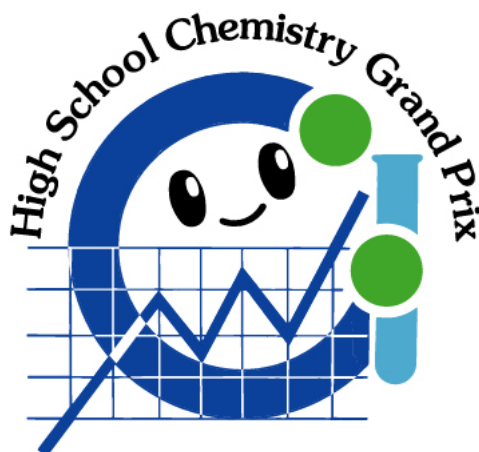


# 全国高校化学グランプリ 2010

## 一次選考問題 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

# 1

<< 解答例 >>

問1    ア：還元            イ：酸化            ウ：陰極            エ：陽極

問2    オ：                    カ：

問3    キ： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

問4    ク：高く            ケ：1.23            コ：237

問5    サ：低く

問6    シ： $\text{H}_2\text{O}$             ス： $\text{Al}(\text{OH})_3$         セ： $\text{O}_2$

問7    右側の Cu 板の質量が 1.18 g だけ増加する

問8

問9    81.9 g

問10   1.13 V

問11   (I)                    (II)                    (III)

問12   ソ：0.807

問13   タ：Cd

問14   放電前：0.829 V            放電後：0.769 V

## << 解説 >>

携帯電話や電子レンジを思い浮かべればわかるように、現代に生きる我々にとって、電気のない生活など考えられない。本問の導入部分は「電気化学」の黎明期の話から始まるが、紙幅の関係から不十分な記述しかできなかった。そこで解説においては「電気化学」の歴史的背景に関して補足しておくことにしよう。

「電気」自体は、古代より知られていたものの、単なる不可思議な現象としてのみ記録が残っている程度である。通常電気学の始祖としては、古代ギリシャのタレス(Thales, ギリシャ語 Θαλής, 前 580 年頃盛年)を挙げることができる。タレスは、紀元前 600 年頃、コハクを摩擦した時に軽い物体を引きつける様子を観察したことで知られている。ちなみに英語で「電気」を意味する electricity の語源は、コハクを意味するギリシャ語エレクトロンに由来している。最もこの頃はコハクに宿る靈魂が物体を引きつけると考えられていた。このような際に発生していたのは、「静電気」であり、電圧こそ高いが放電によって一瞬にして消えてしまうため、もの珍しい現象として記録されたものの、ゆっくり時間をかけて研究する対象としてはまだ向いていなかったのである。

18 世紀中葉になると蓄電器が発明される。それは、ガラス瓶の内側と外側に金属箔をはりつけたもので、「ライデン瓶」と呼ばれた。この名称は、発明者がオランダのライデン大学の教授であったことにちなんでいる。ライデン瓶の発明により電気理論形成の要求が高まり、フランクリン(B. Franklin, 1706–1790)は、デュ・フェ(C. F. du Fay, 1698–1739)の「ガラス電気」と「樹脂電気」を「正電気」と「負電気」に置き換えると共に、ライデン瓶を用いて広範囲にわたって研究を行い、「電気流体説」を提案した。この説では正と負の帯電は、帯電した物体中での電気流体の過剰または不足によるものとされた。このような説明においては「電気の一流体説」が採用されていた。また、彼は稲妻が大きな放電であると考え、「鋭い先端を持つ物体は、持っている電荷を失いやすい」ことをもとにして、避雷針の原理を思いついた。雷が電気であることを示した「凧の実験」も、「避雷針の実験」も、フランクリンが行った時には幸運にも無事成功した。しかし、嵐の最中に絶縁した避雷針に近づいて命を落とした者もいた。いずれにしても著名な凧の実験と共に、アメリカ新大陸における研究成果は、ヨーロッパに伝えられ、多くの研究者を刺激した。この時期までの研究は静電気について行われていた。

動電気は、生理学者のガルバーニ(L. Galvani, 1737–1798)と物理学者のボルタ(A. Volta, 1745–1827)という二人のイタリア人研究者による研究成果として 18 世紀末に発見された。ガルバーニは、解剖したばかりの蛙の足に金属片を通して接地しておく、と電気放電が近くでおこるたびに痙攣を起こすことに気が付いた。これらの実験で、痙攣は異なった金属を結んでつくった回路と神経や筋肉の接触によることが明らかになった。ガルバーニは、その現象が動物体内に電気のあることの証明だと結論し、動物体をライデン瓶に似た電気の貯蔵器であると考えた(動物電気またはガルバーニ電気)。彼の考えは多くの関心呼び、広く認められたが、ボルタはそれに反対し、「動物電気」ではなく、「金属電気」であると主張し、「動物電気」を金属の接触により説明した。ことここに至り、最早ガルバーニが主張するような放電現象に、動物体は必要なくなった。すなわち動物体は 2 種の金属を浸すための液体を入れる容器でしかなかったのである。

もっとも現在では燃料電池等を思い浮かべればわかるように必ずしも異なる 2 種の金属を必要としている訳ではないし、動物の刺激伝達の手段として神経細胞があたかも「動物電気」とも呼

ばれ得る機能を保持していることは、まさに「科学史の妙」とも言うべき事柄である。

いずれにしてもボルタの電堆 (Volta's pile) の発明は、当時の学界における大事件であり、これに影響を受けたデービー (H. Davy, 1778–1829) は、ただちに電気の研究を始めた。単に2種の金属の接触で電気が発生するのではなく、そこには化学反応があるとして、「電気化学」という新分野を予見した。彼は、300枚の銅板と亜鉛板からなる電池を使い、1807年10月には電気分解によってカリウムを単離した。以降、同様の方法で、ナトリウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムといった新元素を発見した。

製本屋の見習いからデービーの実験助手になったファラデー (M. Faraday, 1791–1867) は、「化学」の世界においては「電気分解」や「ファラデーの法則」等の功績があるが、一方「物理」の世界においては、「電磁誘導」を発見し、「電磁気学」の祖としての側面を持っている。結局、電気の研究は、化学反応に基づく部分は、「近代化学」と合流しながら「電気化学」となり、それ以外の物理的分野は、「電磁気学」として、それぞれ19世紀を通じて1つの学問分野として成立していったのである。

以上「電気化学」の歴史的背景を概観してきた。化学グランプリの受験者は、未来の科学者を目指す方も多いと思うが、現在では多くの人々に科学リテラシーが求められる一方で、科学者にも社会リテラシーが求められる場面が多い。化学グランプリの受験者は、単に先人の理論的部分の現代的解釈のみに関心を集中させるだけでなく、その理論を生んだ先人の営為や苦心のさまにも思いを巡らすことのできる教養のあるバランスのとれた科学者になるように希望するものである。

#### 参考文献

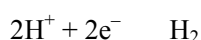
河野俊哉「ボルタまでの電気および電気実験の歴史」『化学と教育』第57巻第11号(2009年)、502–505頁。

#### 問1～問4

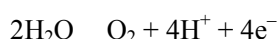
電気化学はイオンや電子が関与する化学現象を取り扱う学問分野である。外部電源を用いて電気化学反応を起こす電解では、電位が高い方の電極(プラス側)で酸化反応が起き、この電極を陽極と呼ぶ。また、電解の際の電位が低い方の電極(マイナス側)で還元反応が起き、この電極を陰極と呼ぶ。ちなみに、自発的に電気化学反応が進行する電池では、電位が高い方の電極(プラス側)を正極と呼び、正極では還元反応が起きる。また、電池の電位が低い方の電極(マイナス側)を負極と呼び、負極では酸化反応が起きる。電解の場合と電池の場合で、プラス側とマイナス側の電極の呼称が異なり、混乱してしまいそうになる。みなさんが大学で学習する電気化学では、電解と電池のいずれの場合にも、電極の電位には関係なく、酸化反応が起きる電極をアノード(anode)、還元反応が起きる電極をカソード(cathode)と呼ぶことが多い。

水の電気分解において、水素が発生する反応が平衡にあるとき、電極の電位を低くすると電極内部の電子のエネルギーが増大し、式(1)の左辺のエネルギーが増大することになるので、平衡は右に移動し、水素発生反応が促進される。電位を高くすると電極内部の電子のエネルギーが減少

し、式 の左辺のエネルギーが減少することになるので、平衡は左に移動する。



硫酸水溶液中において水が酸化され、酸素が発生する反応の化学平衡は次式のように表される。



式 の反応の標準電極電位は+1.23 V vs. SHE であるので、水の電気分解に必要な最小の電圧は水素電極の平衡電位と酸素電極の平衡電位の差から、1.23 V である。また、酸素発生反応を促進するためには、右辺のエネルギーを低くして平衡を右に移動させればよい。右辺のエネルギーを低くするためには、電子のエネルギーを低くすればよいので、電位を高くすればよい。

水(H<sub>2</sub>O)の一分子を電気分解するのに 2 電子が必要であるので、水 1 モルを電気分解するのに  $2 \times 9.65 \times 10^4$  [C]の電気量が必要である。水の電気分解に必要な最小の電圧(電位差)が 1.23 [V]であるから、水 1 モルを電気分解するのに必要な最小の電気エネルギーは以下のとおりである。

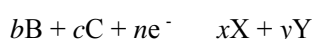
$$2 \times 9.65 \times 10^4 \text{ [C]} \times 1.23 \text{ [V]} = 237 \text{ kJ}$$

問題文中でも述べたが、物質のもつエネルギーはその物質の体積あたりの量(濃度、分圧など)が多くなるほど高くなる。物質のもつエネルギーはギブズエネルギーによって表すことができる。ある物質 1 mol あたりのギブズエネルギーを「化学ポテンシャル」と呼び、 $\mu$  [J mol<sup>-1</sup>]で表す。化学ポテンシャルは温度や体積あたりの量(気体であればその分圧、溶液であれば溶液中のその物質の濃度)によって変化し、次式のように表される。

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

ここで、 $\mu^\circ$ は標準状態におけるその物質の化学ポテンシャルである。 $R$ は気体定数であり、 $T$ は絶対温度である。また、 $a$ は物質の体積あたりの量を表す。気体の場合には、 $a$ はその気体の分圧を基準圧力 1 atm (1 atm =  $1.013 \times 10^5$  Pa)で割った量である。溶液の場合には、 $a$ は物質の濃度を基準濃度 1 mol L<sup>-1</sup>で割った量である。式 からわかるように、気体の場合には 1 atm、溶液の場合には濃度が 1 mol L<sup>-1</sup>のときを標準状態としている。水溶液の場合には、水(H<sub>2</sub>O)の濃度は溶質の濃度によらずほぼ一定とみなせるので、水の化学ポテンシャルは溶質の濃度によらず一定としてよい。また、物質が固体の場合には、固体中の物質の濃度は常に一定とみなせるので、固体の場合には  $\mu = \mu^\circ$  である。

ところで、電子 1 mol の電荷量は  $-F$  [C] ( $F$  はファラデー定数:  $F = 9.65 \times 10^4$  C mol<sup>-1</sup>) であるので、電極の電位が  $E$  [V] vs. SHE であるとき、電極内部の電子 1 mol のエネルギーは  $-FE$  で表される。いま、ある電極で物質 B, C, X, Y が下記の反応により平衡状態にあるとする。



物質 B, C, X, Y の標準状態における化学ポテンシャルを  $\mu^\circ_{\text{B}}, \mu^\circ_{\text{C}}, \mu^\circ_{\text{X}}, \mu^\circ_{\text{Y}}$  とし、濃度や圧力を  $a_{\text{B}}, a_{\text{C}}, a_{\text{X}}, a_{\text{Y}}$  と表すとする。平衡状態にあるとき式 の左辺と右辺のギブズエネルギーが等しくなるので、下記の等式が成り立つ。

$$b(\mu^\circ_{\text{B}} + RT \ln a_{\text{B}}) + c(\mu^\circ_{\text{C}} + RT \ln a_{\text{C}}) - nFE = x(\mu^\circ_{\text{X}} + RT \ln a_{\text{X}}) + y(\mu^\circ_{\text{Y}} + RT \ln a_{\text{Y}})$$

これを整理すると、次式のように表される。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{X}}^x \times a_{\text{Y}}^y}{a_{\text{B}}^b \times a_{\text{C}}^c} \right) = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} \left( \frac{a_{\text{X}}^x \times a_{\text{Y}}^y}{a_{\text{B}}^b \times a_{\text{C}}^c} \right)$$

ここで、 $E^\circ$ は標準電極電位であり、次式のように表される。 $\mu^\circ$ は標準状態における各物質の化学ポテンシャルであるから、電極で起きる反応が決まれば、 $E^\circ$ は定数となる。

$$E^\circ = \frac{(b\mu_B^\circ + c\mu_C^\circ) - (x\mu_X^\circ + y\mu_Y^\circ)}{nF}$$

式がネルンストの式の一般的な表記である。ネルンストの式は電極で反応する物質が固体、気体、液体、イオンでも成立する一般式である。問題文中では、金属と金属イオンの平衡電位を表す最も簡単なネルンストの式だけを記載したが、上記と同様の手順で導けることがすぐわかるであろう。

電極内部の電子が関与する可逆反応では、電気エネルギーと化学エネルギーを相互に変換できることがネルンストの式の導出からも理解できるであろう。電気分解では電気エネルギーを使って化学反応を起こすことができるし、電池や燃料電池であれば、化学反応によって電気エネルギーを取り出していることになる。

ちなみに、水素電極反応の平衡電位は溶液の pH によって変化することがネルンストの式からもわかるだろう。溶液中の水素イオン濃度を  $[H^+]$  mol L<sup>-1</sup> とし、この電極の近傍の水素の分圧を  $P_{H_2}$  とする。水素電極反応の標準電極電位は 0 V vs. SHE であるから、式の水素電極反応の平衡電位は、ネルンストの式から、

$$E = 0 - \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} \left( \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \right)$$

水素の分圧が  $P_{H_2} = 1$  atm のとき、

$$E = 0 + \frac{2.303RT}{F} \log_{10} [H^+]$$

ここで、 $\text{pH} = -\log_{10} [H^+]$  であり、温度が 25 °C ( $T = 298$  K) のとき  $2.303RT/F = 0.0591$  [V] であるから、水素電極反応の平衡電位は pH の関数となり、次式のように表される。

$$E = 0 - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{V vs. SHE})$$

次に、酸素電極反応の場合はどうか？酸素発生が起きる電極の近傍の酸素の分圧を  $P_{O_2}$  とする。酸素電極反応の標準電極電位は +1.23 V vs. SHE であるから、式の酸素電極反応の平衡電位は、ネルンストの式から、

$$E = +1.23 - \frac{2.303RT}{4F} \log_{10} \left( \frac{1}{P_{O_2} \times [H^+]^4} \right)$$

酸素の分圧が  $P_{O_2} = 1$  atm であり温度が 25 °C のとき、酸素電極反応の平衡電位も pH の関数となり、次式のように表される。

$$E = +1.23 - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{V vs. SHE})$$

以上からわかるように、水素電極反応と酸素電極反応の平衡電位はともに pH に依存して変化するわけであるが、pH が変化しても水素電極反応と酸素電極反応の平衡電位の差は 1.23 V となる。

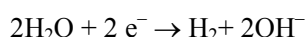
お気づきだと思うが、式では、水(H<sub>2</sub>O)の濃度を考慮していない。水溶液の場合には、溶媒である水の濃度は 55.5 mol L<sup>-1</sup> で溶質の濃度によらずほぼ一定であるとみなせる。水溶液の場合、

水は特別扱いされており、水の濃度が  $55.5 \text{ mol L}^{-1}$  のときが水の標準状態としている。よって、水溶液の場合は、ネルンストの式で水の濃度を考慮しなくてもよい。

平衡状態では、正反応（右向きの反応）と逆反応（左向きの反応）の速度が等しい。電気化学では、反応が進行すると電流が流れるわけであるが、平衡状態では電流が  $0 \text{ A}$  ということになる。水の電気分解に必要な最小の電圧は水素電極の平衡電位と酸素電極の平衡電位の差から、 $1.23 \text{ V}$  であるが、これは電流が  $0 \text{ A}$  のときの値であり、実際に電気分解を進行させるためには、電解質溶液中をイオンが移動する抵抗や電極での反応が起きるための抵抗（活性化エネルギー）が存在するため、 $1.23 \text{ V}$  よりも大きな電圧を必要とする。

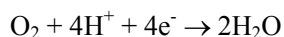
#### 問5～問6

問題文中に示した表1では、金属と金属イオンの平衡の標準電極電位  $E^\circ$  は酸化されやすい（イオン化傾向が大きい）金属ほど低い値になっていることがわかる。表1からわかるように、硫酸水溶液のように水素イオンが大量に存在している溶液に  $\text{Al}$  を入れれば  $\text{Al}$  は酸化されて、水素イオンが還元され、水素が発生する。また、純粋な加熱された水中に  $\text{Al}$  を入れれば、 $\text{Al}$  が酸化されるが、水中の水素イオンの濃度が極めて低いため、水素イオンが還元される反応はほとんど起きない。その代わりに水  $\text{H}_2\text{O}$  が次式のように還元される。



水が還元される際に、 $\text{OH}^-$  が生成するので、 $\text{OH}^-$  と  $\text{Al}$  の酸化によって生成した  $\text{Al}^{3+}$  が反応することにより  $\text{Al}$  板の表面には  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が析出すると予測できる。

空気を吹き込みながら  $\text{Pt}$  板を  $\text{pH} = 0.00$  の硫酸水溶液に浸すと、 $\text{Pt}$  板では空気中の  $\text{O}_2$  が還元される下記の反応が起こり、



このとき、 $\text{Pt}$  が酸化され白金表面の一部は  $\text{PtO}$  となる反応が起きる。また、 $\text{Pt}$  微粒子の場合には、硫酸水溶液に  $\text{Pt}$  は極めて低濃度であるが溶けることがわかっている。しかし、溶解度が非常に小さいため、人間の目では  $\text{Pt}$  の形状変化などを確認することはできない。

（ $\text{Pt}$  の溶解機構については不明な部分が多い。しかし、この  $\text{Pt}$  の溶解現象は、燃料電池に用いられている  $\text{Pt}$  電極の耐久性の観点から問題になっている。）

また、問題文中の表1に示した金属では  $\text{Au}$  の標準電極電位が最も高く、大気中では  $\text{Au}$  は酸化されないことがわかるだろう。

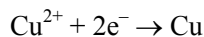
高校の化学の教科書では、金属と金属イオンの標準電極電位  $E^\circ$  の序列をイオン化列（イオン化傾向）として記載している。しかし、大学の「物理化学」や「電気化学」の教科書ではイオン化列などという言葉はほとんどお目にかからなくなり、電位で議論するようになる。

#### 問7～問9

粗銅には金、銀、鉄、ニッケルなどの金属元素が含まれている。これらの金属と銅とをそれぞれの金属の酸化されやすさの違いを利用して分離する。

問7は簡単なファラデーの法則を用いた計算問題であり、容易に解答できるだろう。図4の矢

印の向きに電流が流れるので、図の右側の銅板で銅(II)イオンが次式により還元される。



銅イオン 1 個当たり 2 個の電子を受け取るので、1.00 A の電流で 1 時間 (= 3600 秒) 電気分解を行うと析出する銅の質量は次のように計算できる。

$$63.5 \times \frac{1.00 \times 3600}{2 \times 96500} = 1.18 \text{ [g]}$$

陽極に少量の鉄と銀を含む銅 (粗銅) を用いる場合、水溶液中の銅イオンと銅との間の平衡で電極の電位がきまる。ここでは銅イオン濃度が  $1 \text{ mol L}^{-1}$  なので、電位の値はほぼ標準電極電位 (+0.337 V vs. SHE) に等しいと考えられる。二つの電極の間に 0.12 V の電位差 (電圧) を加えた場合、各電極の電位を知ることは難しいが、陽極側は +0.337 ~ +0.457 V vs. SHE、陰極側は +0.217 ~ +0.337 V vs. SHE の範囲内にあるはずである。表 1 から、陽極に含まれる銀の標準電極電位は +0.799 V vs. SHE であり、この陽極の電位ではほとんど溶解しないと考えられる (ネルンストの式から溶解する銀(I)イオンの濃度は最大で  $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  程度となり、その質量は 0.17 mg 程度である)。一方、鉄の標準電極電位は -0.440 V vs. SHE であるので、陽極中の鉄は酸化されて溶解すると考えられる。

このように、陽極で溶解するのは鉄と銅であり、銀は溶解せず、「陽極 (アノード) スライム」と呼ばれる不溶性の沈殿物として電解槽中に留まる。粗銅中の銀の質量% が与えられているので、粗銅の質量減少のうち銅と鉄による分は、 $1.30 \times (1.00 - 0.10) = 1.17 \text{ [g]}$  となる。この電気分解で溶解した銅と鉄のモル数をそれぞれ  $x$  と  $y$  とすると、ファラデーの法則と質量の関係から次のような連立方程式を立てることができる。

$$x + y = \frac{1.00 \times 3600}{2 \times 96500}$$

$$63.5x + 55.8y = 1.30 \times (1.0 - 0.1)$$

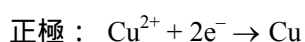
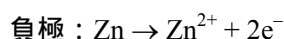
これから  $x = 1.6775 \dots \times 10^{-2} \text{ mol}$  と求め、100 g 中の銅の質量は、

$$\frac{63.5 \times 1.6775 \times 10^{-2}}{1.30} \times 100 = 81.9 \text{ [g]}$$

と求められる。

#### 問 10

ダニエル電池では、 $\text{ZnSO}_4$  水溶液に負極の Zn 板を、 $\text{CuSO}_4$  水溶液に正極の Cu 板を挿入している。ダニエル電池の放電の際に起きる反応は下記のように表される。



$\text{CuSO}_4$  水溶液が  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  のとき、Cu 板の平衡電位をネルンストの式から求めると、

$$E = +0.337 \text{ V vs. SHE}$$

$\text{ZnSO}_4$  水溶液が  $0.100 \text{ mol L}^{-1}$  のとき、負極の Zn 板の平衡電位をネルンストの式から求めると、



$$E = -0.763 + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} 10^{-1} = -0.793 \text{ V (vs. SHE)}$$

よって、正極と負極の電位の差から、このダニエル電池の電圧は  $0.337 - (-0.793) = 1.13 \text{ V}$  となる。

#### 問 1 1

問題文で示したダニエル電池では、Cu が 90.0 g で 1.42 mol、Zn 板が 90.0 g で 1.38 mol である。放電時においては Zn が溶解する反応が起き、Cu が析出する反応が起きる。溶液中の  $\text{ZnSO}_4$  の濃度が  $0.100 \text{ mol L}^{-1}$  で 1.00 L であるから、溶液中の  $\text{ZnSO}_4$  の物質量は 0.100 mol である。溶液中の  $\text{CuSO}_4$  の濃度が  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  で 1.00 L であるから、溶液中の  $\text{CuSO}_4$  の物質量は 1.00 mol である。

ダニエル電池の電圧を高めるためには、ネルンストの式からわかるとおり、 $\text{ZnSO}_4$  の濃度を下げて Zn 板の電位を低くする方法と、 $\text{CuSO}_4$  の濃度を上げて Cu 板の電位を高くする方法が考えられる。電池から取り出せる電気量は、Zn の酸化の電気量 ( $1.38 \times 2 \times 9.65 \times 10^4 = 2.66 \times 10^5 \text{ [C]}$ ) と  $\text{Cu}^{2+}$  の還元電気量 ( $1.00 \times 2 \times 9.65 \times 10^4 = 1.93 \times 10^5 \text{ [C]}$ ) のうちの少ない方、すなわち  $1.93 \times 10^5 \text{ [C]}$  である。つまり、 $\text{Cu}^{2+}$  の物質量を増やせば、この電池から取り出せる電気量を増やすことができる。一方、Zn の物質量を増やしただけでは、取り出せる電気量は変わらない。溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  が全て還元されてしまえば、Zn から放出される電子の受け取り手がなくなるので、Zn はそれ以上酸化されないのである。したがって、 $\text{CuSO}_4$  の濃度を上げるか、 $\text{CuSO}_4$  溶液の量を増やすことによって、取り出せる電気量を増やすことができる。そして  $\text{CuSO}_4$  の濃度を上げた場合のみ、電圧と電気量のいずれをも高めることができる。

#### 問 1 2 ~ 問 1 4

$0.100 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{FeSO}_4$  水溶液中の Fe 板の平衡電位は、ネルンストの式から、

$$E = -0.44 + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} 10^{-1} = -0.470 \text{ V (vs. SHE)}$$

よって、電池 B の放電前の電圧は  $0.337 - (-0.470) = \underline{0.807 \text{ V}}$

電池 B を  $0.894 \text{ A}$  で 6 時間放電した場合、 $0.894 \text{ A} \times 3600 \text{ s} \times 6 = 19310 \text{ C}$  の電気量が流れたことになる。 $19310 \text{ C}$  は  $0.200 \text{ mol}$  の電子( $e^-$ )の電気量に相当する( $19310/96500 = 0.200$ )。Fe 板から  $0.200 \text{ mol}$  の電子が負極である Fe 板から流れ出す際、 $0.100 \text{ mol}$  の Fe が  $\text{Fe(II)}$  イオンに酸化されて溶解するので、 $\text{FeSO}_4$  水溶液の濃度は  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  となる。また、正極側では  $0.100 \text{ mol}$  の  $\text{Cu(II)}$  イオンが Cu へと還元されて Cu 板上に析出し、 $\text{CuSO}_4$  水溶液の濃度は  $0.900 \text{ mol L}^{-1}$  となる。よって、放電後の各電極の電位は次のようになる。

正極の電位：

$$E = +0.337 + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} 0.9 = 0.337 + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} \frac{3^2}{10} = 0.336 \text{ V (vs. SHE)}$$

負極の電位：

$$E = -0.440 + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} 0.2 = -0.440 + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} \frac{2}{10} = -0.461 \text{ V (vs. SHE)}$$

よって、電池 B の放電後の電圧は 0.797 V である。

放電前の電池 C の電圧が電池 B よりも高かったこと、また電池 A の Zn 板に換えて用いた金属 M の酸化体が 2 価の金属イオンである(問題文から硫酸塩が  $\text{MSO}_4$  だと考えられるため)ことから、金属 M と  $\text{M}^{2+}$  との間の酸化還元反応の標準電極電位を  $E^\circ$  とすると、金属 M の電位は、

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} 10^{-3} = E^\circ - 0.0886 \text{ V (vs. SHE)}$$

である。したがって  $E^\circ$  は、

$$+0.337 - (E^\circ - 0.0886) > 0.807$$

$$E^\circ < -0.381 \text{ V (vs. SHE)}$$

または、

$$(E^\circ - 0.0886) - (+0.337) > 0.807$$

$$E^\circ > +1.233 \text{ V (vs. SHE)}$$

のいずれかの条件を満たすが、式の条件を満たす M は表 1 の中にはないことから、式が成立することになる。

次に、放電後の電池 C について考えると、正極側の電位は電池 A の場合と同じである。負極側では、0.100 mol の M 板が  $\text{M(II)}$  イオンに酸化されて溶解するので、 $\text{MSO}_4$  水溶液の濃度は  $0.101 \text{ mol L}^{-1}$  となる。したがって負極の電位は、

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} 0.101 = E^\circ - 0.0294 \text{ V (vs. SHE)}$$

より、 $E^\circ$  は、

$$+0.337 - (E^\circ - 0.0294) < 0.797$$

$$E^\circ > -0.431 \text{ V (vs. SHE)}$$

を満たすことになる。式と式をともに満たす M は表 1 より、Cd のみである。

$E^\circ$  は  $-0.403 \text{ V vs. SHE}$  なので、電池 C の放電前の電圧は  $+0.337 - (-0.403 - 0.0886) = 0.829 \text{ V}$ 、放電後は  $+0.337 - (-0.403 - 0.0294) = 0.769 \text{ V}$  である。

# 2

<< 解答例 >>

問 1      a)                      b)  
            c)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

問 2

問 3      A)                      B)                      C)                      D)

問 4      a)                      b)

問 5      ア : <      イ : >

問 6       $\frac{d_a^2}{d_b^2}$

問 7      ウ :  $\frac{\pi d^2 l}{4}$       エ :  $\frac{4V_0}{d}$

問 8

問 9      表面張力

問 1 0

問 1 1       $1348850 / 1384850 = 0.974 \quad 97.4\%$

問 1 2      a)  $0.10 \times 1000 [\text{mol m}^{-3}] \times 2 \times 8.31 [\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \times 300 [\text{K}] = 498600 \text{ Pa}$   
                  $4.99 \times 10^5 \text{ Pa}$   
            b)  $(10.0/23) \times (100/42) \times 1000 [\text{mol m}^{-3}] \times 8.31 [\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \times 300 [\text{K}] = 2580745 \text{ Pa}$   
                  $2.58 \times 10^6 \text{ Pa}$   
            c)  $40.0 [\text{kJ}] / (2.58 \times 10^6 [\text{Pa}] \times 18.0 [\text{mL}]) = 4.0 \times 10^4 [\text{J}] / (25.8 \times 10^5 [\text{J m}^{-3}] \times 18 \times 10^{-6} [\text{m}^3])$   
                  $= 861.33 \quad 861 \text{ 倍}$

## << 解説 >>

本題は、皆さんが毎日、家庭や学校で使っている水道水に関する問題です。問題の導入部分にも述べられていますが、皆さんは、小さいときから、家庭や学校で、水を大切に使うよう言われ続けているはずですが、何かモノを大切に作る気持ちや行動は、確かに私たち自身だけでなく、社会全体についてその将来を考えたとき重要なことだとおそらく皆さんは思いでしょう。最近では、「もったいない」という言葉が、国際的に認知されるになったことをご存知かも知れません。確かに、もったいないという言葉も、先ほどの大切に使う、という言葉と、同じ意味合いで聞くことが多いように思います。では、一個人として**大切にすることの意味**を、今の現代社会の中で改めて考えると、一体どういうことに関係するのだろうか、ということが、本題の根底にあると考えてください。皆さんにとっておそらく新しい知識になるであろう言葉をここでご紹介します。それは**ライフサイクル(Life cycle)**という言葉です。英語の辞書でこの単語を調べると、「生活環」という聞き慣れない生物学的な言葉と共に、使用年数や人生の全段階、ライフサイクル、などという説明を見つけることができるでしょう。これは、私たち人間を対象にすると人の一生を意味しますし、これを何かの製品に用いれば、その製品の一生を意味します。

私たちは、何かを大切にしようとする時には、目の前にある、あるいは、手にとって感じることのできる存在感をもとに、ああしよう、こうしよう、などと考えます。しかし例えば、食事の際に茶碗に残った一つ二つの米粒を残さないと言われるときに、農家の人が大変な思いをして作ってくれたお米を大切に食べなさい、という風に言われると、その目の前にあるお米のおそらくたどってきたであろう歴史を少しは感じて大切にしようと思えますよね。その思考には、お米のライフサイクルを考えた結果が反映されていると言えます。こういう考え方を**ライフサイクル思考(Life-cycle thinking)**と呼びます。ところで、お米の話に戻りますと、私たちが毎日食べるお米の実際のライフサイクルを考えることは、実は容易ではありません。それは、お米がご飯として私たちの目の前に登場するまでに、大変多くの過程を経ているからです。もちろん、まずは田んぼで農家の方々が時間をかけていろいろな作業をされて育てて、その後収穫されているところまでが米の一生の大部分を占めそうに思います。しかしその後収穫されたお米は、ご飯になるまでの過程で実にいろいろな経験をします。まず収穫された米は何らかの手段で輸送・集配され、新米の場合はその後また輸送による流通を経て、例えば、スーパーマーケットで販売されます。しかし、皆さんが口にする米は新米ばかりではありません。倉庫でしばらく備蓄された後、出荷される場合もあるでしょう。そして家庭に届いた後は、無洗米と呼ばれる洗浄加工したお米以外は水で研ぎ、その後炊飯器で炊くことでご飯として私たちの目の前に登場します。しかし、例えば学校給食や外食時に会うご飯は、家で食べるご飯とは異なる経路をたどっていることを想像することは難しくないですよ。

さて、ここでこのお米の環境負荷を考えることに話を移しましょう。ご飯で環境負荷??と思われるかも知れませんが、実際には私たちの**全ての**生活行動に環境負荷が含まれています。例えばCO<sub>2</sub>の排出量を例として考えると、同じ田んぼで収穫された段階までは米は同じライフサイクルをたどってきたと考えられますが、10 kmしか離れていない場所で販売される米と、500 kmも離れた場所で販売される米は、輸送の段階で排出するCO<sub>2</sub>の量が全く異なります。また販売するときの様子を考えても、無人の販売所で販売されるお米と、24時間営業の店舗で販売されるお米では、

やはり使用する電力などの差が排出量に大きく影響します。そして炊飯時も、家庭で小さな炊飯器を使って炊く場合と、工場のようなところで大きな炊飯用の釜で炊く場合では、その利用するエネルギー効率の違いから、ある単位量のご飯あたりのCO<sub>2</sub>排出量は変わってきます。このように、一見、同じように見えるご飯も、そのライフサイクルを考えるといろいろな違いがあることが見えてきます。このようなモノのライフサイクルを、単に考えるだけでなく何かの指標について具体的に評価することを、**ライフサイクルアセスメント(Life-cycle assessment, LCA)**と呼びます。例えば、CO<sub>2</sub>排出量を評価対象として考える場合、田んぼに稲の苗が田植えをされる前段階から、育成、収穫、梱包、輸送、販売、調理までの、幾多の過程における排出量を細かく積算し、どの経路やどの作業の排出量が少なくすむか、ということの評価する方法です。最近では、このCO<sub>2</sub>排出の量をLCAの手法で求め、その数値を商品に記載する活動も始まっています。これは**カーボンフットプリント(Carbon footprint)**と呼ばれ、今後、いろいろな商品に展開されると考えられています。このような活動が本格的になれば、皆さんが一つの商品を選ぶときに、価格や見た目だけでなく、CO<sub>2</sub>排出量も比較の条件として考える時代が来るかも知れません。

前置きが大変長くなりましたが、今回の問題にはこのライフサイクルの考え方を取り入れました。但し、CO<sub>2</sub>排出量ではなく、水道水のライフサイクルに係る化学物質や物理化学現象を取上げています。ちなみに本当の水道水のライフサイクルというのであれば、使用した後の下水の様子も考える必要がありますが、今回は蛇口から出てくるところまでを考えました。私たちの前にある水道の蛇口をひねると何の問題もなく出てくる水にも、いろいろな一生があることを化学の知識を基に考えてみました。皆さんの中には、学校の勉強がどう役に立つかまだはっきりしないでもやもやしている方も多いと思います。しかし化学は、目に見える形そして見えない形で私たちの生活に密接に関与しています。

問1では、コンクリートに関する問題を考えました。多くの飲用の水道水は、たとえ河川から取水しているとしても、その上流に設置されたダムで流量を調整されていることが大半です。ダムの大部分を構成しているコンクリートは、ビルや橋など、多くの建造物で使用されています。その主成分は、炭酸カルシウムです。日本は鉱物資源が少ないといわれていますが、炭酸カルシウムは自給されている数少ない資源の一つです。a)では、基礎知識として組成式を問いました。b)では、含まれている岩石などについて問いました。c)では、酸性雨の影響の一つとして取上げられることの多い、コンクリートの劣化について関連する簡単な化学反応を問いました。酸性雨によるコンクリートの劣化は、複雑な反応により生じると考えられています。通常は内部の鉄筋の酸化を防ぐようにアルカリ性に保たれているコンクリートが、酸性雨の作用により中和され、その結果、鉄筋の劣化が促進されると考えられています。

問2は、取水された後に浄水場に運ばれた水が殺菌消毒される際に使用される化学物質に係る問題です。この物質や類似の物質は、家庭で使用される漂白剤にも含まれています。ここではこの物質が細菌類を殺菌する際に及ぼす化学作用を考えます。教科書に出てくる一般的な置換と酸化、プラスチックやビニールなどの高分子物質を合成するための重合、及び脱水縮合の四つ

の化学変化の中から選択する設問です。殺菌消毒の際には、主に酸化作用により細菌の細胞膜に損傷を与え殺菌します。また他の化学物質を酸化作用により分解することで消毒や漂白作用をもたらします。

問3は、水道管に使用されている代表的な素材である塩化ビニル樹脂に関する問題です。塩化ビニル（塩ビと呼ばれることもあります）は、私たちの生活で見つけることのできるプラスチックの一つです。使用されている製品には、PVCという略号が書かれていることもあります。用途例と、その用途で求められる塩化ビニル樹脂の特長を考えてもらいました。今後学習を進める上で、このような製品の特長に物質のどのような化学的性質が関係しているか興味を持って勉強に取り組んでいただければと思います。

問4では、水を運ぶために必要なエネルギーを考えました。何かのライフサイクルを考えるためには、使用されている物質に加えて、その物質に関与する様々な操作を考える必要があります。ここでは、マンションのような高い場所で供給される水を「運ぶ」操作を考えました。問題文に記述しているように、私たち日本人は、一日の生活の中で約300リットルの水を使用しています。a)ではその水を20mの高さに運ぶために必要なエネルギーを考えました。比較対象となるデータを提示していますので、比を考えると簡単に解答できたと思います。b)では、そのエネルギーを水を温めることに使用する場合の温度変化を考えました。答えは ですが、この温度を高いと感じるか低いと感じるか、これはひとそれぞれかも知れませんね。しかし、いろいろな場所ですぐに水が得られる環境には、このように水を運ぶためのエネルギーが使われている、ということを是非記憶してください。

問5から問10は、家庭の水道まで到達した水が蛇口から流れ出る現象を考える問題です。これらの問題は一見、水道水のライフサイクルには関係ないように思えるかも知れませんが、液体を運搬する作業を考えるためには、その液体の流れる現象に関連するいろいろな要因を考え、その結果を反映したパイプの材質・口径などや加圧条件などを選択しなければいけません。つまり、こういう作業も一つの大きな全体作業の一部として必要だということをこの機会にぜひ憶えて下さい。このような現象を勉強したり研究したりする分野は、一般には化学工学と呼ばれます。

さて、問題の写真には、皆さんが普段何気なく見ている現象が撮影されています。蛇口をひねると水が出てくる。そして、その水の流径は細くなり、やがて滴になってしまいます。このような日常の現象をどう考え、そしてその中でどのような化学や物理の知識が必要になるか考える問題です。開けられた蛇口を通過した水は、実際には給水条件や蛇口のパッキングの状態などによりその流量が変化することもあります。ここでは単位時間あたり一定量の水が流れていると考えます。また水の流れる様子も現実には常に一定の状態を保つことはありませんが、ここでは一定で断面形状は円形の状態を保っていると考えます。

問5 蛇口から出た水は、その後重力の影響を受け流速を増しますが、単位時間あたりに流れ

出る水量は同じです。つまり、ある点での断面積( $m^2$ )にその点の流速( $m/s$ )を掛けた単位時間当たりの流下体積( $m^3/s$ )は同じであると考えられます。そうすると、断面積と流速は逆数関係になりますね。写真を見れば A、B どちらの断面積が大きいか容易にわかるので、流速の大小関係もすぐにわかりますよね。

問 6 では、問 5 の内容をもう少し具体的に考えてみました。つまり、A 点と B 点での単位時間あたりの流下体積は同じだ、ということを実際に数式化して考えます。計算は簡単で、それぞれの点の断面積×流速が等しいとおけば答えを求めることができます。

問 7 から問 10 では、形状と速度を変えながら流下していた水が滴になってしまう現象を考えました。

問 7 では、同じ体積の水が図のように変形するとき、表面積がどのように変化するか考えます。ウでは円柱の断面直径と長さを用いて体積を求めます。エは円柱の胴の表面積を求める問題です。

問 8 では、水の流下に伴う表面積の変化及び、滴になるときに表面積がどう変化するかについて考えました。

問 9 の答えは表面張力です。表面張力は、液体の分子間にはたらく相互作用に起因する力です。

問 10 では、その表面張力を変化させることで水の流下現象がどう変化するか考えます。皆さんが手を洗う時に使用するセッケンは界面活性剤と呼ばれる化学物質で構成されています。界面活性剤は、一般に両親媒性という性質を持つ分子のことを指します。この分子は、水のように極性が大きい部位（親水性、水に溶けやすい）と、空気や油のように極性が小さい部位（疎水性、水に溶けにくい）がつながった構造をしています。両親媒性の分子を水に溶解すると、極性の大きな部位は水中に、極性の小さな部位は空気や油の中にいようとします。この結果、両親媒性の分子は表面に集まりやすいという性質をもちます。実は、この両親媒性の分子が表面にいようとする傾向は非常に強く、表面にはびっしりと分子が集合することになります。セッケン水が泡立ちやすい性質もこのような分子の性質で説明されます。分子にも体積や断面積がありますから、隙間なく表面に集合した両親媒性の分子は、いわば自身の集合傾向により「表面を拡げる」効果をもたらします。この結果、私たちには、界面活性剤を溶解すると表面が「縮まろう」とする力、すなわち表面張力が小さくなるようにみえるのです。このような状態では、表面はひき延ばされても純水の場合ほど縮まろうとはしません。この現象が問 10 の設問に関係します。この論理に沿うと、セッケン水を流下した場合、断裂して滴になるまでの流下距離は、純水の場合よりも大きくなるはずで

問 11 は、地球上での水の存在に関する問題です。表から判るように、水はそのほとんどは海

水です。私たちが浄水処理のみで飲用に適用できる水は大変少ないのです。問1の解説で日本には鉱物資源が少ない、と書きましたが、水について考えると、日本は世界有数の資源大国といえます。既に、中国などの国々が、水資源確保に向けた国際的な戦略を考え始めています。日本はその資産としての水をどう考えるか、21世紀の重要な問題の一つと言えるでしょう。

問12は、地球上の水の大部分を占める海水を真水に換える技術に関する問題です。ここでは、浸透という物理化学現象について考えます。浸透は、私たちの体の中で大変重要な役割を果たしています。その現象を活用した海水から真水を得るための技術に関する設問です。問題自体は、比較的単純な物理化学の問題です。a)では、NaCl水溶液の浸透圧を問いました。NaClが電離している点に注意が必要です。b)では実際の海水でどのような浸透圧になるか問いました。基本的な考え方はa)と同じです。c)では、海水から水を得るために必要なエネルギーを、逆浸透膜を用いる場合と蒸留による場合で、あくまでそのプロセスのみに着目して比較しました。本当にプロセス全体の比較をするためには、前述したライフサイクルの考え方を取り入れる必要があります。日本には、この逆浸透膜やその膜を用いた淡水化プラントなどで世界でも指折りの企業がいくつもあります。今後、世界中の人口がますます増加すると、この淡水化技術はより一層重要性を持つてくると考えられています。

以上、水道水のライフサイクルから始まり、水道水の流下現象や、地球上の水の存在、海水の浄化技術など、かなりいろいろな話題を並べてしまいました。受験者の皆さんには、是非、この機会にライフサイクルの考え方を記憶していただくことに加え、化学の果たす社会的な役割の大きさにお気付き頂ければと思います。今の私たちの生活も、これからの生活も、化学の力なくしてはありえません。しかし一方で、化学の力だけで何でも解決できるかということ、決してそんなことは無いのです。学校の勉強では、皆さんはあくまで理科の科目の一つとして化学に出会っているとします。しかしひとたび社会にでると、そこには、物理や、数学、経済、英語や国語など、様々な科目に関係する知識や考え方が必要になることがわかります。これからは是非、化学に興味を持って勉強を進めていただくと同時に、その他の科目も、好き嫌いはあるでしょうが、しっかりと勉強して皆さんとそして私たちみんなの未来を支える教養を身につけて頂きたいと願います。



# 3

<< 解答例 >>

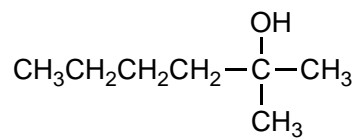
問 1

問 2

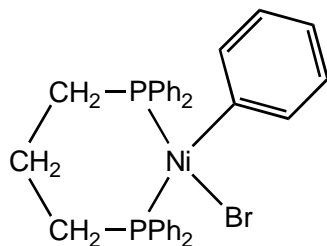
問 3    ア :                    イ :                    ウ :

問 4    A :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOMgBr}$                     B :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$   
          C :  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$                     D :  $\text{CH}_3\text{CH}_3$

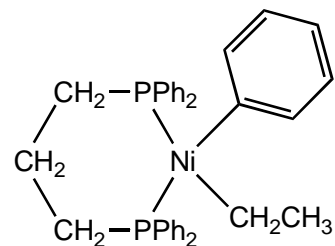
問 5



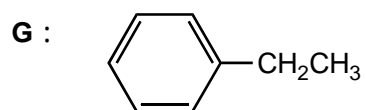
問 6    VI :



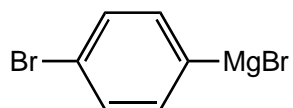
VII :



問 7    E :  $\text{MgBrCl}$                     F :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



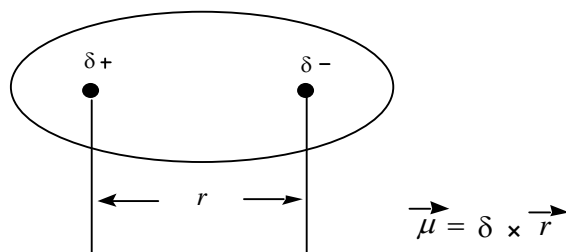
問 8



<< 解説 >>

有機化合物は生体を構成し、生体反応を司る化合物であり、古くは生命のみが生産できる神秘的な化合物であると信じられてきた。しかし、1828年ヴェーラー (F. Woehler, 1800–1882) が無機物質と考えられていたシアン酸アンモニウムを加熱することで当時典型的な有機物質であった尿素が生成することを発見したのを皮切りに、フィッシャーの糖の合成、バイヤーの染料の合成と次々と有機化合物の人工合成が発表され、人類は今や自らデザインした新規の有機化合物を自由自在に合成できるようになった。但し自由自在と言っても、実際は問題中の図3に挙げたように炭素陰イオン等価体に当たる有機金属試薬一つみても様々な選択肢があり、どれでもうまくいくとは限らない。どの試薬を選ぶか、どのようなタイミングでどの化合物に反応させるか？これは今でも化学者の努力とセンスに委ねられている。今回の問題では Grignard 試薬の発見とその反応性、応用を通して、有機化学者の長年の汗と涙と時には命がけの努力と幸運によって華開いた化学種の組み合わせの妙を垣間見ることができるだろう。この例では基本的な反応の開発からポリマー合成への応用を示したが、逆にポリマー合成に用いられていたオレフィンメタセシス反応はグラブス (R. H. Grubbs, 1942–) らにより改良を重ねられて、近年有機低分子化合物の合成の分野において革新的な新法に発展した。基礎的な有機反応開発と工業的合成は互いに需要と供給を絡め合いながら、新しい手法、新しい合成の魔法を次々に編み出しているのだ。今回は問題の後半で日本人のグループが関わった反応を取り上げたが、これは特に意識した訳ではない。近い将来、みなさんが有機金属化合物を利用した有機合成反応について学ぶ機会があったならば、実に多くの“日本人の名前を冠した反応”に出会うことになる。日本人の“几帳面かつ地道な努力を厭わない性格”が向いているのかもしれないが、日本はこの分野で数々のエポックメイキングな研究を成し遂げてきており、常に世界をリードしている。それでは個別の問題について考えよう。

もし、分子が対称的な電荷の分布をもっていれば、その分子は無極性であると言われる。すべての等核2原子分子 ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  など) がその良い例である。しかしながら異なる電気陰性度をもつ原子どうしが共有結合を作った場合、両原子の電子を引きつける力が異なるので、結合に分極が生じ、一方の原子が正電荷  $\delta^+$  を、もう一方が負電荷  $\delta^-$  を帯びる。共有結合の極性の大きさは双極子モーメントと呼ばれる量で評価される。これは正電荷の重心から負電荷の重心に向かうベクトルと  $\delta$  の積  $\mu$  で定義される。



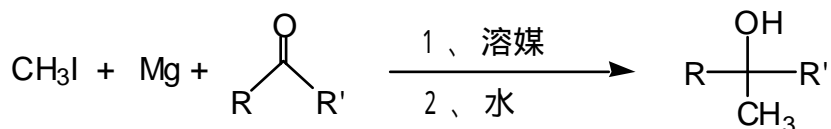
分子全体の双極子モーメントは個々の結合および非共有電子対の双極子モーメントのベクトル和であり、分子全体で双極子モーメントをもつものは極性分子と呼ばれる。一方、メタン、二酸化炭素、エタン、ベンゼンのような高い対称性構造をもつ多原子分子ではその和はゼロになり無極性となる。個々の分子の双極子モーメントは計算からあるいは実験的観測から求めることがで

き、その大きさは、溶解性、融点、沸点、反応性などの性質と密接な関わりがある。

問1 分子全体の極性は、三次元空間におけるベクトルの合成を考えれば良い訳である。四塩化炭素には極性がない。一方、ジクロロメタンは極性分子である。正解は と

Grignard 試薬の発見とその反応性については、問題文中で紹介した山本明夫先生（1995 年度日本化学会会長）の著書から引用させて頂く。

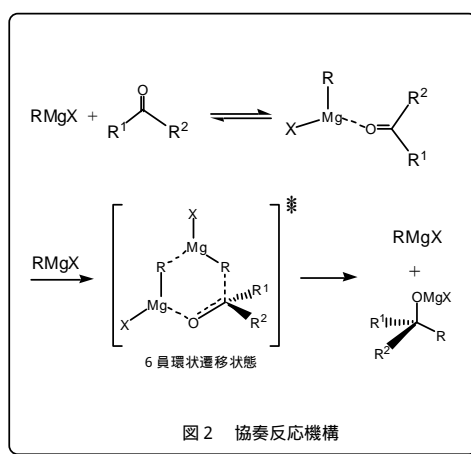
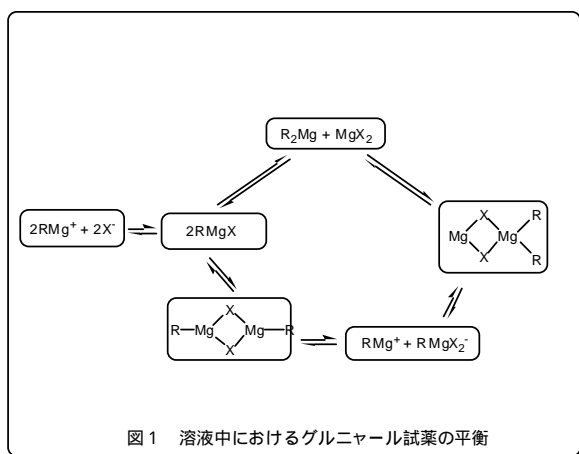
「現在、Grignard 反応の名で呼ばれているもののプロトタイプは、実は F. A. Victor Grignard ではなく Philippe A. Barbier が見出したものである。1899 年に Barbier はメチルヘプタノンとヨウ化メチルとマグネシウムを反応させた後、この系を加水分解すると、アルコールが生成することを見出し、当時 28 歳の Grignard にこの研究を行うことを勧めた。



Grignard はこの研究を 1900 年以降精力的に行い、ハロゲン化アルキルとマグネシウムだけの反応で有機マグネシウムハロゲン化物ができることを見出した。さらにこの化合物がケトンだけでなく、アルデヒド、アミド、エステル、酸塩化物、二酸化炭素などと反応することを明らかにし、有機合成にもっとも有用な試薬として使えることを実証することにより 1912 年、ノーベル賞を得た。一方、Barbier 先生の方は、フランスの田舎にひっこんでしまい、今日ではグリニャール試薬に関係した彼の名前を知っている人は少ない。

山本明夫著 “有機金属化学・基礎と応用” 裳華房 (1982)。

もし、Barbier 先生がもう少し若かったら、あるいは研究生活に未練を残し引退せずに研究室に居残り続けていたら、両者の力関係から考えて Barbier 反応か、あるいは Barbier Grignard 反応になっていた可能性は大いにある。もちろんノーベル賞の行方も違っていただと想像するに難くない。さて、問題文中では  $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$  の一般式で表したグリニャール試薬であるが、溶液中では複雑な性質を示し、図 1 のような平衡が成立している。



図では簡略化のためにマグネシウムに結合した溶媒分子を省略している。各成分に対する平衡の位置は、アルキル基、ハロゲンの種類、溶媒、濃度、温度などに依存して変わる。グリニャール試薬とケトン類の反応のメカニズムについてはいまだ不明な点が多い。図2には2分子が関わる「協奏機構」を示した。ここには記載しないがもうひとつ「電子移動機構」が提唱されており、どちらの機構がどの程度寄与するかは反応条件に左右される。詳しくは以下の教科書を参考にされたい。

野依良治ほか編 “大学院講義有機化学 I. 分子構造と反応・有機金属化学” 東京化学同人 (1999)

## 問2

電気陰性度を考えると炭素と塩素上に負電荷があり、マグネシウムが正電荷を引き受けることになる。

## 問3

炭素側が正、酸素側が負の電荷を帯びる。中間体はマグネシウムアルコキシドである。

## 問4

反応する化合物の電荷の偏りを考える。本文中に記載したように二酸化炭素は分子全体では、極性をもたないが個別の結合には大きな電荷の偏りがある。炭素原子は正電荷を帯びている。グリニャール試薬と二酸化炭素の反応は、カルボン酸の合成法として広く用いられる。またグリニャール試薬は他の有機金属化合物の合成にも利用される。この場合、アルミニウムや亜鉛、さらにほとんどの遷移金属のようにマグネシウムよりも電気陰性度が大きい元素の塩で移動がおきやすい。リチウムやナトリウムの塩では移動はおきない。なお2つの金属間でアルキル基の移動がおこる反応をトランスメタリ化と呼ぶ。水との反応では、水がプロトン ( $H^+$ ) と水酸化物イオンに電離することを考えよう。すなわちグリニャール試薬はプロトンと反応する。なおグリニャール試薬と重水 ( $D_2O$ ) の反応は、アルカン等への重水素の導入法として常用されている。

## 問5

bは立体的に混み合っておりグリニャール試薬は近づくことができないので、こちらが反応することはない。

## 問6、7、8 .

みなさんが触媒あるいは触媒反応という言葉を見たとき、どのようなイメージをもつだろうか。高校では過酸化水素水の分解を速める  $MnO_2$  とか、アンモニアの工業的製法 (ハーバー・ボッシュ法) に利用される鉄を主成分とする触媒について学ぶ。反応速度をあげて、生産効率を高めるために化学工業では、多くの触媒が利用されている。工業触媒の主流は固体触媒である。またこれは固体と気相あるいは固体と液相など2相からなる系で反応が進行することから不均一系触媒と呼ばれる。一方、溶液に可溶性遷移金属錯体が触媒反応の活性中心になっている錯体触媒は、均一系触媒と呼ばれ固体触媒には見られない特徴をもっているため、近年急速に利用が進

みつつある。特に有機合成や高分子合成の分野では、遷移金属錯体触媒とグリニャール試薬のような典型元素の有機金属化合物試薬を組み合わせたプロセスが、実に多くの有用な炭素—炭素結合形成反応を生み出し、学術的側面のみならず化学工業界においてもとても重要な役割を演じてきた。例えばトリエチルアルミニウムとチタンの塩化物から調製されるチーグラ—ナッタ触媒は厳密な意味では均一系触媒ではないが、この分野で最も成功を収めたいわば嚆矢である。これはエチレンやプロピレンなどのアルケンの常温・常圧重合を可能にし、高分子合成に大きな変革をもたらした。周期表を見渡せば、様々な典型元素の金属と遷移金属の組み合わせが考えられ、それに金属中心を取り囲む配位子までを加えると、その数は膨大なものとなる。研究者は絶えずこの中から新しい触媒反応の開発へ展開できる組み合わせを探索している。彼らは触媒反応をいくつかの基本的な反応（素反応と呼ばれる）過程から成る触媒サイクルとしてとらえる。問題中の図7で示した山本明夫先生の仕事は素反応の研究であり、図8の玉尾先生—熊田先生の研究は、これを触媒サイクルへ展開したものと云える。今日、後年開発された多数の類似のプロセスも学んできている者からすると、山本先生ご自身で触媒サイクルへ展開されなかったことが残念に思える。事実、山本先生がこの関連の講演をされるときは“逃がした魚は大きい”と悔しそうな表情をされる。しかし当時は、その後に急速な発展を遂げる当該分野の黎明期であり、むしろ触媒反応への可能性をいち早く見抜かれた玉尾先生—熊田先生の慧眼に敬服すべきであろう。さて、問6・7は図7・8をじっくりと見比べて頂ければ、答えにたどり着くことはそう難しくはないと思う。グリニャール試薬によるトランスメタル化により、ニッケルの有機金属錯体が生成する。前述した「遷移金属錯体触媒と典型元素の有機金属化合物試薬を組み合わせたプロセス」では、いずれも典型元素の有機金属化合物から遷移金属へのトランスメタル化反応が重要な役割を演じている。最後の問8ではこの触媒反応を、ジハロゲン化物に適用して、ベンゼン環が多数つながったポリマーの合成に応用した例を取り上げた。通常はグリニャール試薬の調製にあたってはマグネシウムを過剰量加えるので、末端のプロモ基は残らず水素になっている場合が多い。この手法はベンゼンのみならず様々な芳香族複素環化合物にも適用できる。そしてこれらの環が共役した一連のポリマーはポリアレーンと称され、機能性材料としてとても利用価値が高い。触媒反応の重要性は、その反応が有用な物質の合成に利用されることによって飛躍的に高まる。なお、この展開をされたのは、山本隆一先生—山本明夫先生のグループである。

# 4

<< 解答例 >>

問1    ア：            イ：            ウ：

問2     $2 \text{F}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HF} + \text{O}_2$

問3    水素と塩素：  $185 \text{ kJ mol}^{-1}$             水素とフッ素：  $543 \text{ kJ mol}^{-1}$

問4

問5    エ：            オ：            カ：            キ：

問6

問7     $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BN} + 3 \text{HF}$

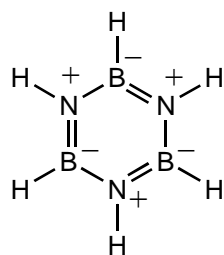
問8

問9    1, 3, 7

問10   ク：  $3.6 \times 10^2$             ケ： 3.5

問11   エタンが無極性であるのに対し、アンモニアボランは大きな極性をもつため。(35字)

問12



問13   コ： 56.0            サ： 25.8

<< 解説 >>

周期表に並んだ 100 以上の元素の組み合わせで作られる化合物の性質は非常に多彩である。人類はそれらの化合物を巧みに利用し、現代の快適な生活を実現している。その基盤となっているのは、実験の際の安全を確保するための器具や、化合物の分析手段が乏しかった時代における、問題文に示されたような先人達の地道な研究である。またこれらの実験と前後してメンデレーエフ (D. I. Mendelejev, 1834–1907) は、元素の性質に、ある種の周期性があることを洞察して周期表を提案し (1869 年)、理論化学の礎を築いた。本問はフッ素、ホウ素の化合物に関する問題であるが、そのような化学の先達の苦労や工夫にも思いを馳せつつ考えてみたい。

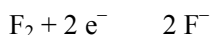
問 1

フッ素は原子番号 9 番の元素であり、ハロゲンと呼ばれる 17 族に属する。ハロゲンは一般に電気陰性度が大きく、電子を 1 つ受け取って、希ガス型の電子配置をもつ安定な 1 価の陰イオンとなりやすい。すなわちその単体は強い酸化力を示す。ハロゲンのうち周期表の一番上に位置するフッ素ではとりわけその傾向が大きく、フッ素の単体の単離を困難にしてきた。例えば、塩素の工業的生産に用いられるハロゲン化水素水溶液の電気分解法では、フッ化水素ではなく水の電気分解が優先的に進行し、またたとえフッ素が発生したとしても、問題文にあるようにフッ素が水と直ちに反応してしまうため、フッ素の単体は得られない。そこで実際には水溶液を用いるのではなく、 $\text{KHF}_2$  の熔融塩を電気分解して陽極で発生するフッ素を捕集する方法でフッ素が製造されている。

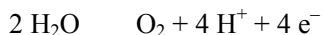
三フッ化ホウ素は、ホウ素原子と 3 つのフッ素原子が共有結合を形成してできる分子である。従ってホウ素の回りには 3 つの共有電子対が存在する。これら 3 つの電子対は互いの負電荷がもっとも遠ざかるように位置する傾向があるので、その結果、三フッ化ホウ素は平面状の正三角形分子となる。

問 2

上述の通り、フッ素は非常に強力な酸化剤である。その変化を表す半反応式 ( $e^-$  を含む反応式)



を、水が還元を受ける半反応式



と足し合わせるとフッ素と水の反応を表す化学反応式



が得られる。

問 3

X をハロゲン原子とすると、下線部 b の反応式は  $\text{X}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HX}$  となる。

塩素、水素の結合エネルギーはそれぞれ、243、436  $\text{kJ mol}^{-1}$ 、塩化水素の結合エネルギーは 432  $\text{kJ mol}^{-1}$  であるから、水素 1 mol と塩素 1 mol が反応したときに発生する反応熱は、

$$(2)(432) - (436 + 243) = 185 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。同様にして、水素 1 mol とフッ素 1 mol が反応したときに発生する反応熱は、

$$(2)(567) - (436 + 155) = 543 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。塩化水素に比べて、フッ化水素が生成する反応の反応熱は約 3 倍であり、フッ素の反応の激しさが伺える。

#### 問 4

問 1 の解説でみたように、三フッ化ホウ素のホウ素原子の最外殻電子の総和は  $2 \times 3 = 6$  であり、希ガス（この場合にはネオン）よりも少ない。このような分子は、他の分子またはイオンから非共有電子対を受け入れて、希ガスと同じ電子配置となって安定化する傾向がある。（このように非共有電子対を受け入れる分子またはイオンをルイス酸と呼ぶ。）問題の選択肢のうち、メタン、および水素以外の分子は、分子内に含まれる酸素原子あるいは窒素原子が少なくとも 1 対の非共有電子対をもっており、それらをホウ素に与える形で、ホウ素原子の最外殻電子の総和が 8 で、ネオンと同じ電子配置となった付加体を形成することができる。

#### 問 5

窒化ホウ素のように B-N 結合をもつ化合物の構造を理解しようとするとき、最外殻電子の数に注目すると、炭素化合物と類似性があることが予想できる。すなわち、それぞれ 3 個、5 個の最外殻電子をもつホウ素原子、窒素原子がお互いに電子をやりとりすることで、最外殻電子が 4 つである炭素の化合物に似た構造をとることが可能になる。実際に問題文で示されている常圧相窒化ホウ素、高圧相窒化ホウ素の構造が、それぞれ炭素の同素体である黒鉛、ダイヤモンドに類似していることが理解できるであろう。さらにはその性質も、炭素類縁体の性質から推定することができる。

#### 問 6

炭素以外の元素の原子が繰り返し結合してできた高分子化合物、および単体を無機高分子と呼ぶ。選択肢の化合物のうち、二酸化ケイ素は、ケイ素原子と酸素原子が交互に位置したダイヤモンド様の高分子構造をもち、硫黄の同素体のひとつであるゴム状硫黄は、硫黄原子が直鎖状につながった構造をもつ。また、ケイ素もダイヤモンド構造をもつ無機高分子である。これに対して黄リンは正四面体型構造をもつ分子性固体である。

#### 問 7

窒化ホウ素は化学式（組成式）BN で表される無機高分子であるから、e の反応式は、 $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BN} + 3\text{HF}$  となる。

#### 問 8

高圧相窒化ホウ素、常圧相窒化ホウ素はそれぞれ、構造だけでなく性質もダイヤモンド、黒鉛と類似していると考え、 $\text{BN}$  は常圧相窒化ホウ素の性質であり、 $\text{B}_2\text{O}_3$  については逆に、高圧相窒化ホウ素の密度の方が大きいとわかる。



問 9

ホウ素と窒素の電気陰性度を比べると、窒素の方が大きいので、窒化ホウ素の中ではホウ素が正に、窒素が負に分極している。その両原子間の静電引力のために、正六角形のシートの上下には異なる種類の原子が位置するような構造となる。

問 10

図 1 の高圧相窒化ホウ素の構造を見ると、B-N 結合距離の 4 倍が面心立方格子の対角線の長さであることがわかる。したがって、その一辺の長さは、

$$\frac{(4)(157)}{\sqrt{3}} = 3.63 \times 10^2 \text{ pm}$$

また密度は、

$$\frac{(4)(10.4 + 14.0)}{6.02 \times 10^{23}} \div \left\{ \frac{(4)(157 \times 10^{10})}{\sqrt{3}} \right\}^3 = 3.45 \text{ g cm}^{-3}$$

となる。(実測値は  $3.48 \text{ g cm}^{-3}$  である。)

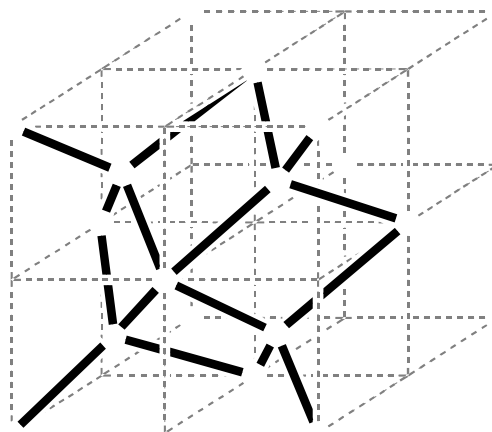


図 1. 高圧相窒化ホウ素の構造 ( = ホウ素, = 窒素)

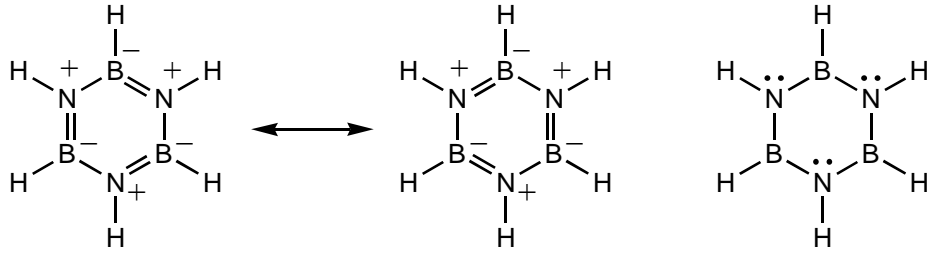
問 11

これまで見てきたとおり、ホウ素と窒素からなる化合物全体の構造は、しばしば炭素化合物とよく似たものとなるが、化合物に含まれているホウ素・窒素結合は、炭素・炭素結合とは異なって、ホウ素が正に、窒素が負に分極している。従って、炭化水素であるエタンが無極性分子であるのに対して、アンモニアボランは極性分子となり、分子間力が強くなる。そのために融点、沸点が高くなる。

問 12

$n = 3$  の化合物  $B_3N_3H_6$  はボラジンと呼ばれる。ホウ素と窒素が最外殻電子をやりとりして炭素と同じ電子配置となると考えると、ベンゼン  $C_6H_6$  と類似の正六角形の平面構造であると予想できる。ベンゼンと同じように複数の共鳴構造が書けるために、単結合で表記されている B-N 結合と二重結合で表記されている B-N 結合は、実際には同じ結合長をもつ。

なお、B-N 結合がすべて単結合である構造 (次頁の図右) も描けるが、この構造ではホウ素が希ガス型の電子配置をとっていないため、共鳴への寄与は小さい。



問 1 3

5 kg の水素分子が標準状態で占める体積は

$$\frac{5 \times 10^3}{2} \times (22.4 \times 10^{-3}) = 56.0 \text{ m}^3$$

である。また、1 モルのアンモニアボラン（分子量 30.8）から最大で 3 モルの水素（分子量 2.0）が生成するから 5 kg の水素を供給するのに必要なアンモニアボランの量は

$$(5 \times 10^3) \left( 3 \right) \frac{2.00}{30.8} = 25.8 \text{ kg}$$

となる。

一見すると化学と直接関係のなさそうな自動車産業であるが、問題で取り上げた水素自動車の燃料貯蔵だけでなく、電気自動車、ハイブリッド自動車に用いられる高効率な二次電池の開発や、車体に用いるための、軽くて強度の強いエンジニアリングプラスチックの供給など、化学に期待されている役割は大きい。