



第 34 回 国際化学オリンピック
フロニンゲン, 2002 年 7 月 10 日 (水)
理論問題

Chemistry and the Quality of Life go Hand in Hand

テーマ I 生命現象の化学

- I-1 生命活動における酸素
- I-2 自然界での窒素の循環

テーマ II 工業生産における化学

- II-1 原材料を改質してつくる新素材, イヌリン
- II-2 メタノールの製造
- II-3 高性能高分子材料, アラミド

Theme III 自然界における機能分子の化学

- III-1 リン脂質のつくる膜
- III-2 グルタチオン, 生体内で重要なはたらきをする「ミニペプチド」

Theme IV 光とエネルギーに関する化学

- IV-1 電灯
- IV-2 赤いルビー
- IV-3 自動車を動かす電池

Name:

Student Code:

- ・理論問題のすべてのページに氏名と受験番号（席に示してある）を書き入れなさい
- ・解答時間は5時間です。「終了」の合図が出されたらすぐに解答をやめること。合図があつてから3分以内に止めない場合はすべての解答は無効となり点数は0点となります。
- ・すべての解答は各ページにある正しい解答欄に記入すること。その他の場所にも書いても採点されません。解答用紙の裏側には何も書いてはいけません。もし、余分な解答用紙が必要になった場合は監督者に申し出てください。
- ・気分が悪くなった場合、トイレに行きたくなった場合は、監督者に申し出ること。
- ・試験が終了したら、配布された封筒にすべての問題用紙（解答用紙を含む）を入れて封をしなさい。封をした封筒内にある解答のみを採点します。
- ・封をした封筒に対して受取書を発行します。試験会場からは指示があるまで退室してはいけません。
- ・配布された鉛筆と計算機のみを使用してください。
- ・周期表のコピーが問題冊子に添付されています。
- ・この試験冊子は解答欄を含め38ページあります。
- ・英語版の冊子が必要な時は申し出てください。

Name:

Student Code:

テーマ 1 - 生命活動における化学

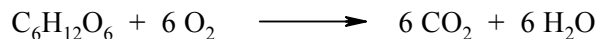
生命活動は化学反応によって保たれている。生命活動の過程を理解し観察すると、化学に対する関心がさらに高まる。

問題 I-1 あなたの生命における酸素

点数: 6 点

	1	2	3	4	5
点数配分	25	25	15	25	10

酸素は我々すべてが生きていく上で重要である。酸素は肺を経由して体内に入り血液を媒体として身体の各器官に運搬される。そこで糖分を酸化してエネルギーを供給することができる。



この反応では酸素 1 モルあたり 400 kJ のエネルギーを生み出す。血液への酸との取り込みはヘモグロビタンパク質中 (Hb) 4 つのヘムで起こる。酸素と結合していない Hm はポルフィリン (2^-) 配位子の 4 つの窒素原子と結合した Fe^{2+} イオンである。

酸素はヘムタンパク中の Fe^{2+} と結合して $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$ 錯体を形成する事が出来る。一酸化炭素も同様にヘムと結合し、 $\text{Hm} \cdot \text{CO}$ 錯体を形成する事ができる。CO は酸素よりも強く Hb と結合するために毒性がある。つぎの反応 (1) の平衡定数 K_1 は



酸素との反応 (2) の平衡定数 K_2 よりも 10000 倍大きい。



各 Hb 分子は O_2 4 分子と結合できる。酸素と接触した血液は、酸素の分圧に応じて図 1 (曲線 1) に示した割合で酸素を吸収する。同じく示してある曲線 (2) 及び (3) は、2 種類の欠陥のある Hb を持つ血液に相当する曲線である。これら曲線はある種の遺伝病を持つ患者に見られる。

oxygenated fraction of hemoglobin

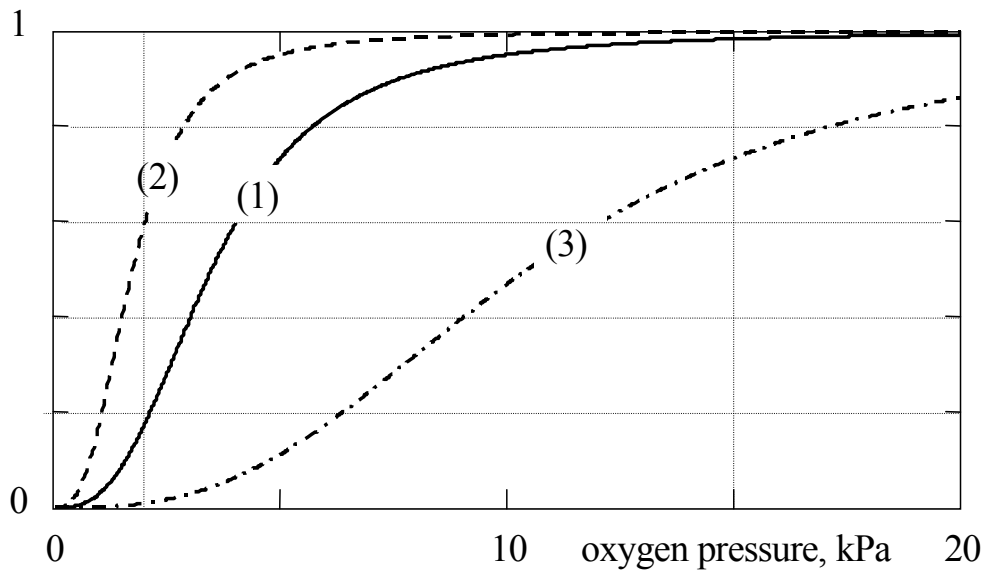


Figure 1

関連するデータ 肺における酸素の分圧は 15 kPa ; 筋肉中の分圧は 2 kPa 。
 心臓及び肺の最大血流量は $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 。血液中の赤血球は血液の体積の
 40% を占める ; 赤血球中の Hb 濃度は 340 kg m^{-3} ; Hb のモル質量は
 64 kg mol^{-1} 。 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。 $T = 298 \text{ K}$

I-1-1 化学反応における (平衡定数) K と標準ギブスエネルギー G° の関係を利用して、ヘム反応 (1) と (2) の間の G° の差を計算しなさい。

解答:

計算式:

I-1-2 1 モルの Hb が肺から筋肉まで移動し再び元に戻る時に、何モルの酸素が筋肉に運び込まれたかを、3つのタイプの Hb について図1から計算しなさい。(有効数字2けたで答えること)

Hb タイプ 1:

Name:

Student Code:

Hb タイプ 2:

Hb タイプ 3:

I-1-3 曲線 1 の独特な S 字型の取り込み曲線は H b の特定の構造的な特徴から生じている。
曲線 2 に示された欠陥のある H b は次の理由から望ましい挙動をとれない。

- O₂ との結合が弱すぎるから。
- O₂ との結合が強すぎるから
- 酸素の最大結合量が低すぎるから。
- 欠陥は一酸化炭素中毒によって起こるから。

I-1-4 正常な Hb(1)を持つ血液によって組織に運び込まれた酸素は何 mol / s か計算しなさい。

解答:

計算:

I-1-5 身体が生み出せるパワーの最大値を計算しなさい。(パワーとは 1 秒あたりのエネルギーを指します。単位はワット)(パワーは酸素の移動によってのみ決定されるものとする。)

解答:

計算:

Name:

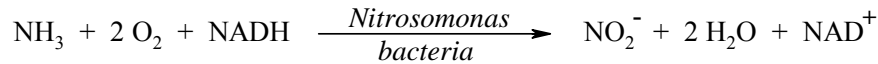
Student Code:

問題 I-2 自然界における窒素の循環

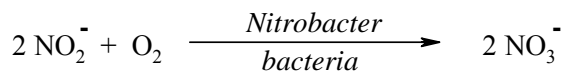
点数: 7 点

	1	2	3	4	5
点数 配分	15	15	20	25	25

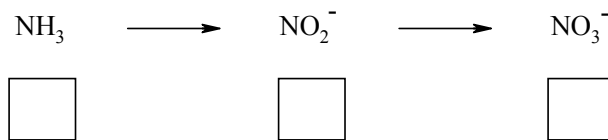
アンモニアは 1ppm を超えると海洋生物にとって有毒になる。亜硝酸菌及び硝酸菌は NH_3 をまず亜硝酸塩そして硝酸塩に変化させるという重要な役割を果たしている。これらの塩は窒素を土壤中に貯蔵することの出来る形態である。



NADH は補酵素ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)の生化学的な還元型である。NAD⁺は補酵素 NAD が酸化形である。



I-2-1 次の系列における窒素原子の酸化数を述べよ (化合物の下にある解答欄に書き入れること)



亜硝酸の分光光度計による分析は指示薬との反応に基づいて行う。反応によって得られた着色物質の最大吸光度は $\lambda = 543 \text{ nm}$ にある。

定量分析のためには検量線を作らなければならない。その際最大吸光波長すなわち $\lambda = 543 \text{ nm}$ での吸光度を一連の標準溶液の亜硝酸濃度に対して、プロットする。

I-2-2 測定は最大吸光度の波長で行われる。その理由は:

- 不純物による妨害が無いから。
- 迷光 (stary light) からの影響を受けないから。
- 測定がもっとも正確であるから。
- 上記のどれでもない

正しい答えに印を付けなさい。

Name:

Student Code:

吸収は分光光度計で測定する。しかしこの時5%の光が迷光 I_s となり検出器に直接当たる。(図2参照)。

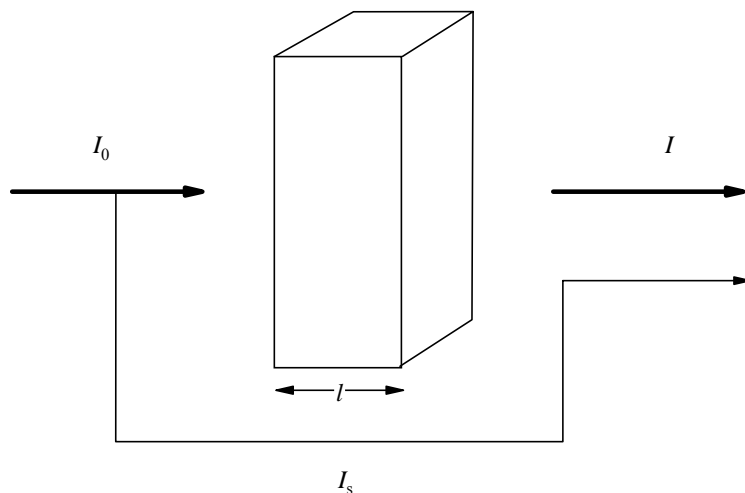


図2

I-2-3 ϵ が $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の試料をセル長 $l = 1 \text{ cm}$ のセルを用い濃度を $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ で測定した。この分光光度計で示される吸光度 A の値を計算しなさい。

解答:

計算式

水に含まれる亜硝酸塩の濃度を決定するために、次の測定データを使うこと。

亜硝酸窒素の濃度 (ppm)	吸光度 543 nm (1.000 cm 測定セル)
ブランク	0.003 (溶媒中の不純物によるもの)
0.915	0.167
1.830	0.328

Name:

Student Code:

I-2-4 先に得られたデータと溶媒中の不純物に対する補正值を使って、検量線 $A = m c + b$ の傾き m 切片 b を決定しなさい。

解答:

mの計算:

bの計算:

水のサンプルを2回測定したデータが下にある。測定は波長 543 nm、セル長 2.000cm の測定用セルを使用して行った。

水のサンプル	吸光度
測定 1	0.562
測定 2	0.554

亜硝酸窒素の濃度 (c 単位 ppm) の濃度を計算するために、最小二乗法によって得られた次の式を用いよ。

$$\text{補正された吸光度} = 0.1769 c + 0.0015$$

セル長 1.000 cm の測定用セルを用いた。

I-2-5 亜硝酸窒素の平均濃度を ppm と $\mu\text{g mL}^{-1}$ 単位で計算しなさい。

ヒント：問題 1-2-4 のプランクを使いなさい

解答:

計算式:

Name:

Student Code:

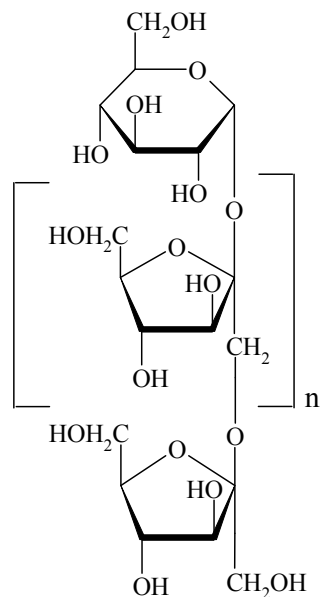
テーマⅡ - 工業的に利用される化学

われわれの日常生活では工業的な大量スケールで生産される製品を数多く用いている。ここで使われている化学を理解することは産業の本質を正しく理解するには欠かせないものである。

問題Ⅱ-1 原材料を改質してつくる新素材，イヌリン

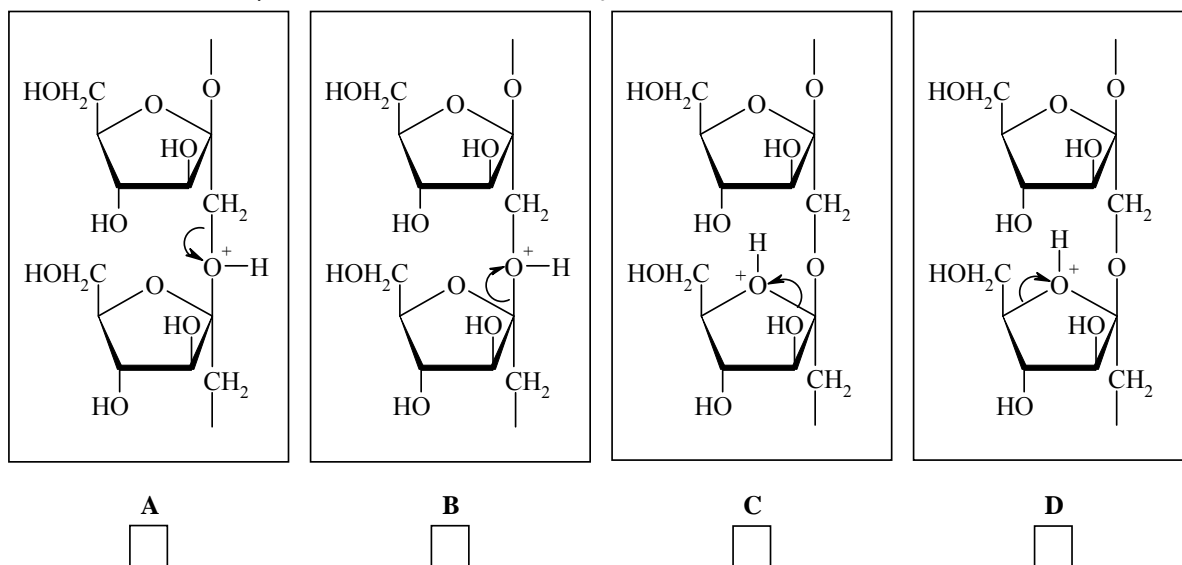
配点: 6点

	1	2	3	4	5
%	15	15	30	10	30



イヌリンはベルギーやオランダに生息する植物の一種、チコリーから得られるものであり、香料として食品に添加され用いられる。イヌリンはまた、果糖合成の原料としても利用され、砂糖の 1.9 倍も甘い。さらに、チューインガムに持ちいられるマンニトールをつくる原料にも利用される。イヌリンは、ポリマーの片末端にグルコースの構造を、残りの高分子鎖部分に果糖を部分構造としてもつ直線状のポリマーであり、ハースの投影式で表すと左図のような構造式になっている。この問題ではイヌリンは 10 個の果糖ユニットをもつ ($n=9$)。

Ⅱ-1-1 イヌリンは触媒量の酸が存在する条件下で加水分解される。下の(A, B, C, D) 4つの反応式はイヌリンの C-O 結合が加水分解され切れる反応の様子を矢印で書き表したものであるが、最も正しいものはどれか。



Name:

Student Code:

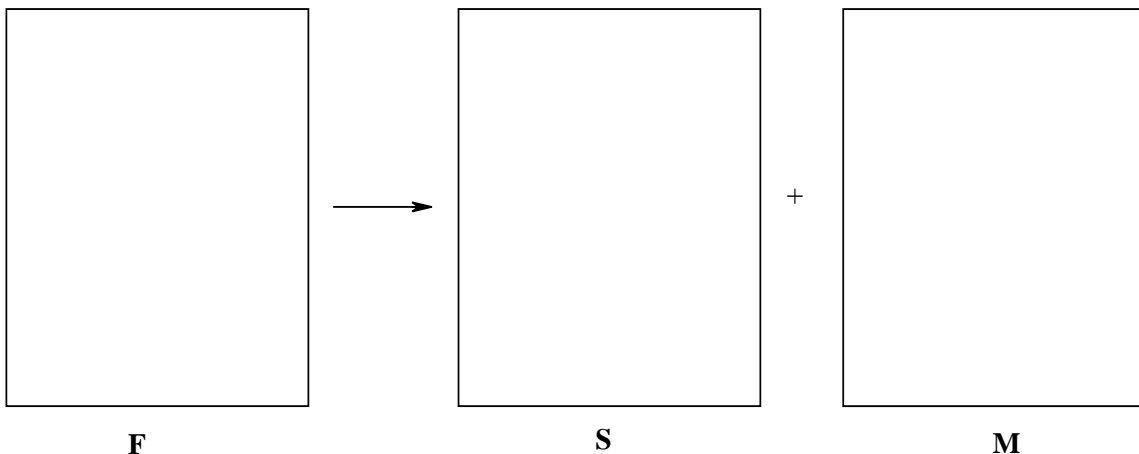
上記の加水分解反応のメカニズムを調べるには、同位体でラベルした水を用い、最新のNMRのテクニックにより重水素(^2H)や酸素同位体の ^{17}O の状態を「調べる」手段が有効である。

II-1-2 この目的のための実験に用いるのに最も効果的な同位体ラベルした水は、次のうちどれか。

- $^2\text{H}_2\text{O}$
- H_2^{17}O
- $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$
- どれも効果がない。

触媒を用いて水素化反応をおこなうと、グルコースはソルビトール(S)に変化する。一方、果糖(F)はマンニトール(M)とソルビトール(S)の混合物となる。

II-1-3 フルクトース (F)、ソルビトール (S) マンニトール (M)の構造式をフィッシャー投影式を用いて示せ。



1.00 モルのイヌリンを 2.00 Kg の水中で触媒を加えて、95 で加水分解と水素化を一段階で一気におこなった。この時、加水分解されて生成したフルクトースがマンニトール/ソルビトールへと変化する水素化の選択性は 7/3 である。

II-1-4 マンニトール，ソルビトールはそれぞれ何モル得られたか計算せよ。

M:

S:

Name:

Student Code:

反応が完了した後に触媒を除去し，反応混合物を 25 °C に冷却した。水中での M の溶解度は 0.40 mol kg^{-1} であり，S は水に非常に良く溶けるため沈殿は生じない。

II-1-5 実験で沈殿する M は何モルか計算せよ。

答え:

計算式:

Name:

Student Code:

問題 II-2 メタノールの製造

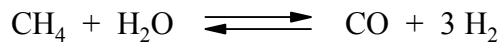
得点: 6 点

	1	2	3	4	5
点数配分	15	20	15	25	25

メタノール (CH_3OH) はガソリンの添加物や多くの汎用プラスチック製品の製造に使われる化学薬品である。工業的には、メタノールの製造は次の反応式を利用している。



水素と CO は次の反応によって得られる。



工場における 3 つの製造工程、つまり、水素と一酸化炭素を製造するための「改質器」、「メタノール製造装置」、そしてメタノールを CO と H_2 から分離するための「分離装置」は図 1 に図示してある。4 つの位置は α , β , γ そして δ で示してある。

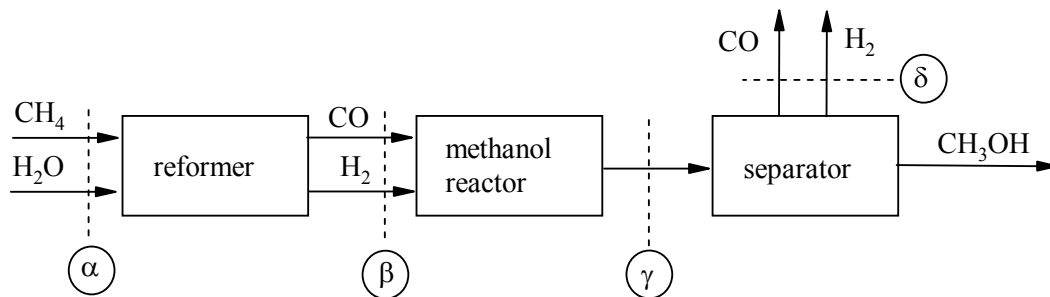


図 1

(reformer, 改質器 methanol reactor, メタノール製造装置 separator, 分離装置)

位置 γ におけるメタノールの流量は $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$ である。工場では $2/3$ の一酸化炭素がメタノールに変化するように設計されている。位置 δ における過剰の CO 及び H_2 は、最初の反応装置の加熱に使われる。改質器の反応は完全に進むと仮定する。

II-2-1 位置 β における CO 及び H_2 の流量を計算しなさい。

II-2-2 位置 δ における CO と H_2 の流量を計算しなさい

II-2-3 位置 α において必要な CH_4 と H_2O の流量を計算しなさい。

Name:

Student Code:

II-2-4 位置 γ におけるすべての化学種は気体状態にある。CO, H₂ と CH₃OH の位置 における分圧を (Mpa 単位で) 次の式を利用して計算しなさい。

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

ここで n_i は化合物 i の流量、 p_i は分圧を示している。 n_{tot} は該当する位置における全体の流量で、 p はその系における全圧である。 $(p = 10 \text{ MPa})$

解答 $p[\text{CO}, \gamma]$:

解答 $p[\text{H}_2, \gamma]$:

解答 $p[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma]$:

計算:

メタノール製造装置が十分に大きいと反応は平衡状態に達する。位置 における分圧は次の式に従う。:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

ここでは p_0 は一定 (0.1 MPa) であり、 K_p は図 2 に示してある温度の関数である。
(縦軸の目盛りは対数表示になっている)

Name:

Student Code:

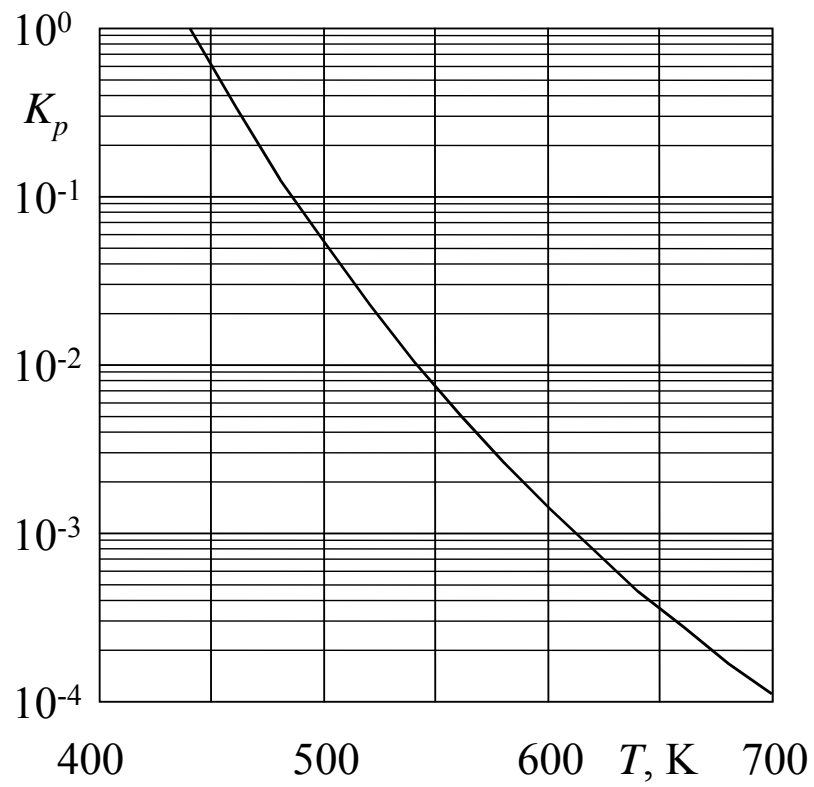


图 2

Name:

Student Code:

II-2-5 K_p を計算なさい。その上でこの反応を平衡状態に達するためには、温度 T は何度にしなければならないか。

解答 K_p :

解答 T :

計算:

Name:

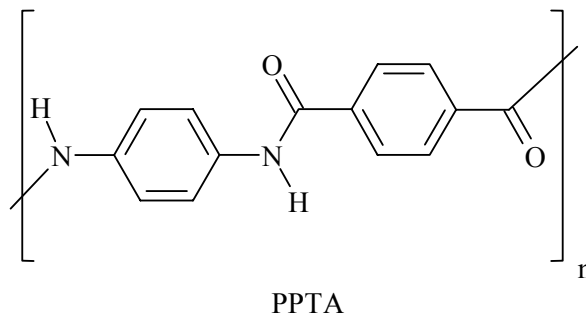
Student Code:

問題 II-3 高性能高分子材料，アラミド

Score: 6 points

	1	2	3	4
Marks	20	30	25	25

芳香族ポリアミド（アラミド）は高強度な機能性高分子ファイバーでコンポジット材料，防弾チョッキ，高性能なスキー板，安全ヘルメットなどに用いられている。アラミドの一種である PPTA はケブラー（デュポン社），トワロン（帝人）などの商品名で実際に売られ，また，オランダの北部においても工業的に生産されている。PPTA 分子の鎖はシート状に並んで、繊維状に詰まっている。



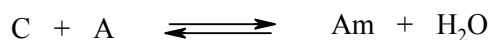
II-3-1 PPTA がシート状に並んでいる構造式を、3 本の高分子鎖を用いて書き表わせ。

二つのモノマーを等量（物質量）混合して重合反応をおこなうと，ポリマーの鎖長の平均値は \bar{P}_n となる。ここで、モノマーがポリマーへと変化した割合を p とすると，その値は反応した官能基の割合と等しい。高分子鎖の本数を N_t ，反応が始まる前のモノマーの総量を U_0 とする。

Name:

Student Code:

重合（平衡反応）の反応式を次のように書き表すことができると仮定する。



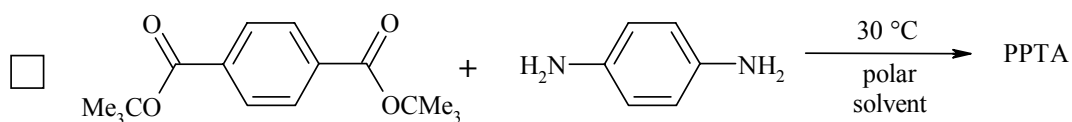
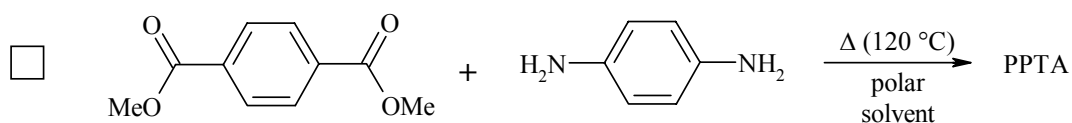
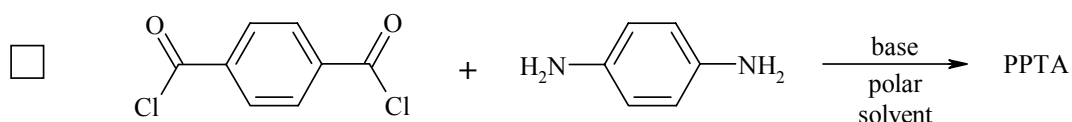
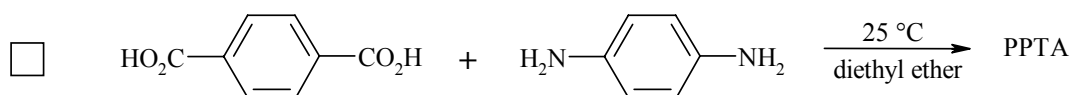
ここで C はすべてのポリマーのもつカルボキシル基を意味し、また、A は末端のアミノ基である。Am はアミド基を表している。

II-3-2 平均のポリマー鎖長が 500 となるために必要な p （モノマーがポリマーへと変化した割合）の値はいくらか計算せよ。

解答:

計算式

II-3-3 PPTA を合成するための反応式としては次の 4 つの可能性が考えられる。つぎの反応式のうちのどれが、実際に反応しうるものか。正しい反応式をマークせよ（複数個）。



Name:

Student Code:

II-3-4 4-アミノ安息香酸 (4-アミノベンゼンカルボン酸) を加熱することにより, もう一つ別のタイプのアミドを合成することができる。

(a) このアミドの構造式 ($n = 4$) を示せ

(b) 平衡に達した際の高分子鎖長の平均値を計算せよ。(反応はフタを閉じた反応容器を用いて行うものとする) このときの平衡定数 $K = 576$ とする。

答え: $\bar{P}_n =$

計算式:

テーマ3 自然界における機能分子の化学

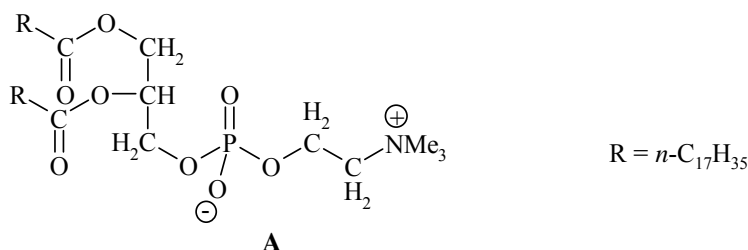
化学のチャレンジとは「自然が何をするか?」「生物活性のある分子の構造が自然の現象に対してどのように関係しているか?」という問題を見つけることにある。

問題 III-1 リン脂質のつくる膜

配点: 6ポイント

	1	2	3	4	5
%	20	20	20	20	20

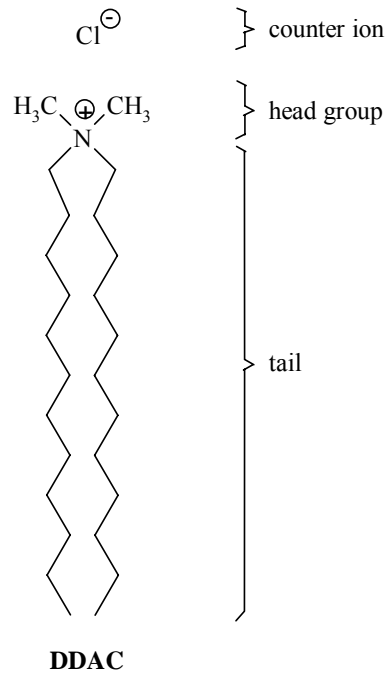
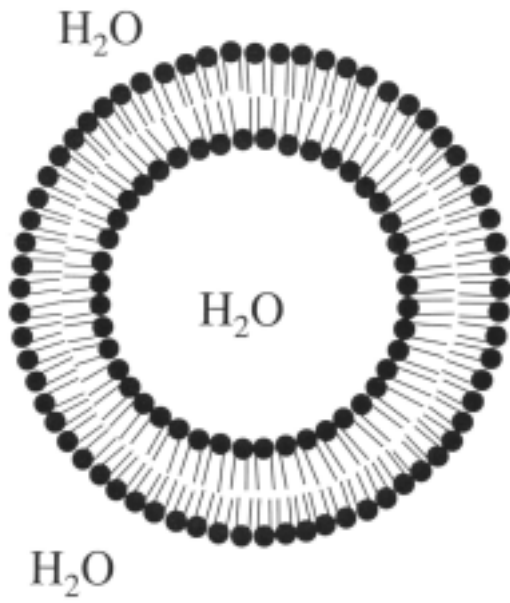
生物の細胞膜は、複雑な構造をもち、機能的で、共有結合をつくらずに分子が集合し、その大部分が脂質とタンパク質からつくられている。細胞膜の機能は生命活動をおこなうためには非常に重要である。細胞は膜により外界との境界をつくり、また、細胞内と外界とのあいだの情報伝達を特異的につかさどる。リン脂質は細胞膜の中でも最も重要な成分であり、その一例が、次に示す化合物Aのような構造である。



化合物Aは水中に分散させると(ある一定濃度以上の状態において)、リポソームと呼ばれる閉じた二層構造を形成し、これは構造の複雑な細胞膜中でおこなわれる現象を理解するためのモデル化合物に利用される。リポソームは、水と接触する極性またはイオン性の頭部構造と、疎水性の殻を形成するアルキル基の尾(テイル)が集合した球状の集合体である。このような構造をした二分子膜は内部に水の層を形成する。二本のテイルをもつものは「ベシクル」と呼ばれ、合成界面活性剤であり、これもまた、リポソームに似た閉じた二層構造をつくる。塩化ジ・n・ドデシルジメチルアンモニウム(DDAC)は、その一例である。

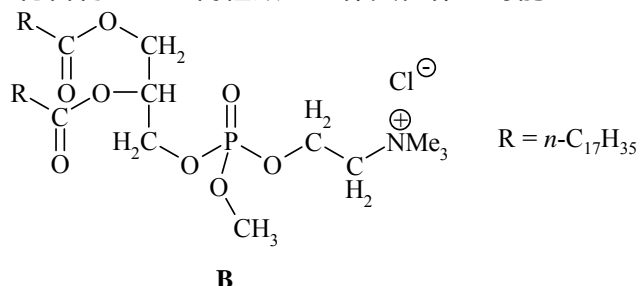
Name:

Student Code:



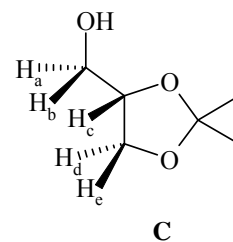
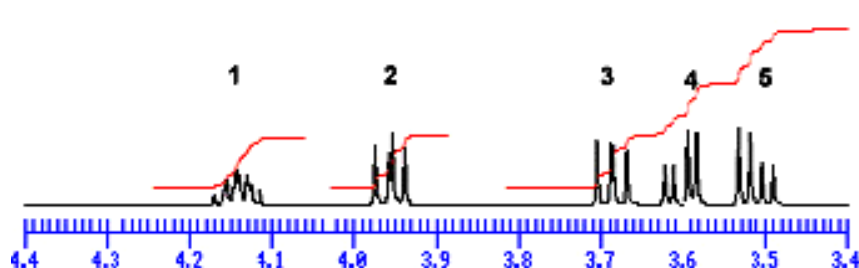
III-1-1 (a) 化合物 A には何種類の立体異性体の存在が可能か

(b) リン酸トリエステルである化合物 B では何種類の立体異性体が可能か



化合物 A を合成するための前駆体として、グリセリンの誘導体であるアセトニド（アセトンにより OH 基を保護した化合物）C が用いられる。下に化合物 C の ^1H NMR スペクトルの一部分を拡大して表示したものを示す。

III-1-2 次に示す ^1H -NMR スペクトルにおいて水素原子 Hc に相当するシグナルは 1 から 6 のうちどれか



H_c =

リポソームの二分子膜の性質をあらわす数値として、 V （炭化水素鎖部分の体積）、 a_0 （会合体中にあるリン脂質の頭部の有効断面積）、 l_c （アルキル基が取りうる最大の鎖長）がある。 n 個の炭素原子をもつ枝分かれのないアルキル基のテイルの長さは次のような式を用いて近似することができる。

$$V = (27.4 + 26.99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

n の数が非常に大きいときには、頭部同士の反発よりもテイル間の相互作用の方が有利になる。

Name:

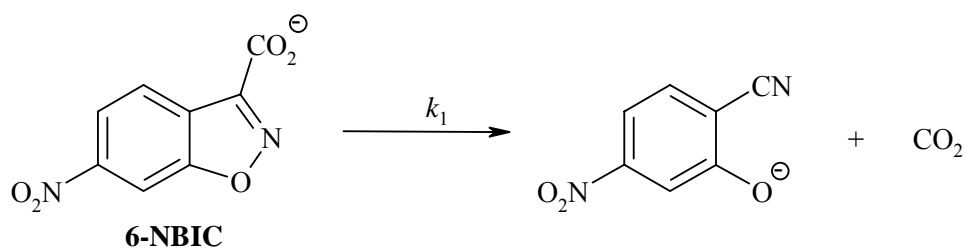
Student Code:

III-1-3 n の値が非常に大きい場合の頭部の断面積の最小値を計算せよ

解答:

計算式:

DDAC が形成したベシクルは (臨界ベシクル形成濃度以上の状態で) 6-ニトロベンズイソキサゾール-3-カルボン酸塩 (6-NBIC) の (一分子) 脱炭酸反応の触媒としてはたらく。

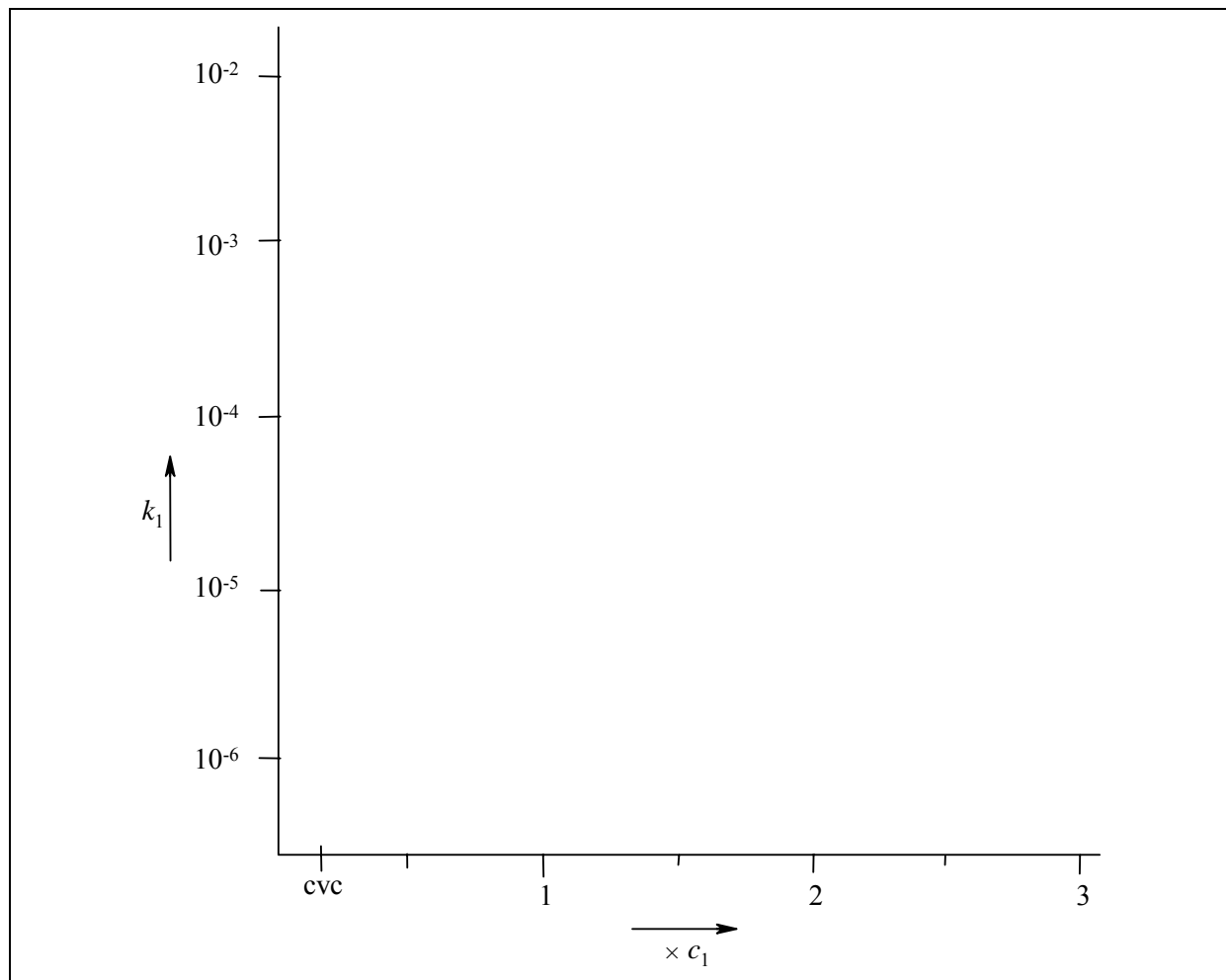


25 の水中で k_1 の値は $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ である。また, DDAC の濃度 c_1 (このとき 6-NBIC はすべてベシクル中に取り込まれているものとする) における k_1 の値は $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

Name:

Student Code:

III-1-4 DDAC の濃度が 0 から $3c_1$ までの間の k_1 と DDAC 濃度との関係をグラフに示せ



III-1-5 DDAC ベシクルを触媒とする 6-NBIC の脱炭酸反応が効率よく進行する主な理由を示しているものはどれか

脱炭酸反応はベシクルの表面にある Cl^- イオンによる触媒作用で進むため
ベシクルに取り込まれた 6-NBIC のカルボキシル基が容易に水和されなくなるため
ベシクルの内部で CO_2 が強固に結合形成するため
6-NBIC のベシクルへの結合よりも、反応により得られる生成物のベシクルへの結合の方がより強固であるため。

Name:

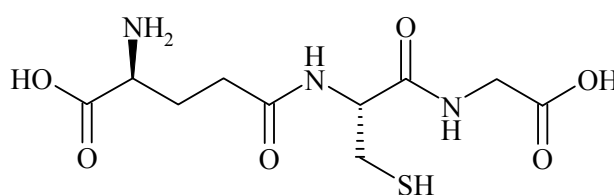
Student Code:

問題 III-2 グルタチオン，生体内で重要なはたらきをする「ミニペプチド」

配点: 6 点

	1a	1b	2a	2b	2c	3
%	10	24	18	8	25	15

グルタチオン（GSH と略記する）は，ほとんどすべての動物の体内に存在する小分子量のペプチドの一種である。GSH は親電子反応を引き起こす化学物質の無毒化や血液中の（有機）過酸化物の還元という生体における非常に重要な機能に参与する。親電子的な化合物は GSH と（特に肝臓内で）いくつかの非可逆的な生体反応を経て「メルカプト酸」とよばれる化合物に変化し，最後には尿として体外に排出される。GSH は酸化剤と反応してジスルフィド GSSG になるが，これは還元酵素により再び GSH へと戻る。実際の生体細胞内では GSH が GSSG に比べ 500 倍以上存在していると言われている。



GSH

III-2-1 (a) GSH はいくつのアミノ酸分子から構成されているか。

(b) 構成するアミノ酸分子の構造式を書き，不斉炭素が存在する場合には，それぞれの分子の炭素原子にアスタリスク（*印）を書き込め。

メルカプト酸の一種である A は，アクリロニトリル（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ ）を大量に摂取してしまった人間の尿から単離されるものであり，分子式 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ で示される。化合物 A の ^1H NMR を（溶媒に $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ を用いて）測定すると図 1 に示すようなスペクトルとなる。一方，A を前もって D_2O で処理してから ^1H NMR を測定すると 12.8 と 6.8 に観測されていたシグナルは消失し，複雑な多重線であった 4.4 のシグナルはより単純なシグナルに変化する。

Name:

Student Code:

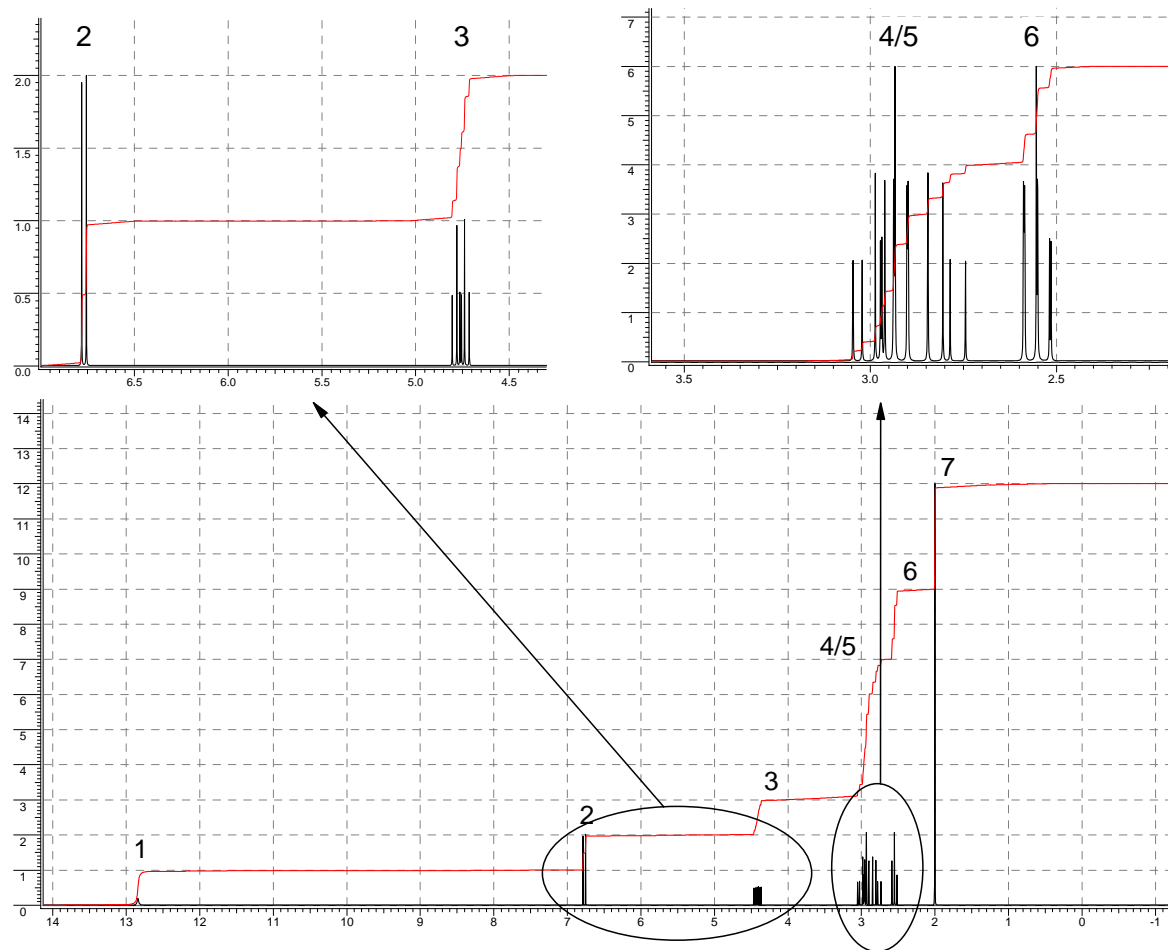


Figure 1

III-2-2 (a) 図 1 に示した NMR スペクトルのシグナルは、化合物 A における次の官能基、 CH , CH_2 , CH_3 , OH , NH 基の水素原子に対応している。これらの基は、図中のそれぞれのシグナル上に示した数字 1-7 のどれに対応しているか示せ。

Signals	1	2	3	4/5	6	7
Protons	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

(b) 化合物 A のもつ炭素原子の中で水素原子をもたない炭素原子はいくつあるか。

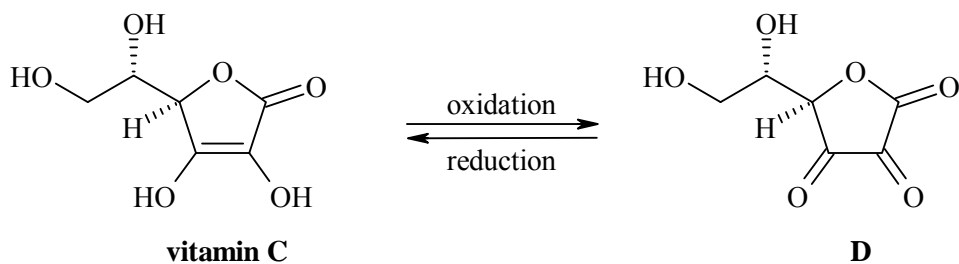
Name:

Student Code:

(c) 化合物 A の構造式を示せ。



ビタミン C (アスコルビン酸) は酸化剤と反応してデヒドロアスコルビン酸 D へと変化する。



III-2-3 新鮮な果物や野菜を食べると健康によい。その理由は次のうちどれか。

ビタミン C は GSH と複合体を形成するから。

ビタミン C は親電子的な有機化合物と反応するから。

ビタミン C は酸化剤を除き、GSH が減少してしまうことを防ぐため。

理由はたくさんあるが、GSH の作用とは関係がない。

テーマ IV 光とエネルギーに関する化学

私たちが必要としている光とエネルギーを供給する際に、化学は重要な役割を果たしている。人工光源と動力エネルギーなしには、私たちの日常生活は考えられない。

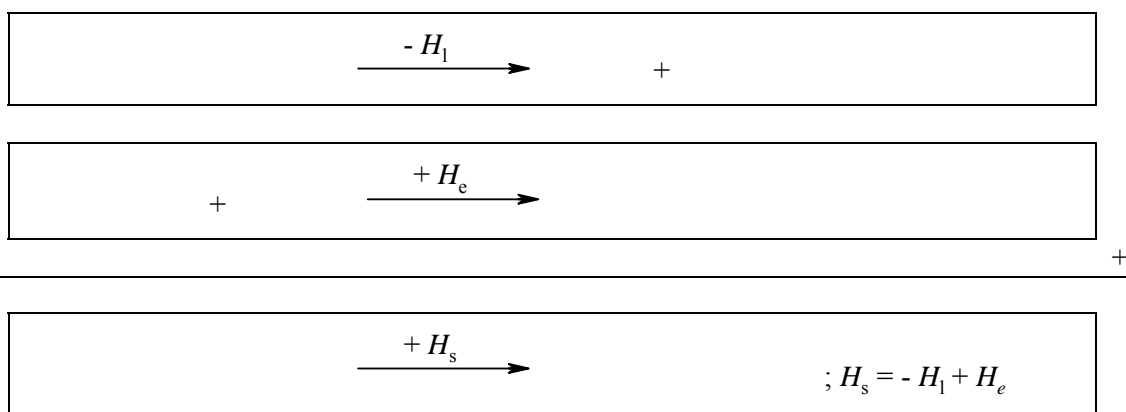
問題 IV-1 電灯

配点: 7 点

	1	2	3	4	5
配点%	10	25	25	35	5

オランダでは電灯は 1891 年から製造されている。最初の電灯から現代までの技術の進歩は著しい。特に放電ランプはその典型であり、その寿命は指数関数的な勢いで伸びてきた。電灯の色もまた重要である。今では臭化セリウム (CeBr_3) のような希土類金属の化合物が使われており、その色温度は 6000 K に達している。これらの化合物は室温では固体のイオン性化合物であるが、加熱すると一部が昇華して中性の金属ハロゲン化物の分子からなる気体になる。蒸気圧が大きくなるためには、昇華エンタルピーは小さければ小さいほどいい。

IV-1-1 臭化セリウム (CeBr_3) の昇華について、各段階の熱化学反応式を作り、全体の方程式を完成させなさい (ヘスの法則を用いる)。結晶状態の臭化セリウムは (CeBr_3) (s)、気体分子状態の臭化セリウムは (CeBr_3) (g) とし、構成する単原子イオンからなる気体を経由すること。 (H_1 = 結晶格子形成のエネルギー、 H_e = 静電相互作用のエネルギー、 H_s = 昇華エンタルピー。記号 H は絶対値を表すのではなく、 ΔH のことである)



固体の結晶格子形成のエネルギー (H_1) は次のボルン - ランデの式を用いて計算する事が出来る。

$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

ここで、用いられている記号および定数は次の通りである。係数 fe^2 (結晶格子形成のエネルギーを kJ mol^{-1} 単位で計算するために必要である) は、イオン半径 (r_+ 、 r_-) を nm 単位で表すと 139 になる。この結晶格子に対応するマデルング定数 A は 2.985 である。ボルン指数 n は 11 である。イオンの電荷 Z_+ および Z_- は整数である (Z_- は負である)。気体状態の臭化セリウムが、構成する各イオンから生成する場合のエネルギーは、上記のボルン - ランデの式から A を除いて計算する。気体状態の臭化セリウム分子は平面正三角形構造である。セリ

Name:

Student Code:

ウムイオン (Ce^{3+}) のイオン半径は 0.115 nm、臭化物イオン (Br^-) のイオン半径は 0.182 nm である。

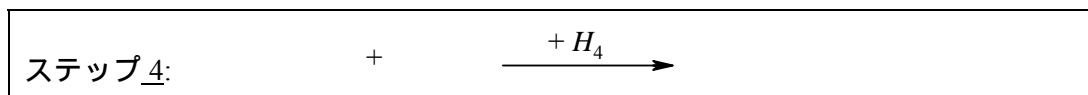
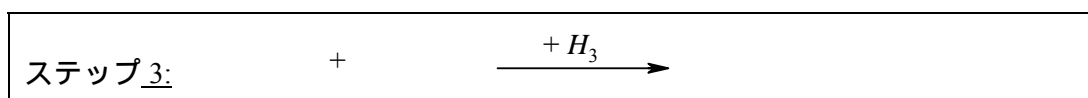
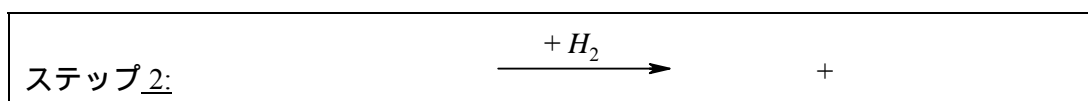
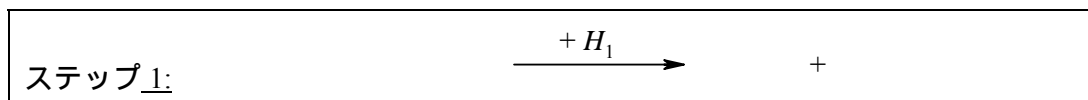
IV-1-2 臭化セリウムの昇華エンタルピーを計算しなさい。(結果は整数で表し、正負に注意すること)

解答:

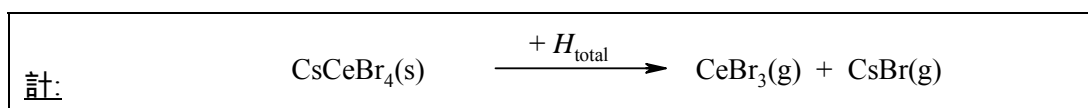
計算式:

より高性能のランプを開発するために、ランプ中の臭化セリウムに同量の臭化セシウム (CsBr) を添加することが試みられてきた。これにより、室温では固体の複合体 CsCeBr_4 になる。昇華温度が低くなるにつれて、ランプの寿命は長くなる。 CsCeBr_4 の結晶では、 Cs^+ が陽イオン、正四面体構造の CeBr_4^- が複合陰イオンとなっていて NaCl と同じ構造である。 CsCeBr_4 が昇華すると、気体の臭化セシウム (CsBr) と臭化セリウム (CeBr_3) に分解する。

IV-1-3 CsCeBr_4 が昇華して臭化セシウム (CsBr) と臭化セリウム (CeBr_3) の分子になる熱化学方程式を下記のステップ 1 ~ 4 に分解しなさい(ヘスの法則を用いる)。これらのステップには、気体状態で CeBr_4^- イオン、単原子のイオンおよび各中性分子を含んでいるものとする。



+



Name:

Student Code:

IV-1-4 CsCeBr₄ の昇華エンタルピーを計算しなさい。答えは整数で記すこと。まず問題 IV-1-3 の全ステップについて、ボルン - ランデの式を用いて、エネルギーをそれぞれ計算しなさい（正負に注意すること）。（計算に必要な定数等は次の通りである。）NaCl のマンデルング定数は 1.75、結晶中の Cs-Ce 原子間距離は 0.617 nm である。また、CeBr₄⁻イオンは正四面体構造であり、その辺の長さとは重心から頂点までの距離との比は $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$ である。臭化セシウム (CsBr) のボルン指数は 11、Cs⁺ のイオン半径は 0.181 nm である。

解答 ステップ 1: $H_1 =$

計算式:

解答 ステップ 2: $H_2 =$

計算式:

解答 ステップ 3: $H_3 =$

計算式:

解答 ステップ 4: $H_4 =$

計算式:

解答 合計: $H_{\text{total}} =$

計算式:

Name:

Student Code:

IV-1-5 ここまでの解答に基づいて考えると、臭化セシウム (CsBr) を添加するのはいい考えだといえるだろうか？下記の結論の内、正しいと思うのはどれか答えなさい。

- 臭化セシウム (CsBr) を添加するのは逆効果である。
- 臭化セシウム (CsBr) を添加しても何の影響もない。
- 臭化セシウム (CsBr) を添加するのは有効である。
- 得られた結果からは明確な結論は得られない。

Name:

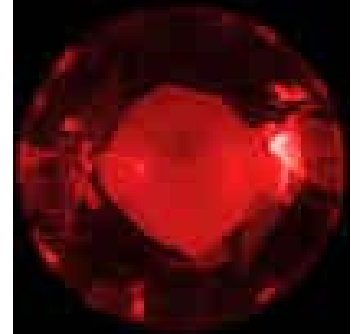
Student Code:

問題 IV-2 赤いルビー

配点: 5 点

	1	2	3	4	5
配点%	20	20	20	20	20

ルビーの結晶は濃い赤色であり、よく知られている宝石である。しかし、1960年にメイマンによって作られた最初のレーザー光線発生装置の心臓部が大きなルビーの結晶であったことはあまり知られていない。ルビーが赤いのは、酸化アルミニウム (Al_2O_3) の無色の結晶中に取り込まれた Cr^{3+} イオンが光を吸収するためである。 Cr^{3+} イオンは $3d$ 軌道に 3 個の電子があり、光の吸収は、エネルギーの高い $3d$ 軌道とエネルギーの低い $3d$ 軌道の間で電子が移動することにより起こる。



注意：ルビーの結晶のカラーの図が付録にある。

IV-2-1 4つの吸収スペクトルのうちどれがルビーのものか。あてはまるものをマークしなさい。

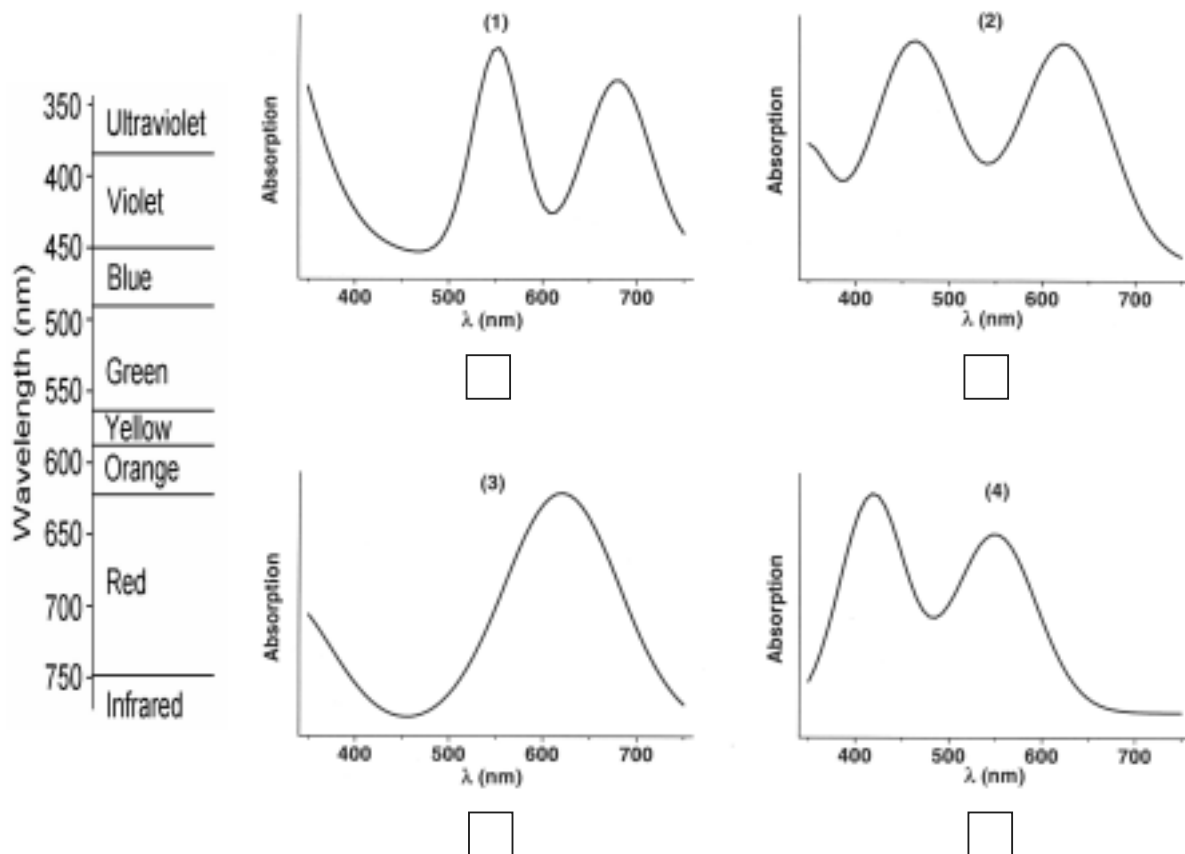


Figure 1

ルビーレーザーで使われている棒は円筒形であり、その直径は 1.15 cm、長さは 15.2 cm である。 Cr^{3+} イオンの含有量は 0.050 質量% である。 Al_2O_3 の密度は 4.05 g cm^{-3} 、クロムの原子質量は $52u$ ($1u=1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$) である。

Name:

Student Code:

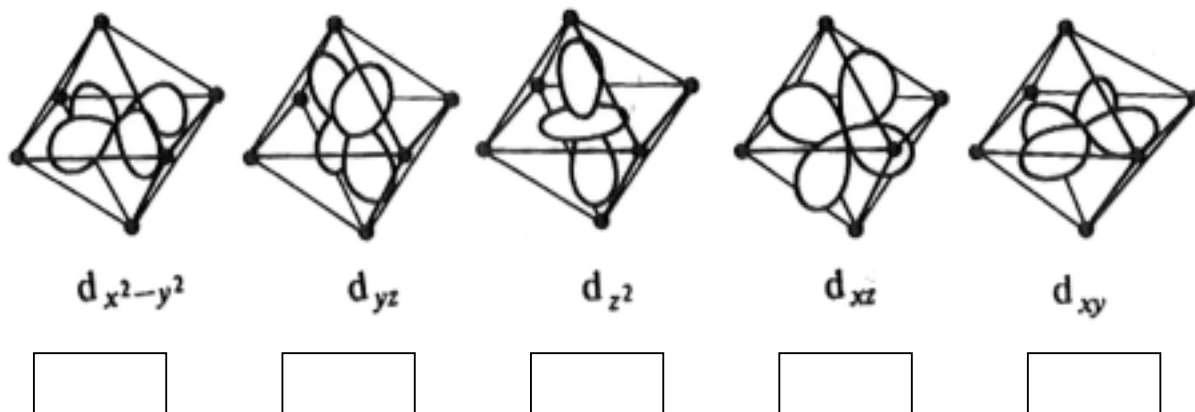
IV-2-2 このレーザー用のルビーに含まれている Cr^{3+} イオンは何個か。

解答:

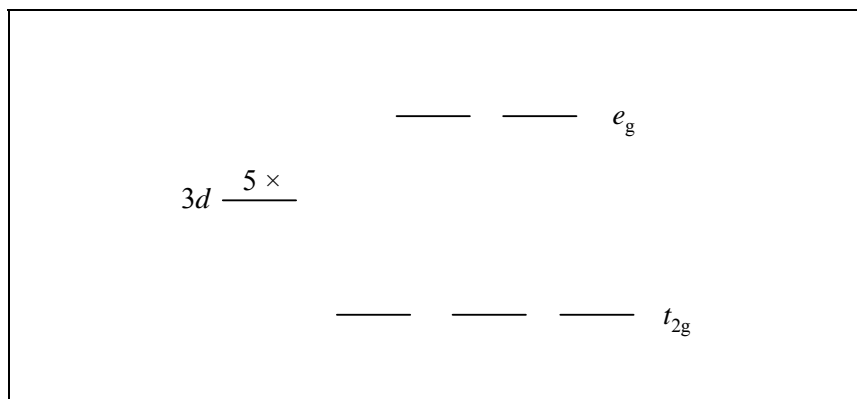
計算式:

ルビーの結晶中の Cr^{3+} には 6 個の酸素原子が正八面体型で配位している。5 種類の $3d$ 軌道の形を下に示す。IV-2-4 の問題文の下の大きな四角では、5 種類の軌道がエネルギーの低い 3 種類の軌道からなるグループ (t_{2g}) とエネルギーの高い 2 種類の軌道からなるグループ (e_g) に分かれることを示している。

IV-2-3 5 種類の $3d$ 軌道 (d_z^2 , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) のうちどれが t_{2g} グループに含まれ、どれが e_g グループに含まれるかを、下の四角の中に答えなさい。



IV-2-4 Cr^{3+} がもっとも安定な状態にある時、その 5 種類の d 軌道への 3 個の $3d$ 電子の入る場所と磁気スピンモーメントの向きを、矢印を用いて下の図に示しなさい。



Name:

Student Code:

天秤（磁気を持たない）にルビーが載って釣り合っている。図2に示したように磁石をルビーの真下においたとする。

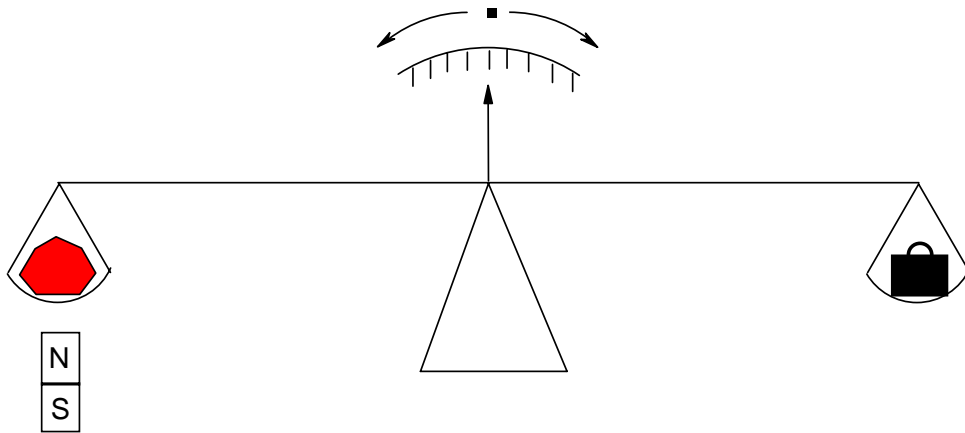


図2

IV-2-5 ルビーはどのような動き方をするか。正しい答えの左にある をマークしなさい。

- 磁石はルビーと引きつけ合う（ルビーは下向きに動く）。
- 磁石はルビーに何の影響も与えない（ルビーは動かない）。
- 磁石はルビーと反発し合う（ルビーは上向きに動く）
- 磁石のためにルビーが振動し始める（ルビーは上下に往復運動をする）

Name:

Student Code:

問題 IV-3 自動車を動かす電池

配点: 5 点

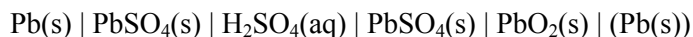
	1	2	3	4
配点%	25	25	20	30

電池で動く電気自動車 (EV) は今後 50 年のうちにどんどん身近になるだろう。内燃機関を用いる自動車が引き起こす汚染に対する懸念がだんだん大きくなっているからである。EV が今のところ商業的に大した成功を収めていないのは、性能とコストの両面で、従来の動力を用いる自動車に匹敵する電池が実用化されていないためである。

鉛蓄電池は、乗用車やトラクターの携帯用の電源として広く使われている。鉛蓄電池に充電出来るのエネルギー密度は 45 Wh/kg である。

EV 用電池の最近の進歩の中で、長期的にみてもっとも前途有望な候補は軽量のリチウムイオン電池である。この電池は世界中で競って研究されており、太陽電池から得られる電気の貯蔵用としても有望であることがわかっている。重さは鉛蓄電池の 1/3 である。負極には金属リチウムが使われている。金属リチウムは電気容量と電極としての性能がすぐれている。正極物質としては、環境に優しいスピネル型と呼ばれる結晶構造の LiMn_2O_4 が一般によく使われている。このスピネル型結晶の三次元構造は次のようになっている。すなわち、立方体状に充填された酸素イオンがあり、酸素イオンを中心とする正四面体の頂点位置に配置されているリチウムイオンと、同じように正八面体の頂点位置に配置されているマンガンイオンによって安定化されている。 LiMn_2O_4 の場合にはマンガンイオンの半分は酸化数+3 であり、残りの半分の酸化数は+4 となっている。

鉛蓄電池は次の式で表される (s は固体状態、aq は溶液状態を示す)。



リチウム電池は次の式で表される。



放電すると $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ができ、充電すると Li(s) と LiMn_2O_4 が再生する。

IV-3-1 鉛蓄電池が放電する際に各電極で起こる反応を電気化学反応式で答えなさい。

負極での反応:

正極での反応:

Name:

Student Code:

IV-3-2 放電中にリチウムイオン電池の電極でおこる電気化学反応を書け

負極での反応:

正極での反応:

IV-3-3 スピネル構造をした LiMn_2O_4 におけるリチウムイオンとマンガンイオンの配位数はそれぞれいくらか。

Li-ions:

リチウムイオン

Mn-ions:

マンガンイオン

1000 kg の自家用車が 50 km の距離を移動するのに最低限必要なエネルギーは 5 kWh であり、これはおよそ 5.0 L (または重量で表すならば 3.78 kg) のガソリンを消費するのに等しい値である。この自動車は 50 L のガソリンタンクを持っていて、タンクの重量は 10 kg であり、燃費は 10 km L^{-1} である。

Name:

Student Code:

IV-3-4 もしもガソリントankを(a) 鉛蓄電池 (b) リチウムイオン電池で動く電気自動車の電池に置き換えたとしたら, その自動車は重量がどれだけ増大するか計算せよ。いずれの場合にも、エンジン効率は同じとする。

(a) 鉛蓄電池自動車にするための重量増加分:

解答:

計算式:

(b) リチウムイオン電池自動車にするための重量増加分:

解答:

計算式:

Name:

Student Code:



Periodic Table of Elements

Atomic weights based on $^{12}\text{C} = 12$
(Numbers) = most stable isotope

s block		d block Transition Metals										f block										p block								VIII																																																																																																																																																																																							
1	H 1.0079	2	He 4.0026	3	Li 6.941	4	Be 9.0122	5	B 10.811	6	C 12.011	7	N 14.007	8	O 15.999	9	F 18.998	10	Ne 20.180	11	Na 22.990	12	Mg 24.305	13	Al 26.982	14	Si 28.086	15	P 30.974	16	S 32.066	17	Cl 35.453	18	Ar 39.948	19	K 39.098	20	Ca 40.078	21	Sc 44.956	22	Ti 47.88	23	V 50.942	24	Cr 51.996	25	Mn 54.938	26	Fe 55.847	27	Co 58.933	28	Ni 58.69	29	Cu 63.546	30	Zn 65.39	31	Ga 69.723	32	Ge 72.61	33	As 74.922	34	Se 78.96	35	Br 79.904	36	Kr 83.80	37	Rb 85.468	38	Sr 87.62	39	Y 88.906	40	Zr 91.224	41	Nb 92.906	42	Mo 95.94	43	Tc (98)	44	Ru 101.07	45	Rh 102.91	46	Pd 105.42	47	Ag 107.87	48	Cd 112.41	49	In 114.82	50	Sn 118.71	51	Sb 121.75	52	Te 127.60	53	I 126.90	54	Xe 131.29	55	Cs 132.91	56	Ba 137.33	57	*La 138.91	58	Ce 140.12	59	Pr 140.91	60	Nd 144.24	61	Pm (145)	62	Sm 150.36	63	Eu 151.97	64	Gd 157.25	65	Tb 158.93	66	Dy 162.50	67	Ho 164.93	68	Er 167.26	69	Tm 168.93	70	Yb 173.04	71	Lu 174.97	72	Hf 178.49	73	Ta 180.95	74	W 183.85	75	Re 186.21	76	Os 190.2	77	Ir 192.22	78	Pt 195.08	79	Au 196.97	80	Hg 200.59	81	Tl 204.38	82	Pb 207.2	83	Bi 208.98	84	Po (209)	85	At (210)	86	Rn (222)	87	Fr (223)	88	Ra 226.03	89	**Ac 227.03	90	Th 232.04	91	Pa 231.04	92	U 238.03	93	Np 237.05	94	Pu 244	95	Am (243)	96	Cm (247)	97	Bk (247)	98	Cf (251)	99	Es (252)	100	Fm (257)	101	Md (258)	102	No (259)	103	Lr (262)	104	Unq (261)	105	Unp (262)	106	Unh (263)	107	Uns (?)

*Lanthanides
**Actinides

Metals
Non-metals

Scientific Committee of the 34th International Chemistry Olympiad

Name:

Student Code:

Chairperson:

Prof.dr. B. Zwanenburg

University of Nijmegen

Section Theory:

Prof.dr.ir. H. van Bekkum

Delft University of Technology

Prof.dr. H.P.J. Bloemers

University of Nijmegen

Prof.dr. F.B. van Duijneveldt

University of Utrecht

Prof.dr. J.B.F.N. Engberts

University of Groningen

Dr. G.A. van der Marel

University of Leiden

Prof.dr. E.W. Meijer

Eindhoven University of Technology

Prof.dr. A. Meijerink

University of Utrecht

Prof.dr. A. Oskam

University of Amsterdam

Prof.dr. J. Schoonman

Delft University of Technology

Prof.dr. A.J. Schouten

University of Groningen

Ms. Prof.dr. N.H. Velthorst

Free University, Amsterdam

Prof.ir. J.A. Wesselingh

University of Groningen

Section Practical:

Prof.dr. J.F.J. Engbersen

Twente University of Technology

Dr. E. Joling

University of Amsterdam

Dr. A.J.H. Klunder

University of Nijmegen

Dr. A.J. Minnaard

University of Groningen

Dr. J.A.J.M. Vekemans

Eindhoven University of Technology

Mr.Ing. T. van Weerd

University of Nijmegen

Dr. W.H. de Wolf

Free University, Amsterdam

Consultants:

Drs. P. de Groot

Drs. A.M Witte

Drs. W. Davids

Secretariat:

Dr. R. Ruinaard

J. Brinkhorst

Ms. M.V. Versteeg

University of Nijmegen