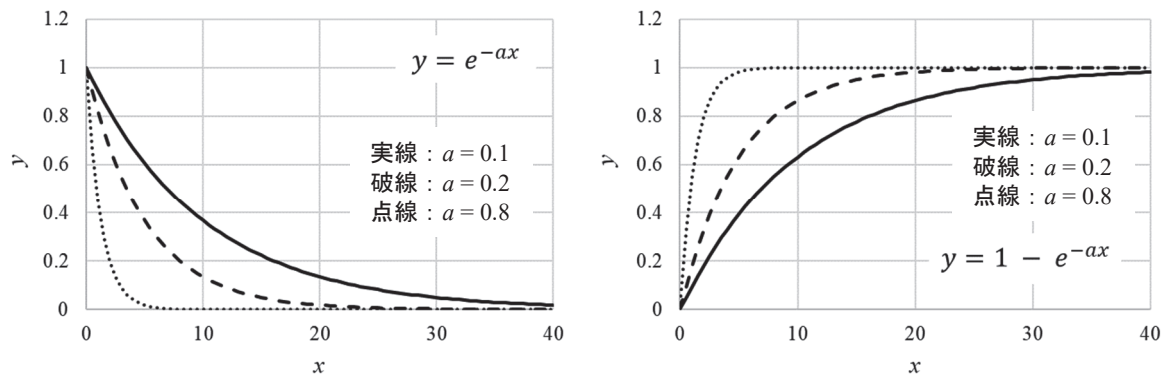


図 1 指数関数  $y = e^{-ax}$  と  $y = 1 - e^{-ax}$  ( $a$  は定数) のグラフ

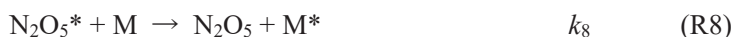
式(8)～(10)から、反応(R3)と(R4)の特徴に関する以下の記述のうち、最も不適当なものを次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。ただし反応速度定数  $k_3$  と  $k_4$  の値は等しくない ( $k_3 \neq k_4$ ) ものとする。 Q9

- ① 反応速度定数  $k_3$  が大きいほど、 $[\text{NO}]$  の減少速度は大きくなる。  
 ② 反応速度定数  $k_3$  の大きさが  $k_4$  より小さいとき、 $[\text{NO}_2]$  はある反応時間で最大値を取る。  
 ③  $\text{NO}_2$  と  $\text{NO}_3$  の初期濃度はどちらも 0 である。  
 ④  $[\text{NO}] + [\text{NO}_2] + [\text{NO}_3]$  の値は、反応時間によらず  $[\text{NO}]_0$  に等しい。  
 ⑤ 反応時間を十分長くすると、 $[\text{NO}_3]$  の値は  $[\text{NO}_2]$  と等しくなる。

一般に反応速度定数は温度に依存する。しかし一部の反応では、温度だけでなく圧力にも依存する場合がある。ここではその例を見ていこう。反応式(R4)で生成した NO<sub>3</sub> は、大気中ではさらに NO<sub>2</sub> と反応して N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に変化する。この反応は以下の(R5)で表される。なお反応(R5)の反応速度定数を  $k'$  とする。



反応(R5)は一見すると単純な化学反応であるが、実際は次の反応式(R6)～(R9)で表される多段階反応である。なお反応(R6)～(R9)の反応速度定数をそれぞれ  $k_6 \sim k_9$  で表す。



ここで反応式中の「\*」は、物質が高エネルギー状態であることを表している。また反応式(R8)と(R9)で登場する M は、化学変化せずエネルギーの授受にのみ関与する物質全般を指す。このような物質は「第三体」とよばれる。反応(R5)は大気中の反応であることから、M は窒素などの化学的に安定な気体と考えることができる。

一般に高エネルギー状態の物質や反応性の高い原子や分子は、生成するとすぐに消失するため存在できる時間は非常に短い。そのため高エネルギー状態の物質や反応性の高い原子や分子の生成速度と消失速度は釣り合った状態 (これを定常状態という) と見なすことができる。定常状態であることを利用すると、反応式(R6)～(R8)における N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\* の反応速度式は、次のように近似することができる。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5^*]}{dt} \approx 0 \quad (11)$$

ここで式(11)の「 $\approx$ 」は、右辺と左辺がほぼ等しいことを表す。式(11)より高エネルギー状態にある [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*] は以下の式(12)で表すことができる。

$$[\text{N}_2\text{O}_5^*] = \frac{\boxed{\text{Q10}}}{\boxed{\text{Q11}} \times [\text{M}] + \boxed{\text{Q12}}} \times \boxed{\text{Q13}} \quad (12)$$

**問才** 式(12)の空欄に当てはまる式として最も適当なものを次の①～⑧からそれぞれ一つずつ選びなさい。

$$\boxed{\text{Q10}} \sim \boxed{\text{Q12}}$$

- ①  $k_6$  ②  $k_7$  ③  $k_8$  ④  $k_6 k_7$  ⑤  $k_7 k_8$  ⑥  $k_6 k_8$  ⑦ 1 ⑧ 0

$$\boxed{\text{Q13}}$$

- ① [NO<sub>3</sub>] ② [NO<sub>2</sub>] ③ [M] ④ [NO<sub>3</sub>][NO<sub>2</sub>] ⑤ [NO<sub>2</sub>][M] ⑥ [M][NO<sub>3</sub>] ⑦ 1

反応(R5)と(R8)に関する反応速度式および式(12)を利用すると、反応(R5)の反応速度定数  $k'$  は以下の式(13)で表すことができる。

$$k' = \frac{\boxed{\text{Q14}} \times [\text{M}]}{\boxed{\text{Q15}} \times [\text{M}] + \boxed{\text{Q16}}} \quad (13)$$

大気中では[M]が[NO<sub>2</sub>]や[NO<sub>3</sub>]より十分大きい([M] >> [NO<sub>2</sub>], [NO<sub>3</sub>])ので、[M]は状態方程式より反応系(R5)の全圧として表すことができる。したがって式(12)より、反応速度定数  $k'$  は全圧に依存することが分かる。

**問力** 式(13)の空欄に当てはまる式として最も適当なものを次の①～⑩からそれぞれ選びなさい。

$\boxed{\text{Q14}} \sim \boxed{\text{Q16}}$

- ①  $k_6$    ②  $k_7$    ③  $k_8$    ④  $k_9$   
 ⑤  $k_6k_7$    ⑥  $k_6k_8$    ⑦  $k_6k_9$    ⑧  $k_7k_8$    ⑨  $k_7k_9$    ⑩  $k_8k_9$

**問キ** 式(13)の分母について、 $a = \boxed{\text{Q15}} \times [\text{M}]$ 、 $b = \boxed{\text{Q16}}$  とする。 $k'$  と  $a$  と  $b$  の大小関係に関する以下の記述のうち、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。

$\boxed{\text{Q17}}$  :  $a$  が  $b$  より十分小さいとき( $a \ll b$ )、 $k'$  は全圧に反比例する。

$\boxed{\text{Q18}}$  :  $a$  が  $b$  より十分大きいとき( $a \gg b$ )、 $k'$  は全圧に比例する。

$\boxed{\text{Q19}}$  :  $a$  が  $b$  と等しいとき( $a = b$ )、 $k'$  は全圧に依存しない。

## 【B】

ここまで見てきた化学反応速度の例を応用すると、成層圏にあるオゾン層の濃度分布を予想することができる。オゾン層内では次に示す化学反応式(R10)～(R13)により、オゾンの生成反応と消失反応が繰り返されている。これら一連の反応は『チャップマン機構』として知られている。なお各反応に関する反応速度定数をそれぞれ  $k_{10} \sim k_{13}$  で表す。



ここで反応式(R10)と(R12)では、太陽光に含まれる紫外線のエネルギー( $h\nu$ )を吸収する反応である。チャップマン機構からオゾン濃度を計算してみよう。まず初めに、酸素原子の反応速度とオゾンの反応速度の和( $[\text{O}] + [\text{O}_3]$ )について反応速度式を立て、整理すると、次の式(14)で表すことができる。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} + \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{d([\text{O}] + [\text{O}_3])}{dt} = \boxed{\text{Q20}} - \boxed{\text{Q21}} \quad (14)$$

**問ク** 式(14)の空欄にあてはまる式を、次の①～⑩のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。



**Q20**, **Q21**

- ①  $2k_{10}$  ②  $k_{11}$  ③  $k_{12}$  ④  $k_{13}$  ⑤  $2k_{10}[O_2]$   
⑥  $k_{11}[O_2][M]$  ⑦  $k_{11}[M]$  ⑧  $k_{12}[O_2]$  ⑨  $2k_{13}[O_3][O]$  ⑩  $2k_{13}[O_2]$

次に酸素原子の反応速度式について同様に反応速度式を立ててみる。このとき室内実験の結果や成層圏内の環境から、以下の二つの近似を用いることができる。

**近似 1 :**

チャップマン機構では、反応(R11)と(R12)の反応速度の方が、反応(R10)と(R13)より相対的に十分大きいため、酸素原子の反応速度式では(R10)と(R13)に関する反応速度は無視できる。

**近似 2 :**

酸素原子は不安定な物質であるため、定常状態と見なすことができる(定常状態については、式(11)を参照)。

この二つの近似を利用すると、酸素原子とオゾンの濃度比は以下の式(15)で表すことができる。

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{\text{Q22}}{\text{Q23}} \quad (15)$$

**問ケ** 式(15)の空欄にあてはまる式を、次の①～⑩のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。

**Q22**, **Q23**

- ①  $2k_{10}$  ②  $k_{11}$  ③  $k_{12}$  ④  $k_{13}$  ⑤  $2k_{10}[O_2]$   
⑥  $k_{11}[O_2][M]$  ⑦  $k_{11}[M]$  ⑧  $k_{12}[O_2]$  ⑨  $2k_{13}[O_3][O]$  ⑩  $2k_{13}[O_2]$

**問コ** 式(14)について、成層圏内では O と O<sub>3</sub> の交換反応である式(R11)と(R12)が非常に早く進行するため、[O]+[O<sub>3</sub>]にも定常状態を適用できる。式(14)と(15)から、成層圏におけるオゾン濃度[O<sub>3</sub>]の式(16)を求めることができる。式(16)の空欄にあてはまる式または数値を、次の①～⑩のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。

$$[O_3] = \left( \frac{\text{Q24}}{\text{Q25}} \right)^{\text{Q26}} \times [O_2]^{\text{Q27}} \times [M]^{\text{Q28}} \quad (16)$$

**Q24**, **Q25**

- ①  $k_{10}$  ②  $k_{11}$  ③  $k_{12}$  ④  $k_{13}$   
⑤  $k_{10}k_{11}$  ⑥  $k_{10}k_{12}$  ⑦  $k_{10}k_{13}$  ⑧  $k_{11}k_{12}$  ⑨  $k_{11}k_{13}$  ⑩  $k_{12}k_{13}$

**Q26** ~ **Q28**

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

**3**

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  $H=1.00$ 、 $C=12.0$ 、 $O=16.0$ 、 $S=32.0$ 、 $Cl=35.5$ 、 $Ni=58.7$ 、 $Cd=112.4$ 、 $La=139$  とし、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ 、標準状態における気体 1 mol の体積を 22.4 L、アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ 、ファラデー定数を  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$  とする。

解答欄： **Q1** ～ **Q35**

【A】

自然界に存在する物質は、特殊な場合を除き、たいていは混合物として存在している。化学の世界では、純粋な単体や化合物を得ることがきわめて重要であり、混合物を精製する過程で生じるコストや環境への負荷を低減するため、様々な研究がおこなわれている。

たとえば、ニッケルの多くは硫鉄ニッケル鉱として産出し、鉱山に近い工場で鉄の硫化物が除かれたのち、ニッケルマットとよばれる、単体のニッケルや硫化ニッケル ( $Ni_3S_2$ ) を主成分とする鉱石として日本に輸入される。ここからニッケルを取り出すには、まず塩素浸出法により、ニッケルを二価の塩化物として抽出する。このとき硫黄は単体 (S) となるため沈殿物として分離され、塩化ニッケル (II) の水溶液が得られる。

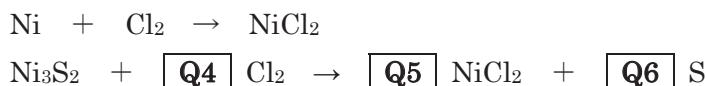
この水溶液を電気分解すると、陰極にニッケルが析出する。陽極からは塩素が発生し、この塩素はふたたび塩素浸出で使われる。一方、硫黄は硫酸の原料として利用される。

電気分解によって得られたニッケルには微量の不純物が含まれているため、高純度を求められるエレクトロニクス材料として、そのままでは利用することはできない。有名なニッケルの精錬法として、モンドプロセスが知られている。これは 1890 年代にイギリスで発明された方法で、ニッケルに  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  で一酸化炭素を作用させ、ニッケルカルボニル  $Ni(CO)_4$  とする（このとき、不純物は反応に関与せずに残る）。ニッケルカルボニルは沸点  $43 \text{ }^\circ\text{C}$  の液体であり、これを  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  に熱すると純度の高いニッケルと一酸化炭素に分解する。この方法は、ニッケルを含む配管中に一酸化炭素を通じた際、配管に穴があいたという偶然から発見されたものである。

問ア ニッケルの原子番号は 28 であり、ニッケル原子は最外殻に 2 個の電子をもつ。ニッケルの電子配置を例のように示しなさい。

例  $Li : K(2) L(1)$        $Ni : K(2) L(\text{Q1}) M(\text{Q2} \text{ } \text{Q3}) N(2)$

問イ 下線部について、塩素浸出法における Ni および  $Ni_3S_2$  の変化を表す化学反応式に、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。なお、係数が 1 になるときは①と答えなさい。



問ウ あるニッケルマット 1.0 kg を上記（問イ）の方法で処理すると、硫黄が 0.20 kg 得られた。このニッケルマット 1.0 kg に含まれる単体のニッケル Ni および硫化ニッケル  $Ni_3S_2$  の質量 (kg) をそれぞれ有効数字 2 桁で求めなさい。なお、ニッケルマットは単体のニッケルおよび硫化ニッケルのみを成分として含み、塩素浸出法の反応は完全に進行したものとする。

Ni : 0. Q7 Q8 kg      Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> : 0. Q9 Q10 kg

問エ 問ウのニッケルマット 1.0 kg に一酸化炭素を作用させ、ニッケルカルボニルを得た。このニッケルカルボニルを分解した際に得られる一酸化炭素の体積 (L, 標準状態換算) を有効数字 2 桁で求めなさい。なお、ニッケルマットに含まれるニッケルのみが一酸化炭素と反応し、硫化ニッケルは反応に関与しないものとする。 Q11 . Q12 ×10 Q13 L

**【B】**

塩化ニッケル (II) 水溶液中において、ニッケル (II) イオンは有色のアクア錯体として存在している。ここに過剰のアンモニア水を加えると、ニッケル (II) イオンのアンミン錯体を形成するため色が変わる。遷移金属塩の水溶液が特徴的な色を示すのは、それらが特定の波長の可視光を吸収するからである。水溶液がどのような波長の光をどの程度吸収するのか (吸光度) は、吸収スペクトルを測定して知ることができる。図 1 は、ニッケル (II) イオンのアクア錯体、およびアンミン錯体の吸収スペクトルである。また、水溶液の色は、金属錯体が吸収する光の色の補色となる。ここで、可視光の波長と色の関係と色相環を図 2 に示す。色相環において、環の反対側に位置する二色がお互いに吸収光と補色の関係にある。

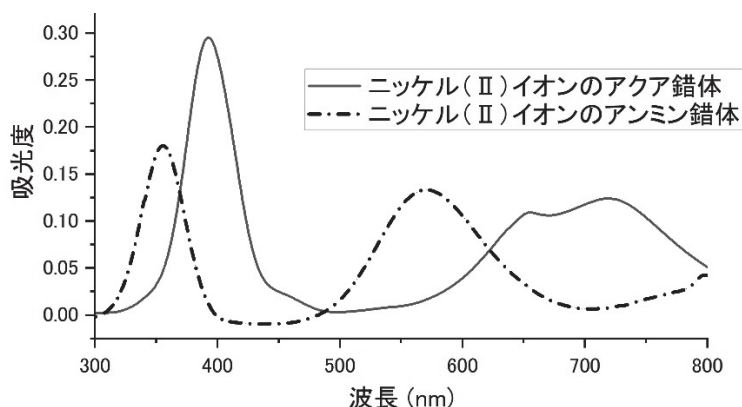


図 1 ニッケル(II)イオンのアクア錯体およびアンミン錯体の吸収スペクトル

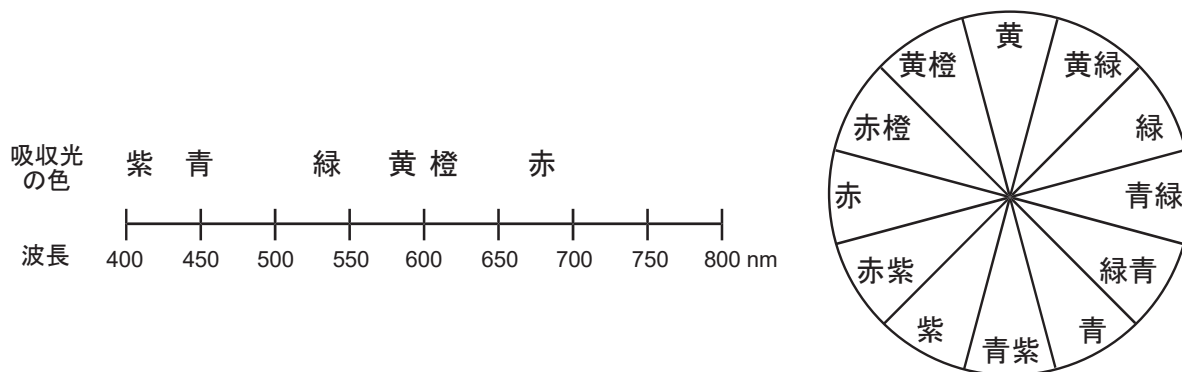


図 2 (左) 可視光の波長と吸収光の色の関係 (右) 色相環

問オ ニッケル (II) イオンのアクア錯体およびアンミン錯体の色として適切なものを、以下の

- ①～④の中から一つずつ選びなさい。    アクア錯体 : Q14    アンミン錯体 : Q15  
 ① 赤色      ② 橙色      ③ 緑色      ④ 紫色

一般に、水溶液の色が濃いほど溶質の濃度が大きいとみなすことができる。光の吸収を利用して溶質の濃度を求める方法を吸光光度法とよぶ。ある波長の光が試料に入射するとき、その一部が試料に吸収され、透過してくる光の量は減少する。このとき、光をどの程度吸収するかを表す尺度である吸光度は溶質のモル濃度に比例し、モル濃度が大きいほど吸光度も大きいことが知られている。吸光光度法ではまず初めに、濃度既知の水溶液の吸光度を測定し、モル濃度と吸光度の関係を表した検量線を作成する。その上で、濃度未知の水溶液の吸光度を測定し、検量線からモル濃度を算出する。なお、一般に吸光度の測定に際しては図3のような、溶液中を光が通過する距離が1 cm になるように作られたセルを使用する。

表1は、ニッケル(Ⅱ)イオンのアンミン錯体を含む水溶液のモル濃度  $c$  と、ある測定波長における吸光度  $A$  を表したものである。

表1 ニッケル(Ⅱ)イオンのアンミン錯体を含む水溶液の吸光度

モル濃度 $c$ (mol/L)	吸光度 $A$
0	0
$1.0 \times 10^{-2}$	0.050
$3.0 \times 10^{-2}$	0.14
$5.0 \times 10^{-2}$	0.23
$7.0 \times 10^{-2}$	0.33
$9.0 \times 10^{-2}$	0.39

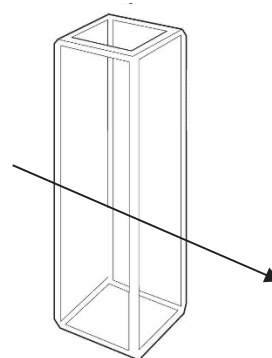


図3 吸光度測定用セル  
(矢印は光の透過方向を示す)

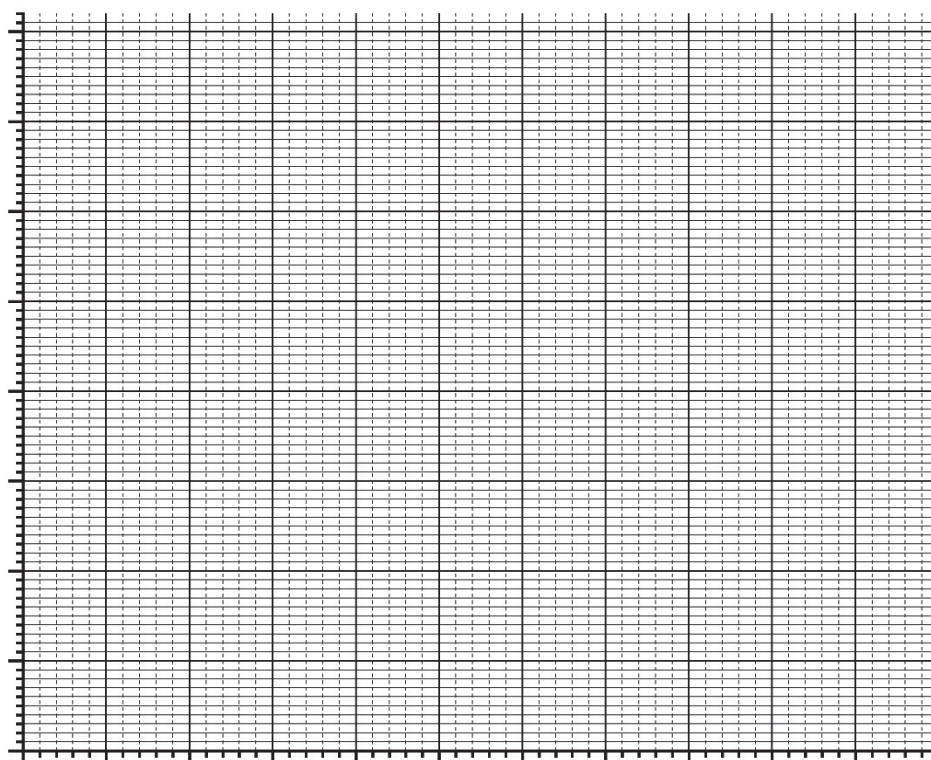


図4 検量線作成用方眼紙(問キ, クで使用する)

問カ 吸光度をもとに溶質のモル濃度を決定するとき、測定に使用する光の波長は通常、測定対象となる溶質が最もよく吸収を示す波長を選択する。表 1 のデータを取得する際に使用した測定波長 (nm) はいくらか。条件を満たすものを以下の①～⑥の中から二つ選びなさい。

**Q16** nm, **Q17** nm

- ① 360    ② 400    ③ 500    ④ 580    ⑤ 650    ⑥ 730

問キ 先述のように、吸光度測定用セル内の水溶液中に存在する溶質の濃度  $c$  (mol/L) と、吸光度  $A$  の間には比例関係が成立することが知られている。その関係は、溶質が特定の波長の光をどれくらい強く吸収するかを表す尺度であるモル吸光係数  $\varepsilon$  (L/mol・cm) と、吸光度測定用セルの溶液中を光が通過する距離  $L$  (cm) (ここでは 1 cm) を用いて以下の式で表される。

$$A = \varepsilon c L$$

ニッケル(II)アンミン錯体のモル吸光係数  $\varepsilon$  はいくらか。表 1 のデータをもとに図 4 の検量線を作成し、それをもとに、最も適切なものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。なお、測定波長における、ニッケル (II) イオンのアンミン錯体以外の化学種の光吸収は無視できるものとする。**Q18**

- ① 0.15    ② 0.30    ③ 0.45    ④ 1.5    ⑤ 3.0    ⑥ 4.5

問ク 問ウ・エとは異なる場所で生産されたニッケルマット 1.2 kg を塩素浸出法で処理したところ、塩化ニッケル (II) 水溶液が 30 L 得られた。この溶液の 10 mL を正確に量り取り、これを 100 mL メスフラスコに入れた後、過剰のアンモニア水を加えた。そして、標線まで水を加えてよく振り混ぜた。表 1 のデータを取得する際に用いた測定波長でこの溶液の吸光度を測定したところ、吸光度は 0.27 であった。ニッケルマット中のニッケルの含有量 (質量%) 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、問イに示す塩素浸出法の反応は完全に進行し、測定波長におけるニッケル (II) イオンのアンミン錯体以外の化学種の光吸収は無視できるものとする。**Q19**

- ① 76    ② 80    ③ 84    ④ 88    ⑤ 92    ⑥ 96

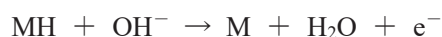
### 【C】

ニッケル・カドミウム電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル (III)  $\text{NiO}(\text{OH})$  を、負極にカドミウム  $\text{Cd}$  を、電解液には水酸化カリウム水溶液を用いた二次電池である。放電時、正極では水酸化ニッケル (II) が、負極では水酸化カドミウム (II) が生成し、充電時にはこの逆反応がおこる。ニッケル・カドミウム電池は、人体に有害なカドミウムを使用するほか、電池容量が残っている状態で充電を行うと、次の放電時に電圧が低下しやすくなる (メモリー効果) などの問題点を持つことが指摘されている。

そのため現在一般的に用いられている二次電池はニッケル・水素電池が主流であり、電動工具、医療機器やハイブリッドカーなどの電源として利用されている。これは、正極にオキシ水酸化ニッケル (III)、負極にはカドミウムの代わりに水素を吸蔵する能力のある合金 (水素吸蔵合金) を、電解液として水酸化カリウム水溶液を用いた二次電池である。

ニッケル・水素電池の負極の変化を  $\text{e}^-$  を用いたイオン反応式で表すとき、 $\text{M}$  を水素吸蔵合金、

MH を水素が吸蔵された状態とすると、



のようになる。このように放電時、正極では水酸化ニッケル（Ⅱ）が、負極では M（水素吸蔵合金）が生成し、充電時にはこの逆反応がおこる。なお、過剰に充電すると、正極から **A** が発生し、電池が破裂する恐れがあるため、**B** が理論的に必要とされる量よりも多く使用されている。そして、発生した **A** を **B** と反応させて **C** の形で除くことにより、電池の破損を防いでいる。

問ケ ニッケル・カドミウム電池で 0.100 A の電流を 24 時間放電した。負極の質量は何 g 増加したか。有効数字 2 桁で答えなさい。 **Q20** . **Q21** g

問コ ニッケル・水素電池で 0.100 A の電流を 24 時間放電した。正極の質量は何 g 増加したか。有効数字 2 桁で答えなさい。 **Q22** . **Q23** ×10<sup>-**Q24**</sup> g

問サ 文中の空欄 **A** ~ **C** にあてはまる物質として最も適切なものを、以下の①~⑥の中から一つずつ選びなさい。なお、選択肢は複数回使用してもよい。

A : **Q25**      B : **Q26**      C : **Q27**

① H<sub>2</sub>      ② O<sub>2</sub>      ③ H<sub>2</sub>O      ④ NiO      ⑤ Ni(OH)<sub>2</sub>      ⑥ MH

ニッケル・水素電池に用いられる水素吸蔵合金は、常温・高圧の水素に触れさせると気体の水素を吸収して水素化物を形成し、加熱や減圧によって水素を放出する性質をもつ。その代表的なものが、ランタン・ニッケル合金（La・Ni 合金）である。

図 5 は、ランタン・ニッケル合金の繰り返し単位の模式図で、大きい白丸がランタン原子を、小さい白丸がニッケル原子を表している。この繰り返し単位は六角柱であり、ランタン原子は六角柱の頂点および上面と下面の中央に存在する。また、ニッケル原子は上面、中間の面と下面のそれぞれに規則正しく配列しており、さらに中間の面では、六角柱の辺の中心にも存在している。

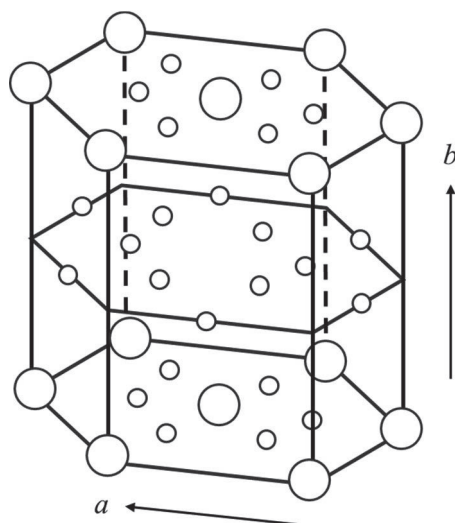


図 5 ランタン・ニッケル合金（La・Ni 合金）の繰り返し単位の構造  
（原子の並び方を分かりやすくするため、実際より縦方向を長く描いている）

問シ 図5のランタン・ニッケル合金の繰り返し単位において、ランタン原子とニッケル原子はそれぞれ何個ずつ存在するか。

ランタン   個, ニッケル   個

問ス 図5の繰り返し単位における、正六角形の一辺の長さ  $a$  を  $5.0 \times 10^{-8}$  cm、ランタン層の間の距離  $b$  を  $4.0 \times 10^{-8}$  cm とする。このとき、ランタン・ニッケル合金の密度を有効数字2桁で求めなさい。

.  g/cm<sup>3</sup>

問セ 水素吸蔵合金が水素を吸収すると、水素分子は個々の原子に分かれ、金属原子のすき間に入り込む。あるランタン・ニッケル合金は  $1 \text{ m}^3$  あたり、 $92 \text{ kg}$  の水素を吸収することがわかっている。このランタン・ニッケル合金において、水素原子は繰り返し単位あたり何個含まれるか。有効数字2桁で答えなさい。   個

引火しやすい水素をガスボンベに入れて運搬するより、水素吸蔵合金に閉じ込めた形で水素を運搬する方が安全である。現在、素材の軽量化、新たな素材の開発など、より実用に適した材料開発の研究が進められている。

4

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  $H=1.00$ 、 $C=12.0$ 、 $Cl=35.5$ 、 $Pd=106.4$  とする。

解答欄： **Q1** ～ **Q25**

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。例を図 1 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。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。

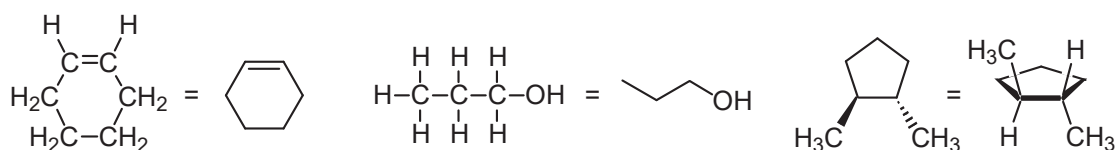


図 1 構造式の例

化学反応における「触媒」とは、自身は反応前後で変化することなく、反応の速度を変化させる物質である。一般に、化学反応は分子が活性化状態というエネルギーの高い状態を経由して進む。触媒を用いると、活性化状態にするための最小のエネルギーである活性化エネルギーが変化する。

問ア 触媒に関する次の記述について、正しいものの組み合わせを以下の①～⑦の中から選びなさい。 **Q1**

- (a) 触媒を加えても、反応熱は変化しない。  
 (b) 触媒を用いると、最終的に得られる生成物の量が多くなる。  
 (c) 触媒は回収の上、再度反応に用いることができる。

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

問イ 次の反応において、触媒としてはたらいっている物質を選びなさい。

(a) 酸化マンガン(IV)に過酸化水素水を加えると、水と酸素ができる。 **Q2**

- ① 酸化マンガン(IV)    ② 過酸化水素    ③ 水    ④ 酸素  
 ⑤ 触媒としてはたらいっている物質はない。

(b) 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱すると、アンモニアと塩化カルシウムと水ができる。 **Q3**

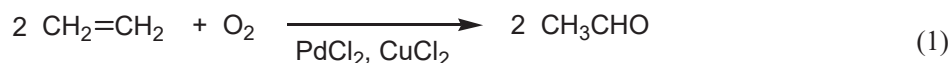
- ① 塩化アンモニウム    ② 水酸化カルシウム    ③ アンモニア    ④ 塩化カルシウム    ⑤ 水  
 ⑥ 触媒としてはたらいっている物質はない。

(c) 酢酸とエタノールに濃硫酸を加えて加熱すると、酢酸エチルと水ができる。 **Q4**

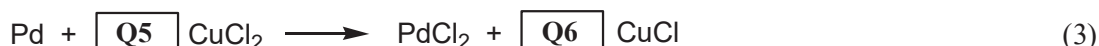
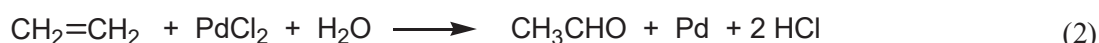
- ① 酢酸    ② エタノール    ③ 濃硫酸    ④ 酢酸エチル    ⑤ 水  
 ⑥ 触媒としてはたらいっている物質はない。



アンモニア合成のハーバー・ボッシュ法やアセトアルデヒド合成のワッカー法は、工業的にも重要である。これらは、触媒に金属化合物を用いている。アセトアルデヒドは、塩化パラジウム(II)PdCl<sub>2</sub>と塩化銅(II)CuCl<sub>2</sub>を触媒として、水中でエチレンを酸化して得られるが、これがワッカー法であり、式(1)のように示される。



ここで触媒となる PdCl<sub>2</sub>と CuCl<sub>2</sub>はどのようにはたらいっているのだろうか。それを理解するために、もう少し詳しく反応を書くと次の3つの反応式に分けることができる。



問ウ 式(3),(4)の空欄 **Q5** ~ **Q10** に入る数を、以下の①~⑨の中から選びなさい。ただし、係数が1のときは①を選びなさい。

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

式(2)からわかるように、エチレンが酸素 O<sub>2</sub> と直接反応してアセトアルデヒドが生成するわけではない。また、式(2)の反応では PdCl<sub>2</sub> が Pd に変化しており、触媒は反応前後で変化しないという定義から外れている。ここに CuCl<sub>2</sub> が存在すると、式(3)の反応により PdCl<sub>2</sub> が再生する。これにより、PdCl<sub>2</sub> が再び触媒としてはたらくことになる。また、式(4)により、CuCl から CuCl<sub>2</sub> が再生するため、CuCl<sub>2</sub> も触媒としてはたらいっている。

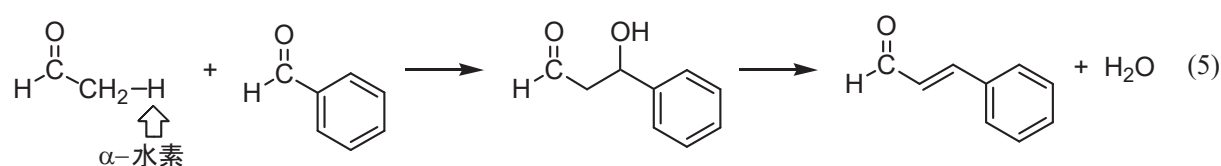
触媒が反応後に再生するのは重要なことであり、触媒となる物質の量を反応物に対して大きく減らすことができる。例えば、式(2)の反応だけであれば 1 mol のエチレンがすべて反応するためには PdCl<sub>2</sub> も 1 mol 必要となる。しかし、式(3)、(4)の反応も同時におこり PdCl<sub>2</sub> が再生する場合は、PdCl<sub>2</sub> が 0.1 mol しかなくとも、式(2)~(4)の反応が1つの PdCl<sub>2</sub> あたり 10 回繰り返されれば、1 mol のエチレンがすべて反応することになる。

問エ PdCl<sub>2</sub> を 1.77 kg 用いて、ワッカー法により、2,800 kg のエチレンをすべてアセトアルデヒドに変換した。このとき、式(2)~(4)の反応は1つの PdCl<sub>2</sub> あたり何回繰り返されたか、最も近い数を以下の①~⑧の中から選びなさい。 **Q11**

- ① 100                      ② 500                      ③ 1,000                      ④ 6,000  
⑤ 10,000                      ⑥ 20,000                      ⑦ 100,000                      ⑧ 200,000

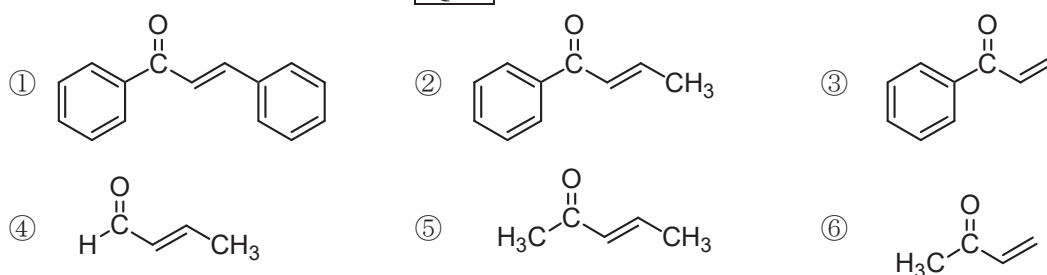
これまで数多くの金属化合物の触媒（金属触媒）が開発され、有機化合物を合成する化学（有機合成化学）を発展させてきた。一方で、金属触媒にはいくつかの欠点も指摘されている。その中には、金属化合物の有毒性や希少性など環境問題に関係するものもある。近年は、こうした環境への配慮の観点からも有機化合物を触媒とする有機触媒(organocatalyst)の分野の研究が盛んであり、2021年のノーベル化学賞は、この分野の研究に対して授与されている。このノーベル賞の対象となった研究の発端となったのは、プロリンを触媒とした交差アルドール反応である。

まず、交差アルドール反応について簡単に説明する。アセトアルデヒドとベンズアルデヒドを塩基の存在下で反応させると、式(5)の反応が進行する。



この反応では、まずカルボニル基  $>C=O$  の隣の炭素原子に結合した水素（ $\alpha$ -水素という）が塩基によって引き抜かれて陰イオン（エノラートイオンという）が生じて、イオンとなっていないカルボニル化合物のカルボニル基の炭素原子と結合する。この際、カルボニル基の炭素-酸素二重結合が単結合となり、ヒドロキシ基となる。条件によってはここで反応が止まることがあるが、ここから脱水反応が起こり二重結合をもつ化合物にもなる。交差アルドール反応では、アルデヒドだけでなくアセトンのようなケトンも反応物として使われる。

**問オ** 式(5)の反応では、別の化合物が生成する可能性がある。その化合物として適切なものを以下の①～⑥の中から選びなさい。 **Q12**



プロリンはアミノ酸のひとつで、図2に示す2種類の立体異性体が存在する。天然に主に存在する立体異性体はL-プロリンである。

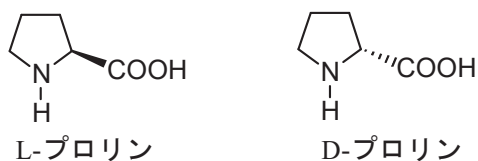
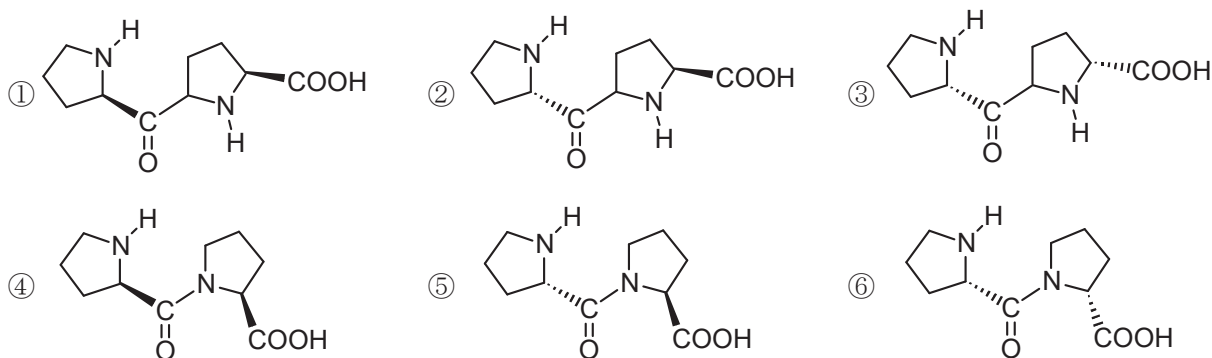
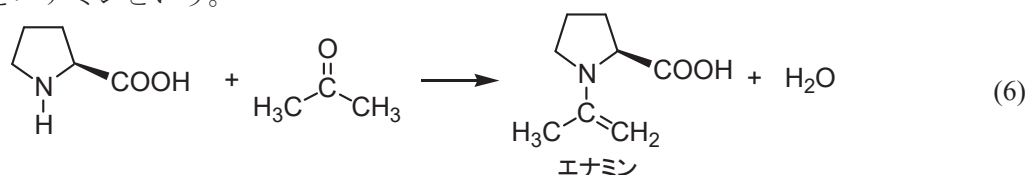


図2 プロリンの構造式

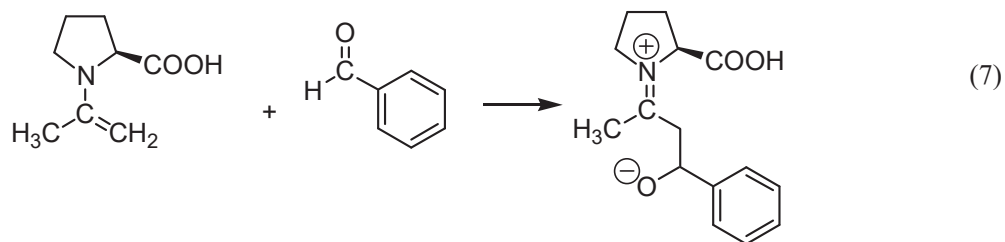
問カ アミノ酸分子の間で脱水縮合するとペプチド結合ができる。2分子のL-プロリンからできるジペプチドの構造式として適切なものを以下の①～⑥の中から選びなさい。 **Q13**



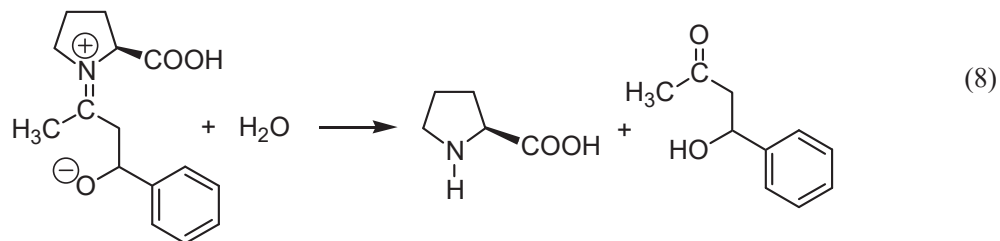
プロリンは、式(6)のように、アセトンのようなカルボニル化合物とも脱水縮合する。このとき生じる化合物をエナミンという。



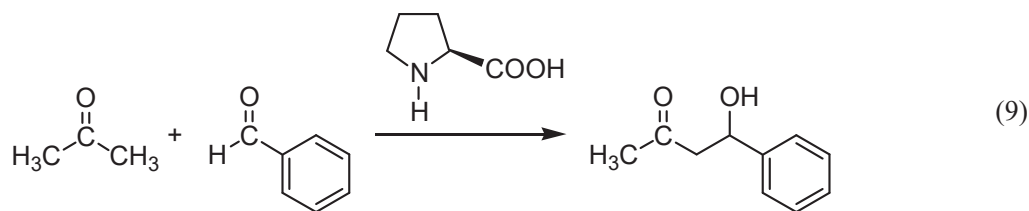
エナミンは、ケトン塩基と反応させて生じるエノラートイオンと似た反応性を示す。例えば、式(6)のエナミンとベンズアルデヒドの反応は、式(7)のように書ける。



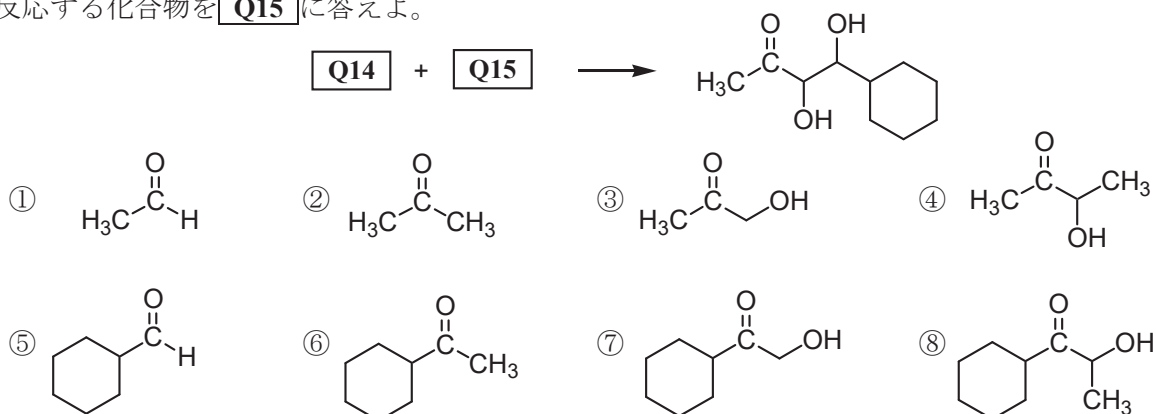
さらに、式(7)の生成物が水 H<sub>2</sub>O と反応すると、式(8)のようになる。



したがって、式(6)~(8)をまとめると、プロリンは反応前後で変化せず、式(9)で示される交差アルドール反応の触媒としてはたらくことがわかる。



問キ プロリンを触媒とした交差アルドール反応について、次の反応式の空欄にあてはまる化合物を以下の①~⑧の中から選びなさい。ただし、エナミンとなる化合物を **Q14** に、エナミンと反応する化合物を **Q15** に答えよ。



式(9)からわかるように、この反応の生成物には不斉炭素原子が含まれるため、立体異性体が存在する。プロリンを触媒として用いる利点のひとつは、一方の立体異性体を多く合成できることにある。例えば、**図3**に示すように、式(9)の反応では生成する2つの立体異性体（それぞれ(R)-1、(S)-1とする）の比は86:14である。

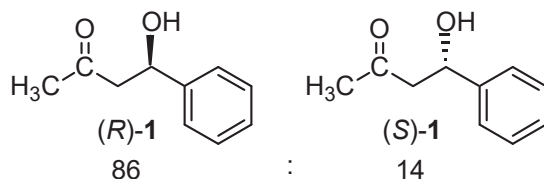


図3 式(9)の生成物の2つの立体異性体

互いに鏡像異性体の関係にある一方の立体異性体が、もうひとつの立体異性体よりどれくらい多くあるかを示す指標に、鏡像体過剰率(enantio-excess)というものがある。上記の例では、

$$\frac{86-14}{100} = 72\%ee \text{ と表す。}$$

問ク 鏡像体過剰率が28% ee のとき、2つの立体異性体の比を最も簡単な整数の比で表すといくつになるか、当てはまる数字を以下の①~⑩の中から選んで次のように表しなさい。ただし、多いほうを **Q16** **Q17** に答え、1桁となるときは **Q16** あるいは **Q18** に⑩を選びなさい。

**Q16** **Q17** : **Q18** **Q19**

① 1    ② 2    ③ 3    ④ 4    ⑤ 5    ⑥ 6    ⑦ 7    ⑧ 8    ⑨ 9    ⑩ 0

なぜ、一方の立体異性体が多く生成するのだろうか。これには、式(7)に示したエナミンとベンズアルデヒドが反応するときの両者の相対的な配置が関係している。両者は、エナミンの二重結合がつくる平面とベンズアルデヒドのカルボニル基がつくる平面が平行になるように近づく。ベンズアルデヒドの酸素原子がエナミンの窒素原子の方に向くとき、両者の近づき方は4種類あり、これを模式的に表すと図4(a)~(d)のようになる。ただし、図4ではエナミンのカルボキシ基は省いてある。式(10)は反応後に生成する化合物の立体構造の例を示している。

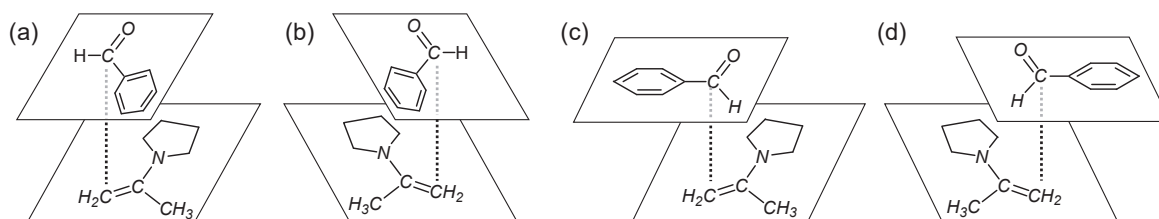
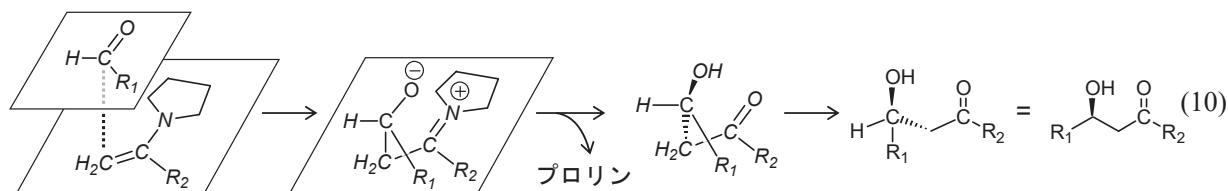


図4 エナミンとベンズアルデヒドの近づき方の模式図（点線は反応後に結合する位置を表す。なお、エナミンのCOOH基は略してある。）



問ケ 図4の(a)~(d)のうち、図3の(R)-1が生成するものを、以下の①~⑥の中から選びなさい。**Q20**

- ① (a), (b)    ② (a), (c)    ③ (a), (d)    ④ (b), (c)    ⑤ (b), (d)    ⑥ (c), (d)

実際には、エナミンのカルボキシ基も重要なはたらきをしている。図4のようにエナミンとベンズアルデヒドが近づくときに、カルボキシ基-COOHの水素原子とベンズアルデヒドのカルボニル基の酸素原子との間に水素結合が形成される。このため、エナミンに対するベンズアルデヒドの相対的な配置が一部規定される。さらに、両者が近づくときにメチル基-CH<sub>3</sub>やフェニル基-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>などの置換基同士の立体的な反発が軽減されるように向きが規定される。これらの効果により、生成する立体異性体を選択性が生じる。

問コ 式(9)の反応で、L-プロリンの代わりにD-プロリンを用いると、生成物として図3の(S)-1が多く生成する。このとき、(S)-1が生成するエナミンとベンズアルデヒドの近づき方として最も適切なものは、図4の(a)~(d)のどれか、以下の①~④の中から選びなさい。**Q21**

- ① (a)    ② (b)    ③ (c)    ④ (d)

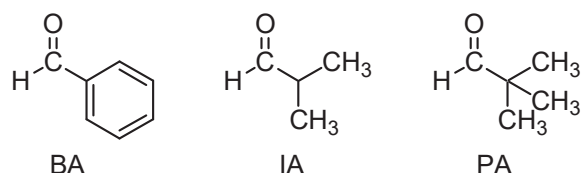


図5 ベンズアルデヒド(BA)、イソブチルアルデヒド(IA)、ピバルアルデヒド(PA)の構造式

問サ 式(9)の反応で、ベンズアルデヒド(BA)の代わりに、図5に示すイソブチルアルデヒド(IA)あるいはピバルアルデヒド(PA)を用いたとき、生成物の鏡像体過剰率の大小として適切と考えられるものを、以下の①～⑥の中から選びなさい。 **Q22**

- ① BA > IA > PA    ② BA > PA > IA    ③ IA > BA > PA  
 ④ IA > PA > BA    ⑤ PA > BA > IA    ⑥ PA > IA > BA

このプロリンを触媒に用いた交差アルドール反応が、図6に示す天然物の Prelactone B の簡便な合成に使われている。この合成では、交差アルドール反応で得られたアルデヒドに図7に示す反応を行うと、分子内でエステル結合をつくって環化することで Prelactone B が得られる。

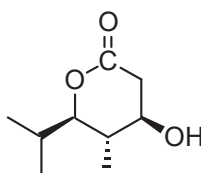


図6 Prelactone B の構造式

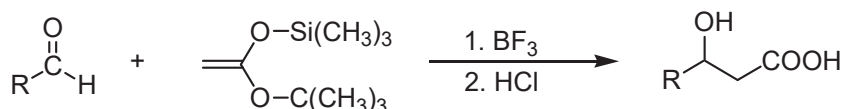
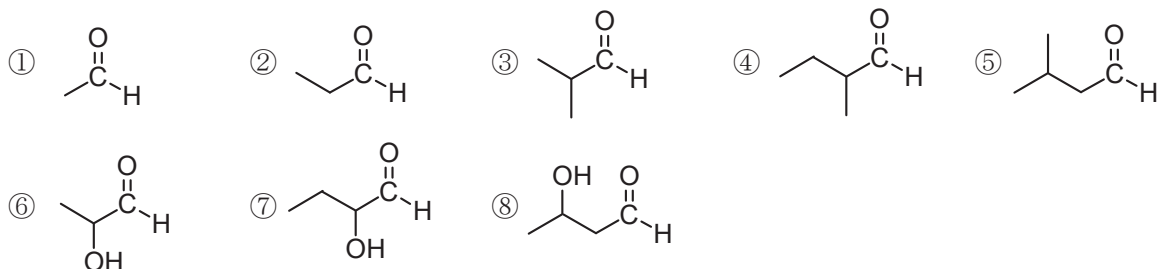


図7 Prelactone B の合成において、交差アルドール反応の後に行われる反応

問シ 上記の Prelactone B の合成法で、交差アルドール反応の出発物質となる2種類のアルデヒドを、以下の①～⑧の中から選びなさい。ただし、エナミンになるアルデヒドを **Q23** に、エナミンと反応するアルデヒドを **Q24** に答えよ。 **Q23** **Q24**



問ス 上記の Prelactone B の合成法で、交差アルドール反応を行うときに触媒として用いるプロリンについて、適切なものを以下の①～④の中から選びなさい。 **Q25**

- ① L-プロリンのみ用いる
- ② D-プロリンのみ用いる
- ③ L-プロリンと D-プロリンを両方用いる
- ④ L-プロリンと D-プロリンのどちらを用いてもよい

