

# 全国高校化学グランプリ 2005

## 一次選考問題 解答例と解説

主 催

日本化学会化学教育協議会

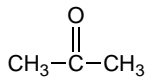
「夢・化学-21」委員会

# 1

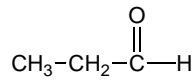
<< 解答例 >>

問 1

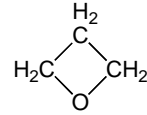
(a)



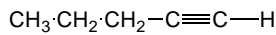
(b)



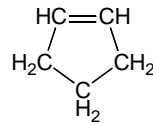
(c)



(d)

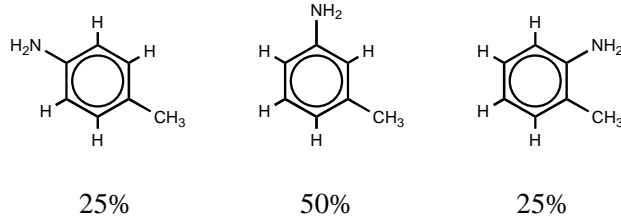


(e)



問 2    ベンゼンは正六角形構造をしていて、1つの炭素原子に注目するとその両隣の炭素原子となす角は120度である。一方アセチレンは直線構造をしており、炭素原子と隣の炭素原子および水素原子のなす角は180度になる。したがってベンゼン環に三重結合が導入されると、六角形構造を保つためには炭素原子周りの結合角度が無理矢理変わる必要があり、歪みが生じるのである。

問 3

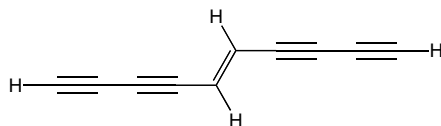


問 4    I (CO)    II (CO<sub>2</sub>)

問 5    ( B )            ( C )            ( D )

レーザー光を照射することによりBが分解してCになる。Cも更にDに分解していくが、初めのうちはBが多くあるためCが生成する量の方が多く、全体としてCの生成量は増える。しかしある程度反応が進むと、Bの量は減りCの量が増えるため、Bの分解によるCの生成よりもCの分解の方が多く起こり、全体としてCの生成量は減少に転じる。その結果、(C)の生成量の変化が山ようになる。

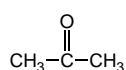
問 6



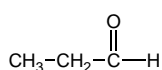
<< 解説 >>

問 1 有機化合物 (a) ~ (c) は枝分かれ構造がなく、ケトン、アルデヒド、環状エーテルのいずれかであることから、下記に示すアセトン、プロピオンアルデヒド、オキシタンが考えられる。

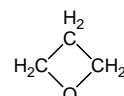
有機化合物 (a) ~ (c) の全てに脂肪族の C-H 結合に由来する  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが、(a) と (b) には C=O 結合に由来する  $1800-1650\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが観測されている。また、(b) だけにアルデヒドの C-H 結合に由来する  $2800-2700\text{ cm}^{-1}$  のピークが存在することがわかる。このことから、C=O 結合が存在しない (c) がオキシタンであり、アルデヒドの C-H 結合が存在する (b) がプロピオンアルデヒドであり、C=O 結合は存在するが、アルデヒドの C-H 結合が存在しない (a) がアセトンであると推測される。



アセトン

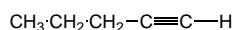


プロピオンアルデヒド

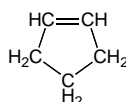


オキシタン

有機化合物 (d) と (e) は分子式から三重結合を 1 つ含む鎖状の化合物か、二重結合を 1 つ含む環状化合物であると考えられる。(d) には、C-C 結合に由来するピークが  $2100\text{ cm}^{-1}$  付近に見られ、またアセチレンの C-H 結合に由来する  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが存在することから、三重結合を末端に持つ鎖状の化合物であると考えられる。枝分かれ構造がないことを考慮すると化合物 (d) は下記に示す 1-ペンチンだと推測される。一方、(e) は C-C 結合に由来するピークは存在しないが、C=C 結合に由来するピークが  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近に見られ、またオレフィンの C-H 結合に由来する  $3100\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが存在することから、二重結合を持つ化合物であると考えられる。したがって、化合物 (e) は環状のシクロペンテンだと推測される。

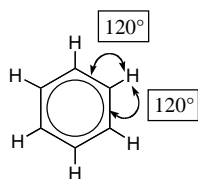


1-ペンチン

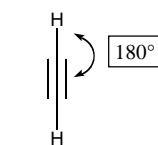


シクロペンテン

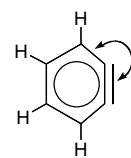
問 2 ベンゼンは図のように等価な 6 つの炭素原子で環構造 (6 員環構造という) を形成する平面分子であり、一つの炭素原子周りの結合角は  $120^\circ$  である。一方三重結合は、アセチレン分子に見られるように通常直線構造である。これに対しベンザインでは 6 員環構造の中に三重結合が組み込まれているために、三重結合は本来の直線構造をとることができず、歪んだ形をとり、結合の性質も変化する。この結果ベンザイン中の三重結合は、アセチレンのような通常三重結合より反応性が高く、付加反応が起こりやすい。



ベンゼン



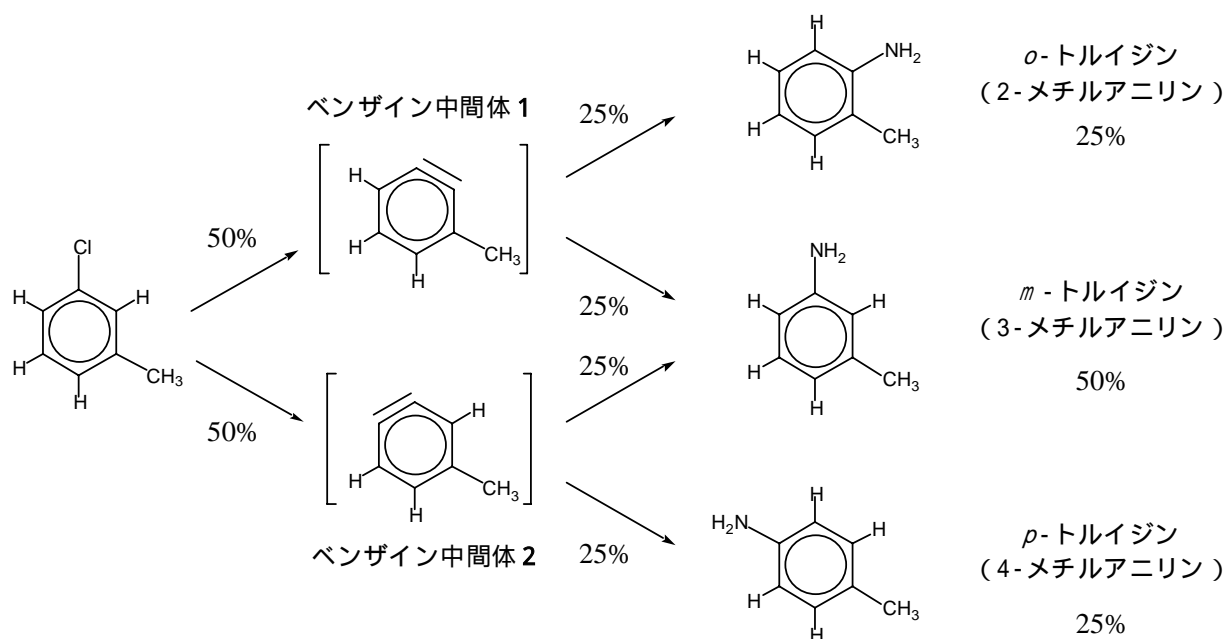
アセチレン



ベンザイン

問 3 *m*-クロロトルエンから発生したベンザイン中間体にアンモニアが付加して生成する化合物は、ベンゼン環にアミノ基とメチル基が一つずつ置換したトルイジンと呼ばれる化合物である（下図参照）。アミノ基がメチル基に対して *o*-位についたものが *o*-トルイジン（2-メチルアニリン）、*m*-位、*p*-位についたものがそれぞれ *m*-トルイジン（3-メチルアニリン）、*p*-トルイジン（4-メチルアニリン）である。それぞれの生成比は次のように考えることができる。

ベンザイン中間体が発生するとき *m*-クロロトルエンの塩素原子のどちら側に三重結合が生じるかは同じ確率である。つまり、メチル基側に三重結合ができるベンザイン中間体 1 とメチル基の反対側ができるベンザイン中間体 2 がそれぞれ全体の 50%ずつで生成する。また、生じた三重結合の両端に同じ確率でアンモニア分子の窒素原子がつく。したがって、ベンザイン中間体 1 では、半分がメチル基の *m*-位に、のこり半分が *o*-位にアミノ基がつく。一方ベンザイン中間体 2 では、半分が *m*-位に、のこり半分が *p*-位にアミノ基がつく。すなわち *m*-トルイジンは、ベンザイン中間体 1 および 2 の両方から生成することになる。この結果、*m*-トルイジンは全体の 25% + 25% = 50% で、*o*-トルイジンと *p*-トルイジンはそれぞれ 25%となる。



問 4 フタル酸無水物からベンザインが生成すると残りの部分は無水物部位 - COOCO - であり、この構造から 2 種類の分子を想像すると CO<sub>2</sub> と CO であると推定できる。

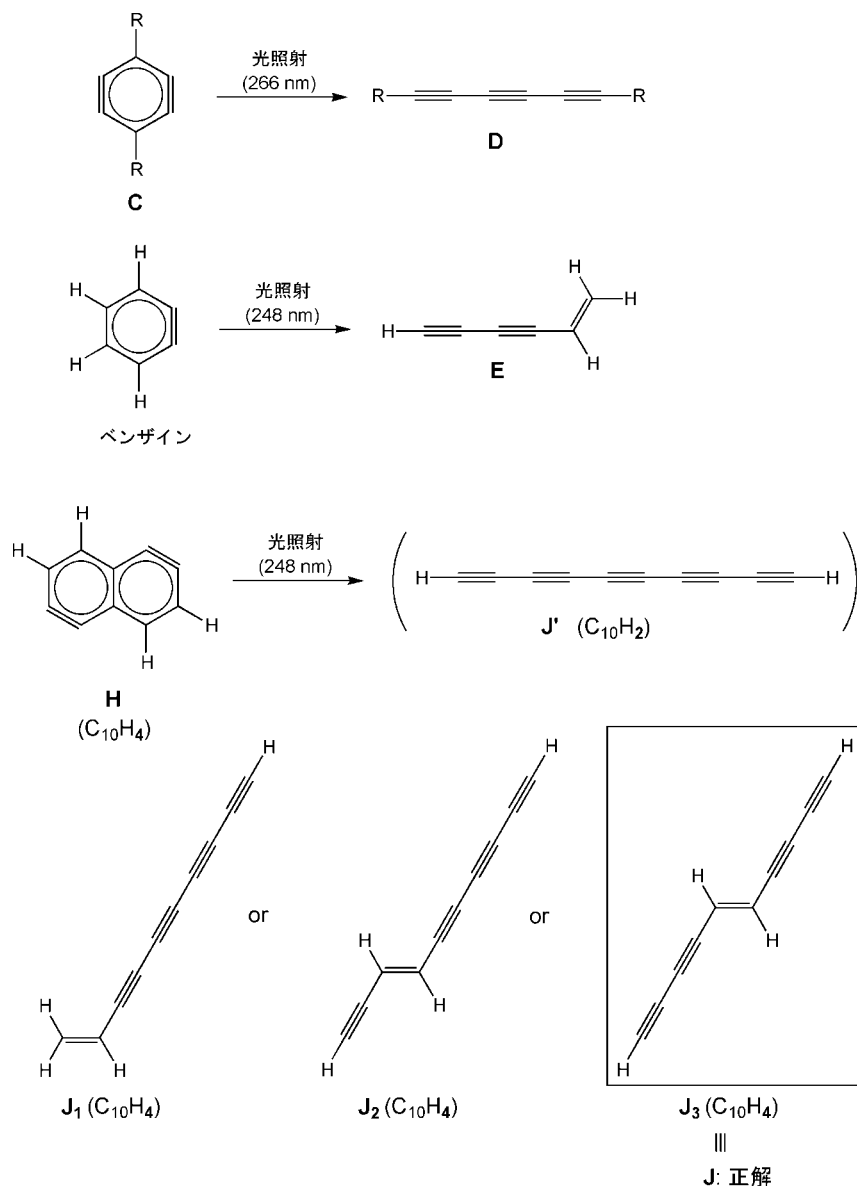
光エネルギーにより開始される反応を光化学反応という。光化学反応は分子が光を吸収することから始まり、光を吸収した分子はエネルギーの高い状態になる。高エネルギー状態になった分子は、エネルギーを放出して元の状態に戻るか、化学反応を起こす。フタル酸無水物の場合、分子内の結合が切断され二酸化炭素と一酸化炭素が脱離しベンザインが生成する。

問 5 原材料の B はレーザー光照射により分解していきただけであるので、その量の変化は単純減少を示す。一方最終生成物である D は単純に生成量が増加していく。したがって で表されるのが B であり が D である。これに対し化合物 C の生成量は、B が分解して C が生成する量と C 自身の分解する量のバランスによって決まる。初めのうちに反応物中に存在するのは、ほとんど原材料の B であり、B の分解により生成する C の量は C が分解する量より多い。したがって、C の生成量は増加していく。しかしレーザー光照射を繰り返していくと、反応物中の B の量は減り C の量が増えることになる。そこである時点で C の分

解量は C の生成量よりも多くなり、全体として C の生成量は減少に転じる。実際に で示される C の生成量の変化は、この状況を表している。

また、このグラフからは、C の分解速度が B の分解速度に比べて、ずっと速いものでも、ずっと遅いものでもないこともわかる。もし C の分解速度の方がずっと速ければ、C は生成してもすぐに分解することになり、見かけ上 C は全く生成していないように観測されるであろう。逆に C の分解速度がずっと遅ければ、B がすべて分解して一時的に C の生成量が 100% となるはずである。実際には、両者の中間であり、B の分解速度と C の分解速度は同程度であると考えることができる。

- 問 6 図 8 の化合物 C から化合物 D への反応、図 10 のベンザインから化合物 E への反応においては、反応の前後で原子数の変化がないことが分かる。また、いずれの反応でも、ベンゼン環が開いて、複数の三重結合を含む、枝分かれのない直鎖状の化合物が生成している。これらの実験結果を考えると、ナフトジイン H ( $C_{10}H_4$ ) に光照射を行った場合も、同様に環が開いて、複数の三重結合を含む、直鎖状の化合物が生成することが予想される。ナフトジイン H には 10 個の炭素原子が含まれているので、予想される生成物として、まず、10 個の炭素原子からなり、三重結合が交互に結合した直鎖状の化合物 ( $J'$ ) を考えてみ



る。しかし、J'の分子式は  $C_{10}H_2$  であり、ナフトジイン H と比べると、水素原子の数が 2 個減っていることになる。したがって、(水素原子の数を 2 個増やすために) J'の 5 個の三重結合のうちの一つを二重結合に置き換える必要がある。この場合、どの三重結合を二重結合に置き換えるかによって、3 種類の異性体 ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ) が可能であるが、もとのナフトジイン H が対称性を持つことを考えると、このうち、中央に二重結合を持つ  $J_3$  (デカ-5-エン-1,3,7,9-テトライン) が最も適切と判断される。

実際に、G の光分解生成物の赤外吸収スペクトル、及び紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルを測定し、理論計算の結果と比較することにより、最終生成物 J が、確かに  $J_3$  であると決定された。 $J_3$  は、その存在がこれまでに確認されていない化合物であり、今回低温マトリックス単離法を用いることにより、その観測が初めて可能となった。

そのマトリックス単離法 (matrix isolation) とは、光化学反応で生成する不安定化学種を研究する際に、化学的に不活性な媒質 (マトリックスと呼ばれる) に、不安定化学種を作り出す親分子を分散させて (薄めて混ぜておき)、その親分子に光を照射して不安定化学種を発生させる方法を用いると、不安定化学種どうしが隔離されているために反応し合うことが抑えられ、不安定化学種を分光化学的に直接観測できるようになる手法のことである。

媒質が気体 (アルゴンが用いられることが多い) で、親分子となる化合物の蒸気圧が室温で充分高いときは、アルゴンと親分子の混合気体 (混合比 500 : 1 程度) を、真空室 ( $10^{-5}$  mmHg 程度) 内の極低温 (約 -253 (20 K)) に冷やした基板に吹き付け、マトリックスを作成する。その後光を照射し、マトリックス内に隔離された不安定化学種を発生させ、赤外吸収スペクトルを測定することができる。

## 参考文献

「低温反応場とレーザー光分解反応を駆使した新奇な活性反応中間体の探索」佐藤正健，化学と工業，**58**，117-120 (2005)。

T. Sato, S. Arulmozhiraja, H. Niino, S. Sasaki, T. Matsuura, A. Yabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4512-4521 (2002).

T. Sato, H. Niino, A. Yabe, *Chem. Commun.*, 1205-1206 (2000).

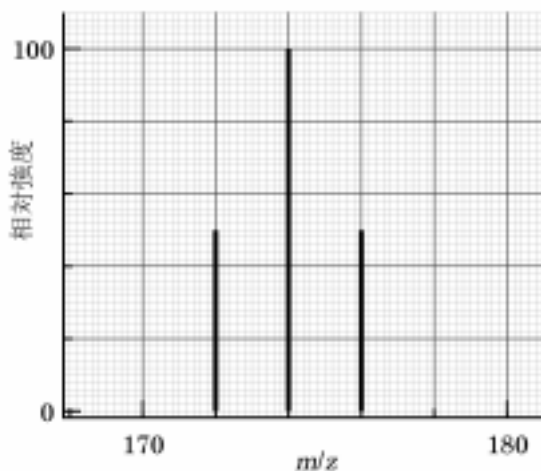
# 2

解答 [A]

問 1 (1) ア  $C_2H_5^+$       イ  $C_3H_5O^+$       ウ  $C_3H_7^+$     および  $C_2H_3O^+$   
 エ  $C_4H_7O^+$

(2) (a)

問 2



問 3 (1) 質量数 29 の CO 分子の存在比

$$(98.9000 \times 0.0355 + 1.1000 \times 99.7600) \div (98.9000 \times 99.7600) \times 100 = 1.148$$

(2)  $CO_2$  分子は対称であり、2 個の酸素原子は区別できないので、安定同位体の組み合わせは、 $^{16}O_2$ ,  $^{16}O^{17}O$ ,  $^{16}O^{18}O$ ,  $^{17}O_2$ ,  $^{17}O^{18}O$ ,  $^{18}O_2$  の 6 種類。炭素原子の安定同位体は 2 種類あるため、 $2 \times 6 = 12$  種類のアイソトポマーがある。

(3) 3-ペンタノン

まず、カルボニル基  $C=O$  の部分には  $2 \times 3 = 6$  通りある。残りの 4 個の炭素原子には、回転させて重なる場合を除くと 10 通りある。よって、合計 60 種類ある。

3-メチル-2-ブタノン

まず、 $CH_3 - CO - CH$  の部分には  $2 \times 2 \times 3 \times 2 = 24$  通りある。次に、2 つのメチル基の部分には、回転させて重なる場合を考えると  $^{12}C \cdot ^{12}C$ ,  $^{13}C \cdot ^{13}C$ ,  $^{12}C \cdot ^{13}C$  の 3 通りある。よって、合計 72 種類ある。

解答 [B]

問 4  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O} = 0.2045 \div 99.7600 = 2.050 \times 10^{-3}$

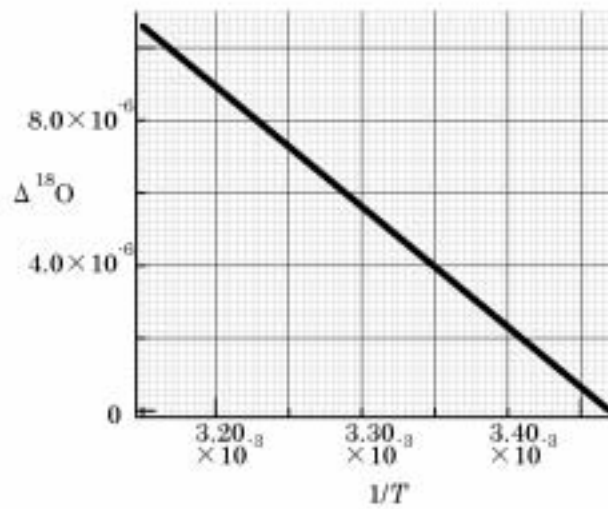
問 5  $-0.780 \times 10^{-5} = 2.050 \times 10^{-3} - (^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{273\text{K}}$  より,  
273K において,  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O} = 2.058 \times 10^{-3}$

このとき,  $^{18}\text{O}$  の存在比を  $x$  (%) とすると,

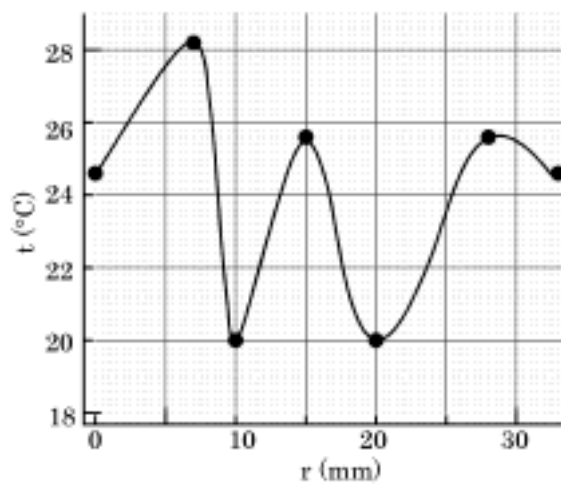
$$x / (100 - 0.0355 - x) = 2.058 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.2053\% \quad (\text{もとの } 0.2045\% \text{ よりも濃縮されている})$$

問 6



問 7



問 8 2年6ヶ月



<< 解説 >>

田中耕一氏が 2003 年度ノーベル化学賞を受賞したことは記憶に新しい。この年のノーベル化学賞は、質量分析法および NMR (核磁器共鳴法; 昨年度の化学グランプリで出題) という分析手法の発展に寄与した 3 名の化学者に与えられた。このことからわかるように、今日、質量分析法は NMR と並び、化学や生物化学になくはならない手法となっている。

質量分析法の特徴は、問題文中にあるように、試料をイオン化した後、そのイオンの挙動が、その質量( $m$ )と電荷( $z$ )の比に依存することを利用して分離し、その質量(分子量)や構造を推定できることである。このため、試料分子をいかにイオン化するかがまず重要となる。このイオン化には様々な原理が用いられる。そのひとつが問題文にあるような、電子を衝突させる方法(電子イオン化(EI)法)である。フィラメントから放出された電子は 70 eV 程度のエネルギーをもっており、これにより分子は容易にイオン化され、かつ一部は分解される。このような分解を起こすようなイオン化法をハードなイオン化法とよび、分子の構造の推定に用いられる。一方、田中耕一氏が開発した方法は、今日、「マトリックス支援レーザー脱離イオン化(英語の頭文字を組み合わせると MALDI 法と略する)法」と呼ばれる方法となっている。この方法では、試料を「マトリックス」とよばれる試薬とを混合したものにレーザー光を照射する。光のエネルギーはいったんマトリックス分子に吸収され、これが間接的に試料分子に渡されるため、過剰なエネルギーによって分子が分解されずにすみ、タンパク質のような巨大分子でもイオン化して質量分析できる。

イオン化された分子を分離する方法としては、問題文にあるように、磁石を用いて電場・磁場内でのイオンの運動により分離する方法の他、電場内のイオンの速度により分離する方法(飛行時間型とよぶ)などもあり、特に高分子イオンの分離によく用いられる。

さて、EI 法でイオン化した場合、もとの分子(M)が分解せずに観測されたもの( $M^+$ )を分子イオンピークというが、これ以外に分解により生じた断片(フラグメントイオン)が生成する。原則として分子の中で切れやすい部位で切断が起きるため、どのようなフラグメントが観測されるかで、分子の構造を推定することができる。さらに、分子を構成する各元素に、安定同位体が存在するため、それぞれの安定同位体に由来するピーク(同位体ピーク)も観測される。例えば、ブromoメタン( $\text{CH}_3\text{Br}$ )の場合、臭素には  $^{79}\text{Br}$  と  $^{81}\text{Br}$  という安定同位体が存在し、その自然界での比率は約 1 : 1 (厳密には 50.69 : 49.31) であるので、ブromoメタンには、主として分子量 94 のものと 96 のものがほぼ 1 : 1 の比率で存在する。このため質量分析したとき、 $M^+$ は  $m/z = 94$  と 96 のところに約 1 : 1 の比率で現れる。厳密に言えば、 $m/z = 95$  のところにも、 $^{13}\text{C}$  または  $^2\text{H}$  を含む分子イオンピークが現れるが、これは  $m/z = 94$  のピークの約 1% にすぎない。 $m/z$  が 2 単位離れたところにほぼ同じ高さのピークが現れた場合、この分子が臭素を 1 原子含むことが示唆される。同様に  $m/z$  が 2 単位離れたところに 3 : 1 の比率でピークがあれば、この分子は塩素を 1 原子含む可能性が高い。問 2 のように臭素を 2 個有する分子の場合は、2 個の臭素の区別はできないため、2 個とも  $^{79}\text{Br}$  のもの( $m/z = 172$ )と、 $^{79}\text{Br}$  と  $^{81}\text{Br}$  を 1 個ずつもつもの( $m/z = 174$ )、 $^{81}\text{Br}$  を 2 個もつもの( $m/z = 176$ ) が 1 : 2 : 1 の比率で存在することになる。ただし、炭素の同位体比率を加味すると、 $^{13}\text{C}$  をもつものが  $^{12}\text{C}$  をもつものの約 1% 存在するため、 $m/z = 173, 175, 177$  に、それぞれ、 $m/z = 172, 174, 176$  の 1% の高さのピークが生じる。水素の同位体比は

$^2\text{H}$  の比率が低いいため、ほとんど影響しない。

質量分析法の発達により、自然界に存在する分子に含まれる安定同位体の割合が正確に測れるようになった。この同位体の割合は、その分子がどこでできたか、どのような反応を経てきたか、などの情報を含むため、同位体の比率の研究が盛んに行われている。例えば、炭素には  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  という 2 種類の安定同位体が存在するが、その比率は分子により微妙に異なる。特に、植物が空気中の二酸化炭素を用いて光合成により有機物を合成するとき、重い  $^{13}\text{C}$  を含む分子よりは軽い  $^{12}\text{C}$  を含む分子の方をより多く作るという性質があるため、岩石中に存在する炭素の安定同位体を調べることにより、その炭素が生物によって使われたかどうかを判断する基準になる。この手法により、38 億年前のグリーンランドの岩石中の炭素を分析し、 $^{13}\text{C}$  の割合が低いことから、その岩石ができた頃にすでに生命が誕生していたことが示唆されている。

問題では、酸素の同位体の比率を測定することにより、その酸素が岩石や化石に取り込まれた温度を推定できることが示されている。一般に、反応速度は温度に依存する。反応の活性化エネルギーを  $E_a$  とすると実験により、反応速度定数  $k$  は、

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

と表されることが知られている。ここで  $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $A$  は頻度因子とよばれる定数である。この式を変形すると、

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

となる。つまり、絶対温度の逆数  $1/T$  に対して反応速度定数の対数をプロットすると右下がりの直線になる。このようなグラフをアレニウスプロットとよぶ。問題では、 $1/T$  に対して  $\ln k$  をプロットしており、右下がりの直線が得られた。このことは  $\ln k$  が反応速度と密接な関係を有することを示している。

問 7 で得られた曲線は、この貝の成長の過程において経験した環境（海水）温度を示していると考えられる。グラフから、貝が生まれてしばらくは温度上昇し、やがて温度は低下する。この 1 サイクルが 1 年に相当すると考えれば、この貝の生きた年月が推定できる。

安定同位体の考え方をさらに進めたのが「アイソトポマー」という概念である。二酸化炭素は 2 個の酸素と 1 個の炭素からなるが、 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  という直線分子であるため、2 個の酸素は区別できない。このため、問題にあるように炭素が 2 種類、酸素は 2 個の組み合わせで 6 種類の同位体が存在し、アイソトポマーは  $2 \times 6 = 12$  種類存在することになる。一方、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ; 亜酸化窒素あるいは笑気ガスとも呼ばれる) の場合は、 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$  という構造をとるため、2 個の酸素は区別できる。このため、この分子は 3 種類の安定同位体をもつ酸素が 1 つしかないが、 $2 \times 2 \times 3 = 12$  種類のアイソトポマーを有する。東京工業大学の吉田尚弘博士は、メタンのアイソトポマーを分析することにより、自然界に存在するメタンが(1)微生物が二酸化炭素を還元してつくったものか、(2)微生物が酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )を発酵させて作ったものか、を区別できることを示している。これはこの二つの過程により、生じるメタンのアイソトポマーの比率が異なるからである。

# 3

<< 解答例 >>

問 1 0.225

問 2 (1) 4 (2)  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$

問 3 (ア) 4.87 (イ) 5.58 (ウ) 5.53

問 4 陽イオン：(i) 大，(ii) 小，(iii) 希ガス配置でない  
陰イオン：(i) 大，(ii) 大

問 5 イオン結合は，クーロン力のみによって形成されるので方向性がない。一方共有結合は，電子軌道の空間分布に基づいて一定の方向に形成される。このため共有結合性の高い結晶では，結合の方向性がイオンの配置を束縛する。したがって，方向性のない最密充填を前提とするイオン半径比による構造予測は，あてはまらない。

問 6  $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$   
(過程)

$\text{Fe}:\text{O} = 0.92:1$  より，あり得る組成は  $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$  か  $\text{FeO}_{1.087}$  である。それぞれの場合の理論密度を計算し，与えられた密度と比較すればよい。 $\text{FeO}$  は  $\text{NaCl}$  型の結晶構造をしているので， $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$  ならば，単位格子の密度は

$$\frac{(56.0 \times 0.92 \times 4 + 16.0 \times 4) / 6.02 \times 10^{23}}{(4.285 \times 10^{-8})^3} = \frac{4.486 \times 10^{-22}}{7.868 \times 10^{-23}} = 5.702 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

一方  $\text{FeO}_{1.087}$  なら，単位格子の密度は

$$\frac{(56.0 \times 4 + 16.0 \times 1.087 \times 4) / 6.02 \times 10^{23}}{7.868 \times 10^{-23}} = 6.199 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

この  $\text{FeO}$  の密度は  $5.69 \text{ g/cm}^3$  なので， $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$  と判断できる。

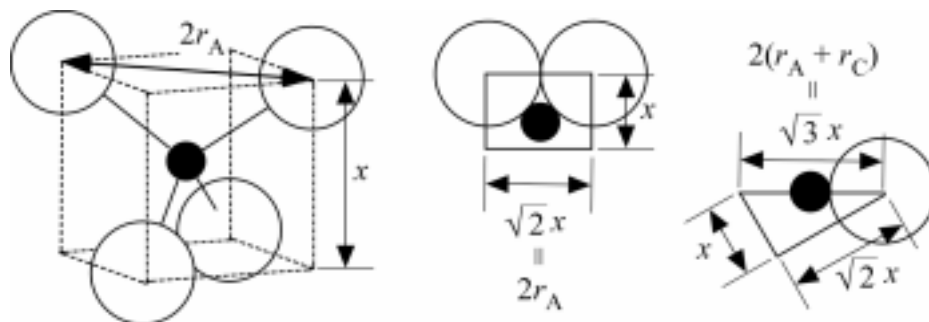
問 7  $\text{Ti}_{0.80}\text{O}$  経過

<< 解説 >>

結晶の構造は，どういう因子によって決まっているのだろうか。高校の化学教科書には，金属結晶の最密充填構造が載っている。原子を剛体球とみなして，球を空間になるべく密に詰め込んだ結晶構造が安定とする考え方である。しかし，世の中に複数の元素からなる無機結晶が多数存在する。そのような結晶の構造が，最密充填のような単純な原理で決まっているとは思えない。一方で何らかの共通原理があってもよいのではないか。この考え方はどちらも正しい。無機化学という学問は，膨大な数の物質から何らかの共通性を抽出することと，物質の多彩な個性を記述することとの交錯の中に成立している。そのバランスは各人のセンスであり，個性である。

さて，イオン性結晶についても，イオンをなるべく密に詰め込んだ構造が有利である，とする考え方がある。イオン結晶は陽イオンと陰イオンからなり，一般に陰イオンの方が大きなイオン半径をもつ。したがって，1 個の陽イオンを取り囲める陰イオンの数には限界があり，それは陽イオンと陰イオンのイオン半径比によって決まる。これをイオン半径比則と呼ぶ。問 1 は，そのイオン半径比を求める問題である。2003 年の化学グランプリでも出題されている（大学の教養レベル化学での頻出問題でもある）ので，過去問題で予習してきた生徒は解けたであろう。

問 1 4 配位の下限は、以下のような正四面体配位で陰イオンどうしが接触している場合である。下図左の立方体で、面对角線方向で陰イオンどうしが接触している場合に相当する。



立方体の一辺の長さを  $x$  とすると、面对角線の長さは陰イオン半径の 2 倍、体対角線の長さは陰イオンと陽イオンの半径の和になるので、以下の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}\sqrt{2}x &= 2r_A \\ \frac{\sqrt{3}x}{2} &= (r_A + r_C)\end{aligned}$$

これらの式から  $x$  を消去すると以下の式が得られる。

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0.225$$

しかし、イオン半径比則はあてにならないことが多い。特に、配位数の小さい結晶でその傾向が強い。「イオン半径比則は、大きい陽イオンが大きな配位数をとるという定性的な事実には理屈をつけたに過ぎない」と書いてある無機化学の教科書もある。

イオン半径比則に従わないことは、一般に陽イオン-陰イオン間のイオン結合への共有結合性の寄与によって説明される。共有結合性が高いと、陽イオンと陰イオンとの位置関係は電子軌道の方向によって束縛される。原子核周囲の電子の分布は空間的に一様でないから、1 個の陽イオンを考えたとき、陰イオンが来やすい場所（電子を共有しやすい場所）とそうでない場所ができ、その結果陽イオンと陰イオンの位置関係は方向性の束縛を受ける。このような結晶では、イオンをなるべく密に詰めたときに成立する結晶（イオン半径比則から予測される結晶）と比べて、イオンはまばらに充填されるのが普通である。

問 2 ~ 5 では、イオン半径比則に従わない結晶としてセン亜鉛鉱型（イオンの配位数は 4 で、上述の「配位数の小さい結晶」にあてはまる）の CdS を取り上げ、まず、そのような結晶の特徴を計算で裏付けることを求めた（問 2, 3）。次に、共有結合性の高いイオン結晶はどのようなイオンの組み合わせで得られるか、を考え、最後に共有結合性による方向性の束縛という考え方に到達してもらうことを期待した。

問 2 (1) セン亜鉛鉱型構造では、陽イオン数と陰イオン数は等しい。組成式当たりの陽イオンと陰イオンの比は 1 だからである。図 1(b) の単位格子を眺めると、陽イオンは他の格子と共有されていないので、単位格子中の陽イオン数は、図より 4 個と直読できる。したがって、陰イオン数も 4 個である。

(2) 問 1 の解説に描いた立方体の一辺の長さ  $x$  は、格子定数  $a$  の  $1/2$  である。したがって、陽イオンと陰イオンとの距離  $r_A + r_C$  は次のようになる。

$$r_A + r_C = \frac{\sqrt{3}}{2}x = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

問3 (ア) セン亜鉛鉱型 CdS では、一辺  $5.818 \text{ \AA}$  の立方体の単位格子中に、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{S}^{2-}$  とが4個ずつ存在する。よって単位格子の大きさは

$$(5.818 \times 10^{-8})^3 = 1.97 \times 10^{-22} \text{ (cm}^3\text{)}$$

単位格子の質量は

$$\frac{32.1 \times 4 + 112.4 \times 4}{6.02 \times 10^{23}} = 9.60 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

となり、これらより密度は次のようになる。

$$\frac{9.60 \times 10^{-22}}{1.97 \times 10^{-22}} = 4.87 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad [\text{途中の丸め方により } 4.88 \text{ (g/cm}^3\text{)}]$$

(イ) 図1(a)より、NaCl 型の単位格子の格子定数を  $a'$  とすると、

$$a' = 2(r_A + r_C)$$

となる。よって格子定数  $a'$  は次のように表される。

$$a' = 2(0.95 + 1.84) = 5.58 \text{ (\AA)}$$

(ウ) NaCl 型の単位格子は、セン亜鉛鉱型と同様、陽イオンと陰イオンを4個ずつ含む。よって、(イ) で求めた格子定数  $a'$  を使って(ア) の計算を行えばよい。単位格子の大きさは次のようになる。

$$(5.58 \times 10^{-8})^3 = 1.74 \times 10^{-22} \text{ (cm}^3\text{)}$$

よって密度は

$$\frac{9.60 \times 10^{-22}}{1.74 \times 10^{-22}} = 5.52 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad [\text{途中の丸め方により } 5.53 \text{ (g/cm}^3\text{)}]$$

となる。

問4 高校化学では、結合の極性を、結合原子間の電気陰性度の差から考える。これは、同種原子間の理想的な共有結合を基準として、どれだけイオン結合性の寄与が入ってくるかを考える立場である。これに対して、理想的なイオン結合を基準に、どれだけ共有結合性の効果が入っているか、という視点で考えることもできる。共有結合性の寄与を考える尺度が分極である。

ここで言う分極とは、陽イオンの作る電場が陰イオンの電子雲をゆがませる効果のことである。分極によって陽イオンが相手の陰イオンの電子雲を自分の方へ引き寄せれば、引き寄せられた電子は陽イオンと陰イオンとに共有されていることになる。つまり、イオン間の分極が大きいほど、共有結合性が増大する。どのような陽イオンが陰イオンを分極させやすく、どのような陰イオンが分極しやすいか、にはファヤンスの規則として知られる一般則がある。それが本問である。

ファヤンスの規則は、以下のようにまとめられる。

(1) サイズが小さく価数の大きい陽イオンは陰イオンを分極させる力が強い

電荷が狭い範囲に集中し、しかも電荷が大きい(価数が大きい)陽イオンほど、陽イオン単位表面積当たりの電荷密度が高い。そのため、陰イオンの電子雲を強くゆがませる。

(2) サイズが大きく価数の大きい陰イオンは分極しやすい

陰イオンの電子雲のゆがみやすさは、原子核の正電荷による引きつけの強さと関係がある。一般に、電子に働く原子核の正電荷は、より内側にある電子の負電荷により遮蔽され弱められる。そのため、電子が原子核から遠い位置にあって、原子核の電荷から強く遮蔽されているほど、原子核による引きつけは弱くなり、電子雲はゆがみやすくなる。

(3) 希ガス型の電子配置をもたない陽イオンは陰イオンを分極させる力が強い

遷移金属イオンの方が，典型金属イオンよりも陰イオンを分極させやすいということである。これは，d 軌道の電子の方が s 軌道や p 軌道の電子よりも原子核の正電荷を遮蔽する効果が小さいためである。そのため，d 軌道に電子をもつ陽イオンでは，原子核の正電荷がより強く陰イオンの電子雲に作用する。なお，s, p, d 軌道 (orbital) の概念や，電子軌道の種類と核電荷の遮蔽との関係 (スレーターの規則) を詳しく知りたい場合は，大学の無機化学の教科書を読んで欲しい。

問 5 については問 2~5 の全体説明参照のこと。

問 6~7 は，不定比化合物に関する問題である。18 世紀末にプールのスト (1754-1826, フランス) は，化合物中の成分の質量比は常に一定であるとする，定比例の法則を提唱した。ドルトン (1766-1844, イギリス) はこの法則を支持した。これに対してベルトレ (1748-1822, フランス) は，化合物中の成分の比はそれが得られた条件により変化するという，組成の連続的变化を主張し，プールのストとの間に論争が行われた。このときはプールのストに軍配が上がったが，年代が下ると，定比例の法則にしたがわない化合物が次々と発見されるに至った。このような化合物のことを不定比化合物と呼び，ベルトレの名を冠してベルトライド化合物とも言う。一方，定比例の法則にしたがう物質を，ドルトンの名を冠してドルトナイド化合物とも言う。

本問では，典型的で構造も単純な二種類の不定比化合物を取り上げた。問 6 は，密度から正確な組成を決定する問題である。理論密度と実際の密度とを比較する手法は，不定比化合物の組成決定法として古くから用いられている手法である。理論密度は，X 線回折分析などによって求めた格子定数と，完全結晶を仮定して求めた量論比とから計算する (本問と同じ求め方である)。密度を実験で正確に求める方法も，古くから確立されている。一方，問 7 は不定比性によってできる超構造を理解する問題である。不定比化合物の中には，一定の周期性をもって格子内に欠陥が存在するものがある。このような化合物は，定比組成の結晶よりも大きくかつ対称性の低い単位格子をもち，これを超構造あるいは超格子と呼ぶ。問題では予め Ti の欠損部位を与え，これをもとに組成を考えてもらったが，欠損部位を実験的に決定するのは簡単ではない。ただし，最近では電子顕微鏡の性能が向上し，欠損も直接観察できるようになっている。

問 6 Fe:O = 0.92:1 より，あり得る組成は  $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$  か  $\text{FeO}_{1.087}$  である。FeO は NaCl 型の結晶構造をしているので，単位格子中に含まれるイオンの数は組成式を 4 倍した数になる。

$\text{Fe}_{0.92}\text{O}$  ならば，単位格子の質量は

$$\frac{56.0 \times 0.92 \times 4 + 16.0 \times 4}{6.02 \times 10^{23}} = 4.486 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

単位格子の体積は

$$(4.285 \times 10^{-8})^3 = 7.868 \times 10^{-23} \text{ (cm}^3\text{)}$$

となる。よって密度は次の式で表される。

$$\frac{4.486 \times 10^{-22}}{7.868 \times 10^{-23}} = 5.702 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

一方  $\text{FeO}_{1.087}$  なら，単位格子の質量は

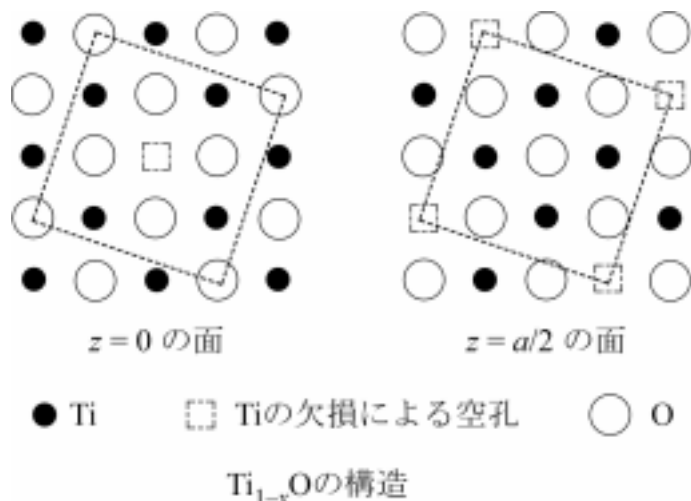
$$\frac{56.0 \times 4 + 16.0 \times 1.087 \times 4}{6.02 \times 10^{23}} = 4.877 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

となる。よって密度は次のようになる。

$$\frac{4.877 \times 10^{-22}}{7.868 \times 10^{-23}} = 6.199 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

この FeO の密度は  $5.69 \text{ g/cm}^3$  なので， $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$  と判断できる。

問7 与えられた構造に下図の囲み線を入れると、5個に1個の割合でTiが欠損していることが読みとれる。定比組成のTiOに対して1/5のTiが欠損しているので、組成式は $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ となる。



不定比化合物と言うと、特殊な物質のように思うかもしれないが、そうではない。むしろ、完全結晶（すべての原子が結晶格子中の正しい位置に存在する結晶）は0 Kでのみ存在する理想的なもので、実在結晶はすべて何らかの格子欠陥を含んでいると考えるべきである。したがって、実在する多くの化合物が、何らかの不定比性をもっている。しかし、それらを不定比化合物として扱う場合は余り多くない。欠陥の濃度が非常に低く、定比化合物として扱って構わない場合が多いからである。

結晶の不定比性は、無機化合物の機能発現にあたって重要な役割を果たす場合が多い。一つだけ例を挙げると、リチウム電池の正極材料として用いられている、コバルト酸リチウム $\text{LiCoO}_2$ がある。この物質は、正しくは $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )と書くべき不定比化合物で、電池の充放電に伴ってリチウムの割合 $x$ が変化する。リチウム電池は、携帯電話やパソコンのバッテリーなどとして用いられている。私たちの生活に欠かせない工業製品の動作を、不定比化合物が支えている。

なお、本問の作成と解説には、次の文献を引用または参照した。

- ・ W. E. Addison 著，垣花秀武，野村昭之助訳，構造無機化学入門，廣川書店，1967.
- ・ L. Smart, E. Moore 著，河本邦仁，平尾一之訳，入門固体化学，化学同人，1996.
- ・ 荻野 博，飛田博実，岡崎雅明著，基本無機化学，東京化学同人，2000.
- ・ D. F. Shriver, P. W. Atkins 著，玉虫伶太，佐藤 弦，垣花真人訳，シュライバー無機化学第3版，東京化学同人，2001.

# 4

<<解答例>>

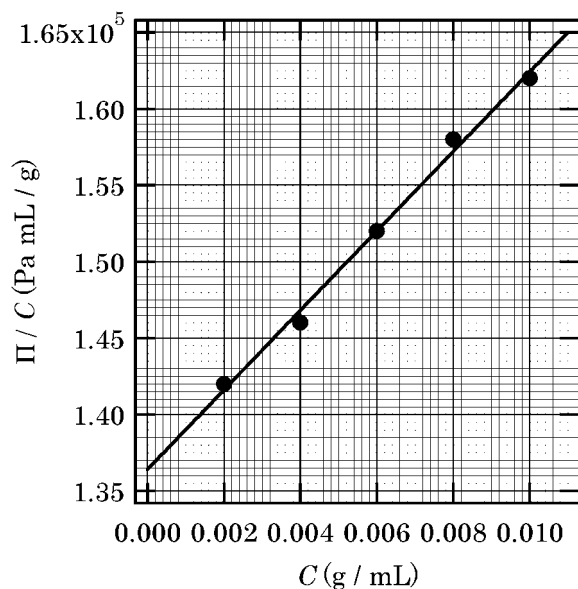
問1. 透析, 食品用脱水シート, 漬物, 細胞内保持された体液など

問2. 98h

問3.  $\frac{a}{Rb}$

問4. A:(イ) B:(ア) C:(ウ)

問5. (単位は J/g, N cm/g に換算しても可)



問6. 分子量:  $2.0 \times 10^4$

第二ビリアル係数:  $9.7 \times 10^{-4}$  mL mol/g<sup>2</sup> (単位は m<sup>3</sup> mol/g<sup>2</sup> に換算しても可)

問7.  $T \gg \Theta$ において第二ビリアル係数  $A_2$ は  $b/M^2$ となるため, 分子間引力に依存せず, 排除体積のみに依存している。分子量が同じでも, 棒状分子はその体積の割に他の分子がぶつかって近づけない排除体積が大きいため, 第二ビリアル係数が球状に比べて大きくなる。

<<解説>>

分子量の代表的な測定法である浸透圧について採り上げた。高校の化学では浸透圧についてファントホッフの法則が紹介されているのみである。しかし, 実在気体が理想気体の状態方程式にしたがわないのと同様に, 実在の溶液がファントホッフの法則にしたがわないことは多い。分子には有限の体積があるため, 近づきすぎれば排除体積効果と呼ばれる斥力が働く。また, 一般に溶質分子間にはファンデルワールス相互作用などの引力が働く。イオン性の溶質の場合にはクーロン斥力が働く。このような分子間の相互作用がファントホッフの法則からのずれを生む。そこ



で、このようなときに常套手段として用いられるビリアル展開の概念を導入して、問題を作成した。

**問 1.** 溶液中のある成分は透過させるが、他の成分は透過させない膜を半透膜といい、セロハン膜や動物の膀胱膜、生物の細胞膜などがこれにあたる。濃度が異なる二つの溶液の境界に半透膜をおくと、溶媒が半透膜を透過し、全体の濃度が均一になる方向、すなわち濃度が低いほうから高い方へ移動する。例えば、キュウリを塩につけて揉むと、キュウリから水が出て、次第にしぼんでくる。これは、細胞内部の水が細胞膜(半透膜)を透過し、食塩濃度の高い外側へと移動する浸透現象である。また、この半透膜には浸透圧に逆らうことで効果を得るという利用法もある。純水と海水を半透膜でしきると、濃度の違いから浸透圧が生じ、そのままでは溶媒である水が純水側から海水側に流れ込む。しかし、海水側に浸透圧以上の圧力を加えると、水が海水側から純水側へ移動し、海水から純粋な水を取り出すことができる。このように海水を淡水化する方法を逆浸透圧法という。

**問 2.** 管内の液面の高さ  $h$  (cm) と溶液の密度  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を大気圧下での水銀柱と比較すると、浸透圧  $\Pi$  は次式のように表される。

$$\begin{aligned}\Pi &= \frac{h\rho}{76.0 \times 13.6} \times 1.01 \times 10^5 \text{ (Pa)} \\ &= 98h\rho \text{ (Pa)}\end{aligned}$$

今回は高校化学でよく用いられることから、水銀柱の高さに換算する方法を用いて浸透圧を求めたが、重力加速度  $g$  を用いて計算することも可能である。

**問 3.** ファンツホッフの法則からのずれをいわば実在気体の状態方程式の浸透圧版を用いて補正し、さらにその展開を試みた。この濃度  $C$  に関するべき級数展開はビリアル展開と呼ばれている。

(5)式より

$$\begin{aligned}\Pi + \frac{a}{M^2} C^2 &= \frac{C}{M} RT \left/ \left( 1 - \frac{b}{M} C \right) \right. \\ &\cong \frac{C}{M} RT \left( 1 + \frac{b}{M} C \right)\end{aligned}$$

と近似される。よって

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{C}{M} + \frac{b}{M^2} \left( 1 - \frac{a}{RbT} \right) C^2$$

となる。これより

$$\Theta = \frac{a}{Rb}$$

が得られる。

実在気体の方程式と同様に、 $a$  はファンデルワールスなどの引力相互作用（イオン性の場

合には斥力)を表すパラメータ,  $b$  は排除体積効果を表すパラメータに相当する。この展開により, その後のデータの取り扱いが格段に容易になる。

**問4.** 縦軸の取り方に工夫があることに気付いたであろうか。いま, 浸透圧はビリアル展開をしたことで,

$$\frac{\Pi}{CRT} = \frac{1}{M} + A_2C$$

という関係がある。  $1/C$ を  $C$ に対してプロットすることで, ファントホッフの法則にしたがう理想溶液では  $A_2$ は0なため, 傾きのない直線になる。また, 排除体積による斥力が強い溶液では $\Theta$ が小さく,  $A_2$ すなわち傾きは正となり, 分子間引力の効果が高い溶液では $\Theta$ が大きくなり, 傾きは負となる。

**問5.** 問4に示した浸透圧の濃度依存性のグラフを実際に作成してもらった。グラフの傾きが正であるため, この溶液は排除体積による斥力効果が高い溶液といえることができる。グラフを作成するときは縦軸, 横軸にどのような量をとったのかを確実に記すことを忘れないでほしい。また, 何か有意な特徴を示したい場合には, その依存性を示唆する直線または曲線を引くべきである。

**問6.** 問5のプロットをすることにより, その  $y$ 軸切片  $1.36 \times 10^5 \text{ Pa mL/g}$  から分子量を, 傾き  $2.60 \times 10^6 \text{ Pa mL}^2/\text{g}^2$  から第二ビリアル定数を求めることができる。最近では, パソコンの普及により, データの回帰分析を容易に行うことができるようになったが, グラフを上手に書けば, カーブフィッティングをしなくても, 容易にこの程度のパラメータを算出できる。

**問7.** 高分子などでは同じ分子量でも種類によって形態が大きく異なる。棒状分子では分子が回転できることを考慮すると, 他の分子がぶつかって近づけない排除体積がとても大きい。棒状などの異方的な形態をとりやすい高分子としては, 二重らせんの影響で比較的伸びた構造をもつDNAや, 電子共役の影響で硬い主鎖をもつ導電性高分子, 無塩系の高分子電解質などが挙げられる。また, 温度, 溶媒によっても高分子はその形態を大きく変化させることがある。

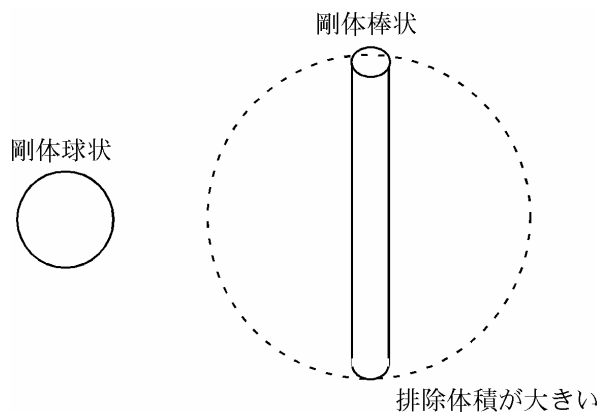


図1 剛体球状分子と剛体棒状分子の排除体積

ファントホッフはオランダの化学者であり、ファントホッフの法則を始めとして有機化学や反応速度論などの分野で大きな功績をあげたことで知られる。その成果により 1901 年に第一回のノーベル化学賞を受賞した。その後、彼により切り開かれた浸透圧測定は重要な分子量測定法となった。しかし、浸透圧測定は比較的感度の低い測定法であり、溶質の濃度がある程度高い必要がある。高濃度の溶液は、排除体積、分子間引力の影響が強く現れる上に、溶質が高分子の系ではからみ合い効果による浸透圧異常がみられるため、その適用範囲は広くない。現在では、さまざまな分子量測定法が用いられている。主な分子量測定法を以下に挙げておく。それぞれの測定法には得意とする分子量範囲があるため、対象とする系に応じた測定法を選択することが大切である。

表 1 様々な分子量測定法

測定法	分子量範囲	測定法	分子量範囲
凝固点降下	$< 2 \times 10^4$	沈降平衡法	300 ~ $10^6$
沸点上昇	$< 2 \times 10^4$	LS-GPC 法	$5 \times 10^4 \sim 10^7$
浸透圧	$10^4 \sim 5 \times 10^5$	GPC 法	$10^3 \sim 10^6$
光散乱	$5 \times 10^4 \sim 10^7$	固有粘度	広範囲
X 線小角散乱	$10^3 \sim 10^7$	末端定量法	$< \sim 10^4$