



全国高校化学グランプリ 2010



一次選考問題

2010年7月19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24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こと。

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

原子量：

H = 1.0 B = 10.8 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0

Fe = 55.8 Cu = 63.5 Zn = 65.4 Ag = 107.9

気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

水の密度 1.00 g cm^{-3}

アボガドロ数 6.02×10^{23}

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

$\log_{10} 0.101 = -0.996$

$\log_{10} 1.1 = 0.0414$

$\log_{10} 2 = 0.301$

$\log_{10} 3 = 0.477$

$\log_{10} 7 = 0.845$

$\sqrt{3} = 1.73$

1

次の文章を読み、以下の問（問1～問14）に答えなさい。ただし、数値で答える問には有効数字3桁で答えなさい。

科学の歴史の中でも、1800年にイタリアのボルタ（A. Volta, 1745–1827）が電池を発明したことは、非常に重要な出来事であった。それ以前にも静電気の存在は知られていたが、連続的な電流を取り出すことはできなかった。同じ1800年にカーライル（A. Carlisle, 1768–1842）とニコルソン（W. Nicholson, 1753–1815）は、ボルタの電池を利用して水の電気分解を行った。1833年にはファラデー（M. Faraday, 1791–1867）によって、電気分解の法則が発見された。このように、ボルタの発明は電池や電気分解などの化学反応を取り扱う「電気化学」という学問分野の出発点となった。今や電池は、様々な電子機器や電気自動車の電源としてなくてはならないものになっている。ここでは、その「電気化学」の世界をのぞいてみよう。

[A]

はじめに、水の電気分解の際に電極で起きる化学反応について考えよう。いま、図1に示した装置に H_2SO_4 水溶液（ $\text{pH}=0.00$ ）を入れ、2本の白金（Pt）電極を挿入し、 25°C で水の電気分解を行う。電極間に一定の電圧を加えると、一方の電極では水素イオンが **ア** されて水素が発生し、他方の電極では水が **イ** されて酸素が発生する。つまり、この電気分解では電気エネルギーを使って化学反応を起こしたことになる。水素が発生する側の電極を **ウ** と呼び、酸素が発生する側の電極を **エ** と呼ぶ。

問1 **ア** ~ **エ** に適切な語句を記入しなさい。

ここで、水素が発生する反応について考えてみよう。この反応は式(1)のような化学平衡で表される。



ここでは、水素イオンが Pt 電極から電子を受け取って水素分子になる反応（右向き）と、水素分子が Pt 電極に電子を与える反応（左向き）が同時に起きている。反応(1)には Pt 電極内部の電子（ e^- ）が含まれているので、電子のエネルギーが関与する（図2）。この電子のエネルギーを「電位」という尺度で表す。電子は負の電荷を持つので、図2に示したように電極の電位を低くするほど電極内部の電子は高いエネルギーを持ち、電位を高くするほど電子は低いエネルギーを持つことになる。とくに反応が平衡状態にあるときの電位を平衡電位と呼ぶ。

ところで、物質のもつエネルギーはその物質の体積あたりの量（濃度、分圧など）が多くなるほど高くなる。化学平衡では式の左辺と右辺のエネルギーが等しくなるので、式(1)の平衡におい

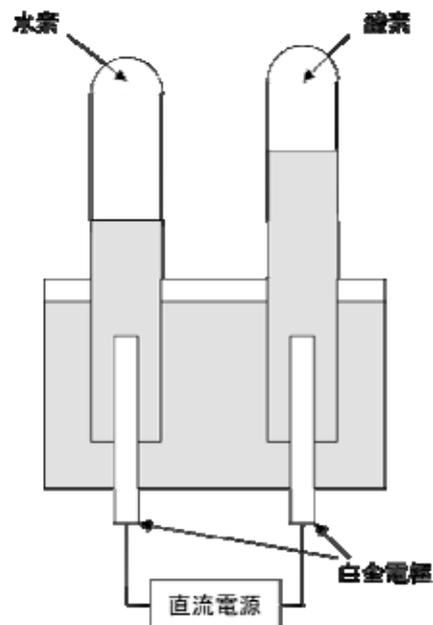


図1 電気分解の実験装置

て、Pt 電極の電位を低くすると平衡は **オ**。
電位を高くすると平衡は **カ**。

式(1)の平衡において、水素イオンの濃度が 1.00 mol L^{-1} 、水素の分圧が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときの Pt 電極の電位を「標準水素電極電位 (SHE, standard hydrogen electrode)」と呼ぶ。この SHE を 0 V と約束し、ある電極の電位が SHE よりも 1.0 V 高ければ「 $+1.0 \text{ V vs. SHE}$ 」と記述する。

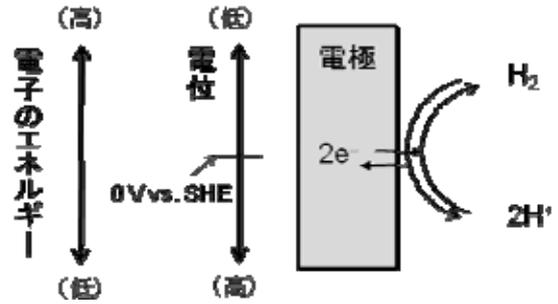


図2 水素電極反応の化学平衡

H_2SO_4 水溶液 ($\text{pH} = 0.00$) の電気分解において、酸素が発生する反応の化学平衡は **キ** と表される。酸素が発生する電極付近の酸素分圧が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、酸素発生反応の平衡電位は $+1.23 \text{ V vs. SHE}$ である。電極の電位をこの平衡電位よりも **ク** すれば、酸素発生が促進される。2つの電極の電位の差が電圧であるので、水を電気分解するのに必要な最小の電圧は **ケ** V であることがわかる。よって、水 1 モルを電気分解するのに必要な最小の電気エネルギーは **コ** kJ である。

問2 **オ** と **カ** に入れる語句として適切なものを、それぞれ以下の ~ から選びなさい。

- 移動しない
- 右向きに移動する
- 左向きに移動する
- 右向きに移動したあと左向きに移動する
- 左向きに移動したあと右向きに移動する

問3 **キ** に入る反応式を を用いて示しなさい。

問4 **ク** ~ **コ** に適切な語句または数値を記入しなさい。

[B]

ネルンスト (W. H. Nernst, 1864–1941, 1920 年にノーベル化学賞受賞) は、電極で起きる反応が平衡にあるときの電極電位を表す式を導いた。いま、ある金属 M を、その金属イオン M^{n+} (ここで、 $n+$ は金属イオンの価数である) を含んだ溶液に浸し、次に示す反応が平衡にあるとする。



このとき、 M^{n+} イオンの濃度が $a [\text{mol L}^{-1}]$ であるとする、金属 M の平衡電位 $E [\text{V}]$ は、次の式 (ネルンストの式) に従う。

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} a \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。 E° は「標準電極電位」と呼ばれる。高校の化学の教科書には、金属の酸化されやすさをイオン化列（イオン化傾向）として記載しているが、金属の酸化または還元されやすさを定量的にあらわしたのが E° である。表 1 に様々な酸化還元反応の E° の値を示す。酸化されやすい金属ほど E° は サ なる。

表 1 様々な酸化還元反応の標準電極電位*

酸化還元反応	E° [V]
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.84
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.68
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.138
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.796
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	+0.915
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.19
キ	+1.23
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.52

*ここには金属以外の酸化還元反応も記載した。その場合のネルンストの式は式(3)とは異なる。

標準電極電位の値から、溶液中における物質どうしの反応をある程度予測することができる。例えば、 $\text{pH} = 0.00$ の HCl 水溶液に純粋な Al の板を浸すと、 Al が **イ** されて Al^{3+} が溶出し、水素イオンが **ア** されて水素が発生することがわかる。また、加熱した純粋な水（熱水）に窒素を吹き込みながら純粋な Al 板を浸すと（図3）、水中の水素イオンの濃度が極めて低いため、水素イオンが **ア** される反応はほとんど起こらず、**シ** が **ア** され、 Al 板の表面には **ス** が析出すると予測できる。

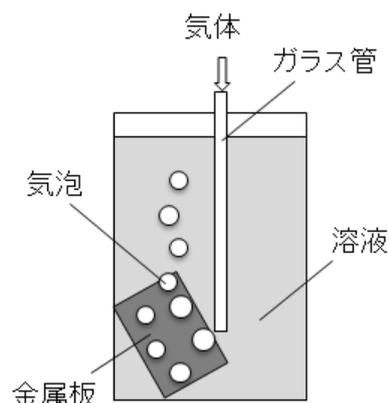


図3 溶液中の金属と気体

次に、貴金属の一つである Pt の場合はどうであろうか？ 図3の様に空気を吹き込みながら純粋な Pt の板を $\text{pH} = 0.00$ の H_2SO_4 水溶液に浸したとする。 Pt 板では **セ** が **ア** される反応が起こり、 Pt が **イ** されるという反応が起きると予測される。

問5 **サ** に適切な語句を記入しなさい。

問6 **シ** ~ **セ** に適切な化学式を記入しなさい。なお、ここではネルンストの式は考慮せず、標準電極電位のみを考えればよい。

[C]

金属の酸化または還元されやすさを利用することにより、金属の純度を上げることができる。電気回路で電子の通り道として使われる銅は、銅鉱石から得た粗銅の電気分解によって純度を高めて用いる。この方法は電解精錬と呼ばれ、実際に産業でも利用されている。

図4のように、2枚の純粋な Cu の板を平行に配置し、その間に CuSO_4 (1.00 mol) と H_2SO_4 (0.100 mol) を含む 1.00 L の水溶液を満す。この状態では何の変化も起こらない。2つの Cu 板に直流電源を使って一定の電圧をかけたところ、図4に示した矢印の方向に電流が流れた。

なお、以下の問7～問9では、表1の金属および金属イオンが関与する反応以外は起こらないものとする。

問7 電流値は 1.00 A であった。この電気分解を 1.00 時間続けたとき、左右どちらの Cu 板の質量がどれだけ増加するか答えなさい。

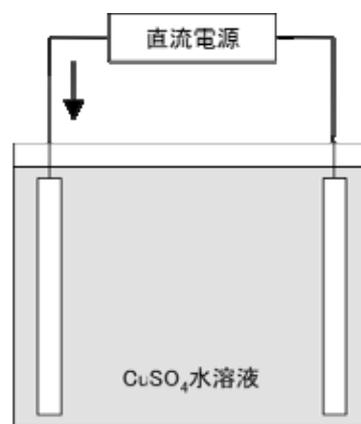


図4 電解製錬の実験装置

つぎに、2枚の純粋な Cu 板のうち一方を、 Ag と Fe のみを不純物として一様に含む粗銅板に換え、それらの間に 0.120 V の電圧を加えたところ 1.00 A の一定電流が流れた。この電気分解を 1.00 時間だけ行った結果、粗銅板の質量は 1.30 g 減少した。なお、この粗銅 100 g には 10.0 g の Ag が含まれている。

問 8 粗銅板で起こる反応として最も適当なものを選びなさい。

Cu、Ag、Fe はいずれも溶解する。

Cu だけが溶解し、Ag と Fe はほとんど溶解しない。

Cu と Ag が溶解し、Fe はほとんど溶解しない。

Cu と Fe が溶解し、Ag はほとんど溶解しない。

Fe だけが溶解し、Cu と Ag はほとんど溶解しない。

問 9 粗銅 100 g 中に含まれている Cu の質量を求めなさい。

[D]

図 5 に示したように CuSO_4 水溶液に Cu 板を挿入し、これと素焼の板を介して接触させた ZnSO_4 水溶液に Zn 板を挿入すると、Cu 板と Zn 板の間には電圧が発生する。この電池は 1836 年にダニエル (J. F. Daniell, 1790–1845) が発明し、ダニエル電池と呼ばれている。

なお、以下の問 10 ~ 問 14 では、表 1 の金属および金属イオンが関与する反応以外は起こらないものとする。

問 10 ネルンストの式を用いることにより、電池の電圧を予測することができる。1.00 mol L⁻¹ の CuSO_4 水溶液 1.00 L、0.100 mol L⁻¹ の ZnSO_4 水溶液 1.00 L、90.0 g の Cu 板、90.0 g の Zn 板からなるダニエル電池の 25 °C (298 K) における電圧を答えなさい。

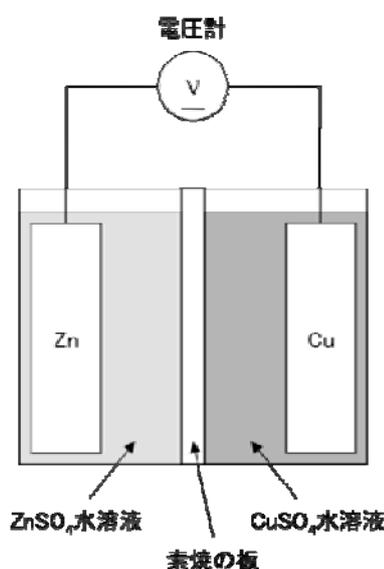


図 5 ダニエル電池

問 11 問 10 のダニエル電池の電圧を高める方法とダニエル電池の放電が終わるまでに流れる電気量を大きくする方法について考えてみよう。(I) 電圧だけを高める方法、(II) 電気量だけを大きくする方法、(III) 電圧を高めかつ電気量を大きくする方法、にあてはまる適切なものを以下の ~ からそれぞれ 1 つ選びなさい。

ZnSO_4 水溶液の濃度を下げる。

ZnSO_4 水溶液の濃度を上げる。

CuSO_4 水溶液の濃度を下げる。

CuSO_4 水溶液の濃度を上げる。

ZnSO_4 水溶液の量を増やす。

CuSO_4 水溶液の量を増やす。

Zn 板の体積を増やす。

Cu 板の体積を増やす。

問 1 0 のダニエル電池を電池 A とする。その左側の溶液を 0.100 mol L^{-1} の FeSO_4 水溶液 1.00 L に、板を 50.0 g の Fe 板に換えた電池 B の電圧は V である。また、電池 A の左側の溶液を $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の SO_4 水溶液 1.00 L に、板を 50.0 g の 板に換えた電池 C は、電池 B より電圧が高かった。電池 B と電池 C をそれぞれ、可変抵抗器を通して放電させ、電流は常に 0.894 A とした。6.00 時間だけ電流を流した後は、放電前とは逆に、電池 C より電池 B の方が電圧が高かった。なお、電池の電圧はいずれも $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) で測定したものとする。

問 1 2 に適切な数値を記入しなさい。

問 1 3 表 1 を参考にして、 にあてはまる元素記号を答えなさい。

問 1 4 放電前と放電後の電池 C の電圧を答えなさい。ただし、溶液の中に濃度の偏りはないものとする。

2

次の文章を読み、以下の問（問1～問12）に答えなさい。

私たちは、毎日、水や電気などの日常生活の基盤となるサービスを特に意識せずに受けている。そしておそらく皆さんは小さい頃から「水は大切に使いましょう」「電気を大切に使いましょう」などと家庭や学校で言われてきたはずである。ではこの「大切に使う」ことの意味は、いったいどう考えれば良いのだろうか？近年、地球温暖化などのいわゆる環境問題が話題にのぼることが多い。水や電気を大切に使うことは、確かに環境にとって良いように思える。例えば水を大切に使うことと環境問題の間には具体的にどんな関係があるのだろうか。自然の中にある水は、いろいろな過程を経て皆さんの手元に水道水として届けられる。本問題では、水を「大切に使う」ことの意味を考えるきっかけとして、家庭で使用する水道水と学校で学ぶ知識の接点を体験してみよう。

日本に住む私たちが使用している水道水の多くは、湖や河川、ダムなどから取水後、浄水施設で飲用に適するよう浄化されて提供されている。日本では、安定的な給水を目的として貯水用のダムがたくさん造られている。ダム建設で重要なコンクリートは、石灰石（炭酸カルシウム）を主成分としたセメントと砂及び砂利に水を加えて混ぜ合わせて造られる。この石灰石は、鉱物資源の少ない日本では珍しくほぼ100%自給されている。

問1 炭酸カルシウムに関する以下の三つの問いに答えなさい。

- a) 炭酸カルシウムの組成式として正しいものを以下の～の中から選びなさい。

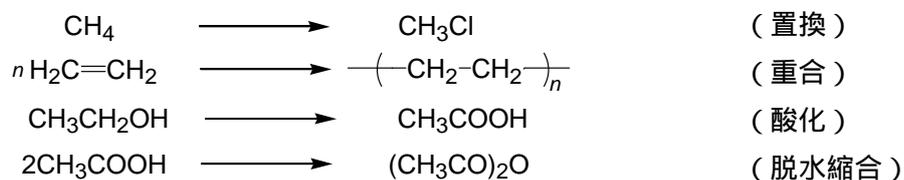
CaCO₃ Ca(HCO₃)₂ CaO Ca(OH)₂ CaC₂

- b) 炭酸カルシウムを含まないものを以下の～の中から1つ選びなさい。

大理石 鍾乳石 貝殻 蛍石 方解石

- c) 酸性雨の影響で、コンクリートや石灰質の材料を用いた構造物などが劣化することが知られている。この現象に関連する反応の例として、炭酸カルシウムと希硫酸の反応式を書きなさい。

問2 ダムなどから浄水場へ送られた水は、固形物が除去されたのち殺菌消毒され水道水として供給される。次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）は代表的な殺菌消毒剤である。以下の～に示す化学的变化の中から、殺菌時にNaClOが細菌類に及ぼす化学作用と同じ種類のものを1つ選びなさい。



飲用に適した状態になった水は、水道管によって家庭に届けられる。昔は水道管に鉛管や垂鉛でめっきされた鋼管が使用されていたが、最近では塩化ビニル樹脂製のものやステンレス鋼製のものが多く使われるようになってきている。塩化ビニル樹脂は塩化ビニル($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)を重合して得られるプラスチック(合成樹脂)の一種であり、高い化学的及び機械的安定性を持つ。また本来の樹脂は硬質であるが、可塑剤*と呼ばれる添加剤の使用により硬いものから柔らかいものまで造ることができる。また、接着、曲げ、印刷などの加工性にも優れており、水道管以外にも私たちの身近なところで幅広く利用されている。

問3 以下に示す A)~D)の塩化ビニル樹脂製品についてそれぞれの用途に求められる素材の性質を考え、それぞれに対応する塩化ビニル樹脂の特長の組み合わせを ~ の中から選びなさい。なお同じものを繰り返し選んではいけません。

製品	特長の組み合わせ
A) 水道管	絶縁性と耐候性**
B) 電線被膜	意匠性***と加工性
C) ラップフィルム	密着性と伸縮性
D) ビニールレザー	耐久性と耐食性

*可塑剤：硬いプラスチックに添加することで柔軟性や加工性を付与する物質のこと。

**耐候性：屋外で製品などが使用される時に、変形や変色、劣化などの変質を起こしにくい性質のこと。

***意匠性：製品の形や色、デザインなどをさまざまに調整できる性質のこと。

問4 地中を走る水道管から高層マンションのような高い位置に水を届けるには、元々の給水水圧に加えてポンプで水を運ぶ必要がある。このことに関係する以下の二つの問いに答えなさい。

a) 水道管で給水するために必要なエネルギーを考えることは実際には大変複雑である。そのため、ここでは単純に地上からある高さの場所に水を運ぶことを考えよう。高さ 5.0 m の場所に 10 L の水を運ぶために必要なエネルギーは、重力加速度を 10 m s^{-2} とすると 500 J である。では、だいたい日本人が一日で使用する量として報告されている 300 L の水を高さ 20 m (一般的なマンションのだいたい 6~7 階に該当する) の場所に運ぶために必要なエネルギーはいくらになるか、以下の ~ の中から選びなさい。

40 kJ 45 kJ 50 kJ 55 kJ 60 kJ

b) a)で求めたエネルギーと同じエネルギーを 1.0 L の水を温めることに使ったとすると、 20°C から何 $^\circ\text{C}$ にすることができるか、以下の ~ の中から選びなさい。水の比熱を $4.0 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$ とする。比熱とは、物質 1 g の温度を 1°C 上げるために必要な熱量である。

25°C 30°C 35°C 40°C 45°C

水道の水が私たちの手元に届くまで、化学物質やエネルギーを使用していることに気付いたと思う。では次に、私たちが普段なにげなく使っている蛇口の水に関係するひとつの身近な現象を考えてみよう。

右図は水道の蛇口から流れ出る水を高速度カメラで撮影した像である。この実験では、水の単位時間あたりの流量は一定に保たれ、なおかつ、各位置での水の断面積は時刻によらず一定とする。写真にとらえられたように、蛇口から鉛直に流下しはじめた水は下へ向かってしだいに細くなる。この観察結果に関し、以下のように考察を行ってみよう。なお円周率は π (パイ)としなさい。

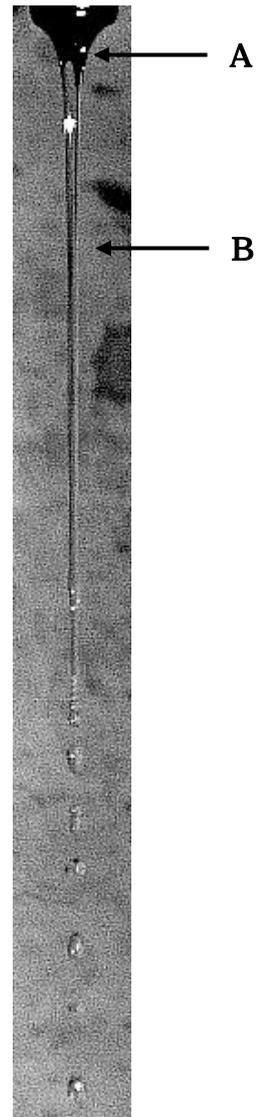
まず位置 A と位置 B のあいだで水が流下する速さを考える。ここで、ある位置 P での水の速さ v_p を以下の式で定めることにする。

$$v_p = (\text{位置 P を単位時間に通過する水の体積}) \div (\text{位置 P での水の断面積})$$

位置 A での水の断面積と速さをそれぞれ S_a と v_a とする。位置 B でのそれらを同様にそれぞれ S_b と v_b とする。このとき、それぞれの大小関係は次のようになる。

$$v_a \quad \boxed{\text{ア}} \quad v_b \quad \text{かつ} \quad S_a \quad \boxed{\text{イ}} \quad S_b$$

問 5 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ および $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる不等号 (< または >) を解答しなさい。

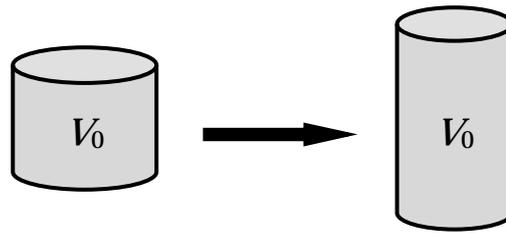


次に、水の断面の形状は円であるとし、位置 A と位置 B での断面の直径をそれぞれ d_a と d_b とする。

問 6 位置 B での水の速さ v_b は、位置 A での水の速さ v_a の何倍か。 d_a と d_b を用いた式で解答しなさい。

写真の下部にとらえられているように、蛇口からの距離がある程度大きくなると、流下する水は断裂し滴となり落下する。この観察事実を以下 (次頁) のように考えてみよう。

一定体積 V_0 の水を円柱の形状を保ちつつ引き伸ばすという下図のような変形を考える。



その円柱の断面直径と長さをそれぞれ d と l とすると、 V_0 は常に **ウ** と等しい。このとき、円柱の胴の部分の表面積は **エ** となる。これを上の写真の流下する水にあてはめると、単位体積あたりの側面の面積は、下方へいくほど **オ** することになる。一般に、液体と気体の触れ合っている面（表面）にはできるだけ小さくしようとすることがはたらく。この力のことを、**カ** と呼ぶ。上記の表面積の **オ** がある程度進行すると、水は断裂して球状の滴の形態をとることにより表面積は **キ** する。いったん断裂した球状の滴はそれぞれ重力により自由落下し、落下中にそれらが再び合一することはない。

問7 空欄 **ウ** にあてはまる式を、 d と l を用いて答えなさい。また、空欄 **エ** にあてはまる式を、 V_0 と d を用いて答えなさい。

問8 空欄 **オ** および **キ** にあてはまる言葉の組み合わせで正しいものを ~ の中から選んで記号で答えなさい。

- | | |
|------|------|
| オ：増加 | キ：増加 |
| オ：増加 | キ：減少 |
| オ：減少 | キ：増加 |
| オ：減少 | キ：減少 |

問9 空欄 **カ** にあてはまる言葉を、漢字4字で答えなさい。

問10 上の説明文で、「液体と気体が触れ合う面（表面）」ができるだけ小さくしようとするとする性質に言及した。一般にセッケンなどの界面活性剤を水に溶かすと、それらの分子には水に溶けやすい部分と溶けにくい部分があるため、液体と気体の触れ合う面（表面）に分子が集まる。いま、蛇口からの単位時間あたりに流下する水の体積を一定にしたまま、この水にセッケンを溶解させたとなると、どのような影響がでるだろうか。以下の ~ の中から正しいと思われるものを記号で答えなさい。

表面が小さくしようとするとする性質は低減し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は減少する。
表面が小さくしようとするとする性質は低減し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は増大する。
何も変化は起こらない。

表面が小さくしようとするとする性質は増大し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は減少する。
表面が小さくしようとするとする性質は増大し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は増大する。

次に問1から問4で考えた浄水プロセスで飲用水として使用可能な水が、地球上でどのくらい存在しているか考えてみよう。

問1 表1は地球上の水の貯留量を示している。地球上の全ての水に対する海水の割合（体積%）を小数点以下1桁まで答えなさい。

表1 地球上の水の分布（理科年表プレミアム、2010 丸善）

	貯留量 (10 ³ km ³)
天水 (大気中)	13
海水	1348850
陸水	
氷河	27500
地下水	8200
塩水湖	107
淡水湖	103
土壌水	74
河川水	1.7
動植物	1.3

表1でわかるように、地球上に存在する水の大半は海水である。そのため、降雨や降雪の少ない場所では、飲料水確保のための海水の淡水化技術が不可欠である。現在、海水の淡水化に逆浸透膜法と呼ばれる技術が使用されている。この方法では、半透膜という溶媒のみが透過できる膜を用いる。いま、溶媒とモル濃度 c の溶液が、半透膜により相互に隔てられているとする。このような状況では、溶媒が半透膜を通して溶液側へしみ出し、あたかも溶液を薄めようとするようにみえる現象が起こる。このような現象は「浸透」と呼ばれる。溶媒のしみ出しを防ぐためには、溶液側に力をかければよい。溶媒がしみ出す現象をちょうど抑制するのに必要な溶液側にかかる圧力を浸透圧と呼ぶ。浸透圧は Π (パイ) という記号で表される。この浸透圧 Π と溶液のモル濃度 c の間には、一般に以下に示すファンツ・ホッフ (J. H. van't Hoff, 1852-1911) の法則が成り立つ。

$$\Pi = cRT$$

ここで R と T は、それぞれ気体定数と溶媒と溶液の絶対温度を表す。もし溶液側に Π よりも大きな圧力をかければ、溶液中の溶媒は半透膜を通して溶媒側に移動する。これは浸透とはちょうど逆向きの現象で、これを逆浸透と呼ぶ。逆浸透膜法では、圧力を加えるための動力源さえあれば、海水から淡水を製造できる。この方法は実際に国内外で利用されている。

問 1 2 この現象に関係する以下の三つの問いに答えなさい。なお、有効数字 3 桁で答えなさい。

- a) $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ (300 K) におけるモル濃度 0.10 mol L^{-1} の NaCl 水溶液の浸透圧を求めなさい。なお、 NaCl は 100% 電離していると考えなさい。
- b) 実際の海水中の塩分では 99% 以上が主要 8 成分 (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Br^-) で占められており、その組成比はどの海域でもほぼ一定である。 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ (300 K) で海水から逆浸透法で淡水を得るために必要な最小の圧力を求めなさい。ただし 1.00 L の海水に含まれる Na^+ の質量は 10.0 g で、全ての海水中に溶解している成分に対する Na^+ の物質量の割合を 42% とする。
- c) 海水から水を得る方法として、単純に海水を蒸留する方法もある。今、海水中の水の蒸発熱を単純に 1 mol あたり 40.0 kJ としたとき、蒸留による方法は逆浸透膜法で海水から水を得る場合と比べて何倍のエネルギーが必要か計算しなさい。海水の逆浸透圧の値は b) で解答したものをを用い、水の蒸発熱と水を逆浸透させるために加えた仕事 (= エネルギー) のみで比較できるとして答えなさい。

3

次の文章を読み、以下の問（問1～問8）に答えなさい。

化学者は、これまでに有機化合物の性質や構造、反応性を研究し、得られた結果を活用して多くの新たな有機化合物を合成してきた。特に、20世紀に入ると有機化合物の構造と物性との関連についての理解が進み、分子構造を変えることで物質の機能をデザインすることが可能になってきた。最初は合成染料の分野で始まったこの流れは、医薬あるいは繊維の分野に波及し、やがて有機化学工業という一大産業に発展した。

単純な有機化合物から出発し、いくつかの反応を組み合わせ、目的の複雑な有機分子を作り出すことを有機合成という。有機合成において、炭素—炭素結合形成反応は中心的なテーマのひとつである。比較的入手しやすい低分子量の有機分子から出発し、様々な炭素—炭素結合形成反応を駆使して複雑な天然有機化合物や高度な機能性をもった物質を作り上げることは、学術的にも素晴らしいばかりでなく工業的にも重要なプロセスといえる。

今までに実に多種多様な炭素—炭素結合形成反応が開発され使われてきたが、今回はそのひとつとして金属—炭素共有結合をもつ“有機金属化合物”を利用するプロセスについて学ぼう。これは分子中の共有結合に關与する電子の偏り（電荷の偏り）を利用して、クーロン引力によりふたつの有機分子を結びつける方法である。共有結合の電荷の偏りは、電気陰性度で判断することができる。電気陰性度は、原子が共有結合をつくるときに結合電子を引きつける傾向の大きさを相対的に示す尺度をいい、アメリカのポーリング（L. C. Pauling, 1901–1994, 1954年にノーベル化学賞受賞）が定めた値がよく用いられる（表1）。一般に周期表で希ガスを除き右上側にある元素ほど電気陰性度は大きい。

表1 元素の電気陰性度

	1族	2族	13族	14族	15族	16族	17族
1	H 2.1						
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0



図1 極性分子（塩化水素）と無極性分子（二酸化炭素）
ただし⇔は双極子モーメントを表す。

共有電子対が結合するどちらかの原子側に偏っているとき、結合に極性があるといい、原子間の電気陰性度の差が大きくなるほど極性は大きくなる。このとき、いくらか正に帯電した状態を δ^+ （デルタ）で、負に帯電した状態を δ^- で表す。結合の極性の尺度は双極子モーメントで表される。これは方向と大きさをもつベクトル量であり、正電荷の重心から負電荷の重心に向かうベクトルと d の積で定義される。図1の塩化水素分子は、塩素原子の電気陰性度が大きいので、矢印で示した双極子モーメントを持つ。また分子内に複数の結合がある場合には、各結合間の双極子モーメントを合成して分子全体の極性を考える。二酸化炭素分子は個別の双極子モーメントは大きいですが、分子全体では相殺されて結局極性を示さない。

問1 次の ~ の分子のうち、極性をもたないと考えられる分子を2つ選びその番号を答えなさい。

四塩化炭素 CCl_4

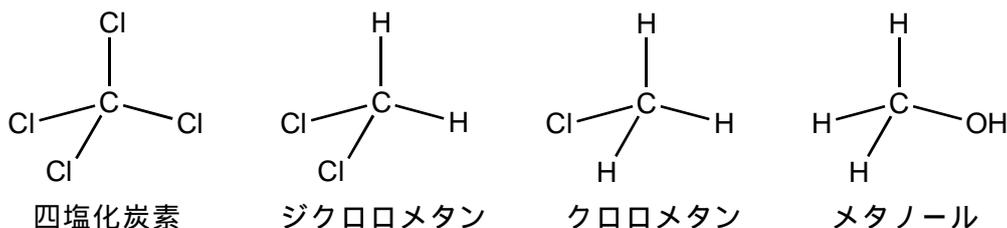
ジクロロメタン CH_2Cl_2

クロロメタン CH_3Cl

メタノール CH_3OH

塩素 Cl_2

(補足) ~ の分子の構造式は次のとおりである。



炭素—炭素結合を形成させるひとつの方法として、炭素の陰イオンと炭素の陽イオンの反応が考えられる(図2の(1))。図中の \curvearrowright (矢印)は、陰イオンの電子対が陽イオンとの間で共有され、炭素—炭素間に結合が出来る様子を表している。実際には炭素のイオンは不安定なため簡単には発生させられない。そこで負電荷の偏りをもつ炭素原子(電子が豊富な炭素原子)と、正電荷の偏りをもつ炭素原子(電子が不足している炭素原子)を反応させる(図2の(2))。

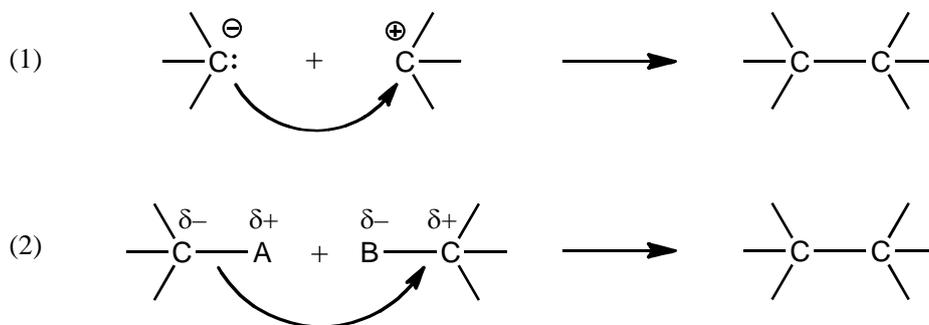


図2 炭素—炭素結合の形成

酸素やハロゲンなど電気陰性度が炭素よりも大きな原子が結合している炭素原子は、正電荷の偏りをもつことになる。一方、電子が豊富な炭素原子をもつ物質としては、炭素とこれより電気陰性度が小さい元素の結合をもつものが考えられる。周期表を眺めると、このような元素として1族や2族あるいは13族に属する金属が該当することがわかる。これらの金属と炭素が共有結合で結びついた有機金属化合物は、酸素、水、二酸化炭素と激しく反応することから空気中では不安定であるが、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気下では容易に取り扱うことができる。図3には有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物（一般にグリニャール試薬と呼ばれる）、有機アルミニウム化合物など実験室から工業的規模にまで広く利用されている典型元素の有機金属化合物を示した。

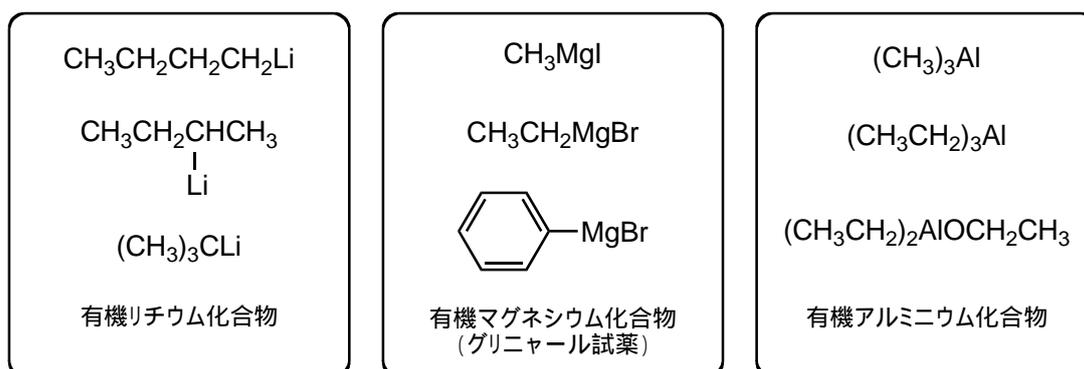


図3 典型元素の有機金属化合物の例

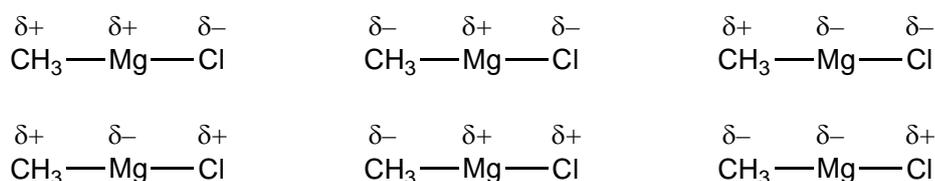
次にグリニャール試薬の反応について考えてみよう。この化合物は、1900年頃フランスの化学者グリニャール（V. Grignard, 1871–1935, 1912年にノーベル化学賞受賞）によって発見された。一般式 $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$ （Rは炭化水素基、Xはハロゲン）で表されるこの有機マグネシウム化合物は、有機ハロゲン化合物を、十分に水分を除いたジエチルエーテル中で、金属マグネシウムと反応させることにより得られる（図4）。



図4 グリニャール試薬の調製法

グリニャール試薬は溶液中において、実際には複数の成分が平衡状態にある複雑な系から構成されている。しかし、反応を考える際は、 $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$ の構造式で表される単量体であると見なすことにする。

問2 次のグリニャール試薬において、極性が正しく表されているのはどれか。最も適切だと考えられるものを ~ からひとつ選び、その番号を答えなさい。



グリニャール試薬のひとつであるフェニル臭化マグネシウムとアセトンからアルコールを合成するプロセスをとりあげてみよう(図5)。

カルボニル基は電気陰性度からみると、炭素側が「ア」に、酸素側が「イ」に電荷を帯びる。そこでグリニャール試薬中のフェニル基は、このカルボニル基の炭素と相互作用して新たな結合が形成され「ウ」が生成する。これを酸水溶液で処理すると、目的のアルコールが生成する。

(注) ベンゼンから水素原子が1つ取れた原子団(C₆H₅-)をフェニル基という。

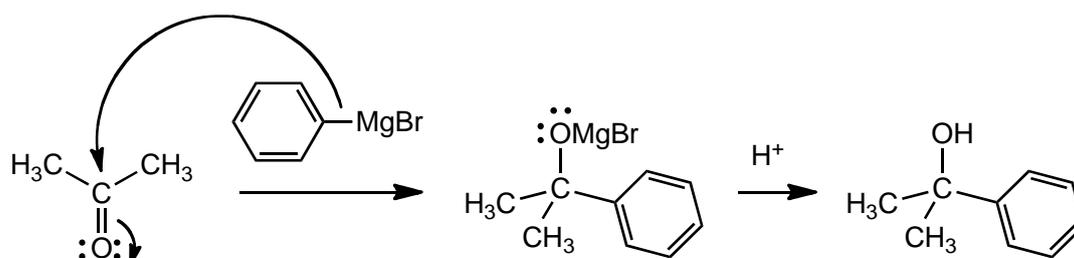
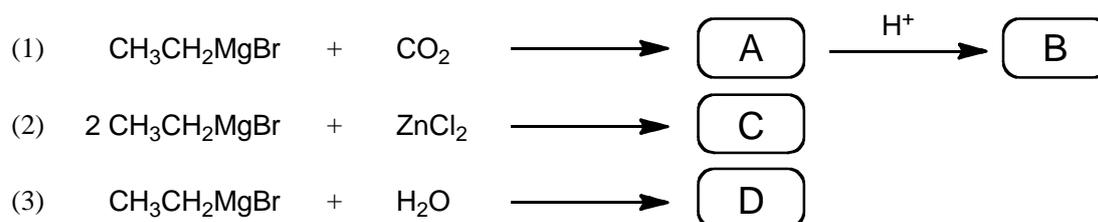


図5 アセトンとフェニル臭化マグネシウムの反応

問3 「ア」～「ウ」に最も適する語句を下から選び、その番号を書きなさい。

- | | | |
|--------|-----|--------|
| 中性 | 正 | 負 |
| カルボキシ基 | ケトン | カルボン酸 |
| エーテル | 塩化物 | アルコキシド |

問4 グリニャール試薬は、カルボニル基をもつ化合物以外にも様々な物質と反応する。次の反応から得られる炭化水素基をもつ生成物A～Dの示性式を、反応する物質の極性などを考慮し予想しなさい。ただし、Znの電気陰性度は1.6である。



グリニャール試薬は、通常エーテルとは反応しない。しかし3員環のエーテルであるエチレンオキシドは3員環によるひずみのために活性が高く、環が開く反応がおこることが知られている。そしてこの反応は、出発物より炭素数が2個多いアルコールを合成する方法として利用されている。

問5 グリニヤール試薬 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ と 1,1-ジメチルエチレンオキシド (図6の分子) を反応させると、プロピル基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$) は、a または b の炭素原子と結合する可能性がある。しかし実際は a の炭素原子と結合した生成物のみが得られた。この生成物を酸水溶液で処理して得られるアルコールの構造式を示しなさい。

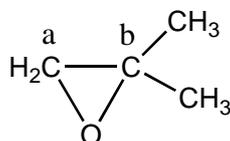


図6 1,1-ジメチルエチレンオキシド

最後に、遷移金属の有機金属化合物を利用した炭素—炭素結合形成反応を考えてみよう。東京工業大学の山本明夫 (1930-) のグループは、1966年にニッケルの塩 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ を有機溶媒中でピピリジンという配位子存在下、有機アルミニウム化合物 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlOCH}_2\text{CH}_3]$ と反応させると、2つのエチル基が導入されたニッケルの有機金属化合物 **I** が生成することを報告した (図7)。この化合物はかなり安定であるが、プロモベンゼンのような芳香族ハロゲン化合物を加えると、ニッケル—炭素結合が活性化されて分解し、ブタンの発生を伴ってフェニル基と臭素がニッケルに結合した化合物 **II** が生じることがわかった (図7)。

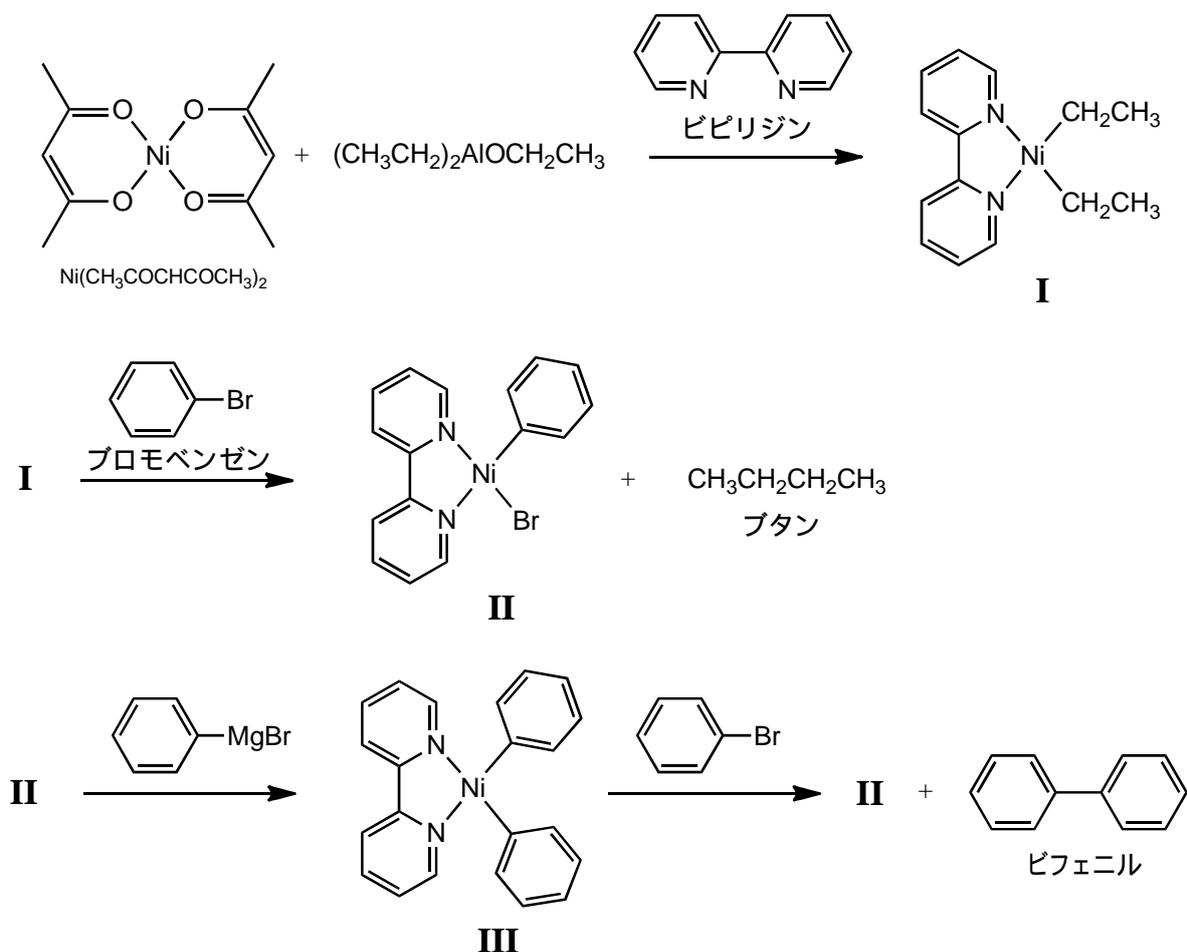


図7 ニッケルの有機金属化合物とその反応

ブタンが生成したということは、脱離した2つのエチル基の間に新たな炭素—炭素結合ができたことになる。この実験結果から類推すると、ニッケル上に2つの炭化水素基を導入し活性化すれば、これらを結合（カップリング）させて新たな有機化合物を合成することが可能と考えられる。事実、化合物 II に先のフェニル臭化マグネシウムを反応させると、フェニル基がマグネシウムからニッケルへ移動し、2つのフェニル基を持った化合物 III が生成するが、これに再びプロモベンゼンを加えると、化合物 II が再生すると同時に、2つのベンゼン環が結合したビフェニルという物質を与える。京都大学の玉尾皓平（1942-）と熊田誠（1920-2007）のグループは、この一連のプロセスを触媒反応へ展開した（図8）。エチル臭化マグネシウムとプロモベンゼンの反応をもとに、この触媒プロセスを考察してみよう。通常、芳香族ハロゲン化合物とグリニャール試薬だけではなにも起こらないが、わずかな量のニッケル化合物が存在すると目覚ましい速さでこのカップリング反応は進行する。

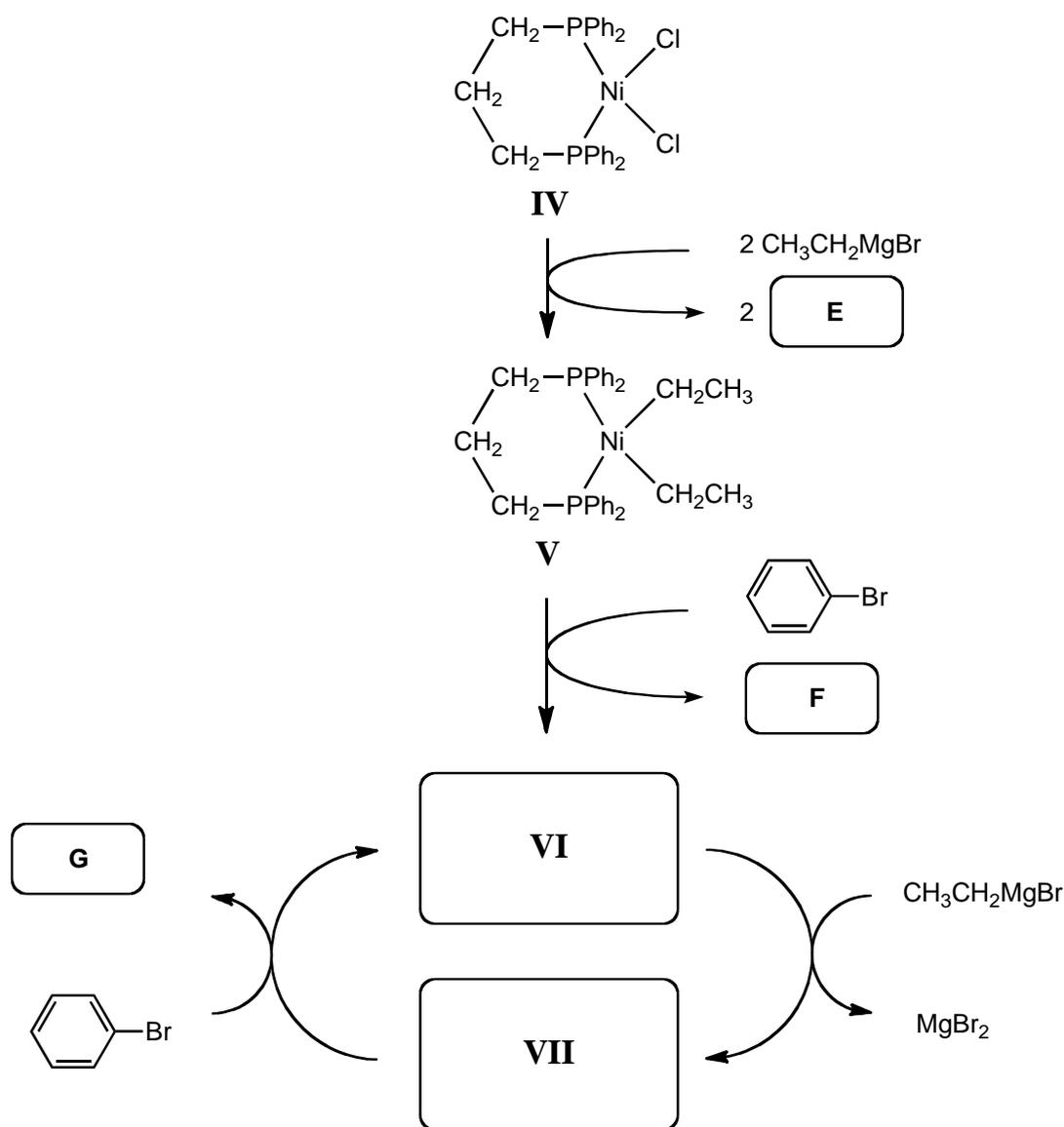


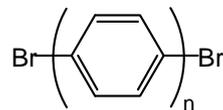
図8 ニッケル触媒下でのプロモベンゼンとエチル臭化マグネシウムの反応
 (Phはフェニル基を表す)

ニッケルの錯体 **IV** は 2 倍量のグリニャール試薬と反応して、2 つのエチル基が入った錯体 **V** と塩 **E** を生成する。錯体 **V** はプロモベンゼンと反応して錯体 **VI** と化合物 **F** を生成する。錯体 **VI** はグリニャール試薬と反応すると錯体 **VII** ができるが、これはプロモベンゼンと反応してカップリング生成物 **G** を与えるとともに錯体 **VI** を再生する。そして錯体 **VI** は再び触媒として働く。このようなサイクルが繰り返されるので、ごく少量の錯体 **VI** が存在することにより芳香族ハロゲン化合物とグリニャール試薬のカップリング反応はとてもスムーズに進行する。

問 6 図 7 を参考にして、錯体 **VI** と **VII** の構造式を示しなさい。

問 7 図 8 の塩 **E** の組成式ならびに化合物 **F** と **G** の示性式を示しなさい。

問 8 下図のようなベンゼン環が多数結合したポリマーは耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックとして知られている。この物質を図 8 の反応を利用して作りたい。出発原料として最も単純なグリニャール試薬の構造式を示しなさい。



4

次の文章を読み、以下の問（問1～問13）に答えなさい。

[A]

フッ素は原子番号 **ア** 番の元素で、電気陰性度がもっとも大きい元素である。その a 単体は大変反応性に富み、水と爆発的に反応してフッ化水素と酸素を発生させる（つまり、水から水素を奪う）ほか、ほとんどの金属と反応してフッ化物をつくる。1886年、フランスの化学者モアッサン（H. Moissan, 1852–1907）は、 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で液化したフッ化水素（フッ化水素の沸点は $19.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）にフッ化カリウムKFを溶解させた溶液を白金電極で電気分解することで、**イ** 極から純粋なフッ素を気体で得た。フッ素ガスが漏れると爆発の恐れがあり、フッ素やフッ化水素はガラスを侵すため、電気分解は白金製のU字管で行い、U字管上部はゴム栓のかわりにフッ化カルシウムの結晶を栓としてフッ素を捕集したが、モアッサンはこの研究の際に負傷し、片方の目に障害を負った。

ところで、ハロゲン化水素HXを得るには、ハロゲンの単体と水素を反応させればよい。たとえば、透明な袋に入れた b 塩素と水素の混合気体に光を当てると、爆発的に反応し、塩化水素の気体が発生する。フッ化水素の場合も反応の激しさが予想されたため、モアッサンは低温での化学実験で業績のあるジュワー（J. Dewar, 1842–1923、ジュワーびんで有名）と共同で研究した。その結果、固体のフッ素を液体水素と反応させると、 $-252.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ で爆発する（フッ素の融点は $-223.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液体水素の沸点は $-252.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）ことがわかり、この方法を断念した。現在、実験室的にはフッ化カルシウムと濃硫酸との反応によってフッ化水素を得ており、工業的スケールでもこの反応が利用されることが多い。フッ化水素の水溶液や塩は半導体の洗浄や、ガラスのエッチングなどに用いられている。

また、フッ素と非金属元素との化合物の性質は当時未知であり、20世紀前半になって研究が進められた。たとえば、三フッ化ホウ素 BF_3 は **ウ** 型の無極性分子である。三フッ化ホウ素はホウ素の周りの電子が不足している化合物であるため、様々な化合物と付加体を形成する。これらの付加体は、他の化合物の非共有電子対をホウ素原子が受け入れた構造をとっている。三フッ化ホウ素は工業製品の原料のほか、有機化学反応の触媒として利用される。

問1 文中の空欄 **ア** ~ **ウ** にあてはまる適当な語句をそれぞれ選択肢より選んで記号で答えなさい。

ア	6	7	8	9	10	11
イ	陽	陰	正	負		
ウ	正四面体	三角すい	正三角形	二等辺三角形		

問2 文中の下線部 a の化学反応式を記しなさい。

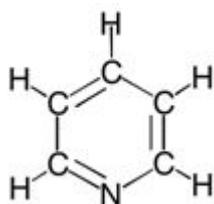
問3 下線部 b について、水素 1 mol と塩素 1 mol が反応したときに発生する反応熱、および、水素 1 mol とフッ素 1 mol が反応したときに発生する反応熱をそれぞれ求め、整数で答えなさい。なお、結合エネルギーの値は以下のとおりとする（単位は kJ mol^{-1} ）。

H - H 436 Cl - Cl 243 H - Cl 432 F - F 155 H - F 567

問4 下線部 c について、三フッ化ホウ素と付加体を形成する化合物として適切でないものを2つ選び、記号で答えなさい。

メタン フェノール ジエチルエーテル
 ピリジン（下） 水素 アニリン

（補足）ピリジンの構造式は次のとおりである。



[B]

三フッ化ホウ素から合成される化合物のひとつに窒化ホウ素がある。ホウ素、窒素はそれぞれ **工** 個、**オ** 個の最外殻電子をもつため、お互いに電子をやりとりすることによって、炭素の単体と同じように、様々な構造をもつ無機高分子をつくることできるが、窒化ホウ素はそのような化合物の一つである。。窒化ホウ素は三フッ化ホウ素とアンモニアを高温で反応させることで得られる。この方法によって合成される常圧相窒化ホウ素は、図1に示すようにホウ素と窒素が頂点に交互に位置した正六角形によって構成されるシートが層状に積み重なった構造をもっており、1つの六角形の環の上下には、別の六角形の環がちょうど重なるように位置している。

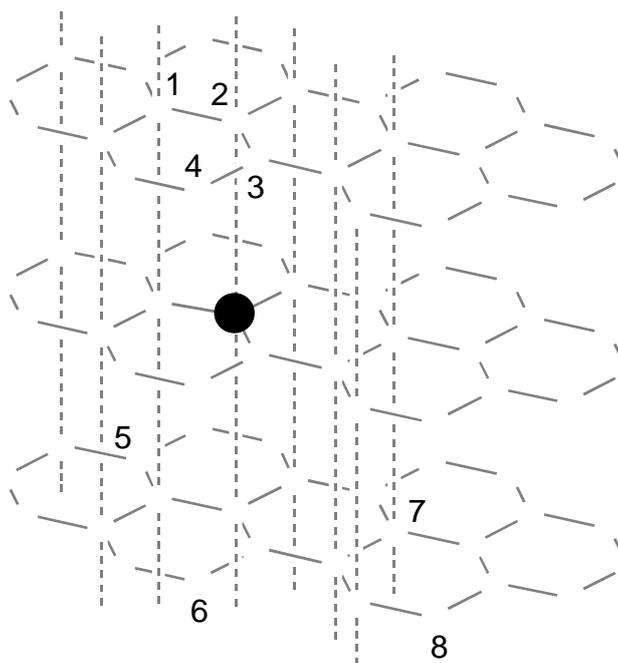


図1 常圧相窒化ホウ素の構造

常圧相窒化ホウ素は柔らかく光沢があるため、マニキュアや口紅に真珠光沢を与えるために利用されている。

常圧相窒化ホウ素を高温高压の条件下におくと、密度の異なる別の構造へと変化する。fこの高压相窒化ホウ素では、ホウ素と窒素はいずれも、他方の元素の原子からなる正四面体の重心に位置しており、ホウ素、窒素単独でみると、いずれも **カ** 立方格子を形作っている。**カ** 立方格子の中にはホウ素、窒素がそれぞれ **キ** 原子ずつ含まれており、その一辺の長さは **ク** pm (ピコメートル) である。従って、高压相窒化ホウ素の密度は **ケ** g cm^{-3} と求められる。

問5 文中の空欄 **工** ~ **キ** にあてはまる適当な語句をそれぞれ選択肢より選んで記号で答えなさい。

工	1	2	3	4	5	6	7	
オ	1	2	3	4	5	6	7	
カ	体心	面心	単純					
キ	1	2	3	4	5	6	7	8

問6 下線部dについて、窒化ホウ素のような無機高分子の例として適切でないものを1つ選び、記号で答えなさい。

二酸化ケイ素 ゴム状硫黄 黄リン ケイ素

問7 下線部eの化学反応式を示しなさい。

問8 下線部fから予測される高压相窒化ホウ素の性質として、つぎの記述 ~ のうち正しいものを全て選び、記号で答えなさい。

柔らかく、固体潤滑剤として優れた性質をもつ。

電気伝導性をもたない。

常圧相窒化ホウ素に比べて密度が小さい。

問9 常圧相窒化ホウ素の構造中のある原子に注目したとき、その上下にホウ素、窒素のどちらが位置するかは、両者の電気陰性度と関係があることが分かっている。図中の **イ** で示した原子が窒素原子であるとするとき、 **ロ** の原子の上下の層にある1~8の番号で示した原子のうち、窒素原子と考えられるものをすべて(6つ以内)選び、番号で答えなさい。なお、番号は数字の小さいものから大きいものの順に記すこと。

問10 高压相窒化ホウ素のB-N結合距離は157 pmである。空欄 **ク**、**ケ** にあてはまる数字をそれぞれ有効数字2桁まで求めなさい。なお、1 pm (ピコメートル) = 10^{-12} m である。

[C]

一方、窒化ホウ素と同様にホウ素・窒素結合をもつアンモニアボラン H_3NBH_3 は、エタンと類似の構造をもつ分子性の化合物である。しかしながらその性質はエタンとは大きく異なる。例えば gエタンは沸点 -89 の気体であるが、アンモニアボランは室温で固体である。アンモニアボランを加熱すると水素の発生を伴って、まず $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_n$ 、ついで $(\text{HNBH})_n$ という組成をもつ重合体が生じ、さらに加熱すると窒化ホウ素へと変化する。この性質のため、アンモニアボランは近年、水素貯蔵材料として注目されている。

一例として水素 H_2 を燃料とする自動車を考えてみよう。燃料として 5 kg の水素を搭載とした場合、この水素は標準状態で約 m^3 の体積となるので、それだけの容積をもつ容器を必要とする。高压容器での圧縮保存や、低温での液化保存などの方法も考えられるが、容器や冷却装置の重量を含めると妥当なシステムとはいえない。これに対してアンモニアボランから窒化ホウ素への変換を利用すると、同じ量の水素を供給するためには、理論上 kg の固体アンモニアボランがあればよいことになる。

問 1 1 下線部 g のような性質の違いが現れる理由を 40 字前後で説明しなさい。

問 1 2 下線部 h の重合体は、 $n = 3$ の場合には分子性の化合物となる。ホウ素と窒素からなる化合物がしばしば炭素化合物類似の構造をとることをもとに $n = 3$ の化合物の構造を推定し、その構造式を示しなさい。

問 1 3 文中の空欄 、 に当てはまる数字をそれぞれ有効数字 3 桁で答えなさい。