



全国高校化学グランプリ 2007



二次選考問題

2007年8月18日(土)

時間：12:30～16:30（240分）

実験を安全に行うために

実験室では実験用ゴーグルおよび白衣を必ず着用しなさい(ゴーグルはメガネの上から着用可能)。用いる試薬には有害なものもあるので、直接触れたり臭いを嗅いだりしてはならない。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

手順および注意

1. 実験とレポートは同時に進行してよい。全体を合わせて4時間（12:30～16:30）になるよう各自時間配分をしなさい。
2. 12:30の開始の合図で始め、16:30の終了の合図で実験・レポートの作成を中止し、レポートを提出してください。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験中、実験監督者は実験操作、実験室でのマナーを監督している。監督者の指示に従わない場合は実験室から退去せざるを得ないことがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作等を参考にしてはならない。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録しなさい。
6. レポート用冊子1ページ目には、上部の2本の太罫線の間に座席番号と氏名を記入しなさい。表紙、および2ページ目以降は座席番号・氏名を記入してはならない。
7. レポート用冊子への記入が完成したら、指定された箇所をホッチキス止めしなさい。
8. 終了（16:30）の合図があったら直ちにレポートを提出し、監督者の指示を待ちなさい。
9. 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など、監督者に申し出なさい。
10. CuSO₄、ZnSO₄、アンモニア水を含む廃液は決して流しに捨てないこと。各自の廃液ビーカーに回収し、所定の廃液タンクに廃棄すること。また、亜鉛の残渣（ビーカーに残ったもの、ろ紙に付着したもの等）は廃棄せずにそのまま実験台に残しておくこと。
11. 実験台備え付けの流しは、10の項に注意して使用すること。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催

日本化学会化学教育協議会

夢化学 21 委員会

説明文を含めた問題（1～9 ページ）

この実験の背景

電池の話の中ではよく出てくるダニエル電池だが、実際に実験をやってみるといろいろな発見がある。ダニエル電池は正極が Cu^{2+}/Cu 、負極が Zn^{2+}/Zn の電池であり、(1)式の反応の化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。教科書には起電力、すなわち正極と負極の電位差 $U(V)$ が約 1.1 V と記されているが、放電が進むと起電力は徐々に低下するだろう。この時反応は右へ進み、 Cu^{2+} の濃度は低下し、 Zn^{2+} の濃度は増加するはずである。反対に、逆向きの電流を流す（充電）と反応をもとへ（逆向きに）戻すこともできるだろう。



反応が自発的に進めば、電気を取り出すことができるが、起電力の低下は反応が少しずつ平衡に近づいて行くことを示している。系が平衡状態になると起電力は 0 V になり、これ以上電気を取り出すことはできない。

この平衡状態になった時のそれぞれの組成から(1)式の反応の平衡定数が求められる。また 1.1 V という起電力は最初の状態から平衡に向かう反応のエネルギー差を表しており、その値を算出することもできる。起電力はエネルギーそのものではないが、起電力 $U(V)$ にその回路を運ばれる電子の電荷(C 、クロン)を掛けると電気エネルギー(J)が求まるので、電池の世界ではこの起電力は重要な事項になる。電池の反応により得られる電気エネルギーは化学物質が反応する際のギブズエネルギー変化 ΔG に相当する。

化学物質が反応する際に発生する化学エネルギー（熱）はエンタルピー変化 ΔH で表され、電気エネルギーに変換されるギブズエネルギー変化 ΔG と(2)式で結ばれている。ここで T は絶対温度、 ΔS はエントロピー変化を表しており、エントロピー項が 0 でない限り、化学エネルギーが全部電気エネルギーに変わることはないが、ダニエル電池の反応ではこのエントロピー項は小さいので、化学エネルギーのほとんどが電気エネルギーに変換される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

反応の初めと終わりのエネルギーの差、言い換えれば起電力は、反応物、生成物の見かけの濃度によっても変わるに違いない。ルシャトリエの原理を使って反応の進みやすさを制御できるように、電池の起電力を思い通りに上げたり、下げたりできたらおもしろい。

また、この電池の起電力を調べることで、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} イオンを含む試料のそれぞれのイオンの濃度を知ることができたら電池以外にも応用できるだろう。どうしたらその濃度を調べることができるのだろうか。その原理について考え、実際に求めてみよう。

ダニエル電池の構成、概略図

この実験で使うダニエル電池の概略を図 1 に示す。二つのビーカーにそれぞれ Cu、Zn の金属板が置かれており、これらの金属板は端子、リード線を通してデジタル電位差計につながれている。Cu 板を入れたビーカーには CuSO_4 水溶液 ($\text{CuSO}_4 \text{ aq}$) を、Zn 板を入れたビーカーには ZnSO_4 水溶液 ($\text{ZnSO}_4 \text{ aq}$) を入れる。 Na_2SO_4 を溶かした寒天塩橋が二つのビーカーの橋渡しをしている。教科書には二つの溶液を素焼きの隔膜で隔てた図がよく載っているが、ここでは素焼きの隔膜の代わりに寒天塩橋を用いている。

これでダニエル電池はできあがり、電気を取り出すことができる。

注) aq は水溶液を表す

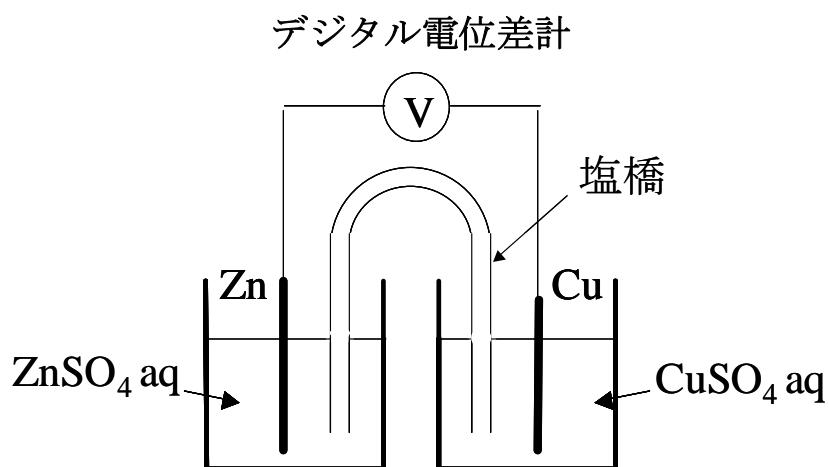


図 1 ダニエル電池の構成

支給品目確認表

各実験台のバスケットに入っている器具、実験台上にある器具、試薬等を確認し、チェックしなさい。不足の場合や破損している場合は、直ちに監督者に申し出ること。

バスケットに入っている器具

Lはlを表す

器具名・試薬名	規格	数量	備考	チェック欄
ビーカー	50 mL	5 個		
ビーカー	300 mL	1 個	廃液貯留用	
メスシリンダー	100 mL	2 個		
メスシリンダー	20 mL	2 個		
駒込ピペット	5 mL	3 個		
ロート		1 個		
Cu、Zn 板、端子、リード線	7 cm x 1 cm	1 対		
紙やすり		2 枚	Cu、Zn 別々に 使うこと	
デジタル電位差計		1 台		
ガラス棒		2 本		
安全めがね		1 個		
ゴム手袋		1 対		
付箋紙		約 10 枚		
片対数方眼紙		2 枚	1 枚は提出用	
定規	20 cm	1 個		
ひだ折ピペット置き		1 個	厚紙製	

実験台上にある器具、試薬等

Mはmol/lを表す

器具名・試薬名	規格	数量	備考	チェック欄
0.1 M CuSO ₄ /0.5 M Na ₂ SO ₄	約 50 mL	1	ビーカー入り	
0.1 M ZnSO ₄ /0.5 M Na ₂ SO ₄	約 50 mL	1	ビーカー入り	
0.5 M Na ₂ SO ₄	約 200 mL	1	三角フラスコ入り	
寒天塩橋		1 本	塩橋用ビーカー中	
2 M NH ₃ 水溶液入りビュレット		1 本	クランプ付きビュレット台に装着	
ロート用クランプ(クランプ付きビュレット台を兼用)		1 個	実験 2 の終了後、 ビュレットは回収する	
純水入り洗瓶	250 mL	2 本		
雑巾		1 枚		
キムワイプ		1 箱	簡易ドラフトの上	

共用実験台上の試薬類等

試薬等	備考	
0.1 M CuSO ₄ /0.5 M Na ₂ SO ₄ , 0.1 M ZnSO ₄ /0.5 M Na ₂ SO ₄	不足した場合の補充用	
0.5 M Na ₂ SO ₄ 水溶液	不足した場合の補充用	
0.1 M CuSO ₄ aq, 0.1 M ZnSO ₄ aq	50 mL ビーカーを持参し、 専用のメスシリンドーで約 50 mL をそれぞれ量り取る	Na ₂ SO ₄ を含まない水溶液、 実験 3 用
濃度未知の CuSO ₄ 、ZnSO ₄ を 含む 0.5 M Na ₂ SO ₄ 溶液	約 50 mL、試薬瓶入り	実験 4 用
Zn 粉末	約 1 g	薬包紙入り
ろ紙	直径 11 cm	

実験の準備

実験 1、2 のために、0.5 M Na_2SO_4 水溶液を使い、表 1 のように CuSO_4 の濃度が 0.01 M、0.001 M となるように 50 mL の溶液を調製しなさい。 ZnSO_4 については 0.01 M の溶液を 50 mL 調製しなさい。溶液はメスシリンダーで量り取りなさい。メスシリンダーで量り終わったら、次の秤量の際に影響が出ないように純水で洗っておくこと。

注) 希釀にあたって、調製した溶液から分取したときはその溶液が 50 mL より少なくなるが、実験に支障をきたすことはない。

実験 3 は実験 1、2 が終わってから溶液を調製しなさい。共用実験台には純水に溶かした 0.1 M CuSO_4 および 0.1 M ZnSO_4 溶液が用意されているので、2 個の 50 mL ビーカーを持参し、それぞれ専用メスシリンダーで約 50 mL 分取しなさい。0.01 M CuSO_4 および 0.001 M CuSO_4 溶液については純水で希釀して調製しなさい。

注) 実験 1、2 が終了したら、ビーカー内の使用済み溶液を廃液貯留用ビーカーへ空け、純水でゆすいで実験 3、4 に使用しなさい。

表 1 溶液の調製

実験 1、2	溶液の濃度		
	0.1 M	0.01 M	0.001 M
0.5 M Na_2SO_4 で希釀して 50 mL 溶液を調製する	CuSO_4 : 支給済み	CuSO_4	CuSO_4
	ZnSO_4 : 支給済み	ZnSO_4	

実験

実験 1 および 3 では約 25 mL の CuSO₄、ZnSO₄ 溶液をそれぞれ正極室、負極室に入れて実験する。イオンの混入を避けるため、塩橋の正極室側に赤いテープが貼ってあるので、極性を間違えないよう注意すること。また、それぞれの実験が終わったら塩橋の先端を水で洗浄し、塩橋用ビーカーに戻しなさい。

各実験に先立って Cu 板、Zn 板を紙やすりで軽く磨き、純水で洗いなさい。

実験 1

1-1 ZnSO₄ 濃度を 0.1 M とし、CuSO₄ を 0.001 M、0.01 M、0.1 M としたときのダニエル電池の起電力を測定しなさい。

1-2 CuSO₄ の濃度を 0.1 M とし、ZnSO₄ を 0.01 M、0.1 M としたときの起電力を測定しなさい。

実験 2

正極室、負極室にそれぞれ 25 mL の 0.01 M CuSO₄、0.01 M ZnSO₄ を取り、ダニエル電池を組み立て、その起電力を測定しなさい。

2-1 起電力を測定した後、正極室に 2 M アンモニア水を 1 mL ずつ、3 mL まで加えたときの液の変化を観察し、そのときの起電力を測定しなさい。

2-2 2-1 で正極室に 3 mL のアンモニア水を加えた後、負極室にも同様にアンモニア水を 1 mL ずつ、3 mL まで加え、液の変化、電池の起電力を測定しなさい。

実験 3

共用実験台に CuSO₄ および ZnSO₄ を純水に溶かして調製した 0.1 M 溶液が用意されているので、2 個の 50 mL ビーカーを持参し、それぞれ約 50 mL 量り取りなさい。CuSO₄ 溶液については純水で希釈して 0.01 M および 0.001 M の濃度の溶液を作りなさい。

ZnSO₄ 濃度を 0.1 M とし、CuSO₄ 濃度を 0.001 M、0.01 M、0.1 M としたときのダニエル電池の起電力を測定しなさい。

実験 4

0.5 M Na₂SO₄ に溶かした濃度未知の CuSO₄ と ZnSO₄ の混合溶液が共用実験台の試薬瓶に入っている。各自 1 本テーブルに持ち帰り、この溶液に含まれる Cu²⁺、Zn²⁺ の濃度を求めなさい。実験方法と計算方法、結果などを詳細に記録しておくこと。

ヒント

試料溶液には Cu^{2+} と Zn^{2+} が混合しているのでそのまま正極室、負極室に入れるとそれぞれのイオンの影響が出ることがある。Zn 粉末、支給した 0.1 M CuSO_4 /0.5 M Na_2SO_4 、0.1 M ZnSO_4 /0.5 M Na_2SO_4 溶液等を使うことができる。

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。どの課題も答えを出すに至った過程、計算式なども書きなさい。

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			
<hr/>			
実験 1-2	0.01 M ZnSO ₄	0.1 M ZnSO ₄	
0.1 M CuSO ₄			
<hr/>			
実験 2	NH ₃ 水を添加する前のダニエル電池の起電力 :		
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			
起電力			
<hr/>			
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			
起電力			
<hr/>			
実験 3	0.001 M CuSO ₄	0.01 M CuSO ₄	0.1 M CuSO ₄
0.1 M ZnSO ₄			

課題

- ① 実験 1-1、1-2 の結果について濃度比、 $[CuSO_4]/[ZnSO_4]$ を横軸に、起電力 $U(V)$ 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。
- ② ①の結果をまとめ、起電力 $U(V)$ と $[CuSO_4]/[ZnSO_4]$ の対数との関係を式に表しなさい。
- ③ ②の関係から(1)式の反応が平衡状態にあるとき、濃度比、 $[CuSO_4]/[ZnSO_4]$ ($= K$)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。
(参考) Cu、Zn (金属) の濃度をそれぞれ 1、 $[CuSO_4]$ 、 $[ZnSO_4]$ を Cu^{2+} の濃度、 Zn^{2+} の濃度とすると K は平衡定数の逆数の関係、すなわち
平衡定数 $= ([Zn^{2+}][Cu]/[Cu^{2+}][Zn]) = 1/K$ となる。
- ④ 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 で考えたら何 kJ になるだろうか。電子 1 個の電荷は $1.6 \times 10^{-19} C$ (クーロン)、アボガドロ数を $6.0 \times 10^{23}/mol$ 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。
(参考) 反応が起こるとき何個の電子が関係するかを考慮しなさい。また、計算では ΔG の値が (+) で算出されても、系が外部にエネルギーを放出する (エネルギーを失う) 場合は、(-) の符号をつける。参考までに水素 1 mol と酸素 0.5 mol が反応する燃料電池の ΔG は -237 kJ である。
- ⑤ 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。
- ⑥ 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、 $[CuSO_4]/[ZnSO_4]$ の濃度比で答えなさい。
- ⑦ 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。
- ⑧ 実験 1 と実験 3 の結果を比較して考察しなさい。
- ⑨ 実験 4 の手順を書き、 Cu^{2+} と Zn^{2+} の濃度を求めなさい。