



全国高校化学グランプリ 2009 一次選考問題



2009年7月20日（月・祝）
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22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事。

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

原子量：

$\text{H} = 1.0, \text{C} = 12.0, \text{N} = 14.0, \text{O} = 16.0, \text{S} = 32.1$

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

円周率 $\pi = 3.14$

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

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

$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ 、 $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$

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

$\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$

1

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

わたしたちは学校や教科書・参考書で様々な自然科学の基本法則を学ぶ。それらの基本法則が様々な場面で実際に応用されるのを目の当たりにする機会は決して多くはない。しかし、それらはわたしたちの社会を支えるインフラストラクチャー（基盤設備）の設計には不可欠なものである。本問では、高校で学習する化学の内容をてがかりに、わたしたちの社会のごみ問題の一端に触れてみよう。20世紀は物質大量消費型の文明が地球規模で広がった時代だった。その恩恵は確かに大きいですが、一方、大量消費の結果としてのごみの絶えざる発生は世界中で大問題となっている。図1を見れば、いかにわたしたちが日々大量のごみを生み出しているかわかるだろう。実際、図1に示す OECD（経済協力開発機構）加盟国のみならず、世界中の多くの国で、人々はごみの処理には大いに頭を悩ませている。図2の写真に示すように、排出されるごみは様々なものの混合物であり、このことがごみの処理を一層難しい問題にしている。これに関連し、最近、スリランカ・ペラデニア大学のメニクプラ（S.N.M. Menikpura）とバスナヤケ（B.F.A. Basnayake）は、「ヘスの法則を適用したスリランカの都市ごみの燃焼熱の推算と実際値の比較（題意）」という論文を発表した。（S.N.M. Menikpura and B.F.A. Basnayake, *Renewable Energy*, 2009年, 34巻 1587-1594頁）その中で著者らは、都市ごみを発電用の燃料に利用したときの有効利用可能な熱量の試算を行っている。この試算を行う際に、彼らは皆さんが高校の化学で学ぶヘスの法則（総熱量不変の法則）に基づいた議論を行っている。以下の問に順次答えながらこれを追い、わたしたちが学ぶ基本法則が、実際にわたしたちが社会設計を行ううえで必要不可欠の道具であることを理解しよう。

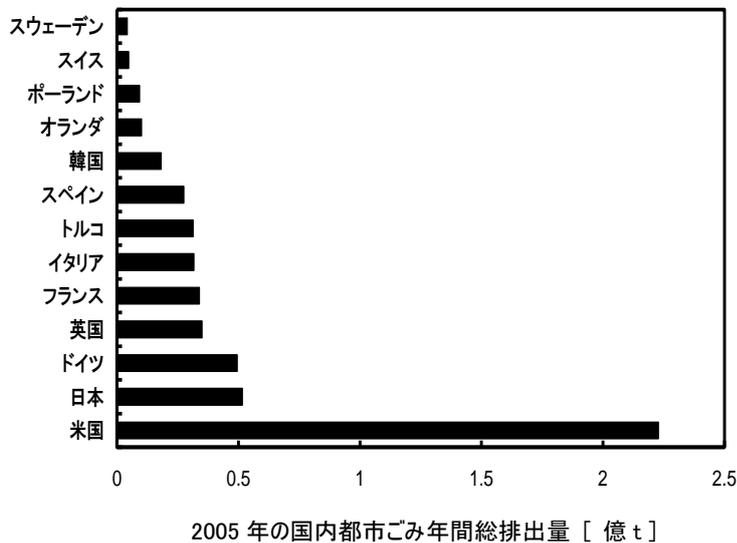


図1 OECD 加盟各国の国内都市ごみ年間排出総量
（ OECD Environmental Data Compendium
2006-2008, 11 頁, Table 2A Generation of Municipal
Waste 1980-2005 から）



図2 わたしたちの毎日の生活で生み出される様々なごみ

表 1 に、各種のごみの組成式を示す。ここでは計算の便宜上、炭素原子の物質質量 6 モルを基準としている。

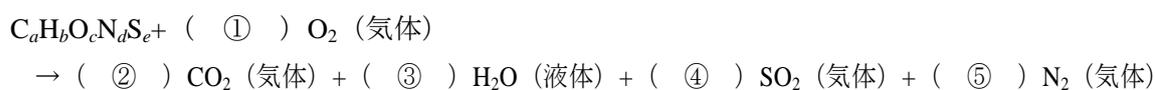
表 1 各種のごみの組成式

| ごみの種類 | ごみの組成式 |
|---|--------------------------------------|
| ア. 食品ごみ | $C_6H_{9.6}O_{3.53}N_{0.28}S_{0.02}$ |
| イ. 植栽ごみ（庭木の ^{せんてい} 剪定、掃除などによる植物のきりくずや落葉など） | $C_6H_9O_{3.6}N_{0.36}S_{0.01}$ |
| ウ. 木材類 | $C_6H_{8.7}O_{3.9}N_{0.02}$ |
| エ. ボール紙類 | $C_6H_{9.7}O_{4.6}N_{0.04}S_{0.01}$ |
| オ. 一般の紙類 | $C_6H_{9.9}O_{4.6}N_{0.04}S_{0.01}$ |
| カ. プラスチック類 | $C_6H_{8.6}O_{1.7}$ |
| キ. ゴム類 | $C_6H_{9.2}N_{0.13}$ |
| ク. 繊維類 | $C_6H_{8.6}O_{2.6}N_{0.43}S_{0.01}$ |
| ケ. 皮革類 | $C_6H_{9.6}O_{0.87}N_{0.86}S_{0.02}$ |

問 1 表 1 を見て、以下の問題に解答しなさい。①から④では、表 1 中の当てはまる記号を問題の指示に従って答えなさい。

- ①同量の炭素に対して窒素が多く含まれるごみを、多いものから順に 4 種類選びなさい。
- ②同量の炭素に対して硫黄が多く含まれるごみを、2 種類選びなさい。答は五十音順で解答欄に書き込みなさい。
- ③酸素が含まれないごみを 1 種類選びなさい。
- ④窒素と硫黄が含まれないごみを 1 種類選びなさい。
- ⑤ごみを構成する炭素原子 6 個に対し、水素原子は概ね何個から何個含まれているか。答は、小数点以下第一位を四捨五入し、解答欄の 2 個の () に、あてはまる整数を記入しなさい。なお、小さい方を左側の () に記入すること。

問 2 あるごみが、 $C_aH_bO_cN_dS_e$ という組成式で表される元素組成を有していたとする。このごみを空气中で燃焼したときに、下記の酸化反応が起こると考えなさい。この反応式の左辺および右辺の係数 (①) ~ (⑤) を、それぞれ、 a 、 b 、 c 、 d 、 e を用いて答えなさい。



さて、上記のような反応が実際に起こるときに実際に発生する熱量を正しく推算するのは容易ではない。そこで、第一段階として、ごみは炭素、水素、酸素、窒素、硫黄の 5 種類の元素から

なる単体の混合物であると考え。さらに、それらの単体の各々の燃焼反応は下記のような熱化学方程式で表せるものと考え。ただし、ごみに含まれる酸素と窒素は燃焼反応による熱の発生には寄与しないものと考えてよい。また、以下の燃焼に必要な充分な量の酸素が空気から供給されると考えること。



問3 食品ごみの組成式は表1のように $\text{C}_6\text{H}_{9.6}\text{O}_{3.53}\text{N}_{0.28}\text{S}_{0.02}$ であるとする。上記の熱化学方程式を用いると、燃焼により二酸化炭素 6 モルを生成する量の食品ごみの燃焼による発熱量はどれだけになるか。有効数字 2 桁で答えなさい。単位は解答欄に既書き込まれている kJ を用いなさい。

問4 問3の結果を食品ごみ 1 kg あたりの燃焼による発熱量に換算し、その値を有効数字 2 桁で答えなさい。単位は解答欄に既書き込まれている kJ kg^{-1} を用いなさい。

次に、下に示す図3を見なさい。これは、各種のごみの燃焼時の発熱量の推算値と実際の発熱量の差を、実際の発熱量に対してプロットしたものである。

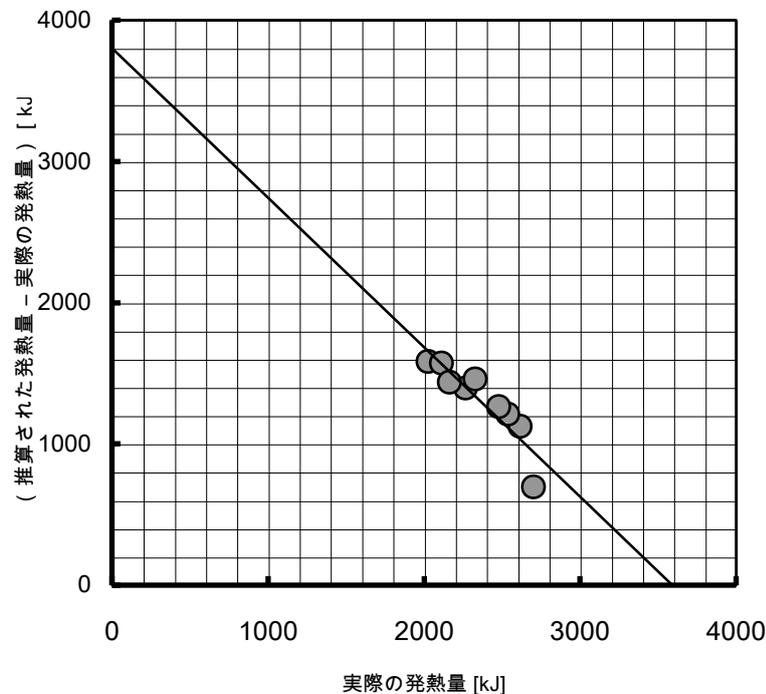


図3 各種ごみの発熱量の推算値と実際の発熱量の差（縦軸）と、各種ごみの実際の発熱量（横軸）との関係（ただし、図中の数値は、燃焼により 6 モルの二酸化炭素が生成する物質質量に対応）

問5 下記の文は、図3を見て書かれた結果の記述である。空欄にあてはまる答を解答欄に答えなさい。①にはあてはまる十の位の数字を入れなさい。②には最も適切な形容詞一語を入れなさい。③にはあてはまる一桁の自然数を入れなさい。

「実際のごみの燃焼による発熱量は、推算値と比較して明らかに小さかった。図3からわかるように、実際の発熱量は推算された発熱量の約55%から(①)0%程度にとどまる。ここで推算された発熱量と実際の発熱量の差は、実際の発熱量が小さいほど(②)という点に注目すべきである。さらに、図3中のデータ点に合わせて引かれた直線の傾きと切片は、それぞれ、およそ^{マイナス}(③)と 3.8×10^3 kJである。」

問6 問5で考えた「直線の傾き」から、下記の「 」内のような考察文を書いた。考察文中の①にはあてはまる元素記号を答えなさい。②、③、④には、選択肢ア、イ、ウのうちの正しい記述をひとつ選び、記号で答えなさい。なお、②、③、④の各選択肢は下記の「 」の記述の下にまとめて示してある。

「表1に示す各種の排出源からのごみの元素組成をみると、他と比較して圧倒的に大きな割合で燃焼熱の発生に寄与する元素はCと(①)である。さらに、(①)のCに対する量の比は、ごみの種類にはほとんどよらない。このため、ある一定量の二酸化炭素を生成するだけのごみの燃焼による発熱量の推算値は、(②)。これを考えると、図3中の直線の傾きの値は、(③)ということに対応している。さらにこれをヘスの法則(総熱量不変の法則)と対応させて考えると、推算された発熱量と実際の発熱量の差は、(④)に相当する。」

<②, ③, ④の選択肢>

- ②：ア．その発生源に強く依存する
イ．その発生源にほとんどよらない
ウ．燃焼により発生する水の物質量にほぼ比例する
- ③：ア．実際の発熱量は、推算された発熱量と実際の発熱量の差とは関係ない
イ．実際の発熱量と、推算された発熱量と実際の発熱量の差の総和は、ごみの種類によらずおおむね一定である
ウ．実際の発熱量が大きいごみほど燃焼するときの温度が高い
- ④：ア．各種発生源におけるごみが、各種元素から形成されるとき発熱量
イ．各種発生源におけるごみが、加熱下で融解するときの吸熱量
ウ．ごみに含まれる不純物の酸化反応による発熱量

著者らは、単位量のごみの燃焼熱の推算値と国内の種類別の年間の総ごみ排出量から、ごみを燃料として利用して火力発電を行った場合に、最大で42%のスリランカ国内での電力需要をまかなえとの試算結果を出している。また彼らは石炭消費の一部を代替するごみの燃料利用に肯定的な見解を示している。

ここまでの計算では、ごみが完全に乾燥していて水を全く含まないことを前提としていた。しかし、実際のごみは無視できない量の水を含んでいる。とりわけ食品ごみではこの傾向が顕著である。日本国内での都市ごみでは、全質量の半分以上が水で占められる場合すら多い。そこで次に、ごみに含まれる水が、そのごみの燃焼による発熱に対してどの程度の影響を及ぼす可能性があるかを考えてみよう。

まず、ごみに含まれる水が、そのごみが燃やされるときにどのような変化をたどるかを考えてみよう。ごみが燃やされる前、ごみに含まれる水は室温の水であると考えてよい。ごみが燃やされると、その水はごみの燃焼熱によってまず加熱される。通常の大気圧下では、その水は室温から約 100 °C まで、液体の状態のまま加熱されると考えてよい。つづいて、水は、そのごみの燃焼による熱により蒸発し、排気とともに大気中へ拡散する。

問 7 1 kg の水が室温 (30 °C) から 100 °C まで加熱されるとき吸熱量を有効数字 2 桁で答えなさい。ただし、液体状態の水の比熱は $4.2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ としなさい。また、単位は解答欄に既書き込まれている kJ kg^{-1} を用いなさい。(注：比熱とは、単位量の物質が単位温度だけ温度上昇するときに吸収する熱量のことである。)

問 8 1 kg の水が 100 °C で蒸発して水蒸気になるときの吸熱量は、1 kg の水が室温から 100 °C まで加熱されるとき吸熱量の約何倍か。答を求める際には小数点以下の数字は四捨五入し、整数で答えなさい。ただし、単位物質の水が蒸発して水蒸気になるときの吸熱量 (水のモル蒸発熱) を $4.1 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$ としなさい。また、本問の答を導く際に、問 7 の答を使いなさい。

ごみが水を含んでいると、せっかく燃焼で発生した熱がごみに含まれている水の加熱と蒸発に使われてしまい、取り出せる熱量が減ってしまうことは直観的に推測できる。すなわち、ごみに水が含まれていると熱が無駄になる、と考えられる。そこで次に、ごみが無視できない割合の水を含んでいることにより熱が無駄になる割合を概算してみよう。

問 9 いま、仮に食品ごみの質量の 7 割が水によるものとする。(この値は、日本国内の実際の生ごみに含まれる水の平均的な割合である。) 問 4 と問 8 の答に基づいて考えると、単位質量の食品ごみの燃焼による発熱量は、同じ質量の完全に乾燥した食品ごみの燃焼による発熱量の約何割になるか。答は小数点以下の数字は四捨五入して 1 桁の整数で解答しなさい。

2

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

今皆さんがこの問題を解こうとして手にしているシャープペンシルあるいは鉛筆の芯は、グラファイト（黒鉛・黒墨）からなる。これらの芯は、グラファイトを粘土と混合し、乾燥・焼成・油含浸・冷却などの工程を経ることで製造されている。グラファイトは、炭素原子が正六角形につながった平面的な構造が、互いに層状に重なり合った多層構造をもつ炭素の同素体である（図1）。炭素の同素体として、この他にダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、無定形炭素などが知られている。

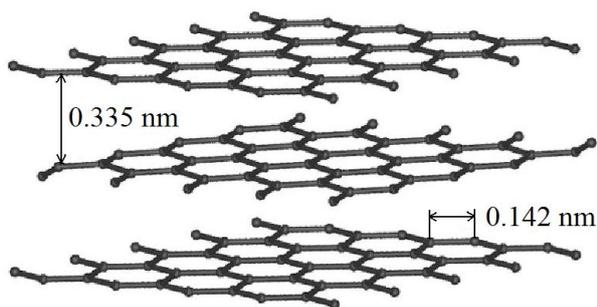


図1 グラファイトの構造

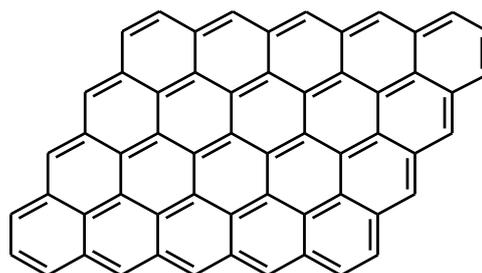


図2 グラフェンの構造式の一部

問1 下の（ア）、（イ）に適する語句を下の語群から選び、その番号を記入しなさい。

『図1に示すように、グラファイトの結晶構造をつくる層間距離は約0.335 nm、ひとつの層を構成する正六角形の一辺の長さは約0.142 nmである。この事実から、各層の面内の炭素原子どうしは強い（ア）でつながっているが、層と層の間（面間）は比較的弱い（イ）で結合していると考えられる。そのため、グラファイトは外力に対し層状にはがれる性質を有し、シャープペンシルや鉛筆の芯で紙に字が書けるのはこの性質によるところが大きい。』

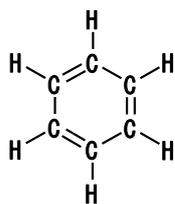
[語群]

- | | | | |
|---------|---------|--------------|--------|
| ① イオン結合 | ② 共有結合 | ③ 金属結合 | ④ 配位結合 |
| ⑤ 水素結合 | ⑥ クーロン力 | ⑦ ファンデルワールス力 | |

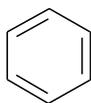
グラファイトの一枚のシート（層）をグラフェンという。グラフェンの構造式の一部を図2に示す。その基本単位は、6個の炭素原子から成る正六角形の骨格構造であることが分かる。そこで、この基本単位と同じ構造をもつ炭化水素、ベンゼンの構造や反応性について考えてみよう。

ベンゼンは、1825年ファラデー(M. Faraday)によってクジラの脂肪を熱して精製する際に単離された化合物である。この化合物の分子式は、その元素分析や分子量測定の結果から炭素6個と水素6個からなる C_6H_6 であることは確認されたが、当初はその構造の詳細は不明で、いろいろな分子構造が提案された。現在では、ベンゼンの構造は1865年ケクレ(F. A. Kekulé)によって提案され

た図3の(a)ケクレ構造式や図3の(b)ケクレ構造式の水素原子を省略し簡略化して表した線結合構造式のような単結合と二重結合が交互に並んだ六角形の環状構造で表すことが多い。



(a) ケクレ構造式



(b) 線結合構造式

図3 ベンゼンのケクレ構造式

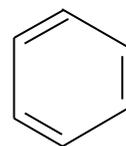


図4 1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造式

問2 炭素の原子価を4、水素の原子価を1として、環状構造をもち、分子式 C_6H_6 を満足する構造式は、図3以外にもいくつか考えられる。そのうちの、2種類の構造式を示しなさい。ただし、その分子が実際に安定に存在するかどうかは問わないものとする。

図3で示されたケクレ構造式では、二重結合は特定の炭素原子間に固定されているように見えるので、1,3,5-シクロヘキサトリエンと命名できる。この構造が正しいとすると、一般的な炭素-炭素単結合の結合距離は0.154 nm (エタン)、二重結合の結合距離は0.134 nm (エテン) なので、1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造は図4のようないびつな六角形になるはずである。しかし実際には、ベンゼンの炭素-炭素の結合距離はすべて0.139 nm で等しく、単結合と二重結合の中間の結合距離になっている。したがって、実際のベンゼンの二重結合は特定の炭素原子間に固定されておらず、その構造は図5の(c)や(d)のケクレ構造で示された間のどこかにあることになる。このため、多くの化学者は図5の(e)のように六角形の内側に円を描いてベンゼンの構造を描き、6組の炭素-炭素結合が等価であることを表す。実際、分子軌道計算によりベンゼン分子の電子密度を求めると、6個の炭素原子上に電子が均一に分布(非局在化)していることがわかる。また、図5の(c)と(d)は互いに隣の炭素-炭素間に二重結合の位置を変えて、もう一方の構造式を表記することができることを表している。このとき、(c)と(d)の構造を互いに共鳴構造という。

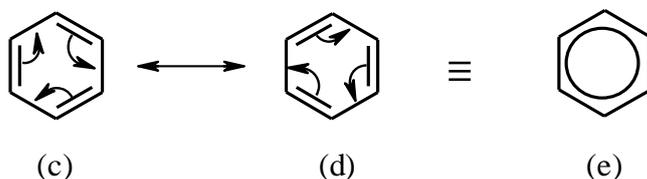
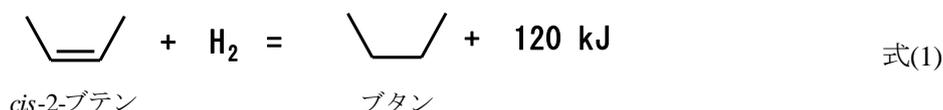
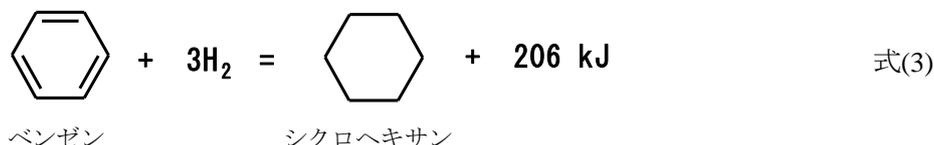
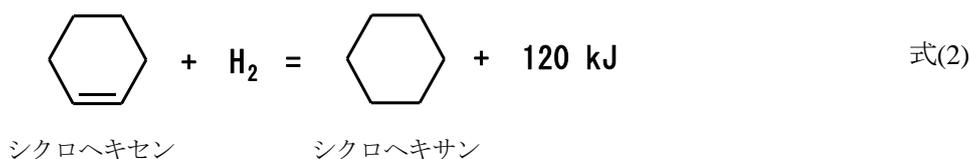


図5 ベンゼンの表記法

ベンゼンは非常に安定な化合物で、一般のアルケンとは違った性質をもっている。ベンゼンが、どの程度安定なのかを、水素化反応を例にして考えてみよう。1 mol の *cis*-2-ブテンに 1 mol の水素を付加させる際の反応熱は 120 kJ であるから(式(1))、1 mol のシクロヘキサセンを水素化する際の反応熱も 120 kJ であると考えることができる(式(2))。





問3 1 mol のベンゼンに 3 mol の水素を付加してシクロヘキサンが生成する際の反応熱が 206 kJ であるとする(式(3))、ベンゼンは 1,3,5-シクロヘキサトリエンと命名される仮想分子に比べ 1 mol あたり何 kJ 安定かを計算しなさい。

共有結合は、2つの原子間で不対電子を1個ずつ出し合い2個の電子を共有することによって形成される。これをもう少し詳しく表現すると、不対電子のそれぞれの電子軌道(原子軌道)が重なり合うことにより2個の電子が入った新しい電子軌道(分子軌道)が生じ、原子間に共有結合が形成される(図6)。ここでは、電子軌道の形や名称については、特に深入りしないものとする。



図6 共有結合の形成

そのうえで、エテン(C₂H₄)の炭素-炭素間二重結合について考えてみよう。エテンの炭素-炭素間二重結合は同種の結合が2個あるのではない。二重結合は、電子軌道が正面から重なった安定な結合であるσ(シグマ)結合と電子軌道が側面で重なった反応性に富むπ(パイ)結合とからなっている(図7)。このとき、π結合の形成に関わる電子をπ電子という。なお、図6の水素と塩素の間に形成される結合やエテンの炭素-水素間に形成される結合もσ結合である。

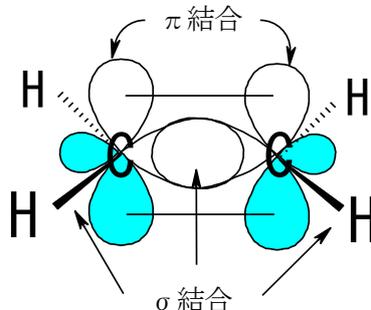
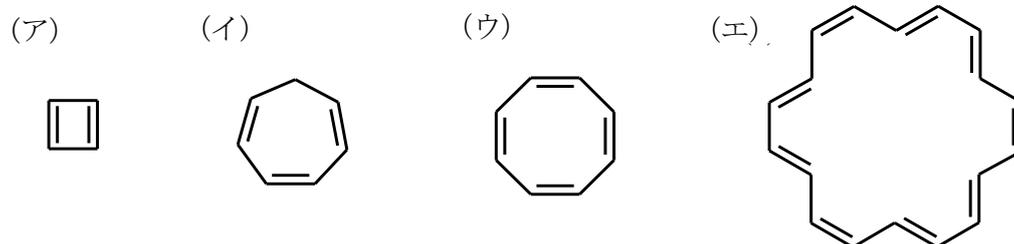


図7 エテンのσ結合とπ結合

ベンゼンのようにπ電子が非局在化することによって安定化する性質を、「芳香族性」という。芳香族性をもつ化合物は、ベンゼンだけではない。(4n+2)個のπ電子をもち単結合と二重結合が

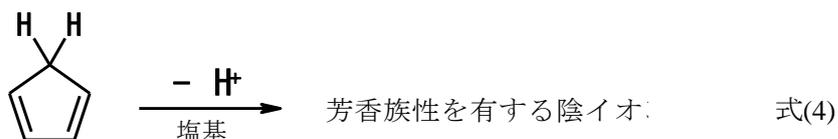
交互に並んだ環状の炭化水素は、同様に芳香族性を示すことが知られている (n は 0 以上の整数)。

問 4 下の (ア) ~ (エ) の化合物のうち、芳香族性を示すと予想されるものを選びその記号を答えなさい。



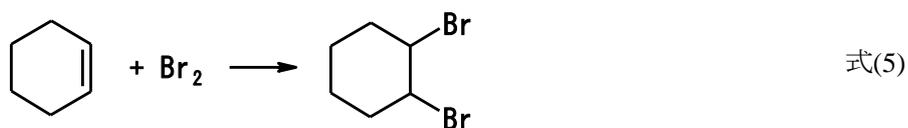
問 5 1,3-シクロペンタジエンは前に述べた条件を満たしていないので芳香族性を有しないが、塩基により分子内のひとつの水素原子を水素イオン (プロトン: H^+) として引き抜くと、芳香族性を有する安定な陰イオンを生じる (式(4))。このように、電荷を帯びたイオンを形成することにより、芳香族性を示す特殊な例もある。その理由について述べた以下の文中の (ア)、(イ) に適する数字を答えなさい。

『1,3-シクロペンタジエンには (ア) 個の π 電子があるが、水素イオンが引き抜かれて生成した陰イオンにおいては (イ) 個の π 電子があると考えられるため。』



1,3-シクロペンタジエン

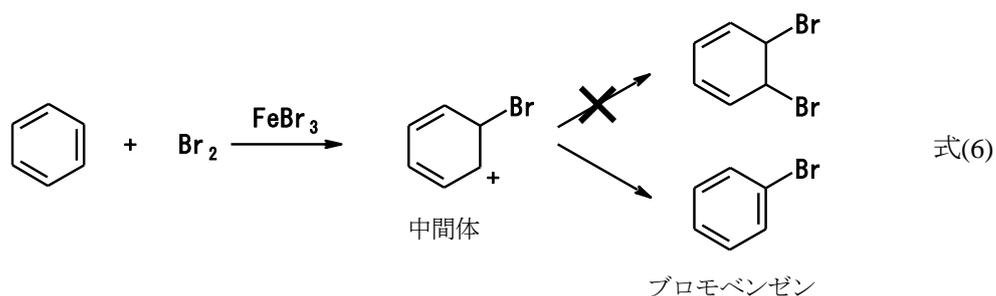
シクロヘキセンに臭素 (Br_2) を作用させると付加反応が起こり、1,2-ジブロモシクロヘキサンが生成する (式(5))。



シクロヘキセン

1,2-ジブロモシクロヘキサン

一方、ベンゼンに臭素を作用させてもこのような付加反応は起こらないが、臭化鉄(III) ($FeBr_3$) などの触媒の存在下では中間体を経て置換反応を起こし、ブロモベンゼンを生じる (式(6))。



問6 式(6)の反応について、次の各問に答えなさい。

- (1) 式(6)の中間体には、あと2通りの共鳴構造を考えることができる。解答欄の構造式を利用して、必要な線や記号を書き込んで構造式を完成させなさい。
- (2) 式(6)の反応では、付加反応は起こらず置換反応が起こる。その理由を「付加反応の生成物においては、・・・・・・ため」という形式で答えなさい。

ブロモベンゼンには、異性体は存在しない。つまり、ベンゼンのどの水素原子が臭素原子に置換されても同じ化合物となる。しかし、2個の水素原子が2個の臭素原子に置き換わったジブロモベンゼンには、臭素原子の相対位置によって *o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、*p*-ジブロモベンゼンの3種類の異性体が存在する (図8)。

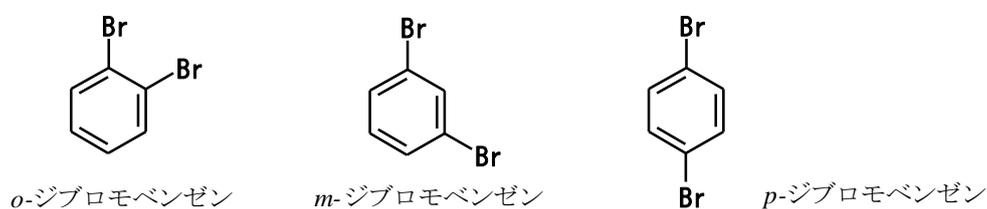


図8 ジブロモベンゼンの3種類の異性体

有機化合物の構造を決定する手段のひとつとして、核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance) 分析とよばれる機器分析法がある。核磁気共鳴分析は、原子核が磁場の中で電磁波を照射すると共鳴吸収をおこす性質を利用して化合物の構造解析をする方法で、NMRと略記される。NMRの原理の詳細についてはここでは省略するが、炭素原子のNMR分析により、測定試料 (化合物) に電子的な環境が異なる炭素原子が何種類存在するかを調べることができる (炭素原子の数ではない)。つまり、その化合物に存在する電子的な環境が異なる炭素原子の種類の数だけ、ピークが観測される。

例えば、ベンゼンには6個の炭素原子が存在するが、全て1個の水素原子と結合していて、どの炭素原子も電子的な環境が等しく区別がつかないため、炭素原子のNMRスペクトル (電磁波の波長ごとの強度の分布) には1本のピークのみが観測される (図9(a))。また、ブロモベンゼンの場合には、電子的な環境が異なる4種類の炭素原子が存在するので、NMRスペクトルでは4本のピークが観測される (図9(b))。

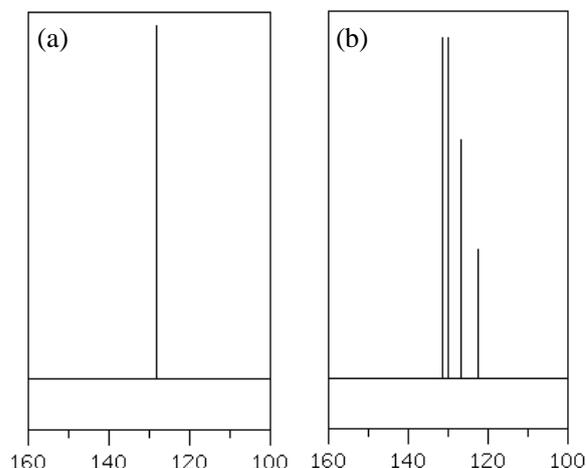
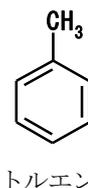


図9 ベンゼン(a)とブロモベンゼン(b)の炭素原子のNMRスペクトル

問7 *o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、及び *p*-ジブロモベンゼンの炭素原子の NMR スペクトルではそれぞれ何本のピークが観測されるか、答えなさい。

問8 トルエン（右図）と臭素をある条件下で反応させたところ、分子式 C_7H_7Br で表される生成物が得られた。この生成物の炭素原子の NMR スペクトルを測定すると、5本のピークが観測された。生成物の構造式として考えられるものをすべて示しなさい。



最後に、球状分子フラーレン類のうち 60 個の炭素原子から成る最も代表的なフラーレン C_{60} の構造について考えてみよう。 C_{60} は、図 10 のように、炭素原子で構成される五角形（五員環）と六角形（六員環）から構成されている（図 10(a)）。 C_{60} では、五員環が 12 個、六員環が 20 個存在する。五員環の周りは 5 つの六員環で囲まれており、五員環同士が接することはない。



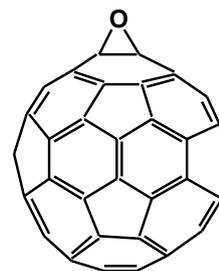
図 10 C_{60} フラーレンの構造

C_{60} の結合には、2 種類の炭素-炭素結合が存在する。六員環と六員環の間に存在する結合（[6,6]結合と呼ぶ）と六員環と五員環の間に存在する結合（[5,6]結合と呼ぶ）である（図 10(b)）。 C_{60} では五員環同士が接することはないので、五員環と五員環の間の結合は存在しない。[6,6]結合と [5,6]結合を比べると、[6,6]結合（0.140 nm）は [5,6]結合（0.146 nm）よりやや短く、[6,6]結合は二重結合に近い性質を、[5,6]結合は単結合に近い性質をもつ。実際、 C_{60} に対する多くの反応は、[6,6]結合において起こる。

問9 C_{60} には、[6,6]結合と [5,6]結合がそれぞれ何本存在するか答えなさい。

問10 C_{60} の炭素原子の NMR スペクトルでは、何本のピークが観測されると考えられるか答えなさい。

C_{60} はいろいろな試薬と反応することにより、新たな化合物を与える。例えば、適当な酸化剤との反応により、[6,6]結合の間に酸素原子がひとつ付加し、三員環を形成した化合物 **1**（図 11）が生成する。



問11 化合物 **1** の炭素原子の NMR スペクトルでは、何本のピークが観測されると考えられるか答えなさい。

図 11 化合物 **1** の構造

3

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

光のエネルギーによって汚れや臭いの原因となる物質を分解する光触媒は、日本発の機能材料である。光触媒としては、主に二酸化チタン (TiO_2) が用いられる。藤嶋昭博士が東京大学の大学院生当時に、本多健一博士の指導のもとで行った、水溶液中の二酸化チタンに紫外光を照射する実験が、光触媒の基礎となっている。以下の各問に答えなさい。

- 問1 二酸化チタンの結晶は、ほぼイオン性であり、チタンイオン Ti^{4+} と酸化物イオン O^{2-} からなる。イオン性の結晶では、陽イオンと陰イオンが正負の電荷を打ち消しあい、全体として中性となっている。 n に該当する整数を答えなさい。
- 問2 二酸化チタンの結晶の中で、1 個の Ti^{4+} に接触する O^{2-} の数は 6 個である。 O^{2-} に接触する Ti^{4+} の数はいくつか答えなさい。
- 問3 Ti^{4+} を囲む 6 個の O^{2-} は、 Ti^{4+} を中心とした正八面体の頂点に位置している。 O^{2-} のイオン半径に対する Ti^{4+} のイオン半径の比率は約 0.5 だが、この比率がある値 x より小さかったとしたら、 Ti^{4+} は 6 個の O^{2-} と接触することはできなくなり、4 個の O^{2-} に囲まれていた (Ti^{4+} を中心とした正四面体の頂点に O^{2-} が位置していた) はずだと考えられる。 x の値を有効数字 2 桁で求めなさい。

二酸化チタンは、可視光より波長の短い紫外光を吸収する (図 1)。光は電磁波の一種だが、粒子としての性質をあわせ持つ。光の粒子のことを光子と呼ぶ。光子一つが持つエネルギーは、電磁波としての波長に反比例する。二酸化チタンが吸収するのは、ある値 E より大きなエネルギーを持つ光子である。そして、光子一つを吸収すると、 O^{2-} の持つ電子一つが Ti^{4+} に移る。このとき、この電子のエネルギーは、 E だけ高い状態になる。この電子を励起電子と呼び、電子の抜けた“孔”を正孔と呼ぶ。この過程を、電子のエネルギーに注目して、簡潔に表したのが図 2 である。

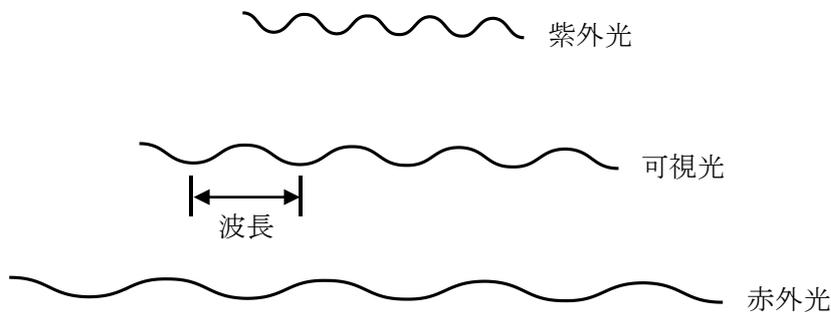


図 1 電磁波としての光の波長

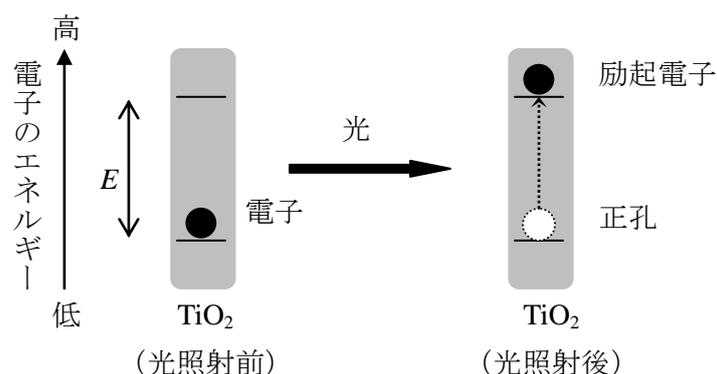


図2 二酸化チタンが光を吸収した際の電子（図中の“●”）の挙動。“_”は、電子が入れる場所（電子の軌道と呼ぶ）

問4 図2に示した過程は、太陽電池などにも利用されている。太陽電池に使われるケイ素では、 $1.8 \times 10^{-19} \text{ J}$ 以上のエネルギーを持つ光子が吸収される。これは波長 1100 nm 以下の光に相当する。二酸化チタンの E が $5.1 \times 10^{-19} \text{ J}$ だとすると、これは何 nm の波長に相当するか、有効数字2桁で答えなさい。

電子は、よりエネルギーが低い状態を好むので、励起電子は、近くにある分子やイオンに渡ることがある（図3）。このとき、その分子やイオン（図3のA）は、還元される。また同様の理由で、近くにある分子やイオンから正孔に電子が移ることがある（図3）。このとき、その分子やイオン（図3のB）は、酸化される。光触媒は、汚れや臭いの原因となる物質から電子を奪い、酸化することによってそれを分解すると考えられている。

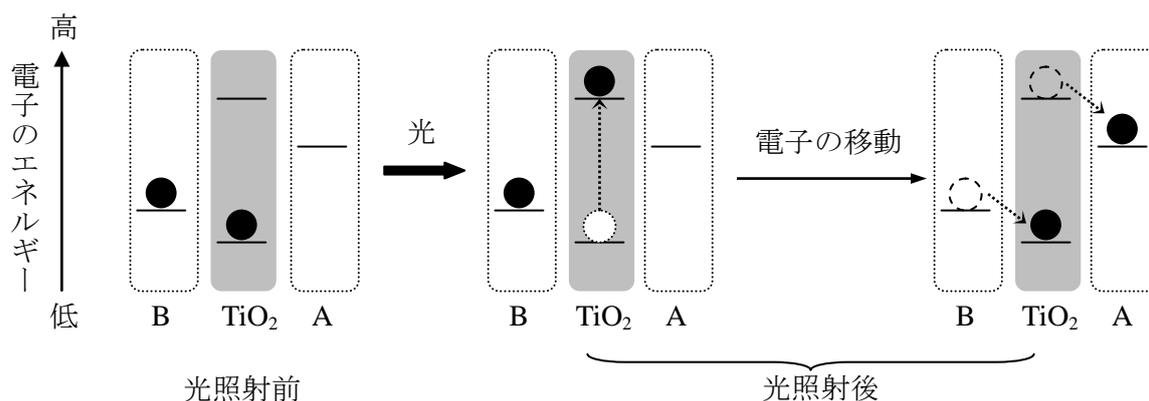


図3 二酸化チタンが光を吸収した際の、分子やイオン（A、B）との反応

ところで、光触媒を用いて励起電子により水を還元して水素を生成し（反応1）、正孔によって水を酸化して酸素を生成することができれば（反応2）、その水素を燃料電池に利用したり、燃焼したりできるため、光エネルギーを化学エネルギーに変換したことになる。しかし、二酸化チタン光触媒で水を還元して水素を生成することは、中性の pH ではかなり困難である。

問5 反応1と反応2をそれぞれ、電子(e^-)を含む反応式で表しなさい。(電子を含む反応式の例： $A + e^- \rightarrow A^-$)

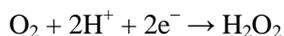
問6 pHを下げた(H^+ 濃度を上げた)とき、反応1、2はそれぞれ、起こりやすくなるか否かを予測し、答えを下記から選びなさい。ただし、二酸化チタン自体はpHによって変化しないと仮定すること。

- ア) 反応1、2とも起こりやすくなる。
- イ) 反応1は起こりやすくなり、反応2は起こりにくくなる。
- ウ) 反応1は起こりにくくなり、反応2は起こりやすくなる。
- エ) 反応1、2とも起こりにくくなる。

密閉された石英の反応容器に、清浄な二酸化チタンの粉末と以下の4種類の気体、すなわち、ある有機物 $C_kH_mO_n$ (k, m, n は整数) (1.0×10^{-3} mol)、水蒸気、酸素、窒素、のみが含まれている。これに紫外光を一定時間照射した後、二酸化チタンや容器に付着している物質も含めて分析を行ったところ、 $C_kH_mO_n$ は全て酸化されて分解・消失し、水蒸気が 2.0×10^{-3} mol 増加、酸素が 2.5×10^{-3} mol 減少、二酸化炭素が 2.0×10^{-3} mol 生成したことがわかった。窒素と二酸化チタンに全く変化はなく、反応後には、これら(水蒸気、酸素、窒素、二酸化炭素、二酸化チタン)以外の物質は存在しなかった。

問7 k, m, n はそれぞれいくつか答えなさい。

問8 この反応のうち、還元反応を次式のように書けるものとする。



酸化反応の式を書きなさい (k, m, n は数字に直さなくてよい)。

問9 図4に、上記の反応中における $C_kH_mO_n$ の物質量(初期濃度を1とした相対量、●)と、二酸化炭素の物質量(最終濃度を1とした相対量、○)の変化を示す。上記の反応の途中では、酢酸(CH_3COOH)とギ酸($HCOOH$)が生成しており、酢酸とギ酸の物質量は常に同じであったとする。反応中において、それらの物質量が最大となるまでの反応時間(単位h)と、そのときの $C_kH_mO_n$ 、二酸化炭素、酢酸、ギ酸の物質量をそれぞれ有効数字2桁で答えなさい。問題文中に記した以外の物質は考慮しなくてよい。

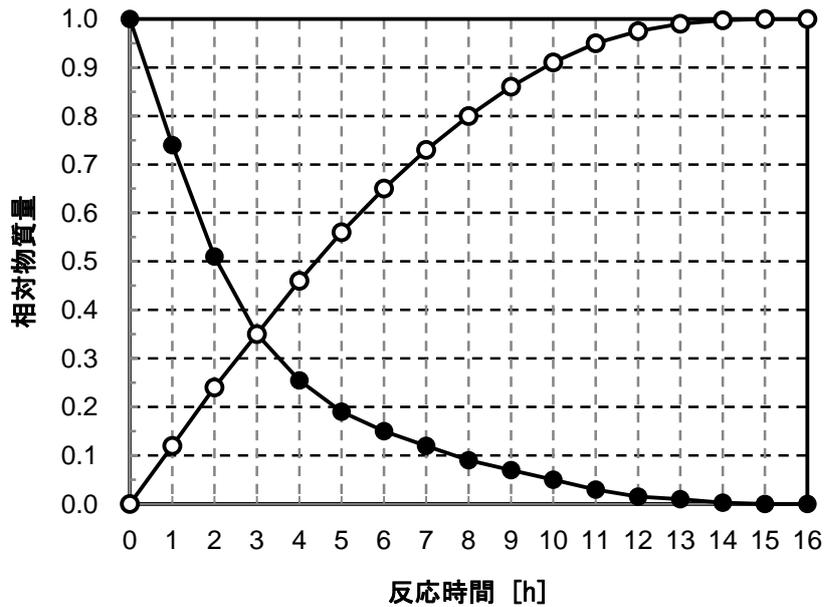


図4 光触媒反応中における $C_kH_mO_n$ の物質質量 (●、初期濃度を1とした相対量) と二酸化炭素の物質質量 (○、最終濃度を1とした相対量) の変化

問10 上記の反応が、二酸化チタンの光触媒作用によるものであることを示すためには、上記の実験と異なる、二種類の対照実験を行う必要がある。それぞれの対照実験における、上記の実験との違いを下記の中から選びなさい (計2つ)。

- ア) 二酸化チタンを加えない。
- イ) $C_kH_mO_n$ を加えない。
- ウ) $C_kH_mO_n$ を酸化する強い酸化剤を加える。
- エ) $C_kH_mO_n$ を還元する強い還元剤を加える。
- オ) 4種類の気体を一切加えない。
- カ) 光を照射しない。

二酸化チタンは上記のように紫外光を吸収するが、可視光を吸収しない。しかし、太陽光や室内光は、可視光を多く含むが、紫外光をあまり含まない。そのため、可視光を吸収して作用する光触媒の開発が盛んに行われている。この新しい光触媒を、二酸化チタンと比較しよう。

問11 新しい光触媒の見た目が、二酸化チタンと比べてどうなるかを予測し、下記から選びなさい。

- ア) 金属のような光沢が出てくる。
- イ) 光沢が低下する。
- ウ) 色が薄くなる。
- エ) 着色する。
- オ) 透明度が増す。
- カ) 変わらない。

新しい光触媒の還元作用の強さが、二酸化チタン光触媒と同じであったとする。新しい光触媒は二酸化チタンと比べて、 E の値は□1、酸化作用は□2。

問12 上の文の□1、□2に当てはまる語句をそれぞれ下記から選びなさい。なお、「酸化（還元）作用が強い」とは、「より多くの種類の物質を酸化（還元）できること」、とする。

□1の選択肢：

- ア) 大きくなり
- イ) 変わらず
- ウ) 小さくなり

□2の選択肢：

- ア) 強くなる
- イ) 変わらない
- ウ) 弱くなる

植物の光合成の反応には、光触媒の反応と似ている部分がある。光合成では、光を吸収して電子のエネルギーが高くなり、そのエネルギーによって二酸化炭素を還元し、ブドウ糖（ $C_6H_{12}O_6$ ）などを得る。同時に、水から電子を奪い、酸素へと酸化する。そして、動物の多くは、植物からブドウ糖などを得て、それが酸素に電子を渡す際に放出されるエネルギーを利用して、生命活動を行っている。

問13 光が当たらない条件において、以下のどの組み合わせが酸化還元反応を起こしやすいか、上記の光合成反応を参考にして、選びなさい。また、その反応式を記述しなさい。

- ア) 二酸化炭素と水
- イ) 二酸化炭素と酸素
- ウ) ブドウ糖と酸素

4

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

家庭用冷蔵庫の中に置く脱臭剤や浄水器には活性炭が使われている。活性炭の表面は疎水性で、においの素となる分子、水道水の残留塩素、トリハロメタンなどの有機系塩素化合物をその表面に高い濃度で付着させる性質があり、その結果脱臭・浄水効果をもつ。このように原子・分子が物質の表面に濃縮される現象を吸着と呼ぶ。吸着にはファンデルワールス相互作用や疎水性相互作用、水素結合などの弱い相互作用による物理吸着と、共有結合の生成をともなう化学吸着がある。また、一度吸着した分子がその相互作用を振り切って、離れる場合もあり、これを脱着と呼ぶ。

最近では技術の進歩により、表面に吸着した分子を特殊な顕微鏡（走査トンネル顕微鏡：STM）を用いて直接観察することができる。図1（日本電子（株）より提供、一部改変）は酸素（気体）雰囲気下に2分間さらしたシリコン表面を観察したものである。図1(a)に示す蜂の巣模様がシリコン表面の原子配列であり、図1(b)および(c)ではその上に白い点状のものがみられる。この画像において白い点状に見えるものが吸着した酸素分子である。分子吸着量（吸着密度）は一般に周囲の分子数（図1では2分間さらした酸素気体の圧力）が増加するにつれて、増加する。

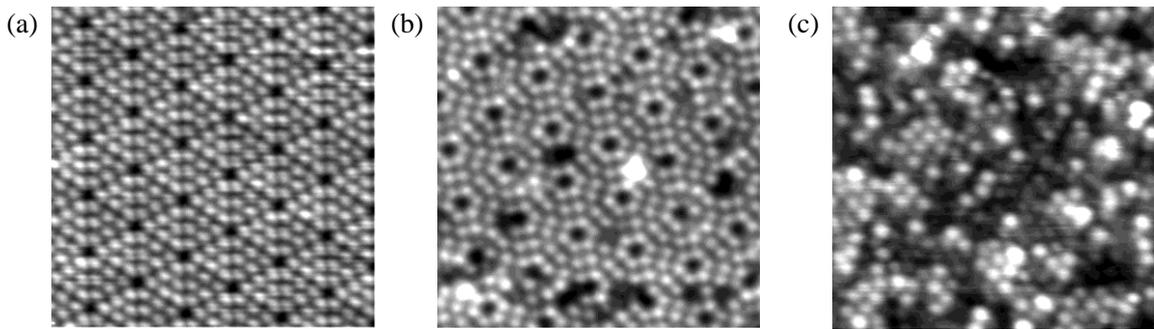
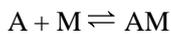


図1 シリコン表面に吸着した酸素分子の顕微鏡像（各図の横幅が15 nmに相当）

問1 図1の(b)と(c)ではさらした酸素気体の圧力が異なる（酸素気体の圧力は 1×10^{-6} Pa および 5×10^{-6} Pa）。酸素気体の圧力が高いのは図1の(b)、(c)のいずれか答えよ。

以下では、吸着を定量的に扱う方法について考えてみよう。吸着現象は吸着と脱着の平衡として、次のように考えることができる。



ここで、A は気体分子、M は表面上で分子を吸着することができる箇所（これを吸着サイトと呼ぶ）、AM は吸着サイトに吸着した分子を指し、被覆率 θ （吸着されている吸着サイトの割合）を（吸着されている吸着サイト数 N_A ） / （吸着サイトの総数 N ）、すなわち

$$\theta = N_A / N$$

とする。気体分子 A の分圧を p 、吸着と脱着の速度定数をそれぞれ k_a 、 k_d とすると、吸着および脱着の速度 v_a 、 v_d はそれぞれ

$$\text{吸着： } v_a = k_a p N (1 - \theta)$$

$$\text{脱着： } v_d = \text{ (①) }$$

と表される。ただし、脱着は一次の反応速度式に従う（脱着速度 v_d は速度定数 k_d を比例係数とし

て、吸着している分子数に比例する)ものとする。吸着と脱着速度が釣り合った状態は平衡状態とみなすことができる。平衡状態における表面被覆率 θ は吸脱着の平衡定数を $K = k_a/k_d$ とすると、

$$\theta = (\quad \textcircled{2} \quad)$$

と表される。この式はラングミュア (Langmuir) の吸着等温式と呼ばれる。

問2 空欄①、②を埋めよ。ただし、①には θ を、②には p 、 K を必ず用いること。

5 g の木炭に対して、一酸化炭素 (気体) の圧力を $1.33 \times 10^4 \sim 9.33 \times 10^4$ Pa まで変化させながらその吸着量の測定を行った。この際、一酸化炭素は化学反応を一切起こさず、理想気体としてふるまうものとする。 p は一酸化炭素気体の圧力、 V は吸着した一酸化炭素の標準状態 (0°C 、 1.01×10^5 Pa) における体積とし、全ての吸着サイトの吸着に相当する量の一酸化炭素の標準状態における体積を V_∞ とすると、 $\theta = V/V_\infty$ が成り立つ。得られたデータに関して縦軸に p/V 、横軸に p をとってプロットしたもの (特殊な軸の選び方ではあるが、ラングミュアの吸着等温式をみればその意味は理解できるであろう) を図2に示す。

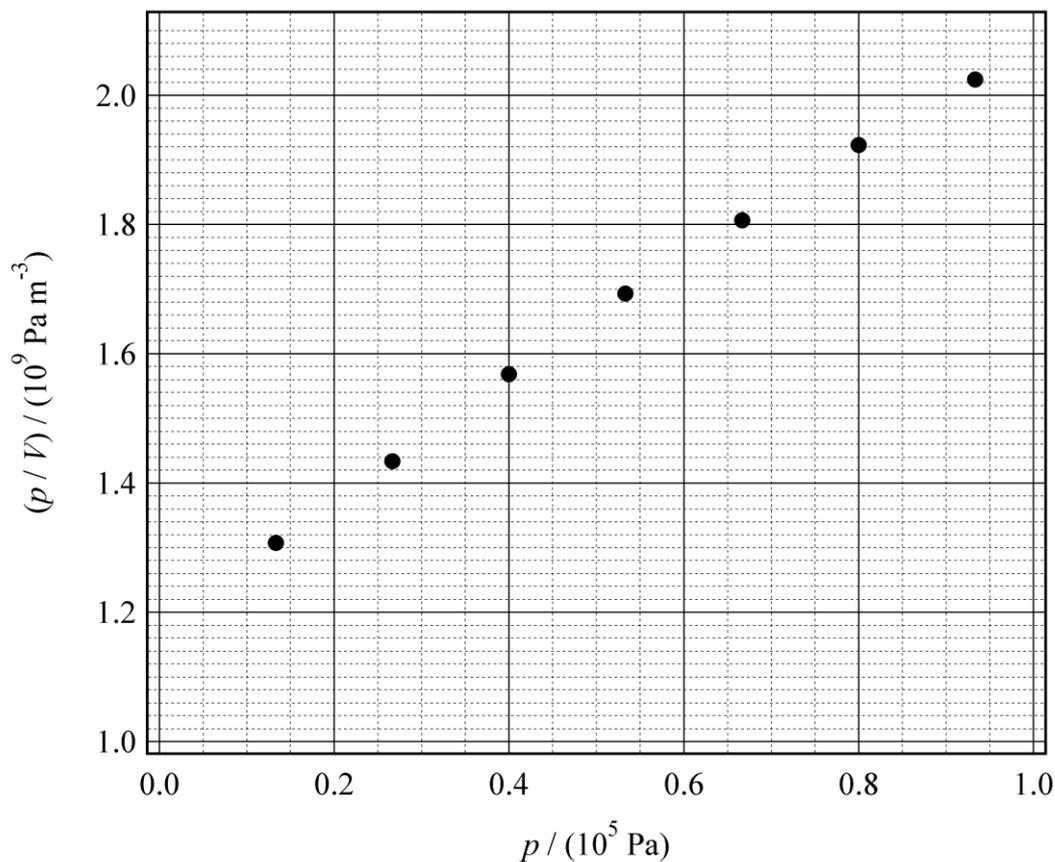


図2 一酸化炭素の木炭への吸着量の気体圧力依存性 (0°C)

問3 図2およびラングミュアの吸着等温式から、 K および V_∞ を有効数字2桁で求めよ。

問4 吸着した一酸化炭素1分子が表面上を占有する面積は $1.50 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ であるとする。この木炭の1gあたりの吸着に有効な表面積 (比表面積) を有効数字2桁で求めよ。

脱臭剤として用いられる活性炭は木炭と似た化学組成をもつが、その比表面積は $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上 (1000 m^2 は平均的な体育館の床面積に相当) となり、問4の結果より大きい。その原因は組成ではなく構造にある。活性炭は、石炭やヤシ殻などの炭素を多く含む物質を原料として、高温でガスや薬品と反応させて作られる微細孔 (直径 $1 \sim 20 \text{ nm}$) をもつ多孔質物質である。ラングミュアの吸着等温式からもわかるように、吸着量は吸着サイトの総数、すなわち表面積に比例するために、微細孔をもたない木炭よりも高い吸着能力をもつ。

活性炭と同様の多孔質物質で、二酸化ケイ素 (シリカ) からなり、直径 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の均一で規則的な細孔をもつものをメソポーラスシリカと呼ぶ (図3)。

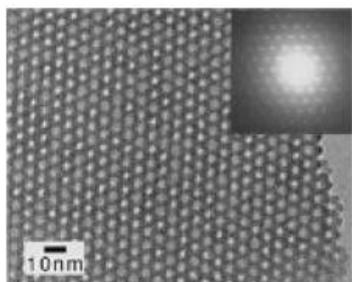


図3 メソポーラスシリカの電子顕微鏡像

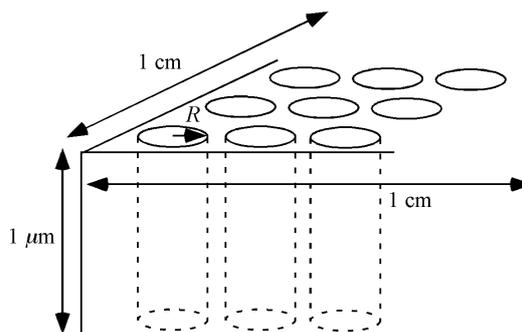


図4 メソポーラスシリカ表面の模式図

(図3は T. Kimura ら, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77 巻, 587 頁 (2004) より引用、右上の挿入図は無視せよ。)

問5 多孔質構造がいかに大きな表面積をもつか見積もってみよう。 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 、厚み $1 \mu\text{m}$ のメソポーラスシリカの薄膜に半径 $R = 4 \text{ nm}$ の円筒状の細孔が 100 nm^2 あたり 1 個空いていると仮定する (図4はその模式図)。細孔は薄膜を突き抜けているとする。このメソポーラスシリカ薄膜は同じサイズの孔のない平坦なシリカ薄膜と比較して何倍の表面積をもつか。有効数字2桁で答えよ。ただし、表面は側面、孔内部も含めすべて均一であるとする。

これまでは表面の吸着サイトに一層だけの分子吸着が起こる場合について議論してきた (図5 (a))。しかし、吸着分子間の相互作用が強く、表面の吸着サイトに優先性がない場合、任意の位置に分子が積み重なっていくタイプの吸着 (図5 (b)) もある。

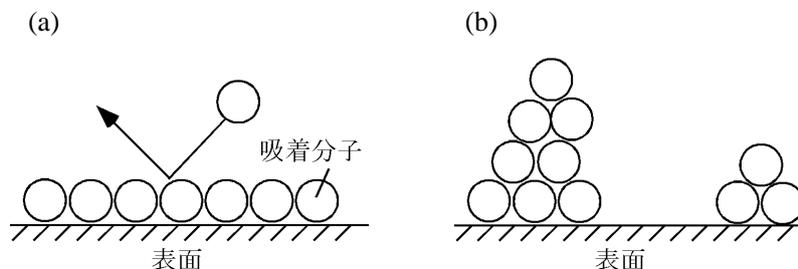


図5 様々な吸着タイプの模式図 (a) 一層のみ吸着 (b) 吸着サイトに対する優先性のない吸着

このような吸着のタイプを調べるために、気体圧力 p に対する吸着量 $N\theta$ のプロットが行われる (これを吸着等温線と呼ぶ)。圧力が上がるにつれて、吸着量が増えるが、この変化の仕方が吸着の

タイプにより異なる（ただし、吸着等温線は図2のプロットとは異なることに注意）。

問6 図6は様々なタイプの吸着等温線を示している。図5(a)、(b)それぞれに対応する吸着等温線を図6(ア)～(オ)より選択せよ。ただし、多孔質物質ではない場合に限るものとし、縦軸のスケールはそれぞれ異なるため、吸着量の大小に関してグラフ間の比較は成り立たない。

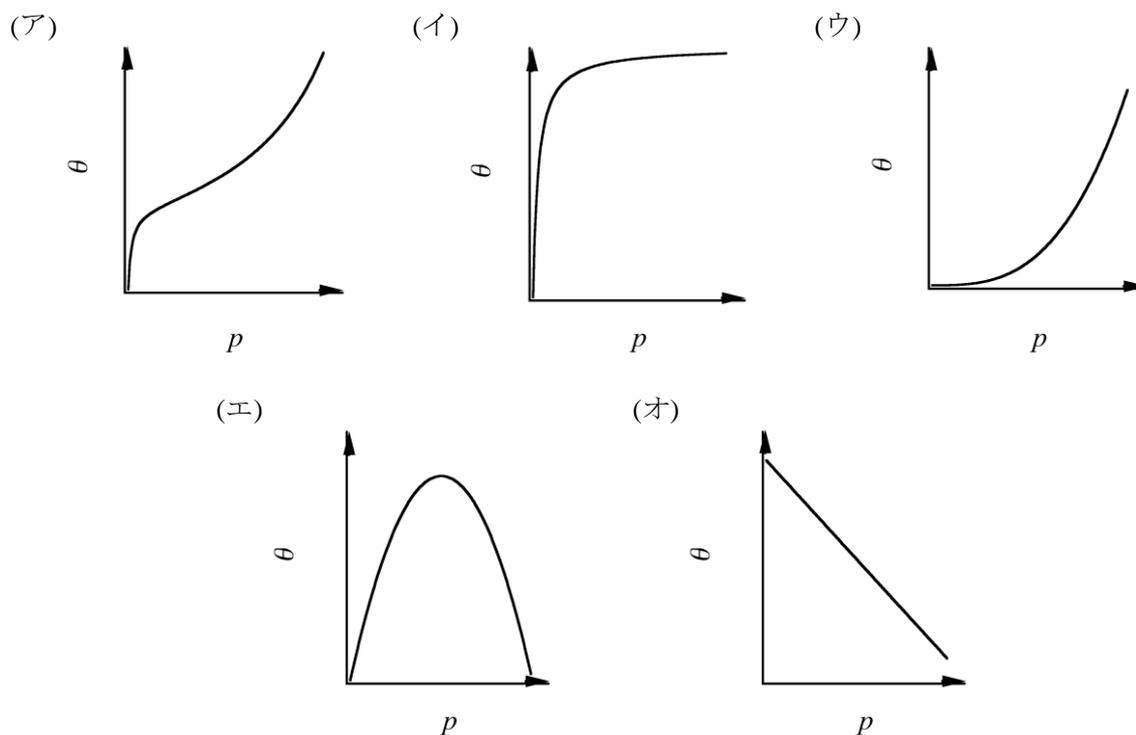


図6 様々な吸着タイプに対する吸着等温線の模式図

次に、メソポーラスシリカなどの微細孔をもつ多孔質物質の吸着等温線を考えてみよう。まず、一般に圧力が増加するにつれて、孔の内外を問わず一層目が吸着する。その後、さらに圧力が増加し、ある値（孔の中が飽和蒸気圧となるような圧力）を超えると、その時点から孔の中に分子が集まり始め濃縮される（これを毛細管凝縮と呼ぶ）。この様子を図7に示す。

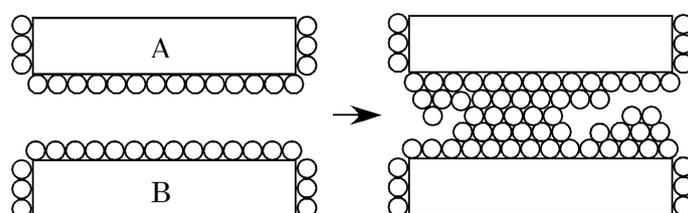


図7 微細孔をもつ多孔質物質における吸着の様子（AおよびBに挟まれた間が微細孔）

問7 微細孔をもつ多孔質物質の吸着等温線について、図6(ア)～(オ)の中から最も適当なものを選び。ただし、表面吸着の状態は孔内外において均一であるとし、毛細管凝縮を飽和させる程に大きな圧力はかけていないものとする。

吸着は物質を表面に高濃度で凝縮させる。また、化学吸着の場合には物質が容易に次の化学反応を起こす形に変化しており、吸着後に新たな化学反応が起こる場合も多い。木炭への一酸化炭素吸着を思い起こしてもらいたい。木炭表面では一酸化炭素は化学変化を起こしにくい、特定の種類の金属表面では、吸着した一酸化炭素分子が化学変化を起こすことが知られている。ロジウム（Rh）表面に予め酸素を吹き付け、化学吸着させたものを用意し、そこに一酸化炭素を吹き付けた。このときの、一酸化炭素と酸素原子の吸着量の関係を観てみると、**図8**に示すように一酸化炭素の吹き付け量が増加するにつれて、酸素原子の吸着量が減少していることがわかる。これは表面で次に示すような化学反応が起きたことを示している。

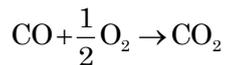


図9に模式図に示す。酸素の吹き付けで予め表面にロジウムと結合した酸素原子が存在しており、これに後からやって来た一酸化炭素が反応し、二酸化炭素へと変化する。この変化の後で、酸素を吹き付けるとロジウム表面の状態は元に戻る。すなわち、ロジウムは触媒として機能したことになる。

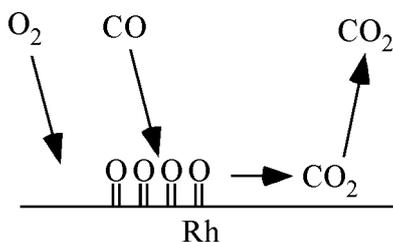


図9 ロジウム表面での触媒反応の模式図

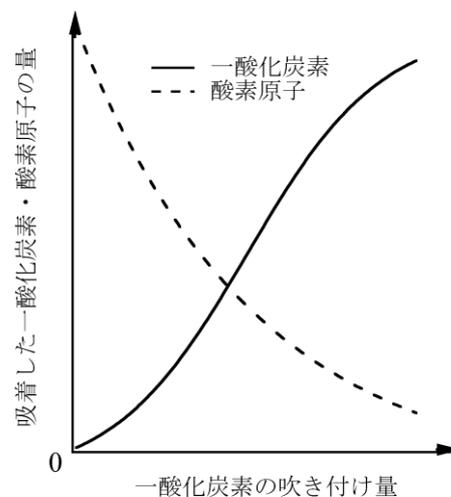


図8 一酸化炭素・酸素原子吸着量の変化

問8 **図10**(a)、(b)に示す二つの場合に起こる反応を予想し、対応する化学反応式を示せ。ただし、化学反応は1段階とは限らない。安定な分子になるまで反応は進行するものとし、この場合、解答に当たっては、多段階の反応を1つの化学反応式にまとめたものを答えよ。

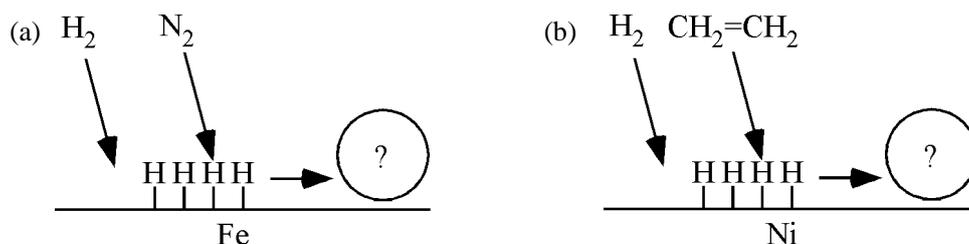


図10 吸着を利用した表面での触媒反応の模式図

ラングミュアの吸着等温式を導出した際に反応速度式の考え方をういたが、ここでもう一度、この考え方に立ち戻って、表面における触媒反応の反応速度式を考えてみよう。予め化学吸着させておく気体（図 9 の酸素）を A、後から反応させる気体（図 9 の一酸化炭素）を B、生成物を P（図 9 の二酸化炭素）とすると、この化学反応式は次のように表される。



問 9 次の物理量のうち適当なものを用いて、吸着している気体 A の被覆率 θ_A を求めよ。

気体 A の表面への吸着・脱着の速度定数の比： $K_A (=k_a/k_d)$

気体 A の分圧： p_A

気体 B の分圧： p_B

問 10 この触媒反応の反応速度を v 、反応速度定数を k として、この反応の速度式を表せ。ただし、反応速度 v は反応速度定数 k を比例係数として、吸着している気体 A の吸着分子数および気体 B の分圧 p_B に比例するものとする。また、吸着サイトの総数は N とせよ。

問 11 この反応速度式はある条件下で気体 A の被覆率の影響がほとんどなくなり、気体 B の一次の速度式に変わる。この条件を答えよ。