

化学演習 その1	
----------	--

1. 2019年のノーベル化学賞は「リチウムイオン電池の開発」により、Prof. John B. Goodenough, Prof. M. Stanley Whittinghamおよび吉野彰博士が受賞しました。私達の日常生活に欠かすことのできない蓄電池について、下記の問1～問4に答えなさい。

問1 リチウムイオン電池以外の実用蓄電池の名称を2種類挙げ、それぞれの正極・負極の反応式を示しなさい。

蓄電池の名称	反応式	
例、鉛蓄電池	正極	例、 $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
	負極	例、 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
例、ニッケルカドミウム電池 例、ニッケル水素電池	正極	例、 $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ 例、 $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$
	負極	例、 $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$ 例、 $\text{MH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

問2 リチウムイオン電池が他の蓄電池と比較して優れている点を2点以上挙げなさい。

<p>例、エネルギー密度が高く、軽量・コンパクトな電池である点。 単セルの起電力が高い。 メモリー効果がなく、容量維持率が高い。など</p>
--

問3 蓄電池と燃料電池との違いを簡潔に説明しなさい。

<p>例：蓄電池は、可逆な酸化・還元反応を利用することで、セルの中にエネルギーを貯蔵することができるのに対し、燃料電池は水素などの燃料（還元剤）の酸化反応から電気エネルギーを取り出すデバイスであり、セルとは別に水素タンクなどで燃料を貯蔵する必要がある点。</p>

問4 可逆な酸化-還元反応の組み合わせで蓄電池が構成できるのであれば、ダニエル電池も蓄電池として利用できるはずである。ダニエル電池が蓄電池として利用することが困難な理由を挙げなさい。

<p>例、銅イオン、亜鉛イオンの溶解度が低いことから、電極に対して大量の電解液が必要でありコンパクトなセルを構成することが困難であるため。 金属の溶解析出反応の場合、繰り返しの充放電で同じ形状を保つのが困難であるため。</p>

化学演習 その2	
----------	--

2. 次の文章はProf. Goodenoughが2014年に英国王立化学会の雑誌にOPINIONとして寄稿した論文から、抜粋し一部改変を加えたものである。この文章を読み、下記の問1～問3に答えなさい。

[Redacted text block]

用語（本文中の意味）

layered: 層状の, cathode: 正極, anode: 負極, anode SEI layer: 負極表面に生成する被膜,
mossy: コケの生えたような, dendrite: 樹枝状結晶, disastrous: 破滅的な, rock-salt: 岩塩
ordered: 規則的に並べられた, analogous: 類似した, stacking: 積み重ね, assembly: 組み立て

出典 *Energy & Environmental Science*, 2014, 7, 14-18, “Electrochemical energy storage in a sustainable modern society”, Prof. John B. Goodenoughより抜粋して一部改変

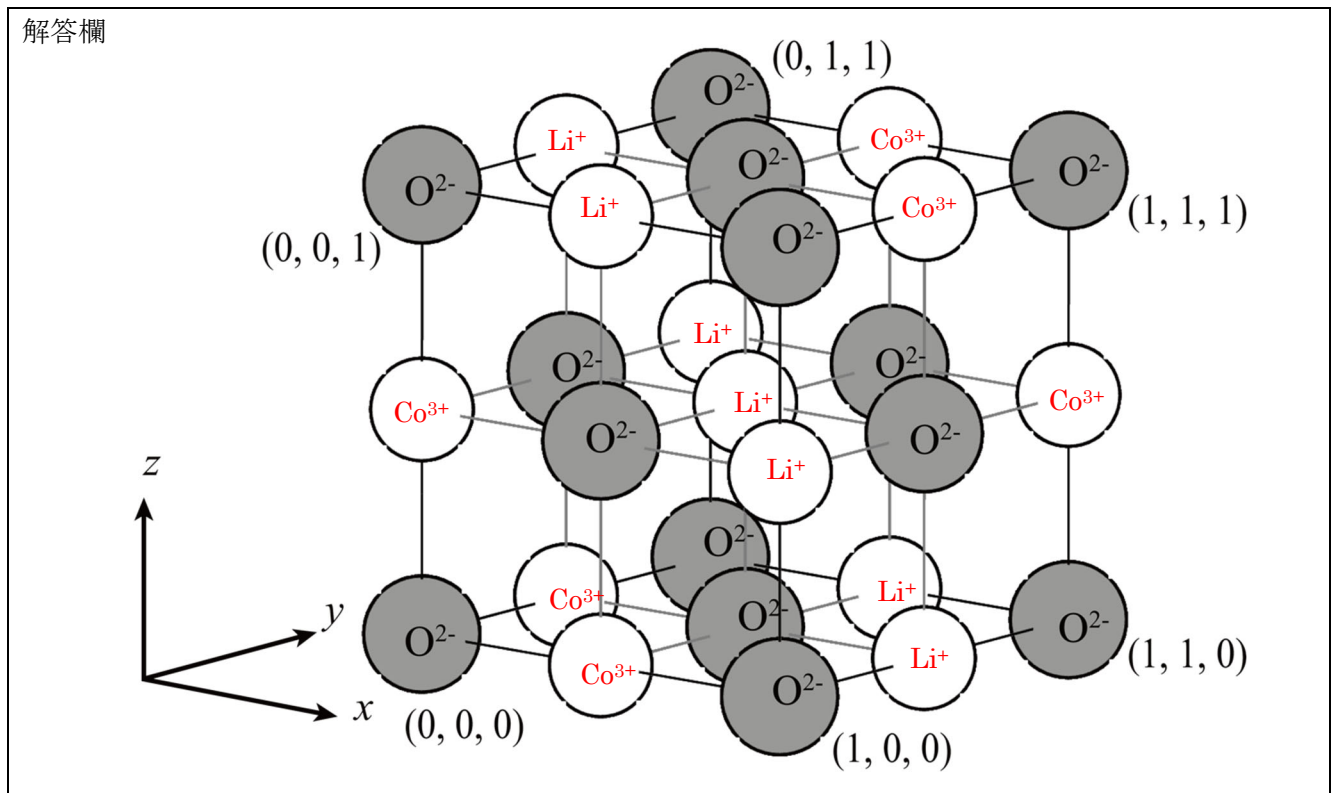
- 問1 この英文の最初の段落（1～6行目）で述べられている、金属リチウム負極を使用した蓄電池が実用化に失敗した理由を説明しなさい。

例：充放電の過程で樹枝状に成長したリチウム金属がセパレータを貫通し、セルをショートして発火、爆発事故などを引き起こすため。（セルのショートの読み取りが必須）

化学演習 その3	
----------	--

問2 下線部(1)はリチウムイオン電池の正極活物質として使用されている、 LiCoO_2 の結晶構造について説明している。解答欄に示す岩塩構造の単位格子において、灰色の丸印を陰イオン(=酸化物イオン O^{2-})とする場合、白の丸印は陽イオンであり、リチウムイオン Li^+ もしくはコバルトイオン Co^{3+} のいずれかが占有する。解答欄の白の丸印にリチウムイオン Li^+ もしくはコバルトイオン Co^{3+} を書き込み、 LiCoO_2 の結晶構造を完成させなさい。

補足：文中の“octahedral-site (111) planes”は「(111)面の八面体位置」と訳すことができる。(111)面とは、この格子を直交座標系(x, y, z)と見た時に、(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)の3点を通る面のことを表している。また、結晶は繰り返し構造なので、この面と等価な面[例えば(2,0,0), (0,2,0), (0,0,2)を通る面など]も含まれる。八面体位置については、ここでは陽イオンの位置を指し示していると理解して良い。なお、正解は複数パターン考えられるが、そのうちの1つが正しく示されていれば良いものとする。

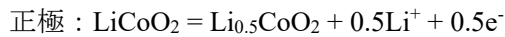


化学演習 その4

問3 蓄電池のエネルギー密度を下の式（1）で定義する。

$$\text{エネルギー密度(Wh/kg)} \equiv [\text{電極の容量(Ah)} \times \text{セル電圧(V)}] / [\text{使用した正極と負極の質量(kg)}] \quad (1)$$

このとき、正極：LiCoO₂、負極：Cで構成されるリチウムイオン電池のエネルギー密度を計算しなさい。なお有効数字3桁とする。セルの電圧は文中に記載されている値を使用し、正極と負極の容量が等しくなるように設計するものとする。また、正極および負極それぞれの反応式（充電反応で記載）は下記とする。



計算には必要に応じて下記の数値を使用すること。

各元素の原子量

Li=7, Co=59, O=16, C=12

ファラデー定数：96500 (C/mol)

反応電子1 molあたりの質量をそれぞれ求めると

2LiCoO₂: 196 g

C₆: 72 g

96500 C/mol / (3600 × 268 × 10⁻³) = 100 Ah/kg

セル電圧3.8 Vより 380 Wh/kg

化学演習 その5	
----------	--

3. 2018年のノーベル化学賞は「酵素の指向性進化法」の業績によりProf. Frances H. Arnoldらが受賞した。彼女のNobel Lecture（受賞講演）に関する以下の文章を読み、問1～6に答えなさい。

[Redacted text block]

用語（本文中の意味）

microbial：微生物の brew：醸造する leaven：発酵させた diagnose：診断する
empower：付与する hydrolytic reaction：加水分解反応 wild-type：元の
random mutagenesis：ランダム変異導入法 emboldened：後押しされて wild-type parent：元となる酵素

出典：Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(41), 14420-14426.
“Innovation by Evolution: Bringing New Chemistry to Life (Nobel Lecture)”, Frances H. Arnold
より抜粋して一部改変

- 問1 下線部(a)について、“engineer”という単語の意味を考えつつこの文章を訳しなさい。

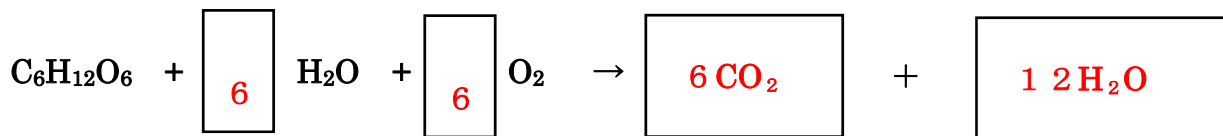
例、人々の暮らしを実りある豊かなものにするために、天然の酵素を私たちの目的にあった酵素として作り変えたい、等

(裏面にも解答欄があります)

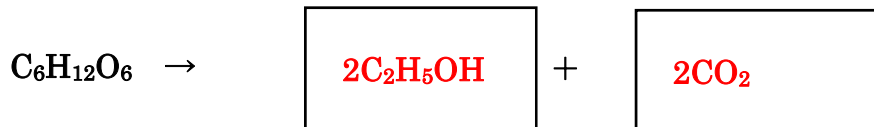
化学演習 その6

問2 下線部(b)にある通り、酵素および微生物を用いた発酵技術は古くから私たちの生活に必要不可欠なものである。ビールやワインに含まれるエタノールは、微生物の1種である酵母がグルコースを炭素源として発酵により作り出す。酸素濃度が大きく影響するこの発酵について、以下の反応式を完成させなさい。解答は数字または示性式で記入しなさい。

酸素が十分な量存在する条件では、呼吸による以下の反応式によりグルコースは完全に酸化される。



一方、酸素が存在しない条件では、発酵による以下の反応式によりエタノールが生成する。



ヨーグルトや漬物を作るために用いられる乳酸菌は、酸素が存在しない条件ではグルコースから乳酸を作り出すことができる。

乳酸の示性式は



であるため、1分子のグルコースから

$\boxed{2}$

分子の乳酸を生成する。

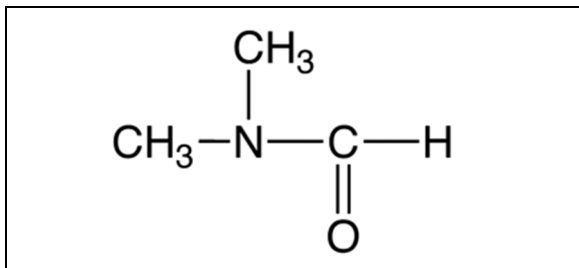
問3 下線部(c)について、糖類およびタンパク質を加水分解する酵素をそれぞれ1つずつ答えなさい。ただし、本文中に出てくる酵素は除く。

糖類： 例、アミラーゼ、マルターゼ、など

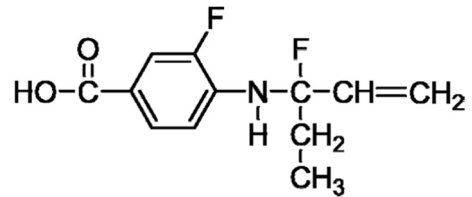
タンパク質： 例、トリプシン、ペプシン、など

化学演習 その7

問4 下線部(d)の *N,N*-dimethylformamide の構造式を書きなさい。



(構造式の記入例)



問5 下線部(e)が起こるメカニズムを考えて、化学的に説明しなさい。

例、タンパク質の構造を安定化している水素結合や疎水性相互作用がなくなり酵素活性に必要な立体構造を保てなくなるため、等

問6 一般にエタノール水溶液を蒸留で濃縮しようとするとき、エタノール濃度を96%以上にすることはできない。より高濃度のエタノールを得たい場合、どのような蒸留方法が考えられるか答えなさい。

例、第3成分を入れて共沸蒸留する、等