

# 化学グランプリ 2025

## 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

## 化学グランプリ2025解答例

問題1	正答			
問ア	Q1	7		
	Q2	2		完答
	Q3	8		
問イ	Q4	8		
	Q5	1		完答
	Q6	3		
問ウ	Q7	6		
問エ	Q8	2		完答
	Q9	5		
問オ	Q10	4		
	Q11	2		
問カ	Q12	2		
	Q13	4		完答
	Q14	1		
	Q15	0		
	Q16	6		完答
	Q17	3		
問キ	Q18	3		
問ク	Q19	1		
	Q20	5		完答
	Q21	2		
問ケ	Q22	3		
問コ	Q23	2	5	
	Q24	5	2	
問サ	Q25	2	6	完答
	Q26	6	2	
問シ	Q27	3		
問ス	Q28	3		
	Q29	8		完答
	Q30	1	1	完答
	Q31	4	5	
問セ	Q32	5		
問ソ	Q33	4		
問タ	Q34	6		
問チ	Q35	5	5	完答
	Q36	2	3	

問題2	正答			
問ア	Q1	1		完答
	Q2	2		
問イ	Q3	4		
問ウ	Q4	2		完答
	Q5	2		
	Q6	4		完答
	Q7	4		
問エ	Q8	2		
	Q9	1		
問オ	Q10	1		
問カ	Q11	2		
	Q12	1		完答
	Q13	4		
問キ	Q14	2		
	Q15	1		完答
	Q16	3		
問ク	Q17	1		
問ケ	Q18	1		
	Q19	1		完答
	Q20	5		
	Q21	2		
	Q22	2		
	Q23	0		完答
	Q24	7		
	Q25	2		
	Q26	0		
	Q27	0		完答
	Q28	0		
	Q29	0		
問コ	Q30	1		完答
	Q31	3		
問サ	Q32	2		
	Q33	5		
	Q34	3		
	Q35	2		
	Q36	0		
問シ	Q37	5		
	Q38	4		
	Q39	4	5	6

問題3	正答			
問ア	Q1	2		
	Q2	1		
問イ	Q3	1		
問ウ	Q4	0		
	Q5	1		
	Q6	1		
	Q7	1		
	Q8	1		
問イ	Q9	1		
問ウ	Q10	4		
問エ	Q11	3		
問オ	Q12	1		
問カ	Q13	5		
問キ	Q14	2		
	Q15	2		
	Q16	0		
	Q17	5		
	Q18	6		
	Q19	4		
	Q20	4		
問ク	Q21	2		
問ケ	Q22	3		
問コ	Q23	1		
問サ	Q24	3		
	Q25	1		
問シ	Q26	7		
	Q27	3		
問ス	Q28	4		
	Q29	6		

問題4	正答			
問ア	Q1	3		
	Q2	4		
問イ	Q3	2		
問ウ	Q4	1		
問エ	Q5	1	2	
	Q6	2	1	
	Q7	4		
	Q8	4		
問オ	Q9	3		
	Q10	1		
	Q11	3		
	Q12	5		
	Q13	0		
問カ	Q14	1		
	Q15	2		
問キ	Q16	1		
	Q17	2		
問ク	Q18	2		
	Q19	1		
問ケ	Q20	6		
	Q21	2		完答
	Q22	0		
	Q23	0		
問コ	Q24	6		
	Q25	2		完答
	Q26	0		
	Q27	0		
	Q28	0		
	Q29	2		
問サ	Q30	2		
	Q31	2		
問シ	Q32	4		

**1****【A】**問ア **Q1** ⑦ **Q2** ② **Q3** ⑧問イ **Q4** ⑧ **Q5** ① **Q6** ③

Cr : K(2) L(8) M(13) N(1)

問ウ **Q7** ⑥

二クロム酸イオンにおけるクロムの酸化数は +6

問エ **Q8** ② **Q9** ⑤クロマイト ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 式量 224) 中のクロムの質量を求めるべし。

$$69.0 \times (78.0/100) \times (52.0 \times 2/224) = 24.99 \text{ よって } 25 \text{ kg}$$

**【B】**問オ **Q10** ④ **Q11** ②

黄色から橙赤色へ

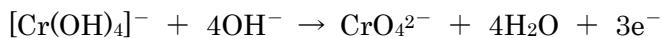
問カ **Q12** ② **Q13** ④ **Q14** ①  
**Q15** ① **Q16** ⑥ **Q17** ③緑色の水溶液  $\cdots [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  順に 2, 4, 1紫色の水溶液  $\cdots [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  順に 0, 6, 3塩化クロム (III) 六水和物の式量は 266.5,  $\text{AgCl}$  の式量は 143.5 である。

$$\text{緑色の錯体 } (1.60/266.5) \times n = 0.860/143.5 \quad \text{解いて } n=1$$

錯体の中に塩化物イオンは 2 個ある。水は 4 個。

$$\text{紫色の錯体 } (1.60/266.5) \times n = 0.258/143.5 \quad \text{解いて } n=3$$

塩化物イオンは配位していない。水が 6 個。

問キ **Q18** ③

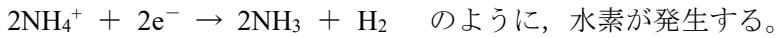
正解は 1.5 mol

問ク **Q19** ① **Q20** ⑤ **Q21** ②沈殿したこの錯体の塩の組成式は  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_y\text{Cl}_3$  (式量  $158.5 + 17y$ ) である。

$$14y \div (158.5 + 17y) = 0.2875 \quad \text{解いて } y=5$$

錯体は $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ である。したがって、順に 1, 5, 2

問ケ **Q22** ③



【C】

問コ **Q23** **Q24** ②, ⑤ (順不同)

鉄の不動態、アルミニウムの不動態 (陽極酸化、アルマイト)

問サ **Q25** **Q26** ②, ⑥ (順不同)

しんちゅう (黄銅) は銅と亜鉛の合金

問シ **Q27** ③

問ス **Q28** ③ **Q29** ⑧

**Q30** ① **Q31** ④もしくは⑤

・  $\text{BaCrO}_4$  (式量 253.0) 1.85 g 中に含まれるクロムは

$$1.85 \times (52/253) \times (1000/100) = 3.8$$

のことから、クロムの割合は 38% (Q28, Q29) となる。

・ 続いて、酸化還元反応では、以下の反応が進行する。



・  $\text{BaCrO}_4$  についての情報から、滴定後の  $\text{Cr}^{3+}$  の物質量がわかる。

$$\underline{(1.85/253) \times (10.0/100) \times (6/2)} = 0.150 \times (v_1/1000) \times 1$$

溶液中のクロムの物質量

これを解いて  $v_1 = 14.62 \text{ mL}$

したがって、過マンガン酸イオンと反応する硫酸鉄 (II) 水溶液の体積は

$$v_2 = 15.5 - 14.62 = 0.88 \text{ mL}$$

有効数字の位取りを考えて、Q27 は③の 0.9 mL が適する。

・ ステンレス鋼 10.0gあたりのマンガンの質量は、

$$\underline{0.150 \times (0.88/1000) \times (1/5) \times (1000/10.0) \times 55.0} = \underline{0.1452 \text{ g}}$$

過マンガン酸イオンの物質量  $(v_2 = 0.90 \text{ mL})$  とすると、 $0.1485 \text{ g}$

したがって、マンガンの割合(%)は  $(0.1452/10) \times 100 = 1.45\%$

有効数字の位取りを考えて、1.4%と 1.5%を正解とする。

Q30 は①、Q31 は④もしくは⑤が適する。

問セ **Q32** ⑤

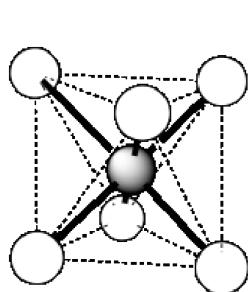
八面体構造を参照（下図）

問ソ **Q33** ④

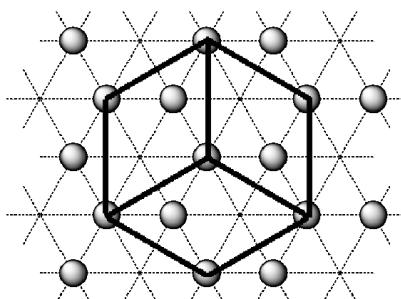
正解は4個。図1の右下の図において、ある黒丸に注目すると、破線の球は3つあり、それが紙面の上側にあるので、計6個。ただし、破線の球は3分の2が充填されるので、4個となる。別解として、M:O=2:3でMの配位数が6であるから、Oの配位数xは $2 \times 6 = 3 \times x$ 。

問タ **Q34** ⑥

菱形の中に含まれる球を数えると、各頂点と面の中ほどにある（これはどのように菱形を描いても変わらない）。したがって、菱形1枚あたり2個の球がある。そのため、1周期(XYZXYZ)の中には12個の球があり、 $M_2O_3$ ユニットが6つあることがわかる。



問セの模式図



問タの模式図

問チ **Q35** ⑤

**Q36** ②もしくは③

菱形の面積は  $\frac{\sqrt{3}}{4} 4.95^2 \times 2 \times 10^{-16}$  (cm<sup>2</sup>)となる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の式量は152.0なので、

$$\frac{1.73}{4} \times 4.95^2 \times 2 \times 10^{-16} \times 1.36 \times 10^{-7} \times 6.02 \times 10^{23} \times d = 6 \times 152.0$$

菱形の面積(cm <sup>2</sup> )	角柱の高さ(cm)	/mol	g/cm <sup>3</sup>	g/mol
		アボガドロ定数	密度	モル質量

解いて  $d=5.255$  g/cm<sup>3</sup> 正解は5.3もしくは5.2

（参考…ルート3を関数電卓で計算したときの  $d=5.2495\cdots$ ）

## 2

### 【A】

問ア **Q1** **Q2** ①, ②

亜鉛は周期表の 12 族に位置している。

問イ **Q3** ④

必須ミネラルのうち、人体に最も多く含まれる元素はカルシウムである。

問ウ **Q4** ② **Q5** ②  
**Q6** ④ **Q7** ④

ウルツ鉱型の酸化物イオンと亜鉛イオンの数は 2 個、岩塩型の酸化物イオンと亜鉛イオンの数は 4 個である。

問エ **Q8** ② **Q9** ①

酸化物イオンの位置に注目すると、ウルツ鉱型は六方最密充填構造、岩塩型は立方最密充填構造（面心立方格子）をとっている。

問オ **Q10** ①

亜鉛イオンの位置に注目すると、ウルツ鉱型は四面体間隙に、岩塩型は八面体間隙に位置している。

問カ **Q11** ② **Q12** ① **Q13** ④

岩塩型の Zn-O 結合の距離は格子定数 ( $a = 428.0 \text{ pm}$ ) の半分なので  $214 \text{ pm}$  が答えとなる。

### 【B】

問キ **Q14** ② **Q15** ① **Q16** ③  
$$d = \frac{154.058}{2 \sin \frac{42.40^\circ}{2}} = \frac{154.058}{2 \sin 21.20^\circ} = \frac{154.058}{2 \times 0.3616} = 213.0 \text{ pm}$$

問ク **Q17** ①

面間隔 ( $d$ ) と格子定数 ( $a$ ) の関係より、

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{428.0^2}{213.0^2} = 4.0$$

となる。したがって、ミラー指数は (2 0 0) となるので、単位格子の  $a$  軸と  $1/2$  の位置で交わり、 $b$  軸、 $c$  軸とは交わらない格子面の①が答えとなる。

- 問ケ **Q18** ① **Q19** ① **Q20** ⑤ **Q21** ②  
**Q22** ② **Q23** ⑦ **Q24** ⑦ **Q25** ②  
**Q26** ⑦ **Q27** ⑦ **Q28** ⑦ **Q29** ⑦

$F_{hkl}$ に代入すればよい。

$$h, k, l \text{ がすべて偶数のとき} : F_{hkl} = 4(f_{\text{O}} + f_{\text{Zn}}) = 4(10 + 28) = 152$$

$$h, k, l \text{ がすべて奇数のとき} : F_{hkl} = 4(f_{\text{O}} - f_{\text{Zn}}) = 4(10 - 28) = -72$$

$$h, k, l \text{ が偶数, 奇数混合のとき} : F_{hkl} = 0$$

- 問コ **Q30** ① **Q31** ③

(110), (221)が偶数, 奇数混合の格子面である。

### 【C】

- 問サ **Q32** ② **Q33** ⑤ **Q34** ③ **Q35** ② **Q36** ⑦

第  $n$  近接イオンの個数は, 6 個, 12 個, 8 個, 6 個, 24 個…である。

- 問シ **Q37** ⑤ **Q38** ④ **Q39** ⑥ (④または⑤も正解)

$$\Delta_L H^\circ = 9.00 \times 10^9 \times \frac{6.02 \times 10^{23} \times 2 \times 2 \times (1.60 \times 10^{-19})^2 \times 1.641}{118.1 \times 10^{-12}} \left( 1 - \frac{34.5 \times 10^{-12}}{118.1 \times 10^{-12}} \right)$$

$$= 5.457 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(有効数字 3 衡目の数が 4 または 5 も正解とする)

### 補足

この問題における  $p^+$  と  $q^-$  はそれぞれ陽イオンと陰イオンの電荷の大きさを表す自然数であり, 電荷の符号は含みません。これに対応して, 二つの陽イオンと陰イオンの間の静電ポテンシャルエネルギー  $V$  は, 負の符号が付いた式で表されています。一方で以降の問題文では, 電荷の符号の紛らわしさをなくすため,  $p^+$  と  $q^-$  に絶対値記号を付けた箇所もあります ( $|p^+|, |q^-|, |p^+q^-|$ )。表記が  $|p^+q^-|$  と  $|p^+||q^-|$  で異なるものがありますが, これらに違いはありません。

## 3

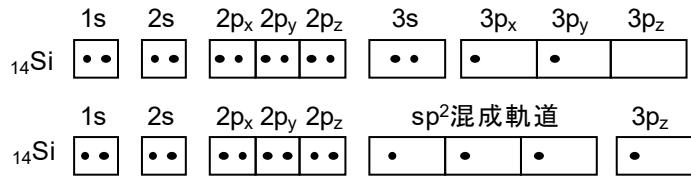
今回の問題では、ケイ素の化学を探り上げた。高等学校の化学では無機物質の単元で学習するが、大学で学ぶ有機化学の分野では非常に頻繁に活躍する元素である。炭素と同族元素であるが、結合一つとっても炭素とは異なる特徴がある。今回の問題を通じて、ケイ素化学の面白さを知つてもらえたなら幸いである。

### 【A】

原子軌道に関する問題である。高等学校では扱わない（一部の教科書には「発展」欄に記載されている）内容であるが、図2と図3の炭素原子の例を見ながら問題文を読み取れば解答できる。

問ア **Q1** ② **Q2** ① **Q3** ① **Q4** ①  
**Q5** ① **Q6** ① **Q7** ① **Q8** ①

原子番号14のSiは以下のような電子配置になるので基底状態では3s=2個、3p<sub>x</sub>=1個、3p<sub>y</sub>=1個、3p<sub>z</sub>=0個となる。混成軌道にはそれぞれ1個ずつ電子が入り、3p<sub>z</sub>=1個となる。



問イ **Q9** ①

エチレンを構成する全ての原子は、同じ平面上にあるので、①が誤り。その他の選択肢②～④は全て正しい。

問ウ **Q10** ④

- ① Si=Si結合（約0.22 nm）はC=C結合（約0.13 nm）よりも長いので正しい。  
実際の結合長を知らなくても原子半径の大小から予測することも容易。
- ② Si=Siのパイ結合エネルギーは25~28 kcal/molでC=Cは65 kcal/molなので正しい。  
それだけSi=Siの不飽和結合は切断されやすく単結合化合物に変化しやすい。  
実際の結合エネルギーを知らなくても原子サイズから予測できるであろう。
- ③シリレンH<sub>2</sub>SiのSiはsp<sup>2</sup>混成軌道ではなく3s(2)3p(2)の軌道を維持しているのでH-Si-Hの結合角はほぼ90°になる。実際は92°であることが知られている。図5が大きなヒントになっている。
- ④ H<sub>2</sub>Si=SiH<sub>2</sub>のトランス折れ曲がり構造では左右のH<sub>2</sub>Siがねじれたような非平面構造となるため、全てのH原子が同じ平面上にはない。

## 【B】

超原子価化合物に関する問題である。ケイ素のように第3周期以降の元素が、第2周期の典型元素と異なる配位構造をもつ理由を考える上で大切な概念である。リード文をよく読むことで、解答を導いてほしい。

### 問工 **Q11** ③

③のみ中心元素が第2周期の窒素であるので、安定に存在しない。

選択肢に  $\text{XeF}_2$  や  $\text{SF}_6$  など見慣れない化合物が並んでいるのに加え、存在の安定性を問われ、戸惑ったかもしれない。一般に、周期表15族から18属の典型元素はオクテット則に従った安定な化合物を形成するが、第3周期以降の元素は高い原子価状態のオクテット則を超えた化合物を形成することができる。これを超原子価化合物という。リード文に「第3周期以降の元素において…のような化合物は超原子価化合物と呼ばれ…」という文章があり、これをヒントにして選択肢の中心元素に着目すると、①の  $\text{Xe}$  と④の  $\text{I}$  は第4周期、②の  $\text{S}$  と⑤の  $\text{P}$  は第3周期の元素であることに気づく。すると、③の  $\text{NF}_5$  が不安定であると推定できる。

### 問才 **Q12** ①

中心原子の価電子数に着目すると、① $\text{ClF}_3$  の  $\text{Cl}$  は10個、② $\text{AlCl}_3$  の  $\text{Al}$  は6個、③ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  の  $\text{P}$ 、④ $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  の  $\text{S}$ 、⑤ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  の  $\text{S}$  はいずれも8個であるため、①のみが超原子価化合物。

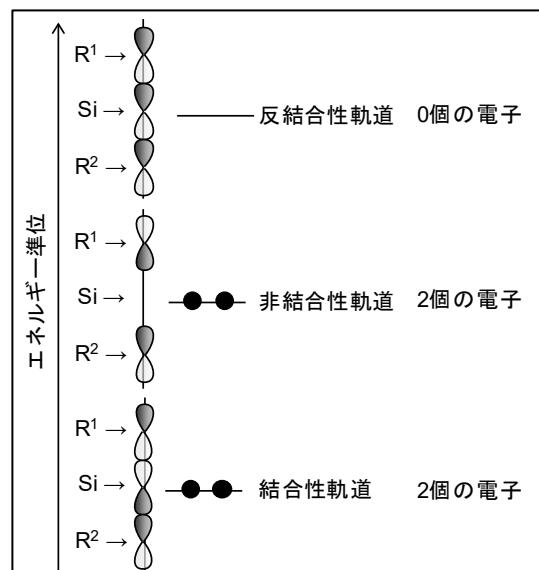
### 問力 **Q13** ⑤

$[\text{Ph}_3\text{SiF}_2]\text{Li}$  の中心の  $\text{Si}$  原子は三つのフェニル基と二つの  $\text{F}$  と結合しており、合計五つの共有結合をもつため、10個の価電子をもつ。

### 問キ **Q14** ② **Q15** ② **Q16** ① **Q17** ⑤ **Q18** ⑥ **Q19** ④ **Q20** ④

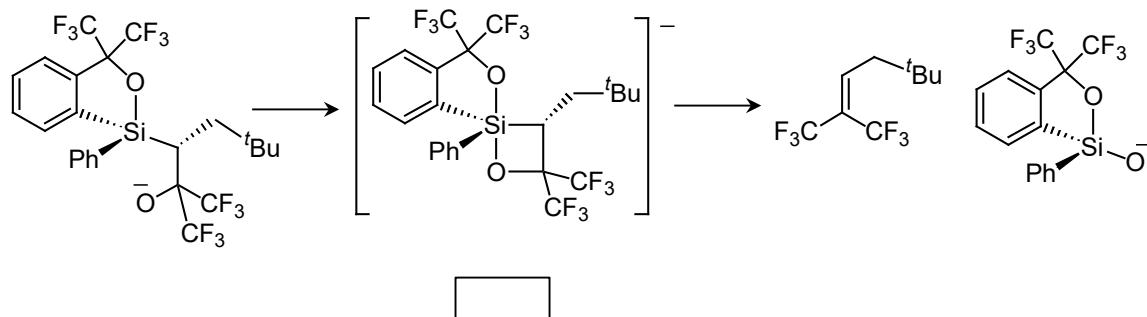
三中心四電子結合は、3個の原子と4個の電子から形成され、三つの分子軌道がある。電子はエネルギー準位の低い方から順番に入ると考えれば、結合性軌道に2 (②) 個、非結合性軌道に2 (②) 個の電子が収容され、反結合性軌道は0 (①) 個となる。

また、非結合性軌道では、 $\text{Si}$  原子周りの電子密度が低い (⑤) ため、アピカル (⑥) 位の電子密度が高い (④) 状態となっている。そのため、アピカル (⑥) 位には立体的に小さく、かつ電気陰性度の大きい (④) 原子団からなる置換基が優先的に位置しやすい。



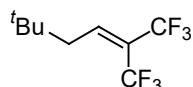
問ケ **Q21** ②

五配位シリカートにおいてアピカル位には、電気陰性度の大きい原子団からなる置換基（これを電子求引性の置換基という）が優先的に位置しやすいため、二つの酸素原子がアピカル位に位置する②の構造となる。次の反応式を参照してほしい。



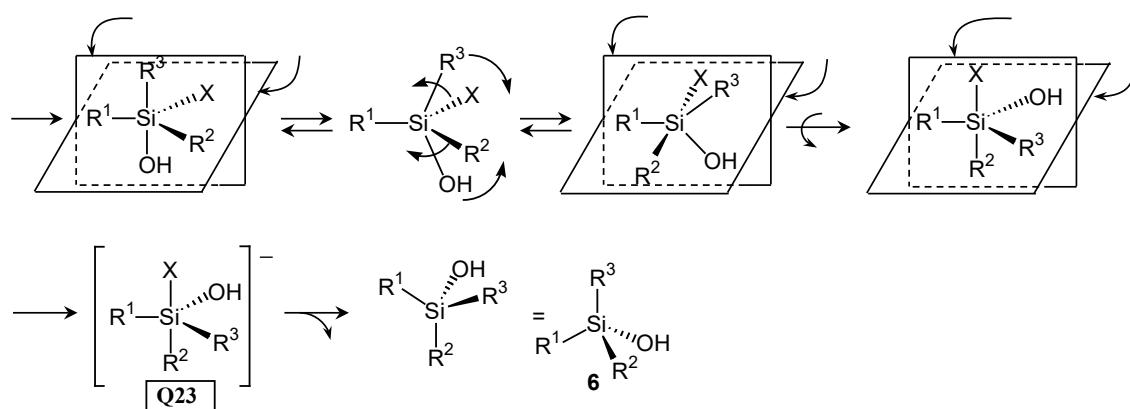
問ケ **Q22** ③

この反応では、C-C結合周りの置換基の入れ変わりはないため、CF<sub>3</sub>基がC=C結合の同じ炭素に結合した③が正しい。上記の反応式の化合物**3**が生成する。選択肢③では次のように表記しているので注意。



問コ **Q23** ①

**図9**を参考にして、**図10**の五配位中間体からBerryの擬回転を正しく行えば正答を導くことができる。しかし、立体的な回転の仕方が分かりにくいかもしれないため補足すると、下図のようになる（一部、負電荷は略している）。OH-R<sup>3</sup>-R<sup>1</sup>の原子団の存在する平面とX-R<sup>2</sup>-R<sup>1</sup>の平面を想定すると少し考えやすいかもしない。最初はOHとR<sup>3</sup>がアピカル位にあり、XとR<sup>2</sup>とR<sup>1</sup>がエカトリアル位に存在する。擬回転が起こると置換位置が変わり、XとR<sup>2</sup>がアピカル位になるよう平面を回転させて視点を工夫すると、選択肢①のような構造となる。さらにXがアピカルアウトして化合物**6**が生成する。



# 4

## 解説

第4問は量子化学という分野から出題した。電子のような非常に小さい粒子の運動は、ニュートンがまとめた古典力学の法則では予測することが難しい。量子力学では非常に小さい粒子は波としての性質も合わせ持つと考える。本問ではその理論を物質中の電子に適用する手法を紹介した。

### 【問ア】

原子軌道は、原子核の周りで波としてふるまう電子の姿である。高校の教科書でも発展的な内容として形状や、その電子が持つエネルギーについて紹介される。しかし、それらがどのようなはたらきをするかまではあまり踏み込まない。原子軌道が重なることで起る強め合いおよび弱め合いについては、高校の物理基礎で学習する重ね合わせの原理を当てはめて考える。この強め合いによって共有結合が形成されることが本問の重要な要素である。

### 【問イ】

$sp^3$  混成軌道について出題した。炭素原子はメタン分子中では正四面体形に結合を形成する。コンピュータを使った量子化学計算を行うと、そのような形状を取ることでエネルギー的に安定な状態になることが分かる。しかし、その状態の分子軌道は、原子軌道を複雑に重ね合わせたものとなり、直感的な解釈が難しくなる。そこで、実際の分子の形状を説明しやすいように考えられたのが混成軌道である。2s 軌道と 3 つの 2p 軌道を混ぜ合わせることで、原子を中心とした正四面体の頂点を向いた 4 つの軌道がつくられる。このような軌道を出発点に考えると、分子の形状を直感的に理解しやすくなる。これを原子価結合理論と言い、量子化学的な分析を行う際に補助的に用いられることが多い。

### 【問ウ】

大学では有機化合物や無機化合物の反応メカニズムを説明するにあたって、混成軌道を土台とした分子軌道を考えることが多い。その例として有機化学で必ず学ぶ  $S_N2$  反応について扱った。鏡像異性体をもつ分子の  $S_N2$  反応では、傘が強風でひっくり返るように立体構造が反転することが分かっている。このような反転を Walden 反転と言い、ここから反応の起点となる軌道の相互作用を推定することができる。

### 【問エ】

ここでは量子力学の基本方程式である Schrödinger 方程式に関して出題した。量子力学では非常に小さい粒子は波としてもふるまうと考える。Schrödinger は古くから知られる波動方程式の考え方についていくつかの仮説を取り入れることで Schrödinger 方程式を考え出した。そ

の仮定のひとつが、観測できる物理量には対応する数学的な計算操作（演算子という）が存在するというものである。ある関数に対してこの計算操作を行った結果（演算子を作用させるという）、その関数の実数倍になることがある。このような関数を求めるなどを固有値問題を解くと言い、もともと数学ではよく知られた方法である。不思議なことに、分子中の電子がもつエネルギーに対応する演算子を用意し、数学的に固有値問題を解くと化学反応のメカニズムに深く関わる 3 次元空間における関数が得られるのである。このことは理論的に証明されてはいないが、現在までこれに明らかに反する実験事実は見つかっていない。

### 【問才】

原子軌道や分子軌道は Schrödinger 方程式の解として得られた関数であり、空間を表す  $(x, y, z)$  の 3 つの変数によって値が決まる関数である。その値が電子の波の高さであり、波の強め合いが化学結合をつくるはたらきを持つ。最も簡単な構造を持つ水素原子において、この解は理論上無限に存在する。それらの解を系統的に分類する番号（整数）を量子数と言う。さて、問題文中ではここで電子殻とのかかわりについて触れた。高校化学において原子の構造は次のように説明される。原子核の周りの電子は電子殻に格納されている。電子殻はもっとも内側の K 殻から L 殻、M 殻、…と名前が付けられている。電子殻と量子数との関係を表にまとめると次のようになる。

電子殻	主量子数	方位量子数	磁気量子数	原子軌道の名称	軌道の数
K 殻	1	0	0	1s 軌道	1
L 殻	2	0	0	2s 軌道	1
		1	-1, 0, 1	2p 軌道	3
M 殻	3	0	0	3s 軌道	1
		1	-1, 0, 1	3p 軌道	3
		2	-2, -1, 0, 1, 2	3d 軌道	5
N 殻	4	0	0	4s 軌道	1
		1	-1, 0, 1	4p 軌道	3
		2	-2, -1, 0, 1, 2	4d 軌道	5
		3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f 軌道	7
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

ここから各電子殻に含まれる原子軌道の数は奇数の級数となっており、 $n^2$  個となる。各原子軌道には電子が 2 個ずつ格納できることから、電子殻に格納できる電子の最大数は  $2n^2$  個となる。高校化学で用いる原子模型は、このことをボーアの原子模型に加えて拡張している。

### 【問力】

Hückel 法についての出題である。 $\pi$ 軌道のはたらきが重要な分子で用いられる Hückel 法はコンピュータを用いる量子化学計算と次の点が異なる。

- ・ $\sigma$ 結合で作られる炭素骨格や水素については考慮しない
- ・ $\pi$ 軌道のみを考えるにあたり、原子価結合法の  $sp^2$  混成軌道を用いる
- ・ $H_{ij}$  や  $S_{ij}$  は近似的に 0 や 1 としたり、事前に計算された値を用いたりする

また、試行関数をもとに軌道を表す関数の係数を決定する変分法ではいくつかの途中経過を省略して解くべき連立方程式を示した。実際には、試行関数にハミルトニアンを作用させることで得られるエネルギーを係数で微分する。これが 0 になるところは、最小値（厳密には極小値）を意味する。ひとつの係数で微分するごとにひとつの方程式が得られる。これが問題文で突然現れた連立方程式である。すべての係数が 0 とならないようにこれを解くことで Schrödinger 方程式の解が得られる。

### 【問キ】

原子軌道の組み合わせで分子軌道が形成される際、係数が正の場合は元の原子軌道をそのまま、係数が負の場合は元の原子軌道とは正負が逆転したものを重ね合わせる。

### 【問ク】

$\beta$  が負の値であることに注意すれば  $E = \alpha + \beta$  が安定、 $E = \alpha - \beta$  が不安定な軌道であることが分かる。これは、【問キ】で求めた分子軌道の正負がそろっている場合が安定に、逆向きになっている場合が不安定になることと対応している。

### 【問ケ】

エチレンで登場した連立方程式から作られた表を、1,3-ブタジエンに拡張する問題である。 $H_{ij}$  や  $S_{ij}$  の近似から 2 つ隣の炭素では 0 になるのがポイントである。連立方程式において式の数が 2 個程度であれば中学校で習ったやり方で解くことは容易である。しかし、1,3-ブタジエンやベンゼンのように炭素数が増えていくと不可能ではないが、非常に複雑になり計算量は膨れ上がっていく。このような連立方程式を解く場合は、数学の線形代数を用いる。本問で穴埋めをした表は、線形代数で登場する「行列」に対応している。この「行列」をもとに作られる「行列式」に関する方程式を解くことが、連立方程式を解くことに相当する。詳細は各自で線形代数を学んでもらいたい。この「行列式」に関する方程式は永年方程式と呼ばれる。

### 【問コ】

環状のベンゼンでは炭素 1 と炭素 6 が結合していることを表に反映させなければならぬ。こうして作られた連立方程式を解くことでようやくベンゼンの  $\pi$  軌道を導くことができ

るが、手計算可能な範囲はこの辺りが限界と言っていいだろう。線形代数を学んだら実際にノートで計算をしてみてももらいたい。ベンゼンの $\pi$ 軌道は非常に有名で、軌道の形状とエネルギー準位については知っている高校生も一定数いるだろう。しかし、それを導くには非常に長い道のりがあることが伝わったなら幸いである。

### 【問サ】

ここまで得られたエチレンと 1,3-ブタジエンの Diels-Alder 反応を例に、どの分子軌道が化学反応に関わるかを推測する問題である。分子の形状と軌道の符号を考慮して、新たな結合性分子軌道が作られる可能性がある組合せを探せばよい。実際の分子間での軌道の相互作用においては、軌道がもつエネルギー準位も考慮する必要がある。軌道にはエネルギーが近いものほど重ね合わせが起こりやすい性質がある。逆に言えばエネルギー準位の差が大きいと、強め合う形状の軌道同士であっても反応は起こりにくい。そのため多くの場合、エネルギーが最も高い最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) を考えることで、化学反応が起こる可能性やその結果生じる化合物を推測することができる。そのために重要な HOMO や LUMO はフロンティア軌道と呼ばれる。こうした考え方をフロンティア軌道論と言い、日本人で初めてノーベル化学賞を受賞した福井謙一によって考え出された。

### 【問シ】

全体の締めくくりとなる問題である。【問サ】までの流れがつかめれば炭素 6 個の環状分子ができることが分かる。また、結合の本数を考慮すれば二重結合が 1 本だけ残ることも導けるだろう。したがって④シクロヘキセンが正解となる。

### 【さいごに】

自然現象を説明する法則や理論には適用範囲が存在し、その範囲を超える現象はその法則では説明できない。例えば古典力学では多くの地球上での物体の運動や天体の運動を説明することができる。しかし、物体の運動する速さが光速に近づくほど理論からのずれが大きくなることが分かっている。このことをもって古典力学は間違った理論だと切り捨てるとはできない。高校で学習する原子の構造はボーアの原子模型を拡張したものであり、多くの化学現象を説明できるように工夫が取り入れられている。しかし、大学に進学して量子化学を学ぶとその常識が覆されることになる。「高校で学んだ原子構造は間違っていた」と思うかもしれない。しかし、単に説明できる現象の範囲が狭いか、広いかの違いである。高校で学習する原子構造が物質の性質や成り立ちを説明するうえで一定の成功を収めているのは確かである。決して「ウソを教えられた」という気持ちにはならないでほしい。すべての自然科学の分野で言えることであるが、理論や法則は適用可能な条件を正しく理解して活用されるべきものであって、その範囲においてなされる説明を「間違い」とは言わない。

自然科学の道に進む高校生にはそのことを心にとめたうえで、安心して高校での勉強をしてもらいたい。

### 【付録 1】 量子力学の歴史～プランクからボーアまで～

「マッカーリ・サイモン物理化学 上 分子論的アプローチ」の1章「量子論の夜明け」をもとにボーアの原子模型が成立するまでの歴史的な流れを、本解説筆者の解釈を交えてまとめた。歴史上重要ではあるが細かすぎる内容は割愛したり、時系列に並べ直したりした部分はある。しかし、本文から伝わってくる臨場感、当時の研究者たちが直面した疑惑、ワクワク感が本解説の読者にも伝えることができれば幸いである。

1900年ごろから発展した量子力学では、非常に小さな粒子は波としての性質も合わせ持つと考える。歴史的にはおおむね1900年以前に完成した物理学を古典物理学と呼び、力学、熱力学、波動、電磁気学などの分野がこれにあたる。1864年にマクスウェルが電磁気学における基本方程式を整理したことをもって、物理学で必要な基本法則は全て発見されたと考えられた。あとはそれらの法則を駆使して様々な現象を説明していくべき、あらゆる自然現象の仕組みを解明できると期待されていた。しかし、実際にやってみると説明がつかない現象があることが分かってきた。例えば、水素原子を高温に加熱した際に放出される光をプリズムに通すといくつかの特定の波長の光に分解できる。これを古典物理学から説明しようと試みられたが失敗に終わった。一方で、実験結果から逆算的にこれらの波長を表す数式が考え出された。1890年にリュードベリによって見出されたものが最もよい式として知られているが、なぜそのような式になるのか分からなかった。

$$\frac{1}{\lambda} = 109680 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1}$$

ただし、 $n_1 < n_2$ である。

ほぼ同じころ、黒体輻射（加熱した電熱線が光を放出する現象など）についても研究が進められていた。この光をプリズムを用いて分解すると、虹のように連続した波長の光を含んでいて、波長ごとの光の強度は温度によって変化することが分かっていた。比較的低温では全体として赤黒くなり、温度を上げて行くと白→青へと変化していく。この温度変化によって波長ごとの割合がどのように変化していくかの法則を古典物理の基本法則から導こうとしたがこれも失敗した。具体的には短波長の紫外線の領域が説明できなかった。この問題に当たってプランクは次のような大胆な仮説を取り入れた。

- ・黒体輻射の原因は物質中で起きる電子の振動である
- ・その振動が持つエネルギーが連続的に変化することではなく、とびとびの値しかとることができない

通常の粒子は、振動するときにそのエネルギーを微小量ずつ変化させることができるが、電子ではそれができないと考えた。それを式で表すと、 $E = nh\nu$ となる。ここで $n$ は整数、 $h$ は比例定数、 $\nu$ は振動数である。 $n$ が整数であるため、 $E$ は連続した値を取ることができない。

こうした仮説を量子仮説と言う。プランクは量子仮説を用いることで  $h$  を含む式を導いた。そして、この式は  $h$  の値を  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  とすることで実験値と完全に一致するものになった。1900 年のことである。 $h$  は現在ではプランク定数と呼ばれており、量子力学において重要な物理定数である。

1905 年、AINSHULTAIN は量子仮説を用いて光電効果を説明することに成功した。金属は一定波長以下の光を当てると、それがどんなにわずかな光であっても電子を放出する。一方でそれより波長が長い光では、どんなに多量の光を当てても電子を放出することはない。古典物理の考え方では長波長のエネルギーが小さい光でも、当てる量を増やせば電子が飛び出すのに必要なエネルギーが徐々に蓄積されるはずである。ここでAINSHULTAIN は光が持つエネルギーも  $E = nhv$  と表せると考えた。さらに、光はこの分のエネルギーを持つ非常に小さい束のようなもの（現在でいう光子）であると考えた。つまり、古典物理学では波だと考えられていた光が粒子のような性質も合わせ持つと仮定したのである。これによって一定波長より短い光でなければ金属から電子をはじき出すことができないことを説明した。AINSHULTAIN はさらに、光がもつエネルギーのうち電子をはじき出した余剰分が、電子の運動エネルギーになることをもとに、 $h$  の値を算出した。この値はプランクが求めた  $h$  と一致した。全く異なるアプローチから、全く同じ定数が現れたということは何か重要な事実が隠れていると考えられるようになった。

1913 年にボーアは原子の周りの電子が波としてふるまうと考え、ボーアの原子模型を提案した。ボーア以前の原子構造の考え方では、原子核の周りを粒子としての電子が回っていると考えられていた。長岡半太郎が考案した土星型原子模型やラザフォードの原子模型が知られている。しかし、電荷を持った粒子である電子が周回軌道上を公転すると、原子核との距離を保つことができずいつか衝突してしまうことになる。実際にそのようなことは起こらないため新たな理論を考える必要があった。そこでボーアは、電子は原子核周りの周回軌道（球面）上で波となっていると考えた。電子が図 1 左のような波長を持った波であると考える。この波を円周に沿って伝わらせると、ほとんどの場合、図 1 右のように波が 1 周回って戻ってきた時に位相がずれてしまう。このような場合、波は打ち消し合ってしまう。このような円周上には電子が存在できないと考えることができる。

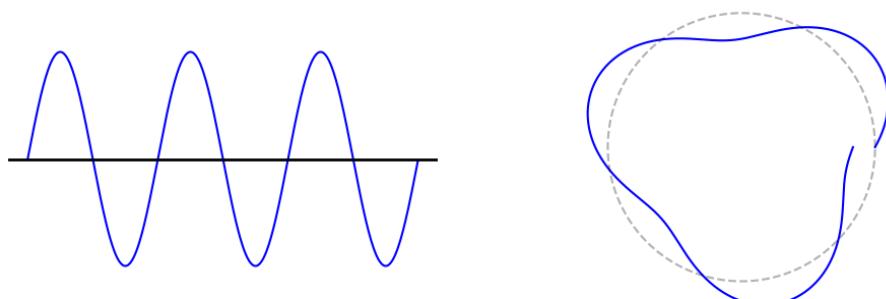


図 1 直線状の波と、円周上の波

一方で円の半径を少しづつ大きくしていくと、波が 1 周回った地点で位相がそろうところが現れる。電子の波が打ち消しあわずに存在できるのは、このような半径の円周上だけである。

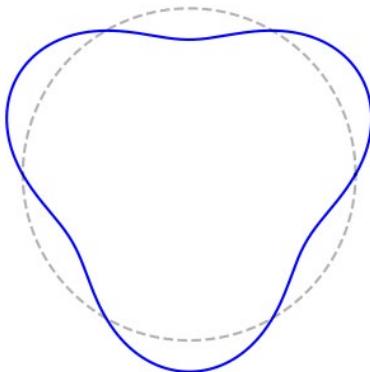


図 2 位相がそろう場合

この球面から少し半径を大きくしていくと位相が合わなくなってしまうが、やがて再び位相がそろう半径を見つけることができる。

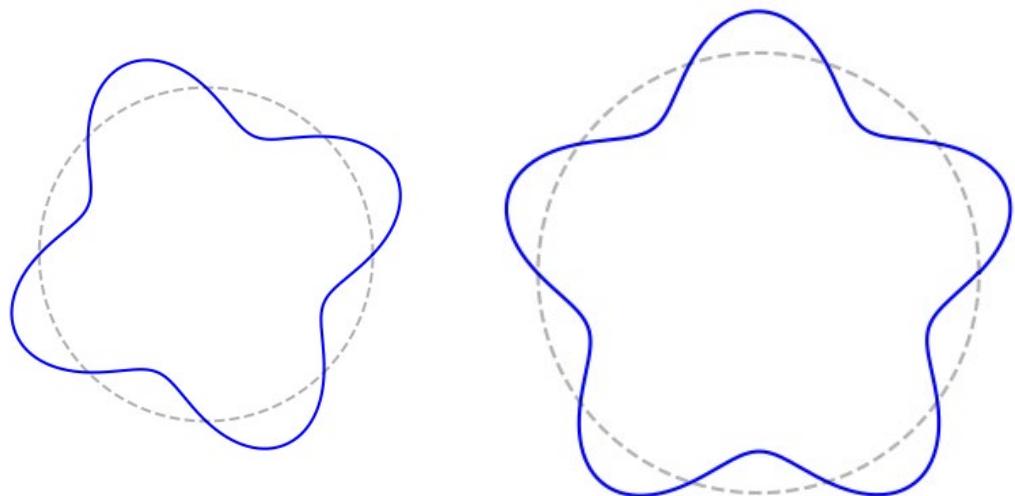


図 3 半径を大きくした場合

このように、電子が波としてふるまうと仮定することで見つかった半径を持つ球面が電子殻である<sup>1</sup>。このような半径は理論上無限に存在するが、実際の化学現象を考えるにあたって必要なのは  $Q$  殻ぐらいまでだろう。これら電子殻と原子軌道は、電子が波であるという出発点以外は全く異なるアプローチで考え出されたものである。しかし、電子殻が原子核の近くから外側に向かって何層も存在することと、主量子数で分類された原子軌道は、エネル

---

<sup>1</sup> 電子殻はボアの原子模型に由来する一方で、高校化学では電子が持つ波動性には一切言及していないために、ラザフォードの原子模型とボアの原子模型を合わせたような解釈を用いている。

ギーの観点から驚くほどに一致することが分かっている。そのためボーアの原子模型を学習していれば、原子軌道の定性的な扱いは比較的容易に理解することができる。すなわち、原子軌道はさらに細かい構造に分けることができるという理屈が通るのである。一方で、原子軌道の考え方から判明したことをボーアの原子模型に適用することも可能である。これが、内側から $n$ 番目の電子殻には電子を $2n^2$ 個まで格納することができる理由である。詳細は本解説の末尾の付録の中で述べる。

電子殻のエネルギーを表す式は導けたものの、この時点では未知の係数を含むものであった。そのため、実験結果と一致するよう後付けで係数が決定された。

少し時がたった 1924 年、ド・ブロイは光に波と粒子の二面性があるなら、これまで粒子だと思っていたものにも波としての側面があるのではないかと考えた。アインシュタインが相対性理論から示した光子が持つ運動量の式から、波としての粒子の波長を $\lambda = h/p$ と表せるのではないかと考えた（ここでもプランク定数が現れる）。G.P.トムソンが 1926 年に実験によって電子の波を観測したこと、この考えが正しいことが示された。この、 $\lambda = h/p$ を用いて改めてボーアの原子模型の計算を行ったところ、 $h$ や真空の誘電率、電気素量などの基本的な物理定数を除いた実験地を用いることなく、リュードベリの式を再現することに成功した。式の中に出てくる $n_1$ と $n_2$ は電子殻を表している。原子内で高い準位の電子殻から低い準位の電子殻に電子が移るとき、その差分のエネルギーを持つ光が放出されることを表していたことがわかる。

その後、1926 年に Schrödinger 方程式が発表される。このような順序を経て、量子仮説から始まった量子力学によって物質の中の電子がどのようにふるまうのかを説明できるようになっていった。

## 【付録 2】 高校で学習する原子模型の補足

高校化学ではボーアの原子模型にもとづきイオン結合、共有結合、金属結合の成り立ちが説明される。しかし、この間には次の 2 つの飛躍がある。

- ・電子殻に格納できる電子の最大数は $2n^2$ 個である
- ・貴ガスの電子配置は安定である

### 2-1 $2n^2$ 個の理由

【問才】の解説で述べたように、Schrödinger 方程式を解くことで得られる原子軌道の考え方を電子殻に当てはめることで、内側から $n$ 番目の電子殻は $n^2$ 個の原子軌道を含むことが分かる。しかし、ひとつの原子軌道に 2 個の電子を格納できる理由にはならない。これは電子が持つスピンによるものである。Schrödinger 方程式によって古典物理で説明できなかった多くの問題が解決したが、それでも未解決の現象が残されていた。例えばナトリウム原子から放出される黄色い光は、ごくわずか 0.6 nm だけ波長が異なる 2 つの光に分解される。こ

れを説明するために、電子が惑星の自転のような性質を持つと考えられた。これがスピン<sup>23</sup>であり、回転の方向によってアップスピンとダウンスピンに分類される。すでに紹介した3つの量子数に、このスピン量子数(1/2, -1/2)を加えた4つの量子数により電子の状態を特定することができる。そしてパウリは、どの2つの電子もこの4つの量子数のすべてが同じになることはないと考えた(パウリの排他原理)。言い換えれば、各電子殻には4つの量子数の組合せの数だけ電子を格納することができるということになる。 $n^2$ 個の原子軌道のそれぞれに、2つのスピン量子数を持った電子が入ることができる。したがって、電子殻に入ることができる電子の数は $2n^2$ 個になるのである。

## 2-2 貴ガスの電子配置が安定な理由

高校化学において、「貴ガスの電子配置は安定である」というのが、化学現象を予測するうえで非常に重要な指針となる。別の言い方をすればオクテット則を満たそうとするということである。その根拠が示されることはないが、軌道が持つエネルギー準位から説明できる。

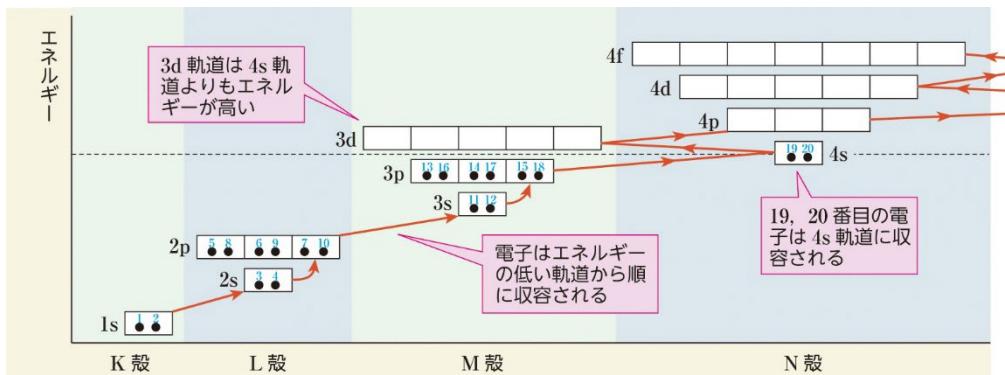


図4 原子軌道のエネルギーと電子配置(第一学習社 高等学校 化学基礎 p.225)

オクテット則は、そう考えるとシンプルに説明できる現象が多いことから用いられるものであり、本質的な指針は次のようにまとめることができる。

- ・電子はなるべくエネルギー準位の低い安定な軌道に入ろうとする
- ・電子が持つスピンは、2種類のスピンがペアを作つて打ち消し合うことで安定になる

各電子殻においてs軌道、p軌道のエネルギー準位は低い。そのため電子はなるべくペアを

<sup>2</sup> スピンは物質が持つ磁性の原因であることが分かっている。多くの物質中では電子のスピンはアップスピンとダウンスピンでペアを作り、打ち消し合った状態になる。しかし遷移元素の中にはd軌道中にペアを作らない電子を持つものがあり、鉄Feがその代表例である。

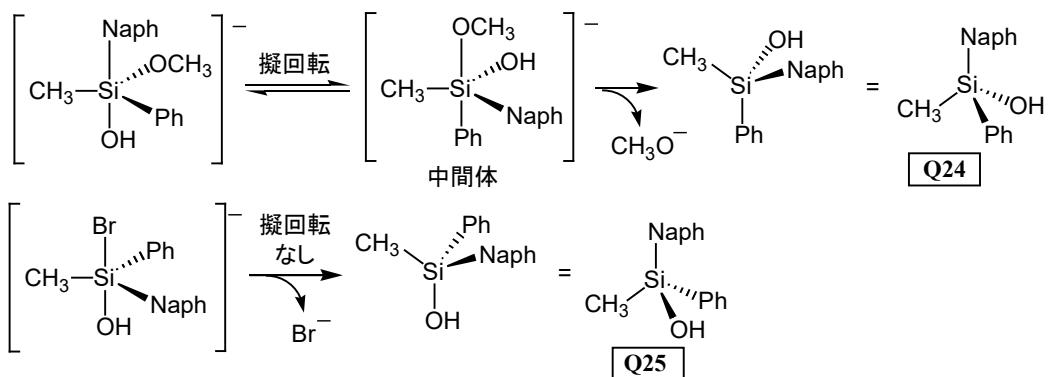
<sup>3</sup> スpinはSchrödinger方程式を解く中で現れるものではなく、実験事実を説明するために無理やり付け足された考え方である。量子力学と特殊相対性理論を統合して導かれたDirac方程式を用いれば、不自然な仮定を置くことなくスピンが現れることが示される。

作って s 軌道, p 軌道に入ろうとする。あるいは s 軌道や p 軌道によって形成された分子軌道に入ろうとする。その結果として最外殻電子の数が 8 個になる場合が多くなるのである。しかし、一部にはオクテット側を満たすことなく上記の指針を満たしている物質も存在する。第 3 問で登場した超原子価化合物がその例である。また、電子の数が奇数になってしまったような化合物でも最外殻電子の数を 8 個にすることは困難である。

### 【参考文献】

- ・「マッカーリ・サイモン物理化学 上 分子論的アプローチ」(東京化学同人)  
物理化学の教科書では珍しく、量子化学から始まる構成になっている。また、数学に未修得の分野があっても必要な章の前の数学章で補完できる。

問サ **Q24** ③ **Q25** ①

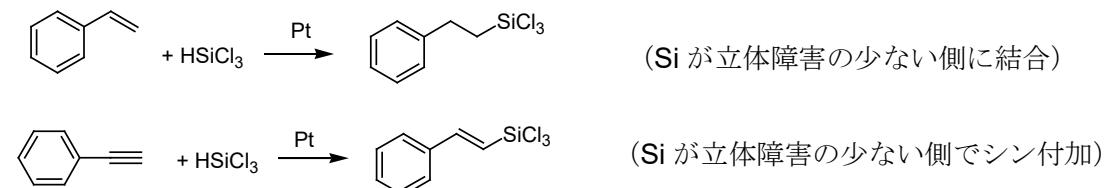


置換基の種類により反応機構が異なり、立体構造の異なる生成物が得られる。問コの解説を参考してほしい。

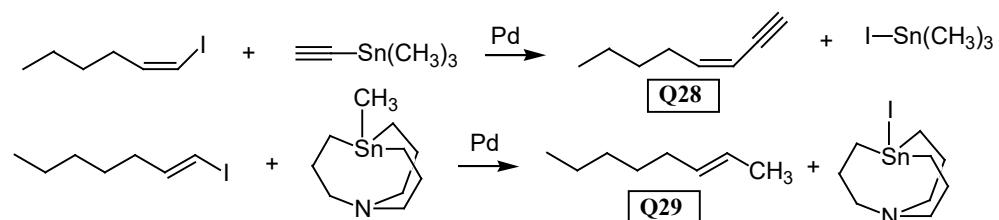
### 【C】

14族化合物の **Si** と **Sn** を用いた有名な有機化学反応であるヒドロシリル化反応と右田・杉田・Stille カップリング反応を取り上げた。詳しい反応機構は説明しないが、リード文と図 11、図 12 を読みとくことで正解にたどり着けるはずである。

問シ **Q26** ⑦ **Q27** ③



問ス **Q28** ④ **Q29** ⑥



いずれも立体配置が保持された反応が進行する。特に **Q29** では、Sn のアピカル位の CH<sub>3</sub> 基が置換される。