

全国高校化学グランプリ2000 解答例と解説

1

解答例

問1 O=16.0とすれば、これが8.00%にあたるので、水銀の原子量をMとすれば

$$16.0 : 8.00 = M : 92.00 \quad \text{より} \quad M = 184 \quad (\text{答})$$

問2 ガラス容器Aの加熱をやめるとき、ガラス管を水槽から出さないと、水が逆流してAの中に入り、質量の測定ができなくなる。また容器が破損することもある。

問3 表の値で、原子量と比熱の積を求めると

元素記号	1826年の原子量	比熱	原子量と比熱の積
Ag	216.3	0.233	50.4
Au	198.9	0.125	24.9
Cu	63.3	0.397	25.1
Fe	54.3	0.460	25.0
Ni	59.2	0.432	25.6
Pb	207.1	0.122	25.3
Zn	64.5	0.387	25.0

(平均値 25.15)

ただし銀を除く

答 原子量と比熱の積は、おおよそ25になる。(原子量と比熱は反比例する。)

(正式には 固体の原子熱、すなわち1molあたりの比熱は、温度や物質によらずほぼ一定であり、その値は約25 J K⁻¹ mol⁻¹のことが多い。)

問4 元素記号 Ag
原子量 25.15 / 0.233 = 107.9

問5 Ag, K, Na が1価であることがわからず、価数の変化を考慮せず全てMOと考えていた為に誤った。

解説

普段は問題の付属品のようにして与えられるだけの「原子量」に、今回はスポットを当ててみた。19世紀初頭といえどドルトンの原子説、倍数比例の法則、分圧の法則(1801~1803)や、アボガドロの分子説(1811)などの基礎理

論がようやく発表された時代である。ドルトン自身が作成した原子量のようなものは、水素「1」はまだしも酸素「7」、銅「56」など現在とは程遠い値であった。こんな時代に現れたのが問題の主演ベルセリウス (J.J.berzelius 1779~1848 スウェーデン) である。彼はそれまでの錬金術的な元素記号をアルファベットに改め、その当時としては驚異的な正確さで各種の分析実験を行った。彼は 1807 年から 10 年あまりの間に、既知の 43 元素から 2000 近い化合物の合成と精製を行い、最初の原子量表を 1818 年に発表している。その後の 1826 年に今回の問題のように改訂した原子量を発表している。下の表でその変遷の一例を見てみよう。(ただし化学式の表記は現在のものに改め、原子量は当時の原子量の基準 $O=100$ を現在のものに改めてある。) 化合物の組成のあいまいさや価数の任意性がよくわかると思う。

元素記号	1818 年発表		1826 年発表		現在の値
	原子量	酸化物の化学式	原子量	酸化物の化学式	
Ag	432.51	AgO ₂	216.26	AgO	107.87
Al	54.72	AlO ₃	27.39	Al ₂ O ₃	26.98
Ba	274.22	BaO ₂	137.10	BaO	137.33
Ca	81.93	CaO ₂	40.96	CaO	40.08
K	156.77	KO ₂	78.39	KO	39.10
Na	93.09	NaO ₂	46.54	NaO	22.99

このように彼は最初に金属の二酸化物 (FeO₂ のような) を最重要視し、いくつかの

酸化物が考えられるときは三酸化物 (FeO₃) を考えた。ところが表のアルミニウムのように正しく考えているものもあり、全体としては Ag、K、Na の一価の金属やいくつかの例外を除けば、非常に正確に計算されている。

これらは当時の基礎理論の構築においてデータの裏付けとして大いに役立った。さらにベルセリウスは、現在でも高校の実験室で使われている器具や実験方法を開発した人でもある。ろ過装置、ろ紙、ろつぼ、精度の高い天秤など数え切れない器具や手法の開発と普及に非常に貢献し、「分析化学の父」として今でも高い評価を得ている。

今回の問題で扱った「デュロン・プティの法則」はちょうど上表の 2 つの年の間に発見された。1819 年のことである。デュロン (P.L.Dulong 1785~1838 フランス) とプティ (A.T.Petit 1791~1820 フランス) は、共同で固体の熱膨張と比熱に関する研究を行っていたが、いくつかの元素では比熱と原子量の積

が一定になることに気づいた。かれらは元素の比熱と原子量の積が「原子熱 (Atomic Heat)」とよばれるほぼ一定の値になることをいくつかの元素で実証した。これによってベルセリウスが1818年に発表した原子量のうちで、金、スズ、亜鉛、銅、ニッケルなどは半分の値が正しく、銀に至っては $1/4$ が正しい値であることを提案した。この法則は当時では理論的な裏付けが乏しく、まぐれ当たりの要素を含んでいたし、原子量を正確に計算するには近似値以上のものを与えることはできなかったが、ベルセリウスも1826年に発表した原子量の表では、いくつかの元素にこの法則をあてはめて修正を行っている。しかし銀などの一価の金属については、ベルセリウスはこの法則を十分に信用せず、元の値を残してしまっている。

この法則は経験則ゆえにあまり高い評価を得たとはいえなかったが、熱力学や量子力学へ多くの疑問を投げかけ、その発展によって理論的な証明がなされていった。

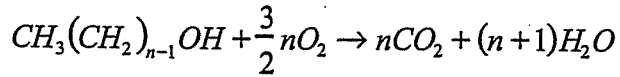
また、この当時ベルセリウスがより信頼し、原子量の修正に利用したのは、「ミッチェルリヒの同形律」と呼ばれるものである。これも1819年に発表されたもので、結晶の形と化学的な組成に関する法則である。これを使った修正もセレン (Se) やクロム (Cr) について行われた。今回は問題数の都合上この法則を割愛してしまったが、この当時の考え方を知る上では興味深い法則といえよう。また、1815年には「プラウトの仮説」と呼ばれる大胆な説も発表されており、機会があったらぜひ調べてみることをお勧めする。

化学の歴史は教科書ではほとんど触れられずに残念であるが、調べてゆくと偉大なベルセリウスも結婚したのは56歳のときであったとか、大学で化学の試験を落として卒業が危なかったとか、デュロンは若い頃三塩化窒素を発見したが、その化合物の実験中に爆発事故で片目と指二本を失っていた、など逸話も多くあって、様々な意味で興味ある事象の宝庫である。特に法則や概念の成立した背景を知ることは、それらの本質を知る上では欠かせないことであると考えられる。

2

解答例

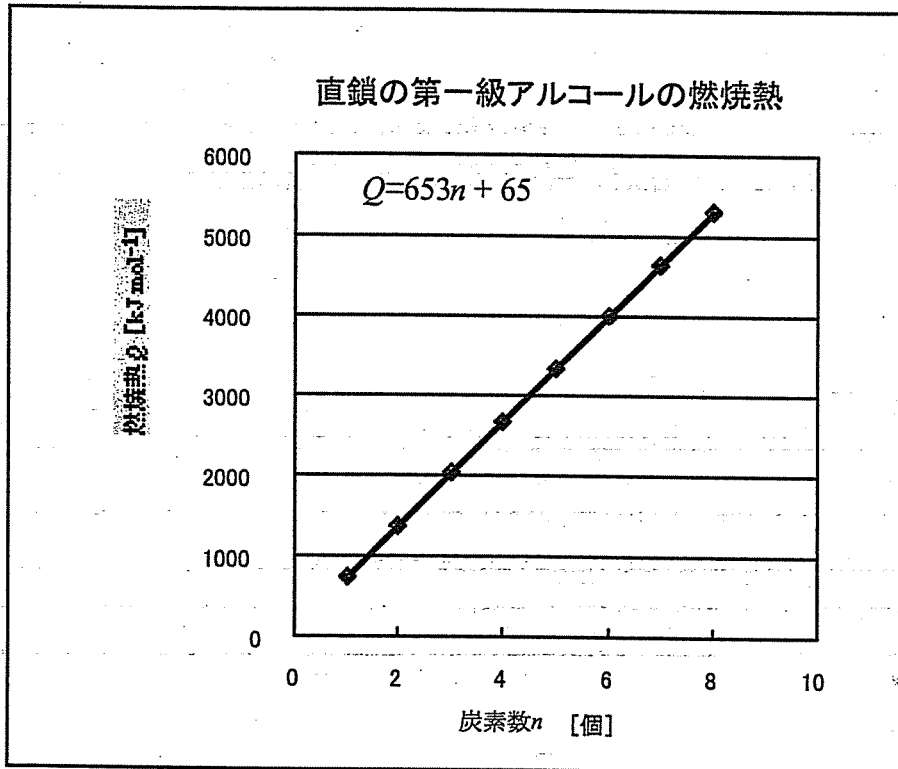
問 1



問 2 グラフの傾きは、メチレン基-CH₂- 1 [個] 当たりの燃焼熱に相当する。

問 3 $Q = 653 \times n + 65 \quad n \geq 1$

参考； Q と n との関係を図に示すと下図となる。



問 4 $Q' = 653 \times m \quad m \geq 3$

問 5 シクロプロパンは $m=3$ である。

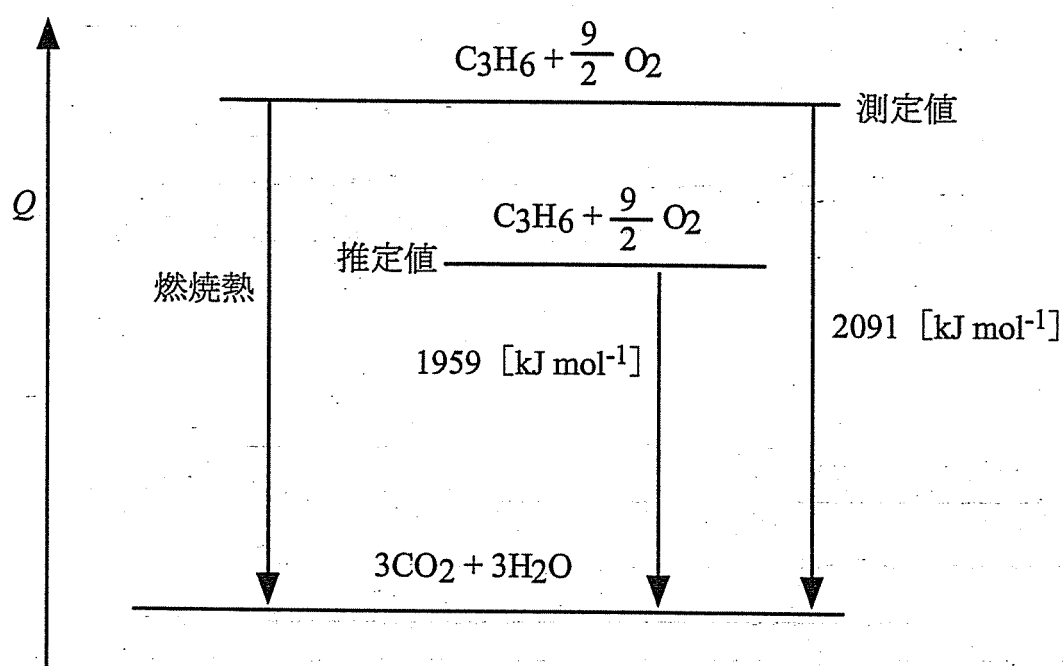
$$\therefore Q' = 653 \times 3 = 1959 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} = 1960 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

シクロヘキサンは $m=6$ である。

$$\therefore Q' = 653 \times 6 = 3918 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} = 3920 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

問6 シクロプロパンの炭素原子が同一平面上にあるとすると、C-C-Cの結合角は 60° である。ところが直鎖の第一級アルコールのC-C-Cの結合角はほぼ 109.5° である。このためシクロプロパンには、立体的なひずみがあると予想される。このため、測定値は推定値よりさらに不安定化のエネルギーが加わり、燃焼熱の測定値は推定値より大きな値になっていると考えられる。

一方、シクロヘキサンの燃焼熱の推定値は、測定値にほぼ等しい。すなわち、シクロヘキサンは立体的なひずみが少なくなるように炭素間の結合がねじれていることが予想されるため、燃焼熱の推定値と測定値とが近い値になったと考えられる。



解説

結合エネルギーなどの考え方は、高等学校の一般的な化学の教科書に記述されている。ところが、その背景が充分説明されているとはいえない。

本問では、物質の性質を明らかとするため、結合エネルギーや分子構造の研究がなされていたことを知ってほしいと考えて作題した。

歴史的には、ドイツのバイヤーが、シクロアルカンの反応性の違いを説明しようとしたことに始まる。

彼は、正四面体構造からなるアルカンのC-C-Cの結合角 109.5° と、シクロアルカンの環のC-C-Cの結合角との違いから生じる環のひずみによって、反応性の違いが生じると考えた。シクロアルカンが平面構造であると仮定すると、炭

炭素数が少ないと環の C-C-C の結合角が小さくなり、逆に炭素数が増えると結合角が大きくなる。すなわち、環の C-C-C の結合角と 109.5° とのずれが小さいほど安定な構造となり、反応性が低いと考えた。ところが、当時、燃焼熱などの結果から、炭素数が 6 個以上になるとひずみが小さくなると考えられており、バイヤーの考えた平面的なシクロアルカンの構造では、反応性の違いを完全に説明できなかった。

その後、ザクスやモールは、シクロアルカンの環が必ずしも平面構造ではなく、折れ曲がった立体的な構造をしていると考え、炭素数が多い場合のシクロアルカンの安定性を説明したのである。

20 世紀には種々の測定手段によって分子構造が明らかとなり、それまで化学者らの推定した構造が証明されるようになってきた。

本問では、新世紀を担う諸君らの研究活動に役立つことを期待し、このような歴史的研究の一端に関連する問題を作成した。

問 1 基礎事項を確認するため、直鎖の第一級アルコールが完全燃焼したときの化学反応式を記述させた。

問 2, 問 3 直鎖の第一級アルコールの炭素数 n と燃焼熱 Q との関係から、燃焼熱と分子構造との系統的な関係を見出すことを目的として作題した。

問 4, 問 5 アルコールとシクロアルカンとの分子構造の類似性と燃焼熱との関係を推定することと目的として作題した。

問 6 シクロアルカンの燃焼熱の推定値と測定値との違いから、分子構造の特徴を明らかとすることを目的として作題した。

3

解答例

問1

カルシウムイオンが脂肪酸ナトリウム中のカルボキシル基にイオン交換吸着する結果、脂肪酸カルシウム塩の沈殿が生じる。このため、有効に働く洗剤の濃度が減少し、効果が低下する。

問2

衣類についてタンパク質や油分を分解する反応を促進する酵素を添加する。

問3

陽イオン交換樹脂にイオン交換で吸着していたカルシウムやマグネシウムイオンは、高濃度の塩化ナトリウム水溶液中でナトリウムイオンとのイオン交換によって、液中に溶出する。これによって樹脂の性能が復活する。

問4

カラム入口で供給される液のカルシウムイオン濃度に対する、陽イオン交換樹脂の平衡吸着量

問5

(c); 液流量を上げると、樹脂内にカルシウムイオンが移動する時間が不足するので、出口濃度が初めに、液流量が低い場合に比較して高くなる。しかしながら、入口濃度に対する陽イオン交換樹脂の平衡吸着量は流量によらずに不変であるので、だらだらと出口濃度が入口濃度に近づいていく。

問6

カルシウムイオンに比べて、鉄(III)イオンは陽イオン交換樹脂に選択的に(より強く)吸着する。そのため、初めに樹脂にイオン交換吸着していたカルシウムイオンを追い出して鉄イオンが樹脂に吸着する。カルシウムイオンが鉄イオンにより一気に追い出されるので、その分、カルシウムイオンの出口濃度がその入口濃度を越えて現れる現象が起こる。

4

解答例

問1 a -8

b 4.7

c 16.5 $([\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14} / 1000 / 18 = 18 \times 10^{-17})$
 $-\log(18 \times 10^{-17}) = 17 - \log 2 - 2 \log 3 = 16.46$

問2 イオンの価数が大きいほど酸として強い。また同じ価数の場合にはイオン半径が小さいほど酸として強い。

イオンの電荷が大きければ大きいほど、イオン半径が小さいほど水の電子を引きつけるので、OH結合の極性が増大して解離しやすくなる。

問3 $\text{Cr}^{6+} : \text{CrO}_4^{2-} ; \text{Mn}^{7+} : \text{MnO}_4^-$

6価, 7価というように高酸化数になってしまうと水溶液中で水が配位しても極めて強い酸になってしまい, H_2O あるいは OH 配位子として保持できなくなってしまうから。

問4 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 問5 熱: $2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 酸: $\text{NaHCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

問6 ミョウバンは沢山の結晶水を含むため、長時間保存している間に、炭酸水素ナトリウムと反応して徐々に二酸化炭素を発生してしまう。

解説

酸塩基の概念は化学において非常に重要な概念であり、酸の強さも反応を考えていくときに重要になってくる。

ブレンステッド酸の強さは酸解離指数で表すことができる。 $\text{p}K_a$ のpはpHのpと同じでフランス語の *pouvoir* (= power) に由来している。powerにはべき乗の意味がある。例えば 2^3 は英語では *two to the third power* と読む。弱酸の $\text{p}K_a$ は pH 滴定, 電気伝導度測定, 吸収スペクトルなどの方法で求めることができる。

この問題は出題者の一人がある大学の学生実験で $\text{p}K_a$ 測定の指導をしていたとき、実験の前後で行っていた議論が原型になっている。実際の議論ではこの問題にあるような展開とは一部異なっている。

例えば、学生が金属イオンによって水分子の電子が引っ張られるから水より酸として強くなるという考えが提示され、皆が納得したところで、教師の方から、「金属と酸素の電気陰性度から考えると金属の電子が酸素に引き寄せられるのでその考えは間違っている」というような議論を吹きかける。

また、水和イオンの pK_a の大きさにはどんなファクターがきいているかを推定するところでは、この問題では最初からイオンの価数、イオン半径、 pK_a のデータが与えられているが、最初は議論の材料とする金属の種類だけをあげ、電子の吸引力をどのように考えていくかを議論する。イオンの価数が重要であるという推定は容易にでてくる。そこでその金属の通常のイオンの価数を思い出させる。それからそれぞれのイオンの pK_a を与え、その推定が正しいかどうかを確かめる。そうすると同じ価数のイオンでも、 pK_a の値が異なることがわかるので、その原因は何かを考える。それからイオン半径のデータを示す。というように議論の展開をしていく。

この問題では議論の先まで示してしまっているのです、上のような議論の展開ができず、謎解きの興味は大分薄くなってしまいが、このような授業の面白さの一端を知ってもらえればと期待している。

前半は実験を行う前にある程度結果を予測するプロセスを議論している。そのような場合にはこれまで学んできた知識をフルに活用することが必要になる。無機化学の実験をしているときには有機化学のことまで頭が回らないことが多いが、酸の強さを議論するときには共通の議論が成り立つことが多いので柔軟な頭を持つ必要がある。

後半では行った実験から関連する事象に話を広げることにより考察を深める手助けをしている。単に決められた実験をこなしてそのデータを整理するだけでは実りが少ない。なるべく広い視野をもって考察することが実験の意味を深めることに通じていく。

この議論ではアクア錯体の酸の強さが生活の化学に生かされている例としてふくらし粉のミョウバンを例に挙げた。家庭で使う食品や食品添加物には内容物の一覧がでているものが増えてきているが、色々な物質がどういう働きをしているのか調べると面白いことが発見できる。ほかにもイオンの酸性について関連することは例えば Fe^{2+} と Fe^{3+} の水酸化物の沈殿のでき易さの違い、ハロゲンの酸素酸 ($HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$, $HClO$ など) の酸の強さなど関連する事象は数多く挙げられる。また酸化数の高い金属の塩を水に溶かしたとき、その金属イオンは水和イオンになっていず、プロトンを放出した形で存在することに注意する必要がある。 Fe^{3+} イオンは黄色であると教科書などに書かれているが pH を十分に下げて $[Fe(H_2O)]^{3+}$ にするとほとんど無色である。

ちなみに、最後に学生が聞いているなすの漬け物にミョウバンをつかうのは

酸としての働きではない。アントシアンというなすの色素に対するアルミニウムイオンの働きに関係している。アントシアンは酸性では赤い色をしているが、塩基性では紫から青い色になる。ミョウバンは酸性だからといってミョウバンによって赤い色にならずに青い色が安定になるところがこの反応の面白いところである。あじさいの花の色もアントシアンの色であるが、酸性土壌では青になり、塩基性土壌では赤くなることが知られているが、これもアルミニウムイオンの働きであることが知られている。興味をもったら自分で調べてみよう。

酸性土壌ではアルミニウムが溶けやすくなることに関係しているが、酸性雨が植物を枯らす問題も、単に酸が植物の葉に直接影響するだけでなく、アルミニウムが溶け易くなり、植物に吸収されることも問題であることが指摘されている。またアルツハイマー病患者の脳にはアルミニウムが沈着していることも見いだされており、因果関係も指摘されている。

最後に、この問題の教師の議論には一つごまかしがあるが、そこに気づかれたであろうか。アクア錯体の酸の強さを水分子の電子がどのように引っ張られるかから推定しているのであるが、水の pK_a は自由分子で求められる訳ではなく、液体の水で測定されるものである。水は溶液中でどのような構造になっているかを考えてみよう。

5

解説

問1 クロマトグラフィーは有機化合物の分析によく使われるごく基本的な技術です。ここで取り上げたろ紙を用いるろ紙クロマトグラフィーの他に、シリカゲル、酸化アルミニウム、あるいはセルロース等の粉末をガラス板に薄く層状に塗ったものが良く使われます（これらをまとめて薄層クロマトグラフィーといいます）。

問題でとりあげた(a)と(b)の2種類の条件を組み合わせれば、20種類のアミノ酸すべてを完全に識別することができます(1種類の条件のみではさすがに無理)。この2種類の条件の組み合わせを、一枚のろ紙上で行ってしまおう「2次元ろ紙クロマトグラフィー」というものがあります。

分析は、有機化学のみならず、化学に関係するすべての分野の研究を行う上で必須の技術で、分析技術が研究の質を決定するといつてよいほどです。そこで、新しい分析方法が日々続々と開発されています。現在では、特に、種々の物理現象を応用した機器分析が重要で、皆さんも、将来化学を専攻すれば、何百万円、何千万円、場合によっては何億円もする分析機械を使いこなすようになるはずで

問2、3 アミノ酸どうしがアミド結合で連結する方法にいくつかの可能性はあるのにもかかわらず、生物の体のなかでは、数百個ものアミノ酸が正確にただ一つの方法で次々に結合してタンパク質が作られます。これは、細胞内のリボソームという一大化学合成工場のような組織にヒミツがあります。リボソームは4種類のリボ核酸(RNA)と82種類のタンパク質(生物種によって数は異なる)が整然と組み合わさった分子量約400万の巨大な集合体です。これに、さらに、種々の働きをするRNAやタンパク質が結合と解離を繰り返して規則正しく働くことによってDNA上の遺伝情報にもとづいてタンパク質が合成されます。これらの驚くべき仕組みについては、現在では詳しく解明されていて、「分子生物学」という分野を少し勉強すれば知ることができます。

生物の行う化学反応には、人知を超えたすばらしい点が数多くありますが、それが決して魔法のようなものではなく、やはり化学や物理の法則に従ったものであることがわかります。生物からそれらのヒミツを学んで、役に立つ物質・材料を作ったり、環境にやさしい化学反応システムを作ったり、エネルギー変換システムを開発したりという研究が、化学の分野でも現在盛んです。

なお、正解の3個の構造のうち1個はタンパク質にはありえない結合をしています。有機化学では、このような結合のものだけをつくることもできて、

面白い性質をもった分子を作るのに利用されたりします。

問4 このように一見複雑な構造から、基本的な構成単位を見つけるというのはパズルのようですが、有機化学では必須の考え方です。複雑な分子を合成しようとするときに、簡単に入手できる基本的な分子からどのような化学反応を用いて組み立てていくかということをもとに考えます。完成品から1段階ずつ逆にたどってゆく思考をするので、このような作業をレトロシンセシス (retrosynthesis, 逆合成) といいます。

ここでとりあげたタンパク質(GFP, green fluorescent protein) は、図5の構造が明らかになったために、これに人間の手を加えることにより、緑色を別の色、たとえば青色(BFP)や黄色(YFP)に変えたり、より分解されにくい安定な構造に変えたりして、より使いやすいものに改造されています。こういったことをする際に、化学の基本的な知識が大活躍するわけです。

このタンパク質 GFP を、ある注目したいタンパク質につなげると (遺伝子操作でこんなことが簡単にできてしまう)、その注目したいタンパク質が光って見えるようになります。つまり、本来見えないものが見えるようになるために、この GFP は現在の生物学やバイオテクノロジーの研究現場で引っ張りだこになっています。