

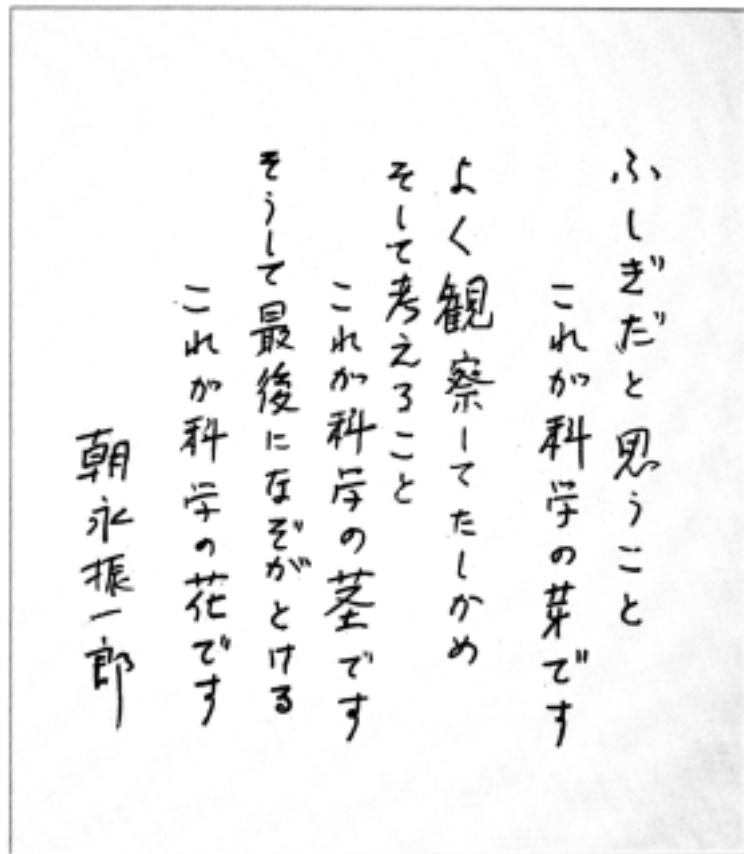
全国高校化学グランプリ 2007

二次選考問題 解答例と解説

主 催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会



ノーベル物理学賞受賞者 朝永振一郎先生のことは(京都市青少年科学センターのために書かれた色紙から)

科学者の心

朝永先生は、ノーベル賞を受賞したどの人達も感じている大事なことを述べておられます。ノーベル賞は雲の上の話みたいですが、科学者、技術者を目指そうとしている皆さんだって、決して無理なことではありません。

目を凝らして観察してごらん。どうしてこうなるのだろう、不思議だなと思うことが出てくることでしょう。そこから科学が始まるのです。そこから何かを発見し、素晴らしい展開が開けるのです。

感動は、その人が体験して初めて生まれるものです。ただ手を動かしているだけで発見はありません。

創造とセレンディピティー

偶然の発見

もう既に 15 年位前になるが、セレンディピティーについてシリーズで紹介したことがある。セレンディピティーという言葉はセレンディップ（セイロン）の 3 人の王子のおとぎ話に由来しており、王様が王子達に旅をさせ、その旅程中に偶然に、いろいろなものを発見していくことから、思わぬものを偶然に発見する能力や幸運を招き寄せる力を表現するための造語になっている。

始めてこの言葉を知ったのは 20 年以上前になるが、糸川先生の技術の啓蒙書だった。当時は、まだこの言葉はほとんど日本では使われていなかった。自分自身も研究の過程で多くの偶然に遭遇し、それを元にしてその後大きな技術の展開につながっているのだから、いずれ機会があればこの言葉を紹介したいと思っていた。それが実現したのは 15 年前の学会誌の巻頭言の依頼が来たときであった。

最近では野依先生、白川先生、小柴先生、田中さんの一連のノーベル賞受賞者の研究が偶然による発見から展開されていると紹介されるようになってきてから、セレンディピティーという言葉は有名になった。

すなわち、野依先生の不斉触媒合成の発見、白川先生の導電性ポリマーの発見、小柴先生のニュートリノの発見、田中氏によるたんぱく分子の質量分析手法の発見、これらのノーベル賞に輝く研究は、実験研究の過程でのセレンディピティーがきっかけになっている。

このように、発見には偶然がつき物だが、果たして偶然だけで新しい発見は可能だろうか。これまで私自身、この 40 年間にいくつかの発見をしてきたが、予想外の実験結果が新しい発見につながっている。偶然との出会いは旺盛な好奇心や深い洞察力がないと、また目の前に発見のきっかけとなる現象が起こっても、それを受けとめる心の準備が出来ていないと見えてこない。

（関東学院大学 本間英夫先生が横浜国大で講演された時の講演要旨の一部を抜粋。本間先生は日本を代表する表面技術研究の権威）

二次試験の解説・解答例

この二次試験では求めた数値が期待していた値（理論値）から外れて出ることがあります。わずかな実験条件が結果に影響したり、実験技術のうまさ、へたさでデータに違いが出ることだってあります。実験経験の少ない皆さんに技術のうまさを求めることはできません。しかし、科学を目指す上で一番大切なことをこの実験から学んでほしいのです。一次試験と違って、実験結果をどのように考えていくかを問うた課題が多くありますから、解答例にぴったりの答えがなくても正解になることだってあります。考え方が間違っていたら減点の対象になります。

この実験から、ダニエル電池というありふれた電池でも考えるとこんなにいろいろなことが起こるものだという事を感じ取ってもらいたいと思います。ダニエル電池は一つの例であり、これから皆さんがいろいろなことに触れたとき、素晴らしい目で観察し、感じる目を養ってほしいと思います。

皆さんは次世代の素晴らしい科学者になるべき第一歩を踏み出したのです。

結果の整理と課題

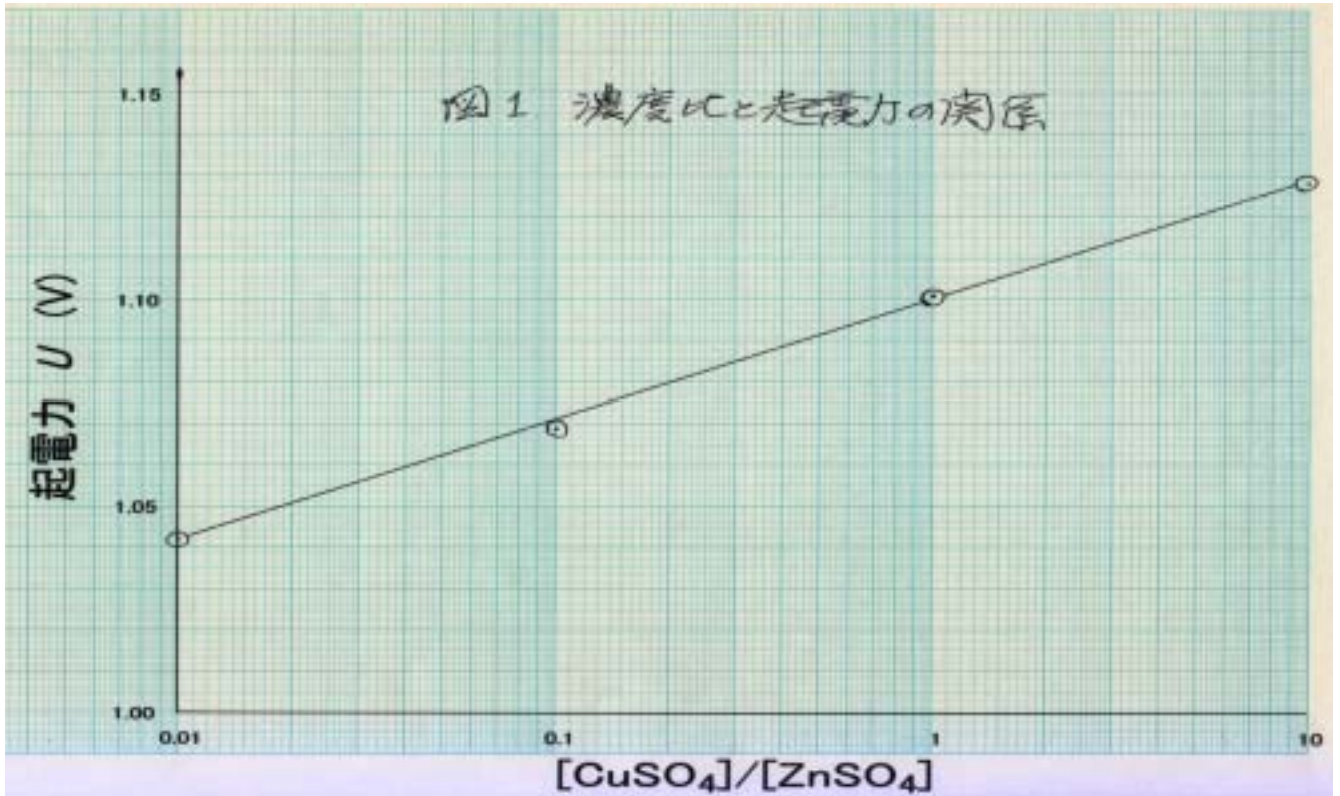
実験 1、2、3 で得られた起電力の測定値、観察結果を表 2 に記入しなさい。

表 2 起電力の測定結果
起電力の単位は V で表しなさい

実験 1-1	0.001 M CuSO ₄	0.01 M CuSO ₄	0.1 M CuSO ₄
0.1 M ZnSO ₄	1.042 V	1.069 V	1.101 V
実験 1-2	0.01 M ZnSO ₄	0.1 M ZnSO ₄	/
0.1 M CuSO ₄	1.128 V	1.101 V	/
実験 2	NH ₃ 水を添加する前のダニエル電池の起電力：1.100 V		
実験 2-1	NH ₃ 水 1 mL 添加	NH ₃ 水 2 mL 添加	NH ₃ 水 3 mL 添加
正極室溶液の変化	はじめ白く濁りが出たが、すぐに青く透明になった	青さが濃くなった。透明。	青さは 2mL と同じ
起電力	0.965 V	0.905 V	0.878 V
実験 2-2	NH ₃ 水 1 mL 添加	NH ₃ 水 2 mL 添加	NH ₃ 水 3 mL 添加
負極室溶液の変化	白く濁った。	白濁はほとんど消えた。無色	完全に透明になった。無色
起電力	1.015 V	1.065 V	1.094 V
実験 3	0.001 M CuSO ₄	0.01 M CuSO ₄	0.1 M CuSO ₄
0.1 M ZnSO ₄	1.117 V	1.107 V	1.100 V

課題

実験 1-1、1-2 の結果について濃度比、 $[\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4]$ を横軸に、起電力 $U(\text{V})$ を縦軸に片対数方眼紙にプロットしたグラフを図 1 として提出しなさい。



の結果をまとめ、起電力 $U(\text{V})$ と $[\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4]$ の対数との関係を式に表しなさい。

解答例

図から傾きとして約 0.029 V が得られた。また $[\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4]$ が 1 のとき 1.101 V となったので

$$U = 1.101 + 0.029 \log [\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4] \quad (\text{解 1})$$

と表わされる。

対数の前の定数は理論的には $(2.303RT/nF)$ で表わされる。 R は気体定数、 F は電子 1 mol あたりの電荷でファラデー定数といわれる。 n は反応に関与する電子数でこれらの値を代入すると傾きは 0.030 V となる。

図 1 と(解 1)式が検量線になって後のデータが処理される。傾きが小さく出ること

があるが、Cu、Zn 表面の酸化物などの影響が表れる場合がある。

の関係から(1)式の反応が平衡状態にあるとき、濃度比、 $[\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4]$ ($= K$)の対数、 $\log K$ がいくらになるか、有効数字 2 桁で答えなさい。

解答例

平衡状態では $U = 0 \text{ V}$ であるので、(解 1)式 から

$$0 = 1.101 + 0.029 \log K$$

$$\log K = -38$$

となる。

なお、ダニエル電池の反応で得られるギブズエネルギー変化から計算される平衡定数は約 10^{37} となる。

教科書にはダニエル電池の起電力が約 1.1 V と記述されているが、この起電力は(1)式のギブズエネルギー変化 ΔG で表したら何 kJ になるか計算しなさい。電子 1 個の電荷は $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ (クーロン)、アボガドロ数を $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ として 1 mol の Cu^{2+} イオンが反応するときのギブズエネルギー変化 ΔG を計算しなさい。なお、数値は(+)で算出されるが、系が外部にエネルギーを放出するので、(-)の符号をつけて答えなさい。

解答例

Cu^{2+} が反応するとき 2 個の電子のやりときがあるので

$$\text{ギブズエネルギー変化} = (1.1 \text{ V}) \times (1.6 \times 10^{-19} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ C}) \times 2 = 211 \text{ kJ}$$

$$\text{解答 } \Delta G = -210 \text{ kJ}$$

実験 2-1、2-2 で Cu^{2+} 、 Zn^{2+} はどのような化学反応を起こしていると考えられるか考察しなさい。

解答例

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} とともに NH_3 とアンミン錯体を作る。 NH_3 が少ない場合はアンモニアの塩基性のためにどちらのイオンも水酸化物を作り、沈殿を作るため、溶液が濁りを生ずるが、 NH_3 が多くなるにつれてアンミン錯体を作って溶解する。過剰な NH_3 の存在下では 4 配位の錯体を作る。





なお、(解 2)、(解 3)式の錯体生成定数($K = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]_4$)の対数 $\log K$ はそれぞれ 13.3、9.46 と報告されている。

実験 2-1 で得られた起電力を図 1 に照らし合わせ、過剰のアンモニア水(3 mL)を加えたとき、 Cu^{2+} の濃度がどの程度まで変化したか、 $[\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4]$ の濃度比で答えなさい。

解答例

$$U = 1.101 + 0.029 \log [\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4] \quad (\text{解 1})$$

を使い、アンモニア水を 3 mL 加えたときの電位、0.878 V を入れて計算すると

$$\log [\text{CuSO}_4]/[\text{ZnSO}_4] = -7.4$$

はじめの濃度比からすると $1/10^7$ まで低下することがわかる。

実験 2-1、2-2 で得た起電力の変化を考え、アンモニア水の添加が Cu^{2+} および Zn^{2+} の見かけの濃度変化に及ぼす影響について、その程度も含めて考察しなさい。

解答例

正極室にアンモニア水を加えたことで Cu^{2+} の見かけの濃度が 10^{-7} まで低下したが、負極室にアンモニア水を加えることで電位がほぼ同じ値に戻ったことから Zn^{2+} の見かけの濃度も同程度にまで低下したものと考えられる。

実験 1 と実験 3 の結果を比較して考察しなさい。

解答例

実験 1 ではどの濃度の溶液にも 0.5M の Na_2SO_4 が加えられていたので、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} イオンはほぼ同じ濃度のイオン雰囲気の中に存在している。そのため、それぞれのイオンの働き(活量)は濃度に比例すると考えられる。それに比べて、単に水で希釈するとイオンは周りのイオンによる制限を受けなくなるので、 Cu^{2+} イオンの濃度を下げても、イオン 1 個あたりの働きは濃度とともにかえって大きくなり、電池の起電力が大きく変化しなかったものと考えられる。

実験 4 の手順を書き、 Cu^{2+} と Zn^{2+} の濃度を求めなさい。

解答例・解説

Cu^{2+} と Zn^{2+} の混合溶液からそれぞれのイオンを分離することは容易でないが Zn^{2+} を正極室に入れても Cu^{2+} による電位に影響は出ないと予想される。一方、 Cu^{2+} イオンを負極室に入れると Cu^{2+} イオンは電極の Zn と反応して Zn 表面が Cu で置き換わり、電位が全く変わってしまう。

従って、 Cu^{2+} イオン濃度を調べる時は混合溶液を正極室に入れ、そのダニエル電池の起電力から Cu^{2+} イオンの濃度を調べることが可能であろう。一方、この混合溶液に Zn 粉末を混ぜ、 Cu^{2+} イオンと反応させ、 Cu^{2+} を無くしてしまうことが有効である。このとき Cu^{2+} イオンは Cu に変わり、その濃度は Zn^{2+} イオンの濃度になる。そのため、課題の試料を Zn 粉末と反応させた後、過剰の Zn 粉末をろ過し、このろ液を負極室に入れて、ダニエル電池の起電力を調べれば、両イオンの濃度の和を調べることができる。

まず、未知濃度試料を正極室に、 $0.1 \text{ M ZnSO}_4/0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ を負極室に入れて、ダニエル電池の起電力を測定すると 1.089 V が得られた。これから、 Cu^{2+} 濃度は 0.041 M と推定された。

Zn を試料に加え、 Cu^{2+} イオンを全部 Zn^{2+} に置き換えて起電力を調べると、 1.095 V になり、濃度比が 0.67 、すなわち Zn^{2+} の濃度が 0.15 M 、 Cu^{2+} 由来の Zn^{2+} 濃度 0.041 M を差し引くと未知濃度の溶液中の Zn^{2+} が 0.10 M になった。

起電力と濃度の関係を利用したもので一番よく使われているのは pH メータである。H⁺濃度が 10^{14} も違うものを電極一つで量りってしまうとは驚きである。