

化学グランプリ 2020 二次選考解答例

2020 年 12 月 10 日

2020 年 11 月 22 日に実施された化学グランプリ 2020 二次選考の解答例を開示します。

1

- (1) ブレンステッド・ローリーの定義では酸は水素イオンを供給し、塩基は水素イオンを受容する。水素イオンは水の非共有電子対に配位することで H_3O^+ イオンとなるため、ルイスの定義では、水素イオンは酸、水は塩基に分類される。この分類はブレンステッド・ローリーの定義と一致する。したがってルイスの定義は、水素イオンを放出する物質の酸塩基反応については、ブレンステッド・ローリーの定義を含んでいる。
- (2) 窒素原子に結合している水素原子とフッ素原子の相対的な電気陰性度の強さは、水素原子 < フッ素原子である。窒素原子に結合している原子の電気陰性度が強いほど、窒素原子の非共有電子対の電子密度を低くするため、塩基性の強さはアンモニア > 三フッ化窒素になる。一方メチル基は電子供与性を有しているため、窒素原子の非共有電子対の電子密度を高める。したがって各物質の塩基性の強さは、トリメチルアミン > アンモニア > 三フッ化窒素の順になる。
- (3) トリメチルホウ素は水素イオンと異なり、ホウ素原子が塩基と結合する際に三つのメチル基による立体障害が起こる。2-メチルピリジンは電子対を供与する窒素原子の近くにメチル基を有しているため、トリメチルホウ素との酸塩基反応の際に、メチル基の立体障害の影響を受けやすい。したがって、トリメチルホウ素に対する塩基性の強さは、立体障害の小さい 4-メチルピリジンの方が強くなる。

2

(1)

滴下操作の最初期段階では、水に対して不溶性の溶媒であるシクロヘキサン自体が水面上に広がることによって糸輪を押し広げる。シクロヘキサンは揮発性が高く短時間のうちに蒸発してしまうことによって水面上にはステアリン酸が取り残される。このときの分子密度を計算する。

まず、滴下した分子数は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 25 \times 10^{-6} \text{ L} \times 6.0 \times 10^{23} / \text{mol} = 3.0 \times 10^{16}$ 個
糸輪の周長が 0.30 m なので、この形状が取れる最大面積は円になるときの面積で、

$$0.30^2 / (4\pi) = 7.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

この面積にステアリン酸が単分子層で存在しているとすると、1分子の占有面積は

$$7.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \div (3.0 \times 10^{16} \text{ 個}) = 2.4 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 0.24 \text{ nm}^2$$

問(2)の π -A 曲線を参照すると、この占有面積は単分子膜を形成する条件の範囲内にあるのでこの状態を維持することは可能と判断できる。

したがって、糸が十分柔らかいのであればほぼ円形に広がった形になると予想できる。糸はその癖によって円から変形しようとするかもしれないが、輪の中のステアリン酸分子層は外側に広がろうとする表面圧をもっているため、ある程度までは円に近い形を取り続けられると考えられる。

(2)

この問いの根幹は、液体と固体をどのように異なるものとして捉えるのかということにある。そしてその実験的な検証可能性をその違いとの関連で考えることにある。したがって、「厳密に実験的に可能であるか」、という点については採点上重きを置いていないことを最初に断わっておく。

液体と固体は比較的分子が高密度に存在している状態であり、その違いとしては以下のような点が挙げられるだろう。

	固体	液体
流動性	なし	あり
規則構造	あり	なし

まず、流動性については、液体状態ではその相の中で分子が比較的自由に移動可能な程度に熱運動していることが重要である。コロイド粒子のブラウン運動が、連続相 (媒体) 分子のランダムな熱運動によっておこることを示したのはアインシュタイン A. Einstein である。

そのような観点では、膜内で分子が動いているかどうかを何らかの方法で観察するという方針が考えられる。ひとつの方法として次のようなものが考えられる。

1. 放射性同位元素でラベルしたステアリン酸の溶液を用意する
2. 糸輪の外側に、内側と同じ密度になるように放射性ステアリン酸溶液を展開する
3. 静かに糸輪を除去する
4. 糸輪の内側の領域に放射性ステアリン酸が侵入していく様子を、経時観察する

糸輪の内側だった領域から放射線が検出されるようになってくれば侵入 (拡散という) が認められると考えてよいだろう。放射線の検出感度は高いので、一定時間後に内側だった領域から試料を採取して放射線強度を測定するということも考えられる。糸の外側からの放射線を誤検出することなく内側のみの放射線を検出するには工夫が必要である。

放射性ラベルは分子形態に対する影響がなく、その検出感度はきわめて高いので原理的にはも

つともよいように思われるが、実験の実現性については非常にハードルが高い。

この方針での別の案としては、ステアリン酸単分子膜中に取り込まれて展開膜になり得るような色素分子を混入し、その拡散の様子を観察することも考えられる。実際、展開膜に取り込まれるような色素分子はこれまでに多数合成されているし、天然物でもクロロフィル分子はそれ自身で展開膜を作れることが知られている。

色素分子の場合、色があるといってもしよせん単分子膜であるため非常に色が薄くなり、(色素にもよるだろうが) 目視観察はきわめて困難であろう。したがって、高感度に色変化を検出する機器が必要になる。

固体のもつ規則構造性は、波に対する回折現象によって確認することができる。物理の時間に CD にレーザポインタの光を当てて回折角度からピット間隔を求める実験を行なったことがある参加者も多いだろう。実際、結晶の構造は X 線に対する回折現象を利用して解析することが基本である。液体のように規則構造をもたない場合、構造の周期性に対応する回折がおこらないため、原理的には液体と固体を区別する有力な方法になり得る。ただし、以下の点に気をつける必要がある。

まず、回折は波長と周期構造が同程度の長さをもつときによく観察されるので、分子の並ぶ構造に基づいた回折を観察するには 1 nm かそれ以下の波長の波が必要である。電磁波では X 線ということになる。ただし、X 線は透過性が強いので、単分子膜に上から当てても回折波の強度は微弱すぎて、観測は困難だと思われる。強力な X 線を水平に近い角度で展開膜に照射し、回折を測定した研究例があり、そのような工夫が必要なるだろう。電子がもつ波動性を利用した回折を考えれば、電子線は波長を変えやすく、物質との相互作用も強いのでこのような実験には向いていそうだが、真空中でなければ電子線自体を照射できないので、サブフェーズ (水) を含むこの系への適用は困難であろう。

さらに、固体であっても長距離的な規則構造をもたない、非晶質と呼ばれる状態もある。このよく知られた例はいわゆるガラスであるが、規則構造をもたないということだけでは固体状態でないことを確定できないことは頭に入れておくべきであろう。

なお、 π -A 曲線の傾きの大小は固体か液体の判別には不適當である。3 次元物質でいえば、たとえば液体の水はほとんど圧縮できないことで有名である。 π -A 曲線の屈曲点で液態から固体に転移したと判断するのも危険で、水のように同温で圧縮によって固体 (氷) から液体に変化する物質もある。

3

硫化鉄 FeS では、鉄イオンは Fe^{2+} として硫化物イオン S^{2-} と結合していると考えられる。 Fe^{2+} は大気中の酸素によって Fe^{3+} に酸化されやすく、鉄イオンの欠陥を生じる原因となる。

鉄イオンの欠陥の生成を防ぐには、 Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されないように、真空中や不活性ガス雰囲気下のような酸素の存在しない条件下で存在させればよいと考えられる。天然の FeS は隕石中のみ見いだされるといわれている。

還元剤存在下で保存すると、とくに有機系還元剤などは系中に存在する鉄イオンと反応する可能性もあり、適切とはいえない。また H_2S や H_2 の雰囲気下で保存するのは、安全面から危険性が高い考えられる。

4

塩化銅(Ⅱ)水溶液の濃度を求める実験のテキスト(プリント)をつくれという問いであるが、まずは手段を選ぶ作業から取りかかることになる。うまくいくかどうかは別にして以下のような手段が候補として考えられる。

- ① 水分を蒸発させて得られた塩化銅(Ⅱ)の結晶の質量から求める。
- ② 水酸化ナトリウムで水酸化銅(Ⅱ)を沈殿させ、乾燥後の沈殿の質量から求める。
- ③ ②の方法で得られた水酸化銅(Ⅱ)を加熱して酸化銅(Ⅱ)にし、酸化物の質量から求める。
- ④ 亜鉛やマグネシウムなどを入れて析出させた銅の乾燥後の質量から求める。
- ⑤ 陽イオン交換樹脂を通して塩酸にしてから中和滴定で求める。
- ⑥ 沈殿滴定で求めた塩化物イオンの濃度から求める。
- ⑦ 電気分解で析出した銅の質量から求める。
- ⑧ 電気分解で発生した塩素の体積から求める。

今回の答案ではいずれの候補も提案され、解答した皆さんの柔軟性と発想の豊かさが感じられた。実験の目的および学習のねらいについても、教科書の単元に基づき簡明に記述した答案が多かった。

次に、器具や試薬などの準備するものを示すのであるが、ここで特に注意すべきは次の3つである。

- ① 溶液の濃度を明確に示すこと。
容量とどのような容器に入っているかも示していればなお良い。
- ② 器具の容積を明確に示すこと。
個数も示していればなお良い。
- ③ 試薬と器具が操作の内容に合わせて過不足なく書かれていること。

原理は、今回行う操作が塩化銅(Ⅱ)水溶液の濃度を求めるという目的を達成できる理由をきちんと書くことが求められる。

例えば、沈殿滴定(モール法)を選んだとすると、モール法の説明はもちろん、今回の塩化銅(Ⅱ)水溶液に含まれている2価の銅イオンについても「反応の邪魔をしない」と示すか、「反応の邪魔をする可能性があるので、陽イオン交換樹脂で邪魔をしない陽イオンに替えるという前処理をする」といった文章を入れる必要がある。

なお、銅イオンが邪魔をするか否かはわからない(知らない)状態で解答することになるので、そのことに関して化学的に間違っていない減点はしていない。

操作は、文章を読めば誰でも実験ができるように書く必要がある。一例として、電気分解で銅を析出させる方法の操作手順の一部を示す。

- ① 100 mL ビーカーにホールピペットを使って濃度未知の塩化銅(Ⅱ)水溶液を正確に 10 mL 量り取る。
- ② 陰極として用いるステンレス板の質量(g)を量り、記録する。
- ③ ステンレス板と炭素棒を①のビーカー内につけ、発泡スチロール板を使って位置を固定する。

- ④ 定電流装置 (1.0 A になるように設定してある) の電源がオフになっていることを確認してから、正極と炭素棒をワニ口クリップ付きの赤い導線をつなげ、負極とステンレス板をワニ口クリップ付きの黒い導線をつなげる。
- ⑤ 定電流装置の電源をオンにして、10 秒ごとに電流値を記録していく。

以上のようにどの器具をどのように使用し、作業内容をある程度具体的に記述することが望ましい。また、実験を成功させるためのコツなどが書かれているべきである。例えば、電気分解では2価の銅イオンが全て反応した時点で操作をやめるべきであるが、見極める方法として「アンモニア水を添加し濃青色にならないか確認する」といった文章が必要になる。同様に、予想通りにならなかった場合を想定し、その対処方法も考案できる能力も実際の実験では重要である。そのためこの問題では、実験操作上で注意する点はどこか、どのような現象が起こり得るか、改善する工夫は何か、などの記述も採点対象とした。

さらに、安全に実験を行うための注意事項が書かれていなければならない。例えば、「白衣を着る」や「安全メガネをかける」といったことはもちろんであるが、電気分解では「感電に注意する」とか、陽極から塩素が発生するので「ドラフト内で実験する」や「電解槽をU字管にして、塩素が発生するの口を還元剤の水溶液を染み込ませた脱脂綿で蓋をする」などのコメントを添えるべきである。

このようなことに留意し、予備実験を繰り返して、実験プリントはつくられている。

5

(1)

まず、すべての水溶液の液性を pH 試験紙（または、pH メーター）で測定する。

A 群

塩酸を入れ、白色沈殿、あるいは油滴は生成した場合、a. 安息香酸、b. サリチル酸、c. *o*-クレゾール、である可能性があり、そうでない場合には、d. アセトアニリドの可能性が示唆される。但し、d. アセトアニリドは、水に不溶性あるいは難溶性であり、上記の水溶液全てが、かなり希薄な可能性がある。また、基本有機物は水に難溶性のためその場合を考慮し、下記の方法を行う。

- ① すべての水溶液の一部に、 FeCl_3 水溶液を加えその呈色を見る。
- ② 呈色があったものの液性を中性または弱酸性状態にし、炭酸水素ナトリウム水溶液とエーテルを加え、炭酸水素ナトリウム水溶液層が呈色し、エーテル層の呈色が弱いまたは出なかったものは、b. サリチル酸である。
- ③ 上記で呈色しなかった試料に、炭酸ナトリウム水溶液とエーテルを加え、その水層が呈色し、エーテル層の呈色が弱いまたは出なかったものは *o*-クレゾールと推定できる。
- ④ FeCl_3 水溶液で呈色しない試料の一部を塩酸酸性にしてしばらく暖め、そこに亜硝酸ナトリウムとナトリウムフェノキシドを加えたとき赤～黄色に呈色した方が、アセトアニリドであり、しない方が安息香酸と推定できる。

B 群

- ① まず、各々の一部に、ヨウ素水溶液を一滴垂らし、ヨウ素の色が消失するものがあれば f. 亜硫酸水素ナトリウムと考えられる。
- ② 上記以外の各々の一部に、塩酸酸性条件で塩化バリウム水溶液を垂らし、白色沈殿が生成するものは e. 硫酸ナトリウムと推定できる。
- ③ それ以外に、フェノールと FeCl_3 水溶液を一滴加えたエーテルと混ぜ、水層が強く呈色しエーテル層が弱いものは、h. 炭酸水素ナトリウム、逆のものは、g. 炭酸ナトリウムと推定できる。

補足&解説；

有機物の多くは、水に良く溶けないものが多い。そのため、塩にしたりして水に溶解させる。そのため、まずは、全ての試料溶液の pH を測定し実験計画を立てることが望ましい。上記以外に色々な方法を考える生徒がいた。その創意工夫と合理性があるものには加点した。

(2)

まず、有機物か否かを判別する必要がある。そのためには、一部をとって、金属スパーテル上でガスバーナーを用い炙った時、燃える二つは有機物、水を生成するがほとんど変化ないものは無機物である。

次に、無機物に関して推定して行く。金属水酸化物で、アルカリ性を示すものは、アルカリ元素とアルカリ土類元素であるが、アルカリ元素の水酸化物は、潮解性を持つ易溶性化合物である。従って、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムのいずれかと考えられる。炎色反応がなければ、水酸化マグネシウム、炎色反応があれば、カルシウム（橙赤）、ストロンチウム（紅）あるいはバリウム（黄緑）と考えられる。

遷移金属の水酸化物は、その多くは色がある。そこでこれらを除外出来る。

中性の水酸化物としては、両性金属である水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化鉛、水酸化スズと考えられるが、アンモニア水にて亜鉛は錯イオンを作るが、アルミニウムは作らないことより化合物を推定できる。また、 S^{2-} との反応で、亜鉛は中性・アルカリ性で白色沈殿を作るがアルミニウムはどの液性でも沈殿を作らないこと、鉛は酸性でも黒色沈殿を作ることなどで判別可能である。

有機物に関しては、水に不溶なものは、ヨウ素デンプン反応を呈色するか否か、またその色で、デンプン<アミロース（濃青色）、アミロペクチン（赤紫）>、グリコーゲン（赤褐色）、でヨウ素デンプン反応を示さない場合はセルロースであると予想できる。

また、水に溶けるものは、単糖類（グルコースそのもの）か二糖類と考えられる。まずは、フェーリング液を還元するか否かを見れば、いくつかに絞れる。フェーリング液を還元するものは、グルコース、マルトース、セロビオース、ラクトースであり、しないものはスクロース、トレハロースと考えられる。

補足&解説；

有機物に関しては、水に不溶なものは、ヨウ素デンプン反応を呈色するか否か、またその色で予想できる。デンプンもアミロースは温水で可容、アミロペクチンは温水でも不溶なので、これらを区別していればそれも正解とした。

一方、水溶性の化合物に関して分子量や元素分析を上げた生徒もいたが、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロースは六炭糖が脱水縮合した二糖類であり、いずれも組成式は $C_{12}H_{22}O_{11}$ の構造を持つことより、分子量も元素分析も同じであることはわかって欲しい、実際、教科書ではマルトース、セロビオース、ラクトース、のグループと、スクロース、トレハロースのグループはフェーリング液等の還元性以外での判別の記載はなく、そのグループ内での各々の推定に関しては皆さんで考えて欲しい問題であった。考え方がリーズナブルなものには点数を加えた。