

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと

化学グランプリ 2022
二次選考 レポート冊子
2022 年 8 月 24 日（水）9:00～13:00（240 分）

解答上の注意事項

1. このレポート冊子は表紙を含めて 12 ページから構成されている。乱丁や不明瞭な印刷があれば、直ちに申し出ること。
2. 表紙を含む全てのページの上欄に参加番号と氏名を記入すること。未記入の場合は、採点対象外となるので注意すること。
3. このレポート冊子は片面印刷でホチキス留めされている。解答時および提出時も留め具は外さず、冊子体のまま提出すること。
4. 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。

主催 「夢・化学-21」委員会、日本化学会

共催 国立研究開発法人科学技術振興機構、高等学校文化連盟全国自然科学専門部、国立大学法人秋田大学

後援 文部科学省

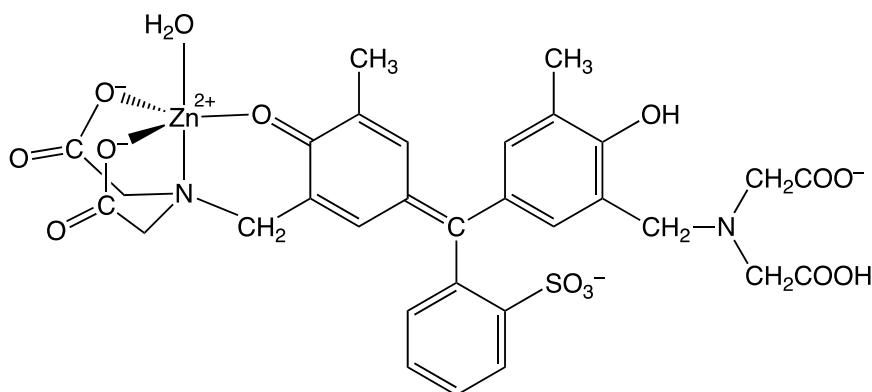
協賛 TDK 株式会社、株式会社大塚製薬工場、アルフレッサファインケミカル株式会社、秋田化学技術協会、DOWA メタルマイン株式会社、東北化学薬品株式会社、株式会社東北フジクラ

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

キレート滴定

問1 XO はどのような形で Zn^{2+} に配位するか、EDTA との構造の類似性から予想し、構造式などを用いて説明しなさい。

XO には $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ という部位があるので、これが EDTA と同じように 1 つの窒素原子と 2 つの酸素原子で Zn^{2+} イオンをはさむように結合すると考えられる。ただし、XO の 2 つの $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 部位は互いに離れているので、それらが一つの Zn^{2+} イオンに同時に結合することはできない。また、 Zn^{2+} イオンに結合している XO の構造は、図 5 の構造から H^+ が 1 つ解離したものである。以上から、 $\text{ZnH}_2\text{XO}^{2-}$ には次のような構造が推定される。

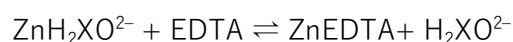


参考：Z. Rasouli et al. *Sci. Rep.* **2021**, 11, 6465.

問2 EDTA によるキレート滴定において XO を指示薬に用いる場合、色の変化以外にどのような化学的性質を満たす必要があるか説明しなさい。

(解答例 1) XO よりも EDTA の方が Zn^{2+} イオンと安定な錯体を形成すること（強く結合すること）と、XO に Zn^{2+} が結合した錯体と EDTA との反応が十分に速いことが必要である。

(解答例 2) 次の平衡が大きく右に傾いており、この反応が瞬時に進むことが必要である。

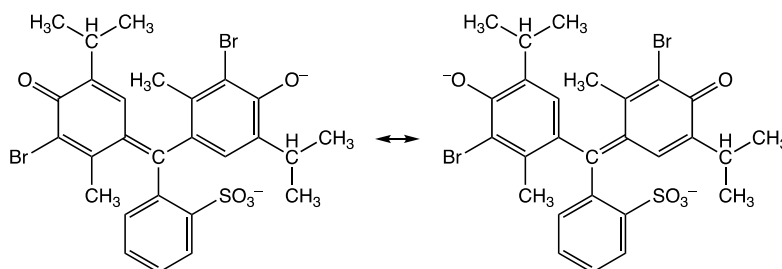


参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

問3 水素イオンの解離平衡によって色が変わる分子は、pH 指示薬として用いられる。ブロモチモールブルー（略称 BTB）は、 $\text{pH} < 6$ では図 6 のような構造をしているが、 $\text{pH} > 8$ では水素イオンが 1 つ解離して、電子状態が異なる構造になる。塩基性水溶液中（ $\text{pH} > 8$ ）の BTB（青色）の構造は、図 6（問題冊子参照）とどのように異なるのか説明しなさい。

塩基性では、フェノール性ヒドロキシ基から水素イオンが解離して、二価の陰イオンになる。このとき、下の共鳴構造によって共役系が広がるので、より長波長の可視光を吸収するようになって変色する。

参考：島田透，化学と教育，
2020，68，426.



実験 1

問4 実験操作(2)の A から F の溶液の色を転記し、XO 分子と H^+ および Zn^{2+} との間の平衡にもとづいて、色の違いとその理由を説明しなさい。

A	B	C	D	E	F
黄色	赤紫色	黄色	黄色	紫色	赤紫色

色の違いとその理由（色の名前の記述は採点に含めない）

A は $\text{pH} 4.5$ であるから、 $\text{H}_4\text{XO}_2^{2-}$ と $\text{H}_3\text{XO}_3^{-}$ とが共に存在するが、どちらも黄色なので溶液は黄色に見える。

B は $\text{pH} 4.5$ で Zn^{2+} が入っているので、(6) 式の平衡により $\text{ZnH}_2\text{XO}_2^{2-}$ が生成して赤紫色になる。



C は水素イオン濃度が 0.1 mol L^{-1} ($\text{pH} 1$) であるから、(5) 式の平衡は左に傾き $\text{H}_4\text{XO}_2^{2-}$ が高濃度になる。したがって黄色に見えるのは、 $\text{H}_4\text{XO}_2^{2-}$ か、それに水素イオンが結合したものである。

D には Zn^{2+} が入っているが、 $\text{H}_3\text{XO}_3^{-}$ の濃度が極めて低いため、(6) 式の平衡による $\text{ZnH}_2\text{XO}_2^{2-}$ の生成はほとんどない。したがって、 Zn^{2+} が結合していない XO の色（黄色）に見える。

E は水酸化物イオン濃度が 0.1 mol L^{-1} ($\text{pH} 13$) であり、(7) 式の平衡が右に傾いて紫色の $\text{H}_2\text{XO}_4^{4-}$ が生成している。

F では、 $\text{H}_2\text{XO}_4^{4-}$ と Zn^{2+} との反応によって XO と亜鉛との錯体が生成し、E とは異なる色になったと考えられる。

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

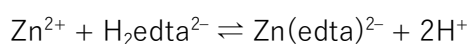
問5 D'とE'の溶液の色の違いは何によるものか、推定して答えなさい。 Zn^{2+} を含む溶液をEDTA標準液で滴定するとき、終点をどう判定すればよいのか、理由を付けて答えなさい。

黄色溶液のD'におけるXOは Zn^{2+} とまったく結合していないが、E'の溶液中には Zn^{2+} と結合したXOが低濃度で存在しているため色合いが異なる（E'はやや赤み（ピンク色）がある、あるいは色が暗い）。E'にはEDTAと結合できる Zn^{2+} がまだ残っているので、終点の手前である。E'の色になってからも滴下を続け、ちょうどD'と同じ色（黄色）になったところを終点にするとよい。



問6 この実験で用いたEDTA標準液は、EDTAの二ナトリウム塩（ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ ）を水に溶解して調製したものである。XOを指示薬とした滴定で酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加えないと、どのような問題が生じる可能性があるか、理由を付けて答えなさい。

溶液が酸性に片寄るとXO指示薬は Zn^{2+} と結合できない。また塩基性では、 Zn^{2+} が結合したときと結合していないときの色が似ており、滴定での終点判定が難しい。そのため、色の変化を判別しやすいpH 4.5付近で滴定するのが適切である。緩衝液を加えないと、EDTAの滴下によるpH変化によって、望ましくない色の変化が起こる可能性がある。実際に、 Zn^{2+} とEDTAとが反応すると、次の式にしたがって水素イオンが解離するため、溶液に緩衝作用がないと酸性に片寄り、終点よりも早く溶液は黄色に変わる。



実験2の記録欄

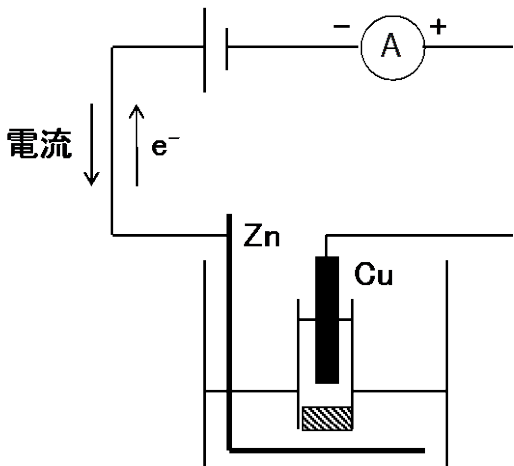
滴定の回数	1回目	2回目	3回目
EDTA標準液の滴下量 (mL)	(目安) 4.59 mL		
EDTA標準液の力価 (mg-Zn/mL)	(目安) 0.327 mg-Zn/mL		

EDTA標準液の力価の平均 (mg-Zn/mL)	試験は約 0.327 mg-Zn/mL にて実施	配布された亜鉛標準溶液の亜鉛濃度 (mg-Zn/mL)	試験は約 0.3 mg-Zn/mL にて実施
--------------------------	--------------------------	-----------------------------	------------------------

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

電気分解による亜鉛の溶出

問7 この実験の目的にあう電池，電流計，各電極の配線を図で示しなさい。そのとき，電池や電流計の向きが明確にわかるようにかくこと。また，電池の向きについて理由を説明しなさい。



図は左のような回路図でも、器具のイラストでもよい。電流計の極性も示すこと。

亜鉛を陽極、銅を陰極として電気分解を行うので、それぞれの電極を電池の正極、負極側に接続する。電子は回路内を亜鉛から銅に向かって移動し、電流はその逆向きに流れる。

問8 塩橋を使わずに，2つの電極を電解液のビーカーに直接入れると，どのようなことが起こるか。また，それが結果の解析にどう影響するか説明しなさい。

陽極（亜鉛ワイヤー）から溶出した Zn^{2+} が、陰極（銅箔）で還元されて亜鉛金属として析出する可能性がある。陽極で溶出した亜鉛は溶液中だけでなく銅箔上にも蓄積されるため、それぞれを定量しなければ総量が求められない。

陰極（銅箔）で水が還元されると水酸化物イオンが生成し、それが Zn^{2+} と反応して $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のような固体を生成する可能性がある。溶液中の Zn^{2+} を定量する前に、固体を溶解する操作が必要となる。

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

実験 3

問 9 電流の方向は想定通りになったか。また、ビーカーの電解液中に亜鉛が溶出したことを確認できたか。解答欄に答えなさい。

電流計で 4～7 mA の電流が観測されれば、回路の接続は正しい。電流計の表示が“-”になった場合は、電流計の接続方向が逆である。
電気分解後の溶液に緩衝液と XO を加え、XO と Zn^{2+} との錯体に特有な赤紫色の呈色を観察することにより、 Zn^{2+} の溶出を確認する。

問 10 操作(7)と(8)で読み取った電流値をレポート冊子に転記し、平均を求めなさい。120 s 間の通電において、この平均値で電流が一定だったとみなして、流れた電気量を求めなさい。

初めの電流値		120 s 後の電流値	
電流値の平均	4～7 mA	電気量	0.5～0.8 C

問 11 通電中および通電後に、2つの電極とその周りで観察されたことを書きなさい。また、それぞれの電極で起こった反応を化学反応式で書きなさい。

観察されたこと 銅電極の表面では、通電中に気体の発生が観察された。電解液は無色のままであった。 亜鉛電極とその周りでは通電中に特別な現象は観察されず、電解液は無色のままであった。しかし、通電後の亜鉛電極を見ると、電解液に浸していた部分の光沢がなくなっていた。	
亜鉛電極での反応	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
銅電極での反応	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

実験 4 の記録欄

1 回目	電流値を最初に記録した時刻を記入する。 ↓ 標準条件での測定値の目安を示す。										
時間 (s)		30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
電流 (mA)	4~7										
総電気量	1.2~2.1 C		EDTA 標準液滴下量		(総電気量/C) × 1.036 mL		溶出 Zn^{2+} の質量		(滴下量/mL) × 0.327 mg		

2 回目	実験条件 標準条件から、塩橋（大）に変更するか乾電池を 2 本直列にすると、10 mA 以上の電流が得られる。										
時間 (s)		30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
電流 (mA)											
時間つづき (s)											
電流つづき (mA)											
総電気量			EDTA 標準液滴下量				溶出 Zn^{2+} の質量				

3 回目	実験条件										
時間 (s)		30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
電流 (mA)											
時間つづき (s)											
電流つづき (mA)											
総電気量			EDTA 標準液滴下量				溶出 Zn^{2+} の質量				

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

問 1 2 2 回目と 3 回目の電気分解について、そのように条件設定を行った理由を説明しなさい。

1 回目の実験条件（標準的な条件）で流れる電気量は 1.2～2.1 C であるから、5 C 以上の電気量を流すには、測定時間を延ばすか、電流を大きくする必要がある。

電流を大きくする方法としては、電圧を上げて電気分解を速くする（乾電池 2 本の直列接続）か、塩橋の断面積を大きくして塩橋を挟んだイオンの移動を速くする、などの方法が考えられる。

問 1 3, 問 1 4 の解答欄は、この後のページにある。

問 1 5 実験結果から、ファラデーの電気分解の法則が成立しているかどうかを検討しなさい。また、(2)式と(4)式を用いて、問 1 4 のグラフの傾きがどのような量を表しているかを示し、亜鉛のモル質量の実験値を算出しなさい。

ファラデーの電気分解の法則によると、電気分解で変化する物質の物質量は、通じた電気量に比例する。問 1 4 のグラフにおいて、3 回の実験で求めた 3 点が、原点を通る 1 本の直線上にあれば、この法則にしたがっていると見なすことができる。

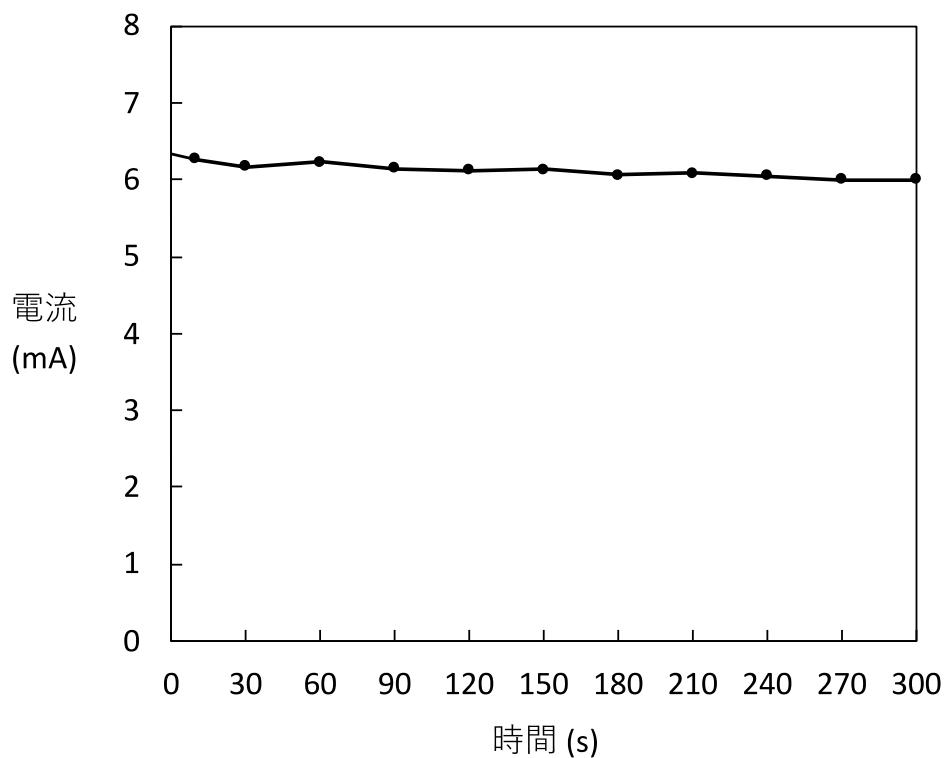
なお、(2)式と(4)式より、

$$m = \frac{Q}{zF} \times M = \frac{M}{zF} \times Q$$

であるから、このグラフの傾きは M/zF を表しており、 $z = 2$, $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いると亜鉛のモル質量 $M (\text{g/mol})$ が算出できる。

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

問 1 3 1 回目に行った電気分解について，電流の時間変化のグラフを作成しなさい。



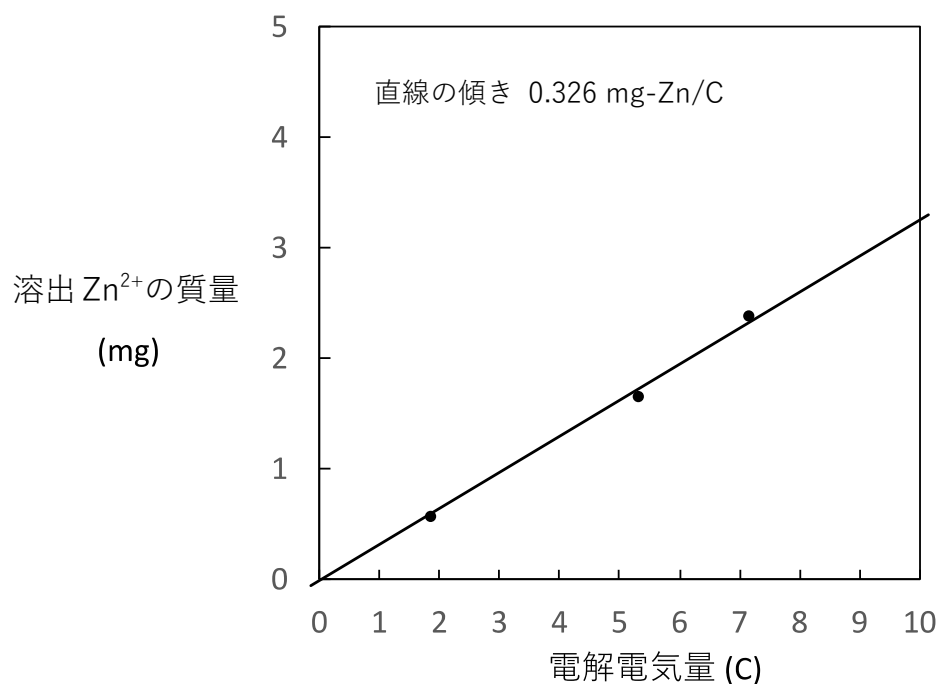
評価の項目

- ・横軸に時間、縦軸に電流をとっているか？それぞれの軸が表す物理量とその単位を記載している。
- ・横軸・縦軸が書かれている。それぞれの軸に目盛と数値（“0”は各軸に添える）が示されている。
- ・表示範囲が適切である。
- ・測定した点をすべてプロットしている。
- ・点と点の間を線で結んでいる。

グラフの形は問題冊子の図 1 2 を参考にするが、概念や理論を説明するためのグラフ（図 1 2）とは、記載すべき事柄に違いがあることに注意する。

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

問 1 4 3 回の実験で得られた電解電気量 (C) と溶出 Zn^{2+} の質量 (mg) との関係を図に表しなさい。



評価の項目

- ・横軸に電解電気量、縦軸に溶出 Zn^{2+} の質量をとっている。それぞれの軸が表す物理量とその単位を記載している。
- ・横軸・縦軸が書かれている。それぞれの軸に目盛と数値が示されている。
- ・表示範囲が適切である。
- ・測定した点をすべてプロットしている。
- ・プロットした点を近似する直線を、原点を通るように描いている。

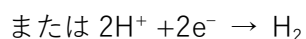
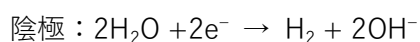
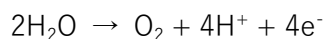
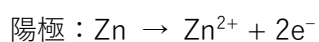
上記のグラフは実験例であり、直線の傾きは 0.326 mg/C である。これより求められる亜鉛のモル質量は 62.9 g/mol となる。

参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

水溶液からの亜鉛の電解析出

問 16 Zn^{2+} イオンを含む水溶液を亜鉛陽極と銅陰極で電気分解するとき、(10)式の反応の他に、陽極と陰極のそれぞれで起こる可能性のある反応を挙げなさい。

陽極では、実験 3，4 と同じように亜鉛の溶出が起こる。また、陽極と陰極では水の電気分解が起こる可能性がある。



そのうち陰極での反応は、亜鉛の析出と競合する。

実験 5 の記録欄

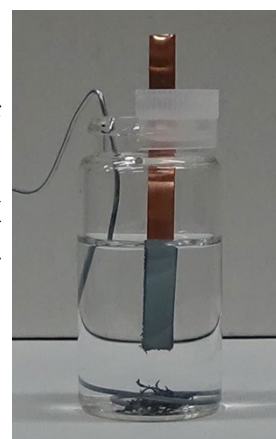
電流値を最初に記録した時刻を記入する。

↓

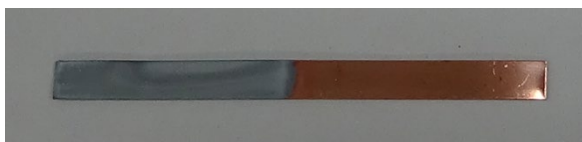
時間 (s)		30	60	90	120	150	180
電流 (mA)	50~90						

問 17 実験 5 の電気分解で流れた総電気量を計算しなさい。また、電気分解中に電解セル内で観察されたこと、および銅電極の質量の増加量を報告しなさい。

総電気量		9~16 C (目安)	観察されたこと 銅板の表面が灰色になり、亜鉛の析出が見られた。〇〇s 過ぎからは、針状の亜鉛の結晶が成長し始めた。
銅電極の質量	電気分解前		
	電気分解後		
	質量の増加量	$< 3\sim 6 \text{ mg (目安)}$ $(\text{総電気量}/\text{C}) \times 0.3388 \text{ mg}$	



亜鉛が析出した銅電極



参加番号	氏名	* この枠内には記入しないこと
------	----	-----------------

問 18 銅電極の質量増加がすべて亜鉛の析出によるものとして、 Zn^{2+} イオンの還元に使われた電気量を求めなさい。なお、亜鉛のモル質量は実験 4 で求めたものを使いなさい。

$$\begin{aligned}
 & \text{Zn}^{2+} \text{ イオンの還元に使われた電気量} \\
 &= \frac{(\text{銅電極の質量増加}) \times 2 \times (\text{ファラデー定数})}{(\text{亜鉛のモル質量})} \\
 &= (\text{銅電極の質量増加}/\text{mg}) \times 2.951 \text{ C} \quad (\text{亜鉛のモル質量を } 65.38\text{g/mol} \text{ としたとき})
 \end{aligned}$$

問 19 (11)式で表される、亜鉛の析出における電子の利用効率を計算しなさい。利用効率が 1 にならなかった理由として考えられることを説明しなさい。

$$\text{電子の利用効率} = (\text{Zn}^{2+} \text{の還元に使われた電子数}) / (\text{電極を通った全電子数}) \quad (11)$$

$$\text{電子の利用効率} = \frac{(\text{Zn}^{2+} \text{の還元に使われた電子数})}{(\text{電極を通った全電子数})} = \frac{(\text{問 18 の解答})}{(\text{問 17 の総電気量})}$$

利用効率が 1 より小さくなる理由は、一部の電子が水素の生成（水の還元）に利用されたため、針状に析出した亜鉛が銅電極からはがれ落ちて亜鉛の秤量値が小さくなったため、などが挙げられる。それ以外には、実験 4 において求めた亜鉛のモル質量の実験値が、小さ過ぎたことが考えられる。

利用効率が 1 より大きくなる理由は、亜鉛が析出した銅板を秤量する前の乾燥が不十分であったことや、実験 4 において求めた亜鉛のモル質量の実験値が大き過ぎたことが考えられる。