



# 全国高校化学グランプリ 2001 一次選考問題



2001年7月21日(土)  
時間：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。
3. 問題冊子は17ページ、解答用紙は全部で5枚あります。開始の合図があったら、各解答用紙に受付番号と氏名を書いて下さい。
4. 問題冊子または解答用紙に印刷不鮮明その他の不備もしくは不明の点があった場合、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5まで全部で5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. 解答は各問題ごとに指定の解答用紙の小問番号の位置に記入して下さい。
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、解答用紙を1から5の順に揃えて重ね、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催

日本化学会化学教育協議会

夢・化学-21委員会

< 解答上の注意 >

一部の記号は国際的な慣習に従うために、高校の教科書等とは異なった表現となっている場合がありますので注意して下さい。

(例) 1 L (リットル) =  $1 \times 10^3 \text{ cm}^3$

$\text{kJ mol}^{-1} = \text{kJ/mol}$

$\text{mol L}^{-1} = \text{mol/L}$  など

1

次の文を読んであとの問いに答えなさい。ただし、原子量は  $\text{H} = 1$ ,  $\text{C} = 12$ ,  $\text{O} = 16$ ,  $\text{K} = 39$ ,  $\text{Cr} = 52$  とする。

原子の酸化数は、結合に使われている電子対を電気陰性度の大きいほうの原子に割り当て、原子の酸化状態を表わしたものである。したがって、同じ原子どうしの結合での共有電子対は、それぞれの原子に 1 個ずつ電子を割り当てることになる。例えば、水  $\text{H}_2\text{O}$  では、水素原子の酸化数は +1、酸素原子の酸化数は -2 であるが、過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  では、酸素原子の酸化数は -1 になる。

ヨウ素の場合、金属元素や水素原子と結合するときは、酸化数は (ア) になるが、電気陰性度の大きい酸素と結合するときは、次亜ヨウ素酸イオン  $\text{IO}^-$ 、亜ヨウ素酸イオン  $\text{IO}_2^-$ 、ヨウ素酸イオン  $\text{IO}_3^-$ 、過ヨウ素酸イオン  $\text{IO}_4^-$  で、それぞれヨウ素原子の酸化数は (イ)、(ウ)、(エ)、(オ) になっている。

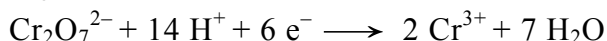
有機化合物についても、炭素原子の酸化数を求めることができる。たとえば、メタノール  $\text{CH}_3\text{-OH}$  では、 $\text{C-H}$  の共有電子対は C に、 $\text{C-O}$  の共有電子対は O に割り当てると、炭素原子の酸化数は (カ) になる。同様にホルムアルデヒド  $\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$ 、およびギ酸  $\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$  の炭素原子の酸化数はそれぞれ

(キ)、(ク) になり、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸と酸化されるにつれて炭素原子の酸化数が増加していることがわかる。

また、エタノール  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  の 1 位の炭素原子 (ヒドロキシル基  $-\text{OH}$  の結合している炭素原子) の酸化数は (ケ) で、メタノールとは異なっており、エタノールが酸化されてアセトアルデヒド  $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$  になると、その

酸化数は (コ) に増加する。

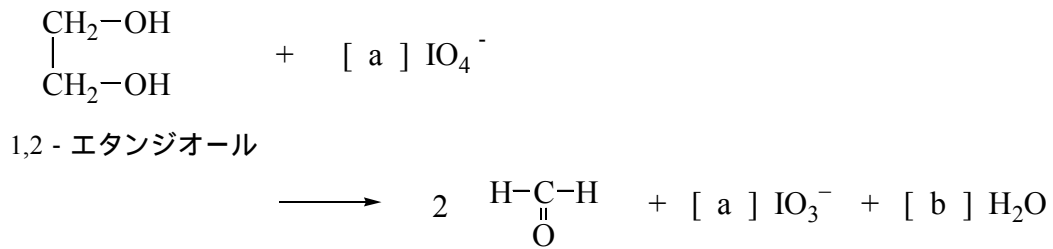
エタノールを二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の硫酸酸性溶液でおだやかに酸化すると、アセトアルデヒドが得られる。酸化剤として働く二クロム酸イオン  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  は、次のような反応で還元される。



二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液は、二クロム酸カリウムの結晶 (水和水をもたない) 18 g と濃硫酸 15 g を水に溶かして 100 mL にしてつくる。また、この酸化反応では、過剰量の酸化剤をもちいるのが普通である。したがって、

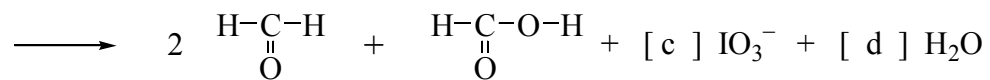
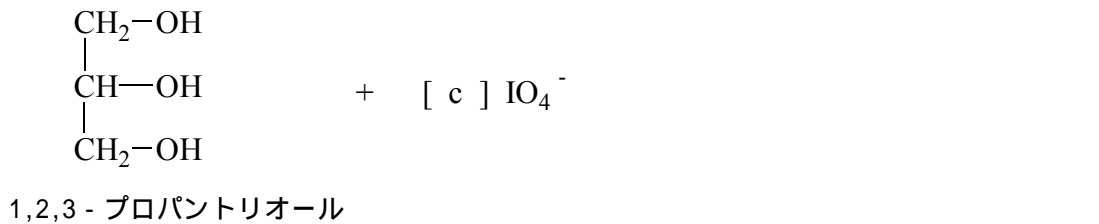
理論上必要な酸化剤の 6 倍を使って，エタノール 1.0 g を酸化する場合，上記のようにしてつくった酸化剤の溶液を( V ) mL 用いればよいことになる．

ところで，過ヨウ素酸イオン  $\text{IO}_4^-$  は，隣り合ったヒドロキシル基のあるところで炭素-炭素結合を酸化して切断する．例えば，1,2-エタンジオール(エチレングリコール)は過ヨウ素酸イオンによってホルムアルデヒドになり，過ヨウ素酸イオンはヨウ素酸イオンに還元される．



このときヨウ素原子の酸化数は( オ )から( エ )になり，炭素原子の酸化数は( サ )から( キ )になるので，1,2-エタンジオール 1 mol に対し，過ヨウ素酸イオンは [ a ] mol 消費される．

1,2,3-プロパントリオール(グリセリン)に過ヨウ素酸イオンを反応させた場合は，



となる．このとき，1,2,3-プロパントリオールの 2 位の炭素の酸化数は( シ )から( ク )になり，1,2,3-プロパントリオール 1 mol に対し，過ヨウ素酸イオンは [ c ] mol 消費される．

ヒドロキシル基の置換位置のわからない直鎖のヘキサントetraオール  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$  0.10 g を過ヨウ素酸ナトリウム  $\text{NaIO}_4$  で酸化したところ， $1.3 \times 10^{-3}$  mol の過ヨウ素酸ナトリウムが消費され，生成物の中にホルムアルデヒドとアセトアルデヒドと化合物 A が含まれていることがわかった．したがって，このヘキサントetraオールは [ e ], [ f ], [ g ], [ h ]-ヘキサントetraオールである．

**問 1 .** 下線部\_\_\_\_で,水と過酸化水素で酸素原子の酸化数が異なる理由を,それぞれの分子の電子式を書いて,電子をどう割り当てるかという観点から説明しなさい.

**問 2 .** ( ア )~( シ ) に適する酸化数を入れなさい.

**問 3 .** ( V ) に適する値を有効数字 2 桁で求めなさい.途中の計算過程や考え方も示すこと.

**問 4 .** [ a ]~[ d ] に適する係数を入れなさい.1 になるものは 1 と書くこと.

**問 5 .** [ e ]~[ h ] にヒドロキシル基の置換している炭素の位置番号を小さい順に,最初の数字がより小さくなるように記しなさい.ただし,同一の炭素原子にヒドロキシル基が2つ以上つく構造は考えなくてよい.

**問 6 .** 下線部.....の化合物 A の構造式を,文中の構造式の書き方にならって書きなさい.

2

次の文章を読み、問いに答えなさい。ただし、原子量は  $H = 1.0$ 、 $Pd = 106.4$ 、ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、アボガドロ定数は  $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。計算問題については途中の過程も示し、有効数字 2 桁で答えなさい。

水素を燃料とする燃料電池自動車は、従来の内燃機関にくらべ効率が良く、排気ガスがクリーンであるため、21 世紀の自動車と言われている。現在、ガソリン車並の航続距離と使いやすさを目指して、し烈な技術開発競争が行われている。純水素を自動車に搭載する手段として、高圧ガス、液体水素、水素吸蔵合金がある。なかでも、単体の金属や合金が多量の水素を吸蔵することを利用した水素吸蔵合金を用いる方法は、安全性の高さと液体水素に引けを取らない高い水素原子密度で注目されている。水の電気分解反応をとおして、単体の金属が水素を吸蔵する現象を理解してみよう。

【実験 1】 図 1 に示した Hoffman 装置（模式図）を用いて、 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  硫酸ナトリウム水溶液の電気分解を行なった。この電気分解では、硫酸イオンやナトリウムイオンは関与せず、全体の化学反応式は、

(1) \_\_\_\_\_

で示され、陽極で酸素、陰極で水素が発生する。

この電気分解の各電極での反応を調べるために、酸塩基指示薬であるプロモチモールブルー（BTB）溶液をごく少量添加して実験を行なった。プロモチモールブルーは、酸性側で黄色、塩基性側で青色を示す。実験の結果、指示薬は陽極付近では黄色、陰極付近では青色を示した。

このことから、陽極付近で (ア) \_\_\_\_\_、陰極付近で (イ) \_\_\_\_\_ の濃度関係があったことがわかる。したがって、

各電極では、水素イオンや水酸化物イオンが生成している。このことを考えると、各電極で反応しているのはイオンではなく水分子である。すなわち、陽極における電子 ( $e^-$ ) のやりとりを示す反応式は、

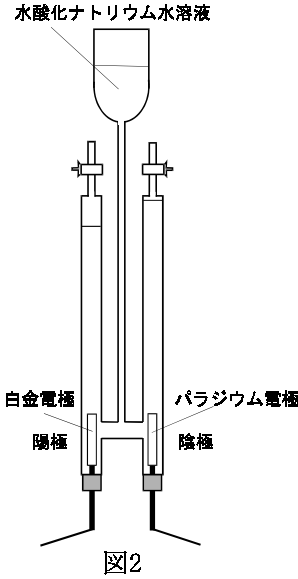
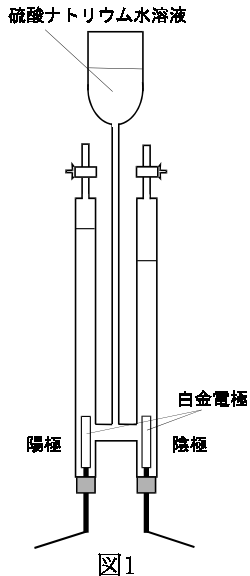
(2) \_\_\_\_\_

陰極における電子 ( $e^-$ ) のやりとりを示す反応式は、

(3) \_\_\_\_\_

と表わすことができる。

【実験 2】 次に、陰極を白金からパラジウムに代えて、 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム水溶液の電気分解を行なった(図 2)。陽極では、酸素の発生が見られたが、パラジウム電極では、



ある一定の時間，気体の発生はほとんど見られなかった．しかし，さらに電気分解をすすめると，陰極から水素を発生するようになった．この段階でパラジウム電極を取り出し，余分な水分を拭き取り，これに点火すると表面にしばらく炎が見えた．その化学反応式は，

(4)

で表わされる．

### 問 1 .

- (a) 反応式 (1) ~ (4) を答えなさい．  
(b) 文中の(ア)(イ)に濃度関係を正しく表現するものとして，次の ~ から適当なものをそれぞれ一つずつ選びなさい．  
[H<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>], [H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>], [H<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>]

**問 2 .** 水の電気分解を使えば，余剰となる夜間の電気を使って水を電気分解し，発生する水素を燃料ガスとしてエネルギー貯蔵できることになる．

- (1)  $E$  [V] で電気分解を行なって，水素 1.0 mol を発生させるのに必要なエネルギー [kJ mol<sup>-1</sup>] を， $E$  を含む式で示しなさい．ただし，電圧  $E$  [V] のところを，電流  $I$  [A] が時間  $t$  [s] の間流れると，すなわち，電荷量  $It$  [C = A s] が流れると， $EIt$  [J = V A s] のエネルギーを消費する．
- (2) (1)で発生させた水素 1.0 mol を完全燃焼させてエネルギーを得た．消費した電気エネルギーを熱エネルギーとして 100%回収できるのは，計算上何 [V] で電気分解を行なったときか計算しなさい．ただし，水素の燃焼によって得られる熱エネルギーを 237 kJ mol<sup>-1</sup> として計算しなさい．
- (3) 水の電気分解における電極間の電圧 [V] と電極に流れる単位面積あたりの電流 (電流密度) [mA cm<sup>-2</sup>] の関係を図 3 に示した．この図によると，(2)で求めた電圧を電極間にかけても電流は流れず，実際には電気分解はできないことがわかる．  
面積 1.0 cm<sup>2</sup> の電極を使用し，電極間に 2.0 V の電圧をかけて 1 時間電気分解を行なった．このとき発生する水素の体積 [mL] (298 K, 1.0 atm) を求めなさい．ただし，電流密度 [mA cm<sup>-2</sup>] は，図 3 のグラフより読み取りなさい．また，標準状態の水素 1.0 mol の体積は 22.4 L とする．
- (4) (3)のように 2.0 V の電圧をかけて電気分解を行なって得た水素を完全燃焼させた場合，計算上，消費した電気エネルギーのうち何%を熱エネルギーとして回収したことになるか答えなさい．

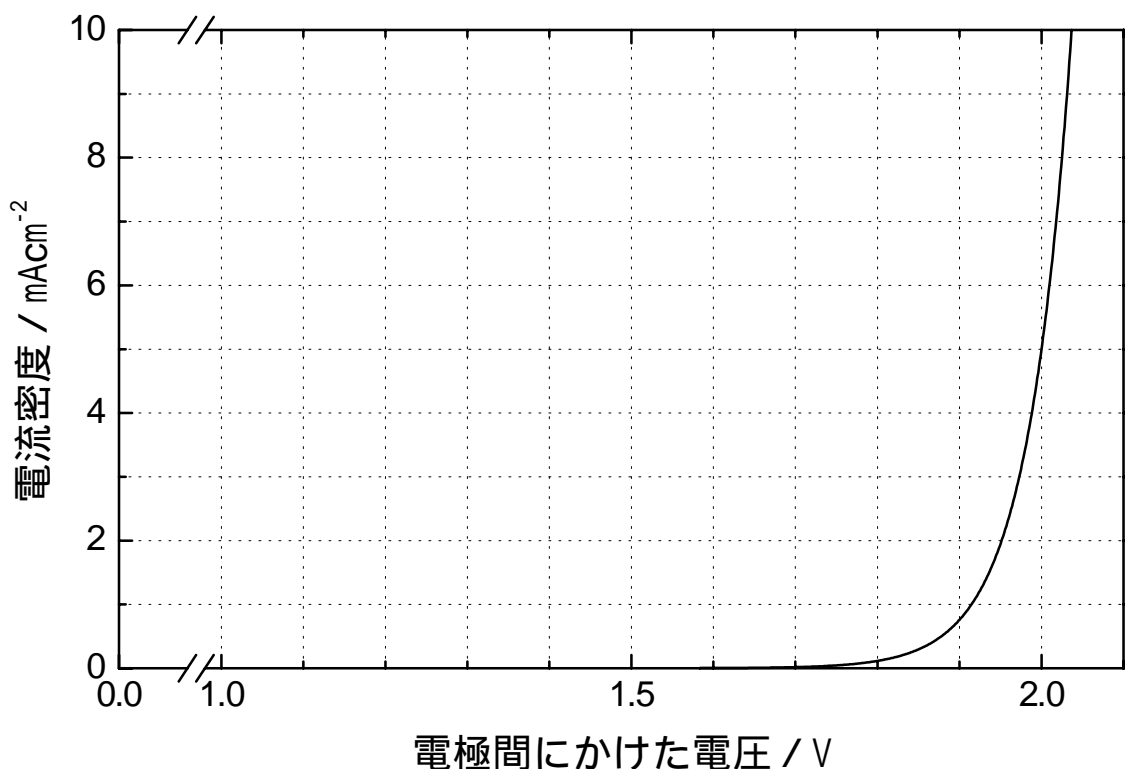


図 3

**問 3 .**

- (1) 水素分子は，金属に吸蔵されると個々の原子に分かれ，金属原子の間隙を自由に動き回りながら金属水素化物を生成することが知られている．実験 2 で，陰極の電気分解後の質量は，電気分解前に比べ，0.66 % 増えた．陰極に含まれるパラジウム原子の数を 100 とすると，吸蔵された水素原子の数はいくらになるか計算しなさい．
  
- (2) 今回実験で用いられたパラジウムなどの単体の金属の他，種々の合金が水素を吸蔵できる物質として注目されている．例えば，ランタン (La) とニッケル (Ni) が 1:5 の比率でできている合金は，水素分子を吸蔵して水素化物を生成する． $\text{LaNi}_5$   $1.0 \text{ cm}^3$  が，293 K で 2.0 atm の水素を 0.58 L 吸蔵した場合の水素原子密度 (H の個数  $\text{cm}^{-3}$ )，および液体水素の水素原子密度は，標準状態 (273 K, 1.0 atm) の水素の水素原子密度を 1.0 としたとき，それぞれいくらで表わされるか計算しなさい．なお，液体水素の密度は 20 K で  $0.0708 \text{ g cm}^{-3}$  であり，水素吸蔵により合金の体積は 25 % 増加する．水素吸蔵に伴い生じうる亀裂や微粒子化の影響は無視する．

3

次の文を読み，必要な数値をグラフから読み取って下記の問いに答えなさい．ただし，氷の融解熱は  $335 \text{ J g}^{-1}$ ，氷の比熱（ $1 \text{ g}$  の物質の温度を  $1 \text{ K}$  上昇させるのに必要な熱量）は  $2.1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，水および食塩（塩化ナトリウム）水の比熱をいずれも  $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とする．

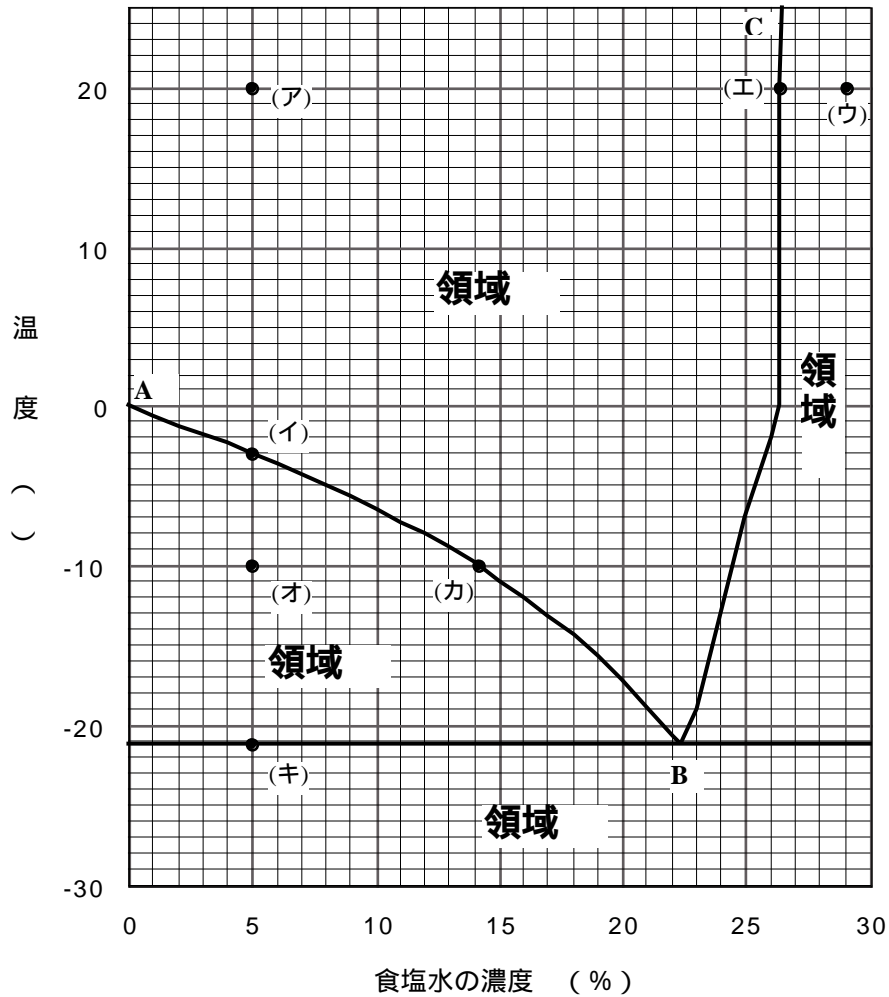
一定温度で水に食塩を加えてよくかき混ぜると，飽和に達するまでは均一な食塩水が得られるが，食塩の量が多い場合には飽和食塩水と固体の食塩との混合物が得られる．また，濃度が  $22.3\%$  以下の食塩水を冷却すると，ある温度以下では水だけが一部凝固し，析出した氷と濃縮された食塩水とが混ざりあって平衡に達する．このように食塩と水を混合しても，混合物の組成と温度がどの領域にあるかによって，得られる平衡状態は異なる．グラフはこれらの領域を食塩水の質量パーセント濃度と温度によって表したものである．

グラフ中の領域 は，食塩と水の混合物が食塩水として存在する範囲である．例えば点（ア）に対応する  $20$  ，  $5\%$  の食塩水を冷却しても，温度が曲線 AB との交点（イ）に達するまでは氷が析出しない．

領域 は飽和食塩水と食塩とが共存する範囲である．飽和食塩水の濃度と温度の関係は曲線 BC で表される．したがって，点（ウ）に対応する質量パーセントで食塩と水とを混ぜると，食塩と共存する飽和食塩水の濃度は曲線 BC 上の点（エ）から  $26.3\%$  となることが読み取れる．

領域 は食塩水と氷とが共存する範囲である．領域 の場合と同様に，共存する食塩水の濃度はその温度における曲線 AB 上の点から知ることができる． $5\%$  の食塩水を点（オ）まで冷却すると，氷と点（カ）に対応する  $14\%$  の食塩水との混合物になることが読み取れる．領域 はすべてが固体の範囲であるから，点（キ）の温度に達すると食塩水は凝固し，それ以下の温度では氷と食塩の混合物になる。





問1 . 濃度 10%の食塩水 100 g を 10 から -12 まで冷却すると , 何 g の氷が析出するか答えなさい .

問2 . 外部との間に熱の出入りがない容器に温度 20 , 濃度 26%の食塩水 100 g と 0 の氷 100 g とを入れ , よくかき混ぜながら時間がたつにつれて氷が融解していく様子を観察する . このとき , 食塩水が 0 に達するまでは氷の温度は 0 であり , 食塩水の温度が 0 以下になるときは , 共存する氷の温度と食塩水の温度は同じになるものとする .

- (1) 氷が 30 g だけ融解したときの食塩水と氷の温度が何 になるかを次のように考えてみた .  の中に入る最も適当な数値と , 【  】の中に入る最も適当な数式をそれぞれ答えなさい .

まず , 0 の氷 30 g が融解して 0 の水 30 g となることを考える . このときの熱源は 20 の食塩水 100 g である . 食塩水の温度が  $t_1$  [  ] になったとすると , 氷が得た熱量と食塩水が失った熱量が等しい

ことから，

$$335 \times \boxed{\text{ア}} = 4.2 \times 100 \times \boxed{\text{イ}} , \quad t_1 = -3.9$$

次に， $-3.9$ ， $100 \text{ g}$ の食塩水と融解によって生じた  $0$  の水  $30 \text{ g}$ が混合したことを考えて，混合後の温度が  $t_2$  [ ] になったとすると，

$$4.2 \times 100 \times \boxed{\text{ウ}} = 4.2 \times 30 \times \boxed{\text{エ}} , \quad t_2 = -3.0$$

そして， $-3$  の食塩水  $130 \text{ g}$ と  $0$  の氷  $70 \text{ g}$ との熱移動を考えて，食塩水と氷の温度がともに  $t_3$  [ ] となったとすると，

$$\boxed{\text{オ}} \times 130 \times \boxed{\text{カ}} = \boxed{\text{キ}} \times 70 \times \boxed{\text{ク}} ,$$

$$t_3 = -2.4$$

以上の計算により，氷が  $30 \text{ g}$ だけ融解したときの温度は  $-2.4$  になると求められる．

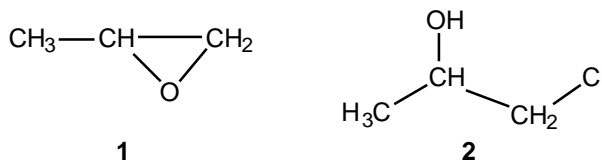
- (2) (1) のとき，食塩水の濃度は何％になるかを求めなさい．
- (3) (1) から，さらに氷が  $20 \text{ g}$ 融解したときの食塩水の温度と濃度は，それぞれいくらになるか答えなさい．計算の過程を示した上で，有効数字2桁で答えなさい．
- (4) さらに時間がたって平衡状態に達したときの食塩水の温度はいくらになるかを，(1)～(3)の計算結果とグラフから予測しなさい．

**問3．** 問2の食塩水と氷の混合物が平衡状態に達したのち，よくかき混ぜながら食塩を少しずつ加えると，氷が全て融解してなくなるまでの間に食塩水の温度と濃度がどのように変わるかをグラフから考察して，およそ60字程度で述べなさい．ただし，食塩の溶解熱と比熱は無視できるものとする．

4

2つの炭素原子と1つの酸素原子とで構成される三員環の部分構造を持った化合物を一般にエポキシ化合物という。

下の文はエポキシ化合物 1 の合成法について述べたものである。



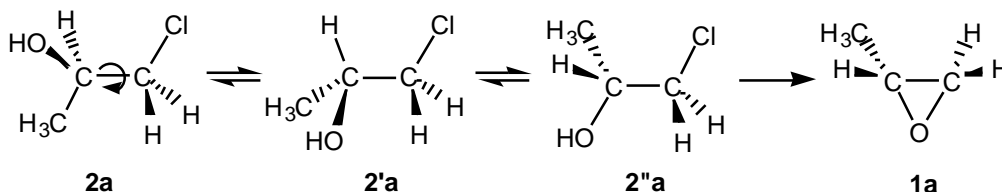
「塩素の水溶液中に、35 から50 の温度範囲で、ある炭化水素 X を加え反応させたところ、主生成物として化合物 2 を得た。化合物 2 を強塩基である水酸化カルシウムで処理すると、塩化水素が脱離する反応が起こり、エポキシ化合物 1 が生成した。」

問1. 上の反応の出発物質である炭化水素 X は何か。構造式で示しなさい。

上の化合物 2 のような、Cl-C-C-OH という骨格を持った化合物を、一般にβ-クロロヒドリンという。β-クロロヒドリンが強塩基と反応するとエポキシ化合物が得られる。

化合物 2 中の、ヒドロキシル基および塩素原子と結合した2つの炭素原子は単結合でつながっており、結合軸のまわりに自由に回転できる。このとき、一方の炭素原子を固定して、他方の炭素原子を回転させると、回転が起こるにつれ、炭素原子に結合している置換基（原子や原子団）が互い違いになった構造（2aや2'a）と重なりあった構造（2''a）を順番に取る。ここで、塗りつぶされたくさびは炭素と結合している置換基が立体的に紙面（中心の C-C結合と同じ平面）の手前側に出ていることを、破線のくさびは置換基が紙面の向こう側に出ていることをそれぞれ表わしている。

化合物 2 と強塩基との反応を詳細に調べたところ、2''a に示したような、ヒドロキシル基と塩素原子が互いに反対方向を向いたようなときにだけ、エポキシ化合物 1a が生成することがわかった。



ところで、C-C 結合の結合軸のまわりの回転のようすをわかりやすく表記する方法として、「ニューマン投影図」がある。ニューマン投影図とは、図1に示したように、回転させる結合に垂直な方向から分子を見て、視点からより

遠くにある方の炭素を不透明な球として表わしたものである。

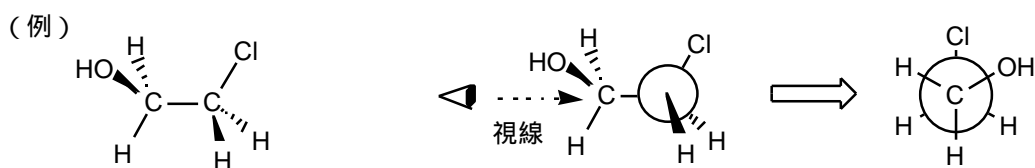
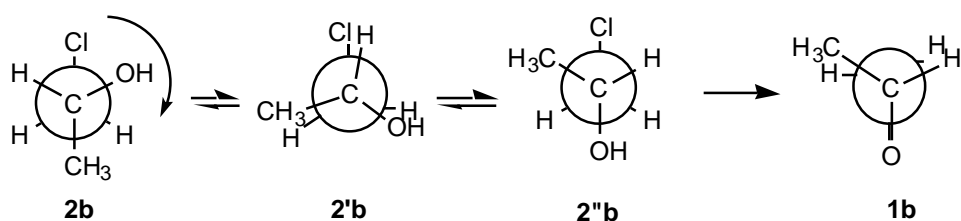
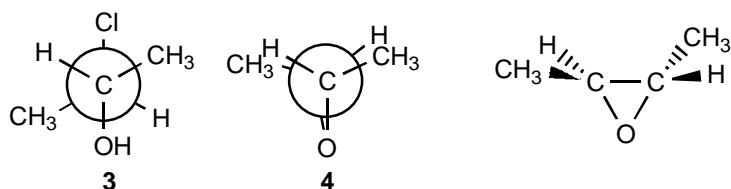


図1. ニューマン投影図の書き方

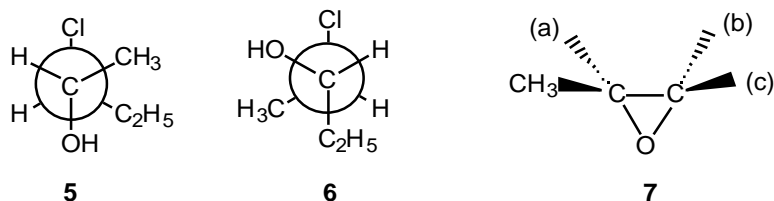
上の、 $\beta$ -クロロヒドリン **2a**, **2'a**, **2''a** およびエポキシ化合物 **1a** をニューマン投影図で表わすと、それぞれ以下の **2b**, **2'b**, **2''b** および **1b** のようになる。(結合が重なる場合は、見やすくするために便宜上、少しずらして書いてある。)



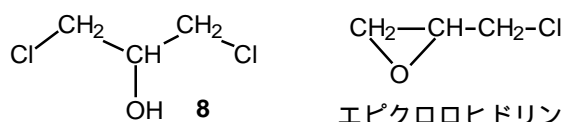
さて、化合物 **2** とは別の $\beta$ -クロロヒドリンである化合物 **3** を強塩基と反応させたところ、エポキシ化合物 **4** のみができることがわかった。



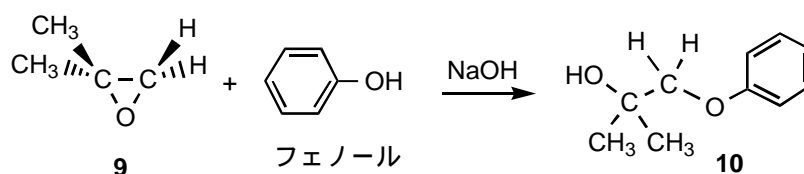
問2. 化合物 **5**, **6** に強塩基を作用させたところ、それぞれ1種類のみのエポキシ化合物が得られた。それらの構造を、くさび形の結合を使って **7** のように表わした場合に、(a), (b), (c) に入るものを答えなさい。解答用紙に **7** と同じ図があるので、対応する場所に直接書き込みなさい。



問3. 化合物 8 には2つの塩素原子がある．このため，化合物 8 に強塩基を作用させると，どちらかの塩素原子だけが反応し，その結果塩素原子を1つ持ったエポキシ化合物であるエピクロロヒドリンができる．化合物 8 の右側の塩素原子が反応した時と左側の塩素原子が反応した時とで，生成するエピクロロヒドリンは同じか異なるか．理由をつけて答えなさい．（ただしこの2つの塩素原子の同位体の違いは考えない．）



エポキシ化合物は三員環の大きさが小さいことに起因する立体的な歪みをもっており，この歪みを解消しようとして三員環が開く反応を起こしやすい．例えば，エポキシ化合物 9 は強塩基の存在下でフェノールと反応して化合物 10 を生じる．



フェノールとエポキシ化合物 9 との反応をよく調べてみると，フェノールから水素イオンのはずれたフェノキシドイオン ( $C_6H_5O^-$ ) が，9 の炭素 - 酸素結合の立体的にちょうど反対側から近づいてくる段階を経ていることがわかった．

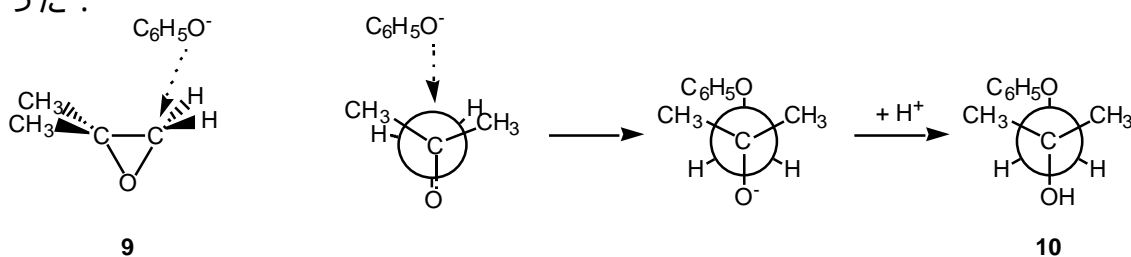
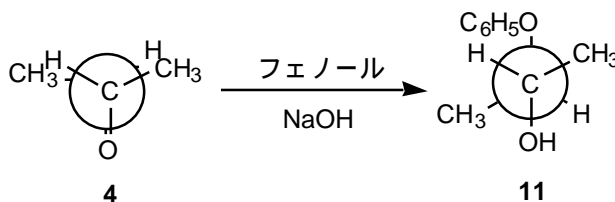
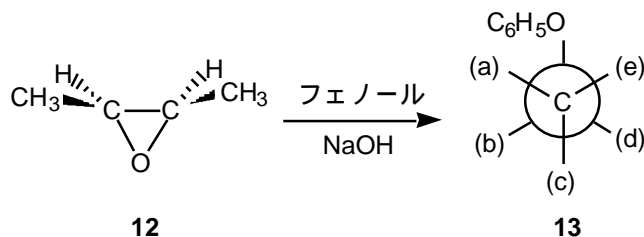


図2. エポキシ化合物9とフェノールの反応のようす

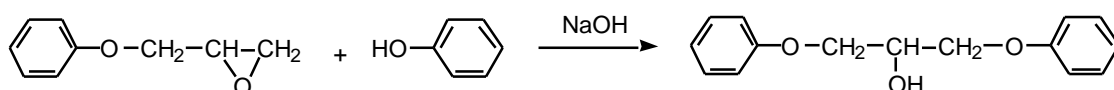
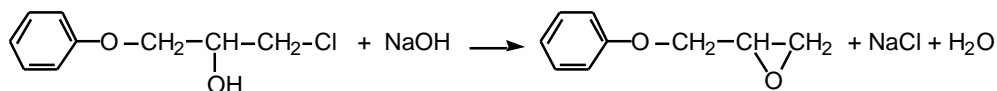
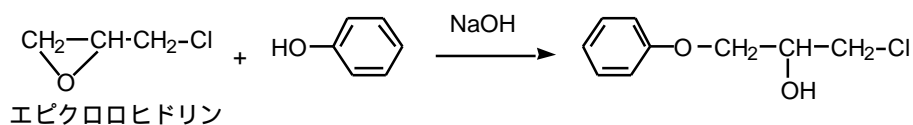
また，強塩基の存在下でのフェノールとの反応をエポキシ化合物 4 を用いて行なったところ，化合物 11 が生じた．



問4. エポキシ化合物 12 を強塩基の存在下でフェノールと反応させたときの生成物の可能な構造を，ニューマン投影図で表わしなさい．なお，解答欄に 13 と同じ図があるので，(a), (b), (c), (d), (e) 内にあてはまるものを直接書き込みなさい．

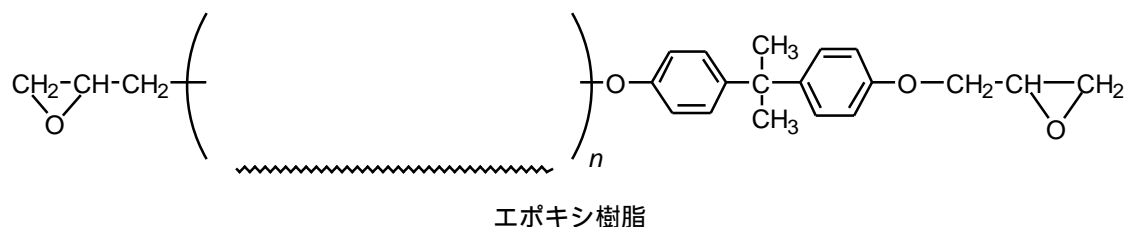
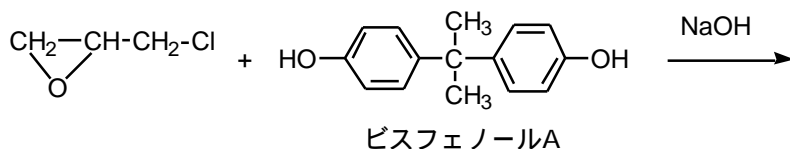


エピクロロヒドリンは，ユニークな反応性をもっており，強塩基の存在下，フェノール2分子と次のように段階的に反応する．



フェノールのかわりに，1分子中に2つのヒドロキシル基をもつフェノール類を用いて上と同様の反応を行なうと，重合反応が起こり，エポキシ樹脂とよばれる高分子化合物ができる．

エポキシ樹脂は，塗料，半導体材料，接着剤などに用いられ，我々の生活になじみの深い高分子化合物である．その合成方法の一つに，次のようなものがある．（なお，反応で生じる NaCl と H<sub>2</sub>O は省略してある．）



問5. 上のエポキシ樹脂の合成反応に関する反応式を完成させなさい．ただし，解答欄には，波線をつけた ( ) 内の部分のみを書き込むこと．

**5**

次の文章を読んで各問に答えなさい。

2000年のノーベル化学賞は、白川英樹先生らに授与された。1976年、白川先生は、アセチレンをつなげて作ったポリアセチレン(1)という有機物質に電気を流すことに成功した。その研究はさまざまに展開され、電気を流す有機物質は、軽量、小型化が可能な利点を生かして、電池やモニタなど広範に応用されている。

ポリアセチレンは、エチレン(2)がいくつも連なったような分子である。エチレンの炭素原子は、原子核による束縛が比較的弱い電子を一つずつ持っ

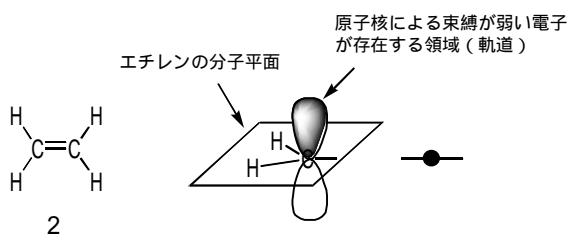
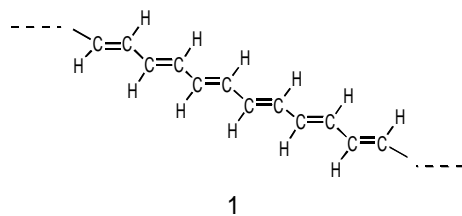


図1 エチレンの炭素原子が持つ電子の軌道とその軌道に電子が入っている様子を示す図

ているが、この電子がポリアセチレンの電気を通す性質を担っているのである。この電子は、図1に示すように、エチレンの分子平面と垂直の方向に広がって存在している。電子の存在する領域を「軌道」といい、その軌道に電子が入っている様子を、図1のように表わす。

軌道の上と下の色分けは電子のふるまいの違いを表わしており、同じ色の部分が隣り合って相互作用すると安定化が起こり、違う色の部分が隣り合うと不安定化がおこる。図2に示したように、エチレンの二個の炭素原子がそれぞれひとつずつ持っている電子は、安定化によってできた軌道に入り、結合が形成される。これを「結合」という。つまり、エチレンの炭素-炭素二重結合

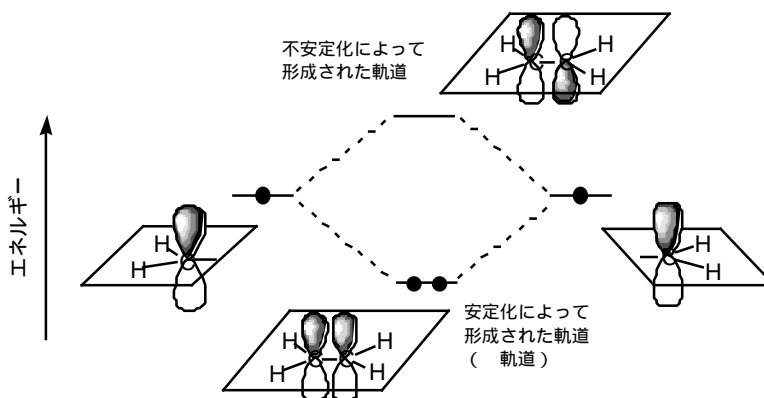


図2 エチレン(2)の軌道の形成

のうちのひとつはこのようにして形成された結合であり，ポリアセチレンが電気を流す性質を考えるためには，この結合に含まれる電子についてだけ考えればよい．

エチレンが二個つながるとブタジエン (3) になる．ブタジエンの軌道は，それぞれの炭素原子がひとつずつ持つ 4 個の電子から形成されるが，理論的な計算によると，軌道の色分けのパターンは図 3 の 4 通りであることがわかっている．これらの軌道のエネルギーは，上下の色分けの反転が少ないものほど安定である．図 3 の各軌道に点線で示したように各軌道を波と見立てたとき，炭素原子の位置を結んだ直線を横切る数が少ないほど安定と考えるてもよい．

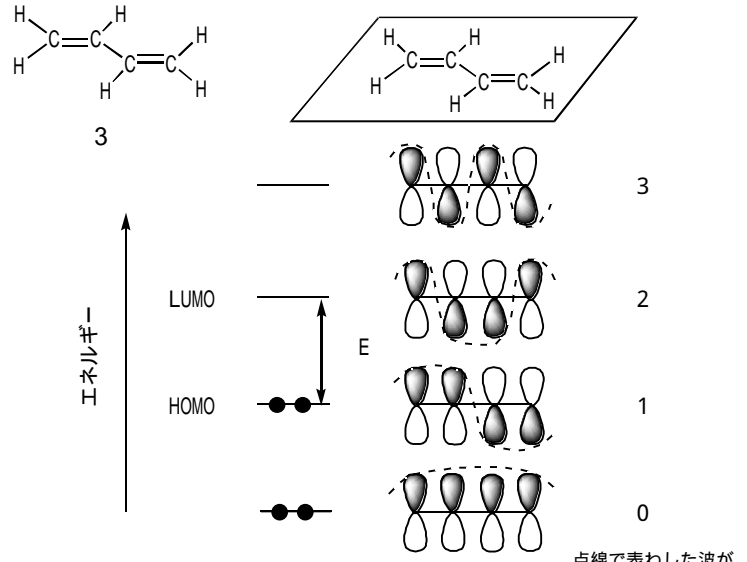


図 3 ブタジエン (3) の 軌道

電子は，安定な軌道から順に二個ずつ入る．各軌道は分子全体に広がった軌道であり，こうして電子は結合を通じて分子全体に分布できることがわかる．図 3 に示したように，電子が入っている軌道のうち最もエネルギーの高い軌道を「最高被占軌道 (略して HOMO)」とよび，電子が入っていない軌道のうち最もエネルギーの低いものを「最低空軌道 (略して LUMO)」とよぶ．

さて， $N$  個のエチレンが連なったポリアセチレンについて考えてみよう．

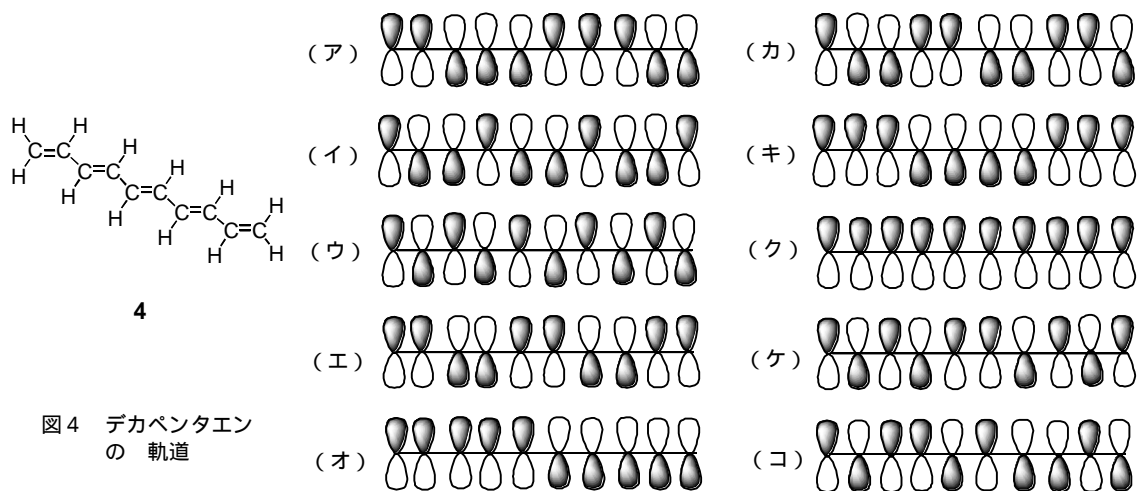


図 4 デカペンタエンの 軌道



問1 . 図4は, 5個のエチレンが連なったデカペンタエンに考えられる 10個の軌道を示している. 最も安定な軌道を(ア)~(コ)のうちから選びなさい.

問2 . デカペンタエンのHOMO, およびLUMOを, それぞれ(ア)~(コ)のうちから選びなさい.

問3 . HOMOとLUMOのエネルギー差  $E$  とポリアセチレンのエチレン単位の数  $N$  には図5に示したような関係があることが知られている. ここで, eV (電子ボルト) はエネルギーの単位であり,  $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$  の関係がある. デカペンタエンの  $E$  を J 単位で求めなさい.

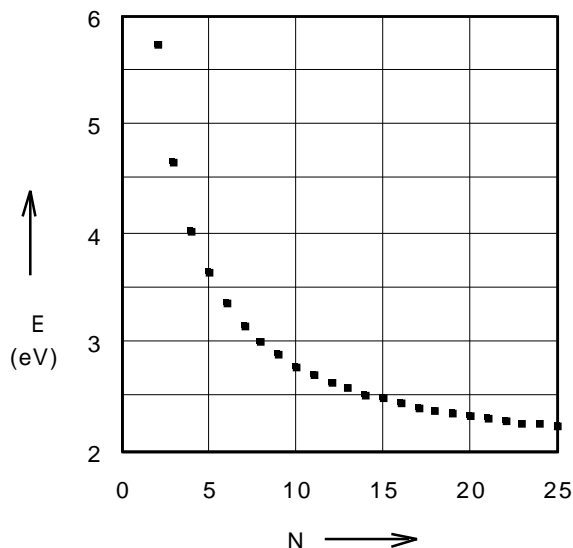


図5 エチレン単位数  $N$  とエネルギー差  $E$  との関係

問4 . エチレンやブタジエンは無色であるが,  $N$  が大きくなるとポリアセチレンは着色する. 物質が色を持つのは, 次のようなしくみによっている. 光を照射すると, HOMO の電子が一個 LUMO へうつり,  $E$  のエネルギーが吸収される. 吸収される光の波長  $\lambda$  と  $E$  の間には,  $E = hc / \lambda$  の関係がある.  $h$  はプランク定数とよばれる定数であり,  $c$  は光の速さである.  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  としよう. 人間が見ることのできる光の波長領域は 400 から 800 nm (  $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$  ) であり, この領域の光を吸収する物質が色をもつのである. 物質が吸収する光の波長と色の関係は, 図6のようになっている.

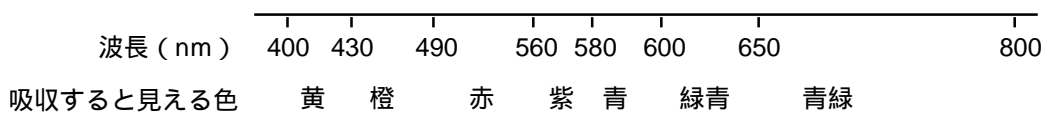


図6 物質の吸収する波長と色との関係

(1) デカペンタエンが吸収する光の波長を nm 単位で求め, デカペンタエンが着色しているかどうかを判定しなさい.

- (2) 図 6 から，500 nm の光を主に吸収する物質は，赤く見えることがわかる．エチレン単位が何個連なると，ポリアセチレンはこの波長の光を吸収するようになるか．考え方とともに答えなさい．

**問 5**．  $N$  が大きくなるとともに軌道の数が増加する．軌道間のエネルギー差は減少し，ついには連続的と見なすことができるようになる．これを「バンド構造」といい，電子の入っているバンドを「価電子帯」，電子のないバンドを「空帯」という（図 7）．価電子帯に電子がぎっしり詰っている物質では，その電子は，電場をかけても身動きができないので，その物質には電気が流れない．ところが，価電子帯にすき間があるか，あるいは空帯に電子を持つ物質では，電子は電場をかけると自由に移動できるので，その物質には電気が流れる．白川先生は，ポリアセチレンに微量の不純物を加えることによって，電気伝導性の高いポリアセチレンを作った．例えば，ポリアセチレンに微量のリチウム金属を混ぜると，電気伝導性は著しく増大する．この現象の理由を説明しなさい．

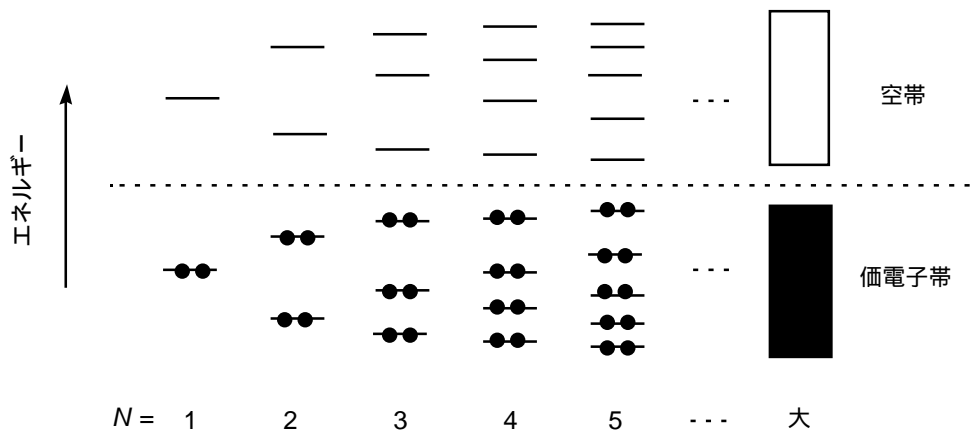


図 7 ポリアセチレンのエチレン単位数  $N$  と 軌道エネルギー