

とやま科学オリンピック 2019

化 学

(高校部門)

2019年8月8日(木)

時間: 9時45分～12時15分(150分)

実験を安全に行うために

- ・ 実験室では白衣を必ず着用すること。実験中は保護眼鏡をかけること。
- ・ 薬品が手についた場合、すぐに手を洗い監督者の指示に従うこと。
- ・ その他の実験上の注意事項は監督者の指示に従うこと。

注意事項

1. 指示があるまで、問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読むこと。
2. 問題は **1** から **3** まで 8 ページにわたって印刷してあるので、最初に確認すること。
3. 机の上には、筆記用具、電卓（計算機能のみのも）のみ置いてよい。電子辞書およびインターネットに接続できる端末の使用は認めない。その他の荷物は、邪魔にならないよう所定のロッカーに入れること。
4. 解答はすべて解答用紙に記入し、解答用紙だけを提出すること。解答用紙の決められた欄に参加番号を記入すること。
5. 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、すぐに申し出ること。
6. 実験中に器具が故障・破損したり、けがをしたりした場合には速やかに申し出ること。

みなさんの健闘を期待しています。

富山県 富山県教育委員会

【使用できる器具や薬品】（ここにないものは使用できません）

◆各班に準備 [] 内は数

プラスチックコップ小 [4]

洗浄びん [1]（蒸留水が入っている）

ケミカルスポイト（2 mL 用 [1]）

安全ピペッター [1]

ホールピペット（5 mL 用 [1]）

ビュレット（25 mL 用 [1]）

ビュレット台 [1]

保護眼鏡 [2]

廃液用ポリバケツ

付箋，鉛筆

B T 指示薬の入った点眼瓶 [1]

5.0×10^{-2} mol/L EDTA 溶液 [1]

海洋深層水（原水）

pH 10 緩衝液 [1]

分子模型組み立てセット [1]

（炭素(黒) [4]，水素(白) [10]，ロングボンド [10]，ショートボンド [8]）

◆テーブル毎で共用

洗浄びん [1]（蒸留水が入っている）

海洋深層水（原水）

ペーパータオル

※ 廃液は廃液用ポリバケツに貯めておくこと。器具の洗浄は係の指示に従うこと。

富山湾は、海越しに 3000 m 級の立山連峰を眺望できる世界でも希な景勝地で、日本最古の歌集「万葉集」にも、越中国府の大神家持が歌を残しています。

「立山に 降り置ける雪を 常夏に 見れども飽かず 神からならし（夏の真っ盛りなのに今も立山に降り積もっている雪を、ずっと見ても飽きることはない。さすがに神の山といわれているだけのことはあるなあ。）」

また富山湾は、日本海側では若狭湾（福井県）に次いで大きな湾であり、駿河湾（静岡県）や相模湾（神奈川県）と並ぶ日本三大深海湾として知られるたいへん豊かな水をたたえた地形でもあります。湾内には立山連峰から豊富なミネラル（金属イオンなど）を含んだ大量の水が、河川となって、あるいは海底湧水となって注ぎ込んでいるためプランクトンがよく育ち、それを餌とするホタルイカ、白エビ、さらにそれを捕食するブリ等、海の幸がとても豊富です。

ここでは、富山湾を満たしている豊富な水が含むミネラル、そして豊かな水と安価な電力によって本県で発達した化学工業が産み出す有機化合物（医薬品など）について調べていくことにしましょう。

参照：パンフレット「世界で最も美しい湾 富山湾」
パンフレット「魚津の水循環」
ホームページ「とやま観光ナビ」



写真提供：(公社) とやま観光推進機構

1

富山湾は、広さが約 2,120 km²、最深部が 1,000 m 以上あり、駿河湾や相模湾と並んで我が国で最も深い湾の一つです。一般的に太陽の光が届かない水深 200 m 以下にある海水を「深層水」と呼び、富山湾では水深 300 m 以深の海水を「海洋深層水」として扱っています。

海洋深層水には、「低温安定性」、「富栄養性」、「清浄性」という 3 つの大きな特長があります。また、人間が必要とする Ca²⁺ や Mg²⁺ などのミネラル類をバランス良く含んでおり、健康飲料や食品、医薬品などの分野でも注目されています。

また、水の中に含まれるミネラル類のうち Ca²⁺ と Mg²⁺ の量を表わした数値を「硬度」といい、含有量が比較的多量である水を硬水、少ないものを軟水と呼びます。

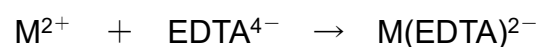
さて、今回は富山湾より取水された海洋深層水中の Ca²⁺ や Mg²⁺ などの 2 価の金属イオン濃度をキレート滴定によって測定し、硬度を求めてみましょう。

〈キレート滴定について〉

金属イオンへの配位により金属を含んだ環状構造（キレート環）を形成する有機化合物はキレート試薬と言われます。水に Ca²⁺ や Mg²⁺ などの金属イオンが含まれている場合、キレート試薬である EDTA（エチレンジアミン四酢酸）は、最大 6 本の腕（6 座配位）で 2 価の金属イオンと 1 : 1 で（配位）結合し、安定なキレート化合物を生成します。（図 1）

この反応を利用した金属イオンの定量法をキレート滴定法といいます。

※キレートとは「カニのはさみ」の意味です。



この滴定では、水溶液の pH を約 10 にすることにより図 1 の形で EDTA と金属イオンを選択的に反応させることができます。

海洋深層水の硬度は、試料水の pH を約 10 に調整した後、**BT 指示薬**を加えてから、**EDTA 溶液**で滴定して求めます。通常、BT 指示薬は pH 10 付近では青色を示しますが、Ca²⁺ や Mg²⁺ などの金属イオンが存在するとキレート化合物を生成して赤紫色になります。そこに EDTA 溶液を滴下すると、EDTA の方が BT 指示薬よりも Ca²⁺ や Mg²⁺ とキレート化合物を作りやすいために BT 指示薬は元に戻って反応終了とともに溶液の色は青色となります。（図 2）

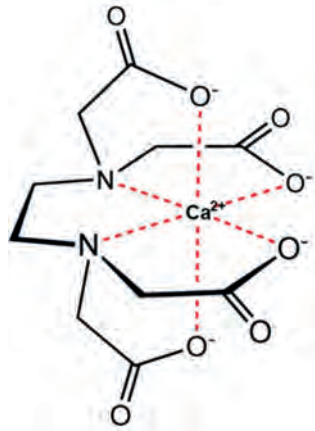


図 1

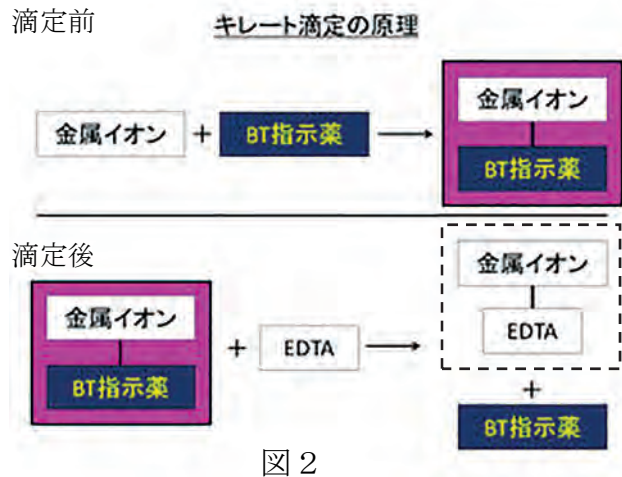


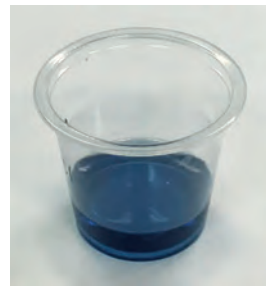
図 2

【操作】

- 操作 1 ホールピペットを用いて、試料水 5 mL を正確にとり、プラスチックカップ小に移す。
- 操作 2 操作 1 のカップに pH 10 緩衝液をケミカルスポイトで 2 mL 加えてよく振り混ぜる。さらに、BT 指示薬を 5 滴程度加えて振り混ぜる。
- 操作 3 5.0×10^{-2} mol/L EDTA 溶液をビュレットに入れて滴定する。滴定は 3 回以上行って、滴定値の平均を求める。



滴定前



終点

- (1) 上の操作で得られた測定結果を表に記せ。
- (2) 次の①、②について有効数字 2 桁で答えよ。ただし、解答欄には計算過程を記すこと。また、工夫した点があれば解答用紙に記入しなさい。
- ① 試料水中の 2 価の金属イオンのモル濃度 [mol/L]
- ② 試料水の全硬度 [mg/L]

硬度とは、水に溶けている Ca^{2+} や Mg^{2+} の量を、これに対応する炭酸カルシウム CaCO_3 に換算し、水 1 L 中に含まれている質量 [mg/L] で表したものである。

※全硬度の計算は以下の式を利用せよ。

$$\text{全硬度 [mg/L]} = \text{CaCO}_3 \text{ のモル質量 [g/mol]} \times 2 \text{ 価の金属イオンのモル濃度 [mol/L]} \times 10^3$$

$$\text{CaCO}_3 = 100$$

- (3) (2) で算出した硬度から、この試料水を軟水か硬水かに分類せよ。

ただし、WHO (世界保健機関) の基準では、全硬度が 120 mg/L 未満を「軟水」、120 mg/L 以上を「硬水」と分類している。

2

海洋深層水に含まれる豊富でバランスの良いミネラル類は、海洋深層水から水分を蒸発させると取り出すことができる。図1の写真のように、海洋深層水を蒸発皿にとり、加熱して水分を蒸発させると、蒸発皿に白色の固体が残る。これは、海洋深層水に溶けていたミネラル類が固体として析出したものであり、塩化ナトリウムや塩化マグネシウムなどの塩類でできている。これらの塩類は、ナトリウムイオン Na^+ やマグネシウムイオン Mg^{2+} といった陽イオンと、塩化物イオン Cl^- や硫酸イオン SO_4^{2-} といった陰イオンが、イオン結合によって結びついたイオン結晶である。

イオン結晶は、多数の陽イオンと陰イオンが規則正しく配列した構造をもつ固体であり、その立体的な配列構造を結晶格子という。図2のように結晶格子は、ある小さな配列のパターンが規則的に繰り返されてできており、結晶格子の最小の繰り返し単位を単位格子という。単位格子の配列のパターンは、それぞれのイオンの価数や大きさなどによって決まることが知られており、X線を用いて調べることができる。

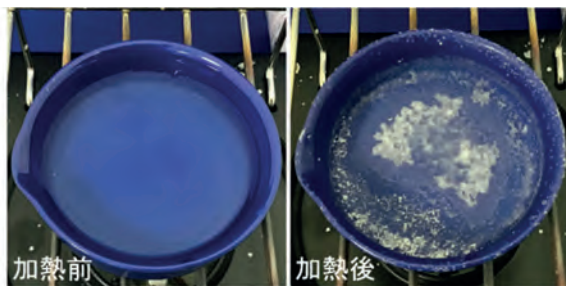


図1 海洋深層水の加熱

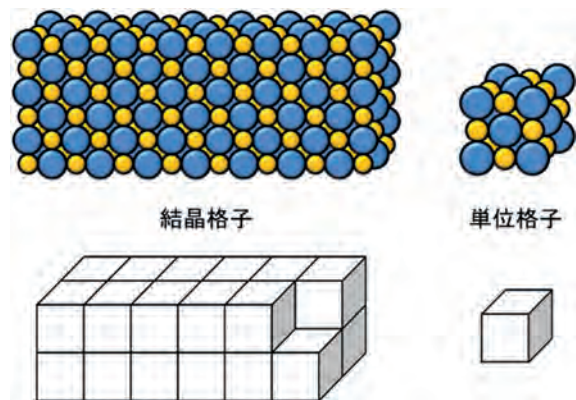


図2 結晶格子と単位格子

図3はホタル石（フッ化カルシウム CaF_2 ）の単位格子を模式的に表したものであり、図中の●はカルシウムイオン Ca^{2+} 、○はフッ化物イオン F^- である。

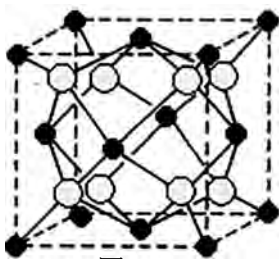


図3

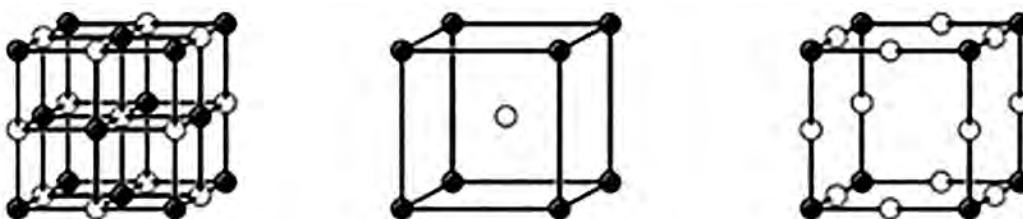
この単位格子に含まれるそれぞれのイオンの数について考えよう。頂点にあるイオンは $\frac{1}{8}$ 個、辺は $\frac{1}{4}$ 個、面は $\frac{1}{2}$ 個、内部は1個がそれぞれ単位格子に含まれるので、

$$\text{Ca}^{2+} : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ 個} \qquad \text{F}^- : 1 \times 8 = 8 \text{ 個}$$

となる。単位格子中のイオンの数の比は、 $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 4 : 8 = 1 : 2$ であり、これは化学式 CaF_2 に一致する。

イオン結晶では、あるイオンから最も近いところに存在するのは反対符号のイオンであり、そのイオンの数を「配位数」という。ホタル石では、 Ca^{2+} から見て最も近いところには8つの F^- があり、 Ca^{2+} の配位数は8である。また、 F^- から見て最も近いところには4つの Ca^{2+} があり、 F^- の配位数は4である。

(1) 下図4は、(ア) 塩化ナトリウム、(イ) 塩化セシウム、(ウ) 酸化レニウムの3種類のイオン結晶について、その単位格子を模式的に表したものである。●は陽イオン、○は陰イオンである。フッ化カルシウムの例に習って、以下の問いに答えよ。



- | | | |
|-------------|------------|------------|
| (ア) 塩化ナトリウム | (イ) 塩化セシウム | (ウ) 酸化レニウム |
| ● ナトリウムイオン | ● セシウムイオン | ● レニウムイオン |
| ○ 塩化物イオン | ○ 塩化物イオン | ○ 酸化物イオン |

図4 3種類のイオン結晶

- ① それぞれの単位格子に含まれる陽イオンと陰イオンの数を答えよ。
- ② それぞれのイオン結晶の化学式は次のように表される。結晶中のイオンの数の比から、□に適する数値を入れよ。ただし、元素記号と元素名は次のように対応している。□に適する数値が1の場合は1を記入せよ。
- Na : ナトリウム Cs : セシウム Re : レニウム Cl : 塩素 O : 酸素
- (ア) $\text{Na}_\square\text{Cl}_\square$ (イ) $\text{Cs}_\square\text{Cl}_\square$ (ウ) $\text{Re}_\square\text{O}_\square$

- ③ それぞれの単位格子に含まれる陽イオンの配位数を答えよ。

(2) 図4の(ア) 塩化ナトリウムの単位格子をもとに、この結晶の密度を求めたい。

- ④ ナトリウム Na および塩素 Cl の原子量はそれぞれ 23, 35.5 である。アボガドロ定数を 6.0×10^{23} [/mol] とすると、塩化ナトリウムの単位格子あたりの質量は何 g になるか。有効数字2桁で求めよ。
- ⑤ 塩化ナトリウムの単位格子の一辺の長さは 5.6×10^{-8} cm である。塩化ナトリウムの密度 [g/cm³] を求めよ。有効数字2桁で求めよ。

③ 富山県の代表的な医薬品産業，それを支える「薬」のほとんどは人工的に合成された有機化合物である。有機化合物の主な構成元素は炭素，水素，酸素，窒素などで，その種類は少ない。しかし，炭素原子が次々に結合し，さまざまな化合物をつくるため，有機化合物の種類は多く，現在1億種類以上に及ぶと言われている。

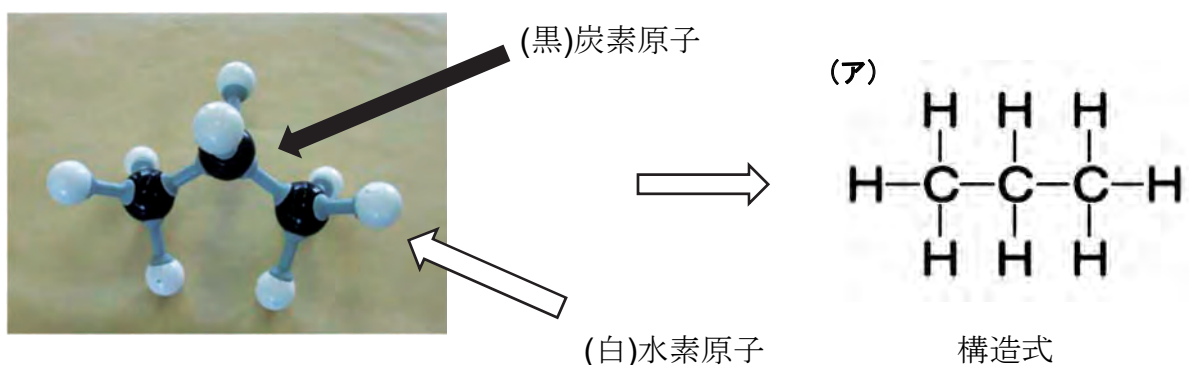
水素や酸素，水などの分子中の結合のようすを価標とよばれる線分で表した化学式を構造式という。水素分子 H_2 は $H-H$ ，酸素分子 O_2 は $O=O$ ，水分子 H_2O は $H-O-H$ と書く。この価標の数は，原子によって決まっていて，炭素原子の価標は4，水素原子の価標は1，酸素原子の価標は2である。構造式を書くときには，先に示した価標の数を守らなければならない。 H_2 が $H-H$ と書けるのは，一方の $H-$ がもう一方の $H-$ と握手をしているように考えてよい。つまり，価標は人間の「手」と考えて差し支えない。

炭化水素は炭素と水素からなる最も単純な有機化合物である。今，この炭化水素の構造式を分子模型からつくってみよう。

☆ 模型をつくるときのルール

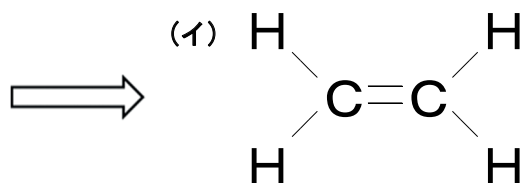
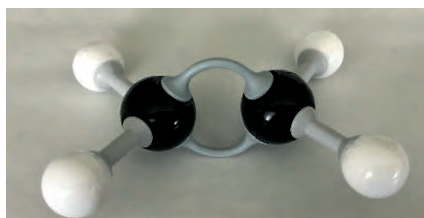
- ① 各原子模型の原子の穴はすべて埋まっていなければならない。
- ② 価標（手）は必ず他の原子と結びついて（握手して）いなければならない。

(例1) 分子式 C_3H_8 で表される炭化水素は左下の模型で表される構造1種類のみである。



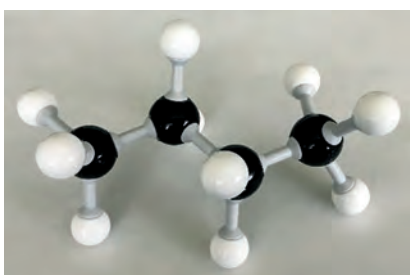
炭素原子の4本の価標はそれぞれ正四面体の頂点の方向に伸びるため，実際に分子の炭素骨格はジグザグに折れ曲がっている。しかし，構造式で表す場合には4つの価標にその原子が結合しているが，分かりやすく示すため，価標どうしの成す角は 90° で表している。

さらに、下の写真のように価標が余らなければ、異なる炭素原子同士で結合させてもよい。炭素同士の結合は写真のように曲がる結合を使っても良い。

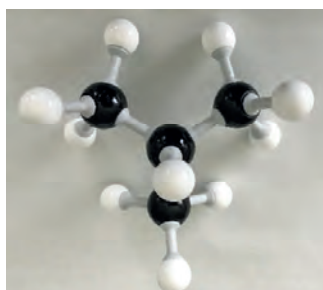


(例2) C_4H_{10} を考えるとき、炭素骨格に注目すると、両端の炭素原子は真っ直ぐ伸ばすことができるので、分子 A と分子 C は同じ物質であると判断する。一方で、分子 B は原子のつながり方が異なるので、分子 A や分子 C とは異なる物質である。

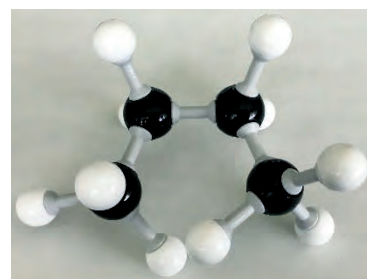
分子 A



分子 B

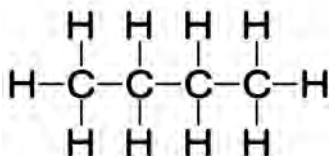


分子 C

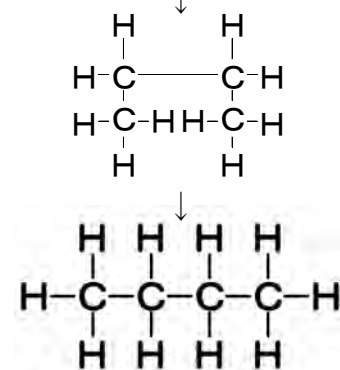
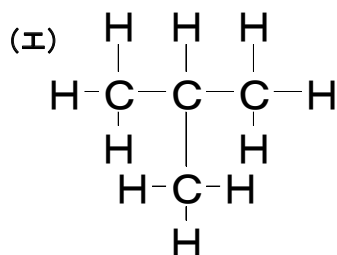


構造式は、

(ウ)



(エ)



と表す。

【問題】 配布された模型 (C が 4 個, H が 10 個) を自由に使用して、その数以内の組み合わせでできる炭化水素をできるだけ多くつくり、異なる構造式を解答欄に 10 個書け。

炭素は 1 ~ 4 個, 水素は 10 個以内であれば自由に組み合わせてかまわない。

ただし、例として取り上げた (ア) ~ (エ) の 4 つの炭化水素は解答から除き、「☆模型をつくる時のルール」を守っていないといけない。

