

初代化学オリンピック代表へのインタビュー —彼らは、化学グランプリと化学オリンピックで 何を感じたのか？—

SAKAI Hideo

坂井英夫

東京学芸大学教育学部附属高校 教諭

昨年7月6日～7月13日に第35回化学オリンピックがギリシャのアテネで開催された。本大会は、日本から4名の代表（赤羽正寿君、上野功一君、佐藤直人君、田辺一郎君、いずれも創価高等学校3年）が初めて参加した記念すべき大会である。初参加ながら4名の代表は大健闘し、上野君と佐藤君は銅メダルを、赤羽君と田辺君はHonorably cited（敢闘賞＝各問題のある部分で満点を獲得したことを称えるもの）をそれぞれ受賞した。日本から初めて化学オリンピックに参加した4名の生徒たちがどのような努力をして参加資格を得たのか？ オリンピックまでにどのような努力をしていたのか？ また、化学グランプリをどのように考えていったのか？ およそ1年半の奮闘ぶりを直接インタビューしてみることにした。インタビューには、代表の赤羽君、上野君、ゲストとして参加された創価高等学校教諭 高松義一先生、そして、化教誌編集委員長の下井守先生に出席していただき、1時間半近くにわたって、大変興味深いお話を伺うことができた。

1 化学グランプリに挑戦するまで

—上野君や赤羽君の小学校での理科への興味や関心はどうだったのでしょうか？—

上野 小学校の頃から理科は大好きでした。小学校の頃は虫が好きだったので、野山をかけ回っていました（笑）。実家が群馬なので、遊びに行ったときにとか…。小学校からこの学校にいますので、見ての通りそこらへんにいっぱい虫がいましたね。カブトムシなどは大好きでした。

赤羽 とりあえず小学校での理科の成績はよかったですね。そして、理科は好きでした。花を育ててその記録をとるようなものは苦手だったのですが、実験は大好きで、小学校の頃で言えばデンプンにだ液を入れる実験とか…。

—中学校のときの実験で



創価高校 上野君



創価高校 赤羽君

印象に残っているものはありますか？—

上野 水銀をドライアイスで固める実験かな？

赤羽 中学校の授業が楽しくて、印象に残る実験をしてくれたので、理科は好きだったし得意になったのかなと思います。

—高校に入ってから、化学が好きになった理由は何かありますか？—

赤羽 高校に入って、数学がすごくできる友達と英語がすごくできる友達がいる、全然かなわなかったのです。じゃあ化学だったら勝負できるかなと思って、テスト勉強を頑張ったことがスタートでしょうか？ 変な理由だけど…。—昨年2002年度のグランプリを受けようと思ってから、自分で進んでやったことや学校でやってみたらと言われてやったことは何かありましたか？—

上野 学校としては、放課後に教科書の読み合わせをやっていました。後は過去問を直前に解いたりとか…。

—どの位前からその取り組みをやっていましたか？—

上野 本校では高1の終わりには電池まで終わるのです。読み合わせは、高2が始まった4月あたりからですね。

—どの位のペースでやっていたのですか？ 週1回程度では、教科書全部は終わりませんね。—

上野 4月からほぼ毎日ですね。

—高松先生、どんな感じで進められていたのですか？—

高松 とにかく、教科書の読み合わせですよ。日本語を読むという感じで…。あとは、資料集の写真を目の前に置きながら読み合わせていって、本当にその色になるのですかと聞かれたら、薬品を持ってきて実際にやってみるという感じで。11名の生徒が入れ替わり立ち代わりやってきて、3日間連続で同じ話をすることもありました。実は上野君はあんまり読み合わせには来なかった(笑)。

上野 お恥ずかしながら…。

高松 上野君は教科書を自分で勝手に読んでいたようです。7月の期末試験が終わってから過去問の検討会を始めたのです。みんなで集まってワイワイと議論していく形で。

上野 そこから参加し始めましたね。読み合わせの方はパス(笑)！読み合わせはあまり好きじゃなかったの。一過去問の検討会は何の位やったのですか？

高松 期末試験が終わってから2週間位ですね。その短期間で頑張ったのです。

2 化学オリンピック代表になるまで

— 2002年度の化学グランプリの問題を持ってきましたので、これを見てもらいながら話を進めたいと思います。—

以上のことから、以下の問1～問3に答えなさい。

問1.

- (1) ブラックが fixed air と呼んだ気体は何か。化学式で示しなさい。
- (2) マグネシアアルバを灰化したものをとくにマグネシア(magnesia)と呼んだ。このマグネシアの化学式を示しなさい。

問2. 実験結果(A)(B)から、この試料のマグネシアアルバの $x : y : z$ の比を簡単な整数で表しなさい。(ただし x, y, z は一桁の整数とする)

問3. マグネシアアルバに塩酸を作用させると塩化マグネシウムが得られる。この実験で用いたマグネシアアルバ 1.21 g から得られた塩化マグネシウムの質量は何 g か。小数第2位まで求めなさい。

II

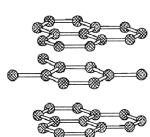
次に、現在注目を集めているマグネシウム化合物として、ホウ化マグネシウム(二ホウ化マグネシウム) MgB_2 について考えてみよう。

MgB_2 は、2001年3月に青山学院大学の秋光純教授らにより、絶対温度 39 K で超伝導現象を示すことが報告され、新しい“金属系超伝導体”の発見としてまさに注目されている。

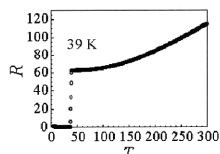
MgB_2 は、単体のマグネシウムと無定形ホウ素を不活性ガス中、高温で加熱することにより合成される。その結晶構造を調べると、 MgB_2 の B は、黒鉛(グラファイト)中の炭素と同じような配列をしていることが分かった。

黒鉛の構造を、図1に示すが、図のように平面に広がった炭素原子のネットワークが層状に重なることによってできており、この層状平面の上下に広がっている π 電子と呼ばれる電子が自由に動けるため、電気伝導性を示すのである。

MgB_2 も室温で金属と同程度の電気伝導性をもつことが知られている。これを冷却していくとき、図2のように 39 K で電気抵抗がゼロ、すなわち超伝導体となる。超伝導については今後も研究がすすむと考えられるが、ここでは、常温での電気伝導性について、黒鉛との類似性で考察してみよう。



＜図1＞



＜図2＞

2002年度 化学グランプリ一次選考 2 番の一部

上野、赤羽 ああ！ 懐かしいですね。

一問題の中で印象に残っていたり、興味をもったりした問題はありますか？

赤羽 僕はこの問題が楽しかった。2番ですね。

上野 難しかった。この問題は全然できなかった…。

赤羽 この問題は上から見た原子配置と横から見た原子配置を考える問題でしたね？これが解いていて楽しかったのですよ。

下井 実は、この問題は私が考えて提案した問題だったのですよ。

赤羽 そうなのですか…。立体的なイメージを考えていくのがとても楽しかったことを覚えています。

—上野君はどうでしょうか？—

上野 僕は4番でしょうか。ちょうどその頃、化学平衡を理解したところだったので…。 NO_x と SO_x についての問題で、これはよく解けたのではないかと思います。

高松 オリンピックの代表に選ばれた4名は、それぞれできた問題が違ったようなのです。

赤羽 そうそう。僕は4番までたどりついていないもの(笑)。時間が間に合わなくて。

上野 3番は見事に間違えてしまった記憶があります。あ

4

次の文章を読んで問に答えなさい。ただし、原子量は $O=16$, $S=32$ とする。

自動車を発生源とする空気汚染について考えてみたい。アメリカの環境保全局 (Environmental Protection Agency) のサイトによれば、自動車からの排出物質として数種類が提示されている。その中で、 NO_x 、 SO_x 、微粒子について次のように記述されている。

NO_x ：空気中の N_2 と O_2 により発生する。一酸化窒素 NO と 二酸化窒素 NO_2 が主体

SO_x ：酸素と燃料中の硫黄により発生する。ガソリン中と軽油中の硫黄の含量は、それぞれ質量の 0.029% と 0.212% 程度である。

微粒子：排出物質に含まれる炭素の微粒子などである。

(各物質の排出量は、平均走行距離や燃料消費量などから算出する。)

これらの排出物質は健康への影響を考えると大変に気になる。ディーゼルエンジン車の微粒子(黒煙)を減らすことは可能であろうか。(ア)単純に考えて、空気の供給を増やし、完全燃焼を促進すれば良く、それに伴って燃焼温度の上昇も期待される。実際ヨーロッパのディーゼルエンジン車からはそれほど黒煙が出ない。しかし、問題はそれほど単純ではなく、空気の供給を増やし全体的に O_2 過剰状態にすることによって、(イ)空気成分である N_2 と O_2 が結びつき NO_x の発生が増える。 NO_x を触媒により分解して排出すればよいのであるが、(ウ) SO_x の発生により触媒が機能しなくなることが問題である。

問1.

- (1) 下線部(ア)に関して、これと同じ現象の見られる身近な例をあげて、黒煙の減少をわかりやすく説明しなさい。
- (2) 下線部(イ)に関連して次の実験を行なった。体積一定の密閉された容器に2つのタングステンフィラメントを 5 mm 離して固定し、これに標準状態 (0℃, 1 atm) で窒素と酸素以外の不純物を取り除いた乾燥した空気 (N_2 : 79%, O_2 : 21%) を満たした。2つのフィラメントから電気放電を行うと、容器内に褐色をおびた NO_2 が発生した。容器内の全ての O_2 が反応して NO_2 になったとすると、 NO_2 の濃度 $[mol \cdot L^{-1}]$ はいくらになるか。
- (3) 下線部(ウ)に関して、1 L の軽油で 7 km 走るディーゼルエンジン車が、年間 14000 km 走る場合 SO_2 に換算して最大何 kg の SO_x を排出するか。軽油の密度を $0.80 g \cdot cm^{-3}$ として計算しなさい。

2002年度 化学グランプリ一次選考 4 番の一部

とで解答を見てビックリだった。

赤羽 やはり、グランプリの問題は楽しいですね。

—どういう点がグランプリの問題を解いていて楽しいと思うのでしょうか？—

赤羽 高松先生がわざと解答を見せてくれないのですよ。解いてみると言われて仲間と黒板で解法を示し合いながらワイワイとやっていたのが楽しかったのかなあ？

上野 そうそう！

赤羽 2年生にとって知識を問われてもそんなに分からないと思っていたのですが、グランプリの問題はある程度の知識は示されていて、そこから導かれていく経過や過程を考える力を問われている点が楽しかったのだと思いますね。

上野 過去問の中で錯体がとても印象に残っています。当時無学だったせいか錯体というものをまったく知らなくて(笑)。初めて演習したときに「ああ！ こんなものもあるのだ」と…。そういう感動を受けました。

高松 分子をつくるときに、上と下にこう矢印があって…。

赤羽 ああ！ ヘリウムと水素の問題だ。

上野 あれもなかなかの問題だ。

高松 あれは印象深いよね。みんなでひたすら検討して

…。最初は何を言っているのか分からなくてね。

上野 ヘリウムのポテンシャルエネルギーだ！

赤羽 反結合性軌道とか…。あれは解いてみて納得しましたね。

高松 それからポリアセチレンの問題なんか…。HOMOやLUMOなんて用語は、最初全然分からなかったよね。

下井 これは白川先生がノーベル賞を取った翌年に出題した問題でしたね。ここまでの話を聞いていますと作題者の意図は結構通じているのですね。受験のために勉強している化学と違った化学の面白さを伝えたいという意図で先生方は作題している。内容的にはかなりレベルが高いものも含まれるのだけれど、ある意味での知的ゲームになるような問題ができるといいね…と。

—そういう点で、オリンピック代表のお二人が問題を評価していることは大変嬉しいことです。一次予選を通過してからの二次への対策や特訓は何かあったのでしょうか？—

上野 とりあえず、ひたすら学校で実験の特訓をしていたね。

赤羽 30度の暑さの中で…(笑)。

—どんな実験をやられましたか？—

上野 まず、中和滴定。赤羽は酸化還元滴定をやっていたんじゃない？

高松 とにかく酸化還元滴定が出たらどうしようということで、古くなった過マンガン酸カリウムで水溶液をつくって、この濃度を測定してみようというところから始めて…。すごく無茶苦茶なデータが出てね…(笑)。

赤羽 僕はその実験をやっていないなあ。

高松 そうか…。この手のテーマが与えられたときにルート通りの手順で測定をやっていたのは田辺君だったのだな。

赤羽 あ！ 発生した気体の量で考えるタイプを…。

高松 過酸化水素と混ぜたときに発生する酸素の量を測定しようという実験をやってみたのだったね。

赤羽 結構近いデータが取れたはずですよ。何か測定するときに何か方法を考えてやってみなさいって、高松先生に言われていました。

高松 レポートを書かされるはずだから、レポートの書き方の講座をやりましたね。まず、フローチャートの書き方の練習をして、フローチャートを書いた後にどれを測定したのか表を書いてみるとか…。

赤羽 最後の方は、最初の実験を出されたら白紙に実験の手順、流れを書き出して実験をして、30分でレポートにまとめる練習をしていましたね。

上野 あとは金属元素の分析かな？

赤羽 陽イオンの系統分析が出されたらどうしようと思って…練習しました。

高松 有機化合物の練習をやっておこうということで、創

5 次の文章を読んで各問に答えなさい。

2000年のノーベル化学賞は、白川英樹先生らに授与された。1976年、白川先生は、アセチレンをつなげて作ったポリアセチレン(1)という有機物質に電気を流すことに成功した。その研究はさまざまに展開され、電気を流す有機物質は、軽量、小型化が可能な利点を生かして、電池やモーターなど広範に応用されている。

ポリアセチレンは、エチレン(2)がいくつも連なったような分子である。エチレンの炭素原子は、原子核による束縛が比較的弱い電子を一つずつ持っているが、この電子がポリアセチレンの電気を通す性質を担っているのである。この電子は、図1に示すように、エチレンの分子平面と垂直の方向に広がって存在している。電子の存在する領域を「軌道」といい、その軌道に電子が入っている様子を、図1のように表わす。

軌道の上と下の色分けは電子のふるまいの違いを表わしており、同じ色の部分が隣り合って相互作用すると安定化が起こり、違う色の部分が隣り合うと不安定化が起こる。図2に示したように、エチレンの二つの炭素原子がそれぞれひとつずつ持っている電子は、安定化によってできた軌道に入り、結合が形成される。これを「 π 結合」という。つまり、エチレンの炭素-炭素二重結合

図1 エチレンの炭素原子が持つ電子の軌道とその軌道に電子が入っている様子を示す図

図2 エチレン(2)の π 軌道の形成

価大学の先生に問題を出していただいて3時間かけてレポートまで書き上げる形式の実践練習をやっていただきました。その場で与えられた問題でね。確か有機化合物の定性分析だったよね？

上野 ケトンやアルコールを渡されて、その中からどれが何かを当てるタイプだった。

高松 書いたレポートを添削していただきました。

赤羽 試験管をアセトンで洗ってしまったためにすべての試験管から同じ反応が出てしまって…(笑)。

—それは、良い失敗をしましたね。2002年度の二次の問題を見てもらって、感想をお願いできればと思います。—

赤羽 炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムの問題でしたね。

—どんな風に実験したのかを覚えていますか？—

赤羽 最初は説明の通りに加熱してやれば、炭酸水素ナトリウムは定量できるじゃないですか。僕たち4名とも塩酸は使っていないくて…。

上野 加熱した後、水に溶かしてからろ過して、水に溶けなかった炭酸バリウムの量を測って求めました。

赤羽 炭酸バリウムを測るときにドライヤーでろ紙を乾かしてかなり念入りにやったつもりだったのですけど…。今から考えると馬鹿だなあと。

高松 どうしてアルコールで置換してやらなかったんですって、後で怒ってましたね(笑)。

—アルコールは使わなかったんですか？—

赤羽 少しは使ったのですけど、燃えてしまわないか恐くて…。炭酸バリウムと反応しないはずだよなと思いながら。

—そうすると最初のデータはうまく取れたけど、その後の実験は結構困ってしまったのですね。—

赤羽 試験が終わって4名が集まったときに、まず僕が「ゴメン」って言ったら、皆も「ゴメン」って言って(笑)。上野は自信あったのでしょ？

上野 自信はなかったけど、何か試料をこぼしたりしたように残っていた水の量と相殺されたのか質量が見事にあたっていたので、高得点が取れたと思いました。

—いろいろと二次対策していつて、実際にこの問題を見た瞬間どのように思ったのですか？—

赤羽 やった！ と思いましたよ。

上野 ちょうどその頃、1族2族の元素について授業で勉強をしていたところだったので、来た！ という感じで…。

赤羽 僕は金属の陽イオン分析を見ながら一生懸命覚えていたのです。出されたらどうしようと思って…。だから、見慣れたものだったから良かったなと思いました。

高松 過去問の中にもこの物質が何かを当てろという問題があって、その中に使われていた物質でしたね。

上野 でも、ビュレットなどのような定量する器具がなか

課題(1)

炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのなかで、次の条件で化学変化による固体の質量変化が起こる物質が1種類だけある。

条件「蒸発皿に固体をとり、三角架にのせ完全燃焼の炎で5分間加熱する」

該当すると考えられる物質について実際に実験を行ない、質量変化を測定しなさい。実験のデータをレポートに記し、質量変化について化学反応式で説明しなさい。

課題(2)

各自に用意されている混合試料中に存在する炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのそれぞれの質量%を、実験により求めなさい。質量%の値は小数第1位までで答えること。また、実際に行なった方法、実験のデータ、説明・考察などをレポートにまとめなさい。

課題実施上の注意

1. 試料は実験に十分な量が配付されています。追加して請求することはできません。実際に使用する量に注意して下さい。
2. 課題(1)は課題(2)を行なうための前提になる実験です。課題(2)の実験に十分な時間が割り当てられるように時間配分に注意して下さい。
3. 課題(1)で、はじめに選んだ物質が目的の物質でないことがわかった場合は、別の物質で再度実験を行なってもかまいません。この場合、最終的に目的の物質について説明できればよい。
4. 課題(2)の実験方法は数種類考えられるでしょう。その中であなたが最適だと思う方法を試みなさい。なお、途中の実験の様子をみて、方法を変更してもかまいません。
5. 質量%をできるだけ正確に導き出すために、あなたが考えた方法の実験の実験操作で注意すべきことや工夫すべきことがあるでしょう。このことを事前にできるだけ予想し、実際の実験を注意深く行ないなさい。また、実験をしながら注意すべきことに気づくこともあるでしょう。それらについて、あなたが実際にどう注意し、工夫したか、レポートに箇条書きにまとめなさい。

2002年度 二次選考の一部

ったから困ったな。

—この問題の意図はビュレットを使わずに炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムを定量させようということでしたから…。中学校程度の発想でも定量できるところが面白いのではないかと当時考えていて、ろ紙を乾かしやすくするために何気なくエタノールを置いたりしてね。少しゲーム感覚で…。—

赤羽 終わった後、すごく不思議だったんですよ。全部の実験が終わった後、ふと目の前に大きいビンに入った塩酸が置いてあって…。これ使わないはずないなあと。—

上野 それが一番不安だったよね。

赤羽 アルコールのビンよりも塩酸のビンの方がデカイぞ！ って(笑) ちょっとだけ置いてあるのだったら使わなくて良いと思ったんですけど、明らかに使いなさいと言わんばかりだったので…。

上野 解答を見たときにあぜんとしたよね。

赤羽 弱酸の遊離かって！ びっくりした。

—正直なところ、実験が終わって4名が集まったときには、代表に選ばれると思っていましたか？—

上野 値はあっていたから、僕はちょっといけると思いました。

赤羽 上野は値があっていたからね(笑)。

上野 他の三人は「ダメだ」って感じだったかな？

—ということは、結果が分かってオリンピックの代表に選ばれたときにはどんな感じだったのだろう？ 上野君は当然と思ったのかな？—

上野 いえいえ(笑)。そんなことはないですよ。

赤羽 キョトンとして…。

高松 正式な書類が来る前に、インターネット上で「オリンピック金賞」「オリンピック銀賞」という形で出ていたのですね。「金賞」や「銀賞」と区別がつかなかった。どっちが行くのか分からなかったのですね。

赤羽 そうしたら、取材の話が先に来てしまったのです。正式な書類よりも前に…。昼休みに呼ばれて行ってみると…。

高松 「オリンピック代表に選ばれた感想は？」「え！ そんな話は聞いていないですよ」という感じになって…(笑)。

赤羽 ビックリして、最初キョトンとしていて。

上野 その後、教室まで跳ねて行ったよね(笑)。

赤羽 分かんねえ！ 分かんねえ！ ってね。

—じゃ、喜んだというよりはドッキリカメラかなって感じが正直な所だったのかな？—

赤羽 本当にそんな感じでした。現実味がまったくない感じで、ずっと。

3 化学オリンピックのための訓練に参加して

—それで、代表に決まって訓練に入るようになったと思いますが、訓練を受けた時期は実際にはいつ頃だったのですか？—

高松 2003年の2月以降です。まず、早稲田本庄の上野先生に本校に来ていただいて有機化学の説明を少ししていただいたのが最初だったのでしょうか？ 具体的に始まったのは、春休みに東大へ3日間行って、実験を4つほどやってからですね。それから、ゴールデンウィークに本校に来ていただきました。あと、この実験はどうしてもやっておきたいというものを東大の生産研にいつやらせていただきましたね。

—ということは、日数にして7、8日程度訓練を受けたということになるのですか？—

高松 上野先生に1日、東大に3日、ゴールデンウィークに1日、東大生産研に1日ですから、6日間ということでしょうか？

—6日間の訓練では、具体的にどんなことをやったのでしょうか？ 実験対策と筆記対策があったのではないかと思うのですが…。—

上野 準備問題は一通りやりました。あと、実験の方も一つを除いてすべてやってみました。やっていないのは…。相転移の問題でしたね。(準備問題を見ながら) これです。

赤羽 圧力がおかしかったんだ。

高松 多分こんな危ない実験はやらせないだろうといことで、私たちは教えないと言っていましたね。工藤先生が…。

—それ以外の準備問題はすべてこなしたのですね。—

上野 はい！ そうですね。

高松 準備問題が12月までに発表されると言われていたのですね。ところが実際

に発表されたのが2月だった。とりあえず、準備問題が発表されるまでに何をやっておこうかということで、岩波から出ている「高校からの化学入門」という竹内先生が書かれた本を徹底的に読み合わせをしていました。

上野 読んで意味分からないところが多かったですね。

赤羽 例えばNMRって

何だろうとか…。スピン結合によって分けられるとか…。その話を黒板に書きながら議論していつ「分かった！」という感じでした。

高松 NMRについては、読んでもさっぱり分からなかったから創価大学の伊藤先生にお願いして実験させていただいたのです。

赤羽 実際に測定機器を使わせていただきました。

高松 この実験のおかげで4名ともNMRのチャートの見方は完璧に理解できて、実際のオリンピックでもNMRの読み方に関しては全員満点だったのです。だから、全員が敢闘賞以上をいただけたのですね。NMRの他にもIRや旋光度測定など機器分析実験を11月の認定式が行われる前の土曜日に創価大学でやっていただいたのです。

—では、実際の訓練を受ける前にやっておいたことが、結構オリンピックで生きたってことですね？—

上野、赤羽 まあ、結構ありますね。

高松 もし、それを読んでいなかったら多分、分からなかったかも知れないですね。

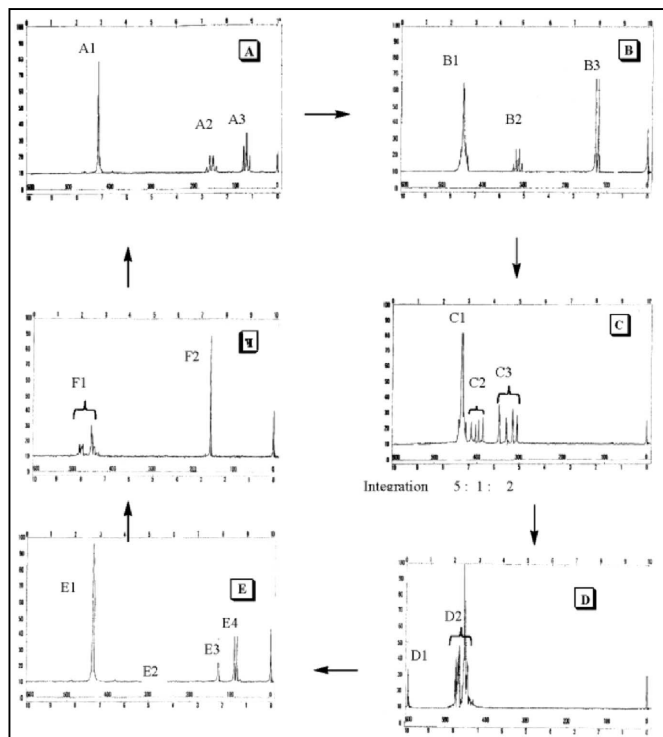
上野 NMRはそうですね。

赤羽 「化学入門」は相当…。あれを読んでいなければ大変でしたね。

高松 来年度の代表者にも、このことは私たちが過去にやったこととして是非伝えていただきたいです。そして、4冊ですけれども自分で読みなさいと。そして、疑問点を各地域の先生方に質問して欲しいですね。その準備をしておいてから、準備問題に取り組むようにすると多分かなり分



高校からの化学入門



日本代表が全員満点だった NMR の問題の一部

かるようになるのではないかと思います。

—「高校からの化学入門」を読むのは結構大変ですが、化学の面白さは分かるようになるでしょうね。—

高松 上野君はあの本を読みながら、分子模型を黙々とつくる訳ですよ。

赤羽 そうですね。上野君は得意ですよ。つくるの早いですしね(笑)。

高松 何しているのかなと思っていて、分子模型をついている。「先生、コレステロールですけど…。この部分がこう変わるのです」という感じで遊んでいるのです。

上野 う～ん、とにかく分子模型は面白いですよ。

赤羽 問題を読んだり解いたりするときに、分子模型があったら楽だね。

上野 うん。楽だね。特に光学異性体の問題では効果的です。

—実際のオリンピックでは模型は使えないのですよね。—

赤羽 そうですけど、分子のイメージをするときにはあった方が便利な道具ですね。

—準備問題の中で印象に残っている問題はありますか?—

赤羽 僕は滴定と化学平衡で苦戦していた…。

上野 僕は抽出の問題。24 番! 忘れもしないな。問題番号も覚えているから。

下井 よく覚えているね。問題の番号まで。

上野 これを一番最後に解きました(笑)。最初、全然意味が分からなかった。

赤羽 言葉の意味が全然分からなかったんですよ。「活量」

問題 24: 抽出による分離

抽出は最も一般的な分離操作のひとつである。これは、互いに溶解せずかつ密度が異なるために混合してもあとで容易に分離するような二種類の溶媒に対する物質の分配平衡に基づくものである。

最も一般的な例は、有機溶媒を用いた水溶液からの抽出であり、この場合、無機イオンおよび極性有機化合物は主に水相に、また非極性有機化合物は主に有機相に、それぞれ存在することになる。また、無機イオンを適切な試薬と反応させて非極性化合物とすることで、有機相に移すこともできる。

ある溶質 S が二種の溶媒 1 と 2 に分かれて溶けているとき、次のような関係が成り立つ。

$$(S)_1 \rightleftharpoons (S)_2$$

ここで K_D は以下の式で与えられる分配係数である。

$$K_D = \frac{(a_S)_2}{(a_S)_1} \quad (1.1)$$

$(a_S)_1$ および $(a_S)_2$ は相 1 および 2 における S の活量である。与えられた溶媒および S の系においては、 K_D は実質的にはほぼ温度にのみ依存する。

抽出による分離は、一般的に図 1 に示すような分離を行うにより行われている。これは使いやすいガラス器具であり、たいていの化学系の実験室には備えられているものである。式 1.1 は溶質 S が両相に同じ状態で存在するときのみ成り立つ。それ以外の場合、たとえば溶質の解離、二量化、錯化などが起こっている場合は、以下に示す分配比 D が用いられる。

$$D = \frac{(C_S)_2}{(C_S)_1} \quad (1.2)$$

$(C_S)_1$ および $(C_S)_2$ は相 1 および 2 に存在する S の分析濃度である(平衡濃度ではない)。一般に溶液相の一方が水の場合、式 1.2 において水相中の濃度が分母に、有機溶媒相中の濃度が分子に示される。 D は、 S およびそれと平衡状態にある任意の化学種のそれぞれの相における濃度をはじめとした種々の実験パラメータに依存する定数である。例えば S が酸塩基型の平衡に関与しているなら、水相の pH が大きな影響因子となる。

ここで、 W_0 g の S が始め体積 V_1 mL の溶媒 1 に存在しており、これが体積 V_2 mL の溶媒 2 で繰り返し抽出される場合を考える。このような抽出操作を n 回行った後に溶媒 1 中に残存している S の重さを W_n とすると、

IChO35 準備問題 24 の一部

問題 19: バラジウムナノクラスター

近年、ナノクラスター(直径 10 nm(100 Å)以下でほぼ均一な粒径の金属微粒子)が注目を集めている。ナノクラスターは、大きさが金属単体と一つの金属原子の中間に当たるため、これに由来する独特の性質を持つものと考えられている。この一風変わった「ひとかけらの物体」の応用として最も良く研究されているのが触媒機能で、ナノクラスターには高い活性と選択性を発揮しているものがある。

遷移金属のナノクラスターの合成法としては一般的に 4 つの方法がある。

- (i) 遷移金属塩の還元
- (ii) 熱分解や光化学反応
- (iii) 有機金属化合物の配位子還元や交換反応
- (iv) 金属の気相合成

生成したナノクラスターは、凝集して大きな粒子にならないように安定化させる必要がある。ナノクラスターは、静電的(帯電もしくは「無機質的な」)な方法または立体構造的(「有機質的な」)な方法、もしくはその両方を組み合わせることによって安定化できる。前者は、ナノクラスターの親電子的な金属表面にイオンを吸着させることで、静電的に安定化するものである。イオンの吸着によって電気二重層(実際には多重層)ができ、個々の粒子間にクーロン斥力が生じる(図 1a)。一方、立体構造的な安定化は、金属粒子の周りを高分子や界面活性剤のように立体的にかさ高いもので覆い込むことで実現される。それらの安定化剤が立体的なバリアとしてはたらき、金属粒子同士が直接接触して凝結するのを妨げている。



図 1 (a)静電的、及び(b)立体構造的に安定化された金属粒子(M)の概念図

IChO35 準備問題 19 の一部

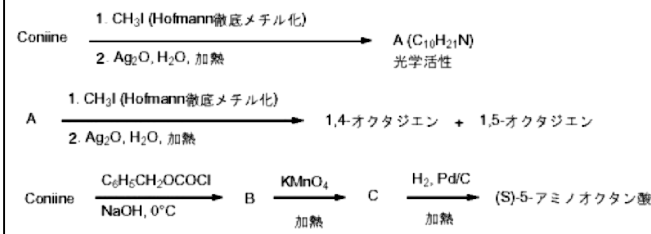
とか…。

高松 あと、まるっきり分からなくて、わざわざ学園の

問題 26 : コニインの化学構造, 立体化学構造

コニインは、ヘムロックという植物(ドクニンジン) 中に見い出された毒物で、古代ギリシア哲学者のソクラテスはこのことによって毒殺された。コニインはアルカロイド族に属する窒素を含む化合物である。

次に示す反応を完成させて、コニインの化学構造と立体化学構造を説明せよ。また、中間体A, B, Cの構造も描きなさい。



IChO35 準備問題 26

問題22: 緩衝溶液

緩衝溶液は、pHの変化に抵抗するような溶液のことである。緩衝溶液は通常、弱酸とその共役塩基(例: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$)、もしくは弱塩基とその共役酸(例: $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)で構成される。緩衝溶液は強塩基による弱酸の部分的な中和、もしくは、強酸による弱塩基の部分的な中和によって得られる。それらはまた、予め調製された成分同士を混合させることによって得られる。弱酸HAとその共役塩基で構成される緩衝溶液のpHは、ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

で表わされる。ここで、 K_a は弱酸HAの解離定数であり、 $[\text{HA}]$ と $[\text{A}^-]$ はそれぞれ緩衝溶液中でのHAとA⁻の濃度を表している。

問

- 0.200 Mの酢酸($\text{K}_a = 2.1 \times 10^{-4}$)と0.150 Mの酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液のpHを計算せよ。
- 上の1の問題で述べた緩衝溶液に0.01000 Mの水酸化ナトリウム溶液を加えたときのpHの変化を計算せよ。
- 100.0 cm³の0.150 M酢酸(CH_3COOH , $\text{K}_a = 1.8 \times 10^{-5}$)に加えてpH = 5.00の緩衝溶液を作るのに必要な、0.200 M水酸化ナトリウム水溶液の体積を求めよ。
- 0.0100 Mの安息香酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{K}_a = 6.6 \times 10^{-5}$)と0.0100 Mの安息香酸ナトリウムを含んだ緩衝溶液のpHは: a. 5.00, b. 4.18, c. 9.82, d. 9.00.

以下の問題では、溶液Aと溶液Bを同体積で混合するものとする:

- A: 0.100 M CH_3COOH ($\text{K}_a = 1.8 \times 10^{-5}$), B: 0.0500 M NaOH
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 3.02, b. 4.44, c. 3.17, d. 7.00.
- A: 0.100 M CH_3COOH ($\text{K}_a = 1.8 \times 10^{-5}$), B: 0.150 M NaOH.
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 12.00, b. 12.70, c. 13.18, d. 12.40.
- A: 0.150 M CH_3COOH , B: 0.100 M NaOH.
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 3.17, b. 3.02, c. 2.78, d. 3.22.
- A: 0.100 M CH_3COOH , B: 0.100 M NaOH.
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 7.00, b. 13.00, c. 2.87, d. 3.02.

IChO35 準備問題 22

OBに来てもらった問題が…。

上野 19番! パラジウムナノクラスター。

赤羽 何それって感じで… (笑)。

高松 わざわざ東大からOBが来てくれて、クラスターの大きさによって反応性が違うと言う話をしてもらったりとか…。

上野 もっと困ったのがあったはずだ…。これこれ! 26番のコニインの化学だ。

一逆に楽しかった問題はありますか?—

赤羽 僕は錯体かな?

上野 難しい問題は楽しいです。

—オリンピックの準備問題を見ているのは楽しかったですか?—

上野 最初は分かんないから…。

赤羽 分かってくれば楽しいんですけど。分かんないときは地獄でしたね。何これって感じで。(問題をめくりながら) そうそう, 22番だ。緩衝溶液で僕はずっと引っかかっていたのですよ。

上野 (問題を見ながら) これね。

高松 これ, 答えが間違っていたりしたからなあ…。

赤羽 高松先生に「お前は手を動かさないで考えてばかりいるからいけないのだ」と言われながら… (笑)。でも, 答えが間違っていただけだったのですが…。

—実験の訓練も受けたと思いますが, 何か印象に残っているものはありますか?—

赤羽 水の硬度を測ったのってその中に入ってたっけ?

上野 ああ! あれは参った。

赤羽 あと, EDTAによるキレート滴定。最初は意味が分からなくて…。実験をしたら面白かったのですけど。

上野 でも, 値が全然合わなくて…。あと, 37番の「ヨウ素の化学」って問題がおかしくなかったっけ?

高松 これは, 都立駒場の先生が来てくれてこれをやってもらったときに, 全員ですごく感動したんだっけ。これは「時計反応」や「振動反応」と言われるもので, 皆が初めて教わったものだからすごく感動したのです。

赤羽 これ, 最初に自分たちで実験をやったんですよ。準備問題に書かれている通りにやってみたら, 色が普通に反応して終わったのです。何でもなかったのです(笑)。何が言いたいのだろうって言っていたら, 「振動反応なんだよ」って目の前でクルクル回してもらったのですね。あと, タイムラグでパッと色が変わるのとか…。あれは衝撃を受けた反応でしたね。

高松 ジャボチンスキー反応やバームクーヘンの年輪のように模様が出る反応などを見せてもらって…。これをヨウ素で実はやろうとしていたのだと思うよという話をしてもらって。

赤羽 この話の前までは, 意味分からない問題でしたね。

上野 あまりにも普通じゃないかって (笑) …。

高松 あと, ペプチド固相合成(問題35)は時間がかかっていたかな?

上野 これは出ないって言っていたんだよね。

赤羽 でも, 出たんだよね。オリンピックで。

下井 ペプチド固相合成が出たのですか?

高松 ペプチド合成が出たのです。ジペプチドを合成する問題として出題されていました。訓練の時にはいくら冷やしても出てこなくて…。

実験手順

注意: 固体のヨウ素とその蒸気には、皮膚に対する炎症性や衣類に対する着色性がある。その蒸気には毒性があり、吸引した場合、少量でも粘膜を侵す。不必要な接触は避けること。
パートIIbを除いた全ての実験で、13×100 mmの試験管を用いる。

準備実験—ヨウ素デンプン反応

ヨウ素の薄片1、2個を水道水5 cm³に溶かして、ヨウ素の希薄溶液を作りなさい。少し暖め、3、4滴のデンプン溶液を加えて、様子を観察しなさい。これは、極めて感度の高いヨウ素分子の検出法である。

注: この色は、デンプンとヨウ素の錯体の色である。この錯体は、デンプン分子が形成しているらせん構造の内部に存在する長い筒状の空間に、ヨウ素分子がはまりこむことが可能であるために生成する。デンプン分子内部の空間とヨウ素分子の大きさが良くフィットしており、また、その相互作用が十分に強いために低濃度のヨウ素でも強い発色が得られる。

パート I. ヨウ化物イオンI⁻のいくつかの反応

- 2 cm³の0.1 M ヨウ化カリウム (KI) 水溶液に同じ体積の0.1 M 硝酸銀 (AgNO₃) を加えなさい。そのときの変化を書きなさい。
- 2 cm³の0.1 M ヨウ化カリウム (KI) 溶液と5 cm³のデンプン溶液を混ぜたものに、市販の漂白剤 (5% NaOCl) 溶液を数滴加えなさい。そのときの変化を書きなさい。

ICH035 準備問題 37 の一部

問題 35: ペプチドの固相合成

A. 背景と解説

ペプチドの固相合成法(SPPS)は、米国・ロックフェラー大学の R. B. Merrifield により発明された合成法である(彼はこの研究業績により、1984 年度のノーベル化学賞を受賞した)。これは、不溶性ポリマー樹脂担体に、 α -アミノ酸や、側鎖が保護された α -アミノ酸を、次々に結合させていく方法である。ポリマー樹脂担体の中で、K. Barlos により開発された塩化2-クロロトリチル樹脂担体は、酸に不安定なために、弱酸性にするだけで切断される特徴と、その分子構造が立体的にかさ高いことを活かして、多くの固相合成法に用いられてきた。一方、塩基に不安定な Fmoc-保護基は、アミノ酸の α 位のアミノ基の保護基として利用されている。塩基性条件下で Fmoc-保護基を除いて再生されたアミノ基は、 α -アミノ基が保護された別のアミノ酸と縮合剤を用いて結合させたり、あるいは α -アミノ基が保護された活性アミノ酸エステルと縮合させて、新たなアミド結合を作り出す。生成したペプチド(アミノ酸分子の縮合生成物)は、C末端でポリマー樹脂担体に結合されているので、樹脂部分を切り離すと、目的のペプチド鎖(C末端はカルボキシ基)が得られる。樹脂担体からペプチド鎖を切り離す際に、側鎖に付いている保護基も、同時に切り除かれることが多い。

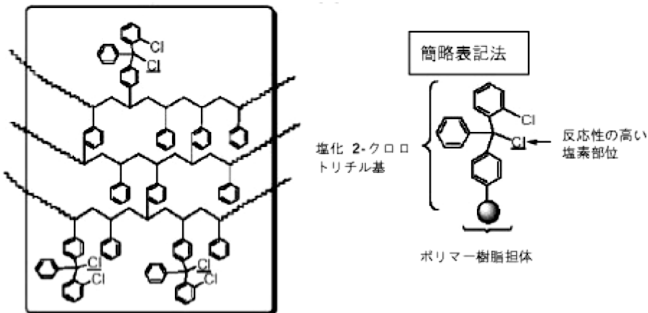


図1. 塩化2-クロロトリチル基は、1%のジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレン樹脂に結合している。

ICH035 準備問題 35 の一部

上野 実際の問題では、ブワッと出てきて…。

赤羽 出すぎたよね！ 練習のときはまったく出なかったのに、本番では混ぜて冷やすこともなく出過ぎだと言うほど出てきたので、これで良いのかなって…。絶対操作を間違えたのだって思いました。

—オランダ大会の問題も日本語になっていましたね。これは参考にしましたか？—

赤羽 ちょっと読んですぐやめました(笑)。

高松 皆でやめましたね。

上野 いつかやろうと思っていたら…。

高松 問題の図が載っていなかったりとかさ。

赤羽 よく日本語の意味が分からなかったですよ。書いてある物質の名前がよく分からなくて…。今読めば分かるのかな？

上野 解説がなかったし…。

—解説があったことで、皆で議論することで理解ができたということですか？—

赤羽 実質解説を見てということもあるのですが…。

高松 解説を見てというよりも…。

赤羽 講義ですよ。

上野 講義を聞いて？

高松 講義を聴いたから分かった。

赤羽 講義がなかったら、絶対僕は分かっていないです。—ということは、訓練の先生方がやってくれたことはすごく大きかったということ？—

赤羽 とても大きいです。しかも、あれのおかげで化学は相当楽しいんだということを教えてもらったので…。

高松 来てくれる先生方が皆楽しそうに話すんだよね。特に私個人は、山内先生の量子化学ほど楽しいものはなかった…。だいたい量子化学というのは啓蒙感って言うか、何言っているのか分からないところがあるから…。

—訓練をして良かったなとか、得したなと思ったことはありますか？—

上野 絶対普通の高校生では味わえないことができたってこと。

赤羽 今まで勉強してきた高校化学の奥にある本質を少し見せてもらえたことかな？

—オリンピックも貴重な体験だったけど、実は準備段階で受けた講義も価値があったということですね？—

上野 そうですね。

赤羽 オリンピックのときは知的な発見があったかという点で、問題を解く過程ではむしろほとんどなかったんですけど、準備の時にはそれがあったということかな？

4 化学オリンピックに参加して

—実際の化学オリンピックの問題を解いた印象はどうでしたか？ もちろん、講義を受けたからこそ解けた問題もたくさんあったと思うのですが…。—

赤羽 当然やったからできたものがあったことは前提として…。実験に関して言えば、意外と…。

上野 拍子抜けって感じだったね。

赤羽 もっととんでもない難しい問題が出るのではという思いがあったので…。ただ、理論の方は…。

上野 知らないといけない問題。

赤羽 何それ！ ていうことがいっぱい書いてあって…。物理化学の範囲が全然できなくて、まだまだなんだなあと思いました。

一では、実験問題に関しては訓練の成果が十分生かせたと実感できた感じですか？

赤羽 上野は実験の成績はすごかったんだろ？

上野 僕は何点だったのでしたっけ？

高松 40点満点中36点だったかな？

ーグランプリと実際のオリンピック筆記試験と実技試験を

比べて、何がどのように違うと思いますか？

上野 グランプリにはヒントがあるけれど、オリンピックにはヒントがない。

赤羽 極端に言ってしまうと、グランプリは楽しかったけど、オリンピックは苦しかった。

上野 難しかったってことかな？

赤羽 難しかったからかもしれないけど、グランプリには出題の意図がある問題が多いのに対して、オリンピックの問題はレベルが高いけれども、知識を問う問題が多かったように感じましたけど。

ーということは、オリンピックで金や銀を狙うとしたら、もっと高いレベルのことをやらなければいけないということかな？

赤羽 もっと鬼のような勉強が必要ですね(笑)。韓国の生徒が見ている資料集が10cm位あるすごいものだったのですよ。そういうのを見ていると、僕達ももっと勉強しなければいけなかったのかな？ と思いました。全然足りなかったなって。

ー競技面以外で、オリンピックでギリシャに行ったときの面白い体験とかエピソードがあったら聞かせて下さい。

赤羽 いっぱいあるね？

上野 いっぱいあるよ。

赤羽 ギリシャの人たちとすごく仲良くなれたんですよ。ギリシャのガイドの人たちとギリシャの歴史について話をすることがきっかけですごく仲良くなったのです。それでお互いに歌を教えあって交流を深めたことが印象に残っています。

ーどんな歌を教えてあげたのですか？

赤羽 沖縄に修学旅行に行った直後だったので、「島歌」のMDを持っていたのです。それを聞かせたら、英語に訳してくれと言われて…。分からないところは少し省略したりしながら訳して…。(笑)。それを渡したら「これはラブソングだね」って。ギリシャにも同じような歌があるということと教えてもらって…。面白かったですね。それから、僕はサッカーを毎日やっていたのですが、そうしたら日本人でサッカーをやっているということで勝手に「中田」と呼ばれたりして…。色々な国の生徒と出会ったのですが、最初はサッカーなんてできないような固い人ばかりだと思っていたのが、実は全然違ってサッカーがものすごくうまい生徒もいて…。遊ぶのが大好きでチャラチャラしているのが、銀メダルをとったりして(笑)。

高松 オーストラリアの生徒だったね。

ー交流という意味では、色々な人と話ができただということですか？

赤羽 つたない英語で…。(笑)。同世代の色々な人たちと会えること自体がちょっと大変でもあり、でも楽しかったですね。

問題 29: プール (5点)

水温が 20°C の非常に大きなプールを 500 W の電熱線を用いて 20 分間加熱した。プールの水は電熱線以外の何とも接触していないと仮定して、次の質問に答えなさい。

a) 水に与えられた熱量はいくらか。

b) 電熱線のエントロピー変化は増大 (正) か減少 (負) かそれともゼロか。

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$ ☐

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$ ☐

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$ ☐

c) プールの水のエントロピー変化は増大 (正) か減少 (負) かそれともゼロか。

(i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ ☐

(ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ ☐

(iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ ☐

d) 系全体のエントロピー変化は増大 (正) か減少 (負) かそれともゼロか。

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ☐

(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ☐

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ☐

e) この過程は可逆過程か。 Y N

日本代表が苦戦した IChO35 筆記問題の一部

N-アセチル-L-プロリニル-L-フェニルアラニン メチルエステル(Ac-L-pro-L-phe-OCH₃)の合成

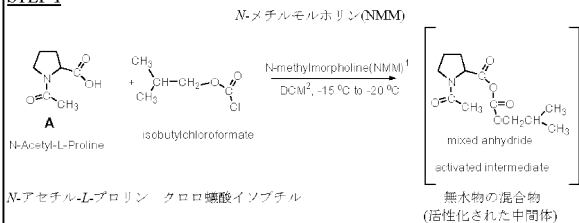
はじめに

ペプチド合成はいまでは良く洗練されていて、多くの合成手順が基礎実験にも応用可能である。“鎮静剤(opiate)”ペプチドが生体内で重要であることなど、最近の発見のおかげで以前にも増してペプチドに高い関心が持たれている。

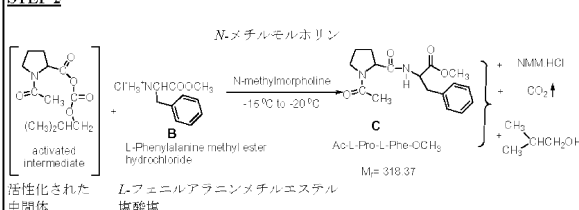
さて、今回は適切に保護された構成成分のアミノ酸から、表題のジペプチドを簡単に合成する方法を紹介する。

反応

STEP 1



STEP 2



日本代表が好成績をあげた IChO35 実験問題の一部

5 化学グランプリに再挑戦して

—2003年度のグランプリの問題を持ってきましたが、2002年度に続けてグランプリの問題に挑戦してみてどんな印象を持ちましたか？—

上野 1番は結構面白かったですね。

赤羽 シクロヘキサンの椅子型と船型については、知識として結構知っていたので…。比較的簡単な問題だったと思いますね。

上野 でも、これは面白かったかな？ 昨年度解いていたとしても楽しめたと思います。

赤羽 2番は受験で出されそうなイメージで…。3番も同じような問題でしたよね。

上野 これは昔のお茶大とか東工大の受験問題に出ていた、それこそ入試問題って感じかな？ 充填率は3年生の問題演習で一度やったことがあるパターンの問題だったので…。

赤羽 これは初めて解いたら、楽しいのですかね？

高松 うーん、これは入試練習をした人だけができるって感じの問題なのかな。

上野 入試問題を解けば出来ちゃう。

赤羽 だから、受験に対応してしまっているような気が…。

高松 今年の問題を解いてみて、過去問の10分の1位のやさしさになってしまった印象がありますね。今年だけは。

赤羽 求めているものを変えたのかなと僕は思いました。

1 次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

分子の中に存在している電子は、通常 pair (電子対) を形成している。その電子対が2つの原子間にまたがって運動しているときは、その原子間の結合に関与し、これを共有電子対という。その電子対が1つの原子のまわりを運動しているときは非共有電子対 (あるいは孤立電子対) という。電子対間には負電荷どうしの反発力が働くから、互いに空間的に可能な限り遠ざかるように配置されるはずである。このような考え方を「電子対反発則」という。この考え方によって、分子の形を予想したり説明したりすることができる。「電子対反発則」は、以下のことを考慮に入れて、分子の形を予測する。

- ① 二重結合、三重結合の電子対は一对の電子対とみなす。
- ② 非共有電子対も共有電子対と同等に考える。

「電子対反発則」をもとに CO_2 の分子の形を考えてみよう。 CO_2 の電子式は図1のように表される。次に、中心原子 (この例の場合は炭素原子) の周りの電子対間の反発を考える。図1のように中心元素である炭素原子の周りには二重結合が左右に2個あるが、分子の形を考える際には二重結合を一对の電子対と考えるので、左右1個ずつの電子対と非共有電子対 (この場合は無い) の反発のみを考えればよい。 CO_2 ではこれが互いに180度の角度 (炭素原子の2対の電子対が空間的に可能な限り遠ざかる角度) をなして広がるために、 CO_2 分子の形 (分子を構成する3個の原子配列を結んだ概形) は直線形になると説明できるのである (図2)。



図1

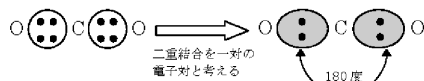


図2

問1 次の分子・イオンの電子式を図1のように書きなさい。ただし、イオ

2003年度 化学グランプリ一次選考 1番の一部

上野 方針が変わってしまったのかなって…。

赤羽 どういう力を持っている生徒を求めているのかなと

いうことが変わったのかなって。満点取ってから言うべきかもしれませんが、正直つまらなかったですね(笑)。過去問を解いたときに「こういうことがあるんだ!」という発見があったのですけ



問題を見ながら…

2

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

18世紀後半は気体に関する化学が発展し研究が進んだ。また同時に、工業化の進展に伴って、都市での大気汚染が健康面での関心事になっていた。当時の考えでは、空気中にある呼吸を支える成分 (酸素) の量が多いことが空気の「良さ」 (goodness) とされ、様々なユージオメーター (eudiometer: 大気の良さを見る装置) が考案された。すなわち、空気中の酸素の割合を調べる装置が種々に作り出されたわけである。

まず、イギリスのブリーストリは水上置換で集めた密閉された空気中にマウスを置き、その生存時間などで大気の良さを調べていたが、彼はあるとき、水上置換中でA 空気と一酸化窒素とを混合するとき赤褐色のガスが生じ、そのあと気体の体積が減少することを観察した。彼はこの減少量から、空気中の酸素の量が測定できることを見だし研究を進めた。

彼の方法は、水上置換で空気を捕集しておき、それに一酸化窒素を送り込み、体積の減少を測定するというものであった (図1)。しかしこの方法は、簡単な道具を用いた単純なものであるにもかかわらず、B 大いに注意と熟練を要するものであった。

なお、この場合は冷水中での反応なので、溶解した気体がさらに水と反応して一酸化窒素を生じる反応は起こらないものとする。

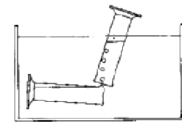


図1

2003年度 化学グランプリ一次選考 2番の一部

3

結晶構造に関する次の文を読み、以下の問に答えなさい。

ただし、 $A=10^{-8}\text{cm}$ であり、計算には $\sqrt{2}=1.414$ 、 $\sqrt{3}=1.732$ を用いなさい。

1. イオン結晶にはいくつかの基本的な構造の類型がある。陽イオンと陰イオンが1:1で構成されるイオン結晶の基本構造として、図1に示した(a)岩塩型構造、(b)塩化セシウム型構造、(c)セン重鉛鋳型構造が知られている。●は陽イオンを○は陰イオンを表し、それぞれの図は単位格子を示している。

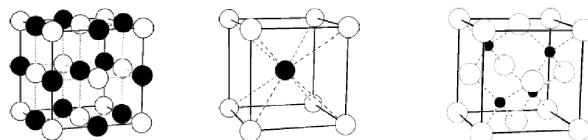


図1 (a)岩塩型構造 (b)塩化セシウム型構造 (c)セン重鉛鋳型構造

イオン結晶がとる構造の型が、何によって決まっているのか考えてみた。まず、それぞれの基本構造について、陽イオンがいくつの陰イオンにどのような形で取り囲まれているかみると、岩塩型構造では (ア) 個の陰イオンに (イ) の形で、塩化セシウム型では (ウ) 個の陰イオンに (エ) の形で、セン重鉛鋳型では (オ) 個の陰イオンに (カ) の形で取り囲まれている。

問1. (ア)、(ウ)、(オ)にあてはまる数を答えなさい。

問2. (イ)、(エ)、(カ)にあてはまる語句を次の①～⑤から選び、その番号を答えなさい。

- ① 直方体 ② 立方体 ③ 正四面体 ④ 四角錐 ⑤ 正八面体

2003年度 化学グランプリ一次選考 3番の一部

ど。

上野 教科書の裏が分かるという意味で。

高松 自分たちの想像で考えたことが、実際はかなり事実に近づいていたのだという喜びと違うんですね。答えが1個しかないっていう感じの問題だったのではないかと…。一対象が3年を中心としたものから1, 2年にも解けるような問題にしようと工夫した影響だとは思いますが…。

高松 でも、5名のオリンピック枠を設定していながら、上位に1, 2年がかなり食い込んでいるのだから、従来の「化学を考える問題」の方が良いのではないのでしょうか？ 今年の問題だったら、予備校の模試を受けても同じなのではないですか(笑)？



高松先生の意見を伺う

受験問題のパターンを覚

えた生徒が良く出来て、訓練で「オリンピックのために何を覚えれば良いのですか」って感じになってしまわないかと思います。上野君や赤羽君は、どちらかと言えば「もうちょっと面白い話をしてよ」って顔をしているんですよ。大学の先生が教えてくれたことをワクワクしながら聞けるような生徒が選ばれる問題が良いのではないですか？

上野 問題のレベルを上げろというのではなく、題材が少なくとも教科書に載っていないようなものを出題してくれたら…。1, 2年にも楽しめるようなレベルを保ちつつも、3年も受験問題と一味違った楽しさが味わえるのが良いですね。難しいのでしょうか。

赤羽 仮に一次選考が通過できなくても、受けた後に解答を見たときに「ああ楽しいな」と思う問題だったら、勉強が好きでない生徒でも化学を楽しんでくれるのではないかな？

下井 私が作問を担当していたときには、問題には出題できなかったけれどももっとこの裏には色々あるんだというメッセージがあるはずだから、それを解答につけて出

しましょうという意見があって、それが続いているのです。今までの意見を聞いていてそういう意図がよく伝わっていることが分かって嬉しいです。化学グランプリがオリンピックの予選を兼ねていることに難しさがあるのかもしれない。



化教誌編集委員長

下井先生も意見を…

赤羽 グランプリのレベルとオリンピックのレベルはかけ離れていると思うのです。だから、グランプリで多少の点

数差があっても、それからの勉強でオリンピックでの結果は大きく変わってきってしまうと思うんですよ。正直な話。だから、グランプリで良い成績をあげているからオリンピックで良い成績が取れるとは絶対言い切れないと思うのです。だからこそ、高校の学習内容が頭に入っているかを問う試験でなくても良いのではないかと思います。—上野君は2年連続で二次に進出しましたが、二次の問題はどうだったのでしょうか？—

上野 TLCを使った問題はオリンピックでも毎年出題されているので、良かったのではないかと思います。あと、反応速度も面白いなあと考えて取り組みました。

—一次の問題については色々な意見が出ましたが、二次の問題については、今までのグランプリの精神が反映されている問題だと感じられましたか？—

上野 結構良かったと思いますよ。TLCを使っていますし…。でも、僕の場合はTLCの結果がうまく出なくて、結構困りましたね。

—理屈が先にあってってのことですね。—

上野 はい。

高松 それで、この通りにならないのが何故だ？ ってこ

【溶液 B】をTLC板上の原点にスポットし、展開溶媒で展開すると、UVランプを用いて、図4のように、2つのスポットが観察される。上のスポットが塩化ベンゾイルのスポットで、下のスポットは塩化ベンゾイルから生成した無水安息香酸（試薬中の不純物）である。（各自で試してみても構わない。）

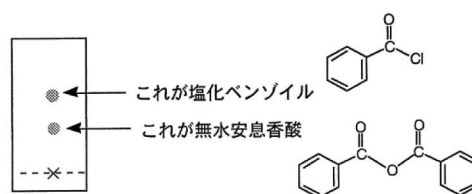


図4

（注意： 今回行うエステル化反応には無水安息香酸はほとんど関与しない。）

問1. 2本の試験管で、それぞれ【溶液 A-1】と【溶液 B】を混合、【溶液 A-2】と【溶液 B】を混合して、室温で約10分間反応させ、TLCで観察せよ。反応直後のTLCは図5のようになる。但し、1-ドデカノールと2-ドデカノールはUV（紫外線）を吸収しないので、UVランプでは見えない。

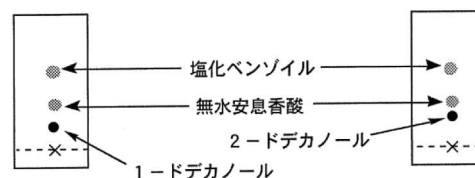


図5

原料（塩化ベンゾイルとその不純物である無水安息香酸）のスポット以外にUVランプで観察できるスポット（即ち生成物のスポット）が先に現れるのは、1-ドデカノールか或いは2-ドデカノールか？この実験のデータからレポートせよ。

ヒント： アルコールがエステル化されると（分子の極性が小さくなって）TLC上では、元のアルコールよりも上に観察される。しかも、生成物はベンゾイルエステルであるから、UV（紫外線）吸収があり、UVランプで照らすと検知することができる。また、UVランプ照射下のTLC板上で観察されるスポットに鉛筆でしるしを付けておくと、後にレポートに描くときに便利である。

2003年度 化学グランプリ 二次選考の一部

とを悩んでいた(笑)。

上野 この実験の場合だと、レポートは理屈を知っていれば書いてしまうので…。まあ、ここまで知っている生徒は少ないと思うのですが。

赤羽 TLCは提出しなかったの？

上野 TLCの提出は無かったですよね。来年度以降TLCを使った問題を出すのであれば、TLCを提出させることは重要なのではないかと思います。実際にオリンピックの場合はTLCの結果を提出させて、自分のレポートとTLCの結果とが矛盾がないかをチェックするので…。

赤羽 化学オリンピックではそれがすごく厳しいですね。僕はつくった物質をビンに入れ、質量を測定して提出したのですが、試験官が見ていなかったためにもう一度測り直すように言われて…。そのために0.1g質量が減ってしまったのです。チェックは相当厳しい印象を受けました。

高松 オリンピックで実験の様子が書かれているニュースが配られたとき、そこに上野君が係員に対して手を広げて「分からない」とジェスチャーをしている写真が写っていたんです。それを見たときに「これは全然出来ていないのではないかと」メンターである教員側が悩んでしまったこともありましたね(笑)。

赤羽 当日に実験の説明があるのですが、英語でパーッと話されたんですね。最初はすごく困って…。物が足りなくなったり、試薬をこぼしたりしたりしたときにもらいに行く際に英語で言わなければいけないので…。
—ということは、多少語学力がないと損をしてしまうということですね。—

上野 それなりのコミュニケーションが出来ないと…。

赤羽 致命傷になってしまうこともあり得ますね。

6 来年度代表へのエール

—来年度の代表の生徒にこれはやっておいた方が良くいいうことがあれば。—

赤羽、上野 (同時に) 英語！

上野 でも、英語は出来るでしょう。

赤羽 3年生が行くとしたら1学期は受験勉強があまり出来ないと思うので、早めにそっちの方は準備をしておいた方が良くいと思います。

高松 準備問題が来る前に「高校からの化学入門」は読了しておいた方が良くいということは伝えておいた方が良くいと思います。

—訓練の回数などはどうした方が良くいと思いますか？—

赤羽、上野 もっと回数は多い方が良かったと思います。

上野 物理化学、熱化学はもっとやってもらった方が良かったと思いますね。

赤羽 NMRやIRはただ知っているだけでなく、読めるようにしておかないと問題が解けないですね。

高松 機器分析実験は一通り全部予習をしてもらった方が良くいよね。

上野 X線解析は準備問題にも出ていなかったから、来年度も大丈夫だと思いますけど。

赤羽 準備問題は全部解けて当たり前かな？

上野 そうだね。

—訓練の時期としてはいつから始めたら良くいと思いましたか？ 早い方が良くいのかな？—

赤羽 いきなりレベルの高いことをやっても時間がかかってしまうだけだと思うので、準備問題集のための準備問題なんかが…。

上野 あったらいいなと思いますね。確かに。

赤羽 僕たちで言えば「高校からの化学入門」みたいなものがある方が良くいと思いますね。

高松 あと、シラバスのレベル2に関連するような入試問題の添削もやっておけばよかったのかなと、オリンピックが終わってから思います。24番までは東工大、それ以降は東大というイメージだったので…。

赤羽 あと、オリンピックのメンバーが揃って議論できるような機会が必要かなと思います。僕たちは同じ学校だったので簡単に出来たのですが、来年度の代表はなかなか難しいですね。

7 今後の化学グランプリに対して一言

—最後に、今後の化学グランプリに望むことがあればお願いします。—

上野 他国の生徒の話を聞いて分かったことなのですが、日本は2回の選考試験で代表が選ばれているのに対して、他の国は最低3回、多い所では10回の選考が行われているんですね。

赤羽 数学オリンピックをイメージした感じなのです。1回集められて試験を何回か続けて振り落としていく感じで…。でも、それを実施されると受験生にとっても大変だと思うので…。

上野 費用もかかりますし…。

赤羽 だから、日本代表でなくても準代表であれば、この大学は行けますよとか…。そんな感じになってくれば化学オリンピックに集中できるのではないかと思います。実際に韓国はどこでも行けるらしいですよ。

下井 らしいですね。

高松 中国の場合は精華大学に集められて2ヶ月かけて代表を選考するらしいですね。ずーっと合宿をして。

赤羽 だからかもしれないけれど、銀メダルだと洋服に隠



実験問題の訓練の様子

しますからね。中国の場合は。

上野 すごいよね。中国は。

一長い時間、色々と話してくれてありがとうございました。今後も頑張ってください。ー

上野，赤羽 ありがとうございました。

8 インタビューを終えて

このインタビューは、昨年10月9日(木)の放課後に創価高校で行ったものを、ほぼそのままの形で再現したものである。自己紹介から始まり、始めは緊張気味だった上野君、赤羽君もオリンピック代表に挑戦した2002年度のグランプリ問題を見ながらの話になると、目を輝かせながら生き生きと質問に答えてくれるようになった。インタビューに際して、2002年度グランプリ問題、IChO35準備問題、IChO35問題(日本語版)、2003年度グランプリ問題を用意していったが、問題を見ることで1年半の奮闘の記憶が鮮明によみがえり、生々しい話が聞けたのではないかと思われる。化学オリンピックにゲストとして参加された高松先生も生徒とともに歩まれた1年半を赤裸々に語っていただけたことで、二人の話もより熱を帯びたものとなり、約1時間半の時間があっという間に経っていったようである。インタビューに快く応じていただいた3名の方にこの場を借りて深く感謝をしたい。

何事も初めて尽くしであった今回の化学オリンピックへの代表派遣は、大きな収穫が得られたと同時に今後への大きな課題を残しているものと思われる。その意味では、オリンピック初代代表が、代表に選考される前にどのような準備をしたのか、そして、代表決定からオリンピック参加までにどのような準備をして、それに対してどのような感想をもったのかということは、グランプリ作問委員でもある私の大きな関心であった。高校化学の教科書の読み合わせから始まり、訓練ワーキングの先生方による訓練までの様子を二人の代表は分かりやすく語ってくれている。今後、グランプリに挑戦しようと考えている生徒へのアドバ

イスに、また、今後のオリンピックの代表の準備にこのインタビューが役立つことを願ってやまない。

インタビューを通して、代表の生徒が1年半で大きく成長していることを強く実感できた。単に化学の実力が伸びたということだけでなく、オリンピック代表として様々な人間と出会うことで、人間として一回りも二回りも大きくなっていることが彼らのインタビューから強く印象付けられた。また、第0回から第5回のグランプリの問題すべてを解き続けたからこそ発言できる、グランプリの問題に対する感想や問題提起は、作問委員としてはっとさせられるところも大いにあった。また、今後の化学グランプリに対する意見、展望も高校生離れした鋭い教育観をもったものであると感心させられた。高校卒業後も初代代表として、何らかの形で化学グランプリや化学オリンピックに関われるような体制づくりが望まれるのではないかと、個人的には感じた次第である。

なお、インタビューの雰囲気をできるだけそのまま伝えたかったので、あえて話し言葉のまま記述させていただいたことをお断りしておく。また、2名の生徒に見てコメントをしてもらった問題は、紙面の都合上その一部を掲載させていただくに留め、解答や解説も割愛させていただいた。化学グランプリの問題、解答と解説、および、化学オリンピックの準備問題と本問題等は、日本化学会の以下のURLにおいて公開されている。本ヘッドラインを読まれて関心をもたれた方は、そちらの方も是非ご参照いただきたい。

<http://edu.chemistry.or.jp/gp/gp2003top.html>



さかい・ひでお

筆者紹介 [経歴] 1987年東京学芸大学教育学部卒業。神奈川大学付属中高等学校、品川女子学院を経て、97年より現職。[専門] 有機化学(油脂化学)。[趣味] キーボード演奏、料理、旅行など。[連絡先] 154-0002 世田谷区下馬4-5-1(勤務先)。

