



全国高校化学グランプリ 2003 一次選考問題



2003年7月19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13ページ、解答用紙は全部で4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. 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4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」組織委員会

< 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ください．

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

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

$\text{mol L}^{-1} = \text{mol/L}$ など

1

次の文章を読み，以下の問に答えなさい．

分子の中に存在している電子は，通常 pair (電子対) を形成している．その電子対が2つの原子間にまたがって運動しているときは，その原子間の結合に関与し，これを共有電子対という．その電子対が1つの原子のまわりを運動しているときは非共有電子対 (あるいは孤立電子対) という．電子対間には負電荷どうしの反発力が働くから，互いに空間的に可能な限り遠ざかるように配置されるはずである．このような考え方を「電子対反発則」という．この考え方によって，分子の形を予想したり説明したりすることができる．「電子対反発則」は，以下のことを考慮に入れて，分子の形を予測する．

二重結合，三重結合の電子対は一对の電子対とみなす．
非共有電子対も共有電子対と同等に考える．

「電子対反発則」をもとに CO_2 の分子の形を考えてみよう． CO_2 の電子式は図1のように表される．次に，中心原子 (この例の場合は炭素原子) の周りの電子対間の反発を考える．図1のように中心元素である炭素原子の

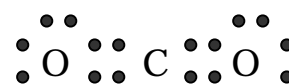


図1

周りには二重結合が左右に2個あるが，分子の形を考える際には二重結合を一对の電子対と考えるので，左右1個ずつの電子対と非共有電子対 (この場合は無い) の反発のみを考えればよい． CO_2 ではこれが互いに 180° の角度 (炭素原子の2対の電子対が空間的に可能な限り遠ざかる角度) をなして広がるために， CO_2 分子の形 (分子を構成する3個の原子配列を結んだ概形) は直線形になると説明できるのである (図2)．

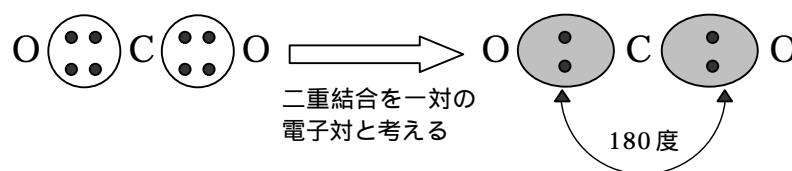


図2

問1. 次の分子・イオンの電子式を図1のように書きなさい．ただし，イオ

ンの電子式の表記は，図3 (OH⁻の電子式)を参考にしなさい．

- (1) NH₃ (2) BeCl₂ (3) CCl₄ (4) CO₃²⁻

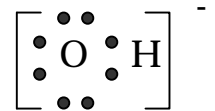


図3

問2. 問1の(1)~(4)の分子やイオンの形を「電子対反発則」によって予想し，その形を次の中からそれぞれ選び，記号で答えなさい．

- (ア) 直線形 (イ) V字形 (ウ) T字形 (エ) 正三角形
(オ) 三角錐形 (カ) 正方形 (キ) ひし形 (ク) 正四面体

問3. ある生徒が，水分子の電子式と「電子対反発則」から，HOH（水素原子と酸素原子のなす角度）をメタン（CH₄）分子におけるHCH（水素原子と炭素原子のなす角度）と同じ109.5度と考えた．しかし，実際のHOHは104.5度であり，予想よりもやや小さい．

- (1) なぜ，実際のHOHが生徒の考え（109.5度）より小さくなるのかをわかりやすく説明しなさい．
(2) 水分子の形を問2の（ア）～（ク）の中から選び，記号で答えなさい．

問4. シクロヘキサン（C₆H₁₂）の構造式は，図4のように表される．この物質には立体的な形が異なる2つの構造が考えられる．その構造を図5と図6に示す．

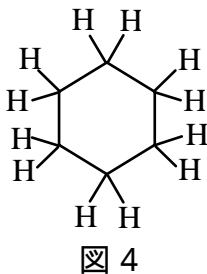


図4

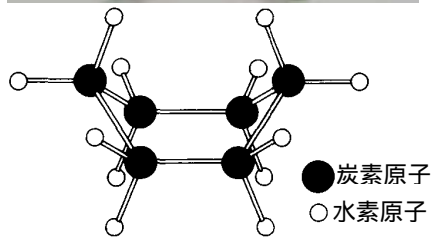
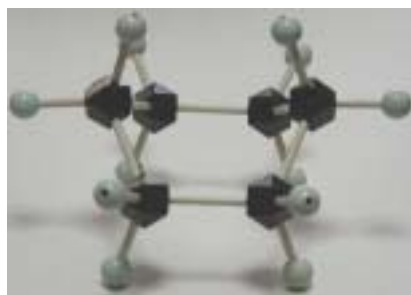


図5

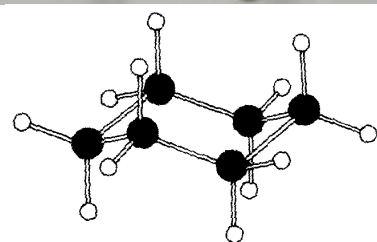


図6

- (1) どうして炭素原子が正六角形に配置せずに，図5や図6のような形になるのか．わかりやすく説明しなさい．
(2) 図5の構造と図6の構造は，どちらの方が安定であると考えられるか．また，その理由をわかりやすく説明しなさい．

2

次の文章を読み，以下の問に答えなさい。

18世紀後半は気体に関する化学が発展し研究が進んだ。また同時に，工業化の進展に伴って，都市での大気汚染が健康面での関心事になっていた。当時の考えでは，空気中にある呼吸を支える成分(酸素)の量が多いことが空気の「良さ」(goodness)とされ，様々なユージオメーター(eudiometer：大気の良さを見る装置)が考案された。すなわち，空気中の酸素の割合を調べる装置が種々に作り出されたわけである。

まず，イギリスのプリーストリは水上置換で集めた密閉された空気中にマウスを置き，その生存時間などで大気の良さを調べていたが，彼はあるとき，水上置換中で A 空気と一酸化窒素とを混合するとき赤褐色のガスが生じ，そのあと気体の体積が減少することを観察した。彼はこの減少量から，空気中の酸素の量が測定できることを見だし研究を進めた。

彼の方法は，水上置換で空気を捕集しておき，それに一酸化窒素を送り込み，体積の減少を測定するというものであった(図1)。しかしこの方法は，簡単な道具を用いた単純なものであるにもかかわらず，B 大いに注意と熟練を要するものであった。

なお，この場合は冷水中での反応なので，溶解した気体がさらに水と反応して一酸化窒素を生じる反応は起こらないものとする。

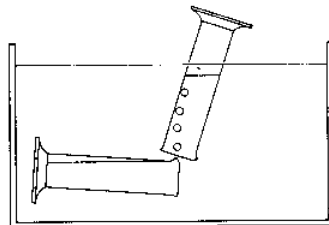


図1

問1.

- (1) 下線部 A について，その反応式を示しなさい。
- (2) 下線部 B での注意は具体的には「注入は少量ずつ行ない，生じる赤褐色の色が消えるのを待って注入することを繰り返す」というものであった。その理由として適切と考えられる事柄を次の(ア)～(オ)の中から2つ選び，記号で答えなさい。
 - (ア) 気体どうしの反応が極めて速いから
 - (イ) 気体の捕集装置中の水位を常に水槽の水位より下に押し下げておく必要があるから
 - (ウ) 生じた赤褐色の気体が水に溶けるのに時間がかかるから
 - (エ) 大量に加えた場合には容器中の気体体積の最小点が見つげにくくなるから

(オ) 酸素や一酸化窒素がわずかに水に溶ける影響を小さくする必要があるのであるから

- (3) 水上置換で集めた 1.0 L の空気に対し，一酸化窒素を少量ずつ 1.0 L まで加えていくとき，体積はどのように変化するか，解答用紙中のグラフ用紙に，数値が明確に分かるグラフを書きなさい．ただし，空気中の酸素の割合は 20% とする．

プリーストリの方法は，正確な測定には困難が伴ったので，技術的に改良する方法が種々に考案された．その中の 1 つとして，調べる空気と一酸化窒素とを同体積ずつ乾いた容器に入れ，図 2 のようにバルブで連結させたのちに，両者を混合し十分反応させ，大気圧下での定圧状態で水銀を注入することによってその水銀の量から体積の減少を測定する方法があった．

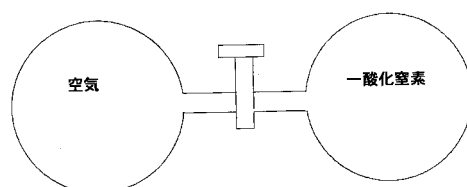


図 2

問 2 . この方法では，体積の減少は，全体に対して何%となるかを求めなさい．ただし，空気中の酸素の割合は 20% とする．また，体積の減少は以下の式で定義されるものとする．

$$\text{体積の減少}(\%) = \{ \text{減少した体積} / (\text{一酸化窒素の体積} + \text{空気の体積}) \} \times 100$$

さらに，キャベンディッシュは水上置換で集めた空気中に電気火花を繰り返して通じる方法を開発した．この方法は簡単であり，かつ誤差が少なかった．この方法は，空気中の成分である C 窒素と酸素とを反応させ，生成した気体がさらに酸素と反応して生じた二酸化窒素が水に溶けることによる体積減少を測定するものであった．

なお，この実験条件では高温になるので，D 溶解した二酸化窒素が再び反応して一酸化窒素を生じる変化も速やかに起こるものとする．

問 3 .

- (1) 下線部 C と D それぞれについて，その反応式を示しなさい．
- (2) この方法では，体積の減少は，最初に集めた空気の体積に対して何%にな

るかを求めなさい。ただし、空気中の酸素の割合は 20% とする。

- (3) 1.0 L の空気を用い、この反応を 27 °C、1.0 atm の下で行う。水槽中の水の体積が 6.5 L であるとき、最終的に水槽中の水の pH はいくらになるか。次の中から最も近いものを選び記号で答えなさい。ただし初めに水槽に入れてあった水は中性であるとする。気体定数は $R = 0.082 \text{ (L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ を用いなさい。

(ア) 2.0 (イ) 2.5 (ウ) 3.0 (エ) 3.5 (オ) 4.0

3

結晶構造に関する次の文を読み、以下の問に答えなさい。

ただし、 $a = 10^{-8}$ cm であり、計算には $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ を用いなさい。

I. イオン結晶にはいくつかの基本的な構造のタイプがある。陽イオンと陰イオンが 1:1 で構成されるイオン結晶の基本構造として、図 1 に示した (a) 岩塩型構造、(b) 塩化セシウム型構造、(c) セン亜鉛鋳型構造が知られている。○ は陽イオンを、● は陰イオンを表し、それぞれの図は単位格子を示している。

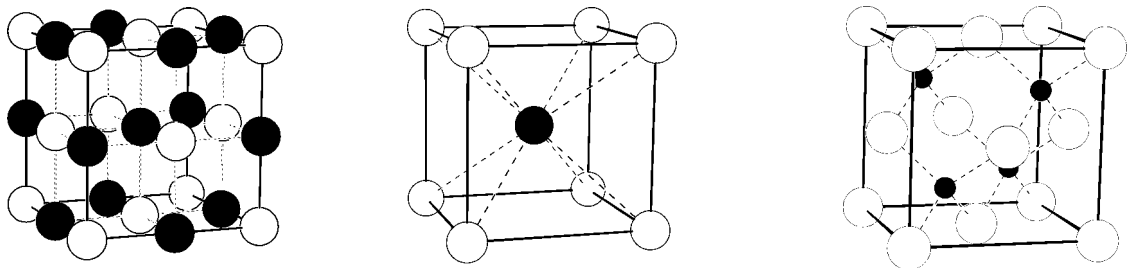


図 1 (a) 岩塩型構造 (b) 塩化セシウム型構造 (c) セン亜鉛鋳型構造

イオン結晶がとる構造の型が、何によって決まっているのか考えてみた。まず、それぞれの基本構造について、陽イオンがいくつの陰イオンにどのような形で取り囲まれているかみると、岩塩型構造では (ア) 個の陰イオンに (イ) の形で、塩化セシウム型では (ウ) 個の陰イオンに (エ) の形で、セン亜鉛鋳型では (オ) 個の陰イオンに (カ) の形で取り囲まれている。

問 1. (ア), (ウ), (オ) にあてはまる数を答えなさい。

問 2. (イ), (エ), (カ) にあてはまる語句を次の ~ から選び、その番号を答えなさい。

直方体 立方体 正四面体 四角錐 正八面体

この数が何に由来するかを考えるため、具体的にいくつかの系統的な化合物について、その結晶構造の型を調べた結果を表 1 に示す。

表 1. 化合物の結晶構造の型

化合物	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
結晶構造の型	岩塩型	岩塩型	岩塩型	岩塩型	塩化セシウム型
化合物	BeS	MgS	CaS	SrS	BaS
結晶構造の型	セン亜鉛鋳型	岩塩型	岩塩型	岩塩型	岩塩型

この結果は、陽イオンが大きいと岩塩型より(キ)型構造をとるようになり、陽イオンが小さいと岩塩型より(ク)型構造をとるようになることを示している。

問3. (キ),(ク)にあてはまる語句を答えなさい。

イオンを变形しない完全な球体としたうえで、基本構造が変わる境界の陽イオンの大きさを次に考えた。一般的に陽イオンは陰イオンより小さい。正八面体の形で陽イオンが陰イオンに取り囲まれている場合、図2に示した状況より陽イオンが大きいと、陰イオン同士の接触はないが、小さいと陰イオン同士が接触し結晶が不安定になる。したがって、図2はこの構造における陽イオンの極限半径を示している。このとき、陽イオンの半径を r_+ 、陰イオンの半径を r_- とすると、

$$(ケ) r_- = 2(r_+ + r_-) \dots$$

の関係にあるので、

$$r_+ / r_- = (コ) \dots$$

が得られる。すなわち、この構造を保つには、陰イオンに対して陽イオンの半径が(コ)以上であることが必要である。半径比 r_+ / r_- がこれより小さいと、陰イオン同士の接触をさけるため、陽イオンを取り囲む陰イオンの数(配位数)が少ない構造をとることになる。

この様に陽イオンと陰イオンの半径比が、その結晶のとり構造を支配すると考えるモデルを極限半径比モデルという。

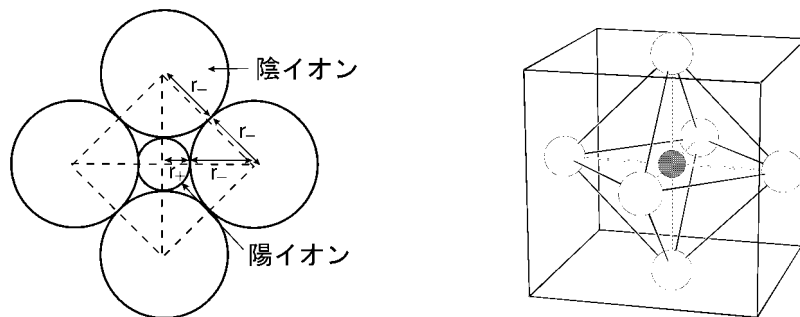


図2 正八面体形(右)における陰イオン同士が接触する極限(左)。右図の上下の陰イオンを除いた正方形を上から見た図が左図。

問4. 式(ケ)の係数(ケ)として適当な数値を答え、また、式(コ)に入る値を小数第2位まで求めなさい。

問5. 次の(1)正四面体(図3)と(2)立方体(図4)の構造における極限半径比 r_+ / r_- を求めなさい。ただし、計算の途中経過を示し、値は小数第2位まで求めること。

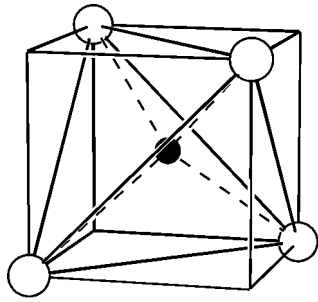


図3 正四面体

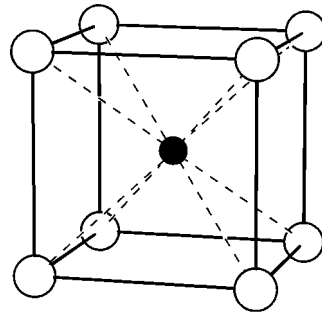


図4 立方体

モデルと実際を比較するために，アルカリ金属ハロゲン化物について，イオン半径比 r_+/r_- を調べた．その結果を構成イオンのイオン半径とともに表2に示してある．これらの12種類の結晶はすべて岩塩型構造をとっている．すなわち，実際には極限半径比以下でも岩塩型構造をとる結晶があることがわかる．モデルと実際の差は，結合に共有結合性が入ってくることなどに起因すると考えられる．

表2 アルカリ金属ハロゲン化物のイオン半径比 r_+/r_-

	Li^+ 0.60 Å	Na^+ 0.95 Å	K^+ 1.33 Å
F^- 1.36 Å	0.44	0.70	0.98
Cl^- 1.81 Å	0.33	0.55	0.74
Br^- 1.95 Å	0.31	0.49	0.68
I^- 2.16 Å	0.28	0.44	0.63

問6．表2に示した12種類のアルカリ金属ハロゲン化物結晶のうち，岩塩型構造の極限半径比以下の結晶を化学式ですべて答えなさい．

II．金属の結晶には，温度によっていくつかの結晶構造をもつものがある．鉄(Fe)は表3に示したとおり，(アルファ)，(ガンマ)，(デルタ)の3種類がある．表3中の体心立方格子，面心立方格子はそれぞれ図5,6に示したとおりである．

表3 鉄の結晶構造の温度との関係

結晶形			
温度 ()	25	916	1390
格子の種類	体心立方格子	面心立方格子	体心立方格子
単位格子の一辺の長さ (Å)	2.867	3.647	2.932
密度 (g/cm ³)	7.92	7.707	7.41

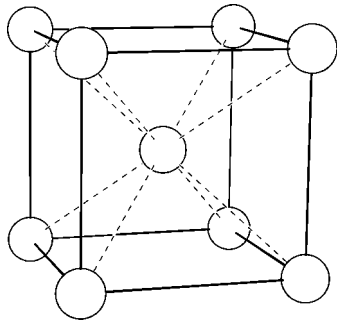


図5 体心立方格子

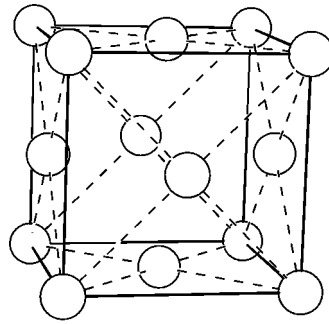


図6 面心立方格子

問7. α -Fe (25 °C) の原子間距離 (Å) を求めなさい。ただし、計算の途中経過を示し、値は小数第2位まで求めること。

問8. (1) α -Fe (25 °C) の原子間距離に対する γ -Fe (916 °C) の原子間距離の比、ならびに、(2) α -Fe (25 °C) の原子間距離に対する δ -Fe (1390 °C) の原子間距離の比を求めなさい。ただし、計算の途中経過を示し、値は小数第2位まで求めること。

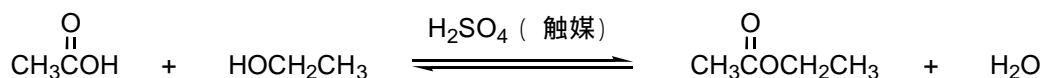
問9. γ -Fe (916 °C) から δ -Fe (1390 °C) への変化で、鉄原子の原子間距離は減少している。しかし、密度は増加せずに表3に示したとおり減少している。このことを α -Fe と γ -Fe の構造の違いから簡潔に説明しなさい。

4

次の文章を読み，以下の問に答えなさい．

エステル類は，有機溶剤としての用途から果物のフレーバーの成分に至るまで我々にとって身近な有機化合物であるが，その合成法に関しても，目的や用途に応じてさまざまな方法が知られている．

最も簡便な方法は，原料のカルボン酸とアルコールに硫酸などの酸触媒を少量加え，加熱する方法である（下式，「フィッシャーのエステル合成法」とよばれる）．



この反応ではカルボン酸とアルコールから水分子がとれてエステルが生成するが，反応が完全に右側に進行するわけではなく，出発物質であるカルボン酸とアルコール，生成物であるエステルと水がある濃度に達するとそれ以上各成分の濃度は変化しなくなって，見かけ上反応は進行しなくなる．たとえば，上に示す酢酸とエタノールから酢酸エチルが生成する反応では，出発物質の酢酸とエタノールを 1.00 mol ずつ混合し，それを 76 の温度に保つと，酢酸エチルが 0.660 mol 生成したところで，各成分の濃度は一定になる．

このように見かけ上反応が進行しなくなる状態を「平衡状態」という．平衡の概念は化学で重要な意味を持ち，平衡状態を表わすのに次の式が用いられる．ここで，[] は各物質の濃度を示し， K は「平衡定数」とよばれる．平衡定数は，温度が同じであれば反応によって一定であるので，平衡定数がわかればその温度での各成分の濃度が求められることになる．

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

問 1． 式の 76 における平衡定数 K を計算しなさい（小数第 2 位まで求めなさい）．

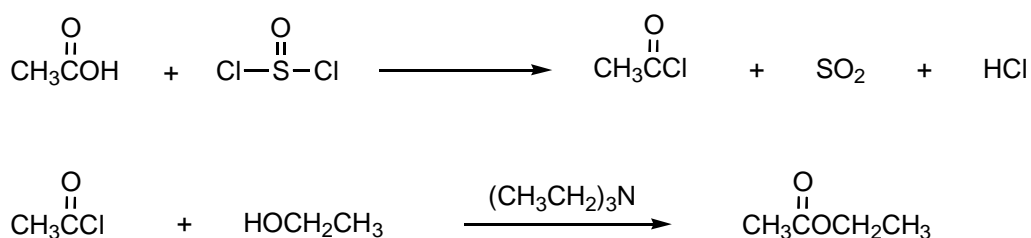
このように，このエステル化反応では，エステルを完全に生成するまでに至らないので，エステルの生成量を多くするためにさまざまな工夫がなされている．たとえば，上の反応では，原料のどちらかを過剰に用いると，その影響を打ち消そうとする向きに反応が進むために，エステルの収量を上げることができる．このように，平衡状態になっている系の要素を変化させたときに，その変化の効果を打ち消す向きに反応が進むことを「ルシャトリエの原理」という．

問 2. 先のエステル化反応において，酢酸 1.00 mol とエタノール 3.00 mol を，同じ条件で反応させたとすると，酢酸エステルは何 mol 生成するか．最も近い値を次のうちから選び，番号で答えなさい．

0.60 mol 0.70 mol 0.80 mol 0.90 mol 1.00 mol

問 3. このエステル化反応の反応混合物中に，脱水剤を添加して，水を反応溶液中から取り除くと平衡はどのように変化するか，「ルシャトリエの原理」に基づき説明しなさい．

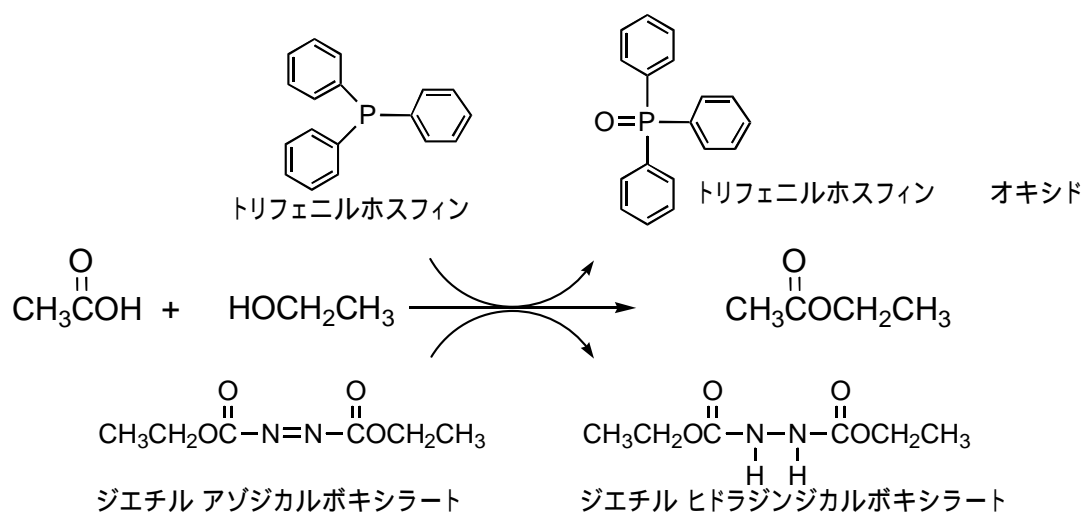
複雑な構造をもつカルボン酸をエステル化するような場合には，上記のように強酸触媒の存在下加熱するような反応条件では，エステル化反応以外の反応が起こるなどの問題が生じることもある．そこで，カルボン酸をより反応性の高い状態に変換してから，アルコールと作用させることにより，室温付近でエステル化を行なえるようにする方法が開発されている．たとえば，酢酸に塩化チオニル (SOCl_2) を作用させると次のような反応が進行し，酢酸のヒドロキシル基が塩素に置き換わった塩化アセチル (CH_3COCl) が生成する．塩化アセチルをトリエチルアミン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$) の存在下でアルコールと反応させると，室温でも速やかにエステルが生成する．



問 4. この反応ではトリエチルアミンが用いられているが，その役割を説明しなさい．

これまで述べてきたエステル化反応は，いずれもカルボン酸側のヒドロキシル基とアルコールの水素が脱離して残りの部分が結合するという形の反応で，結果的には両者間で脱水縮合が起きていることになる．これに対して，全く異なった発想のエステル化反応が開発されている．それは，カルボン酸とアルコールに酸化剤と還元剤を作用させることで，それぞれの試薬が水素 2 原子と酸素 1 原子を受け取るという反応で，脱水縮合を行なおうとするものである．先に述べた例でもわかるように，通常の脱水反応では，激しい反応条件や反応性の高い誘導体に変換するなどの工夫が必要であったが，この方法では，反応自体は酸化還元反応の組合せであり，非常に穏やかな条件下でエステルを生成させることが可能となる．この反応は，青山学院大学の光延旺洋（みつのぶ

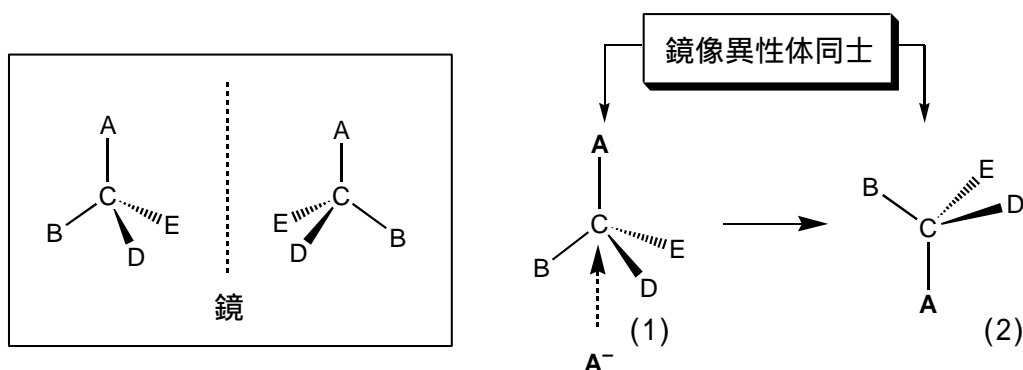
おうよう)教授によって開発されたエステル化法で、「光延(Mitsunobu)反応」とよばれ、世界中の有機合成化学者に利用されている(次式)。



問5. 反応式中で、酸化されている原子、還元されている原子を元素記号で示しなさい。

さて、ここで少し有機化合物の立体化学について考えてみよう。

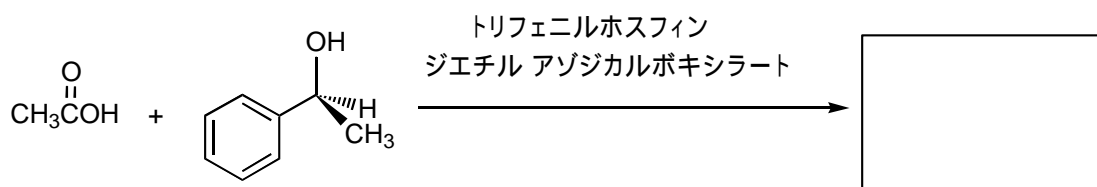
炭素原子は、他の4つの原子と単結合をつくるとき、四面体の中心に炭素原子、4つの頂点に他の原子(原子団)が位置する立体構造をとる。いま、4つの異なる原子と結合した炭素化合物 C_{ABDE} を考える。ここで、A, B, D, E は仮想の原子団を意味し、元素記号を示すものではない。この分子構造の表し方では、2つの結合 C-A, C-B を同一平面上(紙面上)に置くと C-D 結合は紙面に突きだした結合(太いくさび形)で、C-E 結合は紙面の裏側にでた結合(破線のくさび形)で表される。このように、結合している4つの原子または原子団が全て異なる炭素原子を「不斉炭素」といい、このとき2種の立体異性体が存在することになる。それらは互いに実像と鏡像の関係にあり、互いに重なり合うことができず、「鏡像(光学)異性体」とよばれる。



図のように、四面体構造の化合物 C_{ABDE} (1) の下面から A^- が接近して中心炭素と新たに結合をつくると同時に、既に結合していた $C-A$ 結合が切れてできる化合物 (2) は、実は (1) の鏡像異性体になっている。(2) の立体構造を上下逆さにしてみるとよくわかる。すなわち、新しい $C-A$ 結合ができる際に、中心炭素に結合している残り3つの結合は、傘が強風で裏返しになるときのように、反転（立体配置の逆転）しているのである。

実は、光延反応においては、ヒドロキシル基が不斉炭素に結合している第二級アルコールを用いたとき、エステルが生成する際にその不斉炭素上の置換基の配置が反転するという現象が観察される。この、原料アルコールと生成物エステルの特別な関係も、光延反応が有用で広く使われる大きな理由である。

問 6. 次のような不斉炭素をもつ第二級アルコールを酢酸と光延反応の条件で反応させると、どのような立体構造のエステルが生成するか。生成物の立体構造が明確にわかるように、構造式を書きなさい。



最後にもう一度光延反応における分子の結合切断・生成の過程を考えてみよう。光延反応における立体反転という特徴は実際にどの原子とどの原子の間で結合が切断し、どの原子とどの原子の間で結合が生成したかを考える上で極めて大きなヒント（証拠）を与えている。それを頭に入れて最後の問題に挑戦して下さい。

問 7. 光延反応では、どの酸素がとれていると考えられるか。該当する原子を で囲みなさい。また、なぜそのように考えたかを簡潔に答えなさい。

