

Student Name

Student Code:

Text language: Japanese

Translator countries (if more than one):

Please do not translate this part and provide the required information in English.

35th International Chemistry Olympiad

Athens, Greece

Theoretical Examination

Thursday, 10 July 2003

この問題冊子は29ページで構成されています。その他にこの表紙と、解答に必要な様々な基本定数、数式、換算表および周期表を含む2ページの付録があります。加えて、黄色い5枚のデータ集と筆記用具、関数電卓をもちいて解答しなさい。

解答用紙の最初に自分の名前を記入するとともに、各ページごとに受験番号 (Student Code) を記入してください。各問とも、指定された欄に答えを記入し、関連する計算や、構造式などもその欄内に納めてください。解答は適切な単位をつけて答えなさい。解答用紙の裏には何も記入してはいけません。

問題用紙のクリップは、はずして解答してもかまいませんが、提出するときにはページ順に全部まとめて、用意された封筒に入れてください。解答時間は5時間です。

問題は4分野、35問です。

Section	分野	問題	配点
A	化学全般	1 - 24	30.5
B	物理化学	25 - 30	33.0
C	有機化学	31 - 33	34.0
D	無機化学	34 - 35	27.5
合計		35	125.0

問題1～24の配点はいずれも1点から3点です。選択肢から正解を選ぶ問題では、間違えたり、解答しなかった問題には得点は与えられませんが、減点もされません。解答はただ一つなので、解答欄にチェック(√)を入れなさい。正誤を答える問題では、Y (yes) またはN (No) のどちらか一方を で 囲んでください。

問題25～35の配点は1問あたり2点から17.5点です。配点は各問題に記されています。

Good luck. 健闘を期待します!

SECTION A: 化学全般**問題 1 (1 点)**

ヨウ素酸トリウム ($\text{Th}(\text{IO}_3)_4$) のモル濃度で表される溶解度 s (mol/L) は、トリウム塩の溶解度積を K_{sp} とすると、次のどの式で与えられますか。

- (a) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/4}$
- (b) $s = (K_{\text{sp}}/256)^{1/5}$
- (c) $s = 256 K_{\text{sp}}^{1/4}$
- (d) $s = (128 K_{\text{sp}})^{1/4}$
- (e) $s = (256 K_{\text{sp}})^{1/5}$
- (f) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/5} / 2$

問題 2 (1 点)

水のイオン積を ($K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$) とすると、濃度が c_{HCl} の希塩酸の正確な水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求める式は、次のどの式で与えられますか。

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$

問題 3 (1 点)

グルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) のモル質量は 180 g/mol、アボガドロ数を N_A とするとき、次の文章のうち間違っているものを選びなさい。

- (a) 0.5M のグルコース溶液を作るには、90 g のグルコースを水に溶かして、1000 mL にする。
- (b) 1.00 mmol のグルコースの質量は、180 mg である。
- (c) 0.0100 mol のグルコースは、 $0.0100 \times 24 \times N_A$ 個の原子を含みます。
- (d) 90.0 g のグルコースは、 $3 \times N_A$ 個の炭素原子を含みます。
- (e) 0.10M のグルコース溶液 100 mL 中には、18 g のグルコースが含まれます。

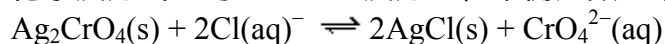
問題 4 (1 点)

液体状の化合物 B の密度を ρ (g/cm³)、モル質量を M (g/mol)、アボガドロ数を N_A とすると、1 リットル中に、化合物 B は何分子存在しますか。

- (a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$
- (b) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$
- (c) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$
- (d) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$

問題 5 (1 点)

次の化学反応式で与えられる反応の、平衡定数は下のどれですか。



- (a) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$
- (b) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$
- (c) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
- (d) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2 / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
- (e) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

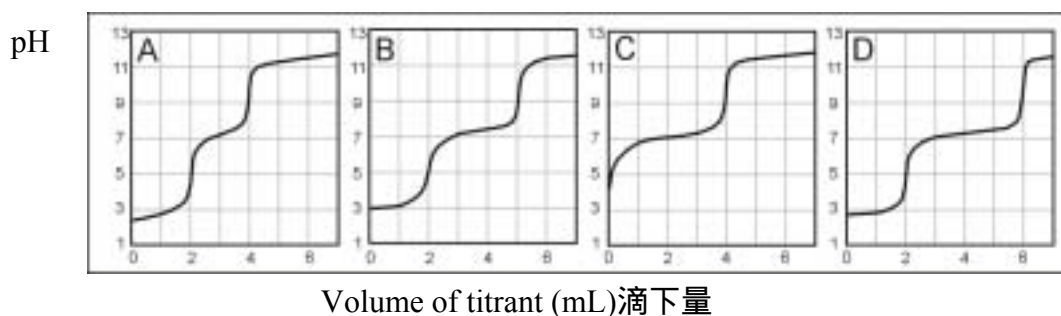
問題 6 (1 点)

pH が約 7.2 のリン酸緩衝液を作るには、100.0 mL の 0.100 M H_3PO_4 溶液に 1.00 M NaOH 溶液を何 mL 加えれば良いですか。(リン酸 (H_3PO_4) の pK 値は、 $\text{pK}_1 = 2.1$, $\text{pK}_2 = 7.2$, $\text{pK}_3 = 12.0$ を用いなさい)

- (a) 5.0 mL
- (b) 10.0 mL
- (c) 15.0 mL
- (d) 20.0 mL

問題 7 (1.5 点)

リン酸 (H_3PO_4) とリン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) の両方またはどちらかを含む溶液を強塩基の標準溶液で滴定するとき、滴定曲線 (滴下量と pH の変化を示す) は次のどれかで与えられます (ただし リン酸 (H_3PO_4) の $\text{pK}_1 = 2.1$, $\text{pK}_2 = 7.2$, $\text{pK}_3 = 12.0$ とする)。それぞれあてはまるものを下記の選択肢から選びなさい。



(case a) リン酸 (H_3PO_4) のみが含まれる場合

Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D ()

(case b) リン酸 (H_3PO_4) とリン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) の割合が 2 : 1 の場合

Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D ()

(case c) リン酸 (H_3PO_4) とリン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) の割合が 1 : 1 の場合

Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D ()

問題 8 (1 点)

宇宙船の推進力には、一般に燃料として N,N-ジメチルヒドラジン (CH₃)₂NNH₂、酸化剤として四酸化二窒素 N₂O₄ (共に液体) を用いる反応系が使われている。反応の際生じる生成物は混合気体で、組成は窒素 (N₂)、二酸化炭素 (CO₂) そして水 (H₂O) のみである。1 モルの N,N-ジメチルヒドラジン (CH₃)₂NNH₂ から、何モルの混合気体が発生しますか。

- (a) 8
- (b) 9
- (c) 10
- (d) 11
- (e) 12

問題 9 (1 点)

1 モルの水を完全に電気分解するのに必要な電気量を、次の中から選びなさい。(F はファラデー定数を示します)

- (a) F
- (b) (4/3) F
- (c) (3/2) F
- (d) 2 F
- (e) 3 F

問題 10 (2.5 点)

次のそれぞれの核反応の際に生じる素粒子 X は何ですか。

- | | |
|---|---|
| (case a) ${}^{68}_{30}\text{Zn} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{65}_{28}\text{Ni} + \text{X}$ | <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), 中性子 () |
| (case b) ${}^{130}_{52}\text{Te} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{131}_{53}\text{I} + \text{X}$ | <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), 中性子 () |
| (case c) ${}^{214}_{82}\text{Pb} \rightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + \text{X}$ | <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), 中性子 () |
| (case d) ${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{24}_{11}\text{Na} + \text{X}$ | <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), 中性子 () |
| (case e) ${}^{19}_9\text{F} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{20}_9\text{F} + \text{X}$ | <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), <input type="text"/> 線 (), 中性子 () |

問題 11 (1 点)

同温度の 10.0 mL の 0.50 M 希塩酸 (HCl) と 10.0 mL の 0.50 M 水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を熱量計に入れ混合したところ、ΔT の温度上昇を示した。塩基を 5.0 mL の 0.50 M 水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液に変えると、温度変化は次のどれで示されますか。熱の損失や比熱の変化はないものとする。

- (a) (1/2) × ΔT
- (b) (2/3) × ΔT
- (c) (3/4) × ΔT
- (d) ΔT

問題 12 (1 点)

自然界にあるアンチモンには、 ^{121}Sb , ^{123}Sb という 2 つの同位体が存在し、自然界にある塩素には、 ^{35}Cl , ^{37}Cl という 2 つの同位体が存在する。さらに、自然界にある水素には、 ^1H , ^2H という 2 つの同位体が存在するとすると、 SbHCl^+ というイオンは、低分解能の質量分析では何本のピークとなって出現すると考えられますか。

- (a) 4
- (b) 5
- (c) 6
- (d) 7
- (e) 8
- (f) 9

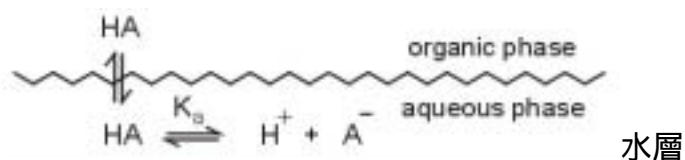
問題 13 (1 点)

ある単一波長の X 線で測定できる最小の回折角は 11.5° である。この結果をもとにすると、同じ結晶で測定される X 線の二次散乱による回折角は何度になるか計算しなさい。

- (a) 22.0°
- (b) 22.5°
- (c) 23.0°
- (d) 23.5°
- (e) 24.0°
- (f) 24.5°

問題 14 (1 点)

弱酸 HA が解離していないときに、水層から水と混ざらない有機溶媒へこれを抽出することを考える。この抽出作業について、次の各記述は正しい (Y) ですか、誤り (N) ですか。



- (a) この有機酸 HA の分配係数 (K_D) は水層の pH に依存する。 Y N
- (b) 酸性の水溶液からのみ、有機酸 HA は効果的に抽出できる。 Y N
- (c) この有機酸 HA の分配比率 (D) は水層の pH に依存する。 Y N
- (d) この有機酸 HA の分配比率 (D) は、主にこの有機酸の濃度に依存する。 Y N

問題 15 (1 点)

吸光度に関するランバート・ベールの法則について、次の各記述は正しい (Y) ですか、誤り (N) ですか。

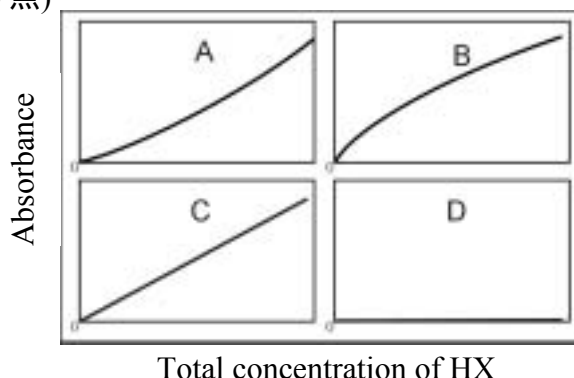
- | | | |
|-----------------------------------|---|---|
| (a) 吸光度は、対象となる物質の濃度に比例する | Y | N |
| (b) 吸光度は光の波長に正比例する。 | Y | N |
| (c) 透過率の対数をとったものは、対象となる物質の濃度に比例する | Y | N |
| (d) 透過率は、吸光度の対数に反比例する。 | Y | N |
| (e) 透過率は、対象となる物質の濃度に反比例する。 | Y | N |

問題 16 (1 点)

次の単一波長の放射線の波長を、ナノメートル (nm) 単位で表すとどうなりますか。選択肢より選んでチェックしなさい。

- | | |
|---------------------------------|---|
| (case a) 3000 Å | 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm () |
| (case b) 5×10^{14} Hz | 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm () |
| (case c) 2000 cm^{-1} | 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm () |
| (case d) 2×10^6 GHz | 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm () |

問題 17 (2.5 点)



弱酸 (HX) の溶液の吸光度を測定したところ、上に示すようなグラフを得ることができた。次の各場合に、示すであろうグラフはどれですか。

- | | |
|---|--|
| (case a) HX のみが溶けている溶液を用いた。電離していない HX のみが吸収を示す。 | Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D () |
| (case b) HX のみが溶けている溶液を用いた。陰イオン (X^-) のみが吸収を示す。 | Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D () |
| (case c) 過剰の強塩基に溶かした HX の溶液を用いた。電離していない HX のみが吸収を示す。 | Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D () |
| (case d) 過剰の強酸に溶かした HX の溶液を用いた。電離していない HX のみが吸収を示す。 | Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D () |
| (case e) HX のみが溶けている溶液を用いた。HX と X^- の両方が吸収を示す。ただし、HX と X^- のモル吸光係数が等しく、0 ではない波長で測定した。 | Curve A (), Curve B (), Curve C (), Curve D () |

問題 18 (1 点)

次の酸のうち最も強い酸はどれですか

- (a) 過塩素酸 HClO_4
- (b) 塩素酸 HClO_3
- (c) 亜塩素酸 HClO_2
- (d) 次亜塩素酸 HClO
- (e) すべての酸の強さは等しい。なぜならば、すべて塩素を含む酸であるから。

問題 19 (1 点)

配位数が 8 である鉄の結晶構造としてはどれがもっとも適当ですか。

- (a) 単純立方格子
- (b) 体心立方格子
- (c) 面心立方格子
- (d) 六方細密構造
- (e) 上のどれでもない

問題 20 (1 点)

第三イオン化エネルギーが最も大きい元素はどれですか。

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) Mg
- (e) Al

問題 21 (1 点)

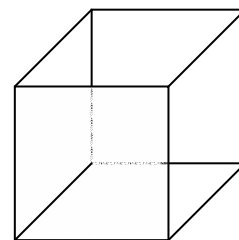
下の表に示した第一から第六イオン化エネルギー(eV)を持っているのはどの第 2 周期元素ですか

IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) O
- (e) F

問題 22 (3 点)

金属銀は面心立方格子 (fcc) として存在する



(a) fcc の単位格子の図を描きなさい

(b) fcc の単位格子中には原子がいくつありますか

(c) 銀の密度は 10.5g/cm^3 です。単位格子の一辺の長さはいくらですか

(d) 結晶中の銀原子の原子半径はいくらですか

問題 23 (1 点)

次の記述は正しいですか (Y) 間違っていますか (N)

- | | | |
|--|---|---|
| (a) HF の沸点は HCl より高い | Y | N |
| (b) HBr の沸点は HI より低い | Y | N |
| (c) 純粋な HI は濃硫酸と KI との反応により作ることができる。 | Y | N |
| (d) アンモニア水は、共役酸 - 塩基対 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ を含んでいるので、
緩衝溶液である | Y | N |
| (e) 純水は 80°C では酸性である | Y | N |
| (f) KI 溶液を炭素電極を用いて電気分解しているとき、
陽極付近の pH は 7 以下である。 | Y | N |

問題 24 (2 点)

ある濃度と温度の条件下で HNO_3 は Zn と反応し、その還元生成物は NO_2 と NO であり、そのモル比は 1 : 3 である。1 モルの Zn によって何モルの HNO_3 が消費されるか。

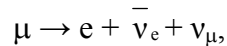
- (a) 2.2
- (b) 2.4
- (c) 2.6
- (d) 2.8
- (e) 3.0
- (f) 3.2

SECTION B:物理化学

問題 25:ミュー中間子(8点)

ミュー中間子(μ)は中間子とよばれる素粒子グループの仲間の素粒子であり、電子と同じ電荷をもち、磁気的ナフるまいも電子と同じである。しかし質量は電子とは異なり、また不安定であって、生成してから数マイクロ秒以内に壊変して他の粒子に変わる。ここではまったく異なる方法を用いてミュー中間子の質量を求めてみよう。

a) もっとも一般的なミュー中間子の壊変反応は次の式で表される。



ここで、 $\bar{\nu}_e$ は電子の反ニュートリノであり、 ν_μ はミュー中間子のニュートリノである。静止したミュー中間子を用いたある実験では、 $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ が合計で 2.000×10^{-12} J のエネルギーを持ち去り、電子は 1.4846×10^{-11} J の運動エネルギーを持って飛び出した。この結果よりミュー中間子の質量を求めなさい。

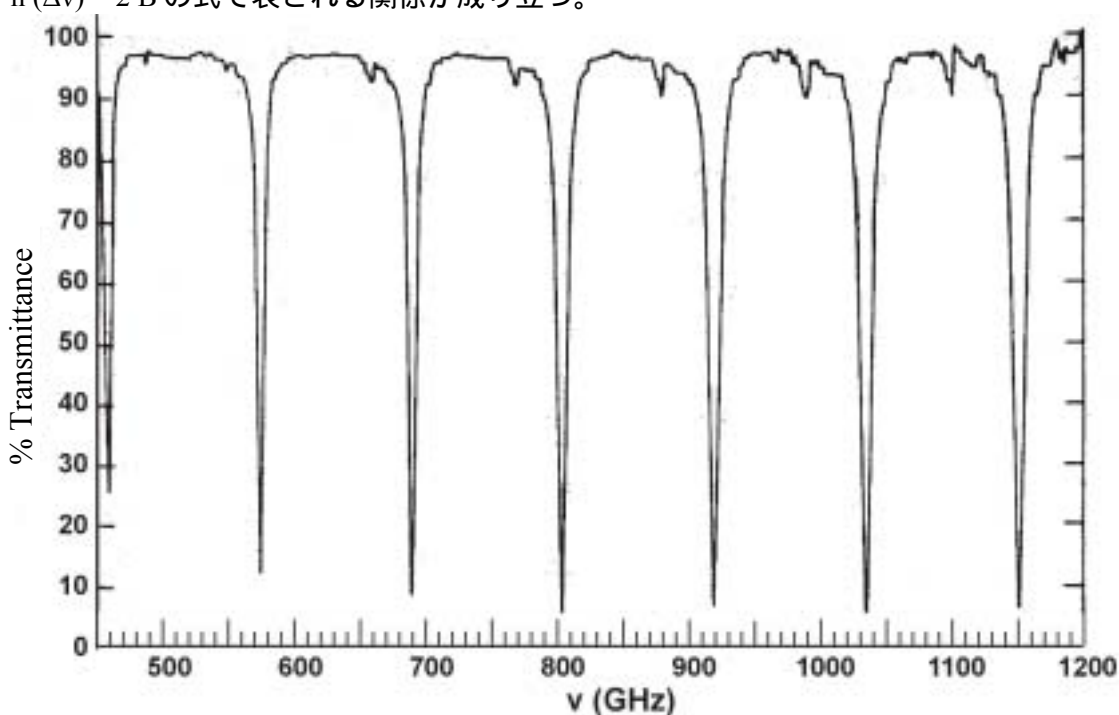
b) 電子の代わりにミュー中間子を取り込んだ原子を用いた分光学的な実験がたくさん行われている。この不思議な原子は多種多様な励起状態となって生成する。ミュー中間子と結合した ^1H 原子核からなる原子の、第3励起状態から第1励起状態への遷移では、波長が 2.615 nm の電磁波が放出される。この結果よりミュー中間子の質量を求めなさい。

問題 26: CO のスペクトル(5 点)

2 原子分子の回転のエネルギー準位は $E_J = B J(J+1)$ という式で表される。ここで J は回転の量子数であり、 B は回転定数である。 B は、この分子の換算質量 μ と結合の長さ R を用いて次式で表される。 $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}$ 。

2 原子分子の回転のエネルギー準位は $E_J = B J(J+1)$ という式で表される。ここで J は回転の量子数であり、 B は回転定数である。 B は、この分子の換算質量 μ と結合の長さ R を用いて次式で表される。

一般に、遷移スペクトルは、分子の特定の状態間のエネルギー差に等しい光子エネルギーとして観測される ($h\nu = \Delta E$)。回転による遷移は、隣接する回転準位の間で観測される。すなわち、 $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$ である。したがって、(下図に示した場合のように) いくつもの遷移がスペクトルとして観測されるときには、 $h(\Delta\nu) = 2B$ の式で表される関係が成り立つ。



上のスペクトル図に基づいて、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ に関する次の値を単位をつけて答えなさい。

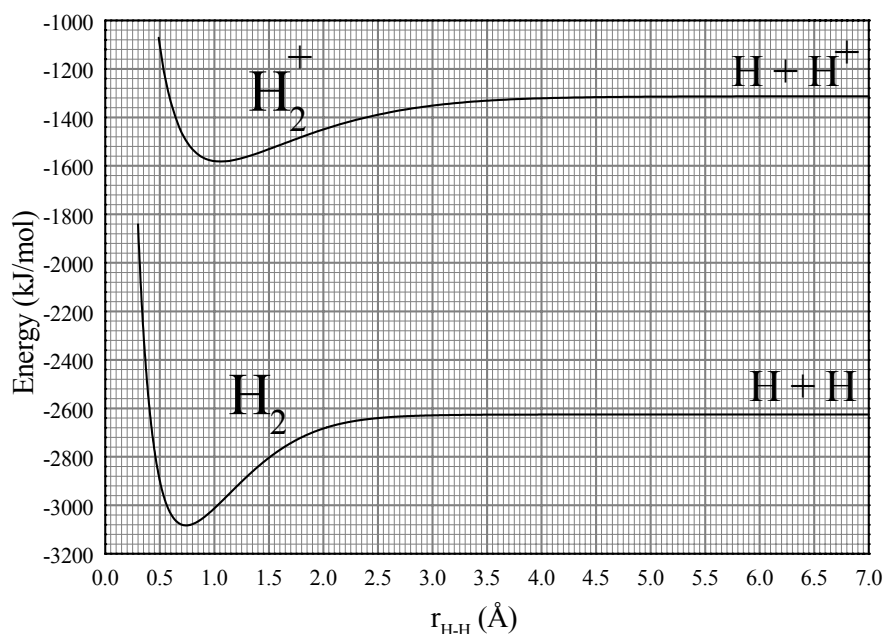
a) $\Delta\nu$

b) B

c) R

問題 27:水素分子 (6 点)

下のグラフには H_2 分子およびその陽イオン H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線が与えられている。



このグラフを用いて、次の質問に対して数値で答えなさい。単位もつけること。

1. H_2 と H_2^+ の、平衡状態での結合の長さはそれぞれいくらか。

2. H_2 と H_2^+ の結合エネルギーはそれぞれいくらか。

3. H_2 分子のイオン化エネルギーはいくらか。

4. H 原子のイオン化エネルギーはいくらか。

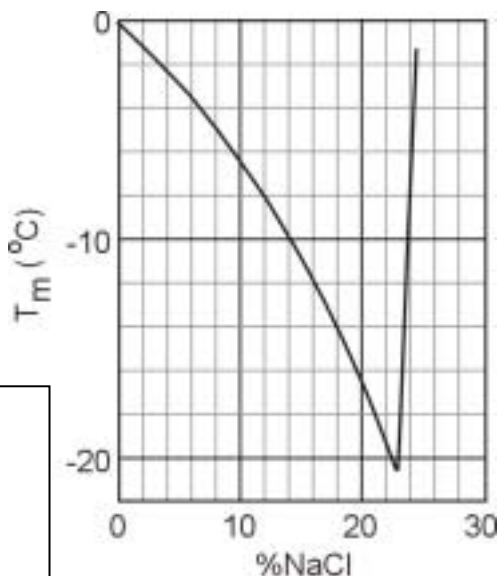
5. 周波数が 3.9×10^{15} Hz の電磁波を用いて H_2 をイオン化した場合、放出される電子の速度はいくらになるか。ただし分子振動のエネルギーは無視できるものとする。

問題 28: Cryoscopy 凝固点降下 (4 点)

水の凝固点(0 °C)より低く、CO₂ の昇華点(-78 °C)よりずっと高い温度で実験を行う場合には、低温浴が必要である。このような場合には、氷と水の混合物と NaCl とを混合する。加えた NaCl の量によって、温度は最低で-20 °C まで達する。

断熱性の容器の中で、0 °C の氷 1 kg に NaCl を 150 g 混ぜて低温浴を作った時、次の各記述が正しければ Y を、間違っていれば N を で囲みなさい。

1. 混合過程は自然に起こる変化である。
Y N
2. 混合過程のエントロピー変化は負の値になる。
Y N
3. 右の図は NaCl 水溶液の凝固点を溶液の組成 (重量パーセント) に対してプロットしたものである。上で作った低温浴の凝固点をこの図から求めなさい。



4. NaCl の代わりに同じ重さの MgCl₂ を用いると、凝固点は高くなりますか？
Y N

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) $\Delta S_{\text{total}} > 0$

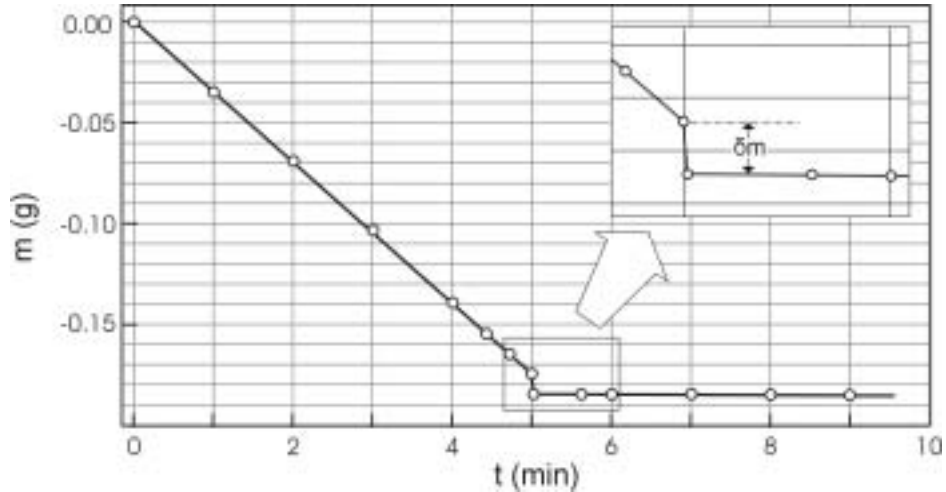
(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$

e) この過程は可逆過程か。 Y N

問題 30: 気体の運動速度 (5 点)

ここに記した方法は、揮発性液体の分子の気相での平均運動速度 u を求める簡単な方法である。幅が広く浅い容器 (シャーレ) にエタノールを半分ほど入れて、電子天秤の上に載せる。シャーレのふたもその隣に載せて天秤の表示をゼロにし、 $t=0$ とする。下のグラフのように天秤の秤量値を記録する。



5 分後 ($t = 5 \text{ min}$) に、シャーレにふたをする。シャーレ内の液体は蒸発できなくなり、中にある気体分子はふたを押し上げようとする。このため、天秤の表示は δm だけ小さくなる。したがって、ふたにかかる力は $f = \delta m g$ となる。一方、押し上げようとする力は、蒸発する分子の運動量の変化速度とも等しい。すなわち、 $f = \frac{1}{2} u \frac{dm}{dt}$ となる。上のグラフから得られるこれらの数値を用いて、エタノール分子の 290 K での平均運動速度を求めなさい。

SECTION C: 有機化学

問題 31: エステルの同定(15 点)

光学活性で C, H, O のみを含むジエステル A 2.81 g を, 1.00 M の NaOH 溶液 30.00 mL に入れてけん化した。その後, 残った NaOH を 1.00 M の希塩酸 (HCl) で中和したところ, 6.00 mL を要した。このけん化により, 光学不活性な 2 価のカルボン酸 B、メタノール MeOH, そして光学活性なアルコール C が得られた。また, アルコール C はヨウ素の NaOH 溶液と反応して黄色の結晶と C_6H_5COONa を生じた。

2 価のカルボン酸 B は CCl_4 中で Br_2 と反応して, 1 種類の光学不活性な生成物 D を生じた。

B をオゾン分解すると生成物が 1 種類のみ生じた。

1. 化合物 A のモル質量を求めよ。

$M_A =$

2. A, B, C の構造式を書け。立体構造は示さなくてよい。

A	B	C

3. C の考えられる立体構造式を書け。(くさび形の太線と点線を用いよ)

C の考えうる可能な立体構造式

--

4. フィッシャーの投影法を用いて **D** の立体構造式を書け .

D の立体構造式

5. **B** の立体構造式を書け .

B の立体構造式

ジエステル **A** も CCl_4 中で Br_2 と反応して , 2 種類のどちらも光学活性な化合物 **E** と **F** を生じた .

6. **E** と **F** の考えられる立体構造式をフィッシャーの投影法を用いて書け . その際 , 構造式中の全ての不斉炭素のすぐわきに R または S の表示を書き込みなさい .

E の考えられる立体構造式	F の考えられる立体構造式

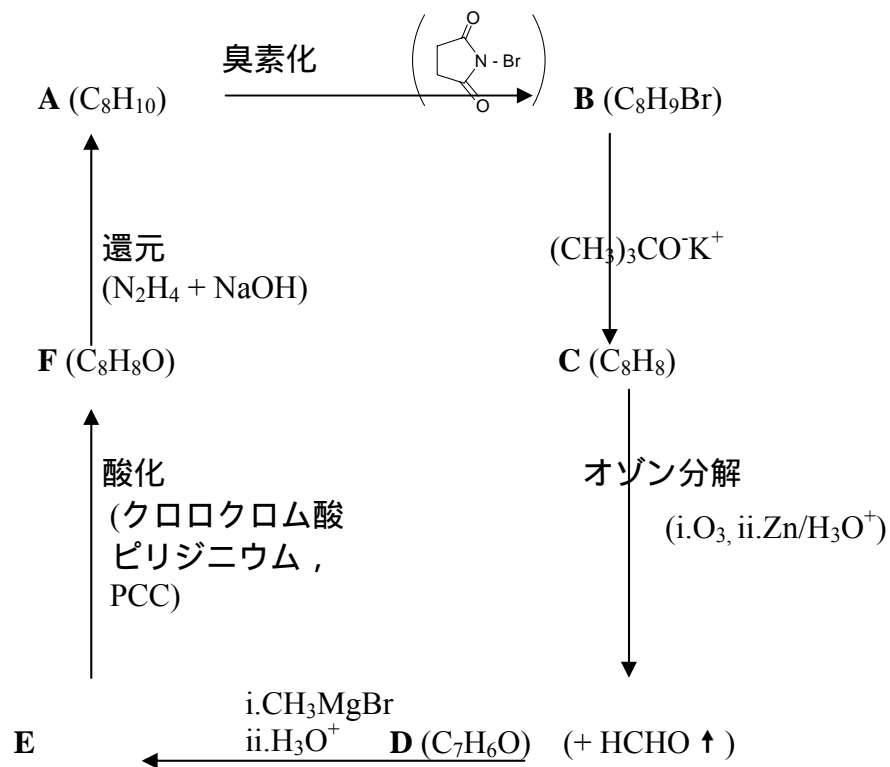
化合物 A のケン化の際に， Na^{18}OH を用いると，この酸素の同位体は生成物 B または C のどちら(片方または両方)に組み込まれますか．

7.正しいものに印を付けなさい．

- a. B のみ
- b. C のみ
- c. B と C の両方

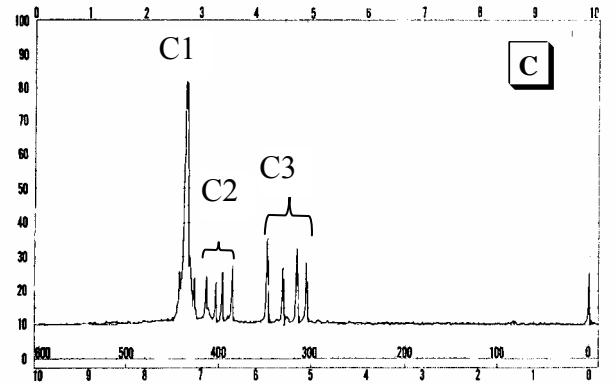
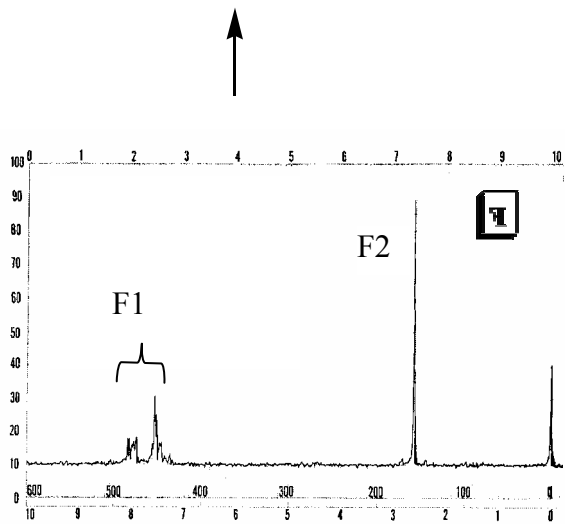
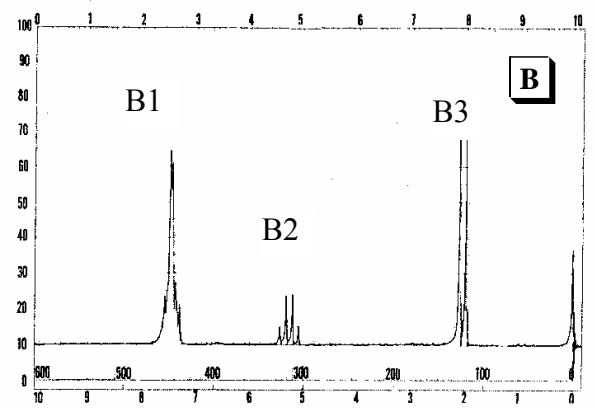
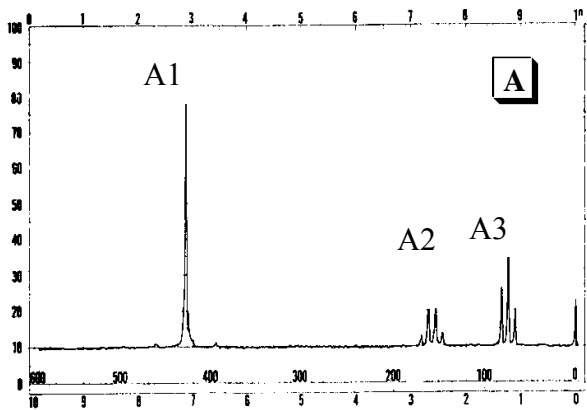
問題 32: NMR パズル

有機化合物 A (C_8H_{10}) は次のような反応を繰り返す .

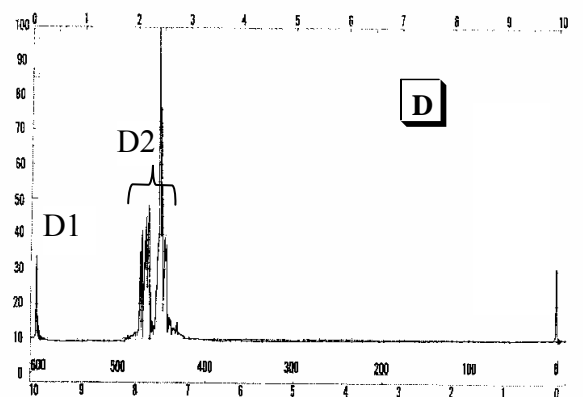
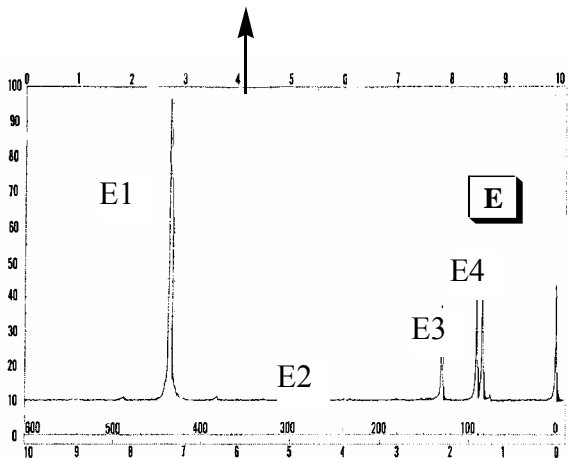


次に与えられた 1H -NMR スペクトルより化合物 A, B, C, D, E, F の構造式を書け . 例にあるように、各化合物のどのグループの水素がどの 1H -NMR のピークと対応するかが分かるように示せ .

Student Code:



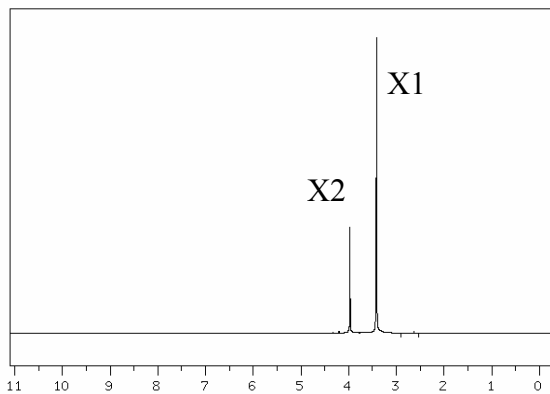
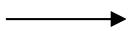
Integration 5 : 1 : 2



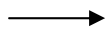
*全般にわたる注意：NMR スペクトルは， CDCl_3 溶媒中で 60 MHz の Perkin Elmer 社製装置を用いて測定した．通常の条件下(空気，光および湿気にさらされている)では，酸性の不純物が CDCl_3 溶液中に生じて，特定のプロトンの速やかな交換反応の触媒となる可能性となる。

Student Code:

例
X1 X2
CH₃OH



A



B

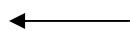


F

C



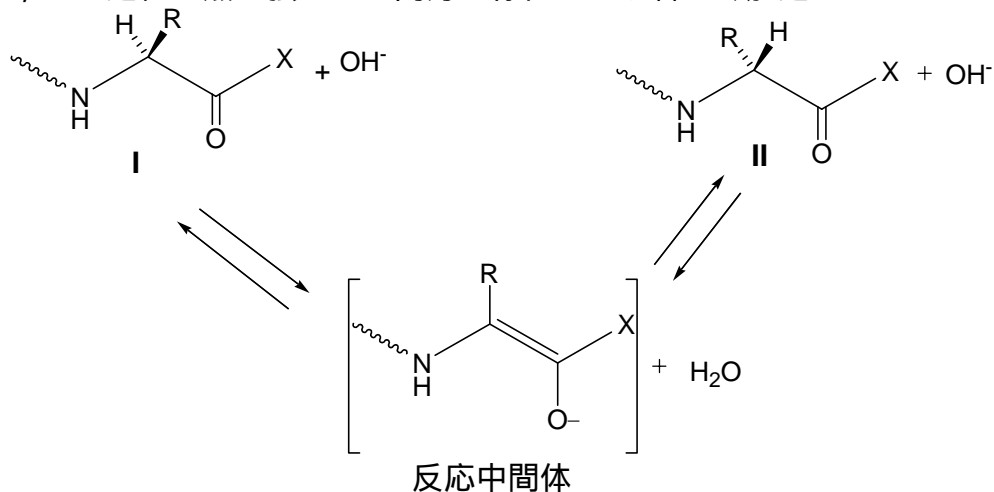
E



D

問題 33: ペプチド (11 点)

-アミノ酸とペプチドのラセミ化は -エノール化反応機構により起こる．
そして，この過程は熱と強塩基の両方の存在により著しく加速される：



1. この -エノール化反応機構によりにアミノ酸の平衡混合物が生じる．下記のヒドロキシアミノ酸 A および B をそれぞれ用いた場合について，この平衡混合物の成分 I と II の立体構造式を書け(くさび形の太線と点線を用いよ)．

A: セリン ($R = -CH_2OH$)

B: (2*S*,3*R*)-トレオニン ($R = \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} = \quad)$)

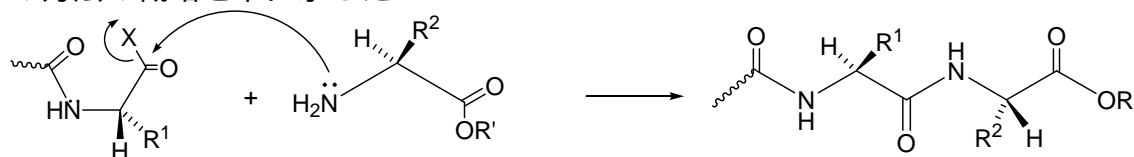
A	I	
B	I	

II	
II	

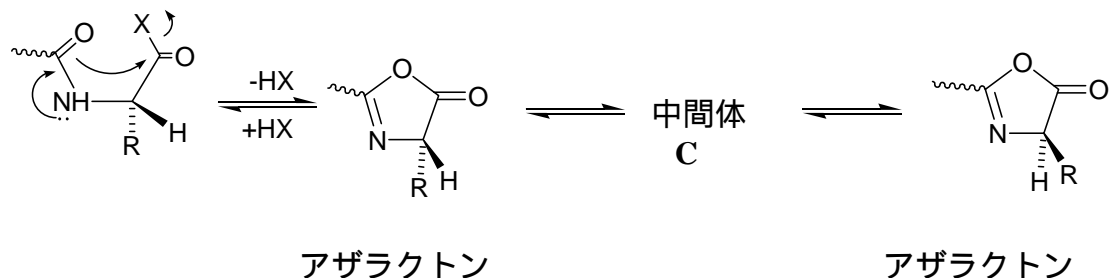
2. A,B それぞれの場合について，上に書いた構造式どうし の関係を表す言葉は何か。正しいほうの四角内に印を付けよ。

	鏡像異性体	鏡像異性体ではない立体異性体
A _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	鏡像異性体	鏡像異性体ではない立体異性体
B _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

ペプチド合成では，新しいペプチド結合を作るために，カルボキシル基を活性化する必要がある．すなわち，外れやすい官能基を持つようにする．その方法の概略を下に示した．



合成のこの段階で第 2 のラセミ化が起こる可能性がある．アミドのカルボニル酸素は活性化されたカルボキシル基から数えて、原子 5 つ分離れている．そして、この酸素は分子内の活性化されたカルボキシル基を速やかに攻撃し、五員環の環状中間体 (アザラクトン) を生じる．この中間体では、不斉炭素についた水素の位置が速やかに入れ替わる (ラセミ化反応)．その概要を下に示した．



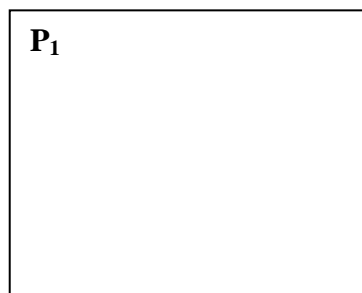
3. これら 2 つのアザラクトンが互いに変換できるような中間体 C の構造を示せ． (これによって，不斉中心の立体化学的がラセミ化することを説明できる。)



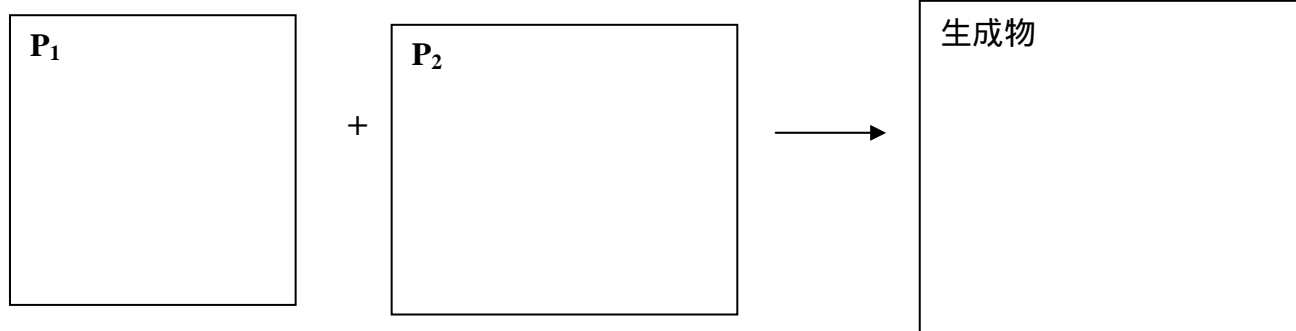
アザラク톤は非常に反応性の高い物質であり、他のアミノ酸のアミノ基とさらに反応することができる。従って、ラセミ体や「鏡像異性体ではない立体異性体」の混合物を生じながら、アミノ酸どうしのカップリング反応は最後まで進行する。

4. もし、*N*-ベンゾイルグリシン $C_9H_9NO_3$ と無水酢酸が 40 で反応すると、非常に反応性の高い物質 P_1 ($C_9H_7NO_2$) になる。

A: この物質の構造式を答えよ。



B: 上に示した物質 P_1 と *S*-アラニンエチルエステル (P_2) (アラニンの側鎖 R はメチル基である)との反応式を下に示した。反応物質 P_1 、 P_2 と生成物をそれぞれ立体構造式を用いて示せ。(くさび形の太線と点線を用いよ)



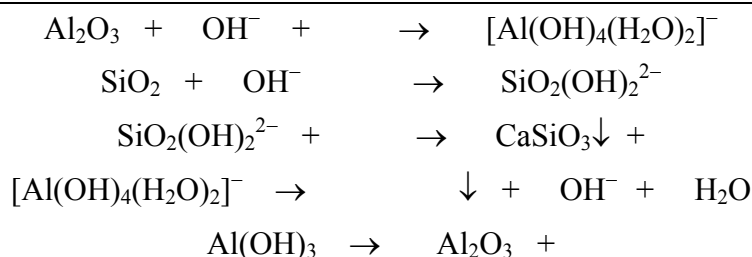
SECTION D: 無機化学

問題 34: アルミニウム (17.5 点)

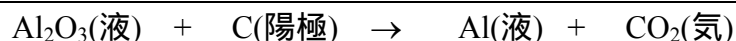
古代都市デルフィの近くにあるギリシャ最大の工場では、Parnassus 山脈で採れるボーキサイト鉱石を使って酸化アルミニウム(Al_2O_3)と金属アルミニウムを作っている。ボーキサイトは酸化アルミニウムと水酸化アルミニウムの混合物であり、その組成は $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ where $0 < x < 1$ である。

金属アルミニウムの精錬は二段階のプロセスで行われる。

(i) ボーキサイト (工業原料となるボーキサイトの典型的な組成は Al_2O_3 40-60%, H_2O 12-30% で、 SiO_2 は含まない。また 1-15%, Fe_2O_3 7-30%, TiO_2 3-4%, F, P_2O_5 , V_2O_5 , etc., 0.05-0.2% を不純物として含む) の抽出、精製、脱水を行う。この方法では、まず NaOH 水溶液に溶解して不溶性の不純物を除去し、水酸化アルミニウムを沈殿させてからこれを 1200°C で加熱する。次の第(i)段階の化学反応式を完成させなさい (係数もつけること)。



ii) Hérault-Hall 法: 純粋な酸化アルミニウムを溶融したホタル石 Na_3AlF_6 に溶解して電気分解する。この電解液の典型的な組成は次の通りである。 Na_3AlF_6 (80-85%), CaF_2 (5-7%), AlF_3 (5-7%), Al_2O_3 (2-8% ときどき補充する)。電解は炭素で被覆した鉄製の電解槽 (陽極) 中で炭素電極を陰極として 940°C 、1 atm の定圧下で行う。この電解反応の反応式を完成させなさい。

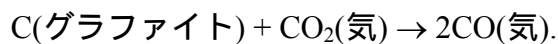


ホタル石は希少鉱物なので、下の反応式により製造される。この化学反応式を完成させなさい (係数もつけること)。



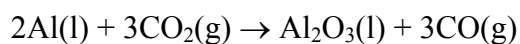
この電気分解では、いくつかの反応が並行して起こるために、グラファイト(C)の陰極が劣化し、収率が低下する。

iii) 下の表に示した熱力学データ(温度によって変わらないものとする)を用いて、940°Cでのこの反応の熱力学的諸量 ΔH , ΔS および ΔG を求めなさい。



	Al(固)	Al ₂ O ₃ (固)	C(グラファイト)	CO(気)	CO ₂ (気)	O ₂ (気)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ.mol ⁻¹)	11	109				

iv) 上と同じ温度で、(iii)の表のデータを用い、 $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として、下の反応の ΔH と ΔG を求めなさい。計算過程も示すこと。



v) 純粋なアルミニウムは、銀白色の金属で面心立方格子 (fcc) の結晶構造をとっている。アルミニウムは濃塩酸を加えて加熱すると容易に溶け、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ という陽イオンを生じる。また、室温で強塩基に溶解水和したテトラヒドロキシアルミン酸陰イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ を生じる。いずれの場合にも H_2 が発生する。 Al_2O_3 に 700°C で HF ガスを作用させると、 AlF_3 が生じる。他のトリハロゲン化物 AlX_3 は Al と対応するハロゲン単体とを直接反応させることにより発熱と共に生成する。上記の4つの反応の化学反応式をすべて下に記しなさい。

vi) AlCl_3 は結晶性の固体で、六配位の $\text{Al}(\text{III})$ からなる層状構造をとっている。しかし融点 (192.4°C) では、四配位の分子状の二量体の構造に変わる。気体状態で高温になると二量体は次第に解離して平面三角形の AlCl_3 分子になる。

気体状態の Al_2Cl_6 の分子状二量体では、結合距離が異なる二種類の $\text{Al}-\text{Cl}$ 結合 (206 と 221 pm) が観測される。この二量体の立体構造を描き、二種類の $\text{Al}-\text{Cl}$ 結合に対応する結合長をそれぞれ書き込みなさい。

vii) Al_2Cl_6 および AlCl_3 の Al 原子の混成状態をそれぞれ答えなさい。

問題 35:反応速度 (10 点)

酸触媒反応である $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ は、水素イオン濃度の 1 次に比例することが分かっている。水素イオン濃度が一定のもとで、ヨウ素の濃度が 0.010 mol L^{-1} だけ減少するまでの時間をヨウ素濃度を色々に変えて測定した。

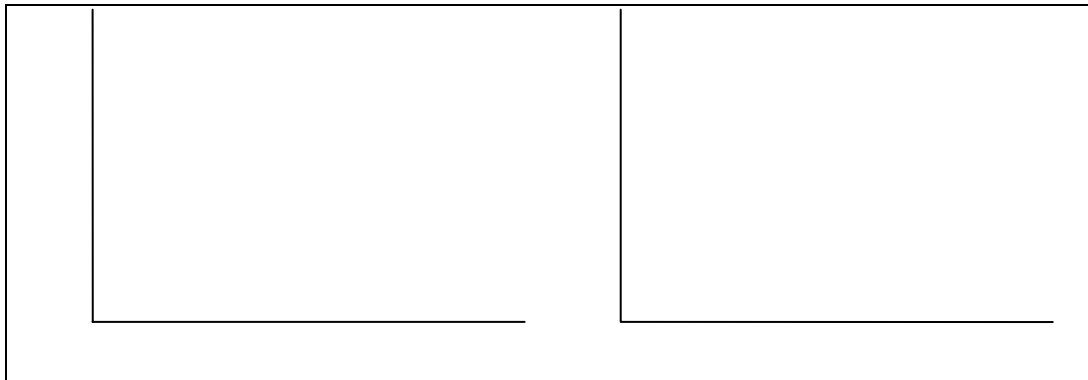
i) 表に与えられている実験結果にもとづいて、空欄を埋めて表を完成させなさい。

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol L^{-1})	$[\text{I}_2]$ (mol L^{-1})	Time 時間 (min 秒)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	
1.50		
		0.36

ii) この反応の速度式を導き、見かけの反応速度定数を計算しなさい。

iii) ヨウ素 (I_2) 過剰の状態、アセトン (CH_3COCH_3) が 75% 反応するために必要な時間を求めなさい。

iv)他の試薬の初めの濃度を一定にしたとき、反応速度とアセトン濃度 $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ の関係、および反応速度とヨウ素濃度 $[\text{I}_2]$ の関係を、それぞれグラフで示しなさい。



The image shows two blank coordinate systems side-by-side, intended for plotting graphs. Each system has a vertical y-axis and a horizontal x-axis, but no data points or labels are present.

v)298 K から 10 温度が上昇すると、反応速度が 2 倍になるならば、この反応の活性化エネルギーはいくらになるか。



A large, empty rectangular box provided for the student to show their calculation and answer for question v).

基本定数

物理量	記号	値	単位
光速	c	299 792 458	m s ⁻¹
真空の透磁率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} =$ $12.566\ 370\ 614\dots \times 10^{-7}$	N A ⁻²
真空の誘電率	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2 =$ $8.854\ 187\ 817 \times 10^{-12}$	C ² m ⁻² N ⁻¹ or F m ⁻¹
プランク定数	h	$6.626\ 068\ 76 \times 10^{-34}$	J s
電子の電荷	e	$1.602\ 176\ 462 \times 10^{-19}$	C
電子の質量	m_e	$9.109\ 381\ 88 \times 10^{-31}$	kg
陽子の質量	m_p	$1.672\ 621\ 58 \times 10^{-27}$	kg
アボガドロ定数	N_A	$6.022\ 141\ 99 \times 10^{23}$	mol ⁻¹
ファラデー定数	F	96 485.3415	C mol ⁻¹
ボルツマン定数	k	$1.380\ 650\ 3 \times 10^{-23}$	J K ⁻¹
気体定数	R	8.314 472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
原子質量単位	u	$1.660\ 538\ 73 \times 10^{-27}$	kg

出典：Physics Today 55 BG6 (2002)

よく使う単位の変換

1 M という単位は 1 mol dm⁻³ の省略形として一般に用いられる。

$$1\ \text{L} = 1\ \text{dm}^3 = 1000\ \text{cm}^3 \quad 1\ \text{\AA} = 10^{-10}\ \text{m} \quad 1\ \text{cal} = 4.184\ \text{J}$$

必要な公式

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha}, \quad \alpha = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$$

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

$$\text{運動エネルギー} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$