

強者の戦略

前回の、化学史についての問題の解答です。

まずは、本文を詳しく読み解いていきましょう。その後、解答と解説です。

【本文の解説】

「人類の金属利用の歴史は非常に古く、紀元前には青銅(銅と(ア)の合金)や鉄などを利用していた。」

紀元前 4000 年ごろには、人類は単体の銅を製錬することができていたようです。きっかけは、銅鉱石の上でたき火をしたことによる銅の生成であろうと考えられます。人類が自然銅しか手にすることができなかった時代は、銅は装飾品に主に用いられていましたが、製錬できるようになるとさまざまな道具に転用されるようになりました。

銅とスズの合金である青銅は、単体の銅そのものよりも硬く、紀元前 2000 年ぐらいには青銅製の武器や鎧が普及していました。身近なところでは 10 円硬貨には、銅 95%に数%のスズを含む青銅が用いられています。単体の銅では、硬貨として用いるには軟らかすぎるでしょう。

紀元前 1500 年ごろには、さらに硬い金属である鉄が使用されるようになりました。鉄器時代の到来です。ただし、鉄の製錬は銅以上に強い火力を要しました。

「金属元素のほとんどは鉱物として存在するため、鉱物を製錬して得てきた。」

先に述べましたが、銅を得るにも、鉄を得るにも、人が火を使いこなす必要があります。多くの金属単体の製錬には火が不可欠なのです。反応が進行するための条件の一つに、活性化エネルギー以上の大きなエネルギーがありますが、このエネルギーを与えるべく用いられたのは火でした。

さかのぼれば、人類と金属との付き合いが始まる前は、土器が作られていました。土器は今風にいえばセラミックスです。土、すなわちケイ酸塩を焼くことで、無機高分子化合物を生成していたわけです。「火の発見」は同時に化学のスタートだったといえます。

「金属元素の中には地殻内の含有量が極めて少なく、また抽出や製錬が難しいものがあり、そのような金属は(イ)と称される。^(a)オストワルト法で利用される白金や、リチウムイオン電池に使われるリチウムはその一例である。」

(イ)はレアメタルが入ります。レアメタルとは、字面からは「地殻に少ない金属」のような印象を与えますが、存在量は無関係です。たくさん存在しても、分離が困難である元素はレアメタルに含まれます。また、レアメタルは、需要と供給のバランスによっても決まります。

強者の戦略

レアメタルに似た言葉に「レアアース」、日本語で「希土類」があります。これは、周期表の 3 族の元素、つまりスカンジウム、イットリウム、ランタノイドです。レアメタルとレアアースは、指し示すものがまるで違いますので、区別しておく必要があります。ご注意ください。

「金属は高い電気伝導性と熱伝導性、(b)展性や延性に富むなどの性質を有する。」

金属の性質の多くは、自由電子が担っています。電気伝導性や熱伝導性も、自由電子がもたらすものです。金属に関連する論述問題が出題されたら、必要に応じてキーワード「自由電子」を盛り込むようにしてください。

なお、電子は低圧気体中での電気伝導、すなわち放電現象で見出されました。19 世紀後半に存在が知られるようになっていた陰極線を、クルックスが詳しく研究しました。その結果から、陰極線が質量をもつ粒子からなるようであること、負に帯電していることを示しました。

さらに詳細な研究を J.J.トムソンが行い、陰極線の本質である粒子は、単位質量当たり決まった電気量をもつことを突き止め、極めて軽い粒子であることを明らかにしました。こうして、現在知られている電子の姿が浮かび上がりました。

「遷移元素の化合物やイオンには有色のものが多。例えば Fe^{2+} の水溶液は淡緑色であり、塩基を加えると緑白色の水酸化鉄(II)が生じる。一方で Fe^{3+} の水溶液は黄褐色であり、塩基を加えると赤褐色の水酸化鉄(III)が生じる。また、(c)沸騰水に塩化鉄(III)水溶液を加えることで、水酸化鉄(III)のコロイド溶液が得られる。」

遷移元素は周期表の 3 族から 11 族に位置する元素です。*

本文で述べられている、有色の化合物が多いといった特徴のほかに、単体は密度が大きく硬いものが多い、複数の酸化数をとるものが多いなど、共通の性質をもちます。これは、最外殻の一つ内側の電子殻の d 軌道が不完全に満たされていることと関係しています。

※ 現在の高校 1 年生が受験する 2025 年度入試からは、遷移元素は 3 族から 12 族となります。

「金属の単体や合金、化合物には触媒として作用する物質がある。触媒には「均一触媒(均一系触媒)」と「不均一触媒(不均一系触媒)」があり、水溶液中における過酸化水素の分解では Fe^{3+} は均一触媒、(d)酸化マンガン(IV)は不均一触媒として作用する。」

反応経路を変化させ、反応速度を増大させる物質を触媒といいます。

少量の存在で化学反応を促進させる触媒の存在は、19 世紀前半にベルセリウスが見出していました。ベルセリウスは現在用いられている、アルファベット 1~2 文字で元素を表す元素記号の提唱者でもある人物です。

この触媒についてより解析的に研究を行ったのが、先述のオストワルト法で知られるオストワルトでした。なお、オストワルト法では、現在は白金触媒が用いられていますが、当初は熱した鉄が触媒として用いられていました。オストワルトは、化学平衡や反応速度についても研究し、またファントホッフやアレニウスと親交を結び、化学の発展に貢献しました。

強者の戦略

「金属は様々な用途に利用される一方で、水銀のように利用が制限されている金属もある。単体の水銀は多くの金属を溶かし、と呼ばれる合金を形成する。また水銀は 4.2K に冷却することで電気抵抗がほぼゼロになる が観測された最初の物質である。」

水銀は、その特異的な性質から、広く用いられていましたが、人体や環境への悪影響のため、現在は使用が制限されています。かつてはアナログ体温計に水銀が使われていましたが、現在のアナログ体温計ではガリNSTANという常温で液体の合金が使われています。ガリNSTANは、ガリウム、インジウム、スズからなります。

「水銀化合物はかつて、触媒としてアセトアルデヒドの工業的な製造に利用されてきた。しかし、水銀と多くの水銀化合物は毒性が強いため、現在ではアセトアルデヒドの製造には水銀化合物を触媒として使用しない ^(e)ワッカー法が利用されている。」

かつてアセトアルデヒドは、硫酸水銀を触媒としてアセトアルデヒドに水を付加させる方法で合成されていました。アセトアルデヒドに水が付加すると、ビニルアルコールが生じますが、ビニルアルコールは不安定であるため直ちに異性化し、アセトアルデヒドに変わります。

この方法でアセトアルデヒドを合成していたある企業が、無許可で水銀を含む工業廃水を海に流していたことがありました。その水銀は生物濃縮され、長期にわたり近隣住民が食べ続け、大規模な健康被害が出るに至りました。これが、1956年に発覚した、四大公害の一つである水俣病です。

現在は、本文にある通り、アセトアルデヒドの合成にはワッカー法(ヘキスト・ワッカー法)が用いられています。問 6 に記載の通り、エチレンからアセトアルデヒドを合成します。

「水銀と水銀化合物による環境汚染をきっかけとして、それらの人為的な排出や放出から人々の健康と環境を保護することを目的とした「水銀に関する水俣条約」が 2013 年に採択され、92 か国が条約への署名を行った。」

「水銀に関する水俣条約」は、日本政府が主導となって締結された条約です。水銀による公害があった国は日本だけではありませんが、今なお水銀による健康被害が出ている国があることから、悪化を防ぐために締結されました。

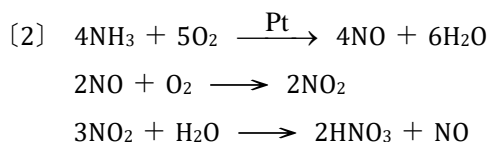
化学の発見は、そもそも発見されることが必要かつ重要です。人類に新たな知見をもたらすことになるからです。しかし、いくら便利であるからといって、後先を考えずに利用しては、場合によってはツケが将来に回ってしまうかもしれません。

昨今、SDGs が重要視され、持続可能な発展の大切さが徐々にですが浸透していつているものと思われます。化学においても似た概念である、生態系や地球環境への負荷を小さくすることを旨とする「グリーンケミストリー」というものがあります。「未来を見据える化学の目」は今後より必要性を増していくことでしょう。

強者の戦略

【解答】

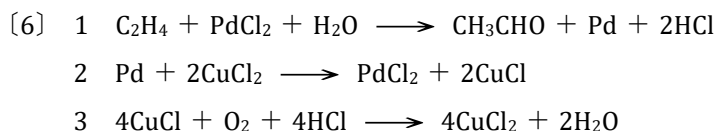
- [1] (ア) スズ (イ) レアメタル
(ウ) アマルガム (エ) 超伝導



- [3] 金属に力が加わり、原子どうしの位置が変化しても、自由電子により結合しているため、結合が保たれるため。
(50 字)

- [4] 電解質の電離によって生じるイオンにより、コロイド粒子間にはたらく静電的な斥力が弱まり、コロイド粒子が凝集することで沈殿する。(63 字)

- [5] 不均一触媒はその表面で触媒としての活性を示す。そのため、表面積が大きい方が触媒としてはたつきやすくなる。したがって、塊より粉末の方が、表面積が大きいいため、粉末の方が反応速度は大きくなる。(93 字)



【解説】

- [1] (ア) 銅の合金の代表的なものは覚えておきたい。以下に例を示す。
銅 + 亜鉛 … 黄銅(真鍮), 銅 + スズ … 青銅, 銅 + ニッケル … 白銅
(イ) 「レアメタル」は化学の用語ではない。産業において重要な位置づけを占める金属のことであり、経済産業省が定義している。したがって、しばしば追加されたり除外されたりしている。
(ウ) 水銀の合金のことをアマルガムという。なお、東大寺の廬舎那仏(大仏)の金メッキを施す際には、金を水銀に溶かしたものを塗り、水銀を揮発させる方法を取っていた。
(エ) 1861 年に「ジュール・トムソン効果」という現象が提唱され、1908 年にオンネスがヘリウムの液化に成功。その後もオンネスは低温物理学分野で活躍し、1911 年に 4.2 K まで冷却した水銀の電気抵抗が 0 になることを発見した。

強者の戦略

- [2] オストワルト法の3段階の反応はいずれも酸化還元反応である。
- 第一段階 酸素が4価の酸化剤,アンモニアが5価の還元剤としてはたらく。
- 第二段階 同じく酸素が4価の酸化剤,一酸化窒素が2価の還元剤としてはたらく。
- 第三段階 二酸化窒素が2価の酸化剤と1価の還元剤としてはたらく不均化反応。
- [3] イオン結晶とは違い,粒子の位置関係が変わっても結合が保たれることを述べる。
- [4] 凝析をキチンと説明しようとするとうと難解であり,文字数も不足する。疎水コロイドが分散する理由,すなわち電氣的に反発することが起こりにくくなることを述べると良い。なお,電解質から生じるイオンがコロイド粒子どうしを直接結び付けるような誤解を招く表現がなされている場合があるが,これは誤りである。「書きすぎ」に注意を要する。
- [5] 化学反応が進行するためには,反応物どうし,または反応物と触媒の衝突が必要となる。したがって,不均一触媒だけでなく,固体どうしの反応なども,表面積を大きくしておいた方が,反応速度が増大する。
- [6] いずれも酸化還元反応である。
- 1 エチレンが2価の還元剤,塩化パラジウムが2価の酸化剤としてはたらいっている。
 - 2 パラジウムが2価の還元剤,塩化銅(II)が1価の酸化剤としてはたらいっている。
 - 3 塩化銅(I)が1価の還元剤,酸素が4価の酸化剤としてはたらいっている。

いかがだったでしょうか。改めて問われると,どう解答したらいいのか困る論述や,数合わせで突破しようとするもたつてしまう反応式の問題など,「その場しのぎの暗記で化学を乗り切ってきた」といった受験生ではないかを確認するのにいい問題であるように思えます。

ドイツの政治家ビスマルクの言葉に「愚者は経験に学び,賢者は歴史に学ぶ」があります。しかし,もし経験からも学ばなければ,「愚者」にすまなれません。今回挑戦してくださった皆さんは「強者」の卵ですので,間違えた問題についてしっかり掘り下げて理解しておいてください。そうすれば,いつか未来に類題が出題されたときには,余裕で正解できることでしょう。

【参考文献】

『化学の歴史』 アイザック・アシモフ(1965). 玉虫文一/竹内敬人(2010). 筑摩書房

『現代化学史』 廣田襄(2013). 京都大学学術出版会