

全国高校 化学グランプリ 2000 一次選考問題



2000年7月22日(土)
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・定規以外のものは置かないで下さい。
3. 解答用紙は全部で6枚あります。開始の合図があったら、各解答用紙に受付番号と氏名を書いて下さい。
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の点があった場合、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5まで全部で5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. 解答は各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、グラフ用紙、電卓および定規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

<解答上の注意>

一部の記号は国際的な慣習に従うために、高校の教科書等とは異なった表現となっている場合がありますので注意して下さい。

(例) $1\text{ L (リットル)} = 1 \times 10^3\text{ cm}^3$

$\text{kJ mol}^{-1} = \text{kJ/mol}$

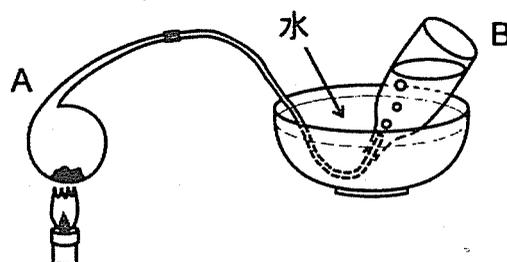
$\text{mol L}^{-1} = \text{mol/L}$ など

1

以下の文を読んで下記の問いに答えなさい。

19世紀初めは化学にとって難問を抱えた時代であった。それは「原子量を決めるためには、正確な化合物の組成を知る必要があるが、それがわからないし、反対に化合物の組成を決めるには原子量が必要であるがそれがわからない」という堂々巡りに陥ってしまったからである。この難問に正確無比な実験で1つの答を出したのは、スウェーデンのベルセリウスである。彼は初めてアルファベットを使った元素記号を提案し、その正確な実験でドルトンらの原子説に定量的なデータで裏付けを与えた。

彼の行った実験の一例を挙げてみよう。



(1) 上のような実験装置で、ガラス容器Aには正確に質量を測った酸化水銀(II)を入れゆっくりと加熱し、発生した気体を容器Bにためた。この気体の中ではマッチの燃えかすが勢い良く燃えた。さらに加熱を続けて気体が発生しなくなってから、A内の物質の質量を測定したところ、実験前に比べて92.0%に減少していた。

ベルセリウスは、主に金属元素の化合物の分析から表1のような原子量を決定していった。一方、1819年にフランスのデュロンとプティは表1に示すように金属元素の単体の比熱を測定し、(2) 比熱と原子量との間にある関係が成り立つことを発見した。このことを参考にして、ベルセリウスは数度にわたる原子量の修正を行った。表1に示したものは1826年に発表された数値である。

表1 ベルセリウスが発表した原子量とデュロンとプティの測定した比熱

元素記号	1826年の原子量	比熱(J g ⁻¹ K ⁻¹)*
A g	2 1 6.3	0.2 3 3
A u	1 9 8.9	0.1 2 5
C a	4 1.0	————
C u	6 3.3	0.3 9 7
F e	5 4.3	0.4 6 0
K	7 8.4	————
N a	4 6.5	————
N i	5 9.2	0.4 3 2
P b	2 0 7.1	0.1 2 2
Z n	6 4.5	0.3 8 7

* 比熱は、当時の値を括弧内の単位に換算したものであり、
 ——— は当時測定できなかったものである。

問1. 下線部(1)の実験から考えられた水銀の原子量を求めなさい。ただしO=16.0とし、小数点以下を四捨五入して整数値で答えなさい。

問2. ベルセリウスは下線部(1)の実験操作を終了するときに、注意すべきことを書き残している。それはどのようなことか説明しなさい。

問3. 表1の数値を使って、下線部(2)で2人が発見した原子量と比熱の関係(デュロン・プティの法則)を説明しなさい。ただしある1種類の元素については、原子量が誤って決められたため、その法則に従っていない。

問4. 問3で原子量が誤って決められた元素とはどれか。また、デュロン・プティの法則がすべての金属元素について成り立つとして、この原子量を計算しなおして整数値で答えなさい。

問5. 表1の元素で、当時の方法では比熱が測定できなかったカリウム(現在の原子量39.1)とナトリウム(現在の原子量23.0)の原子量は正しい値とは大きく異なっている。問4で答えた金属元素とカリウム、ナトリウムの共通点は何か。それをヒントにして、ベルセリウスが誤った理由を述べなさい。

2

アルコールの燃焼熱からシクロアルカンの燃焼熱を推定する方法を考えた。以下の各問いに答えよ。ただし、問の答えにおける数値（式中の係数および定数項）は整数とする。

問1. 直鎖の第一級アルコールの一般式は、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{OH}$ である。このアルコールが完全燃焼したときの化学反応式を書きなさい。

問2. 直鎖の第一級アルコールの燃焼熱のデータを表1に示す。横軸を炭素数 n 、縦軸を燃焼熱 Q としたグラフを描いたときの傾きは何を意味するか。説明しなさい。

問3. 直鎖の第一級アルコールの炭素数を n 個、燃焼熱を $Q \text{ kJ mol}^{-1}$ としたとき、 Q を n を使った式で表しなさい。

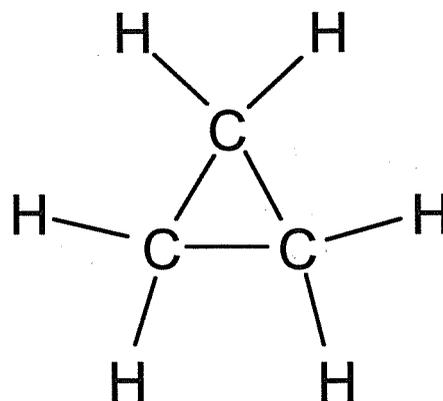
問4. 炭素数が m 個のシクロアルカン（一般式 C_mH_{2m} ）の燃焼熱 $Q' \text{ kJ mol}^{-1}$ を推定する式を求めなさい。

問5. 問4で求めた式から、シクロプロパン C_3H_6 とシクロヘキサン C_6H_{12} の燃焼熱を推定しなさい。

問6. シクロプロパン、シクロヘキサンの燃焼熱の測定値は、それぞれ 2091 kJ mol^{-1} 、 3920 kJ mol^{-1} である。あなたが問5で推定した燃焼熱と測定値との違いにはどのような意味があるか。説明しなさい。

表1 直鎖の第一級アルコールの燃焼熱 Q (25°C)

示性式	燃焼熱 Q [kJ mol^{-1}]
CH_3OH	726
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1367
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	2021
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	2676
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	3331
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	3984
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	4638
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	5294



シクロプロパンの構造式

3

肌着，ワイシャツ，シーツなどの洗濯に使う洗剤の箱に載っている成分表の一例を表1に示す。

表1 洗濯用洗剤の成分表の一例

界面活性剤（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム， 脂肪酸ナトリウム）
アルカリ剤（炭酸塩）
酵素
蛍光増白剤

洗剤の力をフルに利用して，洗濯物の汚れ落ちを向上できるというしくみをもつ洗濯機が最近，発売された．この洗濯機では水道水をそのまま洗濯槽に流し入れない．陽イオン交換樹脂ビーズ（図1）を詰めた筒（以下，陽イオン交換カラムと呼ぶ）に水道水を通し，カルシウムイオンやマグネシウムイオン，そして鉄イオンなどを取り除いた後，洗濯槽に流し入れる．

陽イオン交換樹脂ビーズは，スチレンとジビニルベンゼンを混ぜて重合させ高分子固体をつくり，硫酸との反応によってスルホ基（ $-SO_3H$ ）をベンゼン環に導入して製造されている．ここで，ジビニルベンゼンは高分子の鎖が拡がって水に溶けるのを防いでいる．

これまでの話に関連して，次の6つの問いに答えなさい．

問1. カルシウムイオンやマグネシウムイオンを多く含む水を直接洗濯槽に入れると，洗剤の効果が低下する．この理由を述べなさい．

問2. 酵素は何のために洗剤の成分に加えられているのか答えなさい．

問3. 上記の洗濯機の使用説明書には，定期的に陽イオン交換カラムの性能を復活させるために，10 gの食塩を水250 mLに溶かして，陽イオン交換カラムに流し通して排水口から捨てるように指示してある．この理由を答えなさい．

問4. 陽イオン交換カラムを洗濯機から取り外した。そして、図2に示すように、その下の入口から上向きに、ポンプを使って一定の液流量（単位時間に流す液の体積）で塩化カルシウム水溶液を通した。カラム上の出口でカルシウムイオン濃度を連続して測定した。出口から流れ出た液量とそのカルシウムイオン濃度との関係を図3に示した。初めのうちは出口液にはカルシウムイオンは現れず、 V_1 のところで液中にカルシウムイオンが検出され、その後徐々にカルシウムイオン濃度が上昇し、 V_2 のところで入口濃度と等しくなり、その後濃度は変化しなかった。

図3で灰色の部分の面積は、どういう量に相当するのかを答えなさい。

問5. 液流量を10倍に上げて問4と同様の実験をおこなった。このとき得られる流出液量とカルシウムイオン濃度との関係を図4の(a)~(e)から選び、その理由を述べなさい。

問6. カルシウムイオンと鉄(III)イオンとを等しいモル濃度で含む水溶液を一定の液流量で陽イオン交換カラムに通して、出口でそれぞれの濃度を測定した。すると、図5のように、カルシウムイオンが入口濃度より高い濃度で現れた。それはなぜか説明しなさい。

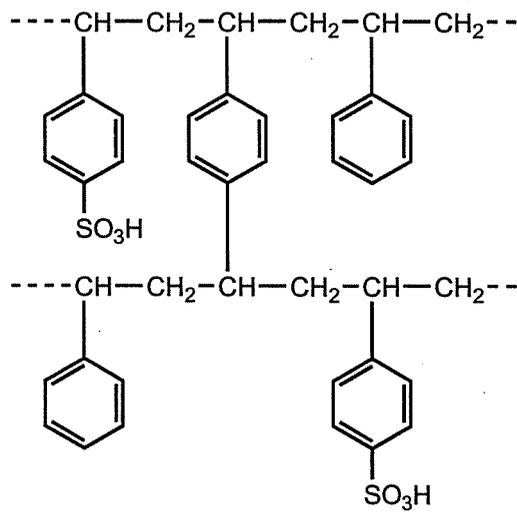


図1 陽イオン交換樹脂の化学構造

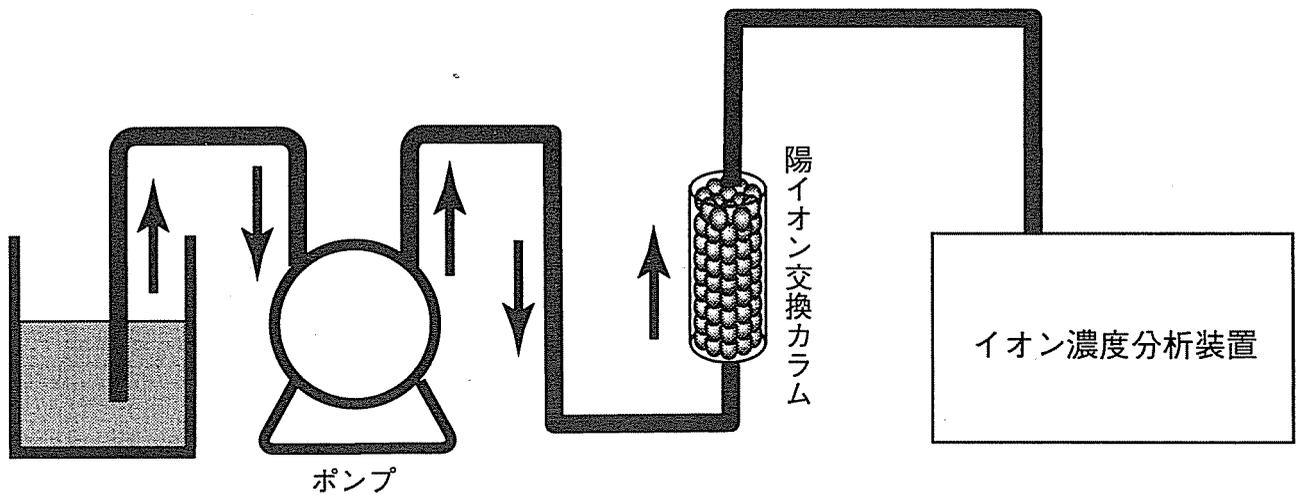


図2 陽イオン交換カラムに液を流通させる実験装置

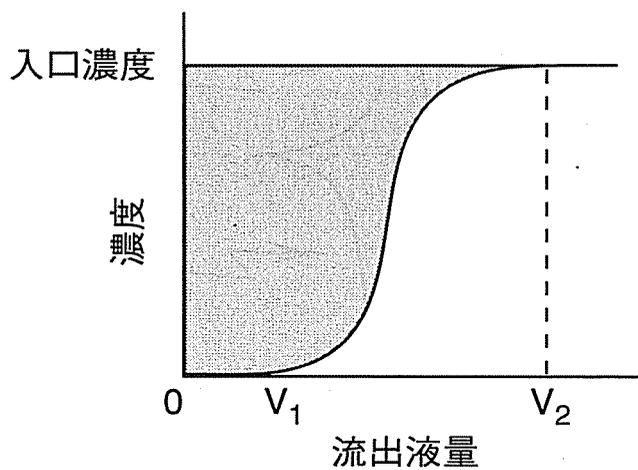


図3 カラム出口での流出液量とそのカルシウムイオン濃度との関係

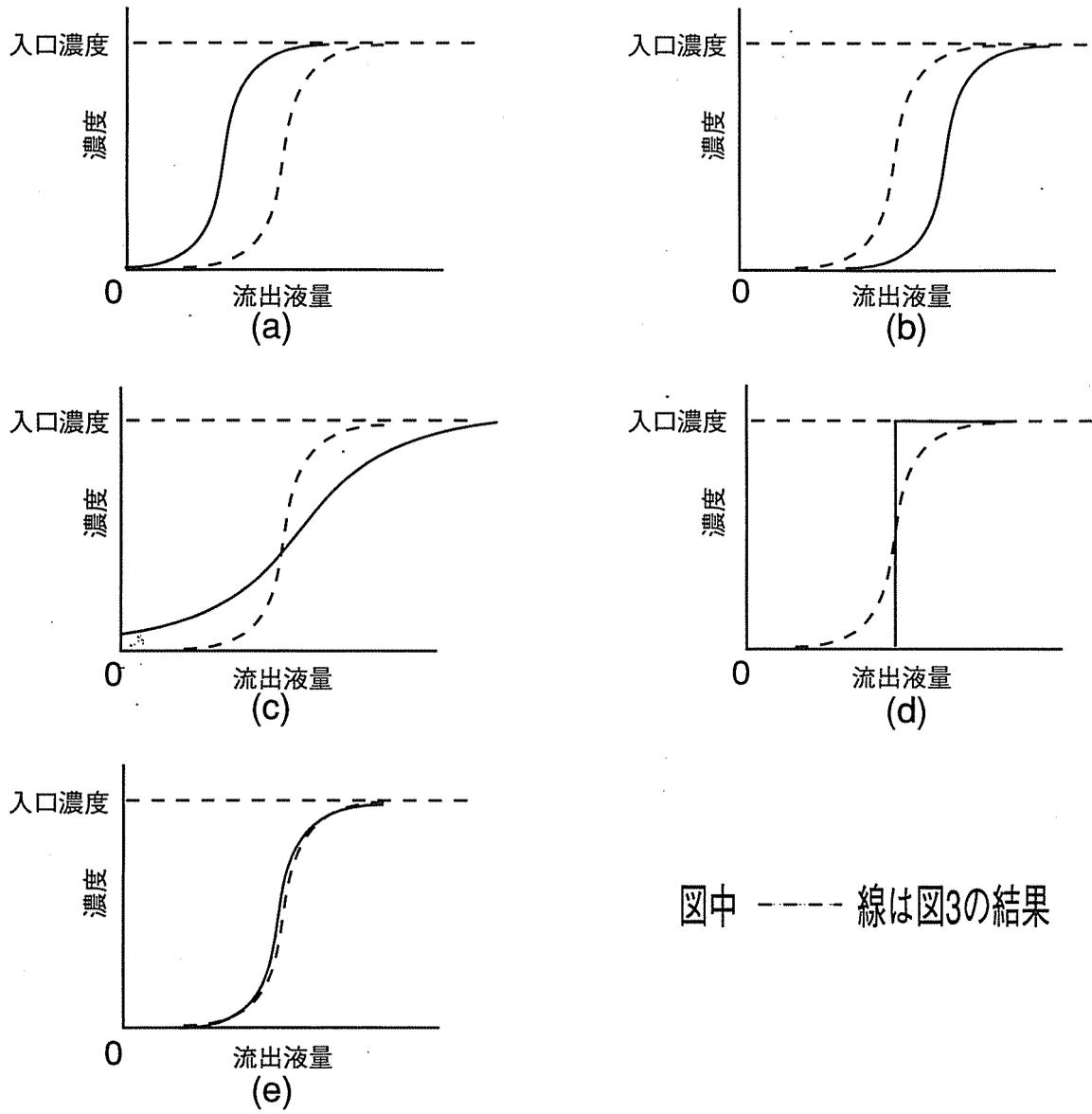


図4 液の流量を上げたときのカルシウムイオン濃度の変化

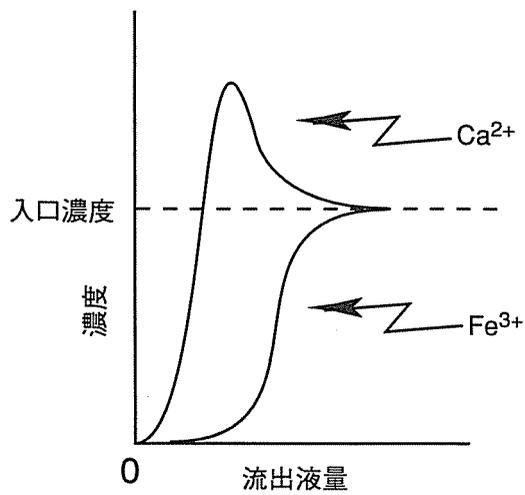
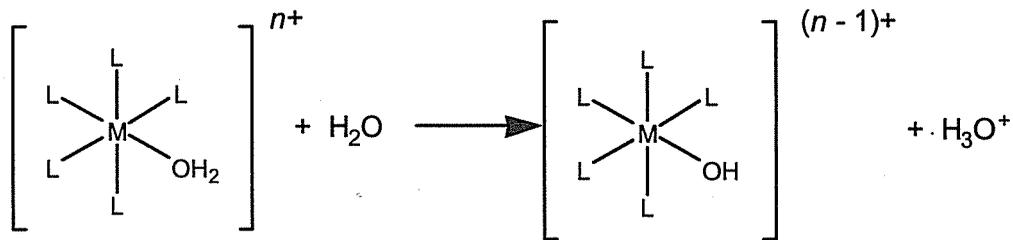


図5 カルシウムイオンと鉄イオンを含む液をカラムに流通させたときの出口でのそれぞれのイオン濃度の変化

4

次にあげる会話はある大学で学生実験の前後においてなされた教師と学生との議論の一部である。この会話を読んで下の問に答えなさい。ただし H および O の原子量はそれぞれ 1.0, 16.0 を用いなさい。

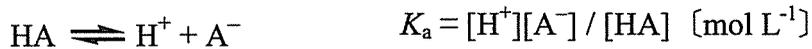
教師 今日の実験ではアクア錯体の酸としての強さ



L は一般的な配位子を示す

を測定しますが、その前にある程度、実験結果の予測をたててみましょう。

まず、HA で表される酸の強さは酸解離定数（電離定数） K_a で示します。平衡定数には水が関与しますが、希薄溶液では一定とみなして、



ただし、この K_a の値は塩酸で 10^8 mol L^{-1} （推定値）、酢酸で $10^{-4.7} \text{ mol L}^{-1}$ 、といった具合に物質によって非常に広い範囲にわたるので酸解離指数 $\text{p}K_a$ を使う方が便利です。対数の真数として K_a の単位は省いて数値として扱います。

$$\text{p}K_a = \log_{10}(1/K_a) = -\log_{10} K_a$$

すなわち、塩酸、酢酸の $\text{p}K_a$ はそれぞれ **a**、**b** という値になり、酸として強いほど小さい値になります。

アクア錯体が酸としてどれくらい強いかを絶対的に予測するのは難しいが、手がかりがないわけではない。水の $\text{p}K_a$ と比較するのが良いでしょう。水の $\text{p}K_a$ はどれくらいだろうか。

学生 A, B 7 です。

教師 そうかな。水の電離平衡定数を考えてごらん。

学生 C 水の $\text{p}K_a$ は **c** と求められます。

教師 そうですね。そうすると、アクア錯体の $\text{p}K_a$ はこれより大きくなるか、小さくなるかが議論の出発点です。

学生全員 沈黙

教師 君たちは有機化学でクロロ酢酸の pK_a について勉強したから（注 大学の有機化学では基本的なこととして学びます。）その類推で議論しよう。クロロ酢酸 $CH_nCl_{3-n}COOH$ の酸解離指数は酢酸に比べて大きくなるのか、小さくなるのか思い出してみよう。

学生 A 塩素によって電子が引きつけられるため、O-H 結合の極性がより大きくなるのでクロロ酢酸の方が酢酸より酸としては強く、従って pK_a の値は小さくなります。

教師 そのとおり。

$CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH の pK_a はそれぞれ 2.7, 1.3, 0.7 で塩素がたくさん入れれば入るほど酸として強くなります。トリクロロ酢酸 CCl_3COOH は強酸といっても良いほど強い酸です。本当は生成した陰イオンの安定性などについても考えなくてはなりません。近似としてこの電子の求引性でかなり間違いなく議論できますから、アクア錯体についてもこの考え方を適用しましょう。水が金属イオンに配位したときのことを考えてみましょう。B君はどう思う。

学生 B 酸素の電子が金属イオンに引きつけられるから O-H 結合の極性が大きくなって酸として強くなります。

教師 そうですね。ここに代表的な金属のアクアイオン $[M(H_2O)_m]^{n+}$ の pK_a 値とその金属イオンのイオン半径を示します。このデータからアクアイオンの酸としての強さは何に支配されているか考えてみよう。こういうデータを解釈していくにはあまり細かいことにとらわれずに大きくとらえていくことが肝心です。

表1 M^{n+} のイオン半径 [nm] と $[M(H_2O)_m]^{n+} \rightarrow [M(OH)(H_2O)_{m-1}]^{(n-1)+} + H^+$ の pK_a 値

イオン	イオン半径	pK_a	イオン	イオン半径	pK_a	イオン	イオン半径	pK_a
Ag^+	0.126	11.9	Al^{3+}	0.050	4.9	Ba^{2+}	0.135	13.1
Ca^{2+}	0.099	12.5	Cr^{3+}	0.069	4.0	Cu^{2+}	0.070	8.0
Fe^{2+}	0.076	9.6	Fe^{3+}	0.064	2.2	Li^+	0.060	13.9
Mg^{2+}	0.065	11.5	Na^+	0.095	14.7			

学生 C (ア)

教師 そうですね。細かいことをいうとイオンの電子配置なども問題になってくるのですが、C君の解釈でいいでしょう。(イ) 金属イオンが6価とか7価のように非常に高い酸化状態になったときの水溶液中での存在形態はこの考え方の延長線上で議論できます。これは宿題にしておきましょう。

[実験終了後]

教師 金属アクアイオンが酸として使われるごく身近な例を考えてみよう。ふくらし粉（ベーキングパウダー）って何かな。

学生 D 重曹だったと思います。

教師 重曹ってなんですか。

学生 C 炭酸水素ナトリウムです。

教師 そう。昔は HCO_3^- のことを重碳酸イオンといって、そのナトリウム(曹達=ソーダ) 塩ということで重碳酸曹達、略して重曹といます。ただし、ベーキングパウダーは重曹そのものではありません。ここに持ってきたベーキングパウダーの缶の表示を見ると重曹 25.0%、焼きミョウバン（明礬）25.0%、(ウ) リン酸二水素カルシウム 15.0%、そのほかのものが記載されています。ふくらし粉では気体の発生が必要になりますが、(エ) 重曹は条件を整えれば気体を発生します。発生した気体をパン生地に関じこめ、さらに加熱によってシャルルの法則に従い、発生した気体が膨張してケーキやパンが膨らみます。それがふくらし粉の働きです。そのときにリン酸二水素カルシウムとミョウバンが重要な働きをします。ミョウバンの組成は何かわかるかな。E 君。

学生 E $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ です。

教師 そうですね。硫酸カリウムと硫酸アルミニウムが一定の比率で混じってできる複塩とよばれる化合物です。(オ) 加熱して結晶水をとばしたものが焼きミョウバンです。ミョウバンを水にとかすと酸性になるかな。中性になるかな。それとも塩基性になるかな。

学生 A 硫酸カリウムは強酸と強塩基の塩、硫酸アルミニウムは強酸と弱塩基の塩だから酸性になるのではないですか。

教師 そうだけれど、塩が溶けてできた金属のアクアイオンの酸性を考えることによって塩の酸性、塩基性を議論しましょう。ここではアルミニウムイオンが重要な働きをします。カリウムイオンの場合、 $\text{p}K_a$ が水とほぼ同じで水の中で酸として働きませんが、アルミニウムイオンの場合は $\text{p}K_a$ 4.9 だから酢酸と同じくらい強い酸です。したがってミョウバンが水にとけると酸性になり、これが重曹からガスを発生させやすくしているんです。

学生 A なるほど、わかりました。ところで、うちの祖母はなすの漬け物をつくるときにミョウバンをいれますが、それもアルミニウムイオンの酸性を利用するためですか。

教師 それは君たちの課題としておこう。

問1 a____, b____, c____にはいる pK_a 値を求めなさい。c____ については計算式も書き，有効数字3桁で答えなさい。必要なら $\log_{10}2 = 0.301$, $\log_{10}3 = 0.477$ を用いなさい。

問2 下線部(ア)についてC君の回答を考えなさい。現象を指摘するだけでなく，理由も明記しなさい。

問3 下線部(イ)について，6価，7価の金属イオンの代表的なものを書き，そのイオンが水溶液中でどのようなイオンとして存在しているかを示し，アクアイオンとして存在できない理由を上記の議論の延長で考察しなさい。

問4 下線部(ウ)リン酸二水素カルシウムの化学式を書きなさい。

問5 下線部(エ)について，炭酸水素ナトリウムから気体を発生させるのには二つの方法がある。その方法をあげ，さらにその反応を反応式で示しなさい。

問6 下線部(オ)について，ミョウバンを焼きミョウバンとしてベーキングパウダーに利用しているのはなぜか答えなさい。

5

アミノ基 ($-\text{NH}_2$) とカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) とをあわせ持つ一連の有機化合物をアミノ酸という。アミノ酸の中で、アミノ基とカルボキシル基と同じ炭素原子に結合しているものを特に α -アミノ酸と呼ぶ。 α -アミノ酸は生体を構成するタンパク質の基本的な単位であるとともに、有機合成化学の出発原料として重要な化合物である。図1に、代表的な α -アミノ酸の構造および名称を示す。次に示す記述 A~C を読み、図1を参考にして、以下の問1~4に答えなさい。

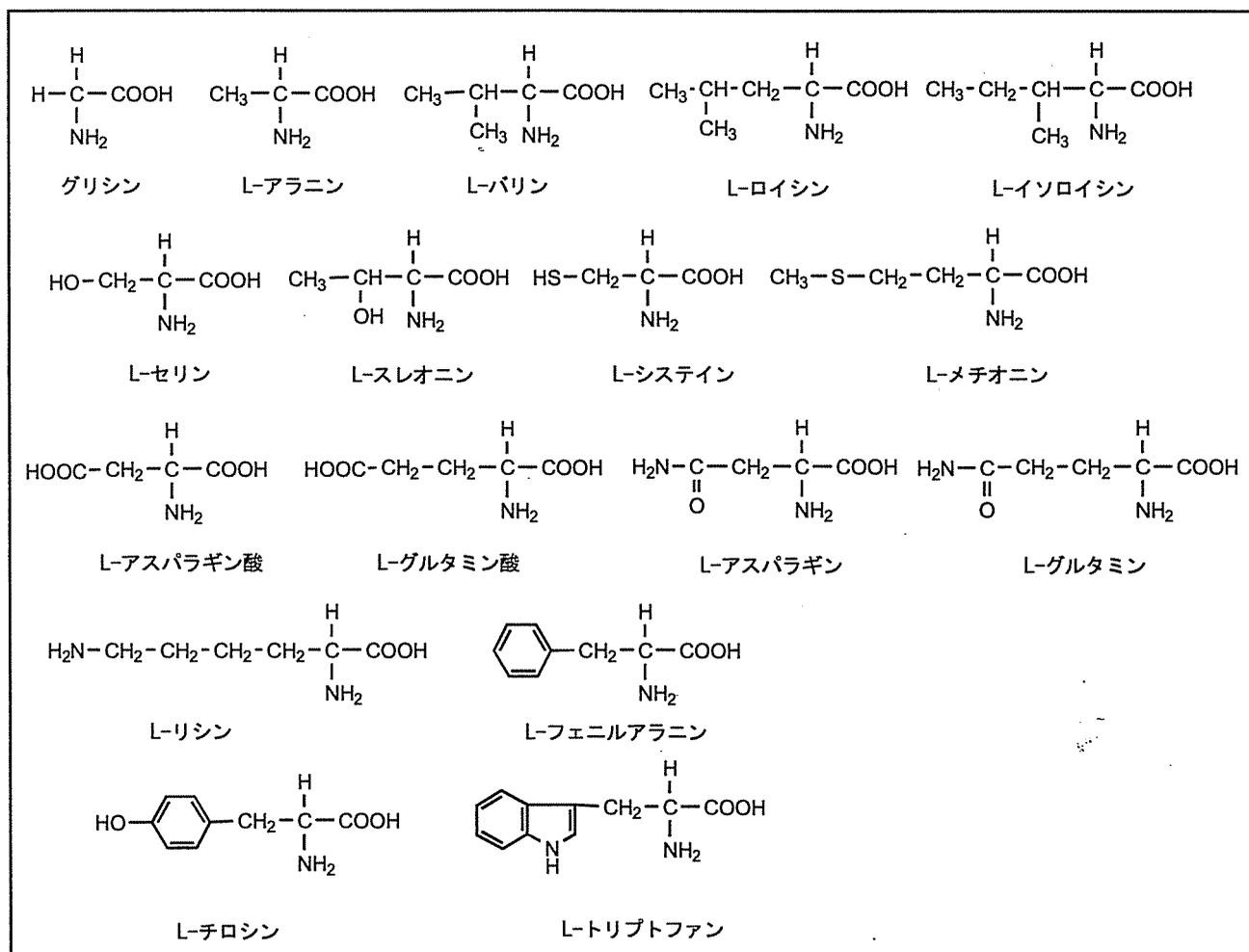
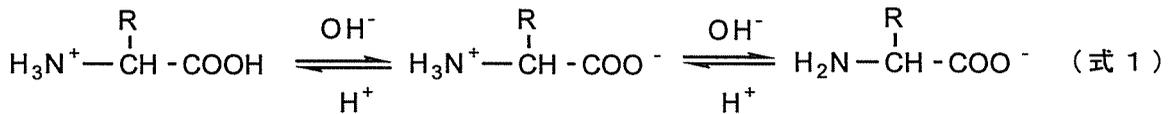


図1 タンパク質を構成する代表的な α -アミノ酸の構造

A アミノ酸は溶液の中では電離平衡を生じ、条件によって、式1に示すように電荷の状態が異なる種々の構造をとる。さらに、アミノ酸は、一般式のRの部分に種々の官能基をもつため、それらの性質の差をうまく利用して分析することができる。よく用いられるアミノ酸の分析方法のひとつに、ろ紙クロマトグラフィーがある。



ろ紙クロマトグラフィーは図2に示したような方法で行う。アミノ酸のような不揮発性の化合物の溶液をろ紙の端にスポット状につけて乾燥させたのち、ろ紙の一方から適当な溶媒をしみ込ませる（これを展開するという）と、化合物がそれにつれて移動する。これは、展開溶媒がしみ込んでいくと、ろ紙（セルロース）に吸着した分子が溶媒とともに移動していくためである。

化合物の分子の構造および展開溶媒の種類によって移動の度合いがきまるので、移動度を調べることによって化合物を特定することができる。ろ紙クロマトグラフィーでは、一般には、分子の極性が高いものや、正や負の電荷をより多くもつものほど移動度が少ない傾向にある。

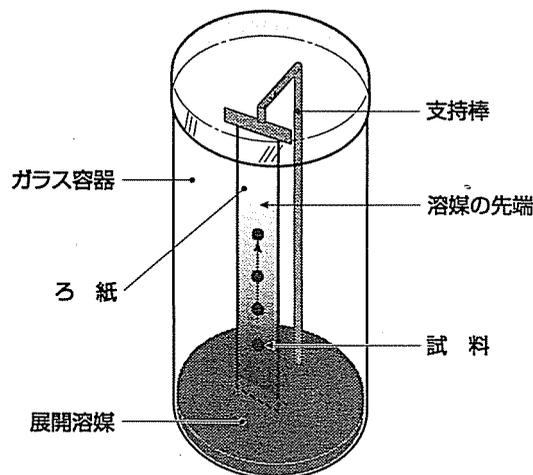


図2 ろ紙クロマトグラフィーの装置

ろ紙クロマトグラフィーで3種類のアミノ酸「L-アラニン」「L-グルタミン酸」「L-リシン」を識別する実験を行った。3種類のアミノ酸溶液を一種類ずつ①～③のいずれかの原点に吸着させ、二種類の展開溶媒 (a)ブタノール/酢酸/水の混合溶液 (体積比 20:3:7) , および (b)ピリジン/アセトン/アンモニア/水の混合

溶液 (体積比 50:30:5:20) を用いて展開した。展開後、アミノ酸と反応して発色するニンヒドリン試薬を用いて処理したところ、図 3 に示すようにアミノ酸がスポット状に検出された。

なお、展開溶媒に用いた有機化合物の化学式は以下に示す通りである。

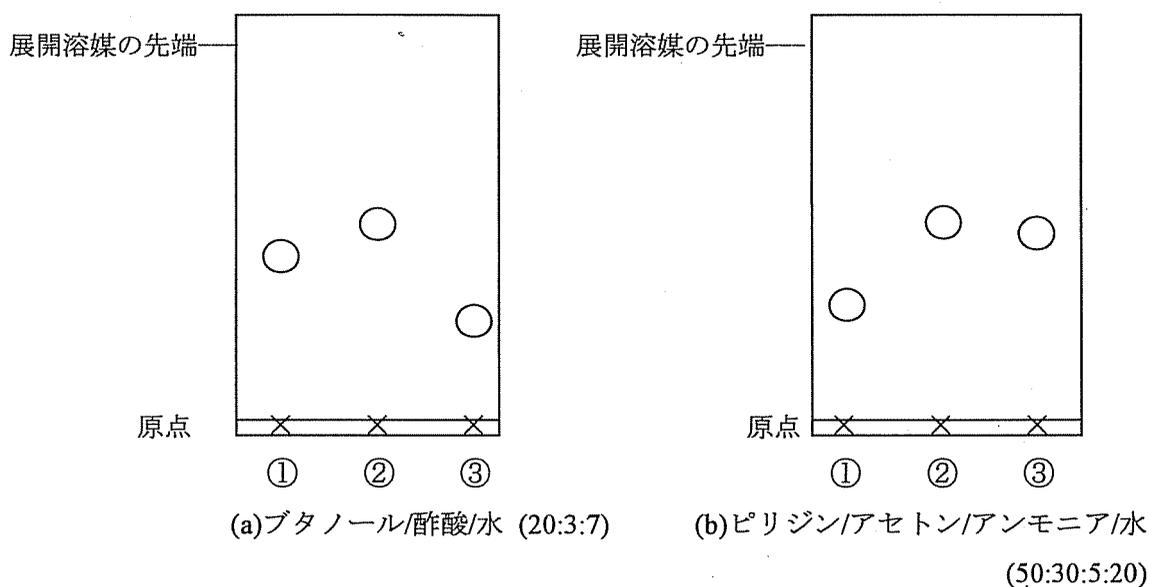
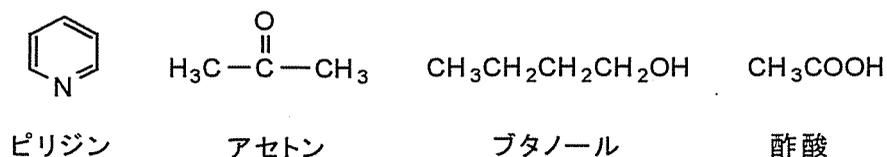
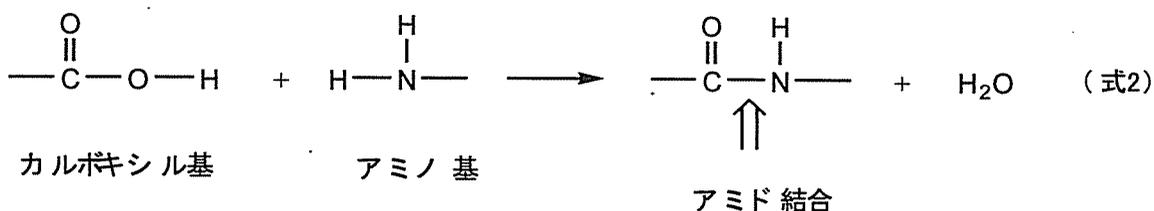


図 3 ろ紙クロマトグラフィーの実験結果

問 1. A の実験について、図 3 で①, ②, および③に吸着させたのは、それぞれ「L-アラニン」「L-グルタミン酸」「L-リシン」のうちのどれであると推定できるか。また、その理由についても答えなさい。

B カルボキシル基とアミノ基との間にできる共有結合をアミド結合と呼ぶ(式2)。



タンパク質は多くの α -アミノ酸がアミド結合でつながった構造をしている(この場合のアミド結合を特にペプチド結合と呼ぶ)。ただし、タンパク質中でアミノ酸どうしが結合する方式には、決まった規則があり、図4(a)に示すように、同一の炭素原子に結合したアミノ基とカルボキシル基のみが α -アミノ酸間の結合に関与する。一方、有機化学的な観点からは、 α -アミノ酸どうしをアミド結合で連結させて新たな有機化合物を合成する場合には、タンパク質中に見られる図4(a)の結合方式以外にも、何通りかの結合方式が存在する。

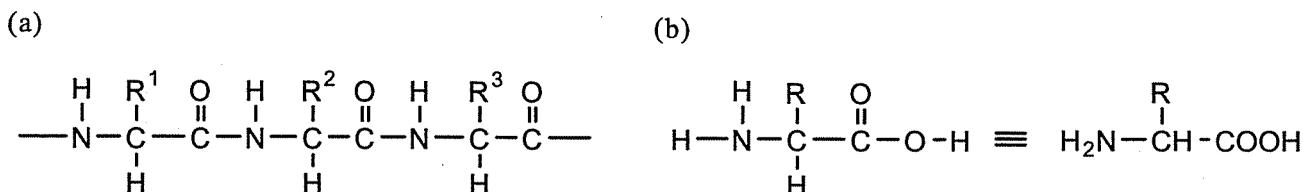


図4 (a) タンパク質中に見られる α -アミノ酸の結合方式、および (b) α -アミノ酸の一般式。R, R¹, R², R³ はアミノ酸の種類に応じた種々の官能基を示す。

問2. Bの説明を参考にして、(a)「グリシン」1分子と「L-アスパラギン酸」1分子とが1個のアミド結合でつながった化合物、および(b)「グリシン」2分子と「L-アスパラギン酸」1分子とが2個のアミド結合でつながった化合物について、ありうる構造を図1にならってすべて書きなさい。ただし、式1に示したような電荷の違いは区別しない。

解答欄の点線で囲まれた枠1つにつき1つの化合物がはいるように書き、また、同じ化合物を重複して解答しないように注意すること。なお、正しい解答の数と点線で囲まれた枠の数は必ずしも一致するとは限りません。

問3. 問2 (a) および (b) で解答した構造のうち、タンパク質中に見い出され得ない結合をもつ化合物(図4(a)の規則に従わないもの)はそれぞれ何個ずつあるか答えなさい。

C 美しい緑色の蛍光を発するタンパク質 GFP (Green Fluorescent Protein) が、ある海生生物からみいだされ、生物学やバイオテクノロジーの研究を行う上で、のきわめて有用な道具として広く活用されている。詳しい研究により、GFP の中心に、図5に示した構造の部分があり、この部分が蛍光を発する原因であることがわかった。まず、通常の α -アミノ酸がペプチド結合で連結した図4(a)の基本構造をもつタンパク質が作られ、次に、その一部分が比較的簡単な化学反応により変化してこの構造が生じることがわかった。この化学反応の過程では、もともとなるアミノ酸単位中の炭素-炭素結合および炭素-窒素結合はすべて保たれており、切断されるものはない。ただし、単結合が二重結合に変化しているものがある。また、新たに生成している炭素-窒素結合が1個ある。なお、この構造のもととなるアミノ酸はすべて図1に描かれている。

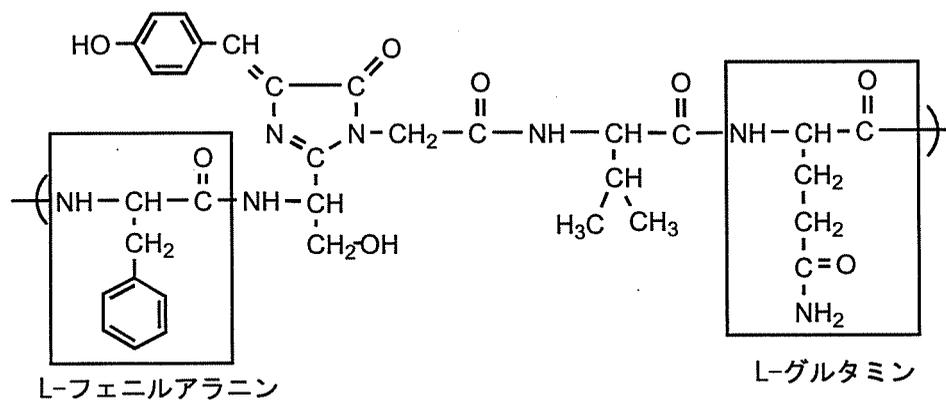


図5 GFP の蛍光発生部分の構造

問4. Cの図5に示した GFP の蛍光発生部分の構造は、どのようなアミノ酸単位から生じたものかを推定して答えなさい。図5および解答欄に示した例に
 ならない、残りの部分について、アミノ酸単位ごとに枠線で囲み、そのアミノ酸
 の名称を囲んだ枠線の付近にわかりやすく示しなさい。