



全国高校化学グランプリ 2007 一次選考問題



2007年7月16日(月)
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25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、各解答用紙に参加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な点があった場合、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」委員会

必要があれば，下記の数値を用いること。

なお，単位の表記法は，下の例を参考にすること。

(例) $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

原子量：

H = 1.0 O = 16

気体定数 $R = 8.314 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

円周率 $\pi = 3.14$

273 K, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (= 1 atm)での気体 1 mol の体積 = 22.4 L

$\log 2 = 0.3010$ $\log 3 = 0.4771$ $\log 7 = 0.8451$

1

以下の文章を読み，問 1 ~ 問 8 に答えなさい。

我々人間は陸上生物であり，空気（大気）という気体環境中でしか生存できない。しかし我々は現在，我々自身の活動に起因する「空気（大気）」の変化に直面している。その変化による環境の急変が様々な悪影響をもたらしうることを常に認識しながら，今後の人類社会を設計・構築していく責務がある。特に日本は世界の中でも最も多くの二酸化炭素の排出を続けている国のひとつであり，責務は大きい。そのため，我々はより深く空気（大気）を含む「気体」の基本的な性質を学んでいく必要がある。ここでは気体の性質の一端にかかわる下記のいくつかの問題を考えてみよう。

問 1 次のア～ウの文は，環境問題として取り上げられる種々の気体に関して記述したものである。～の空欄に当てはまる語句として最も適当なものを，下の A～N から選び，記号で答えなさい。ただし，同じ記号を繰り返し用いてもよい。

ア：大気圏内には，特に温室効果が顕著な二酸化炭素，一酸化二窒素，()，()などの気体が存在する。これらが増加すると，地表の平均気温が上昇する。

イ：地表から約 15～35 km の範囲にはオゾン層が存在する。酸素分子が()により酸素原子に分解し，それが他の酸素分子と結合すると，オゾンが生成する。近年()の分解によって生じる()ラジカルによりオゾン層の破壊が起きている。

ウ：自動車の排出する()が，地上到達前の雨水と酸素と反応して()を生成することが酸性雨の一因となる。

- | | | | | |
|--------|-------|---------|---------|-------|
| A フロン | B 酸素 | C 窒素 | D メタン | E 赤外線 |
| F 可視光線 | G 紫外線 | H 窒素酸化物 | I 金属酸化物 | J 有機物 |
| K 塩素 | L フッ素 | M 硫酸 | N 硝酸 | |

気体に特有な本質的特徴とは何か考えてみよう。身の周りで目にする物質の状態は気体・液体・固体の 3 種類である。この中で液体と固体は圧力を変えてもほとんどその体積は変わらない。これは物質の構成要素である原子や分子が，液体や固体状態では相互にほとんど隙間なく密に存在するからであり，液体や固体が凝縮相と呼ばれるゆえんである。これに対して気体では構成要素が互いに大きく離れており，ほとんどが隙間である。例えば，室温（20 ）において，1 mol の水は液体状態では通常（ア）mL 程度であるが，これが気体になると 1 気圧でほぼ（イ）L になる。また，固体の密度は液体のそれとあまり変わらない。すなわち，液体・固体は気体と比較して一般に（ウ）桁程度密度が大きい。このため液体や固体と対照的に，気体は稀薄相と呼ばれる。上記の理由により，気体は凝縮相とは異なり，容易に圧縮・膨張させることができる。この性質は日常生活でも工業でも意識的あるいは無意識に，無数に応用されている。この性質に関して，以下の基本的な実験を行った。

[実験]

断面積 $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ のシリンダーに、密閉性が高くかつ滑らかに動く重さ 100 g の鉤(かぎ)のついたピストンを取り付け、空気を閉じ込めた。シリンダーの中と外の間の空気の交換は完全に防げた。次に、この鉤つきピストンが鉛直下向きになるようにシリンダーを台枠に固定した(図 1)。

ピストンの鉤に 200 g のおもりを吊るしたとき、シリンダー内の気体の体積は $1.50 \times 10^1 \text{ cm}^3$ になった。

ピストンの鉤に 400 g のおもりを吊るしたとき、シリンダー内の気体の体積は $2.08 \times 10^1 \text{ cm}^3$ になった。

大気圧を測定したら $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($= \text{N m}^{-2}$) だった。

なお、これらの実験を通じて、気温は一定であったとする。

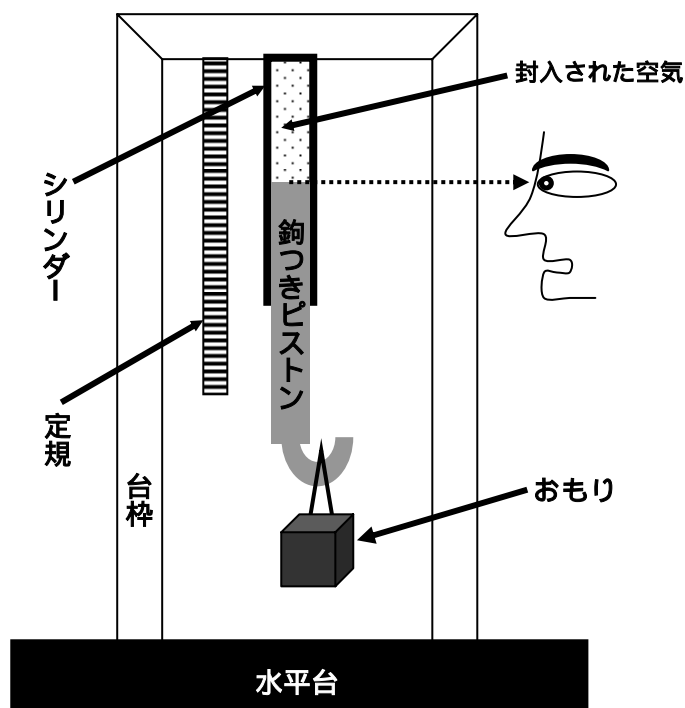


図 1 気体の膨張に関する
実験装置

問 2 上記の文中の空欄(ア),(イ),(ウ)に適切な数字を入れなさい。(ア),(イ)は有効数字 2 桁,(ウ)は有効数字 1 桁でそれぞれ答えなさい。

問 3 上記の ときのシリンダーに封入された空気の圧力は何 Pa か。有効数字 3 桁で答えなさい。ただし、重力加速度 g は 9.81 m s^{-2} であるとする。

問 4 上記の実験結果から、シリンダーに封入された空気の圧力 P と体積 V の間には、ある関係が成立することが分かる。 P と V の関係について記述した以下の文において、(a)についてはア～エから適切なものを選び記号で答えなさい。また、(b)については、あてはまる数値を単位もつけて有効数字 2 桁で答えなさい。

『 P と V に関して、(a) (ア . PV イ . P/V ウ . V/P エ . $P + V$) は一定であり、今回の実験において、その値は (b) である。』

さて、前問で「圧力」について扱ったが、この圧力は、自然科学、環境、工業、日常生活のあらゆる場面で出会うひとつの重要な「状態の指標」である。以下、この圧力にまつわるいくつかの問題をさらに掘り下げて考えてみよう。

まず日常的な例から考えてみよう。手こぎの井戸のポンプが昔からあるように、地下水を地上へ汲み(くみ)上げる際には汲み上げポンプを使う。しかし地下水を引っぱり上げるだけの方式の汲み上げポンプでは、水位が地下 10 m 以上の深さの地下水は汲み上げられないことが知られている。また、例えば 15 m の高さの台に登って台上で汲み上げポンプを用いて地上から水を汲み上げようとしても、水は地上から約 10 m までしか上がらない。すなわち、汲み上げポンプでは水面からある一定の高さ(約 10 m)にまでしか水を上げることができない。

これと深く関連した実験は、17 世紀にガリレイの弟子のトリチェリにより行われた(トリチェリの真空実験)。一方の端を密閉した十分に長いガラス管内に液体である水銀を隙間無く満たし、他方の開いた端を水銀の中に保ったままガラス管を倒立させた。このとき、管内に閉じ込められた水銀の高さは管の傾斜角度によらずほぼ 76 cm だった。これよりも上には水銀が存在しない「空(から)」の空間ができる。図 2 にこの様子を図式的に示す。

上記の二つの現象は、外気が液面をおす力(大気圧)に相当する分だけ、汲み上げ管内やガラス管内に閉じ込められた液体が、液面から上へ上昇することを意味する。上記のトリチェリの真空実験の場合、日によって大気圧が若干上下するため多少のばらつきはあるものの、水銀が概ね 760 mm 上昇するので、その高さをもって圧力を表すことができ、「大気圧(1 気圧)は概ね 760 mmHg である」と表現する。もちろん水の上昇の高さでも同様のことを考えることができ、この場合の単位は mmH₂O と表記される。

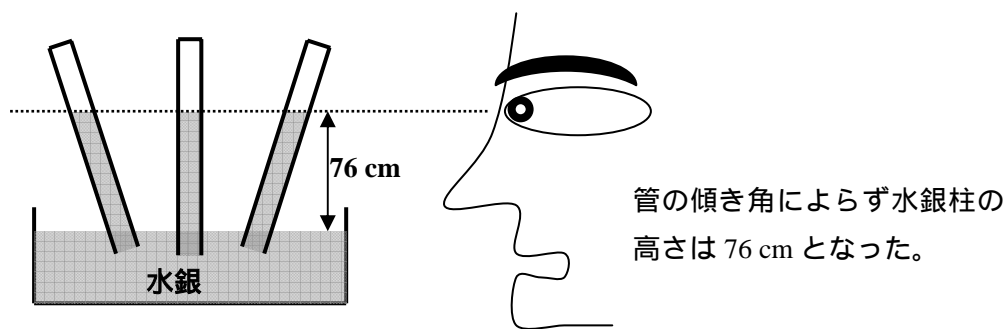


図 2 トリチェリの真空実験の概念図

問 5 水銀柱の高さで表したある日の大気圧が 778 mmHg であったとする。これを近年共通使用が推奨されている圧力の単位 Pa へ変換し、有効数字 3 桁で答えなさい。ただし、水銀の密度は 13.6 g cm^{-3} 、重力加速度 g は 9.81 m s^{-2} であるとし、計算では問題中で与えた値を使い、計算式も示しなさい。

問 6 例えば地下水位が 20.0 m の地点にある水は、汲み上げポンプでは汲み上げることができない。そこで図 3 のように井戸上面を密閉して送気ポンプで空気を送り込み、井戸内部の気圧(斜線部分の圧力 P_w (Pa)) を大きくすることにより、導水管内の水を上昇させ、水を地上へ送り出す

ことを考えた。この日の大気圧を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、水の密度を 1.00 g cm^{-3} 、重力加速度 g を 9.81 m s^{-2} とすると、水を地上へ送り出すためには、 $P_w \text{ (Pa)}$ は少なくともどれだけ必要であるか。有効数字 3 桁で答えなさい。

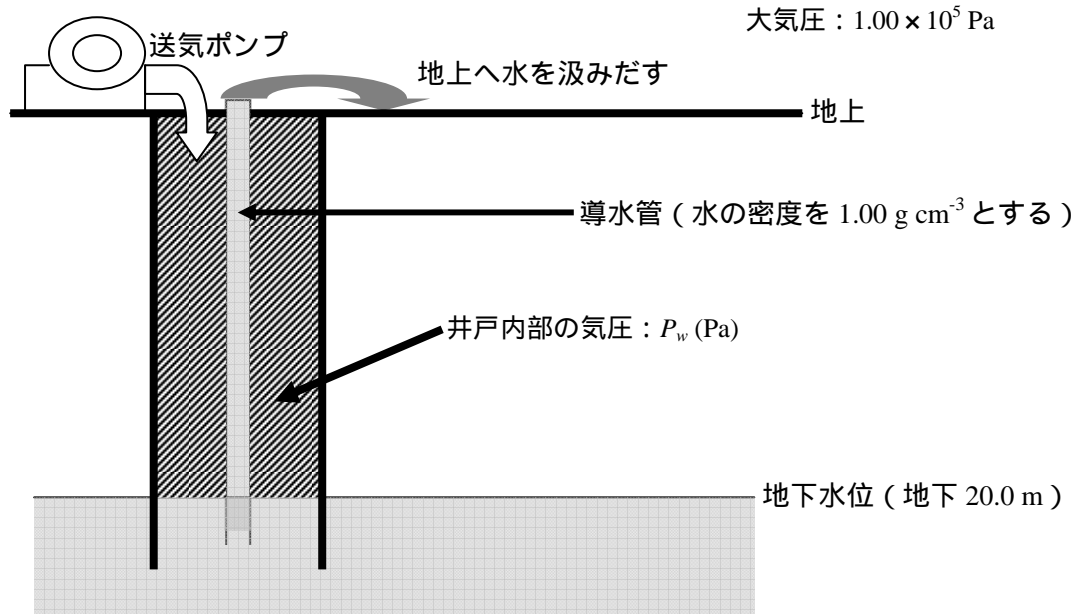


図3 地下水位 20.0 m の井戸から水を汲む図

次に流れる流体の圧力を考えてみよう。上記の真空実験を行ったトリチェリは、翌 1644 年にはトリチェリの定理を発表した。これは液体を入れた容器の側面に小さな穴をあけたとき、その小さな穴から流れ出る液体の速度を求める式である。実はトリチェリの定理はベルヌーイの定理から導くことができる。では、まずベルヌーイの定理について考えてみよう。ベルヌーイの定理は、管内に拘束された、密度が一定の流体における一種のエネルギー保存則である。いま、水平に置かれた管の内部を流体が定常的に流れているとする。管に沿って任意の 2 点 A, B をとり、それぞれの点での流速と圧力を v_1, v_2, P_1, P_2 とすると、以下の式(1)が成り立つ。

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 = \text{一定} \quad (\rho \text{ は流体の密度を表し、一定とする。}) \quad (1)$$

つまり、ある点での流速 v が大きければその場所の圧力 P が小さくなり、流体の単位体積あたりの運動エネルギーと圧力の和は変わらない。これをベルヌーイの定理という。

問7 ベルヌーイの定理を応用して以下の実験を考えた。下記の文の 1)~3)の () 欄のア, イのうち、正しい記述を選び、記号で答えなさい。

図4のように同じ大きさ・厚さの2冊の本を平行に水平な台上に置き、その上に自在に曲がる薄い紙を置く。そして片側からそれらの2冊の本の隙間へ空気を吹き込む。ただし、空気の吹き込み方は十分に穏やかであり、空気は2冊の本と置かれた紙と台の隙間へ正確に吹き込まれてお

り、また吹き込まれた空気がこの紙の上を通ったり、吹き込まれた空気で薄い紙が直接動いたりめくれたりすることはないものとする。また、空気の密度が場所によって変わることもないものとする。

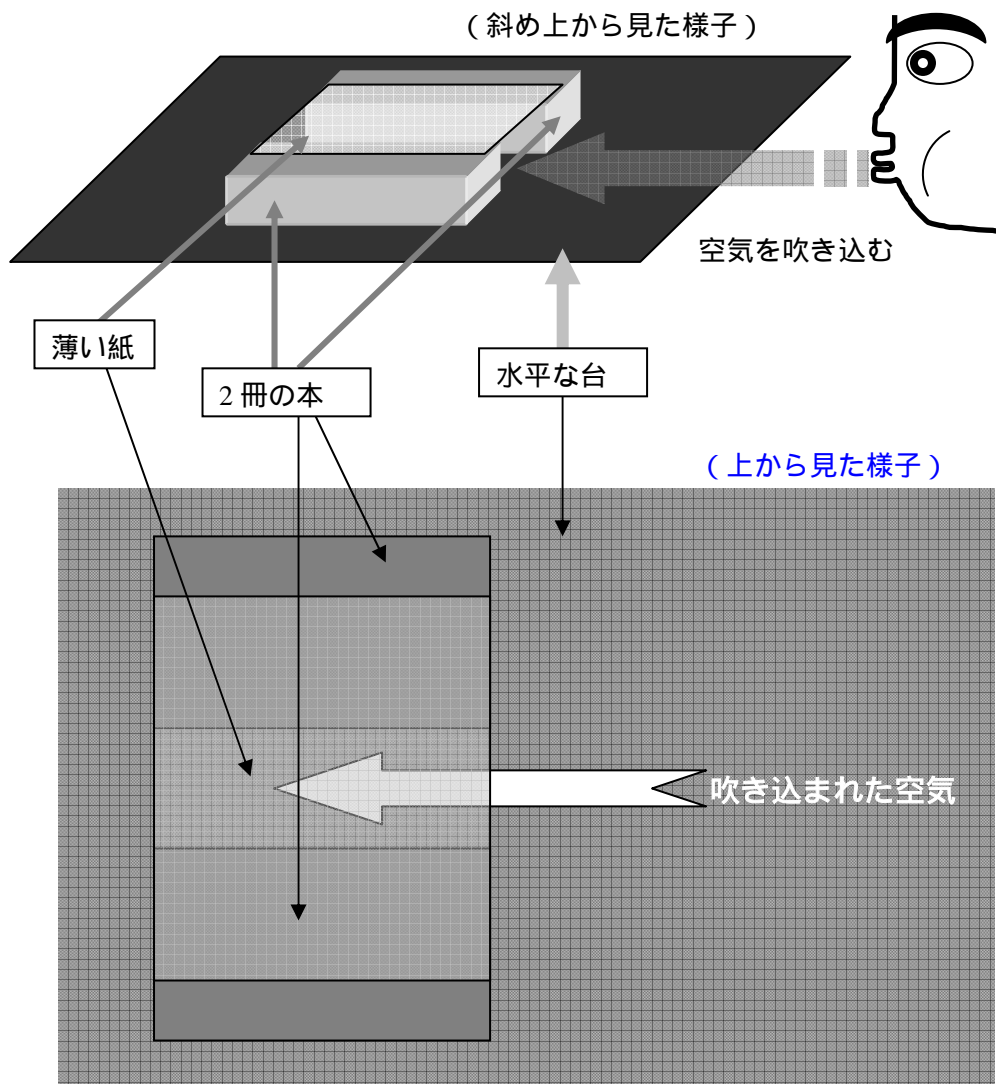


図4 ベルヌーイの定理を応用した実験

このときの空気の流れは、図5のようにモデル化して考えることができる。

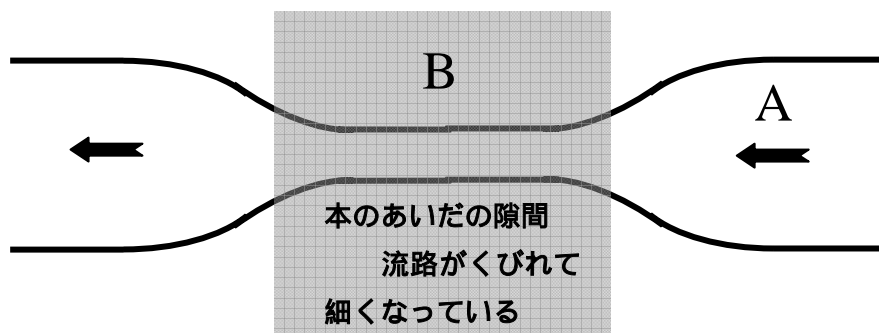


図5 図4の実験の流路のモデル図

図5のようなモデル化された空気の流れを考えると、B部分(2冊の本の間の隙間)での流速は、A部分(隙間よりも手前の部分)でのそれと比較して1)(ア:大きい/イ:小さい)。このため、B部分での空気の圧力は、A部分でのそれよりも2)(ア:高い/イ:低い)。結果として、本の上に置かれた薄い紙は、吹き込まれた空気が2冊の本の隙間を通過しているときには3)(ア:上方へふくらむ/イ:下方へくぼむ)。

また、流路が水平でないときには、流体の体積あたりの位置エネルギーを考慮し、ベルヌーイの定理は下記の式(2)に変形される。

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + \rho g h_1 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 + \rho g h_2 = \text{一定} \quad (2)$$

ただし、 h_1, h_2 はそれぞれの地点A、Bの高さである。また、 g は重力加速度である。この式を応用して次の問題を考えよう。

問8 図6に示すように、容器の側面に小さな穴をあけて細くて短い吐出管を水平に取り付け、水を噴き出させた。ベルヌーイの定理をこの状況へ適用し、吐出管の出口から噴き出す水の速さ v (m s^{-1})を重力加速度 g (m s^{-2})と水面からの深さ h (m)を用いて表しなさい(ここでは、重力加速度は g のままでよい)。なお、以下の、の仮定を用いること。

容器の断面積と比較して吐出管の断面積は圧倒的に小さい。この結果、水が噴き出る速さ v (m s^{-1})と比較して、水面が降下する速さは無視でき、 0 m s^{-1} としてよい。

水面での水の圧力 P_1 (Pa)と吐出管出口での水の圧力 P_2 (Pa)はともに大気圧と等しいと考える。

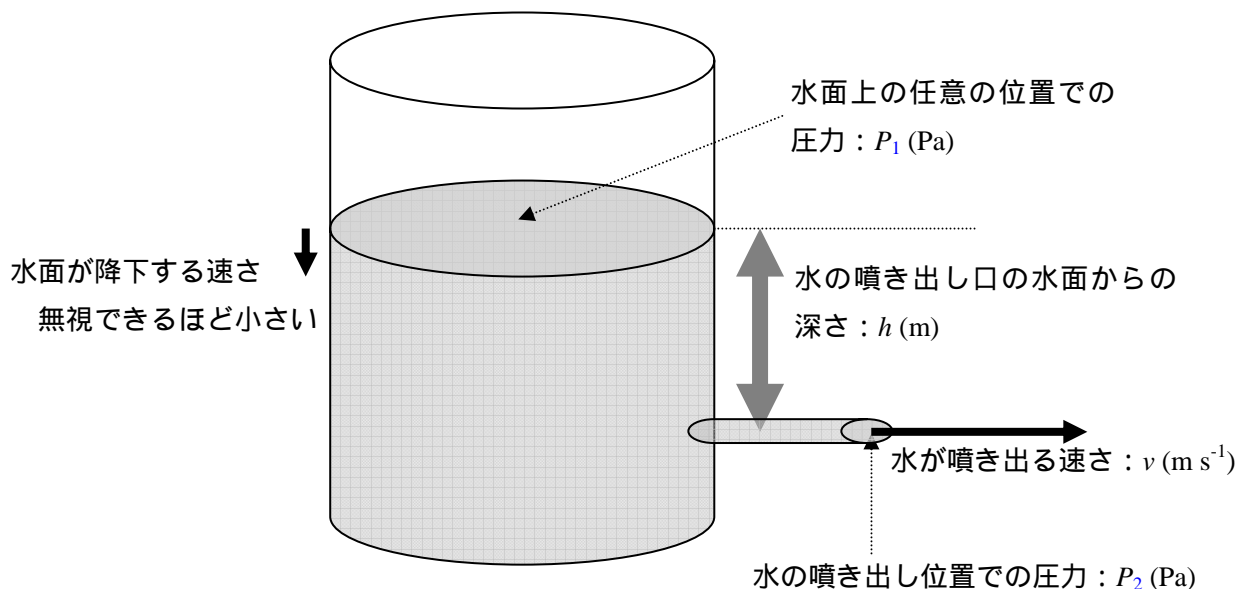
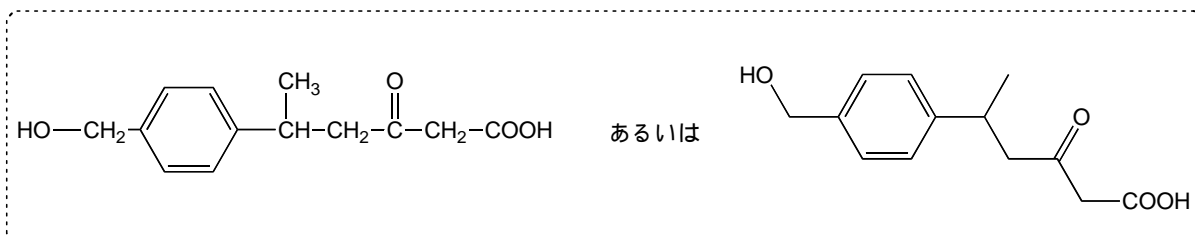


図6 液体を入れた容器の側面下部に細い吐出管をつけて水を噴き出させる実験

2

以下の文章を読み，問1～問7に答えなさい。なお，文中にある（注）は，この大問の最後に解説があるので，必要があれば参考にしなさい。また，解答で構造式を示す場合は以下の例にならって記しなさい（問題文の図中で用いている形式でも構わない）。

（構造式の例）



自然界，生体内には様々な生理活性物質が存在している。しかしながら，これらの多くは天然から極微量にしか採取できないため，構造や性質を理解し，また医薬品などとして応用するには，人工的に供給する手段が必要である。そのため，天然物の全合成（種々の反応を利用して，最小単位の原料から，目的化合物を合成すること）は，古くから有機化学者にとって重要な研究分野である。全合成では，しばしば数十ステップにも及ぶ工程を経て複雑な分子が作りあげられるが，反応の積み重ねから成り立っているため，反応一つ一つを理解することは重要である。この大問では最初に，高校の教科書に出てくる反応をもとに作題している。後半では，炭素-炭素結合をつくる有用な反応であるアルドール反応，および有名な天然物の全合成の一例を題材にしているので，問題文を良く読んで挑戦してください。

有機化学の反応では，結合の開裂と生成が必ず含まれている。結合の開裂は多くの場合，電氣的に均一に結合解離する場合と，不均一に結合解離する場合の2種類に大別される。図1に示すように，前者では共有電子対は2つの対電子となり，1つずつそれぞれの原子に移る。この時生成する対電子をもった化学種をラジカルと呼ぶ。一方，後者では，共有電子対を形成する電子2つが片方の原子に移り，陰イオンと陽イオンを与える（それぞれアニオン，カチオンと呼ぶ）。なお，前者のように電子1個が移動するときは釣針型の曲がった半矢印 \curvearrowright で表され，後者のように電子対が移動するときは両鉤の曲がった矢印 \curvearrowleft で表される。矢印の向きは電子が移動する方向である。

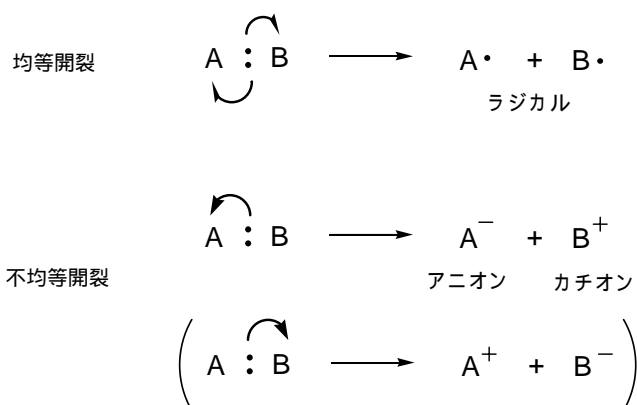


図1

ラジカルやアニオン，カチオンは一般に反応性が高く，他の化学種と反応して新たな結合をつくる。以下に具体的な例を示して説明していく。まずはラジカルの関与する反応から考えてみよう。

メタンと塩素の混合気体は，弱い光によってメタン分子の水素原子が塩素原子に置きかわった生成物を与える。以下にクロロメタン CH_3Cl が生成するときの反応式を示す（式1）。

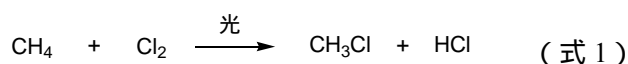


図2にこの時の結合の開裂と生成の様子を示す（結合は電子式ではなく，価標で示してある）。塩素分子の $\text{Cl}-\text{Cl}$ 結合は，光のエネルギーを与えられると電氣的に均一に結合解離して，不對電子をもつ塩素原子 $\text{Cl}\cdot$ （塩素ラジカル）2個を与える（開始反応）。生成した塩素ラジカル $\text{Cl}\cdot$ はメタン分子の $\text{C}-\text{H}$ 結合と反応し，塩化水素 HCl になると同時にメチルラジカル $\text{H}_3\text{C}\cdot$ を生じる（伝搬反応）。次いで，メチルラジカルと塩素ラジカルが反応すると，クロロメタンが生成する（停止反応）。このようにラジカルが関与する反応をラジカル反応と言う。

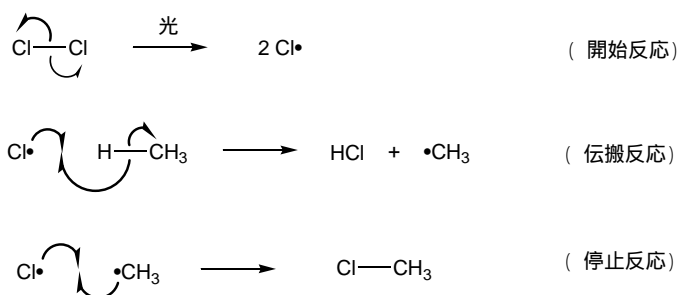


図2

問1 アルカンを高温に加熱すると熱分解が起こり，酸素の無い条件では様々なアルカンとアルケンの混合物となる。この反応はラジカル反応機構で進行している。プロパンを熱分解して生成した混合物の中にはメタンおよびエチレンが含まれていた。次の小問に答えなさい。

- (1) 開始反応が炭素-炭素結合の開裂によるとき，開始反応で生成する2種類のラジカルを化学式で答えなさい。
- (2) 開始反応で生成した2種類のラジカルからメタンとエチレンの生成した反応機構を，釣針型の曲がった半矢印を用いて示しなさい。

次に，イオンが関与する反応について，フェノールと水酸化ナトリウムの反応を例として考えよう。この反応では，フェノールの酸素原子と水素原子間の共有結合が開裂して，ナトリウムフェノキシドと水が生成する。このとき図3に示すようにフェノールの $\text{O}-\text{H}$ 結合を形成していた2個の電子は酸素原子に移りフェノキシドイオンを与え，水素原子は水素イオン H^+ （プロトンと呼ぶ）として OH^- と反応して共有結合をつくり水が生成する（ナトリウムイオンは省略してある）。

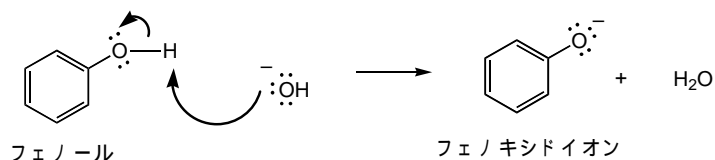


図 3

異なる原子間の結合は、結合電子が一方の原子側に引き寄せられた極性共有結合である（注 1）フェノールの O-H 結合は、結合電子が電気陰性度（注 2）の大きい酸素原子側に引き寄せられている。したがって、水酸化物イオンの電子対は負に荷電したフェノールの酸素原子と反応するのではなく、正に荷電した水素原子と反応する。化学の言葉では、正に荷電した部分は求電子的であり、逆に負に荷電した部分は求核的であると表現される。

このような電子の動きを考えることは、その反応を理解するうえで極めて重要である。一方で、フェノキシドイオンと水が反応してフェノールと水酸化物イオンが生成する反応も考えられる。対象としている反応がどちら側にどの程度進行するかどうか、また、どのくらい速く進行するかは、別の議論が必要である。なお、フェノールの反応は酸塩基反応であるが、酸塩基反応はイオン反応のなかでも簡単で最もよく知られた反応である。

問 2 下線部の反応の過程を電子の動きがわかるように両鉤の曲がった矢印を用いて表しなさい。

エタノールに濃硫酸を加えて約 130 に加熱するとジエチルエーテルが生成する。図 4 に示すように、この反応では、まず、あるエタノール分子の酸素原子の非共有電子対がプロトンと結合してアルキルオキシニウムイオンが生成する。生成したアルキルオキシニウムイオンでは正電荷は酸素上にあり、C-O 結合の結合電子はより酸素側に引きつけられる。このとき別のエタノール分子の酸素の非共有電子対がこの炭素原子と結合し、同時に、C-O 結合が開裂して水が脱離する。その後、酸素原子上に残ったプロトンが水分子と結合することでジエチルエーテルが生成する。この反応の面白いところは、1 分子のエタノールが酸の働きによって、正電荷をもった求電子的な化学種（アルキルオキシニウムイオン）になり、もともと求核的な別のエタノール分子と反応するところである。

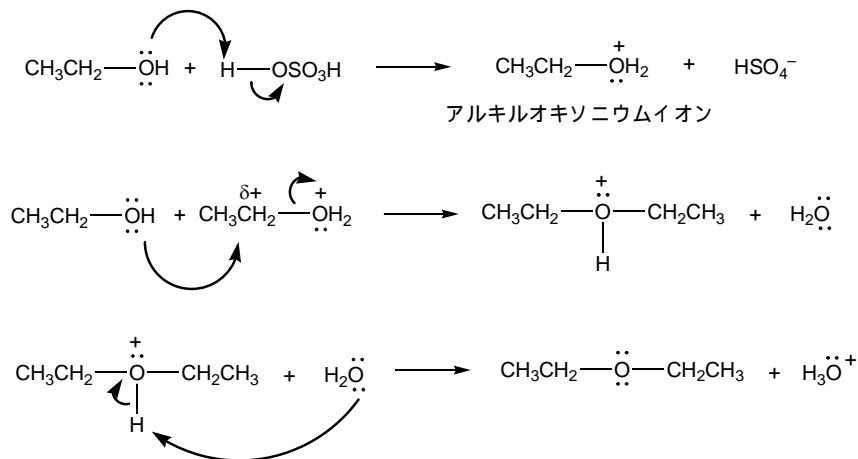


図 4

一方，アルキルオキシニウムイオンが生成したときに，エタノールより求核的な化学種が存在すると，ジエチルエーテルではなく異なる生成物が得られる。

問3 エタノールが臭化水素と反応すると，プロモエタンが得られる。反応機構を図4にならって描きなさい。

このように酸あるいは塩基の作用によって進行する反応は多い。次にケトンやアルデヒドといったカルボニル化合物の反応を考えよう。ケトンやアルデヒドには，ケト形とエノール形と呼ばれる異性体が存在する(注3)。聞き慣れないかもしれないが，高校の教科書にも例が載っている。アセチレンに水が付加するとアセトアルデヒドが生成するが，このとき最初に生成するのはビニルアルコールである。アセトアルデヒドもビニルアルコールも同じ分子式 C_2H_4O で表され異性体の関係にある。ここでアセトアルデヒドはケト形であり，ビニルアルコールはエノール形であるとされる(図5)。

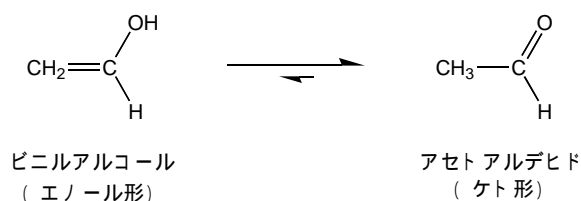
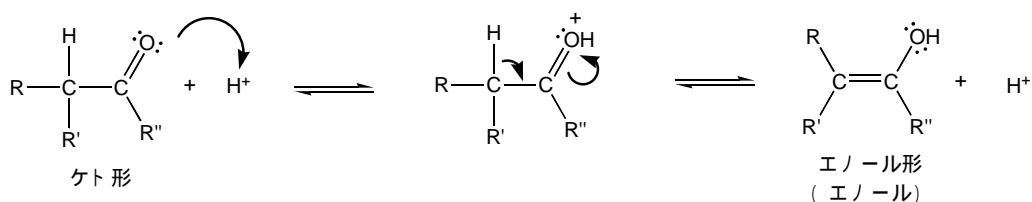


図5

両者は酸あるいは塩基触媒によって相互に変換される(図6)。通常，エノール形はケト形に比べずっと不安定なので，エノール形は極微量しか存在しないが，溶液中で両者は平衡にある(反応は可逆的である)。このケト-エノール変換は，酸あるいは塩基の作用によって，カルボニル基の隣の炭素(α 位と呼ぶ)と酸素の間で水素が移動するとともに，二重結合の位置が移動している過程と考えることができる。なお，エノール形の化学種は単にエノールとも呼ばれる。

1) 酸の作用によるケト-エノール変換



2) 塩基の作用によるケト-エノール変換

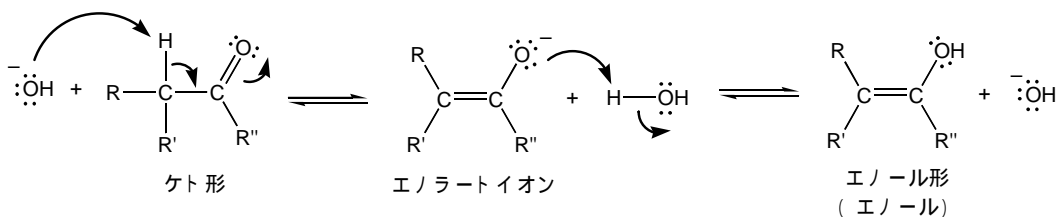


図6

図6に示したように、塩基触媒による変換では、エノラートイオンと呼ばれる化学種が生成する。このエノラートイオンが関与する反応も多くあり、一例はヨードホルム反応である。

アセトフェノン（メチルフェニルケトン）の反応を考えてみよう。この反応では最初に、アセトフェノンと水酸化物イオンが反応してエノラートイオンが生成する（図7：カチオンは省略してある）。

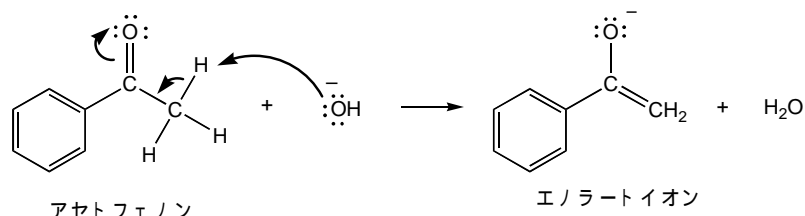


図7

ただし、エノラートイオンは正確には図7に示した構造ではなく、図8の右に示す炭素アニオンをもつ構造と混成したものである（注4）。すなわち、エノラートイオンでは酸素原子も α 位の炭素原子も求核性が高い。ここでは便宜上、炭素に負電荷をもつ構造のみを描いて話を進める。

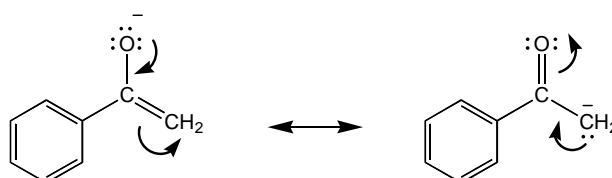


図8

エノラートイオンが反応するとき、酸素原子で反応するか炭素原子で反応するかは、反応する化合物の性質や反応条件によるが、ヨウ素との反応では図9に示すように α 位の炭素がヨウ素化される。この反応は α 位の水素が全てヨウ素に置き換わるまで進行する。

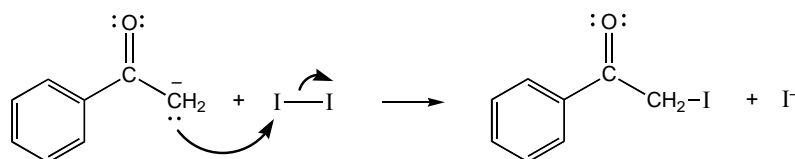


図9

問4 この反応では、1段階目のヨウ素化よりも2段階目、2段階目よりも3段階目のヨウ素化の方が容易に進行する。これは、ヨウ素が置換することによって、エノラートイオンの生成が容易になっているからである。このことから、エノラートイオンの安定性に対して、水素とヨウ素の違いが及ぼす影響を、電気陰性度（注2）をもとに50字以内で述べなさい。

トリヨードメチルフェニルケトンと水酸化物イオンとの反応では、炭素-酸素結合の生成に次いで炭素-炭素結合の開裂が起こり、安息香酸とトリヨードメチルアニオンとなる。最終的にプロトンが移動してトリヨードメタン（ヨードホルム）が生成する（図10）。

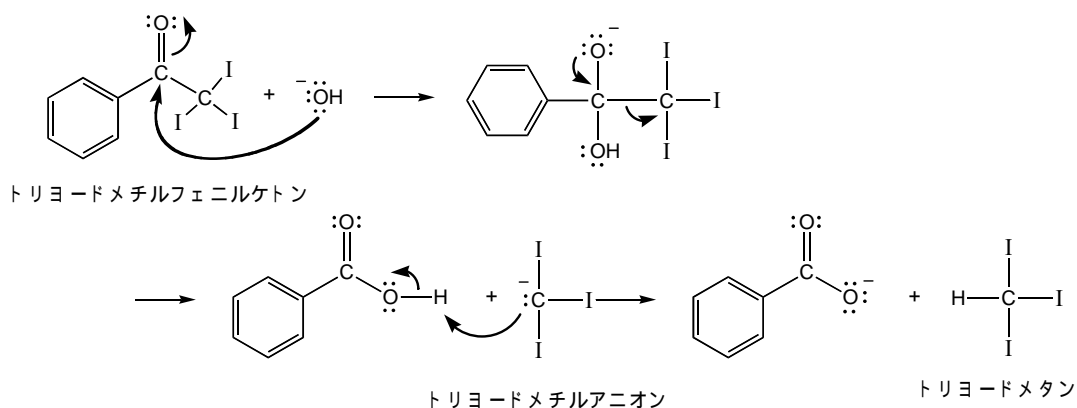


図 10

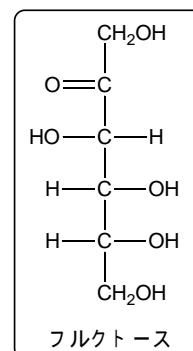
このようにケトンやアルデヒドのカルボニル基の炭素原子は，アニオンのような求核性を有する試薬（求核剤）の攻撃を受ける。逆に言えば求電子剤として働いているといえる。

これまで見てきた反応では炭素とそれ以外の元素との結合をつくる反応であったが，有機合成化学において，炭素-炭素結合をつくる反応は極めて重要である。なぜなら有機化合物の骨格の大部分は炭素-炭素結合からできているからである。炭素-炭素結合をつくる有用な反応にアルドール反応がある。アルドール反応では，エノラートイオンが重要な働きをしており，ヨードホルム反応のときと同様，炭素アニオンとして反応する。またアルドール反応は，上述のエタノールの酸触媒によるジエチルエーテル生成の反応に形式が似ており，用いたカルボニル化合物のうち 1 分子が求核剤となり，もう 1 分子が求電子剤として働く二量化反応である。

問 5 アセトアルデヒドに低温（5 ）で少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させたところ，分子式が $C_4H_8O_2$ で表される化合物 A が得られた（この反応がアルドール反応である）。一方，高温（60 ）で反応を行ったところ，分子式が C_4H_6O で表される化合物 B が得られた。化合物 A および B を構造式で書きなさい。なお，化合物 B は化合物 A がさらに反応して生成したものである。また，立体異性体については考えなくてよい。

問 6 フルクトース（右図）に関して次の問いに答えなさい。

(1) アルドール反応は生体内でも重要な反応で，アルドール反応を触媒するアルドラーゼと呼ばれる酵素が存在する。糖の生合成（注 5）工程において，フルクトースは，2 種類の前駆体からアルドール反応によってつくられる。この前駆体となる 2 種類の化合物を構造がわかる化学式で書きなさい。なお，生体内の反応では，フルクトースの 1 位と 6 位の水酸基はリン酸化されているが，ここでは，水酸基のまま考えなさい。また，不斉炭素の立体化学については考えなくてよい。



(2) ケトン基は一般に還元性を示さないが，フルクトースは還元性を示す。ケト-エノールの平衡をもとに，なぜフルクトースが還元性を示すか答えなさい。なお，ここではアルドール反応は関与しない。

トロピノン（図 11）はアルカロイドと呼ばれる天然物の一種で、コカインやアトロピンといった薬理活性をもつ化合物と共通の骨格を含み、これらの生合成（注 5）における重要な中間体であるとして知られている。1917年にロビンソン（R. Robinson, 1886-1975）は、トロピノン自体の生合成工程を参考に、3種類の有機化合物 A, B, C を一度に反応させてトロピノンの合成に成功した。この合成では、以下に記述する6つの反応が連続して起こっている。通常、一度に種々の反応が起こると複雑な混合物を与えるが、この合成は、反応の設計次第では、選択的に目的生成物が合成できることを示したおそらく最初の例である。各反応は以下の i) ~ vi) のとおりである。なお化合物 A はアルデヒド基を2つ、化合物 B はアミノ基を1つ、化合物 C はカルボキシル基を2つとカルボニル基（ケトン）を1つもつ、それぞれ分子式が $C_4H_6O_2$, CH_5N , $C_5H_6O_5$ で表される有機化合物である。

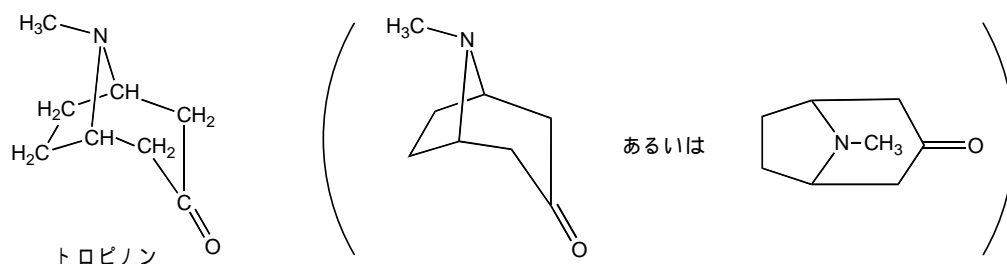


図 11

- i) 化合物 A の片方のアルデヒド基と化合物 B のアミノ基が反応する。また、この際脱水が起こり、化合物 D が生成する。
- ii) 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。なお、この反応では酸素原子にプロトン付加が起こっている。
- iii) 化合物 C から生成したエノールと化合物 E が反応して炭素-炭素結合をつくり、化合物 F となる。なお、この反応では生成物からのプロトン脱離が起こっている。
- iv) 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。
- v) 化合物 G の鎖状部分がエノールとなり、反応 iii) と同様の反応が分子内で進行して化合物 H となる。
- vi) 最後に化合物 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7 化合物 A ~ D, F ~ H を構造式で答えなさい。なお、一連の反応の概要と化合物 E の構造は図 12 に示すとおりである。また、E のように正電荷をもつ化合物もあるが、対になる陰イオン（アニオン）に関しては考えなくてよい。

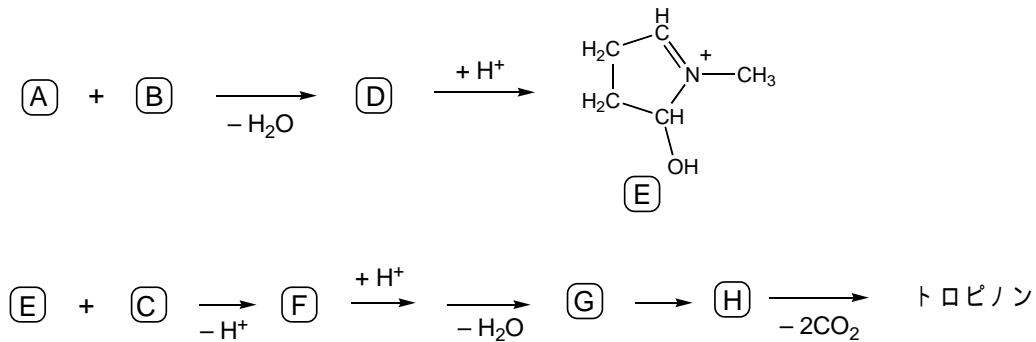


図 1 2

(注 1) なぜ共有結合が不均一に開裂したり，イオンが共有結合と反応したりするのだろうか？それは，イオン結合と共有結合の間には決定的な断絶があるわけではないからである。化学結合は，電子が完全に対称に分布した典型的な共有結合と，結合電子が完全に一方の原子に移動した典型的なイオン結合の間で，連続的に存在していると言った方が正確である。この度合いは，二つの原子の電気陰性度（注 2）の差で見積もることができる。電気陰性度の差が大きければ結合電子は，電気陰性度の大きい原子の方により強く引き寄せられており，これを分極しているという。また，このような共有結合を極性共有結合といい，電子対の偏りを δ^+ あるいは δ^- として表す。

(注 2) 電気陰性度は原子が共有結合を形成したとき，それぞれの原子が電子を引きつける強さを数値化したもので，数値が大きいほど引きつける強さは大きい。例えば水素 = 2.1，炭素 = 2.5，酸素 = 3.5，塩素 = 3.0，臭素 = 2.8，ヨウ素 = 2.6 などである。

(注 3) アルケン (alkene) とアルコール (alcohol) からなるのでエノール (enol) と呼ぶ。また，ケト-エノールのように，互いに異性化する速度が速く，平衡状態にある異性体のことを互変異性体と呼ぶ。

(注 4) 図 8 の右と左の構造は，それぞれ容易に電子式を書くことができ，原子の位置は全く変えずに電子対だけを動かすことで相互に変換できる。このようなとき，それぞれの構造を共鳴構造といい，真の分子の構造はこれらが電子的に混成したものである。詳細は解説に記載する。

(注 5) 生合成：生体はその構成成分である生体分子をつくりだすこと。

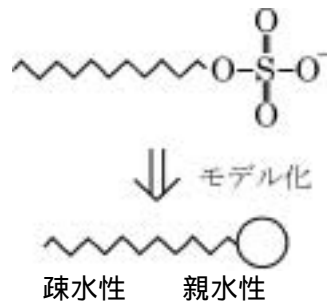
3

界面活性剤に関する，以下の文章を読み，問 1 ~ 問 1 1 に答えなさい。

[A]

一般に水と油は互いに溶け合うことはないため，両者を混合すると二層に分離するのが観察される。ここに，セッケン液を入れて振ると，今まであった明確な境界線はなくなり，あたかも水と油が溶けあったかのような状態となる。このように，水と油の界面に作用する溶質のことを界面活性剤といい，洗浄などの分野でよく用いられる。

界面活性剤としてはたらくイオンや分子には，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。界面活性剤の代表的なものに，ドデシル硫酸ナトリウム $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ がある。ドデシル硫酸ナトリウムは，水に溶解すると電離し，親水性の官能基が陰イオンに電離するため，アニオン性界面活性剤（アニオンとは陰イオンのことを指す）とよばれる。ここでは，ドデシル硫酸イオンを以下のように略記する。



ドデシル硫酸ナトリウム水溶液では，ドデシル硫酸イオンは親水性部分を水側に，疎水性部分を空気側に向けてその界面に集まることが知られている。その濃度を高めていくと，界面がドデシル硫酸イオンによって覆われた，単分子層という層が形成される。一方，溶液の内部では，イオンどうしが集まってミセルとよばれる集合体を作りはじめる。ミセルが急激に増加すると考えられ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わる。

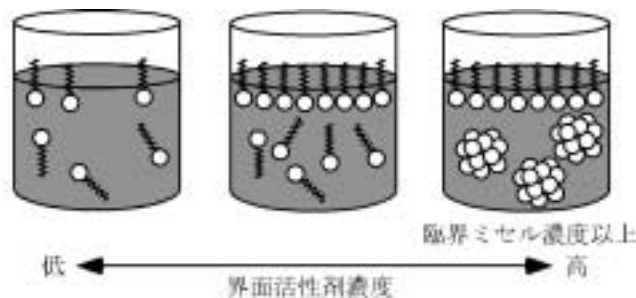


図 1 界面活性剤濃度とミセル形成

実験により，ドデシル硫酸ナトリウム水溶液の抵抗を測定し，臨界ミセル濃度を求めた。

操作 1 濃度の分かっている数種類のドデシル硫酸ナトリウム水溶液を調製した。

操作 2 以下の図 2 のような回路を構成した。交流電源に接続し，ドデシル硫酸ナトリウム溶液

中の電極間に電圧をかけて微弱な電流を流した。可変抵抗器を動かして、検流計の針が触れない位置を探し、そのときの電気抵抗 R_1, R_2 [Ω] を記録した。水溶液の電気抵抗を R_x [Ω] とすると、 $R_1 \times R_x = R_2 \times R_3$ の関係があることを利用し、 R_x を求めた。なお、この操作における可変抵抗器とは、電気抵抗 ($R_1 + R_2$) の値を一定に保ちつつ R_1, R_2 を変えることのできる装置である。ここでは、電気抵抗 $R_3 = 111 \Omega$ で固定されている。

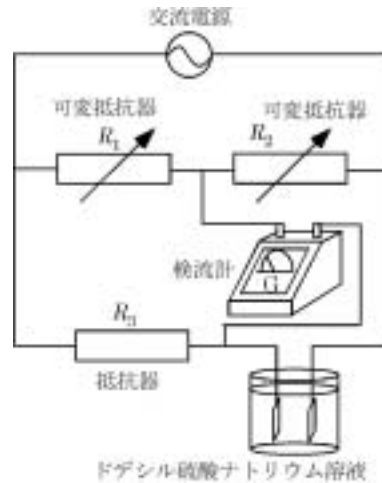


図2 水溶液の電気抵抗の測定

問1 この実験を行ったところ、以下の表1のデータが得られた。

- (1) 横軸に界面活性剤濃度 [mol L^{-1}]、縦軸に電気抵抗 R_x の逆数 [Ω^{-1}] をとり、グラフを描きなさい。
- (2) 臨界ミセル濃度の前後で、 R_x の変化の傾向に違いがみられる。グラフから、臨界ミセル濃度 [mol L^{-1}] を求めなさい。

表1 ドデシル硫酸ナトリウム水溶液の電気抵抗の測定

濃度 [mol L^{-1}]	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]
1×10^{-3}	3.5	96.5
2×10^{-3}	7.1	92.9
4×10^{-3}	13.4	86.6
6×10^{-3}	18.7	81.3
8×10^{-3}	21.1	78.9
1×10^{-2}	23.4	76.6

問2 ドデシル硫酸イオンは、臨界ミセル濃度以上では、球状のミセルを形成する。これを図3のようにモデル化する。また、別の実験により、このモデルにおいて、親水性部分の占める表面積 $S = 0.580 \text{ nm}^2$ 、ドデシル硫酸イオンの長さ $r = 1.67 \text{ nm}$ であることがわかっている。このとき、ミセル1個に含まれるドデシル硫酸イオンの個数（これを凝集数という）を整数で求めなさい。

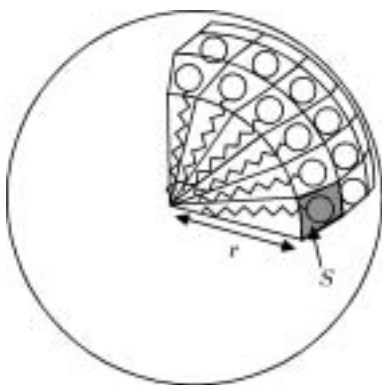


図3 ドデシル硫酸イオンのミセルの断面

問3 臨界ミセル濃度以上では、過剰なドデシル硫酸イオンが問2のようなミセルを形成していると仮定する。ミセルを一つの粒子として考えたとき、 0.080 mol L^{-1} のドデシル硫酸ナトリウム水溶液中に含まれるミセルの濃度は何 mol L^{-1} か、有効数字2桁で求めなさい。

[B] アメリカ中部やヨーロッパの河川を流れている水は日本の河川水に比べて非常に多くのカルシウムイオンやマグネシウムイオンを含み、「硬水」とよばれる。また、河川によっては濁りを除去するために化学的な処理を必要とする場合も多い。

ところで、セッケンはアニオン性界面活性剤の一種である。硬水とセッケン水と一緒にすると ため、泡立ちにくくなる。したがって、硬水中でセッケンが泡立ち、洗浄効果を発揮するには、日本の河川水のような「軟水」と比べて多くのセッケンを必要とする。

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。軟化の方法の一つとして、浄水場で多く用いられている手法に「石灰ソーダ法」がある。この方法では、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。

また、水の濁りをとるためにダムや貯水池で適当な時間水をたくわえて、浮遊物を沈殿させる処理を「普通沈殿」という。しかし、濁りの成分が土壌中の粘土からなる（これをコロイド状浮遊物という）場合、大変粒子が細かく、普通沈殿では除くことができない。そこで、これら粒子を沈殿させるのに、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。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。硫酸アルミニウムは塩基性水溶液ではゼリー状の水酸化アルミニウムとなり、これに濁りの原因となる浮遊物がひきつけられ、凝集が進行する。ここでできた沈殿を除去した後、塩素で消毒して各家庭へと送り出されている。

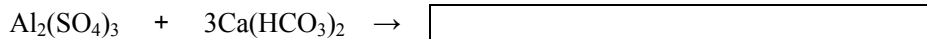
A.S.Behrman 著，山県登訳

『水はみんなのもの 水をきれいにするための化学』より要約

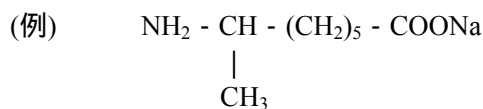
問4 文中の空欄にあてはまる変化を、10字以内で答えなさい。

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 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の混合水溶液を考える。この水溶液を石灰ソーダ法により軟化するとき , それぞれの化合物から沈殿が生成する化学反応式を答えなさい。

問6 一般的な硬水中には , 炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ が多く含まれている。これが加水分解すると塩基性になり , 下線部の反応が進行する。下線部の反応を以下のように表すとき , 化学反応式の右辺を答えなさい。なお , 反応の過程で気体が発生することがわかっている。



問7 セッケンやドデシル硫酸ナトリウムを用いて体や頭髪を洗う場合 , 水質によって泡立ちが違ったり , すすいでも汚れが十分落ちなかったり , 体質によっては皮膚に刺激を与えることがある。そこで , 泡立ちやすく , 皮膚に与える刺激の少ない界面活性剤が多く開発されている。あるアニオン性界面活性剤の組成式は $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{Na}_2$ で , 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 $\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ を生じた。このアニオン性界面活性剤の構造式を例のように答えなさい。

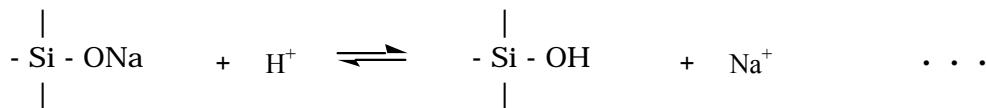


[C] 界面活性剤には , 水に溶解したとき電離して , 親水基が陽イオンになるカチオン性界面活性剤 (カチオンとは陽イオンのことを指す) もある。セッケンや合成洗剤とは逆の電荷を帯びているため , 逆性セッケンとよばれることもある。

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

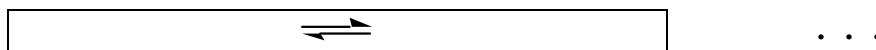


ここで , ガラス表面にカチオン性界面活性剤 (の陽イオン) がどのように配列するか考えてみよう。ガラスの表面には $-\text{OH}$ 部位と $-\text{ONa}$ 部位が存在する。このガラスを酸性水溶液に浸したときには



に示す化学平衡が右に移動し , ナトリウムイオンの一部が水素イオンに交換される。

一方 , 塩基性水溶液に浸したときには ,



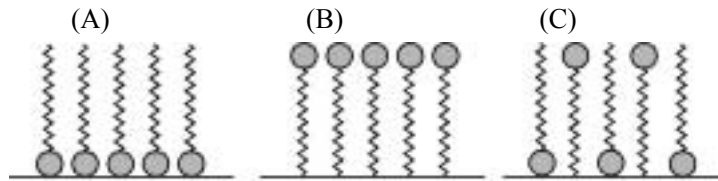
に示す化学平衡が右に移動する。

問8 空欄 の可逆反応について , その化学反応式を のように答えなさい。

問9 トリメチルオクタデシルアンモニウムイオンを  のように略記する。

疎水性 親水性

ガラス表面にトリメチルオクタデシルアンモニウムイオンはどのように配列していると考えられるか。最も適切なものを(A)~(C)より選び、記号で答えなさい。



ところで、シャーレに水をはり、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シャーレに静かに滴下する。シャーレの中に、塩化トリメチルオクタデシルアンモニウム水溶液を加えると、油滴が水中で動き回る現象が知られている(図4)。

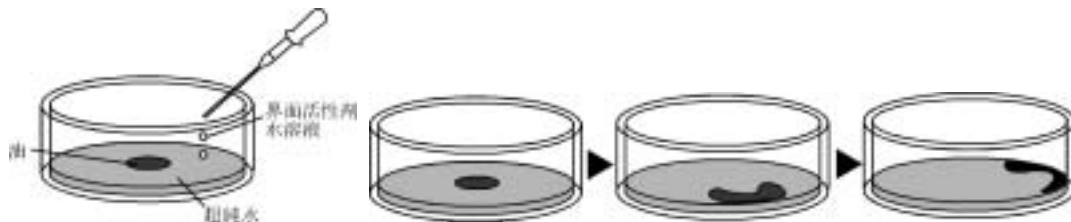
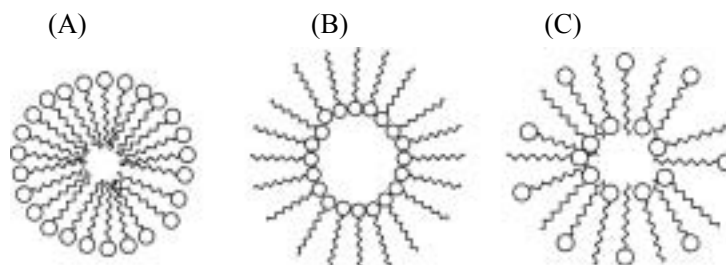


図4 油滴の運動の実験装置(左)と運動の様子(右)

このとき、油滴とガラスの界面では何が起きているのか考えてみる。まず、ガラスの表面が負の電荷を持つため、界面活性剤(の陽イオン)がガラス表面に集合しガラスの表面を(ア)性にする。ここへ、油滴が通ると、油滴中のヨウ素のイオン(主に I_3^-)とガラス表面に配列した界面活性剤がひきつけあっ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、油滴がくる前は(ア)性であるのに、油滴の通った後では(イ)性になる。このことが、油滴が運動する理由の一つと考えられている。

問10 文中の空欄ア、イにそれぞれ親水あるいは疎水の語を入れて、文意が通るようにしなさい。

問11 下線部について。このとき油滴内部において、ヨウ素のイオンと界面活性剤はどのようなミセルを形成するか、その断面図として最も適切なものを(A)~(C)より選び、記号で答えなさい。なお、球状のミセルの内部にヨウ素のイオンが存在するが、以下の図では省略して描いている。

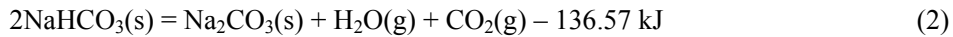


次の文章を読み、以下の問1～問9に答えなさい。なお、解答の数値については指定したもの以外有効数字4桁まで求めなさい。

炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) は重曹とも呼ばれ、パンや菓子を作るときに用いられるベーキングパウダーの主成分である。炭酸水素ナトリウムは常温では固体であるが、加熱すると次のような反応で分解し、最終的には炭酸ナトリウム、水および二酸化炭素を生成する。



この反応は吸熱反応であり、298 Kにおける熱化学方程式は次の通りである。



反応熱は化学結合の組み替えに伴って放出または吸収されるエネルギーであり、化学反応は物質のエネルギーが減る方向、すなわち発熱する方向に自発的に進みやすいと考えられる。しかし、実際には吸熱反応であっても自発的に進む反応はあり、反応の自発性は反応熱のみから判断することは一般にできない。

化学熱力学では反応熱を反応のエンタルピー変化で表す。ある温度での標準状態（化学熱力学において標準状態とは圧力が1 bar (1000 hPa)の状態のことをいい、温度は指定されない。）における生成系（右辺）と反応系（左辺）のエンタルピーの差を標準反応エンタルピー (ΔH_r°) と呼ぶ。また、ある物質1 molをそれを構成する元素の標準状態にある単体から生成する反応の標準反応エンタルピーを特に標準生成エンタルピーと呼び、 ΔH_f° で表す。なお、標準状態における単体の標準生成エンタルピーは0とする。例えば、反応(1)に対しては(3)式のように書ける。

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NaHCO}_3) \quad (3)$$

この反応に参与する物質の標準生成エンタルピーを用いて計算すると、 $\Delta H_r^\circ = 136.57 \text{ kJ}$ となり、吸熱反応に対しては $\Delta H_r^\circ > 0$ 、発熱反応に対しては $\Delta H_r^\circ < 0$ となることがわかる。

反応の自発性を判断するためには物質の集合状態の乱雑さを表すエントロピーという量を考える必要がある。一般に状態の変化は乱雑になる方向に進みやすく、そのときエントロピーは増大する。標準反応エントロピーは、ある温度での標準状態における生成系と反応系のエントロピーの差であり、 ΔS_r° で表される。反応(1)に対しては、(4)式のように計算することができる。

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S_m^\circ(\text{CO}_2) - 2S_m^\circ(\text{NaHCO}_3) \quad (4)$$

各物質の標準モルエントロピー S_m° を用いて計算すれば、 $\Delta S_r^\circ = 0.33332 \text{ kJ K}^{-1}$ となり、生成系のエントロピーの方が反応系よりも大きいことがわかる。

ギブズ (J. Gibbs, 1839-1903) は反応の自発性を示す量として、反応のギブズエネルギー変化 ΔG_r を次の(5)式のように定義した。

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad (5)$$

ここで T は絶対温度である。エンタルピーの場合と同様に、標準状態における単体の標準生成ギブズエネルギーを0として、標準生成ギブズエネルギー ΔG_f° および標準反応ギブズエネルギー ΔG_r° を定義することができる。また、標準反応ギブズエネルギーは反応の平衡定数 K と結びつけることができ、気体定数を R とすると次のようになる。

$$-\Delta G_r^\circ = 2.303RT \log K \quad (6)$$

この関係を用いれば、与えられた反応が平衡状態でどのような組成となるかを知ることができる。

問1 反応(1)の298 Kにおける標準反応ギブズエネルギーの値を計算しなさい。

問2 反応(1)の平衡定数 K が $K = 1$ となる温度を求めなさい。ただし、標準反応エンタルピーおよび標準反応エントロピーの温度依存性は無視できるとする。

以上のように反応のギブズエネルギー変化を計算することによって、化学反応の自発性や平衡定数などを求めることができる。いくつかの化学反応について実際に計算してみよう。

問3 共に1価のイオンからなる難溶性塩 AX の溶解平衡は次式で表される。



この平衡定数は $[A^+(aq)][X^-(aq)]$ となるので、これを溶解度積 K_{sp} と呼ぶ。表1の値を用いて AgCl, AgBr および AgI の $\log K_{sp}$ の値を計算し、溶解度の大きな順に並べ替えなさい。なお、温度は298 K とする。

表1 298 K における標準生成ギブズエネルギー

物質 (イオン)	ΔG_f° [kJ mol ⁻¹]
Ag ⁺ (aq)	+77.11
AgBr(s)	-96.90
AgCl(s)	-109.805
AgI(s)	-65.96
Br ⁻ (aq)	-103.96
Cl ⁻ (aq)	-131.244
I ⁻ (aq)	-51.57

g: 気体, s: 固体, aq: 水に溶解していることを表す

問4 水性ガスシフト反応は工業的に重要な反応で CO の除去および H₂/CO 比の調整法として用いられている。以下の各設問に答えなさい。ただし、 ΔH_f° および ΔS_f° の温度依存性は無視できるとする。



(1) 表2のデータを用いてこの反応の298 Kにおける標準反応エンタルピー、標準反応エントロピーおよび標準反応ギブズエネルギーを求めなさい。

(2) 密閉された容器の中で等モルの CO(g) および H₂O(g) を反応させる。反応した CO (または H₂O) の割合 (反応率) を a とするとき平衡定数と a の関係を示しなさい。

(3) 平衡状態における反応率が0.9となるときの温度を求めなさい。

表2 298 Kにおける標準生成エンタルピーおよび標準モルエントロピー

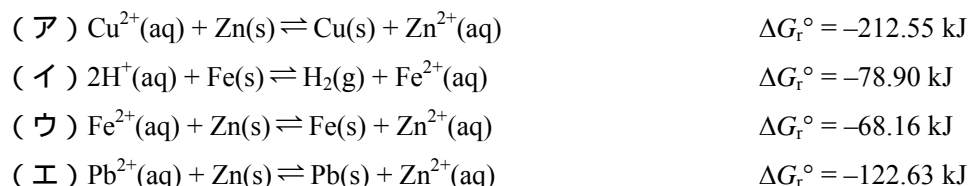
物質	ΔH_f° [kJ mol ⁻¹]	S_m° [kJ K ⁻¹ mol ⁻¹]
C(s)	0	0.00574
CO(g)	-110.53	0.19767
CO ₂ (g)	-393.51	0.21374
H ₂ (g)	0	0.130684
H ₂ O(g)	-241.82	0.18883
O ₂ (g)	0	0.205138

問5 コークスから水性ガスを製造する際の反応は次のように表される。



この反応を密閉された容器の中で行うとし、初めに十分な量の C(s)と 1 bar の H₂O(g)のみが容器内にあったとする。H₂O(g)の反応率を a とするときこの系の平衡定数 K と a の関係を示しなさい。また、平衡状態における反応率が 0.9 以上となるためには温度を何度以上にすればよいか答えなさい。

問6 次の各反応の標準反応ギブズエネルギーが次のように与えられているとき、各金属イオンの標準生成ギブズエネルギーを求めなさい。また、各金属の酸化されやすさの序列を示しなさい。ただし、H⁺(aq)の標準生成ギブズエネルギーは 0 とする。



身の回りに存在する金属のほとんどは、地球上では金属としてではなく酸化物などの化合物として存在している。金属の酸化物から金属を取り出すプロセスを金属製錬といい、酸化物の還元にはコークス（炭素）が用いられることが多い。金属 M が酸化物 M_mO_n (m, n は整数) を生成する反応は、1 モルの O₂(g) 当たりで表せば、次のようになる。



この反応の標準反応ギブズエネルギー ΔG_r° は絶対温度に対してほぼ直線的に変化し、様々な物質について絶対温度と ΔG_r° の関係を示した図はエリンガム図と呼ばれる。

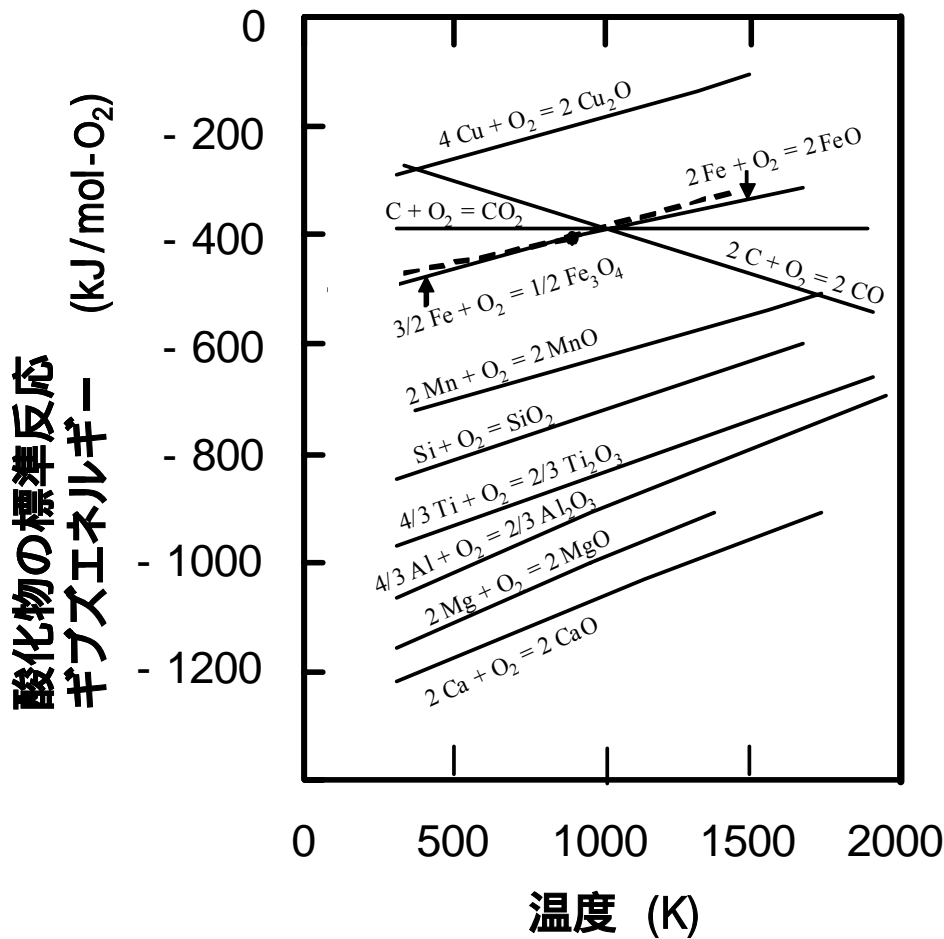


図1 各種物質の酸化反応における標準反応ギブズエネルギー - 温度線図 (エリンガム図)

問7 1000 K において Si と Cu の $O_2(g)$ 1 モルとの酸化反応を比較した場合、 ΔG_r° の値から判断して、どちらの元素の方が酸化されやすいか答えなさい。また、それぞれの反応の 1 bar における $O_2(g)$ 1 モル当たりの発熱量 (反応熱) を有効数字 2 桁で求めなさい。

問8 1 モルの $O_2(g)$ と化合する元素および生成した酸化物が凝縮相 (固体または液体) である場合、各直線の傾きはほぼ等しくなる。また、 $C(s)$ が 1 モルの $O_2(g)$ と反応して $CO_2(g)$ を生成する場合の直線は水平、 $CO(g)$ を生成する場合はほぼ同じ大きさで逆の傾きをもつ。

- (1) 表 2 のデータを用いて、 $C(s)$ が酸化されて $CO_2(g)$ を生成する反応および $CO(g)$ を生成する反応の標準反応エンタルピー、標準反応エントロピーの値をそれぞれ求めなさい。
- (2) 反応(10)に対応する直線の傾きがほぼ同じとなる理由を答えなさい。

問9 エリンガム図から、 $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ の反応に対応する直線を図中に描きなさい。また、1000 K において、 $CO(g)$ を流して $FeO(s)$ を還元した場合、反応に使われる $CO(g)$ の割合を有効数字 1 桁で答えなさい。