



化学グランプリ 2015  
二次選考問題  
2015年8月21日(金)  
時間：13：00～17：00(240分)

問題は、この表紙を含めて14ページあります。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出てください。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身につけてもらうことを願っています。

試験開始の合図までの間、以下の注意事項および3ページ目の実験上の注意事項を必ず読むこと。

手順および注意

1. 13：00の開始の合図で始め、17：00の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出すること。その後、15分程度で後片付けを行う。
2. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
3. 実験とレポート作成は同時に進めても構わない。全体を合わせて4時間(13：00～17：00)になるように各自時間を配分すること。
4. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入すること。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録すること。レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意して記入すること。
6. 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には、監督者に申し出ること。
7. 問題冊子は各自持ち帰ること。

参加番号		氏名	
------	--	----	--

主催 「夢・化学-21」委員会、日本化学会

共催 (独)科学技術振興機構(JST)、高等学校文化連盟全国自然科学専門部、名古屋大学、愛知教育大学

後援 文部科学省、経済産業省



—このページは白紙—

## 実験上の注意事項

1. 実験室で実験を行うときは、実験用保護メガネ、手袋、白衣を必ず着用すること（保護メガネはメガネの上から着用可能）。手袋の大きさが合わない場合は、監督者に申し出ること。また、手袋が使用できなくなった場合も、監督者に申し出ること。
2. 実験は各自で行うこと。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
3. 開始の合図の後、まず試薬と器具一覧表を参照し、必要なものが揃っているかを確認すること。不足のあるものは、監督者に申し出て補充を受けること。
4. 試薬と器具を確認後、問題文の全体をよく読み、実験や課題の内容を確認し、時間配分をよく考えて取り組むこと。
5. 原則として、用意された試薬や器具などは与えられた量の中で実験すること。もし不足した場合には、監督者に申し出て補充することができるが、減点の対象となるので、注意すること。ただし、蒸留水および手袋は、減点の対象としない。

## 実験に必要な試薬類と器具類 一覧表

### 試薬類

試薬名	内容量	容器	使用
20 mmol L <sup>-1</sup> SDS 水溶液	45 mL	60 mL 試料瓶	実験 1
蒸留水 (H <sub>2</sub> O)	100 mL	100 mL 試料瓶	実験 1、2
染色ろ紙 (PAN)	1.2×12 cm	シャーレ	実験 1
1 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> 水溶液	2 mL	5 mL プラスチック瓶	実験 1
10 mmol L <sup>-1</sup> CTAB 水溶液	40 mL	60 mL 試料瓶	実験 2
0.1 mmol L <sup>-1</sup> BPR 硫酸水溶液 (pH 3)	30 mL	60 mL 試料瓶	実験 2
1.2 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 水溶液	30 mL	60 mL 試料瓶	実験 2

### 器具類

器具名	規格	数量	使用
スクリー管瓶 (蓋付き)	20 mL	18	実験 1、実験 2
スクリー管瓶のスタンド		1	実験 1、実験 2
安全ピペッター		1	実験 1、実験 2
メスピペット	10 mL	5	実験 1、実験 2
ポリスポイト	2 mL	19	実験 1、実験 2
分光セル		18	実験 1、実験 2
セルホルダー		2 (各 1)	実験 1、実験 2
ピンセット		1	実験 1
測定カード		2 (各 1)	実験 1、実験 2
はさみ		1	実験 1
油性ペン		1	実験 1、実験 2
ラベル		1	実験 1、実験 2
定規		1	実験 1
鉛筆		1	実験 1
ストップウォッチ		1	実験 2
洗浄瓶		1	実験 1、実験 2
手袋		1	実験 1、実験 2
キムワイプ		1	実験 1、実験 2

### 共通

器具名	使用
分光光度計	実験 1、実験 2

必要があれば、下記の数値を用いること。

原子量：

H: 1.0、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、Na: 23.0、S: 32.1、Br: 79.9

アボガドロ定数 ( $N_A$ ) :  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## 界面活性剤の性質および応用

### はじめに

界面活性剤は親水性と疎水性の両方の性質を併せもつ物質で、乳化剤、発泡剤、洗浄剤として日常生活や化学工業などにおいて頻繁に使用されている。例えば、図1に示すドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecyl sulfate, SDS) は、石けん、シャンプー、歯磨き粉などの日用品に含まれている。

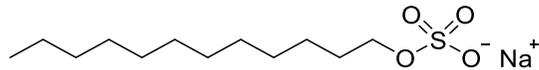


図1 ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の構造式

SDS のような界面活性剤の分子には、親水性の部分 (頭部) と疎水性の部分 (尾部) があり、水中で多数の SDS 分子同士が集まり、集合体構造 (ミセル構造) をつくることができる。ミセル内部は水に溶けにくい物質を効率よく取り込む性質を持つため、油など非水溶性の物質を水に可溶化させることができる。

**問1** 水溶液中で SDS 分子が集まることによって形成される球状ミセル構造の概略図を、頭部を丸印、尾部を棒線で表す (○—) 方法を使って、図示せよ。

**問2** ミセル中の界面活性剤分子は共有結合とは異なる弱い相互作用によって集合体 (ミセル) を形成する。分子間に働く相互作用を考えて、なぜミセル構造が安定であるかについて答えよ。

**問3** 細胞膜は、界面活性剤と同様の疎水性尾部と親水性頭部をもつリン脂質分子から形成されている。リン脂質の一つであるレシチンの化学構造を図2に示す。細胞膜の構造について、問1と同様に、脂質の頭部を丸印、尾部を棒線で表す方法を使って図示し、細胞膜とミセルの構造の違いについて説明せよ。

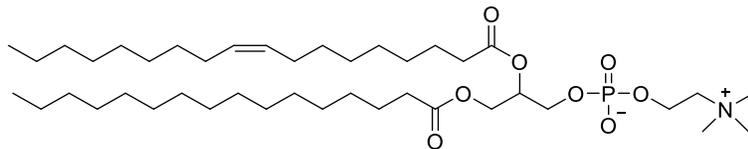


図2 レシチンの構造式

界面活性剤の希薄水溶液ではミセルは存在せず、界面活性剤がある一定の濃度を越える場合にのみ、ミセルが形成される。この境界の濃度のことを、臨界ミセル濃度（critical micelle concentration, CMC）と呼ぶ。さらに界面活性剤の濃度が高くなると、ミセルの数は増加するが、ミセルを形成していない分子の濃度は一定にとどまる。CMC は界面活性剤の特性を表す重要な数値である。

二次選考では、界面活性剤のミセル形成の様子を二つの観点から調べる実験に取り組んでもらう。実験 1 ではミセルのもつ可溶性に着目する。実験 2 ではミセルという反応場でおこる化学反応の速度に着目する。

## 1. 界面活性剤の臨界ミセル濃度（CMC）を測定する

実験 1 では、界面活性剤の一つである SDS の CMC を決定するために、図 3 に示す 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール（1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, PAN）という色素の溶解度を調べよう。

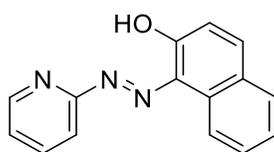


図 3 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール（PAN）の構造式

PAN は 470 nm に吸収極大値をもち、非水溶性色素である。しかし、界面活性剤水溶液中での PAN の溶解度はミセルの有無により大きく変化し、ミセルが形成されたときに劇的に上昇する。そこで、異なる濃度の SDS 水溶液への PAN の溶解度を測定することで、ミセルが形成し始めるときの SDS の濃度、すなわち、臨界ミセル濃度（CMC）を調べることができる。PAN の溶解度は、分光光度計で水溶液の吸光度を測定することで調べることができる。波長一定のとき、光を吸収する物質の吸光度は、溶解した物質の濃度と、光が通過する距離（光路長）に比例することから、吸光度（ $A$ ）、濃度（ $c$ ）、光路長（ $l$ ）の間には次の関係式が成り立つ。

$$A = k \times c \times l \quad (k \text{ は物質に固有の比例定数})$$

これはブーゲ・ランベルト・ベール (Bouguer-Lambert-Beer) の法則と呼ばれる。色素が溶解していない溶液は特定の波長の光を吸収しないので、吸光度の測定を行うことで色素の溶解度変化を調べることができる。

## 実験 1: ドデシル硫酸ナトリウムの臨界ミセル濃度 (CMC) の測定

20 mmol L<sup>-1</sup> SDS 水溶液と蒸留水を混合して、SDS 濃度が異なる溶液を調製する。それらの溶液に疎水性色素 (PAN) を染み込ませたろ紙を入れ、溶液の吸光度を測定する。吸光度の値から色素の溶解度を調べ、色素の溶解度が上昇し始めたときの SDS の濃度から臨界ミセル濃度を決定する。

### 試薬と器具

- 20 mmol L<sup>-1</sup> SDS 水溶液
- 蒸留水 (H<sub>2</sub>O)
- 染色ろ紙 (PAN)
- 1 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 水溶液
- 20 mL スクリュー管瓶 8 本
- スクリュー管瓶のスタンド 1 個
- 安全ピペッター 1 個
- メスピペット (10 mL) 2 本
- ポリスポイト (2 mL) 9 本
- 分光セル 8 個
- セルホルダー 1 個
- ピンセット
- 測定カード
- はさみ
- 油性ペン
- ラベル
- 定規
- 鉛筆
- 洗浄瓶

### 実験操作 (実験を始める前に: 実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること)

(1) ラベルに「①」と記入し、スクリュー管瓶に貼り付ける。これを②～⑧も同様に行う。

表 1

番号	V (SDS <sub>aq</sub> ) (mL)	V (H <sub>2</sub> O) (mL)	c (SDS) (mmol L <sup>-1</sup> )	A (λ = 470 nm)
①	0	10.0		
②	1.0	9.0		
③	2.0	8.0		
④	3.0	7.0		
⑤	4.0	6.0		
⑥	5.0	5.0		
⑦	6.0	4.0		
⑧	7.0	3.0		

(2) ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液をはかり取り、スクリュー管瓶に入れる。それぞれのスクリュー管瓶に合計体積が 10.0 mL になるように水を加え、振り混ぜる。①～⑧の溶液を表 1 のとおりに調製し、計算した SDS 濃度を測定カードの表 1 に記入する。

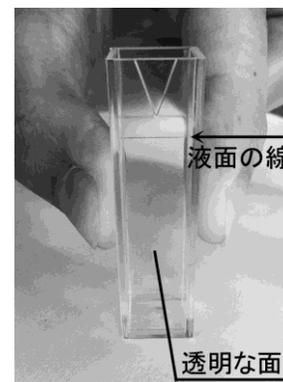
＜注意＞ 今日の実験（1、2とも）では溶液を混合する場合、混合後の溶液の体積は混合前の溶液の体積を足し合わせた値で近似できるものとする。

(3) 手袋を着用し、1- (2-ピリジルアゾ) -2-ナフトール (PAN) で染色したろ紙をピンセットでシャーレから取り出し、同じ大きさ（約 1.2 cm×1.2 cm）に切り、8 枚の染色ろ紙を用意する。

(4) 調製した ①～⑧ の SDS 溶液に染色ろ紙を 1 枚ずつピンセットで入れ、10 分間以上 ①～⑧ それぞれの溶液をよく振り混ぜ続ける。全ての瓶を振り続けることはできないが、振り混ぜの程度がどの瓶も同じようになるように注意する。

(5) 10 分後、スポイトを用いて ①～⑧ の溶液を ①～⑧ の分光セルの上部（右図）の線まで入れる。分光セルをセルホルダーに入れる。

＜注意＞ 分光セルには、光が透過する透明な面と不透明な面がある。透明な面に手を触れてはならない。セルを持つときは、右図に示すように不透明な面を持つこと。外側に溶液が付かないように注意し、付いたら丁寧に拭き取ること。分光セルに気泡が入ると溶液の吸光度は大きく変化するため、気泡が透明な面に付着しないように注意する。



(6) 分光セルが入ったホルダーと測定カードとペンを持ち、分光光度計まで運ぶ。分光光度計を操作する監督者の指示に従い、①～⑧ の溶液の波長 470 nm における吸光度をそれぞれ測定し、測定値を測定カードの表 1 に記入する。

(7) ⑧ の分光セルから溶液をろ紙を取り出した ⑧ のスクリー管瓶へ戻す。⑧ の溶液に  $\text{CaCl}_2$  水溶液 0.5 mL をスポイトで加え、蓋をして 1 分間強く振り混ぜる。溶液の変化を約 10 分間にわたって観察する。

問 4 表 1 のデータを用いて SDS 濃度に対する吸光度のグラフを作成せよ。グラフの縦軸と横軸には、目盛、ラベル（物理量と単位）、数値などを記入すること。

問 5 問 4 で作成したグラフから、SDS の臨界ミセル濃度 CMC を決定せよ。

**問6** 常温で SDS のミセル1つは約 60 個の SDS 分子から構成される。今回の実験データで求めた SDS の臨界ミセル濃度の値を使い、 $14 \text{ mmol L}^{-1}$  SDS 10 mL 溶液に含まれるミセルの数を計算せよ。

**問7** 1つのミセルを構成する界面活性剤の分子数は界面活性剤の濃度に依存しないと仮定して、問4で作成したグラフが示す CMC 以上の濃度における色素の溶解度変化から、界面活性剤濃度の上昇に伴ってミセルの数がどのように変化したかを説明せよ。

**問8** 臨界ミセル濃度の値は、温度、圧力、溶液中にある電解質の濃度などに依存する。ミセルを形成した溶液に  $\text{CaCl}_2$  水溶液を加えたときに観察した溶液の変化と、 $\text{CaCl}_2$  がミセルの形成および色素の溶解度に及ぼした影響について、化学反応式を用いて説明せよ。

## 2. ミセルによる触媒作用

SDS と同様に、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB (図4)) も CMC 以上の濃度で水溶液中にミセルを形成する。実験2では、図5に示すブロモピロガロールレッド (bromopyrogallol red, BPR) の酸化反応に対するミセルの触媒作用を調べよう。

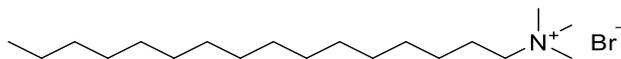


図4 セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) の構造式

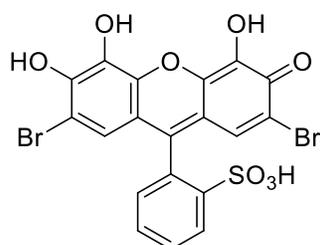


図5 ブロモピロガロールレッド (BPR) の構造式

界面活性剤は、石けんや洗剤などの衛生用途以外に、化学工業などにおいても応用されている。その一例として、ミセルにおける反応分子の濃縮効果や反応中間体の安定化などを基にしたミセル形成による触媒作用があげられよう。実験1では陰イオン性界面活性剤を使用したが、実験2では図4に示す陽イオン性界面活性剤のセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を使用する。

**問9** 水溶液中でブロモピロガロールレッド (BPR) の一段階目の酸解離を反応式で示せ。

**問10** BPR は過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) で酸化される。BPR は化学構造が複雑であり、酸化反応において複数の化学的変化が起こりうるため、複数の生成物が生じうる。BPR 分子において酸化されやすい部分を考えて、BPR の酸化反応で生じうる生成物の構造を1つ記せ。

## 実験 2 : ミセル溶液におけるプロモピロガロールレッド (BPR) の酸化反応速度の測定

セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 水溶液とプロモピロガロールレッド (BPR) 水溶液を混合し、そこに酸化剤 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を加える。BPR の酸化反応速度を調べるために、BPR の濃度変化を吸光度変化として測定する。

### 試薬と器具

- 10 mmol L<sup>-1</sup> CTAB 水溶液
- 0.1 mmol L<sup>-1</sup> BPR 硫酸水溶液 (pH 3)
- 蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- 1.2 mol L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液
- 20 mL スクリュー管瓶 10 本
- スクリュー管瓶のスタンド
- 安全ピペッター 1 個
- メスピペット (10 mL) 3 本
- 分光セル 10 個
- セルホルダー 1 個
- ポリスポイト (2 mL) 10 本
- 測定カード
- 油性ペン
- ラベル
- ストップウォッチ
- 洗浄瓶

(1) 10 本のスクリュー管瓶に ①～⑩ と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。スクリュー管瓶 ①～⑩ に、CTAB 水溶液を表 2 に示す体積  $V$  (CTAB)、BPR 水溶液を 2.0 mL はかり取り、合計の容量が 6.5 mL になるように蒸留水を加え、よく振り混ぜる。

(2) 調製した ①～⑤ の混合溶液に 1.2 mol L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 3.5 mL を素早く加え、その時刻を反応開始時刻とし、ストップウォッチで反応時間を計測する。

(3) スクリュー管瓶 ⑥～⑩ に  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液の代わりに蒸留水 3.5 mL を加え、ブランク溶液とする。

(4) ①～⑤ の反応液と ⑥～⑩ のブランク溶液をスポイトで ①～⑩ 分光セルの上部の線まで入れ、分光セルをセルホルダーに入れる。

(5) 反応開始時刻から 30 分後以降に、①～⑩ 分光セルが入ったホルダー、ストップウォッチと測定カードを持ち、分光光度計まで運ぶ。溶液①～⑩の吸光度を測定し、①～⑤の反応液の 576 nm における吸光度 ( $A_1$ ) と⑥～⑩のブランク溶液の 576 nm における吸光度 ( $A_0$ ) を測定カードの表 2 に記入する。① の溶液の測定が終わった時までを反応時間 ( $t$ ) とし、測定カードに記録する。ただし、②～⑤ の溶液の反応時間については、 $t$  との差が無視できるものとしてよい。

表 2

番号	V (CTAB) (mL)	c (CTAB) (mmol L <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (λ = 576 nm) ①～⑤	A <sub>0</sub> (λ = 576 nm) ⑥～⑩	反応速度 (min <sup>-1</sup> )
①と⑥	0.3				
②と⑦	1.0				
③と⑧	2.0				
④と⑨	3.5				
⑤と⑩	4.5				

問 1 1 表 2 のデータから CTAB の濃度  $c(\text{CTAB})$  を計算して、測定カードの表 2 に記入せよ。反応速度は、単位時間あたりの物質量変化（または、濃度変化）で表すものだが、ここでは、溶液中の BPR の濃度は 576 nm での吸光度に比例すると仮定し、BPR の酸化反応速度を表す数値として、 $(A_0 - A_1)/t$  を用いることにする。①～⑤ の溶液における BPR の酸化反応速度を求めて、測定カードの表 2 に記入せよ。表 2 のデータを用いて CTAB 濃度に対する反応速度のグラフを作成せよ。

問 1 2 問 1 1 で作成した BPR の酸化反応速度のグラフに基づいて、①～⑤ の溶液の中にはミセルが存在するかどうかについて考察せよ。

問 1 3 CTAB の臨界ミセル濃度 (CMC) を推定せよ。

問 1 4 CTAB がミセル形成すると、BPR の酸化反応にどのような影響を及ぼすかについて図を用いて考察せよ。

問題は以上です。

## 後片付けについて

試験終了後に、後片付けの時間が別に設けられている。試験で使用した器具や薬品類の持ち帰りは不正行為とみなす。

1. 試料瓶、スクリー管瓶、プラスチック瓶と分光セルの溶液を廃液用のプラスチックビーカーに捨てること。メスピペットとポリスポイトの中に残った溶液も、廃液用のビーカーに捨てること。
2. 実験 1 で使用したスクリー管瓶からろ紙をピンセットで取り出し、もとのシャーレに戻すこと。ピンセットは蒸留水でよくすすいだ後、ペーパータオル（キムワイプ）で水分を拭き取ること。
3. (1) の試料瓶、スクリー管瓶、プラスチック瓶と分光セルは、溶液を捨てた後に少量の蒸留水ですすぎ、すすいだ水も廃液用のビーカーに捨てること。
4. 廃液用のビーカーに集めた廃液は、指定した廃液タンクに捨てること。
5. スクリー管瓶は、溶液を捨てた後に蓋を外してから廃棄ガラス用のゴミ箱に捨てること。
6. 試料瓶、メスピペット、ポリスポイト、分光セル、ろ紙を戻したシャーレとスクリー管瓶の蓋、ペーパータオル、包装袋等のゴミは、指定した産業廃棄物用の箱に捨てること。
7. 実験台上に残ったすべての実験器具等をもとの器具用のトレイに入れること。  
(スクリー管瓶のスタンド、安全ピペッター、セルホルダー、ピンセット、はさみ、油性ペン、ラベル、定規、鉛筆、ストップウォッチ、洗浄瓶、キムワイプ)
8. 最後に、実験室に備え付けのぞうきんを使って実験台の上を拭くこと。片付けが終わったら手袋を産業廃棄物用の箱に捨て、着席して指示を待つこと。