



化学グランプリ 2012
二次選考問題 解答例と解説

2012年8月9日(木) 実施

主催

「夢・化学 - 21」委員会
日本化学会

共催

科学技術振興機構
慶應義塾大学工学部
高等学校文化連盟全国自然科学専門部

出題のねらい

今回の二次選考を受験され、どのような感想を持たれたでしょうか？もし、何の分野からの出題なのかわからない、予想していた分野とは違った、とらえどころが無かったといった感想を持ってもらえたとすれば、それだけで皆さんにとって勉強になったのではないかと思います。御存知のように、化学の分野はとても幅広いものです。今もこれからも、化学を勉強するときには基礎、実験、有機化学、生化学、無機化学、物理化学などに分類して、それぞれの専門的なことを学んでいくはずで、これにより、化学に対する理解を深めていくことは極めて重要で、これからも是非興味を持ってどんどん学んでほしいと思います。一方で、これを縦割りとするならば、別な視点として化学を横割りに考える機会は今まであったでしょうか？今回は、横割りに考えてもらうことが1つの狙いです。具体的には、分子・物質・表面の荷電状態に着目し、有機分子、生体高分子、無機化合物までを扱いながら様々な現象を考えてもらいたいと思いました。知っていることでも、視点を変えて見てみると難しく感じたりあるいは新鮮に感じたのではないのでしょうか？そのため、必要な知識は最小限にし、単純な分子や身近な物質を選び、実験も滴定のようなシンプルなものとし、なるべく皆さんに柔軟に考えてもらいたいと思いました。一方で、最先端のナノ材料についても知ってほしいとも思い、出題してみました。

このグランプリの開催に関係した委員の先生方をはじめ日本化学会の関係者は、皆さんには、何らかの形で将来の日本の科学技術を支え・担い・発展させる人財になってほしいと切に願っています。それには、基礎知識を深めていくことと同時に、分野を横断して考える（分野横断）、異分野の知識を融合して考える（異分野融合）、いくつかの分野を得意・専門にできる力を是非ともつけてほしいと思います。今回の二次選考を通じ、未来の化(科)学者である皆さんは、このような考え方を頭のどこかに記憶しておいて下さい。そして、将来、皆さんの手で将来の日本の科学技術を先導し、世界をリードして下さい！

1. アミノ酸分子の荷電状態

高校の教科書にも出ているような、アミノ酸の電離状態に関する問題です。教科書に出ているような説明に対し、少し質問の仕方を変えてみました。3つの電離状態に関しては問題文で与えられていますので、水酸化ナトリウム水溶液が滴下され、滴定が進むときにどのような分子・イオンがどれだけ存在するかがイメージできるかが重要です。

問1. 図3の滴定曲線をもとに、L-アラニンについて以下の状態となるおおよそのpHを求め、どのように求めたかを示しなさい。図3と同じ図が解答欄に描かれているので、必要であればその図を用いて説明してもよい。

- ①陽イオン型と双性イオン型をとる分子の数がほぼ等しくなるpH
- ②陰イオン型と双性イオン型をとる分子の数がほぼ等しくなるpH
- ③ほぼ全てが双性イオン型となるpH

問2. L-アラニンの溶解度が最も小さくなると考えられるpHおよびその理由を述べなさい。

【解答例】

問1. ① 2.4~2.5, ② 9.9~10.0, ③ 6.1~6.3

求め方：図3において、横軸のL-アラニン1分子から解離する水素イオンの数に注目し、①では0.5、②では1.5、③では1.0のときのpHを読み取る。

問2. 6.1~6.3 (③と同じ答え)

理由：双性イオン型では、分子全体で見ると電荷が最も少なくなるため（これを等電点という）

【解説】

はじめ、酸性水溶液中においては、L-アラニンは全て陽イオン型になっています。その酸性水溶液へ水酸化ナトリウム水溶液を滴下することでpHは上昇しますが、L-アラニンのカルボキシ基の水素イオンが解離して中和することで、双性イオン型ができます。この反応のため、L-アラニンが存在しない場合と比べてpHの上昇は緩やかになります。陽イオン型のL-アラニンから解離する水素イオンの量がおよそ1となるまでこの反応が続きます。よって、L-アラニン1分子から解離する水素イオンの量がおよそ0.5のとき、陽イオン型と双性イオン型の数がほぼ等しくなると考えることができます。また、L-アラニン1分子から解離する水素イオンの量がおよそ1付近において、全てが双性イオン型になっていると考えられます。さらに水酸化ナトリウム水溶液を滴下することで、pHは上昇しますが、今度はL-アラニンのアミノ基から水素イオンが放出されて陰イオン型となります。この反応

のため、pHの上昇は穏やかになります。解離する水素イオンの量が陽イオン型のL-アラニン1分子あたりおよそ1.5のとき、双性イオン型と陰イオン型の数がほぼ等しくなると考えることができます。今回は、中和滴定の滴定曲線の形のみならず、そのとき溶液内に溶解しているL-アラニン分子はどのような状態であるかを考えてもらいたいと思いました。分子全体として帯びる電荷がゼロに近くなると、水に対する溶解度が減少することが知られています。つまり、アミノ酸やタンパク質は等電点付近でその溶解度が小さいことができます。等電点や塩析の効果を利用し、タンパク質を溶液中から析出させることができます。

2. タンパク質の荷電状態

アミノ酸がつながった生体高分子であるタンパク質に関する問題です。酸、アルカリ、エタノールを用いて、水にとけるタンパク質と水に溶けないタンパク質の性質について、自分なりに工夫した実験をした上で、わかることや考えたことを示してほしいと思います。

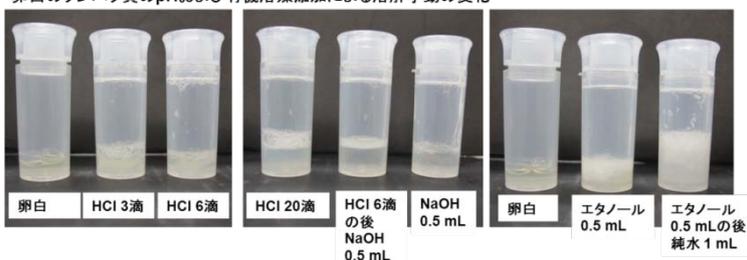
問3. 行った実験の方法・手順を示し、その結果を示しなさい。図表を用いて説明してもよい。

問4. 問3でまとめた結果についてなぜそのようになったのかを考えながら、卵白のタンパク質の溶解および牛乳のタンパク質微粒子の分散に関する化学的性質の違いについて、分子の構造やタンパク質の表面電荷に着目した上で述べよ。図表を用いて説明してもよい。

【解答例】

問3. 卵白および牛乳約 0.5 mL をはかりとった。そこへ、 0.5 mol L^{-1} 塩酸 0.5 mL、 0.5 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液 0.5 mL、エタノール 0.5 mL をそれぞれ滴下し、静置した。 0.5 mol L^{-1} 塩酸を加えた試料に関してはその後 0.5 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液を 0.5 mL 加える実験も行った。エタノールを加えた試料に関しては、その後水 0.5 mL を再度加えた。結果は図 A1、以下の表 A1 のようになった。

卵白のタンパク質のpHおよび有機溶媒添加による溶解挙動の変化



牛乳のタンパク質のpHおよび有機溶媒添加による溶解挙動の変化

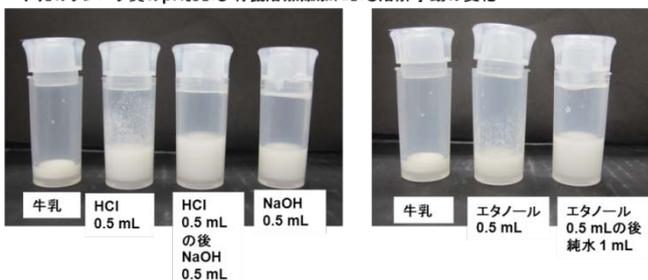


図 A1. 卵白および牛乳の pH およびエタノール添加による影響

表 A1. 卵白および牛乳の pH およびエタノール添加による影響のまとめ

添加前		pH 変化(1)		pH 変化(2)	有機溶媒	
		0.5 mol L ⁻¹ HCl	沈殿に 0.5 mol L ⁻¹ NaOH 滴下	0.5 mol L ⁻¹ NaOH 0.5 mL	エタノール 0.5 mL	続いて 純水添加
卵白のタンパク質 0.5 mL	粘度の高い水溶液	3-6 滴で沈殿生成 20 滴加えて沈殿が溶解	HCl 6 滴で生成した沈殿に 0.5 mL 滴下すると溶解	沈殿せず溶液の状態	沈殿生成	沈殿溶解せず
牛乳のタンパク質 0.5 mL	均一な分散液	沈殿生成	均一な分散液に戻る	沈殿せず均一な分散液	沈殿生成	均一な分散液に戻る

問 4. [卵白のタンパク質の溶解挙動に関して] pH の変化による卵白のタンパク質の溶解と析出の挙動より、酸性側にタンパク質の持つ電荷がゼロとなる条件が存在することが考えられる。つまり、等電点付近での溶解度が最小になり析出し、これよりも低い pH および高い pH では溶解することが考えられる。一方、エタノールを加えた際の分散と凝集の挙動は不可逆であったため、エタノール中では卵白のタンパク質が変性してしまったと考えられる。[牛乳のタンパク質の分散挙動に関して] 牛乳のタンパク質は、pH の変化による溶解と析出の挙動とエタノールの添加による分散と凝集の挙動はいずれも可逆的であった。したがって、牛乳のタンパク質微粒子はエタノールを加えても変性することなく、表面電荷の反発によって均一に分散していると推定できる。

[解説]

高校の教科書でも学ぶように、タンパク質はその水溶液や水分散液の pH や極性によって、溶解や分散の挙動に影響を受けることがよく知られています。代表的な例として 2 つの現象が知られています。1 つ目は、溶解しているタンパク質分子や分散しているタンパク質集合体表面の持つ荷電状態の変化による沈殿の生成です。これは、溶解していたタンパク質が pH の変化によって荷電状態が変化し（問 1、2 を参照）、溶解できなくなり沈殿をおこすからです。また、もともと水には溶けないものの電荷反発により均一に分散していたタンパク質微粒子が、粒子表面の荷電状態が変化して電荷反発を失い、凝集して沈殿をおこすこともあります。2 つ目の例として、タンパク質の高次構造が不可逆に変化する（もとに戻らない）変性が挙げられます。

今回は、酸性やアルカリ性に変化させた場合、エタノールを添加した場合のタンパク質の変化を観察し、その要因を考えてもらいました。さらに、酸を加えた後にアルカリを加えたり、エタノールを加えた後に水を加えたりすることができたでしょうか。液の性質を変化させた後にそれらに戻した際、もとの状態に戻るか否かを調べることで可逆か不可逆な現象かが推定できます。タンパク質の性質は多様で、生命現象にもつながる興味深いものがあります。ここでは、詳しい分子の状態に関する分析を行う事はできませんが、タンパク質の代表的な性質を学んでほしいと思います。より詳しく学びたい人は、大学 1～2 年生向けの生化学や生体高分子のテキストや参考書を参考に知識を深めてみて下さい。

3. ナノ粒子表面の荷電状態

アミノ酸、タンパク質で学んできた知識を、金属酸化物ナノ粒子の分散液へ応用できたでしょうか。金属酸化物ナノ粒子を水に分散させた場合、表面電荷は pH によって図 4 に示すように変化します。この変化と中和滴定を関連させて考えてもらい、金属酸化物ナノ粒子表面の電荷がほぼゼロとなる pH を求めてもらおうと思いました。一般に、電荷がゼロの pH 付近においては、ナノ粒子が互いに静電反発をしないため、凝集しやすいということが知られています。よく分散させるためには、電荷がゼロとなるような pH にしないことや、表面を別な有機分子などで修飾する必要があります。また、非極性の有機溶剤に分散させたい場合には、長いアルキル鎖を持つような分子で表面修飾を行う場合もあります。

問 5. 実験 2-1 について、滴下した 0.01 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液の体積(mL)を横軸、pH(-)を縦軸とした滴定曲線を描きなさい。そこから、塩酸の中和に必要であった 0.01 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液の体積(mL)および中和点における pH を求めなさい。

問 6. 実験 2-2 について、二酸化チタンナノ粒子の分散液に関して、同様に滴定曲線を描きなさい。問 5 と同じグラフ用紙に両方記入し、どちらの実験の滴定曲線がどちらかがわかるように工夫して描きなさい。ただし、中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積や中和点を求める必要は無い。

問 7. 実験 2-1 および 2-2 より、この二酸化チタンナノ粒子の分散液において、pH が 4 から 5 に変化した際、この二酸化チタンナノ粒子表面にはどのぐらいの量の水素イオン H^+ (mol)が吸着または脱着したと考えられるか。求め方を示した上で、何 mol 吸着または脱着という表現で答えなさい。

問 8. 本実験で用いた二酸化チタンナノ粒子の表面電荷がほぼゼロとなる pH はおおよそいくらかといえるか、その求め方、理由とともに答えなさい。

問 9. 実験に用いた二酸化チタンはナノメートルサイズの粒子である。粒子径（直径）はおおよそ 7 nm ($7 \times 10^{-9} \text{ m}$)である。この二酸化チタンを真球状の粒子であると仮定し、密度を $3.9 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ として、比表面積(m^2/g)を計算しなさい。

[解答例]

問 5. 図 A2 の□のプロットが滴定曲線

作図より、中和に必要であった 0.01 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液の体積 5.4 mL 、そのときの pH $6.6\sim 6.7$.

問6. 図A2の○のプロット

問7. pH 4 および 5 において滴定曲線に横線を引くと、2つの滴定曲線の間隔の長さは、その pH において二酸化チタンナノ粒子表面にどのくらい水素イオンを吸着しているかの量を表す。よって、 $C_{\text{NaOH}} [\text{mol L}^{-1}] \times (V_{\text{pH4}} - V_{\text{pH5}}) [\text{mL}]$ を計算することで、pH が変化した際の水素イオン吸脱着量を推定することができる。この場合は、 0.01 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液の添加にともない、表面から脱着して中和した水素イオンの量ということができる。

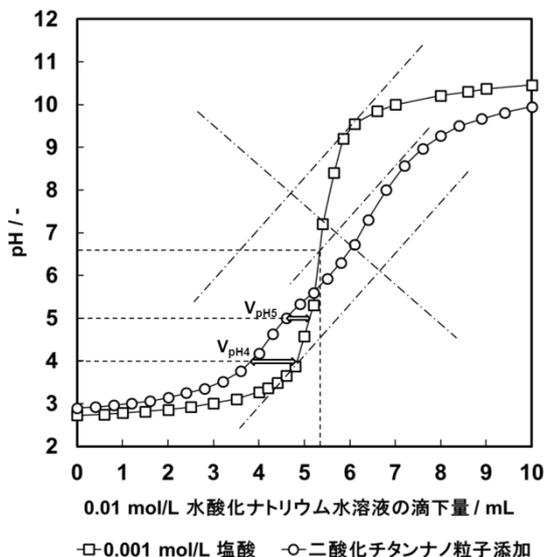
$$0.01 [\text{mol L}^{-1}] \times (1.1 - 0.5) [\text{mL}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

問8. pH 5.6 ブランクの滴定曲線 (□のプロット) と二酸化チタンナノ粒子が共存した場合の滴定曲線 (○のプロット) の交点を読み取る。この交点においては、表面に吸着している水素イオンの量がゼロとみなせるため。

問9.
$$\frac{4\pi^2}{\frac{4}{3}\pi^3 \times \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{3}{3.5 \times 10^{-9} [\text{m}] \times 3.9 \times 10^6 [\text{g/m}^3]} = 219.78... \quad 220 \text{ m}^2/\text{g}$$

【解説】

問9を除き、解答例に示されている数値の値のみが正解ということではありません。問5・問6では、滴定の実験を経験したことのある人にとっても、1回の滴下量が少なく、技術的に少し難しい実験であったのではないのでしょうか。また、pHメーターの値も小数第2位ぐらいは、動きますのでやりにくかったと思います。自分で、何秒後の値をデータとすると決めた上で、手際よく行うことも重要です。酸とアルカリは少し多めに与えられていましたので、1回目は少しおおざっぱに水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、中和点がどのあたりでやってくるかを予備調査した上で細かく行ってもよいでしょう。2つの滴定曲線を1つの図に描くには、それぞれの滴定のデータ点を□や△のように、記号を違うものにして表すのが普通です。グラフの線を—— (実線) と----- (破線や点線) のように変化させる場合もあります。このようなグラフの書き方などは、大学へ進むと1・2年生の実験の実習で基本的な知識を学びますので、そのときにしっかりと習得してください。



図A2. 0.001 mol L^{-1} の塩酸 (□) およびそこに二酸化チタンナノ粒子を共存させた系 (○) における、 0.01 M 水酸化ナトリウム水溶液による滴定曲線

問5および問6の滴定曲線がうまく描けたとします。二酸化チタンナノ粒子が存在していない場合には、典型的な強酸と強塩基の中和滴定の曲線になります。一方で、二酸化チタンナノ粒子を分散させた場合においては、酸性では、二酸化チタンナノ粒子が存在していない場合に比べ、同じpHになるまでに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量が少なくなることがわかります。これは、図4(左)に示すように、溶液中の水素イオンの一部が二酸化チタンナノ粒子表面へ吸着し、溶液内の水素イオンの量が減少しているからです。一方、塩基性になった場合には、図4(右)に示すように、二酸化チタンナノ粒子表面から水素イオンが解離することで、溶液内の水素イオン濃度が上がるため、二酸化チタンナノ粒子が存在していない場合よりも同じpHにするために必要な水酸化ナトリウム水溶液の量が増えるからです。問7では、pHが4および5の際に水素イオンがどれだけ吸着しているか、その差を読み取ることで、水酸化ナトリウム水溶液を加えていった際にどれだけの水素イオンが脱着して中和されたのかを質問しています。問8では、二酸化チタンナノ粒子が存在していない場合の滴定曲線と二酸化チタンナノ粒子を分散させた場合の滴定曲線の交点のpHを読み取ることで、それは、前の説明でいえば表面に吸着している水素イオンの量がゼロすなわち、図4(中央)のようになっているからと考えられます。これを、電荷ゼロ点と呼びます。なお、参考書によってはこの電荷ゼロ点を微粒子の等電点と呼んでいます。その見解を間違いとして電荷ゼロ点と等電点は区別している参考書も多いようです。問9は簡単な計算問題です。球の表面積を体積と密度の関係から出した球の質量で割れば、単位質量あたりの表面積すなわち比表面積が計算できます。比表面積は、物質の表面積を比較するとき重要な値です。式からわかるように、同じ表面積であっても、密度が高いものは比表面積の値が小さくなることになります。

ナノ粒子の分散に関する技術は、工業的にも極めて重要です。例えば、塗料などはその典型です。詳しくは、大学生向けのコロイド科学(化学)、表面・界面科学(化学)などのテキストや参考書を参考にして勉強してみてください。

4. ナノ材料の合成

ここまでは、分子や粒子の荷電状態について考えてきました。最後に、荷電状態を考えながら最新のナノ材料に触れてもらいたいと思いました。2010年のノーベル物理学賞の受賞対象は、グラフェン（グラファイト一層にあたる物質）に関する研究でした。グラフェンは有機物である炭素でできたナノシートとすることができます。今回、グラフェンの無機材料版である酸化チタンナノシートを作ってもらうことにしました。

問10. 得られた2種類のろ液の観察結果を比較し、どこにどのようなナノ材料が生成していると考えられるか、そのように考えた理由とともに述べなさい。

【解答例】

問10. 観察事項：テトラブチルアンモニウムイオンの水溶液に分散させて得られた方は、やや白濁しておりレーザーポインターをあてるとチンダル現象が観察される。一方、純水に分散させた方ではこの挙動は観察されない（図A3）。

得られたナノ材料：チタン酸のナノシート、チタン酸のシートがはがれて分散したコロイド分散液

形成する理由に関する考察：層状チタン酸化合物が固体の酸としてはたらし、層間の水素イオンの中和によってテトラブチルアンモニウムイオンの挿入が進行する。テトラブチルアンモニウムイオンがかさ高いために、チタン酸の層とテトラブチルアンモニウムイオンの層における静電相互作用が弱くなり、チタン酸の層（図6のA層にあたる部分）が単層はく離した負電荷を帯びたナノシートの分散液が得られる。

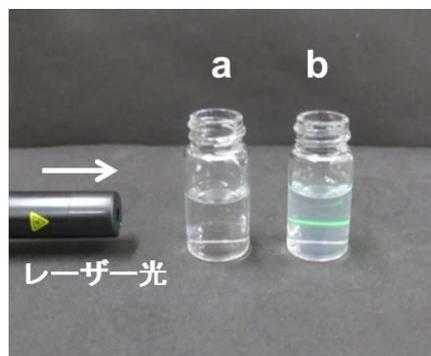


図 A3. チタン酸粉末を水に分散 (a)および水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液に分散させた液 (b)をフィルターでろ過した後のろ液.

【解説】

この技術は日本発であり、つくばにある独立行政法人・物質材料研究機構の佐々木高義博士らが1997年に見出したものです。横幅に対して厚さが原子層レベルに非常に薄いナノシートは、特徴的なナノ材料です。物質をナノメートルサイズにすることで、その小ささに由来する特異な性質が現れるようになります（量子サイズ効果）。3次元的に全ての方向に対してナノメートルサイズにした粒子において、このような現象が観測されます。一方で、ナノシートのように厚さだけを非常に薄くすることで二次元のナノ材料ができます。これによりナノ粒子とは異なる、特異な量子サイズ効果や性質が現れてきます。

さらに、佐々木高義博士と長田実博士らの研究によって、ナノシートを分散液中で積み木のように自在に操る技術が発展し、様々な新しい物性と応用の可能性が示されています。今回は、このナノテクノロジーの中でも注目度の高い最新の素材に関して、実際の作製工程を短縮して体験してもらいながら考えてもらおうと思いました。水酸化テトラブチルアンモニウムのようにかさ高い分子を加えた後、ろ過を行った液にレーザーポインターをあてると、チンダル現象が観察できたでしょうか。一方で、水を加えた方ではこのような現象は観察されなかったと思います。このチタン酸の化合物自体は水に溶けないので、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えたときには、層状の結晶構造からうすいチタン酸の層（図6のA層）がはく離して（はがれて）いると考えられます。このはく離したシートは負電荷を帯びているため、その分散液に正電荷を持つ高分子をコートした基板を浸すと、基板の上にシートを得ることができます。これを、原子間力顕微鏡などの分析手法を用いて観察すると、図A4に示すように、ナノメートルスケールで一定の厚みを持ったチタン酸1層分に相当するシートを見ることができます。

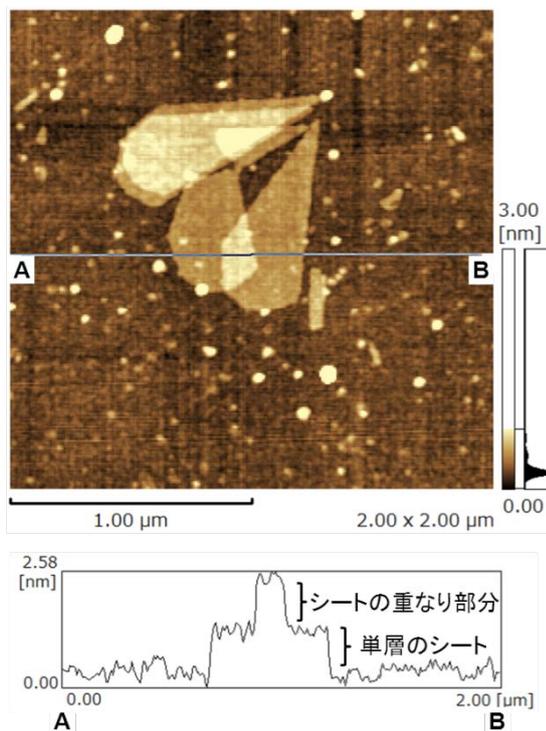


図 A4. 生成した酸化チタンナノシートの原子間力顕微鏡像（上図）と線分 AB に沿って見たときの高さ（厚さ）方向を示すプロファイル（下図）。