

## 化学 正解・解答例

1

## 問 1 (解答例)

等核 2 原子分子であれば，結合電子の空間分布に偏りはなく，二つの原子に均等に配分される。しかし，例えばフッ化水素分子では，その結合電子の空間分布に偏りが生じる。フッ素原子の側に少し電子が引き付けられ僅かに負に帯電し，水素原子は結合電子を失いやや正に帯電する。その結果，結合が極性を持つことになる。この極性の度合いを数値化したものが電気陰性度であり，大きな数値を持つものがより電子を引き付けやすいとされている。(203 文字)

- ・ キーワードが用いられている
- ・ 電荷の偏りが言及されている
- ・ 極性の尺度であることが触れられている

## 問 2 (解答例)

純物質における一般的な相図で，液体は気体と固体の両相に接しており，その接触部分は相境界と呼ばれている。液体と気体の相境界を考えると，その相境界上では，液体と気体のギブズエネルギーは等しくなっている。液体の温度が上昇していくとエントロピーの影響から気体のギブズエネルギーが液体以上に低下し，それに伴って蒸気圧が上昇する。そして蒸気圧が大気圧と等しくなったとき，その温度を(通常)沸点という。

(194 文字)

- ・ 二つのキーワードが用いられている
- ・ 両相のギブズの自由エネルギーの温度変化に触れている
- ・ 液体と気体が平衡状態にあることが理解できている

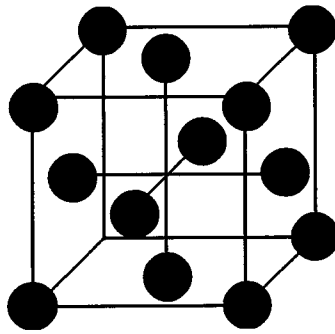
## 化学 正解・解答例

2

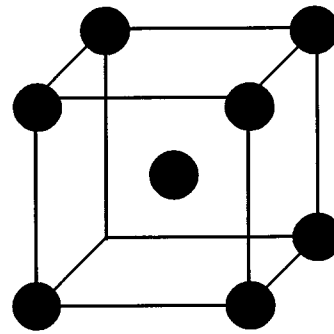
問 1

(解答例)

銅 (面心立方格子)



鉄 (体心立方格子)



面心立方格子では、単位格子の各頂点と各面に原子が存在する。ただし、単位格子の各頂点に存在する 8 個の原子は 8 個の単位格子に共有されているため、単位格子中には  $(1/8) \times 8 = 1$  個の原子が含まれることになる。また、単位格子の各面に存在する 6 個の原子は 2 個の単位格子に共有されているため、単位格子中には  $(1/2) \times 6 = 3$  個の原子が含まれることになる。したがって、面心立方格子の単位格子中には合計で、 $1 + 3 = 4$  個の原子が存在する。面心立方格子の充填率は 74% であり、最密充填構造である。

体心立方格子では、単位格子の各頂点と中心に原子が存在する。ただし、単位格子の各頂点に存在する 8 個の原子は 8 個の単位格子に共有されているため、単位格子中には  $(1/8) \times 8 = 1$  個の原子が含まれることになる。また、単位格子の立方体の中心に存在する 1 個の原子は他の単位格子とは共有されていない。したがって、体心立方格子の単位格子中には合計で、 $1 + 1 = 2$  個の原子が存在する。体心立方格子の充填率は 68% であり、最密充填構造ではない。

(採点基準)

- ・面心立方格子と体心立方格子の構造の違いを明確に説明している。
- ・単位格子に含まれる全原子数および充填率について言及している。

## 化学 正解・解答例

## 問 2

(解答例)

陽イオンが全ての最近接陰イオンと接するとき静電相互作用が最大になる。塩化セシウム型のイオン結晶で、中心の陽イオンがセシウムイオンからナトリウムイオンに置き換わると、限界半径比が塩化セシウム型の下限值である 0.732 を下回り、陽イオンが陰イオンのつくる孔よりも小さくなり、陽イオンと陰イオンが接することができなくなる。この結果、陽イオンと陰イオンの相互作用は減少し、陰イオン同士が接することになる。これは静電的に望ましくなく、立体構造は再編され、塩化ナトリウム型の構造となる。

(採点基準)

- ・イオン結晶の立体構造が静電的な要因で決定されることを記載している。
- ・限界半径比について言及している。

## 問 3

(解答例)

ダイヤモンドでは、炭素原子間の結合は  $sp^3$  混成軌道による  $\sigma$  結合である。したがって、炭素原子を中心とした正四面体の各頂点に他の炭素原子が配置された立体的に広がった構造をとる。一方でグラファイトでは、各炭素原子の結合は  $sp^2$  混成軌道による  $\sigma$  結合であり、平面上に広がった構造を持つ。混成に加わらない  $2p$  軌道同士は  $\pi$  結合を作り、電子が非局在化しているため電気伝導性がある。

ダイヤモンドなどの共有結晶は原子が共有結合によって三次元的に繋がってできるのに対し、グラファイトでは面内は共有結合で繋がっているが、層と層の間（面間）はファンデルワールス力と呼ばれる比較的弱い分子間の相互作用によって集まって結晶を形成しているため、柔らかくて脆い。

(採点基準)

- ・グラファイトの電気伝導性が  $\pi$  結合に起因していることを記載している。
- ・グラファイトの脆さが面間の弱い相互作用に起因していることを記載している。

## 化学 正解・解答例

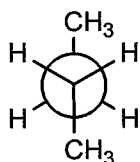
3

問 1

(1)

(解答例)

アンチ配座では、2つのメチル基が互いに最も離れた位置にあり、立体反発が最小になるため、最も安定である。



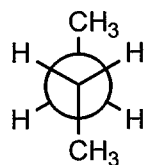
(採点基準)

- 二つのメチル基が最も離れた位置にあることが示されていること。
- 二つのメチル基間の立体反発が最小になることが示されていること。

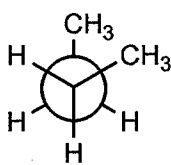
(2)

(解答例)

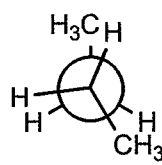
ブタンにはアンチ配座のほかに、ゴーシュ配座や重なり形配座がある。アンチ配座ではメチル基が  $180^\circ$  離れているが、ゴーシュ配座では  $60^\circ$  の位置にあり、メチル基同士の立体反発がやや大きくなる。重なり形配座では原子同士が重なるため立体反発が最も大きい。特に立体的にかさ高いメチル基同士が重なる重なり形配座が最も不安定となる。したがって、下図に示した立体配座では左から右に安定性が下がる。



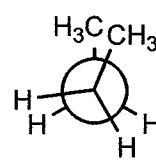
アンチ



ゴーシュ



重なり形



重なり形

(採点基準)

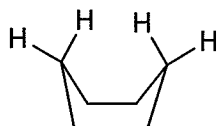
- ゴーシュ配座の構造式が Newman 投影図で正しく示されていること。
- 二つの重なり形配座の構造式が Newman 投影図で正しく示されていること。
- 立体反発の大きさの違いにより、安定性が変わることが示されていること。
- アンチ形も含めた安定性の大小関係が正しく示されていること。

## 化学 正解・解答例

(3)

(解答例)

いす形配座では、すべての隣接する炭素の結合がねじれ形になっており、結合角も四面体形炭素の理想的な結合角である  $109.5^\circ$  に近いため、最も安定である。一方、舟形配座では、2つの旗ざお位の水素間の高い立体反発が大きな立体ひずみを生み出して安定性が下がる。また、いくつかの重なり形配座による不安定化も影響している。



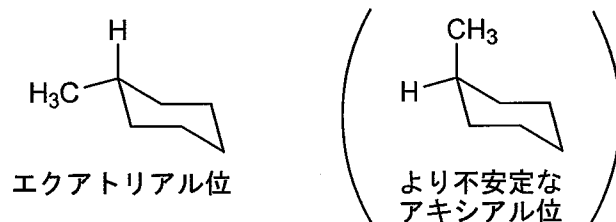
(採点基準)

- ・いす形が最も安定であることが示されていること。
- ・いす形の安定性を、ねじれ形と理想的な結合角であることで説明していること。
- ・舟形がいす形よりも不安定な構造であることが示されていること。
- ・旗ざお位の水素の反発について述べていること。

(4)

(解答例)

メチルシクロヘキサンでは、水素原子よりも大きなメチル基がエクアトリアル位（平面方向）にあるいす形配座が最も安定である。これは、かさ高いメチル基がアキシアル位（軸方向）にあると1,3-ジアキシアル相互作用による立体反発が生じるため、平面方向に位置するエクアトリアル位の方が立体的に有利であるからである。



(採点基準)

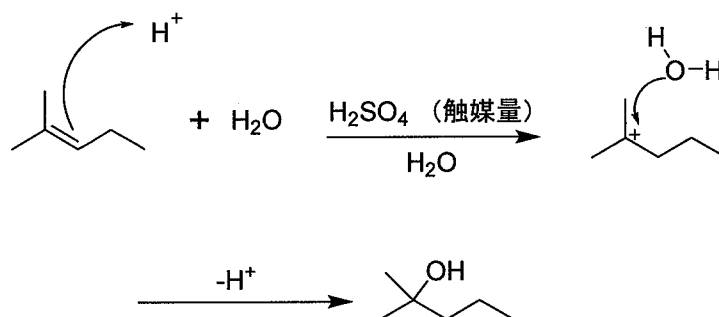
- ・正しい構造式を示していること。
- ・より大きなメチル基がエクアトリアル位になると安定であることが示されていること。
- ・より大きなメチル基がアキシアル位にあると、1,3-ジアキシアル相互作用で不安定化することが示されていること。

## 化学 正解・解答例

問 2

(1)

(解答例)



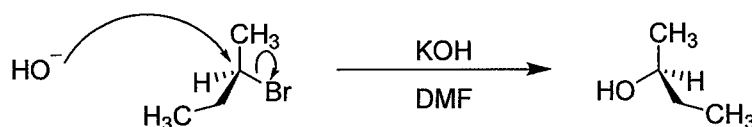
二重結合にプロトンが付加してカルボカチオンが生成するが、この時、より安定な第三級カルボカチオンが形成する。その後、このカルボカチオンに水が付加することで、第三級アルコールが主生成物として得られる(マルコフニコフ則にしたがった付加反応)。

(採点基準)

- ・ 第三級カチオンの中間体がより安定であるため、生成することが示されていること。
- ・ 第三級カチオンの中間体の構造式が正しく示されていること。
- ・ マルコフニコフ則にしたがった付加反応であることが述べられていること。

(2)

(解答例)



非プロトン性極性溶媒である DMF を用いているため、ヒドロキシイオンが求核剤として働く  $S_N2$  反応が優先的に進行する。ヒドロキシイオンは脱離基であるプロモ基の背面から攻撃し、反応は立体反転を伴って進行するため、図に示された化合物が主生成物として得られる。

(採点基準)

- ・ 非プロトン性極性溶媒である DMF 中で  $S_N2$  反応が優先的に進行することが述べられていること。
- ・ 立体反転を伴って  $S_N2$  反応が進行することが述べられていること。