

全国高校化学グランプリ 2007

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 D (は順不同)
G A K H N

問2 ア . 18 イ . 24 ウ . 3

問3 7.06×10^4 Pa

問4 (a) ア (b) 1.1×10^6 Pa cm³

問5 1.04×10^5 Pa

計算式 : $S (\text{m}^2) \times 0.778 (\text{m}) \times 13.6 \times 10^3 (\text{kg m}^{-3}) \times 9.81 (\text{m s}^{-2}) / S (\text{m}^2) = 1.04 \times 10^5 (\text{Pa})$
(ただし, $S (\text{m}^2)$ は水銀柱の断面積)

問6 2.96×10^5 Pa

問7 1) ア 2) イ 3) イ

問8 $v = (2gh)^{1/2}$

<< 解説 >>

わたしたちは空気という気体の中で生活しているが、ふつう、その存在を意識することは少ない。特に、空気の圧力、すなわち気圧は気象に大きな影響を与えるし、飛行機が空中に浮いて飛ぶのも気体の圧力に関する「ベルヌーイの定理」（問7参照）で説明ができる。気体は液体や固体（これらをあわせて凝縮相とよぶ）とは異なる面白い性質を有する。ここでは、空気をはじめとする気体の性質をいろいろな角度から考えてもらった。

問1 地球の大気は、地球の誕生からさまざまな変遷を受けてきた。生命が誕生した頃の地球大気は、二酸化炭素や窒素を主とするものであったと考えられている。その後、海洋中で誕生した光合成をする生物により二酸化炭素と水から酸素と有機物が作られるようになった。やがて酸素は海水中から大気中に放出されて、現在のような窒素と酸素を主成分とするような大気となった。酸素(O_2)に紫外線が当たると酸素の同素体であるオゾン(O_3)が生成し、これが成層圏（高度 11 ~ 50 km）にオゾン層を作った。オゾン層は1気圧に換算するとわずか数 mm の薄いものであるが、これが紫外線のうちの短波長成分（生体分子を破壊する性質がある）を吸収するため、生物は地上に進出することができた。

もし大気がなければ、地球の表面温度は0℃以下となっていたはずである。しかし、大気中の二酸化炭素のもつ「温室効果」により、地球の平均気温は0℃以上となり、液体の海が存在できるようになった。その後、大気中の二酸化炭素濃度は時代とともに変動し、地球の気温もそれと連動して変動してきたことが、南極の氷に閉じこめられた過去の空気の分析などからわかっている。地球の気温は太陽光により地球に与えられるエネルギーと、地球から宇宙に向けて発せられる赤外線エネルギーのつり合いによって、ほぼ一定に保たれている。温室効果ガスとは、地球から発せられる赤外線を吸収し、宇宙に逃がさない働きをする気体で、二酸化炭素以外には、メタン(CH_4)、一酸化二窒素(N_2O)、フロンガス（正式な名称はクロロフルオロカーボン）、オゾン、水蒸気などが挙げられる。温室効果ガスの濃度が增大すると地表からの赤外線をより多く吸収して地球外に逃がさなくするため、地球の平均気温が上昇する。メタンは、天然ガスの漏出などの自然的要因のほか、水田や家畜の飼育、廃棄物埋め立て地などの人間活動の影響で増加していると考えられている。また、フロンは天然には存在しない物質であるが、安定で人間に無害であると考えられてエアコンやスプレーなどに多用されてきた。その1分子当たりの温室効果は二酸化炭素やメタンよりもはるかに大きい。

フロンはフッ素と塩素を含む炭化水素類の総称であり、フレオン 11 (CF_3Cl)など多くの種類がある。フロンは確かに安定であり、対流圏（地表から高度 11 km くらいまでの大気圏）では分解されない。しかし、成層圏まで上ると、太陽からの強い紫外線のため、フロンは分解を受け、塩素ラジカル ($Cl\cdot$) を発生する。この塩素ラジカルがオゾンを次々に分解してしまう（全国高校グランプリ 2006 の第1問参照）。

大気に関連する地球環境問題としては、温暖化、オゾン層の破壊に加えて酸性雨の問題がある。通常の雨水は、大気中の二酸化炭素が溶けて炭酸(H_2CO_3)となるためにわずかに酸性（pH 約 5.6）となる。しかし、石炭の燃焼などで生じる硫黄酸化物(SO_x)や、自動車排気ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)が空気中の酸素や水と反応して生じる硫酸、硝酸が雨水に溶けると pH が低い、より酸性度の強い雨水となる。これが酸性雨であり、森林の樹木を枯らしたり、

湖沼の魚に悪影響を与えたりしている。

工場や自動車から排出される窒素酸化物や炭化水素などに太陽からの紫外線が当たり、光化学反応が起きて生じる酸素を含む物質（オゾンやアルデヒドなど）の総称が「光化学オキシダント」である。オキシダントとはもともと酸化剤のことだが、ホルムアルデヒドのような還元剤も便宜上、光化学オキシダントに含まれる。これらが都市大気中で滞留してスモッグとなったものを光化学スモッグといい、人間や樹木の健康に悪影響を与える。日本では1970年代から東京などの大都市の公害として問題となったが、自動車の排気ガス規制などの効果により改善された。しかし、近年、アジア大陸から風により運ばれてくる汚染物質により、光化学スモッグが生じ、政治問題となりつつある。

問2 この問題では、同じ物質の気体状態と液体状態での密度の違いを、大まかに理解してもらうことをねらいとしている。

(ア) 水(H_2O)1 molの質量は、約18.0 gである。水の密度は、温度によって若干変化するものの、室温付近ではほぼ 1 g cm^{-3} であるので、その体積は、約 $18 \text{ cm}^3 (= 18 \text{ mL})$ である。

(イ) 標準状態(273 K, 1 atm)において、気体1 molの体積は、22.4 Lである。また、圧力一定のもとで、気体の体積 V は絶対温度 T に比例する(シャルルの法則)。状態1, 状態2における体積をそれぞれ V_1, V_2 , 状態1, 状態2における絶対温度をそれぞれ T_1, T_2 とすると、以下の関係式が成り立つ。

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

20 (= 293 K) における体積を V_2 とすると、

$$22.4/273 = V_2/293$$

よって、 $V_2 = 24.0 \text{ (L)}$ となる。

(ウ)(ア),(イ)より、水1 molの場合、液体状態で18 mL、気体状態で24 Lであるので、液体状態での密度の方が 10^3 程度大きいことになる。

問3 シリンダー内の空気の圧力(P_{200})は、大気圧から、鉤(100 g)とおもり(200 g)にかかる重力による圧力を差し引いたものである。したがって、

$$P_{200} = 1.00 \times 10^5 \cdot (0.10 + 0.20) \times 9.81 / (1.00 \times 10^{-4}) = 7.06 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

問4 400 gのおもりを吊した時のシリンダー内の空気の圧力(P_{400})も同様にして求められる。

$$P_{400} = 1.00 \times 10^5 \cdot (0.10 + 0.40) \times 9.81 / (1.00 \times 10^{-4}) = 5.10 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

200 gのおもりを吊した時のシリンダー内の空気の体積(V_{200})と圧力(P_{200})の積を求めると、

$$V_{200} \times P_{200} = (1.50 \times 10^1) \times (7.06 \times 10^4) = 1.06 \times 10^6 \text{ (Pa cm}^3\text{)}$$

また、400 gのおもりを吊した時のシリンダー内の空気の体積(V_{400})と圧力(P_{400})の積を求めると、

$$V_{400} \times P_{400} = (2.08 \times 10^1) \times (5.10 \times 10^4) = 1.06 \times 10^6 \text{ (Pa cm}^3\text{)}$$

となり、 $V_{200} \times P_{200}$ と $V_{400} \times P_{400}$ が、等しいことがわかる。

すなわち 温度一定のもとでは、気体の体積 V と圧力 P の積は一定となる(ボイルの法則)。

ボイルの法則とシャルルの法則を組み合わせることにより、以下の関係式が得られる（ボイル・シャルルの法則）。

$$V_1 P_1 / T_1 = V_2 P_2 / T_2$$

問5 圧力とは本来単位断面積にかかる力の大きさとして示されるものなので、単位はMKS単位系であれば N m^{-2} になるはずである。これはPa（パスカル）という圧力の単位で、MKS系での計算であれば単位換算などが一切必要ないので近年共通使用が推奨されている。水銀柱や水柱の高さは時々刻々の大気圧の測定などには適しているが、密度は温度にいくらか依存し、また柱の上の部分の蒸気圧も温度に依存するので、結局圧力の単位として使用するにはある条件での密度の値を代表値として固定しておかねばならず、単位としては不自然さと曖昧さが残る。そこでここでは本来あるべき圧力の単位への慣用単位の変換を考えてみよう。

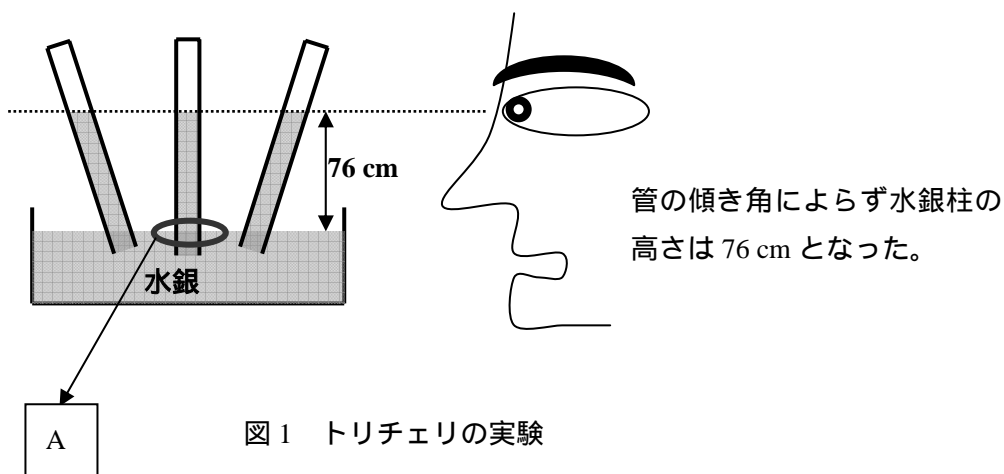


図1 トリチェリの実験

図1の位置Aでの圧力のつり合いを考える。この部分を図式的に表すと図2のようになるだろう。ここで断面積は $S(\text{m}^2)$ としている。

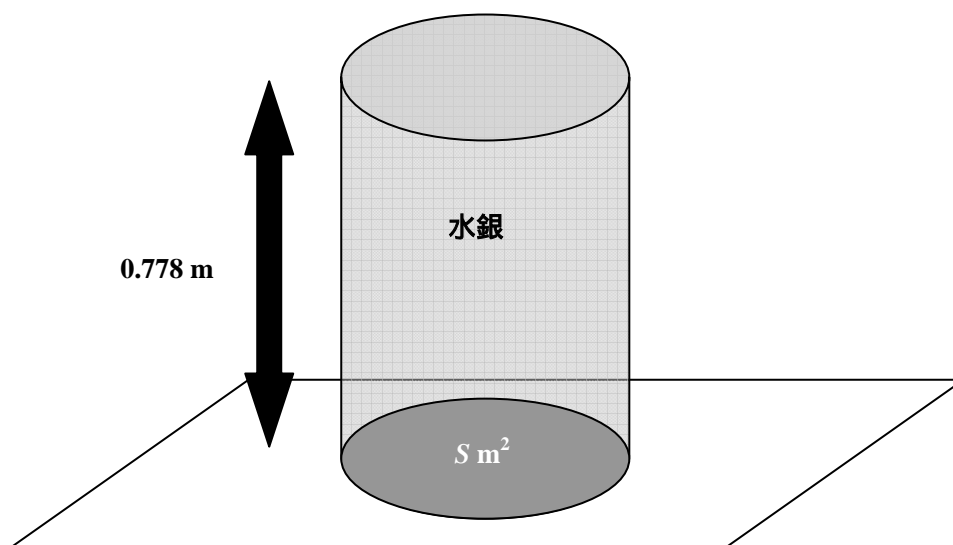


図2 水銀柱の概念図

図 2 で、灰色楕円で示した水銀柱の底面にかかる力はこの水銀柱にかかる重力に等しく、次のようになる。

$$\begin{aligned} & (\text{水銀柱の断面積}) \times (\text{水銀柱の高さ}) \times (\text{水銀の密度}) \times (\text{重力加速度}) \\ & = S(\text{m}^2) \times 0.778(\text{m}) \times 13.6 \times 10^3(\text{kg m}^{-3}) \times 9.81(\text{m s}^{-2}) \\ & \quad 1.04 \times 10^5 S(\text{N}) \end{aligned}$$

上記の力が $S(\text{m}^2)$ の底面にかかってつり合っており、これが同じく $S(\text{m}^2)$ の面積に垂直にかかる大気圧による力に等しいので、Pa で表された大気圧は $1.04 \times 10^5 \text{ Pa}$ と求まる。

ちなみに、細かい数字は記憶する必要は全然ないが、大雑把には一気圧は 10 万 Pa (= 千 hPa = 百 kPa = 十分の一 MPa) であることは覚えておこう。

問 6 まず、この問題では単位が、水の密度を除いて、すべて MKS 系に統一されているので単位変換係数はほとんど必要ないことに気付いておこう。これが共通単位系を使用する最大のメリットである。図 3 の導水管と地下水位が当たるところの力のバランスを上問と全く同様に考えればよい。

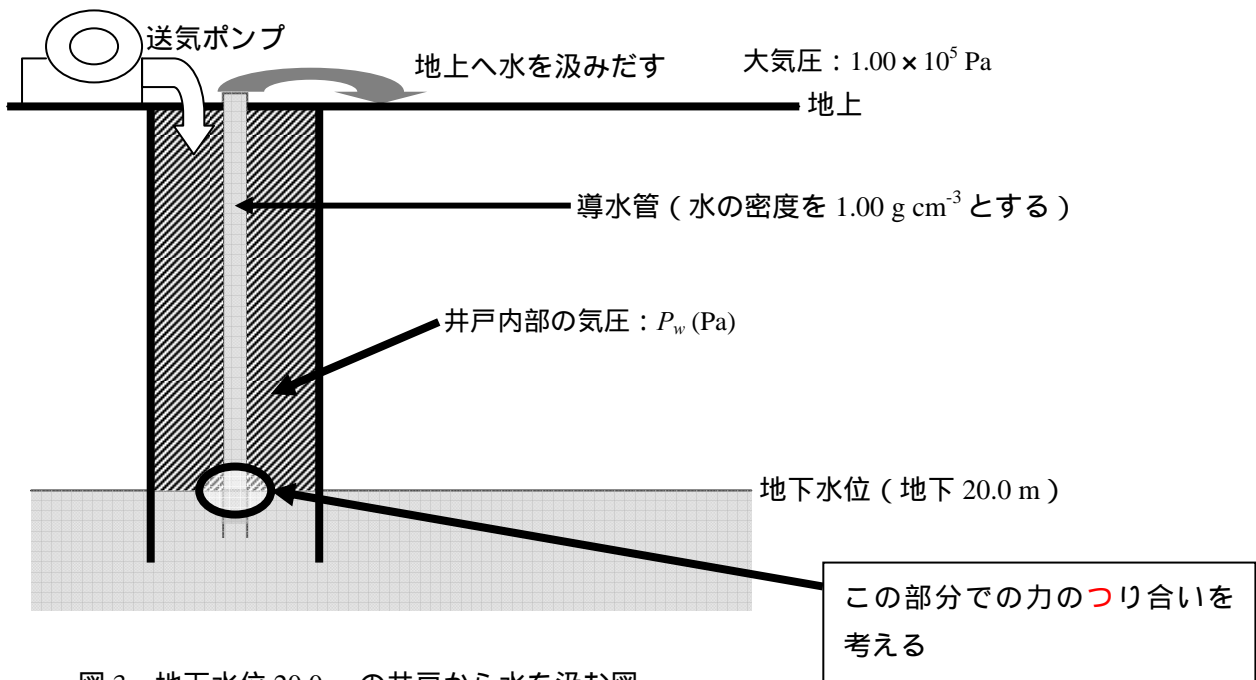


図 3 地下水位 20.0 m の井戸から水を汲む図

上問と同様に、仮に導水管の断面積が 1 m^2 であるとして考えてみよう。

$$\begin{aligned} & (\text{導水管中の水柱が水面を押し力}) \\ & = (\text{水柱の断面積}) \times (\text{水柱の高さ}) \times (\text{水の密度}) \times (\text{重力加速度}) \\ & \quad + (\text{井戸外の大気が導水管中の水柱を押し付ける力}) \\ & = 1(\text{m}^2) \times 20.0(\text{m}) \times 1.00 \times 10^3(\text{kg m}^{-3}) \times 9.81(\text{m s}^{-2}) + 1.00 \times 10^5(\text{Pa}) \times 1(\text{m}^2) \end{aligned}$$

$$2.96 \times 10^5 \text{ (N)}$$

よって、井戸内部の気圧 P_w は最低でも $2.96 \times 10^5 \text{ Pa}$ ないと水は地上まで上がってこない。

実際は導水管内を水が上方へ移動して地上よりも高く上がる必要があり、また、水には粘性もあるので、送気圧は上記の値よりも大きい必要がある。これがどの程度必要かは各々の場合の必要スペック（要求設計条件・仕様）に応じて決められる。またこれを計算する理論についても近い将来大学で学ぶ機会があるだろう。

また、地中深くの原油を採掘するときも原理的には図 3 と同じことを行う。ただしこの場合は空気の代わりに水を油井（ゆせい）へ高圧で圧入し、導油管へ入り込んだ原油を地上へ押し出す。（名称の由来はここでは割愛するが、これを原油の二次回収と呼ぶ。もちろん一次回収も存在する。）

問 7 まず、ベルヌーイの定理の意味を説明する。例えば図 4 のような部分によって断面積が異なるような水平な管中に定常的に密度が一定 (ρ) の流体を流した場合を想定する。

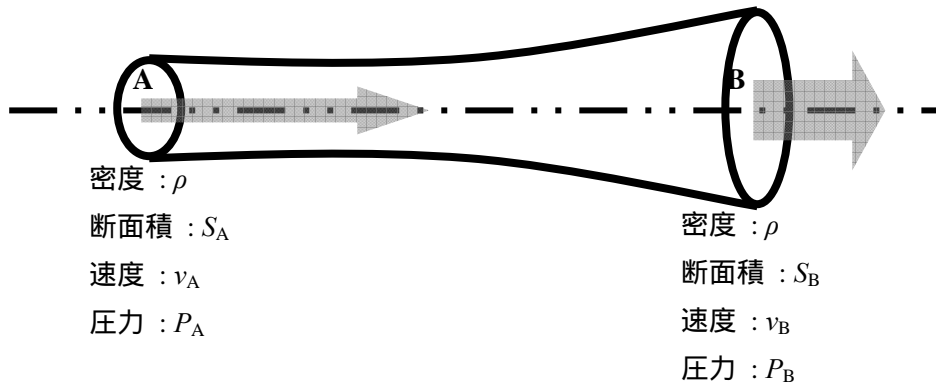


図 4 水平な流管内の定常流れ

A 地点、B 地点での諸状態量はそれぞれ図中に示した。まず、A 地点からこの区間へ単位時間

間に流入する流体の運動エネルギーは $\frac{1}{2}(\rho S_A v_A) v_A^2$ である。また A 地点の断面が区間内の流体

へ単位時間にする仕事は $P_A S_A v_A$ である。次に B 地点から区間外へ流出する運動エネルギー

は $\frac{1}{2}(\rho S_B v_B) v_B^2$ 、B 地点の断面が区間外の流体へ単位時間にする仕事は $P_B S_B v_B$ である。

このように書ける理由は各人で考えてみよう。いま、定常的な流れを考えているので、上記のように計上した「流入するエネルギー」と「流出するエネルギー」はつり合わなくてはならない。（ちょうど、ある日の朝に千円受け取り、夕方に千円使うと差し引き 0 円で財布内の金額は変わらないのと同じである。）よって、

$$\frac{1}{2}(\rho S_A v_A) v_A^2 + P_A S_A v_A = \frac{1}{2}(\rho S_B v_B) v_B^2 + P_B S_B v_B \quad \text{式(1)}$$

これをエネルギー収支式という。また、もうひとつ重要なつり合い式を考えることができる。A 地点から単位時間に区間内へ流入する流体の質量は $\rho S_A v_A$ である。また、B 地点から単位時間に区間外へ流出する流体の質量は $\rho S_B v_B$ である。上と全く同様に、定常的な流れの場合、これら両者は互いに等しいはずである。

$$\rho S_A v_A = \rho S_B v_B \quad \text{式(2)}$$

これを質量収支式という。上式の両辺を定数 ρ で除すると、

$$S_A v_A = S_B v_B \quad \text{式(3)}$$

式(1)と式(3)を組み合わせると、

$$\frac{1}{2} \rho v_A^2 + P_A = \frac{1}{2} \rho v_B^2 + P_B \quad \text{式(4)}$$

となり、ベルヌーイの定理の式が得られる。

本設問では設問で示した図 4 のように吹き込んだ空気が本来直進するところを置かれた本（障碍物）に遮られ、それらの間隙を通過していかなくてはならないような状況を想定している。この様子を下記の図 5（設問中の図 5 とほとんど同じ図）は示している。すなわち、二冊の本の間は「隘路（あいろ）」になっている。

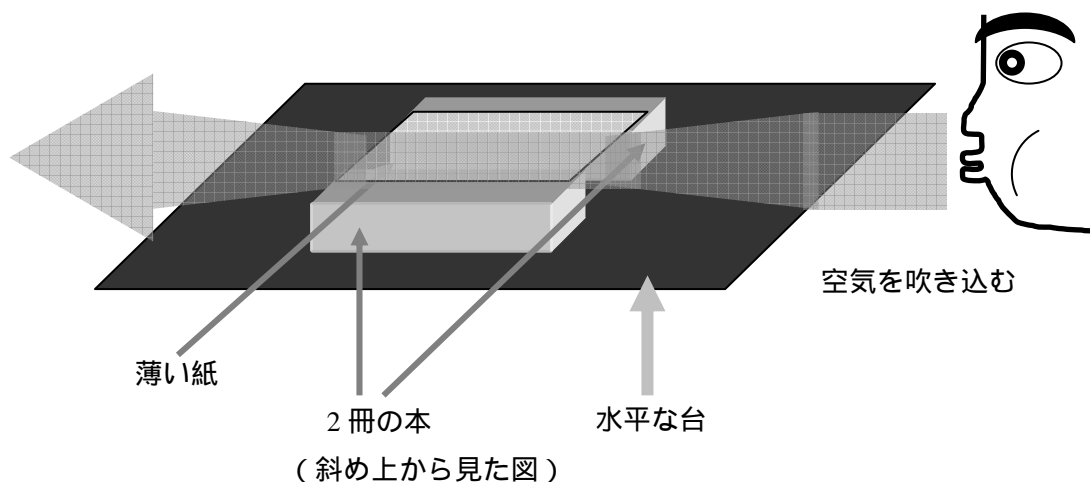


図 5 本（障碍物）の間が隘路になる様子（流量の収支から、結果的に隘路部分の空気が相対的に速く通過する）

あとは設問に与えられた文章にしたがって順次正しい選択肢を選べばよい。隘路部分では流速は大きくならざるを得ないので、式(4)に示すように、それに応じた分だけ隘路内の圧力が低下する。結果、二冊の本の上に置かれた薄い紙は下方へ凹み、それにより生じるその薄

い紙の上向きの弾性回復力とそれをはさむ隘路内外の圧力がつり合って薄い紙は凹んだ状態で静止する（図6）。よって、解答は、1) ア、2) イ、3) イ、となる。

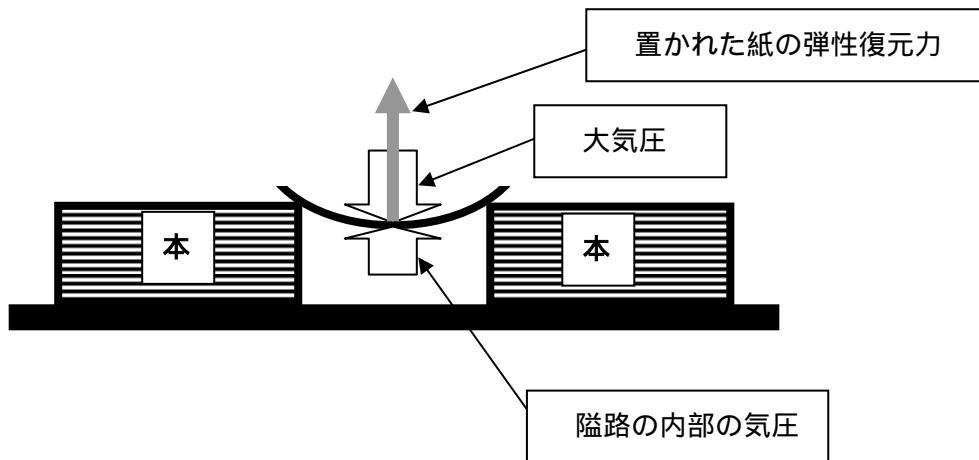


図6 空気の吹き込まれた方向から見た図。下向きの大気圧と、上向きの隘路内の圧力と置かれた紙の弾性回復力がつり合い（ $= +$ ），紙は凹んだ状態で静止する。

問8 位置エネルギーも含めたベルヌーイの式を考える。下記の図7のような高低差のある流路を考える

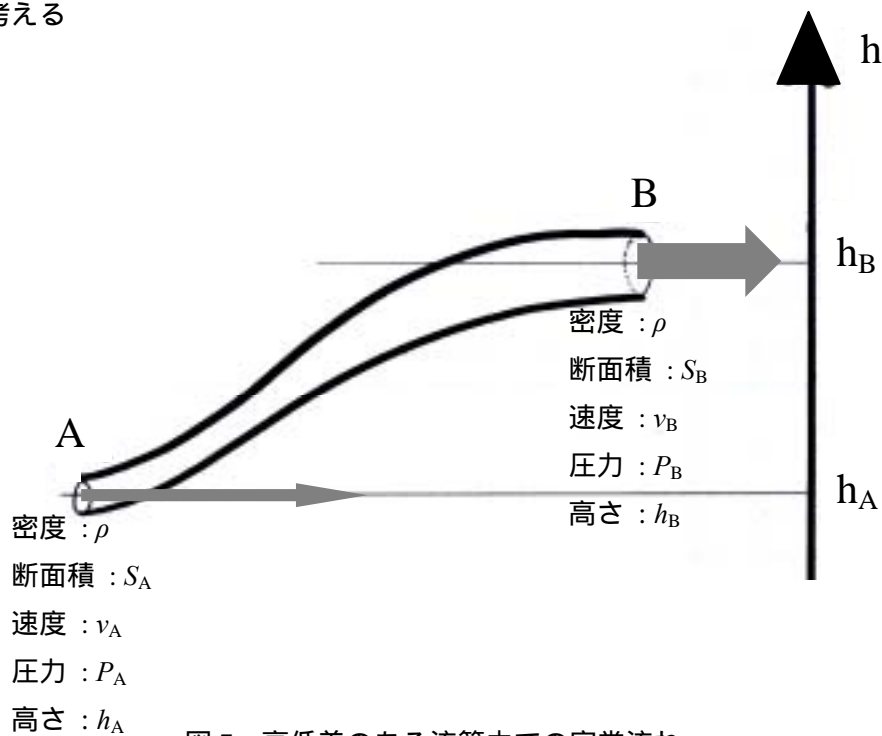


図7 高低差のある流管内での定常流れ

この場合も図4の時と同様に、エネルギー収支と質量収支の式を立てる。以下、 g を重力加速度とする。まず、A地点からこの区間へ単位時間に流入する流体の力学的エネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）は $\frac{1}{2}(\rho S_A v_A) v_A^2 + (\rho S_A v_A) h_A g$ である。またA地点の

断面が区間内の流体へ単位時間にする仕事は $P_A S_A v_A$ である。次に B 地点から区間外へ流出する流体の力学的エネルギーは $\frac{1}{2}(\rho S_B v_B)v_B^2 + (\rho S_B v_B)h_B g$, B 地点の断面が区間外の流体へ単位時間にする仕事は $P_B S_B v_B$ である。図 4 の時と同様に , このように書ける理由は各人で考えてみよう。いま , 定常的な流れを考えているので , 上記のように計上した「流入するエネルギー」と「流出するエネルギー」はつり合わなくてはならない。よって ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\rho S_A v_A)v_A^2 + (\rho S_A v_A)h_A g + P_A S_A v_A \\ = \frac{1}{2}(\rho S_B v_B)v_B^2 + (\rho S_B v_B)h_B g + P_B S_B v_B \end{aligned} \quad \text{式(5)}$$

質量収支は高低差が無い場合と同様に課さねばならない条件なので , 式(5)と式(3)を組み合わせ , 上式の両辺を $S_A v_A$ もしくは $S_B v_B$ で除すると ,

$$\frac{1}{2}\rho v_A^2 + \rho h_A g + P_A = \frac{1}{2}\rho v_B^2 + \rho h_B g + P_B \quad \text{式(6)}$$

となる。問題文中の式(2)はこれである。

あとは式(6)に問 8 における諸条件を課して方程式を立て , v に関してこれを解けばよい。なお , 本問でも単位は MKS 系に統一されているので , 換算係数は考慮する必要はない。例えば吐出管中心線の高さを 0 として上向きに座標をとる。各量を図 8 に示すように決めて式(6)をそのまま書き下すと式(7)になる。ただし , 水の密度は定数 ρ とする。

$$\frac{1}{2}\rho v_s^2 + \rho h g + P_1 = \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho(0)g + P_2 \quad \text{式(7)}$$

仮定 に与えられているように , v_s を 0 で近似し , $P_1 = P_2$ とする。これを v について解けば , $v = (2gh)^{1/2}$ を得る。

これは本問の解法上必要な範囲ではないが , 仮定 の $P_1 = P_2$ の近似は , かなり強い付帯条件付きの近似である。特に吐出管出口部の圧力がどう決まるかはかなり難しい問題である。というのは , 吐出管根元部の容器内部の水は吐出管が非常に細ければほぼ静止しているので , その部分の圧力は実際は静水圧 $P_1 + \rho h g$ に近いはずである。しかし吐出管出口部は大気に向かって開放されているので , 大気圧 P_1 にほぼ等しいであろう。つまり , この短い吐出管を通る間に $\rho h g$ だけの圧力低下(圧力損失・圧損)が生じるはずで , これは通常の粘性粒体の粘性抵抗分に相当するはずである。この粘性抵抗は通常は吐出管の長さに比例する。こうなると吹き出る水の速さは水の粘性率にも反比例し , 影響を受けることになる。ところがベルヌ

ーイの定理は全く粘性を考えていないので、これに真正直に従えば、もしも出口から遡るかたちで圧力を測っても圧力損失は無いはずなのである。つまり容器水面から吐出管根元へ圧力を測っていけば次第に深くなっていくので常識通り圧力は上がって最終的には $P_1 + \rho h g$ になるはずなのに、吐出管の出口から吐出管の根元へ向かって遡って圧力を測れば P_1 のままのはずなのだ。この矛盾は、ここでは水が全く粘性を持たない究極の「サラサラ」流体であると考えて式(7)まで到ったからなのであるが、実際は水には大いに粘性がある。そうでなければ長いホースの中を水道水を送るのが難儀だったり、ひいては体をスマートにくねらせて魚が水中を泳ぐことなどということもありえない。(水や空気を含むあらゆる流体の中で動く物体が、その周囲の流体から受ける力には大まかに分けて二種類ある。ひとつは流体中の各部の圧力の差異によって引き起こされる。これは例えば水鉄砲に水を入れて思い切りピストンを押した状態で出口の穴は栓で塞いでおき、ある瞬間に栓がはずれて水が動き出そうとした瞬間に水鉄砲内の水にかかる力である。もうひとつは流体中の各部での流体の速度の差異によって引き起こされるもので、例えば、水の中で薄い板をその厚み方向とは直角の方向に動かしたときに板が水から受ける力である。それぞれ前者を静水圧勾配、後者を剪(せん)断応力と呼ぶ。もし水が粘性の全くない究極のサラサラ流体だとすると、後者の力が全く働かないのである。だから魚が優雅に体をくねらせて体外郭近辺の水に速度を生じさせ、その生じた速度とそのさらに外側の水との間に速度差が生じることによりすいすいとスマートに泳ぐという技は許されず、水を蹴って圧力差で泳ぐという水鉄砲方式のカエル泳ぎを強いられることになる。ヒトの世界でいうと、競泳で平泳ぎは残るだろうが、クロールは誰もやりたがらなくなるだろう。また、このようなモノの「流れ」を考える分野を流体力学と呼び、これは化学分野をはじめあらゆる自然科学分野・工学分野にあらわれる基礎科学の一分野である。)ここで皆さんにぜひ考えて欲しいのだが、この問題で使った近似 ($P_1 = P_2$) が一応は許される条件は何だろうか。時間をかけてこの論理的推論を必要とする問題を考えてみて欲しい。

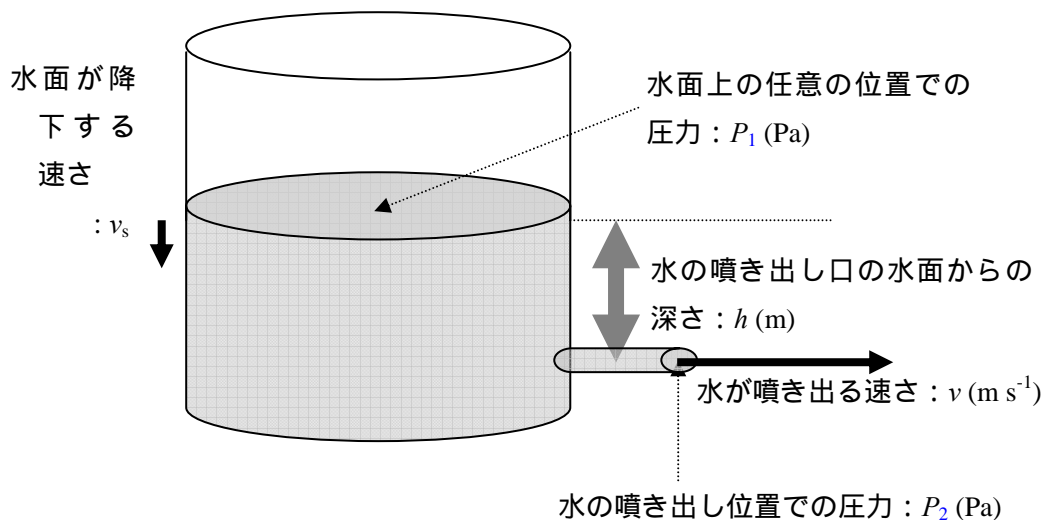
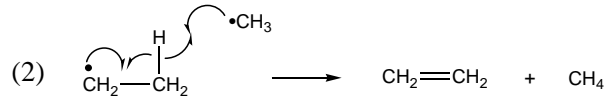
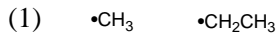


図8 液体を入れた容器の側面下部に細い吐出管をつけて水を噴き出させる実験

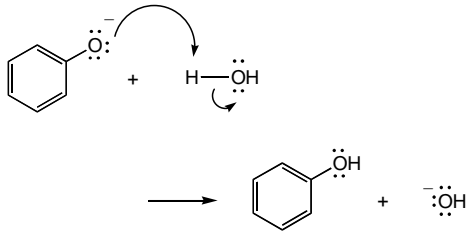
2

<< 解答例 >>

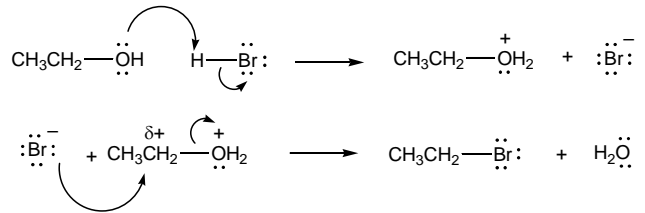
問 1



問 2

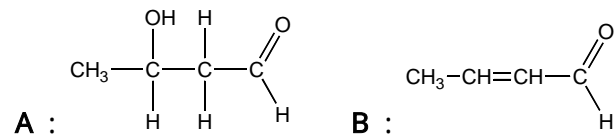


問 3



問 4 電気陰性度の大きい元素が結合することによって負電荷を有するエノラートアニオンが安定化される。

問 5

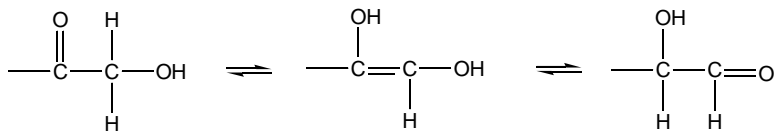


問 6

(1)

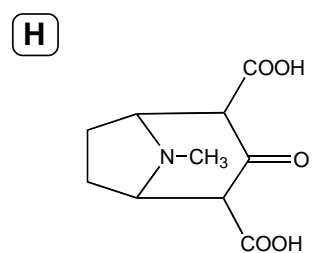
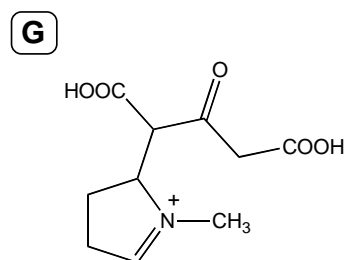
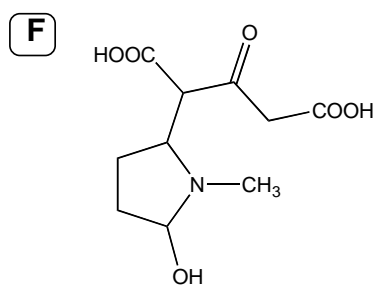
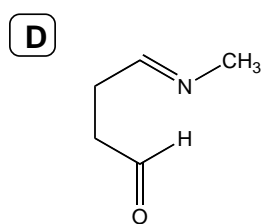
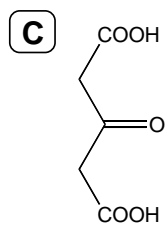
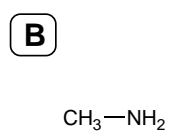
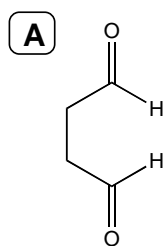


(2)



上記のようなケト・エノール平衡により還元性を有するアルデヒド基が生成するため

問7



<< 解説 >>

問 1 (1)プロパンの炭素-炭素結合は2個あるが、どちらが開裂してもメチルラジカルとエチルラジカルが生成する。

(2)メタンとエチレンが生成するには、メチルラジカルによってエチルラジカルから水素が引き抜かれればよい。このときエチレンの二重結合が生成するには、エチルラジカルのラジカルとなっていない炭素に結合した水素が引き抜かれる必要がある。したがってエチルラジカルの CH_3 -部分の1個の C-H 結合が開裂してラジカルを生じ、分子内で2個のラジカルが結合をつくることによってエチレンが生成する。一方、水素ラジカルはメチルラジカルと反応してメタンとなる。

一般に原子間に共有結合が生成する際には熱が発生する。これは共有結合を形成した方が、系が安定になることを意味している。したがって、結合を切断するためには、生成時に放出された熱に相当するエネルギーが必要となる。結合が電子的に均等に開裂する場合、問題文中にも書いたように、共有結合電子対を形成していた2個の電子が1個ずつ各原子に移りラジカルを与える。この時に必要となるエネルギーを結合解離エネルギー（高校の教科書では結合エネルギーと書いてある）と言い、結合の強さを表している。表1に、いくつかの結合解離エネルギーを示す。

表1 結合解離エネルギー

共有結合	結合解離エネルギー (kJ mol^{-1})	共有結合	結合解離エネルギー (kJ mol^{-1})
H—H	436	H— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	423
Cl—Cl	243	H— $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	413
H— CH_3	438	H_3C — CH_2CH_3	373

表1からわかるように、塩素分子の Cl-Cl 結合は、メタン分子の C-H 結合より、結合解離エネルギーがはるかに小さい。したがって問題文にあるように、塩素とメタンの混合気体に弱い光をあてると、まず塩素分子の Cl-Cl 結合が開裂し塩素ラジカルが生じると考えられる。このように、分子から最初にラジカルが生じる反応のことを開始反応と呼ぶ。ラジカルは非常に高い反応性を持ち、他の化学種と反応する。例えば、塩素ラジカルはメタンと反応して、塩酸とメチルラジカルを与える。この反応では、塩素ラジカルは消滅するが、メチルラジカルが新しいラジカル種として生成する。したがって、このような反応を伝搬反応と呼ぶ。一方、塩素ラジカルとメチルラジカルが反応するとクロロメタンが生成してラジカル種は消滅する。このような反応が停止反応である。一般にラジカル種は、反応の途中で低濃度で生成し、中間体としては存在するが、すぐに系中で反応して消滅する。

ラジカル反応は、アルカンの燃焼や、ポリマーの生成反応など、よく知られた反応様式であり、食物を腐敗させる脂肪の酸化などもラジカル反応によるものである。ラジカルは一般的に反応性

が高すぎて望まない副反応を引き起こしやすいという欠点もある。しかしながら最近では、このような欠点を克服したラジカル反応も開発されるようになってきている。

問 2 フェノキシドイオンは酸素原子上に負電荷を有している。一方、水分子では、水素より酸素の方が、電気陰性度が大きく、水素と酸素の間の結合を形成している非共有電子対は酸素原子の方に偏っているため、水素原子は正に荷電している。したがって、フェノキシドイオンの酸素原子が水分子の水素原子と反応し、水分子の水素・酸素結合が開裂し、フェノールと水酸化物イオンが生成する。

問 3 臭化水素は酸として働き、硫酸と同様にアルキルオキシニウムイオンが生成する。このとき臭化水素の水素・臭素結合が開裂し、臭化物イオンが生成する。負電荷をもった臭化物イオンは求核性が高く、アルキルオキシニウムイオンの正に荷電した炭素原子と結合すると同時に、炭素-酸素結合が開裂して、プロモエタンと水が生成する。

エタノールを濃硫酸で処理したときと、臭化水素で処理したときに、どちらもアルキルオキシニウムイオンが中間体で生成するのに、生成物が異なるのはなぜだろうか？アルキルオキシニウムイオンの反応する炭素は電子が不足しているため、より電子豊富な部分と反応する。臭化物イオン Br^- は負の電荷をもっていることから解るように電子豊富である。一方、エタノールの酸素原子も非共有結合電子対をもっているため、電子が不足している部分との反応性（求核性）を示すが、その反応性は負の電荷をもっている臭化物イオンに比べて小さい。したがって、臭化水素で処理したときは、臭化物イオンが反応してプロモエタンが得られる。

ではなぜ、硫酸水素イオン HSO_4^- は、負の電荷をもっているのに反応しないのだろうか？これは、後のエノラートイオンのところにも出てくる「共鳴構造」に関係がある。硫酸水素イオンを、非共有電子対を示した構造式で描くと図 1 のようになる。まずは一番左の構造だけに注目して欲しい。基本的には、硫黄原子に酸素原子が 4 個結合しており、そのうちの 2 個は二重結合であり、残りの 2 個は単結合である。なお、図中の数字は、便宜上それぞれの酸素原子を区別するためにつけた「しるし」である（もちろん実際には区別できない）。一番左の構造では、1 番の酸素原子が形式的に電荷をもっている。このとき曲がった矢印で示すように電子対を動かすと、図の真ん中に示した構造のように 2 番の酸素原子に電荷が移る。さらに、この構造から曲がった矢印のように電子対を動かすと、一番右の構造になり 3 番の酸素原子に電荷が移る。これらの構造はいずれも硫酸水素イオン HSO_4^- の構造として正しい。このように、原子の位置を変えずに、電子対のみを動かして相互に変換できる構造を「共鳴構造」と言い、両頭の矢印（ \longleftrightarrow ）で結ぶ。

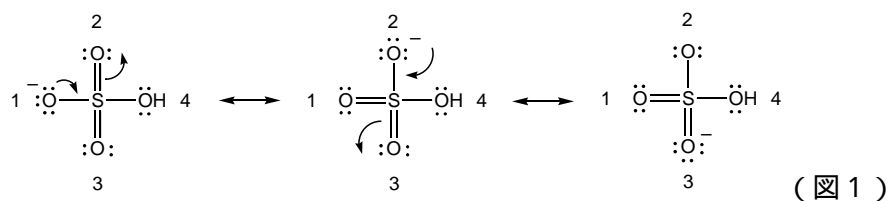
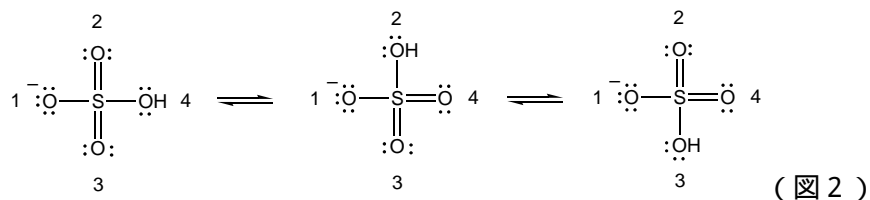


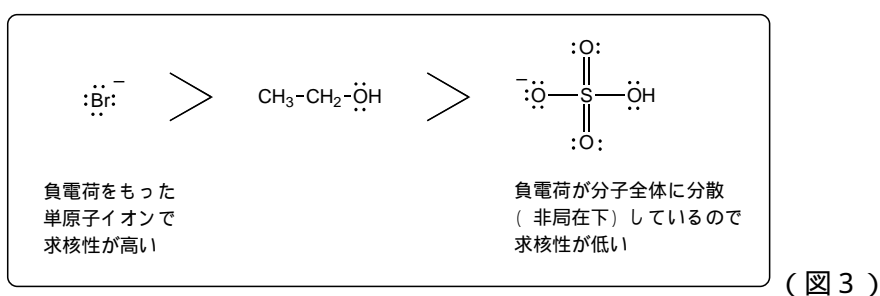
図1から，1番から3番までの酸素原子が等しく電荷をもつことが想像できるかと思うが，では次に，4番の酸素原子だけは違うのか，ということについて考えよう。実は，硫酸水素イオン HSO_4^- の水素原子は（プロトンとして），各酸素原子上を可逆的に移動している（図2）。



この場合も，いずれの構造も硫酸水素イオン HSO_4^- の構造として正しい。ただし，この場合は，これらの構造間の変換では水素原子の移動が含まれるため，「共鳴構造」ではない。

さて，4番の酸素原子だけは違うのか，という点については，図2の真ん中，あるいは右の構造の共鳴構造を考えてみれば，4番の酸素原子も1番から3番までの酸素原子と等しく電荷を持つ構造を描けることが理解できよう。結局のところ，硫酸水素イオン HSO_4^- は，分子として負の電荷をもっているものの，その電荷は，分子全体に分布していることになり，どこかの原子に偏っている訳ではない。このような状態を電荷の非局在化と呼ぶ。

前置きが長くなったが，硫酸水素イオン HSO_4^- は電荷が非局在化しているので，その求核性は非常に低くなっている。したがって，硫酸で処理したときは，硫酸水素イオンよりもエタノールの方が，求核性が高い化学種となるためにジエチルエーテルが生成する。これらの化学種の求核性の順序はおおまかに言うと図3のようになる。

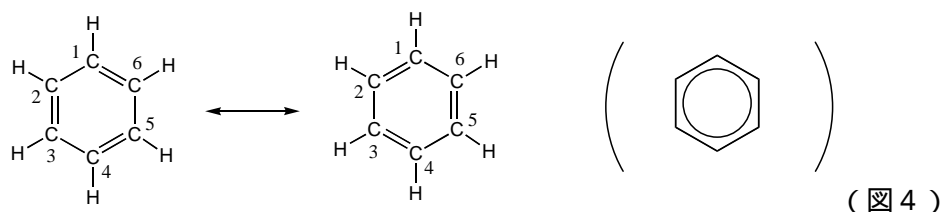


問 4 エノラートイオンでは一般に電荷の偏りが大きいと不安定であって生成しにくい。そこで負電荷を分散させる効果が働くとエノラートイオンは安定化され，生成しやすくなる。炭素に結合したヨウ素は電気陰性度が大きいいため，結合電子対はヨウ素の方に引っ張られる。これに伴って，エノラートイオンの負電荷の偏りが小さくなるため，ヨウ素が置換するほどエノラートイオンは安定化する。結果としてヨウ素が置換した化合物ほどエノラートイオンになりやすく，さらにヨウ素化が進行することになる。

前述の硫酸水素イオンのところで、負電荷が非局在化すると求核性（反応性）が低くなると説明した。これは逆に言うと、その化学種の安定性が増したことを示している。エノラートイオンは、もともと反応性が高く不安定なので、極微量にしか、溶液中に存在していない。いくら化学種そのものの反応性が高くても、溶液中にほとんど無ければ反応は進行しにくい。一方、ヨウ素が置換することによって、生成するエノラートイオンの負電荷は分散され安定化されるため、無置換のものよりも多く生成する。この場合、もともとの反応性が高いため、ヨウ素置換によって、もとのエノラートイオンよりも反応性が低くなっても、ヨウ素と反応するには十分に高い。よってこの反応では、エノラートイオンの生成量が増えた分、反応しやすくなる。

【共鳴構造】

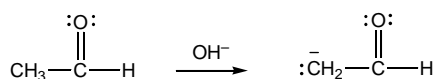
先の、硫酸水素イオン HSO_4^- のところで説明したように、原子の位置を変えずに、電子対のみを動かして相互に変換できる構造を「共鳴構造」という。例えば、皆さんはベンゼンの構造式を描くときにどのように描くだろうか？一般には、図4に示したように、単結合と二重結合が交互になった6員環構造を描くと思う。また、左のように描いてもいいし、右のように描いてもいいと習った（習う）ものと思う。ここでこの構造をよく見て欲しい。右と左の構造は、原子の位置を変えずに電子対のみを動かして相互に変換できることに気づくと思う。そう、これらの構造は互いに「共鳴構造」である。



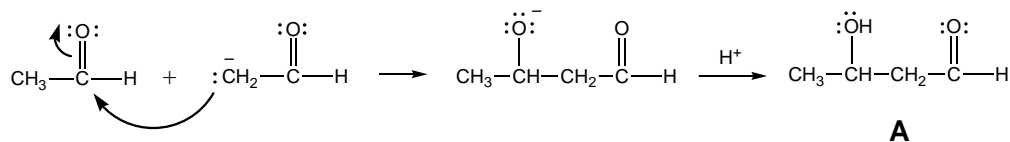
また、ベンゼンの炭素・炭素結合は、すべて同等であるということも習った（習う）ものと思う。実際、左の構造のように、1番と2番の炭素・炭素結合が単結合で2番と3番の炭素・炭素結合が二重結合だったり、右の構造のように1番と2番の炭素・炭素結合二重結合で2番と3番の炭素・炭素結合が単結合だったりはない。すなわち、これらの構造は、ベンゼンの真の構造を示している訳ではないのである。真の構造は、これらの共鳴構造が同等に寄与したものであり、それぞれの結合は単結合と二重結合の中間の状態にある。したがってベンゼンの構造を括弧の中に示したように表記することも知っているかと思うが、感覚的には、こちらの方が真の構造に近い。

問5 アルドール反応では、ヨードホルム反応と同様、用いた塩基（水酸化物イオン）の作用によってエノラートイオンが生成する(i)。このエノラートイオンの生成は平衡であるので、反応溶液中には、エノラートイオンとアセトアルデヒドの両者が存在している。エノラートイオンは負電荷をもっており求核性であるのに対し、アセトアルデヒドのカルボニル炭素は正に荷電しており求電子性であるため、両者が反応する。まず、エノラートイオンの炭素とアセトアルデヒドのカルボニル炭素の間で炭素・炭素結合ができると同時に、カルボニル基の炭素・酸素二重結合のうち片方の結合が開裂し、酸素原子上に負電荷が生じる。この負電荷をもつ中間体に、反応溶液中の水からプロトンが移動してアルドール生成物Aとなる(ii)。

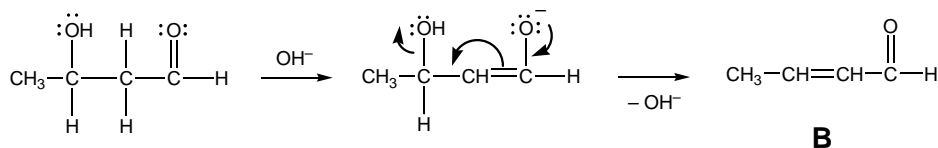
(i)



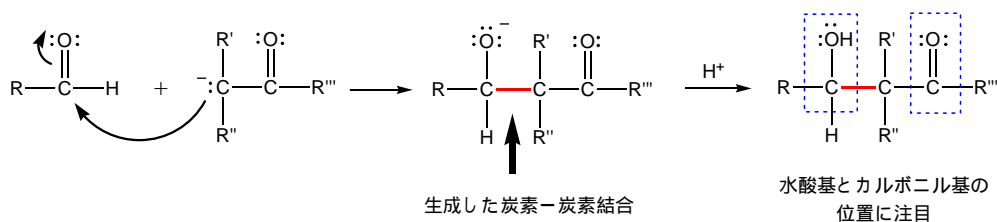
(ii)



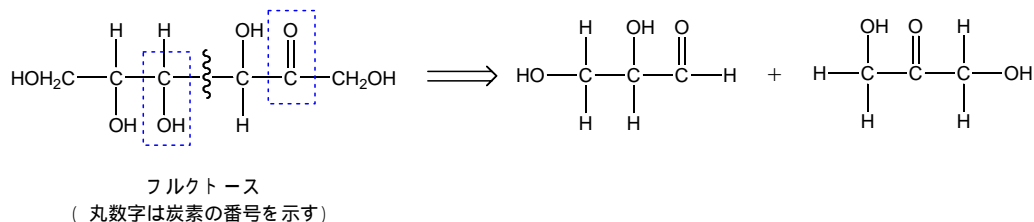
この反応を高温で行うと、アルドール生成物Aはそのエノラートイオンに変換される。その後、水酸化物イオンの脱離が進行して、生成物Bとなる。生成物Bは炭素-炭素二重結合とカルボニル基が隣り合っており、このような構造は安定である。



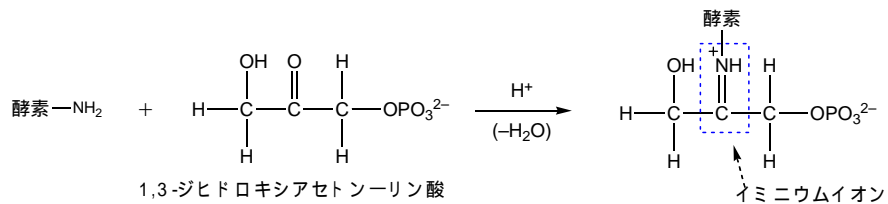
問 6 (1)アルドール反応では、カルボニル基の隣(位)の炭素が、別のカルボニル炭素と反応して炭素-炭素結合をつくるため、生成物は次のような構造をもつ。



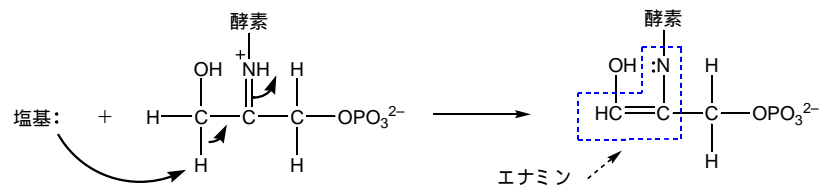
したがって、水酸基とカルボニル基の位置に注目すると、フルクトースは、3位と4位の炭素-炭素結合がアルドール反応によって形成され、生成するものと考えられる。



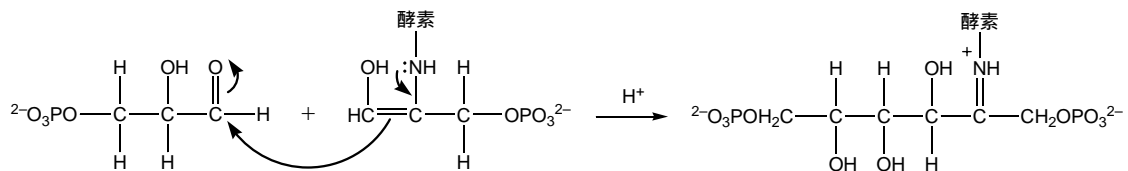
実際の生体内では次のように反応が進行する。まず酵素（アルドラーゼ）にある第一級アミン（NH₂）が1,3-ジヒドロキシアセトンリン酸のカルボニル基と反応して、イミニウムイオンが生成する。



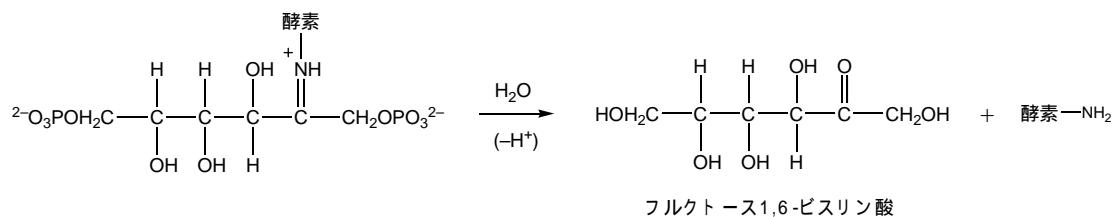
イミニウムイオンは、酵素中の塩基によって脱プロトン化されてエナミンになる。エナミンの構造を見ればわかるとと思うが、エナミンはエノールの酸素が窒素になった構造をしている。



エナミンは、エノールやエノラートイオンと同じように、炭素が求核的であるので、2,3-ジヒドロシプロパナル 3-リン酸のアルデヒド基を攻撃して、炭素-炭素結合が生成する。

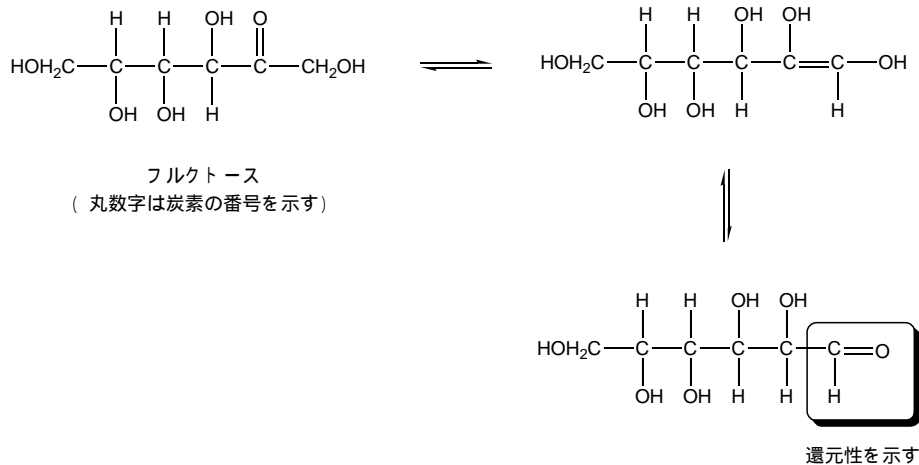


最後にイミニウム塩が加水分解されてフルクトースになる。



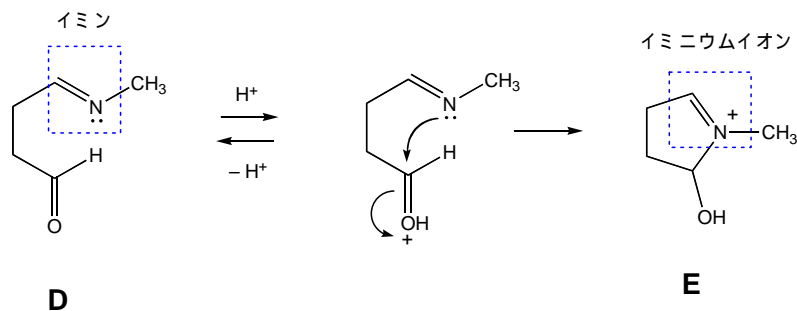
(2)カルボニル基の隣の炭素に水素が結合していると、水素の移動が起こり、炭素-炭素二重結合と水酸基に変換される。フルクトースの場合1位の炭素に結合している水素が移動すると、1位の炭素と2位の炭素間に二重結合が生成する。二重結合を形成する片方の炭素に結合した水酸基から水素が、もう一方の炭素に移動することによって、カルボニル基が再生する。フルクトースの場合、1位と2位の炭素間に二重結合が生成すると、1位に

も2位にも水酸基があるために、どちらの水酸基からも水素の移動が起こる。2位の水酸基から水素が移動すると元のケトンとなるが、1位の水酸基から水素が移動するとアルデヒドが生成する。これらの変換は可逆的に起こり、フルクトースからは少量であってもアルデヒドをもつ構造が生じているために、フルクトースは還元性を示す。

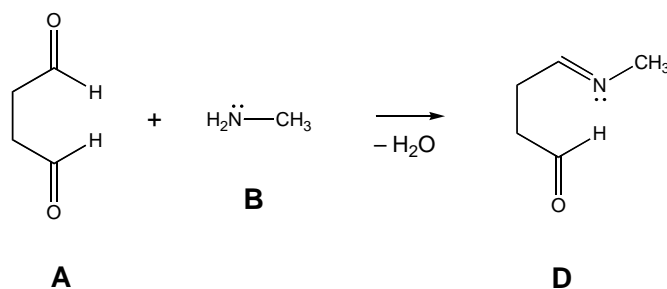


問7 Eの構造を手がかりに文章を良く読んで考えてみよう。

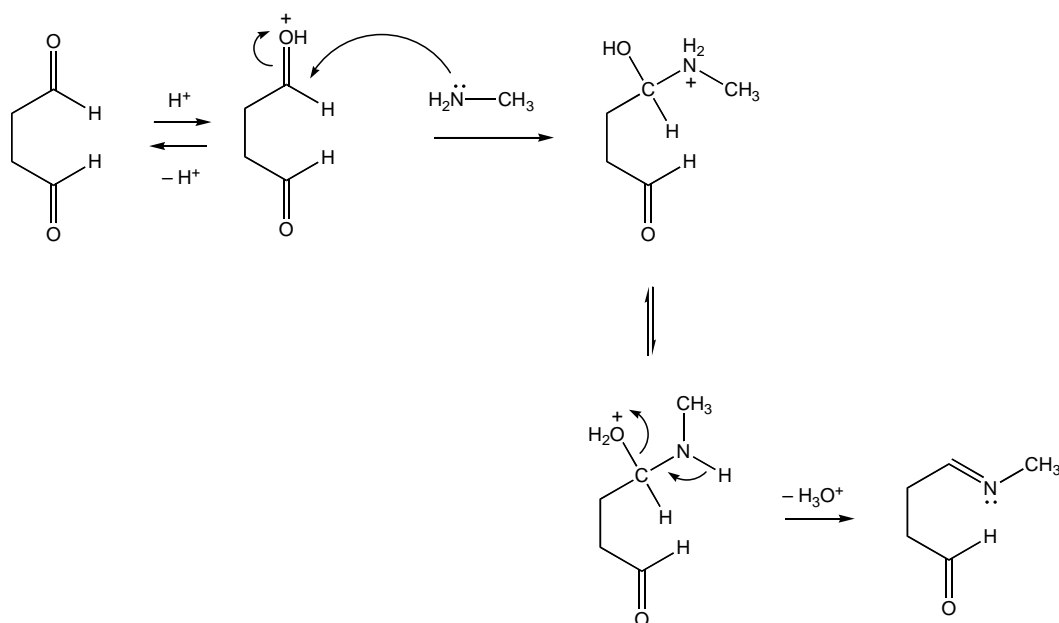
まず、化合物Dの窒素を含む官能基ともう一方のアルデヒド基が分子内で反応して環状化合物Eとなるとある。化合物Eの水酸基は、もともとアルデヒドであり、新しく炭素・窒素結合が形成されて生成したものと予想される。したがって化合物Dは次のようになる。なお、化合物DのC=Nの部分はイミンと呼ばれ、化合物Eは、酵素によるフルクトースの生成のところで記述した、イミニウムイオンである。



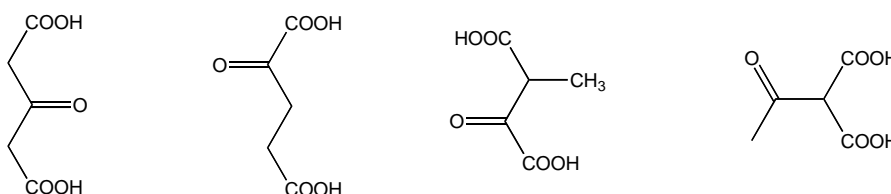
化合物Dは、アルデヒド基を2つ持つ化合物AとアミンBが反応して脱水したものであるから、次のように考えられる。



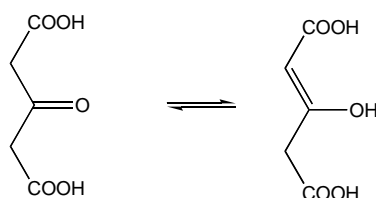
この反応（イミンの生成）は実際には酸が触媒となって働き，次のような機構で進行している。



化合物 C は，カルボン酸が 2 つ，カルボニル基（ケトン）が 1 つで， $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6$ で表されることから，次の 4 種類が考えられる。

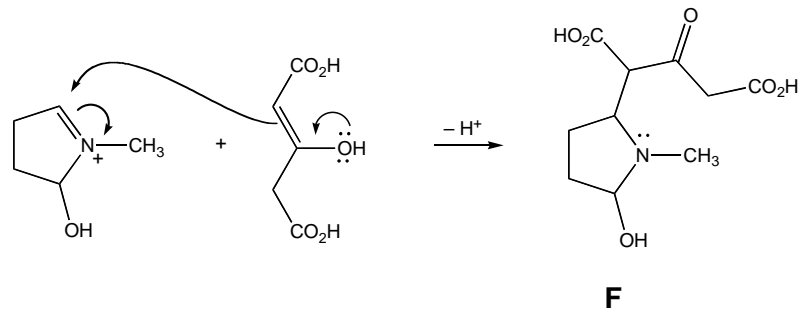


最終生成物（トロピノン）は対称的な構造をしていることから化合物 C は次のように予想され，そのエノラートイオンは次のようになる。

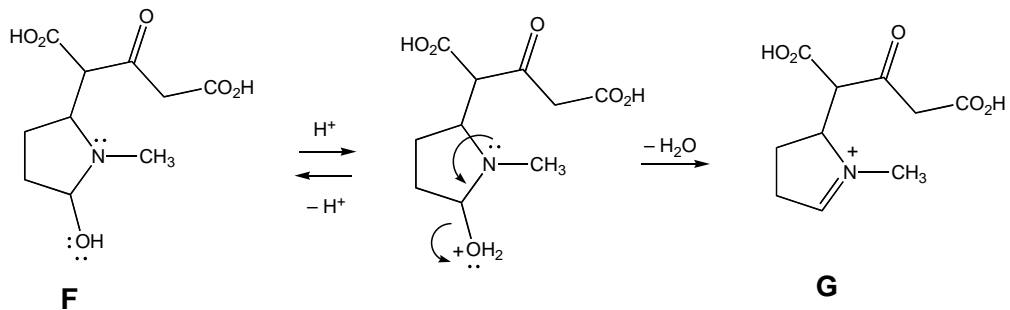


C

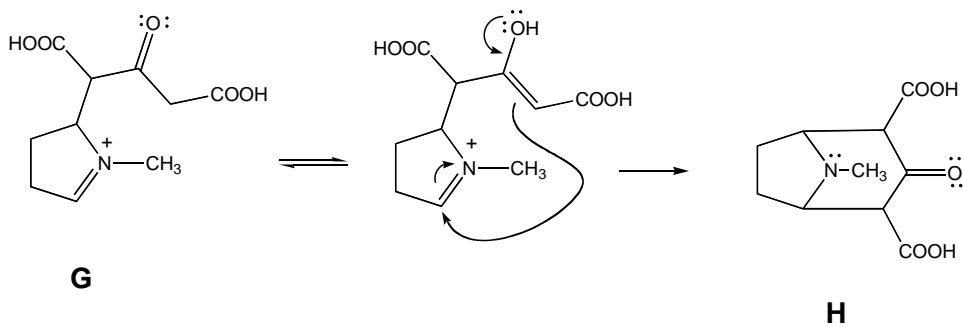
化合物 C で生成したエノールは求核性であり，一方，化合物 E のイミニウムイオンの炭素は電子が不足しているので，アルドール反応と同様の反応が起こる（この反応は Mannich 反応として知られている）。



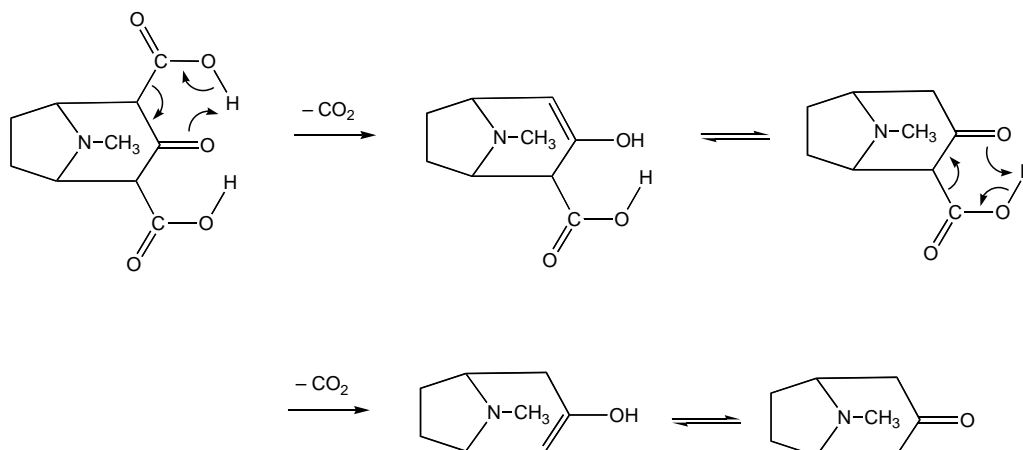
「化合物 F 中の水酸基にプロトンが付加した後，水として脱離し，それと同時に環内に二重結合が生成し，化合物 G となる。化合物 G は化合物 E と共通の骨格を含む」ことから，化合物 G は次のようになる。



「化合物 G の鎖状部分がエノールとなり，反応 3 と同様の反応が分子内で進行して化合物 H となる」ことから，化合物 H は次のようになる。



最後は化合物 H から 2 分子の二酸化炭素が脱離してトロピノンとなる。



問題文にも書いたとおり，天然物合成は，自然界がつくりあげた（しばしば複雑な構造をもつ）化合物を人工的に合成するために，合成化学のあらゆる知識，技術を駆使して行うものである。したがって効率的（収率や選択性が高く，目的化合物までの合成ルートが短い）な全合成は，しばしば"Art"と呼ばれるほどである。今回取りあげたロバート・ロビンソンのトロピノン合成は，そのような評価を受けている最初の例である。逆に言うと，この合成をひとつの発端として，現在までに多くの有機合成化学者が，複雑な構造を如何にして上手く合成するか，日々研究に取り組んでいる。なお，ロバート・ロビンソンは 1947 年に「生物学的に重要な植物生成物，特にアルカロイドの研究」でノーベル化学賞を受賞している。

今回紹介した反応は，膨大な数の有機反応の本当に極々一部でしかない。皆さんにとって，ほとんどが未知な反応であろう。しかし，結合の性質，官能基の性質を考え，電子の動きを理解することで，多くの反応を理解し，使えるようになるだろう。また，今までにない反応を見つけることもできるかもしれない。今回，この問題に取り組んでくれた多くの人が，有機合成化学に興味を覚えてくれたら，たいへんうれしく思う。

<< 参考文献 >>

- 1) R. Robinson, J. Chem. Soc. 111 (1917) 762–768.
- 2) K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 44-122.

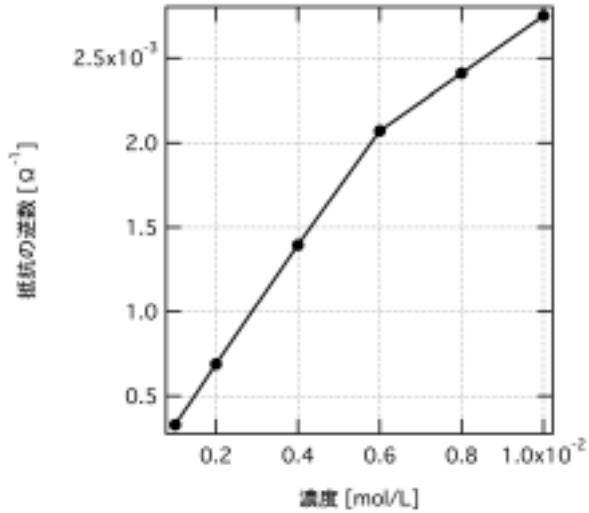
3

<< 解答例 >>

[A]

問 1 (1)

(2) グラフから 6×10^{-3} [mol L⁻¹]

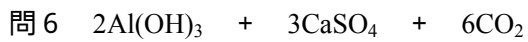
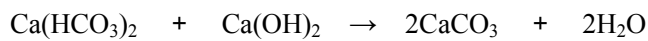
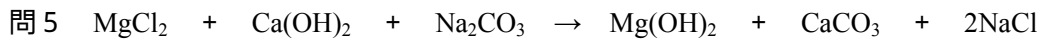


問 2 $4\pi(1.67)^2 \div 0.58 = 60$ 個

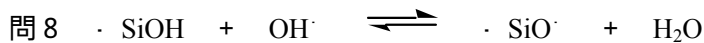
問 3 $(0.080 \cdot 0.006) \div 60 = 1.2 \times 10^{-3}$ [mol L⁻¹]

[B]

問 4 白色沈殿が生成する。(溶液が白濁する。)



[C]



問 9 A

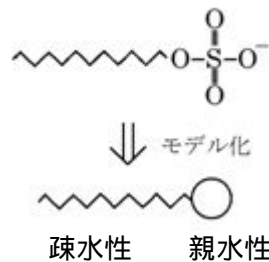
問 10 ア・・・疎水 イ・・・親水

問 11 B

<<解説>>

[A] 界面活性剤としてはたらく分子には、疎水性(油に対して親和性を持つ)の部分と、親水性(水に対して親和性をもつ)の部分がある。油などの有機溶媒中では、疎水性の部分と溶媒と強く相互作用するのに対して、水の中では、親水性の部分が水と強く相互作用する。したがって、水と油の境界面では、疎水性の部分が油層へ、親水性の部分が水層へ向くような配向をとりやすい。本来二層に分かれる水と油に界面活性剤を加えると、その境界面が明確でなくなるのは、この界面活性剤が油層と水層をうまく結びつけるためである。このように、分子のかたち(構造)とその性質(機能)は密接に結びついている。

ドデシル硫酸ナトリウム $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ は水中で電離し、界面活性剤がマイナスの電荷を持つ、代表的な陰イオン性の界面活性剤である。



界面活性剤の濃度が十分に低い希薄な水溶液中では、イオンが水中に溶解しイオン間の相互作用は小さい。界面活性剤の濃度がある「しきい」の値を超えると、多数のイオンが凝集し、疎水基を内側に、親水基を外側に向けた球状のミセルを形成する。ミセルが急激に増加する濃度を臨界ミセル濃度といい、これを境として溶液の性質が大きく変化する。

界面活性剤の水溶液中に電極を差し込み、その電極間に電圧をかけると、電極付近のイオンや電子がごくわずかに動く。これが電流として検出される。希薄な水溶液中では、イオンの数が、界面活性剤の濃度に比例して増加する。このとき、電流値は界面活性剤の濃度に比例して増大していく。一方、濃度が臨界ミセル濃度を超えると、イオンがミセルを形成するが、ミセルは、イオンと比べて水溶液中を動きにくいいため、電流値の伸びが鈍くなる。その結果、電流値は、界面活性剤の濃度に対して、臨界ミセル濃度で折れ曲がることになる。問1では、界面活性剤濃度と電気抵抗値 R_x の逆数(R_x)⁻¹ の関係を調べた。ここで、電圧を V 、電流を I 、電気抵抗を R としたとき、 $R = V/I$ のオームの法則から、電気抵抗の逆数 $R^{-1} = I/V$ となる。電圧が固定された電気抵抗の測定では、 R^{-1} の変動は電流値の変動を示している。

電圧をかけるための電源として、直流電源を用いることもできるが、この場合は、水溶液中の電極上で電解反応が進行し、電極の近くで電解質濃度が変化(分極)する。交流電源を用いると電流の方向が早く変化するのでこのような分極が抑えられる。

問1 ここでは、水溶液の抵抗値を測定するために、いくつかの抵抗をブリッジの形に配置し、 R_1 と R_2 の間の電位と、 R_3 と水溶液の間の電位が等しくなる点を検流計で測定する方法を示したが、検流計の代わりにオシロスコープを用いることもできる。

問2 ミセルを球にモデル化し、ミセル1個に含まれるドデシル硫酸イオンの個数を求める。

ドデシル硫酸イオンの長さを半径とする球の表面を、隙間なく、イオンの親水性部分が占めるための条件を考えることになる。

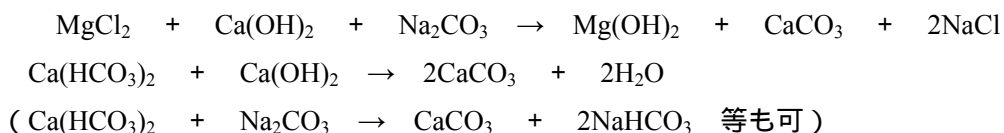
問3 臨界ミセル濃度を超える分のイオンが全てミセルを形成すると仮定する。問1および問2で得られた結果を用いて、ミセルの数(濃度)を求める。

[B] 天然の水は、様々なイオンや微小なコロイド状の浮遊物を含む。カルシウムイオンやマグネシウムイオンを多く含む水を「硬水」という。この硬水からカルシウムイオンやマグネシウムイオンを除去する操作を「軟化」という。石灰ソーダ法では、水酸化カルシウム Ca(OH)_2 と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 のどちらかまたは両方を加え、カルシウムイオンは CaCO_3 として、マグネシウムイオンは、炭酸塩が水に溶けやすいため、水酸化物 Mg(OH)_2 として沈殿させる。

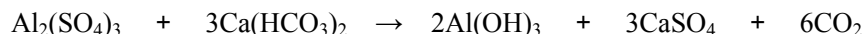
コロイド状浮遊物を沈殿させるためには、塩を加えて粒子同士をより大きい集合体にして沈殿させることが多い。そのための試薬を一般に凝集剤といい、凝集剤には硫酸アルミニウムが利用される。

問4 硬水の主成分であるカルシウムイオンとマグネシウムイオンは、セッケンと反応して白色沈殿を生成するため、軟水と比較して泡立ちにくくなる。

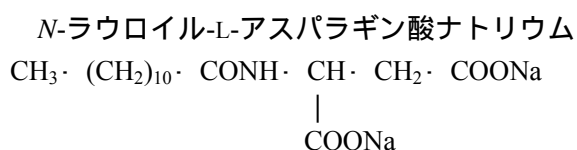
問5 硬水のモデルとして塩化マグネシウム MgCl_2 、および炭酸水素カルシウム $\text{Ca(HCO}_3)_2$ の混合水溶液を考える。これらは、以下の反応により沈殿を生成する。



問6 炭酸水素カルシウム $\text{Ca(HCO}_3)_2$ が加水分解すると塩基性になることを前提条件として考える。また、反応の過程で気体が発生することは解答する際のヒントとなる。

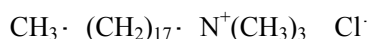


問7 問題で示した条件を満たすアニオン性界面活性剤の構造式を答える。組成式は $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{Na}_2$ である、これを酸性下加水分解したところ、直鎖カルボン酸とアスパラギン酸 $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ を生じた、という条件からペプチド結合の加水分解反応であることを理解すると、



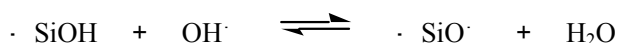
が得られる。

[C] 界面活性剤には、水に溶解したとき電離して、親水基が陽イオンになるカチオン性界面活性剤もある。その代表的なものに、塩化トリメチルオクタデシルアンモニウム



がある。一方、ガラス表面には・OH 部位と・ONa 部位が存在する。ガラスを水溶液に浸すと、これら・OH 部位と・ONa 部位の間には平衡が成り立つ。水溶液の pH によって、その平衡は変化する。

問 8 塩基性では、以下の化学平衡が右に進行し、



ガラス表面には・SiO⁻ が多く存在するようになる。

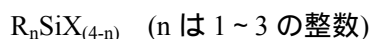
問 9 この問題では、そのガラス表面に対して、カチオン性界面活性剤がどのように配列するかを考える。ガラスの表面がマイナスに、界面活性剤の親水基がプラスに帯電していることを参考に解答する。ガラスの表面にカチオン性界面活性剤が配列すると、ガラスの表面は疎水性になると考えられる。

京都大学の吉川らのグループは、シャーレの中に、カチオン性界面活性剤水溶液をいれ、ガラス表面に界面活性剤が配列した状態にした。同じシャーレに、ヨウ素・ヨウ化カリウムを微量溶解させたニトロベンゼンの油滴を落とすと、油滴が水中で動き回るという現象を見出した。

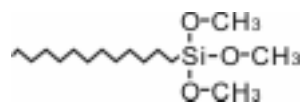
問 10 ガラスの表面は負の電荷を持ち、本来は親水性であるが、界面活性剤（の陽イオン）がガラス表面に集合すると疎水基が表面に配向するため、疎水性となる。ここへ油滴が通ると、油滴中のヨウ素のイオン（主に I₃⁻）とガラス表面に配列した界面活性剤が結合してミセルをつくり油滴内部に取り込まれる。このため、ガラス表面は、油滴の通った後では親水性に戻る。

問 11 油滴内部では、親水基を内側に、疎水基を外側に向けたミセル（これを逆ミセルという）ができる。

問 10 のように、界面活性剤をガラスなどの無機固体材料の表面に付着させても、比較的容易に脱離してしまう。有機単分子層を、金属酸化物などの無機材料の表面に安定に形成する場合には、化学反応によって無機材料と結合する「シランカップリング剤」が広く用いられている。シランカップリング剤は以下の分子式に示すように、分子中のケイ素原子が、アルキル鎖(R)、加水分解する基(X)の両方と結合している。X はハロゲン、アルコキシ基、アミノ基などである。

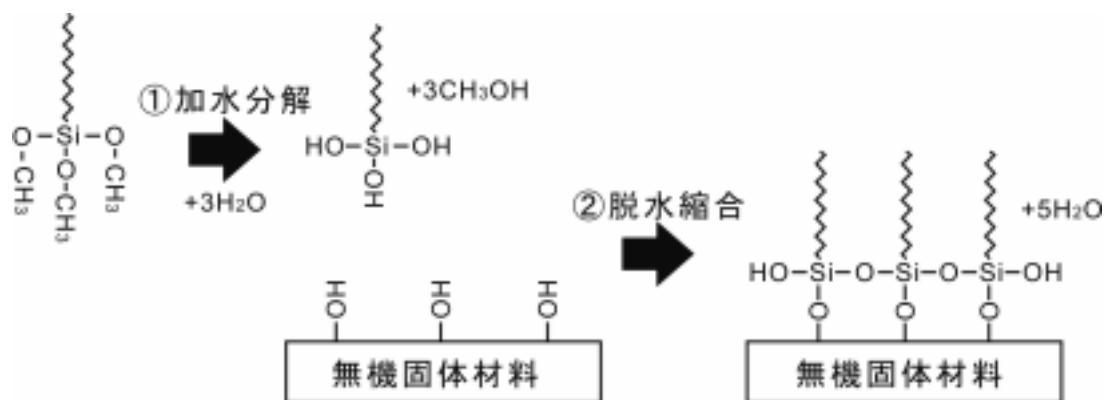


シランカップリング剤の一例は、X がメトキシ基であるアルキルトリメトキシシランで、



分子の構造は以下のとおりである。

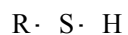
アルキルトリメトキシシランを用いた無機固体材料の表面処理の模式図を下に示す。はじめに、加水分解反応によってメトキシ基がシラノール基となる。続いて、シラノール基が無機材料の表面に存在する水酸基と、或いはシラノール基同士で脱水縮合する。



アルキルトリメトキシシランを用いた無機固体材料の表面改質

シランカップリング剤を用いた表面改質により、無機固体材料の表面を有機物のように振るまわせる事ができる。これは、無機固体材料を有機物中に分散させたり、有機物と強く接着させたり、表面を撥水性にする際に重要な手法となっている。

化学的に最も安定な金属である金の表面にも、有機単分子層を化学結合によって形成することができる。この場合は、以下の分子式で示されるアルキルチオールが用いられる。



チオール基 ($\text{S} \cdot \text{H}$) は金と容易に反応し、 $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{Au}$ の強固な共有結合を形成することから、金の表面修飾の手法として用いられている。

4

< 解答例 >

問 1 37.24 kJ

問 2 409.7 K (136.7 °C)

問 3 $\log K_{sp}$ の値 : AgCl -9.757, AgBr -12.28, AgI -16.04
 溶解度の大きい順 : AgCl > AgBr > AgI

問 4 (1) $\Delta H_r^\circ = -41.16$ kJ, $\Delta S_r^\circ = -0.04208$ kJ K⁻¹, $\Delta G_r^\circ = -28.62$ kJ

(2) $K = \left(\frac{a}{1-a} \right)^2$

(3) 523.6 K (250.6 °C)

問 5 $K = \frac{a^2}{1-a}$, 1128 K (855.0 °C)

問 6 $\Delta G_f^\circ(\text{Fe}^{2+}) = -78.90$ kJ mol⁻¹, $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -147.1$ kJ mol⁻¹,
 $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 65.49$ kJ mol⁻¹, $\Delta G_f^\circ(\text{Pb}^{2+}) = -24.43$ kJ mol⁻¹

順番 : Zn > Fe > Pb > Cu

問 7 Siの方が酸化されやすい

Si : 9.0×10^5 J, Cu : 3.2×10^5 J

問 8 (1) CO₂ : $\Delta H_r^\circ = -393.5$ kJ, $\Delta S_r^\circ = 0.002862$ kJ K⁻¹

CO : $\Delta H_r^\circ = -221.1$ kJ, $\Delta S_r^\circ = 0.1787$ kJ K⁻¹

(2) それぞれの直線の傾きは、 ΔS_r° と考えるとよい。O₂(g)以外が凝縮相の場合、各反応において気体 1 モルが消滅するので、そのエントロピー変化はほぼ一定になる。

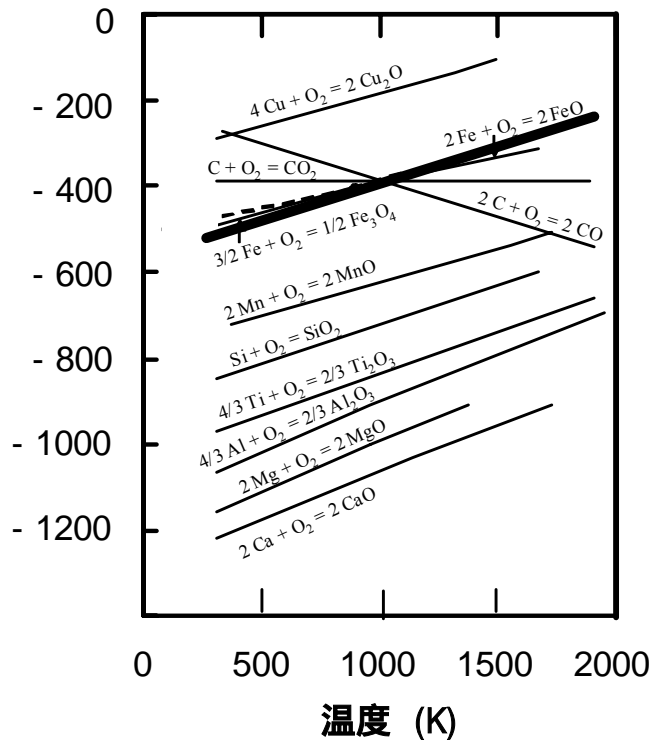
問 9 図参照

50%の CO が反応して CO₂ になる。

補足 :

重曹の熱分解は問題のように単純ではなく、中間生成物としてセスキ炭酸水素ナトリウム (Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O) を経て最終的に Na₂CO₃ まで分解する。この中間体の熱力学的データが見あたらなかったため、今回は分解生成物を Na₂CO₃ とした。NaHCO₃ は一般に「50 °C 程度から分解が始まり、100 °C で Na₂CO₃ となる」とあり、中間生成物が関与するとこのような結果になると見られる。また、ベーキングパウダーでは水分が存在するため、固体として分解しているとは言い難い。また、パンや菓子を作る場合は、ベーキングパウダーに含まれる酸との反応で CO₂ が発生する (弱酸の遊離)。

酸化物の標準反応
ギブズエネルギー (kJ/mol-O₂)



< 解法 >

問 1

問題文中の $\Delta H_r^\circ = 136.57 \text{ kJ}$ および $\Delta S_r^\circ = 0.33332 \text{ kJ K}^{-1}$ より,
 $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 136.57 - 298 \times 0.33332 = 37.24 \text{ kJ}$

問 2

$K = 1$ のとき $\log K = 0$ であるから(6)式より, $\Delta G_r^\circ = 0$. 問 1 より,
 $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 136.57 - T \times 0.33332 = 0$

$$T = \frac{136.57}{0.33332} = 409.73 \text{ K}$$

問 3

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{A}^+) + \Delta G_f^\circ(\text{X}^-) - \Delta G_f^\circ(\text{AX}) = -2.303RT \log K_{\text{sp}}$$

$$\log K_{\text{sp}}(\text{AX}) = \frac{\Delta G_f^\circ(\text{AX}) - \Delta G_f^\circ(\text{A}^+) - \Delta G_f^\circ(\text{X}^-)}{2.303RT}$$

$$\log K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = \frac{-109.805 - 77.11 - (-131.244)}{2.303 \times 8.3145 \times 10^{-3} \times 298} = -9.757$$

$$\log K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = \frac{-96.90 - 77.11 - (-103.96)}{2.303 \times 8.3145 \times 10^{-3} \times 298} = -12.28$$

$$\log K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = \frac{-65.96 - 77.11 - (-51.57)}{2.303 \times 8.3145 \times 10^{-3} \times 298} = -16.04$$

溶解度の大きい順に並べると, $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

問 4

(1)

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \{\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})\} = -393.51 + 0 - \{(-110.53) + (-241.82)\} \\ = -41.16 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_2) + S_m^\circ(\text{H}_2) - \{S_m^\circ(\text{CO}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O})\} = 0.21374 + 0.130684 - (0.19767 + 0.18883) \\ = -0.042076 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = -41.16 - 298 \times (-0.042076) = -28.62 \text{ kJ}$$

(2)

全圧を 1 bar とすると反応率 a に応じて各成分のモル数, モル分率, 分圧は以下の通りとなる。

	CO(g)	H ₂ O(g)	CO(g)	H ₂ (g)
反応前	n	n	0	0
反応後	$(1-a)n$	$(1-a)n$	an	an
モル分率	$\frac{1-a}{2}$	$\frac{1-a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$
分圧	$\frac{1-a}{2}$	$\frac{1-a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$

$$\text{反応後の平衡定数は, } K = \frac{\frac{a}{2} \cdot \frac{a}{2}}{\frac{1-a}{2} \cdot \frac{1-a}{2}} = \left(\frac{a}{1-a}\right)^2$$

(3)

$$a = 0.9 \text{ のとき, } \log K = \log \left(\frac{a}{1-a}\right)^2 = 2 \log \frac{a}{1-a} = 2 \log \frac{0.9}{1-0.9} = 2 \log 9 = 4 \log 3$$

$\log 3 = 0.4771$ を用いれば, $\log K = 1.9084$

$$-2.303RT \log K = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ - 2.303R \log K} = \frac{-41.16}{-0.042076 - 2.303 \times 8.3145 \times 10^{-3} \times 1.9084} = 523.6 \text{ K (250.6 }^\circ\text{C)}$$

問5

炭素は十分にあり固体なので平衡定数にはかわらない。H₂O のモル数を n とすると、反応前の圧力を $p_0 = nRT/V = 1$ とすると、反応率 a では気体の全モル数が $(1+a)n$ となり、全圧は $p = (1+a)nRT/V = 1+a$ となることに注意して各成分のモル数、モル分率、分圧は以下の通りとなる。

	H ₂ O(g)	CO(g)	H ₂ (g)
反応前	n	0	0
反応後	$(1-a)n$	an	an
モル分率	$\frac{1-a}{1+a}$	$\frac{a}{1+a}$	$\frac{a}{1+a}$
分圧	$1-a$	a	a

反応後の平衡定数は、 $K = \frac{a \cdot a}{1-a} = \frac{a^2}{1-a}$

$a = 0.9$ のとき、 $\log K = \log \frac{0.9^2}{1-0.9} = \log \frac{0.81}{0.1} = \log \frac{81}{10} = 4 \log 3 - 1 = 0.9084$

$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \{\Delta H_f^\circ(\text{C}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})\} = -110.53 + 0 - \{0 + (-241.78)\} = 131.25 \text{ kJ}$

$\Delta S_r^\circ = 0.19767 + 0.130684 - (0.00574 + 0.18883) = 0.133784 \text{ kJ}$

$T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ - 2.303R \log K} = \frac{131.25}{0.133784 - 2.303 \times 8.3145 \times 10^{-3} \times 0.9084} = 1128 \text{ K (855 }^\circ\text{C)}$

問6

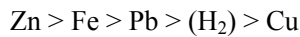
(イ) より、 $\Delta G_f^\circ(\text{Fe}^{2+}) = -78.90 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ウ) より、 $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -147.06 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ア) より、 $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 65.49 \text{ kJ mol}^{-1}$

(エ) より、 $\Delta G_f^\circ(\text{Pb}^{2+}) = -24.43 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ア),(ウ),(エ)の関係から、Zn はいずれの金属よりも酸化されやすいことがわかる。イオンの Zn^{2+} の標準生成ギブズエネルギーの値は最も大きな負の値を持つことから、イオンの標準生成ギブズエネルギーが負に大きいほどその金属は酸化されやすいと考えられる。このことから、金属の酸化されやすさは次の順となる。



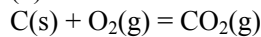
問7

エリンガム図(アトキンスでは上下逆転しています)の縦軸はそもそも純物質の酸化のされにくさを示すもので、下にある物質ほど酸化されやすいことを視覚的に示す図である。1000 K での値を比較し、約 550 kJ/mol-O₂ だけ Si の方が小さいことから Si の方が酸化されやすいことを示しても、線が下にあるので Si の方が酸化されやすいと解答してもよい。

双方 1000 K でほぼ直線領域にあるため、それぞれの発熱量・ ΔH_r° は、各直線を 0 K に外挿した値(切片)を読めばよい。Si および Cu の O₂ (g)1 モル当たりの発熱量は、それぞれ、 $9.0 \times 10^5 \text{ J}$ 、 $3.2 \times 10^5 \text{ J}$ となる。

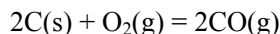
問8

(1)



$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - \{\Delta H_f^\circ(\text{C}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)\} = -393.51 - \{0 + 0\} = -393.51 \text{ kJ}$

$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_2) - \{S_m^\circ(\text{C}) + S_m^\circ(\text{O}_2)\} = 0.21374 - (0.00574 + 0.205138) = 0.002862 \text{ kJ K}^{-1}$



$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}) - \{2\Delta H_f^\circ(\text{C}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)\} = 2 \times -110.53 - \{0 + 0\} = -221.06 \text{ kJ}$

$\Delta S_r^\circ = 2S_m^\circ(\text{CO}) - \{2S_m^\circ(\text{C}) + S_m^\circ(\text{O}_2)\} = 2 \times 0.19767 - (2 \times 0.00574 + 0.205138) = 0.178722 \text{ kJ K}^{-1}$

(2)

それぞれの直線の傾きは、 ΔS_r° と考えるとよい。O₂(g)以外が凝縮相の場合、各反応において気体 1 モルが消滅するので、そのエントロピー変化はほぼ一定になる。

問9

Cの酸化を表す2本の直線から、求める反応の直線は図の太線ようになる。また、1000 KにおいてたまたまFeの酸化の線と交わることから、FeO(s)-Fe(s)の平衡状態では、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}=1$ であることがわかる。即ち、COで還元した場合、50%のCOが反応してCO₂になる。

< < 解説 > >

問題の解答や各問の解法については、上に述べた。ここでは、この問題のトピックである化学熱力学について解説する。

一般に発熱反応は自発的な変化であることが多い。例えば、炭素が燃焼して二酸化炭素になるのは発熱反応であり、逆反応は起こりにくい。しかし、必ずしも発熱反応が自発的かという点、そうとは限らない。本問題で取り上げた炭酸水素ナトリウムの分解反応はその一例である。これは吸熱反応だが、温度が高くなると分解が起こる。これを説明するためには、化学熱力学の基礎概念が必要だ。

次に示す事柄は、いずれも生徒諸君が身近に目にしたり感じたりしているはずのことだ。自動車のエンジンがガソリン（または軽油）の燃焼によって駆動すること、エアコンで冷気を作ること、ガスコンロに水の入ったやかんを乗せてお湯を沸かすこと、硫酸を水に溶かすと発熱するが食塩の場合は冷たくなること、そしてまんじゅうやケーキの生地 베이キングパウダー（主成分は本問題で扱った炭酸水素ナトリウム、通称は重曹である）を加えて加熱するとふっくらと仕上がることなど、これらのすべての基本原理は熱力学によって説明することができる。それだけではない。絶対零度に近い液体水素を製造するためには量子レベル（すなわち原子よりもっと小さいか、同じくらいのレベルと考えてよい）の熱力学が使われるし、宇宙での現象の説明や生体内の現象の説明にも、数メガワットの火力発電所や原子力発電所と根本的に類似した熱力学が適用できる。経済学や社会学にも熱力学の概念が使われることがある。熱力学は広範囲で利用され、現象の説明だけでなく、有用な物質の合成や、製造プロセスの改良などにも応用されている。エレガントでかつ完成された学問体系である。しかし、分野によって多少表現が異なったり解釈が違う場合があること、それから大学初年度で習うような数学（常微分方程式や偏微分方程式など）を用いた数式が多く現れることと、概念的な部分が多いことなどが、おそらく生徒諸君がとらえにくいと感じる学問である理由だろう。

熱力学は次の三つの法則を柱としている。これらの法則は、いろいろな文章や式で表現されるが、ここではアトキンス著「物理化学第6版」（千原秀昭、中村巨男訳、東京化学同人、2001）より引用してみよう。

熱力学第一法則：「断熱系で、ある指定した状態から、別の指定した状態へ変化させるのに必要な仕事は、その仕事をどのように行っても同じである。」

熱力学第二法則：「熱源から熱を吸収して、それを全部仕事に変換するだけで、ほかに何の結果も残さない過程は実現不可能である。（ケルビンの表現）」または「孤立系のエントロピーは自発変化の間増加する。」

熱力学第三法則：「 $T = 0$ で最も安定な状態にあるすべての元素のエントロピーを 0 と取れば、すべての物質は正のエントロピーをもち、 $T = 0$ では 0 になるかもしれない。そして化合物を含め、すべての完全に結晶質の物質では実際 0 になる。」

さて、上記の表現を理解してもらえただろうか？他の教科書を使っても同様のとらえにくい表現がされるが、これは通常、大学1年で学ぶ内容である。

正確さにはかけるが、もう少しわかりやすく、各法則をとらえてみよう（決して定義ではないので、そのつもりで）。

熱力学第一法則：いわゆるエネルギー保存則と考えて良い。内部エネルギー（ U ）の変化は熱（ q ）と仕事（ w ）となる。すなわち、 $\Delta U = q + w$ である。内部エネルギーとは着目している系の全エネルギーをさす。内部エネルギーと今回の問題で登場したエンタルピー（ H ）は、 $H = U + pV$ として関係付けられる。系の体積が一定の場合は内部エネルギーを、系の圧力が一定の場合はエンタルピーを用いると便利である。第一法則は、エネルギーの収支を示したものであって、方向性を与えるものではない。

熱力学第二法則：これは第一法則に方向性や程度を与えるものである。正確さにかけるがわかりやすく記すと、熱をすべて仕事に変えることはできないということである。例えば、自動車のエンジンの内部でガソリンの燃焼によって $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度になったとしよう。これはガソリンがもっていた内部エネルギーが熱に変化した瞬間である。次に温度上昇によって増大した圧力がピストンを押し、これが仕事として取り出される。このとき取り出される仕事は外界の温度によって左右される。必ず外部の温度の上昇を伴うというのである。エンジンによ

てガソリンの内部エネルギーの一部を仕事として取り出すことができたが、残りの熱は外界に逃げてしまう。エネルギーは保存されてはいるが、質が低下した、と考えられる。例えば、 100°C のお湯 200 cm^3 と 25°C の水 1 L があったとしよう。お湯と水が別々にあれば、お湯でコーヒーを飲むこともできるし、温泉たまごを作ることでもできる。これらのお湯と水を混ぜたら 45°C のぬるま湯が 1.2 L できることはエネルギー保存則から導ける。しかし、このぬるま湯ではコーヒーも飲めない。そうかといって、いったん混ぜてしまったものから、元の状態に戻すことは（自発的には）できない。この場合、最初のお湯と水の状態のほうがエネルギーの質が高く、あとのぬるま湯は質が低い、と言える。

さて、ここで本問題でも登場したエントロピーについて考えてみよう。ほとんどの教科書には、エントロピーとは「乱雑さ」を示す量である、と記されており、本問題でも「物質の集合状態の乱雑さを表す量」と説明されていた。一般的に気体は液体よりエントロピーが高く、液体は固体よりエントロピーが高い。分子や原子の運動の状態を考えると、これらの状態変化は乱雑さと関係があり、気体がもっとも乱雑さが大きく、固体がもっとも乱雑さが小さい、と解釈できる。問題の表 2 を見ると炭素の標準モルエントロピーはその他の気体のエントロピーの約 $1/40$ であることからそのことは理解できよう。しかし、気体間でエントロピーが異なることは、「乱雑さ」からどう説明できるのだろうか？ CO_2 の標準モルエントロピーは水素のそれよりも約 1.6 倍大きい、水素に比べ CO_2 のほうが乱雑だというのだろうか？詳しくは大学の授業で習うが、エントロピー変化は系の变化する過程で得た熱量をそのときの温度で割ったものを積分したものである。物質によって同じ条件でも取り込む熱量が異なるので、気体間での標準モルエントロピーに違いが現れたと考えるのが良いだろう。また、エリンガム図では、ほとんどの反応において直線（に近い曲線）の傾きがほぼ等しいことに気付いただろうか？また、炭素と酸素から二酸化炭素ができる反応では傾きがほぼゼロで、一酸化炭素ができる場合は傾きが負になることには？これらの傾きは解答の解説にあるように ΔS_f° なのだが、実際には固体の標準モルエントロピーは気体に比べて非常に小さいので、気体の標準モルエントロピーが強く影響していると考えてよい。二酸化炭素生成では気体のモル数変化はなく、一酸化炭素生成では気体のモル数は増加している。その他の反応はすべて固体が生成物となっている。

さて、エンタルピーとエントロピーからギブズエネルギーが導かれることは問題文で述べたとおりである。ここでは反応のギブズエネルギー変化から反応の平衡定数を求めることを行っているが、反応に限らず同様のことは種々の過程に適用できる。例えば、沸騰や凝固などの物質の状態変化（沸点上昇や凝固点降下などもギブズエネルギーを混合物系に適用して説明可能である）などである。

以上述べた、熱力学の第二法則は、気体、液体、固体のどの系にも適用できる概念である。**熱力学第三法則**：これは絶対零度においてエントロピーを 0 とするものである。エンタルピーや内部エネルギーは標準状態だけでなく、実際の量を得ることができるが、エントロピーの場合は第三法則がなければ基準がない。エントロピーを柔軟に使いこなすために重要な法則なのである。

さて、今回の問題では、吸熱反応である炭酸水素ナトリウムの分解をまず紹介した。平衡定数が 1 より大きくなる、すなわち十分に反応が進行する温度が、ケーキを焼いたりするのにちょうどマッチしたものであるのに気付いてもらえるだろう。実際には熱力学量のほとんどは温度の関数であり、特に気体では温度の影響が強い。また、理想気体から大きく外れる気体（二酸化炭素など）もある。実際にはこれらのことを考慮した綿密な計算が必要になる。温度の影響や非理想気体については大学でじっくり学んでもらいたい。問 6 は液体中のイオンに関する問題であった。ここでは温度の変化を考慮していないので、より正確な値がここで示された手法でも十分に得られる。固体と気体の反応については第二法則の説明で述べたとおりである。

さて、ここまでは化学熱力学の基礎理論に基づいて問題の解説を行った。化学熱力学は実際の反応プロセスなどでどのように使われるのか、考えてみよう。

エステル合成反応、例えば酢酸とメタノールから酢酸メチルを合成する反応（ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）は酸触媒によって進行する可逆反応であり、通常反応温度付近

では平衡論的制約があるために酢酸とメタノールを完全に酢酸メチルに変換することは難しい。しかし、生成系のうち酢酸メチルの沸点が比較的低いことをうまく利用して、反応と蒸留を同時に行い、酢酸メチルだけを系外に取り去ることによって反応を正方向に見かけ上平衡組成を超えて進ませることが可能である（図 1）。これは反応と蒸留を同時に行うので、反応蒸留と呼ばれ、反応分離の一手法である。同様の手法が以前ガソリン添加剤として用いられていたメチル-*tert*-ブチルエーテル（現在は発がん性が示唆されており、使用されていない）も同様の方法で平衡組成を超えて製造できる。しかし、この手法は気体と液体が共存する系で、しかも生成物のうちのひとつが低い沸点を有する必要があるため、適用できる反応系は限られる。

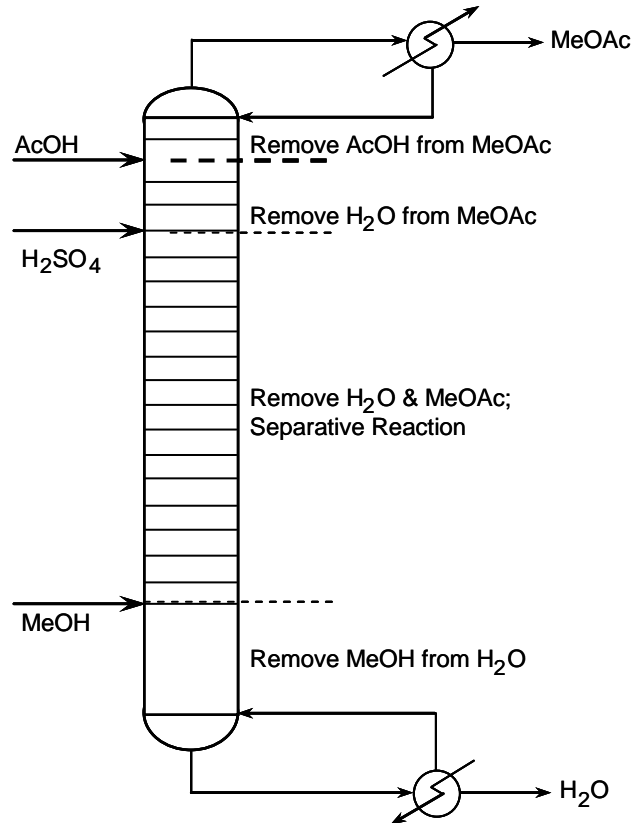


図 1 酢酸とメタノールから酢酸メチルを合成するための反応蒸留の概念図
 (Cyclic Separating Reactors, by Aida and Silveston, Blackwell Publishing, 2005 より転載)

一方、シクロヘキサンの脱水素反応は数百度の高温で起きる気相可逆反応である。触媒と吸着剤（実際には酸化アルミニウムに担持させた白金触媒が両方を兼ねる）を混合した反応器内にシクロヘキサンのパルスを注入すると、一部のシクロヘキサン(A)が分解し、水素(C)とベンゼン(B)になる。そのままであればすぐに逆反応も起こり始め、平衡組成に達してしまう。そこで、不活性ガスの窒素を流してクロマト分離を行うと、最も吸着が弱い水素が最も吸着の強いベンゼンから分離されるため、逆反応が起こらなくなり、シクロヘキサンが次々に分解していく。この反応器はクロマト反応器と呼ばれる装置で、やはり反応分離の一手法である。適切な吸着剤を選ぶことにより、多くの反応系に適用が可能である。しかし、連続的な運転ではなく、パルス操作しかできないのが難点である。

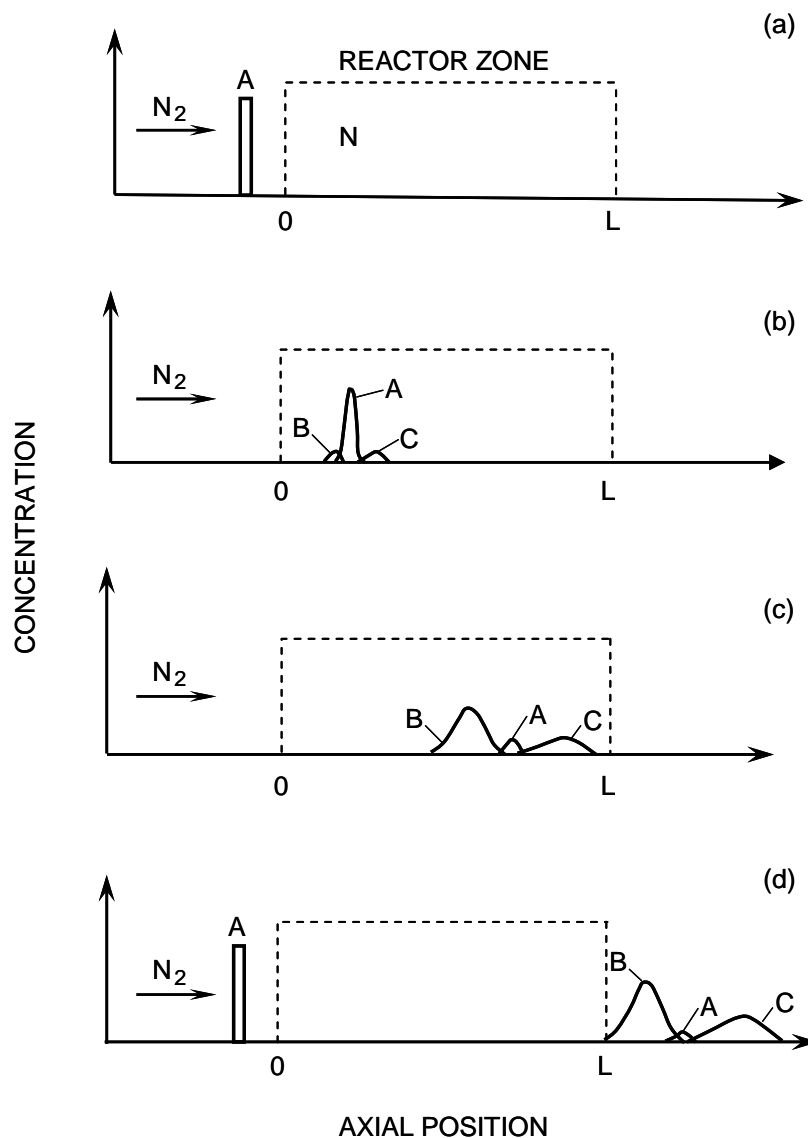


図2 シクロヘキサンから水素とベンゼンを合成するためのクロマト反応器の概念図
 (Cyclic Separating Reactors, by Aida and Silveston, Blackwell Publishing, 2005 より転載)

以上、述べたように、化学熱力学は反応系の組成を決定するだけの学問ではなく、そこから新しい反応プロセスを開発するためのツールでもある。一見とっつきにくい学問ではあるが、これを機会に興味をもってもらえたら嬉しいと思う。将来必ず役に立つはずである。