

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

37th IChO Theoretical Examination

第 37 回国際化学オリンピック 筆記問題

- 与えられたペンだけを用いること
- 試験時間 5 時間
- 問題冊子 26 ページ (この表紙を含む)
- 解答用紙: 28 ページ (表紙および最後についている白紙の解答用紙 5 枚を含む。白紙の解答用紙は必要なときのみ用いる。その場合は枠内に問題番号を記入のこと。)
- 計算用紙(採点されない): 5 枚 (もっと必要なら申し出ること)
- 総得点: 279 点 (各問題の配点そのまま集計される。配点の異なる問題間での得点調整は行われない。)
- 氏名とスチューデント・コード すべての解答用紙に記入すること
- 原子量 与えられた周期表に書かれた数値だけを用いる
- 定数 表で与えられた数値のみを用いる
- 解答 解答用紙の決められた欄内にだけに記入すること。欄外に書かれたものは採点対象外。
- 計算過程を示す問題 途中の計算が書いていなければ 0 点。
- トイレに行きたいとき 試験官に申し出よ
- 英語版の問題冊子 問題の意味を確認するためにのみ請求できる。試験官に申し出ること
- やめの合図があったら 解答用紙を問題番号順に正しく並べ直す。封筒に入れて (封はしない), 出口で引き渡す。
- 問題冊子 ペン, 計算機とともに持ち帰る

GOOD LUCK

Country: Japan

Language: Japanese

Periodic table of elements with atomic masses / u

1 H 1.01																	2 He 4.00																																		
3 Li 6.94	4 Be 9.01																	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																												
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80										
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																	55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226																	89-103 Actinides	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268																	110 Ds 271	111 Rg 272	112 Cn 285	113 Nh 286	114 Fl 289	115 Mc 290	116 Lv 293	117 Ts 294	118 Og 294		
		89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	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																																			

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

基本定数, 数式, ならびに単位の換算

原子質量単位	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
アボガドロ定数	$N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ボルツマン定数	$k = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
電子の電荷	$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
ファラデー定数	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
気体定数	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ L} \cdot \text{atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
電子の質量	$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
中性子の質量	$m_n = 1.67492716 \times 10^{-27} \text{ kg}$
陽子の質量	$m_p = 1.67262158 \times 10^{-27} \text{ kg}$
プランク定数	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
真空中の光速	$c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

(298 Kにおける)ネルンストの式	$E = E^\circ - (0.0592 / n) \log K$
アレニウスの式	$k = Ae^{-E_a/RT}$
クラウジウス-クラペイロンの式	$\ln P = -\Delta H_{vap} / RT + B$
ド・ブロイの関係式	$\lambda = h / mv$
理想気体の状態方程式	$PV = nRT$
(ギブズの)自由エネルギー	$G = H - TS$

$$E = hv$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta U = q + w$$

$$w = -P\Delta V$$

$$\text{円柱の体積} = \pi r^2 h$$

$$\text{球の体積} = 4/3 \pi r^3$$

$$\text{球の表面積} = 4 \pi r^2$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg (torr)}$$

$$1 \text{ 電子ボルト/分子} = 96.4853 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{標準大気圧} = 101325 \text{ Pa}$$

$$RT \text{ at } 298.15 \text{ K} = 2.4790 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\pi = 3.1415927$$

Country: Japan

Language: Japanese

問題 1 : アミドとフェノールの化学

Total Scores: 38 points

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
配点	4	4	4	4	6	4	8	4

カルボン酸とアミンの縮合により、アミドが得られる。たとえば、ギ酸とジメチルアミンから *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)ができる。この化合物は以下に示した共鳴構造式で表すことができる。



1-1 *N,N*-ジメチルホルムアミド(化合物 A), *N*-メチルアセトアミド($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, 化合物 B), プロピオンアミド($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, 化合物 C)の融点の関係を予測し, 融点が高いものから低いものへと順に記号で並べよ。

_____ > _____ > _____ (化合物の記号 A, B, C のいずれかを記入)

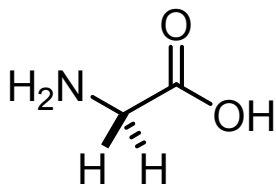
1-2 カルボニル基は, 特徴的な強い吸収ピークを示すことから, 赤外線吸収スペクトルで同定ができる。その吸収ピークの出る場所はカルボニル基の C=O 結合の強さに依存しており, この結合の強さから C と O の結合距離が決まる。アミドに関しては, カルボニル基の結合の強さがどの程度かを上に示した共鳴構造の存在から推察することができる。例えばシクロヘキサノンは 1715 cm^{-1} にカルボニル基に由来する吸収ピークを示す。プロピオンアミドのカルボニル基の吸収ピークがシクロヘキサノンと比較してどの位置に観察されるかを予測せよ。以下の中から選んで記号で答えよ。

- (a)カルボニル基の結合がシクロヘキサノンより短いので 1660 cm^{-1}
- (b)カルボニル基の結合がシクロヘキサノンより長いので 1660 cm^{-1}
- (c)カルボニル基の結合がシクロヘキサノンより短いので 1740 cm^{-1}
- (d)カルボニル基の結合がシクロヘキサノンより長いので 1740 cm^{-1}

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

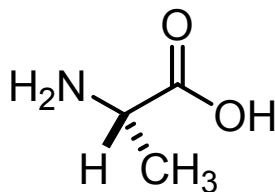
1-3 グリシン($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)は α -アミノ酸である。グリシン3分子は、水2分子の脱離を伴って、アミド結合でつながったトリペプチド Gly-Gly-Gly となる。このトリペプチドの構造式を描け。

1-4 α -アミノ酸に置換基がある場合には、光学異性体が存在する可能性が出てくる。例えば、L-アラニンと D-アラニンは互いに光学異性体である。縮合反応の原料としてグリシン、L-アラニン、D-アラニンの3種類が与えられて、線状の(=環状ではない)トリペプチドを合成する場合を考える。全部で何種類のトリペプチドが存在するか。数字で示せ。



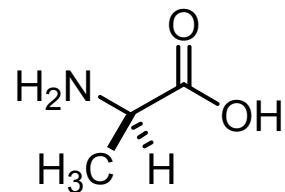
Glycine (Gly)

グリシン(Gly)



L-Alanine (L-Ala)

L-アラニン(L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

D-アラニン(D-Ala)

1-5 1-4 で答えたトリペプチドの中に光学活性なものはいくつあるか。

現在、タンパク質や核酸の分析をする電気泳動にポリアクリルアミドのゲルが用いられている。しかしながら、最初にポリアミドが分析に応用されたのは、薄層クロマトグラフ法によるフェノールの分離分析であった。異なる置換基をもったフェノール化合物はその酸性度も異なる。酸性度が高いほど、ポリアクリルアミドゲルへの結合性が大きい。

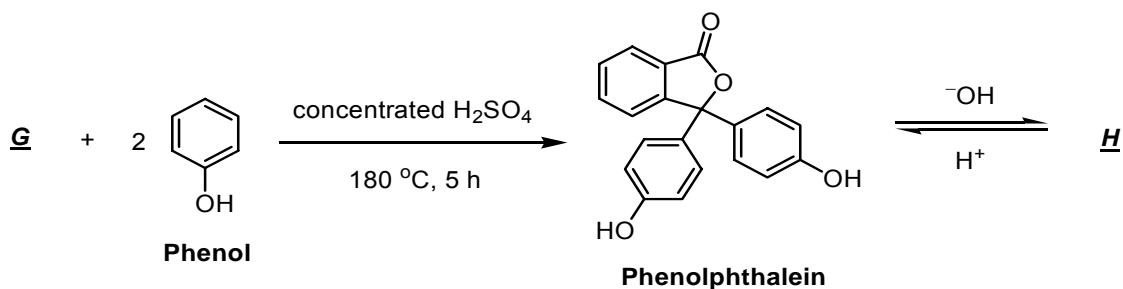
1-6 フェノール(化合物D)、4-メチルフェノール(化合物E)、4-ニトロフェノール(化合物F)を、ポリアミドゲルへの結合性が強い順に並べ、記号で答えよ。

_____ > _____ > _____ (空欄に化合物をあらわす記号 D, E, または F を記入せよ。)

紫外可視吸収スペクトル (UV-vis スペクトル) の吸収が極大になる波長は、共役している二重結合の数と関係がある。5 つ以上の共役した二重結合を持つ化合物は一般に可視光を吸収し、その結果、吸収された可視光の波長に対応する色の補色に着色して見える。例えば、酸-塩基滴定でよく使われる指示薬であるフェノールフタレインは酸性および中性条件下で無色であるが、塩基性水溶液 (pH 8.3-10.0) 中では赤みがかかったピンク色になる。

Country: Japan

Language: Japanese

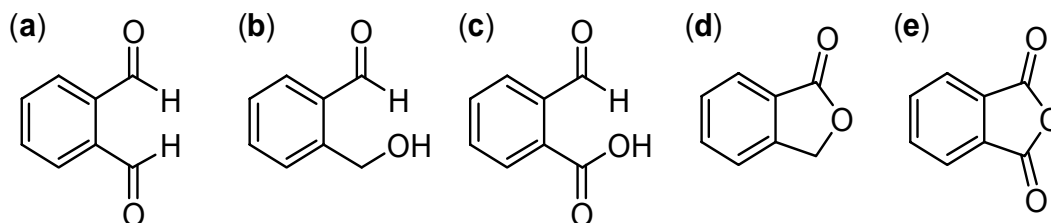


Phenol フェノール Phenolphthalein フェノールフタレイン

concentrated H₂SO₄ 濃硫酸

1-7 フェノールフタレインがNaOH水溶液中でピンク色を示すのは、上記の反応で化合物Hに変わるためである。化合物Hの構造式を描け。

1-8 縮合反応によって簡単にフェノールフタレインを得るには、化合物Gを2倍の物質量のフェノールと反応させればよい。この反応の原料Gの構造として最も適切なものは以下のうちどれか。記号で示せ。



Country: Japan

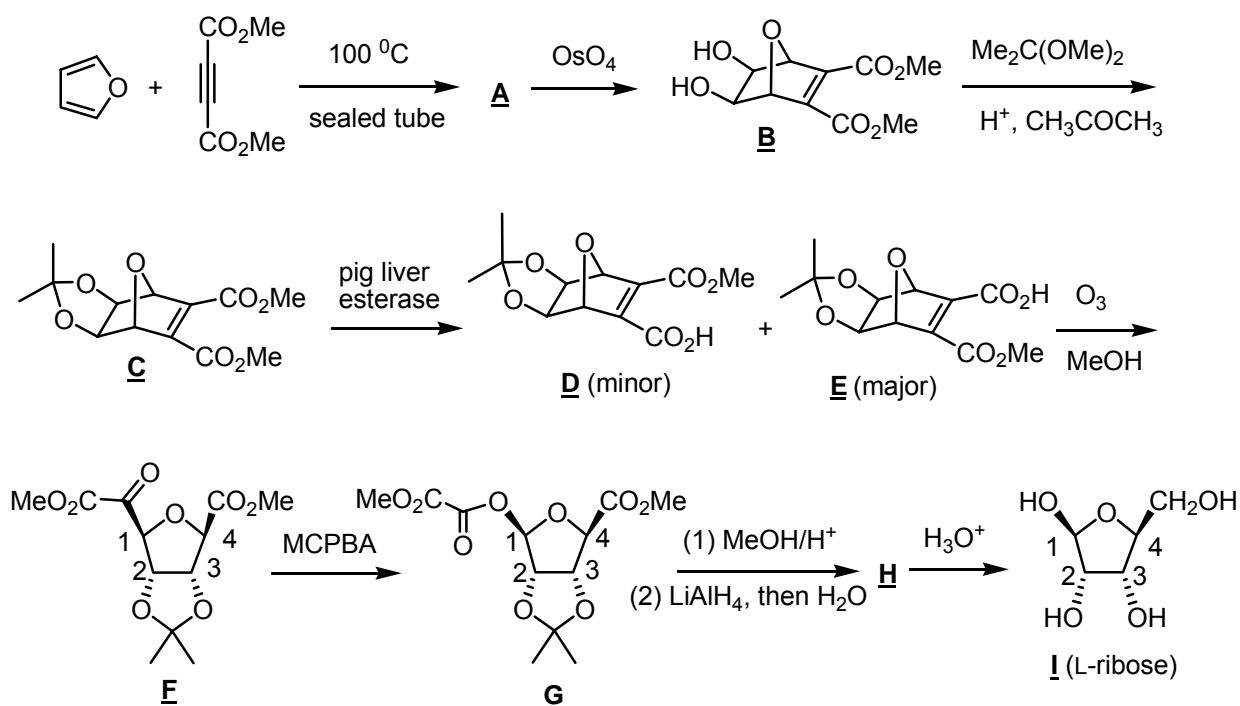
Language: Japanese

問題 2 : 有機合成と立体化学

Total Scores: 48 points

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
配点	4	8	6	6	6	8	6	4

天然の炭水化物 (= 糖類) は一般に、植物の光合成によって作られている。一方で、天然に存在しない糖は有機合成によって作ることができる。下に示すのは、非天然の L-リボース (L-ribose, 化合物 **I**) の合成法の流れである。



sealed tube = 封管 pig liver esterase = ブタ肝臓エステラーゼ (minor) = 副生成物

(major) = 主生成物

2-1 化合物 **A** の分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ である。化合物 **A** の構造式を描け。

2-2 化合物 **A** から **C** を合成するルートに関して、次の文が正しい (True) ときは T を、間違っている (False) ときは F を解答欄にはっきりと記入せよ。

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

- ___ (a) 化合物 A から B の反応で OsO_4 は酸化剤として用いられている。
- ___ (b) B から C への反応では、メタノールが副生成物として得られる。
- ___ (c) B から C への反応において、プロトン（水素イオン）が触媒としてはたっている。
- ___ (d) $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ を加えなくても、収率は下がるものの C が生成する。

ブタ肝臓エステラーゼはエステルをカルボン酸へと加水分解する酵素である。ブタ肝臓エステラーゼを用いて C を加水分解したところ、互いにエナンチオマーの関係にある D と E の混合物が得られ、そのうち E が主生成物であった。また、この混合物の旋光度は $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.1^\circ$ であった。この混合物を再結晶によって精製したところ、 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0^\circ$ の旋光度をもつ純粋な E が得られた。

2-3 再結晶をする前の D と E のモル比、D/E の値はいくらか。計算式も書け。

2-4 E をメタ-クロロ過安息香酸 (MCPBA) と反応させたところ、生成物として G が得られた。この反応に関して、次の文が正しい (True) ときは T を、間違っている (False) ときは F を解答欄にはっきりと記入せよ。

- ___ (a) この反応は化合物 E の酸化である。
- ___ (b) 反応生成物に新たに入ってきた酸素原子は MCPBA に由来している。
- ___ (c) R/S 表記法で表した C-1 の炭素の立体配置は、反応の前と後で変わらない。

H の分子式は $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ である。H のプロトン NMR のデータは以下のとおりである：
 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H), 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).
s:一重線 d:二重線 m:多重線

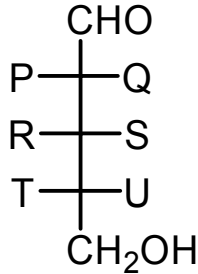
2-5 化合物 H の立体構造も含めた正しい構造式を描け。

2-6 化合物 I について、C-1 から C-4 までのそれぞれの炭素の立体配置が R, S のどちらであるかを記せ。

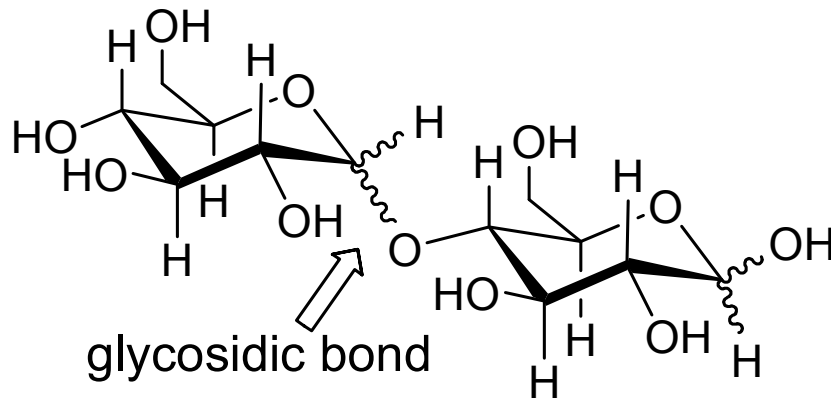
C-1: ____; C-2: ____; C-3: ____; C-4: ____.

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

2-7 化合物! (L-リボース) をフィッシャー式で描くと, 下のP, Q, R, S, T, Uはそれぞれ何になるか。

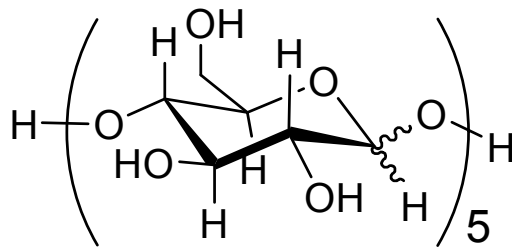


二糖は, グリコシド結合を介して単糖が2分子つながったものである。また, 多糖とは10から数千もの単糖がつながったものである。二糖の例を以下に示す。



glycosidic bond = グリコシド結合

2-8 下に示す五糖 Jが, D-グルコースが5つつながってできる場合を考える。この五糖には全部で何種類のジアステレオマーが存在するか。



pentasaccharide J derived from D-glucose

D-グルコースから得られる五糖 J

Country: Japan

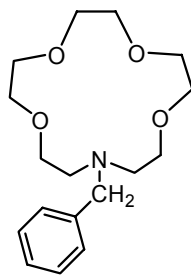
Language: Japanese

問題 3: 有機光化学, 光物理

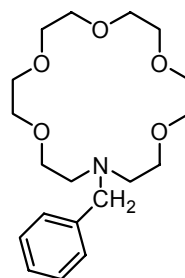
Total Scores: 36 points

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
Points	8	4	4	4	4	4	4	4

クラウンエーテルとアルカリ金属イオンとの間の結合力は、両者の相対的な大きさに依存する。例えば、アザクラウン **A** と **B** は Na^+ , K^+ , 及び Cs^+ と以下のように異なる結合定数を示す。



A



B

Metal ion	Radius (pm)	Binding constant ($\log_{10} K$)	
		Compound A	Compound B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

Binding constant 結合定数

Metal ion 金属イオン

Radius (pm) 半径 (ピコメートル)

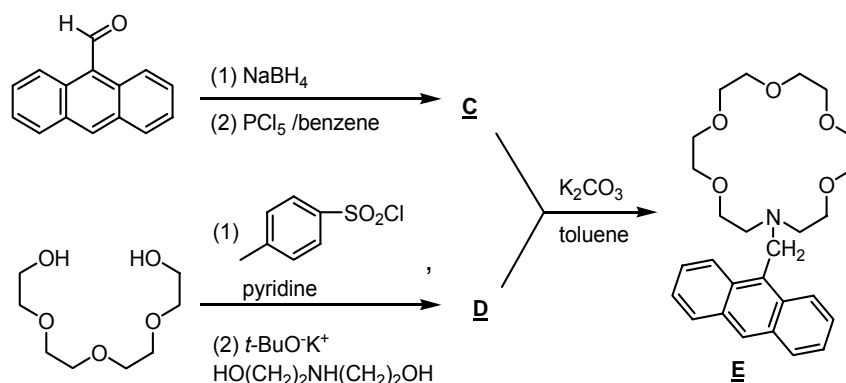
Compound 化合物

アントラセンは、325 nm に発光のピーク波長をもつ強い蛍光を発する。アザクラウンとアルカリ金属イオンの間の結合の選択性と、強い蛍光を発するアントラセンの性質とを組合わせて、金属イオンを選択的に検出する蛍光型センサー **E** が開発された。

Country: Japan

Language: Japanese

3-1 以下の合成経路の中の C と D の構造式を描け。

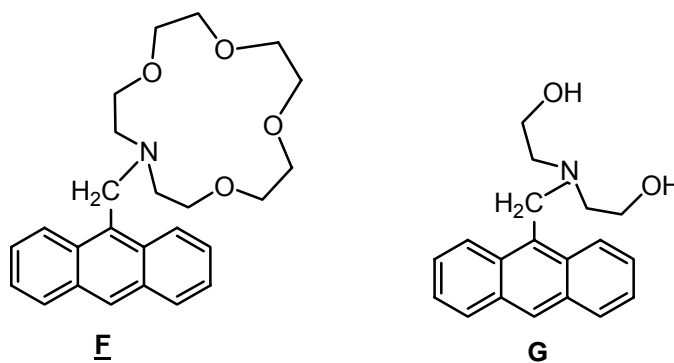


benzene:ベンゼン

pyridine:ピリジン

toluene:トルエン

対照実験として、E と G のようなアントラセンの誘導体が合成された。これらの化合物 E, F, 及び G は、中性の条件下でほとんど蛍光を発しない。それは、窒素の孤立電子対がアントラセンの励起状態へ流れるという強い光誘起電子移動消光過程のためである。



3-2 HCl を加えると、どの化合物が強い蛍光を発するか。以下の中から答えを選べ。

- (a) なし (b) E と F だけ
(c) G だけ (d) 全部

3-3 E, F, 及び G の希薄 (10^{-5} M) メタノール溶液の中に、それらとぴったり反応する量の酢酸カリウムをそれぞれ加えると、どの化合物が最も強い蛍光を発するか。以下の中から答えを選べ。

- (a) E (b) F (c) G

Country: Japan

Language: Japanese

3-4 Fの希薄溶液に、それとぴったり反応する量の金属の酢酸塩を加えた場合、どの金属の酢酸塩が最も強い蛍光を発するか。以下の中から答えを選べ。

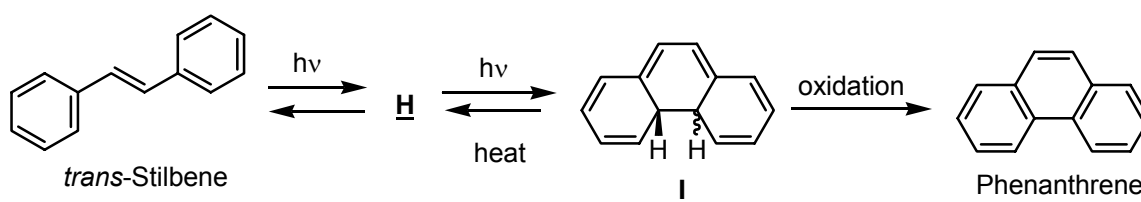
(a) 酢酸ナトリウム

(b) 酢酸カリウム

(c) 酢酸セシウム

(d) どれも差がない

紫外線を照射すると、トランス-スチルベンは中間体 H に変わり、それは光環化してジヒドロフェナントレン I になる。この I はさらに酸化されてフェナントレンになる。

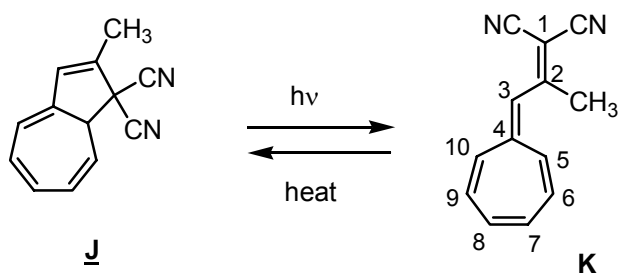


trans-Stilbene トランス-スチルベン heat 熱 oxidation 酸化
Phenanthrene フェナントレン

3-5 化合物 H の構造式を描け。

3-6 化合物 I の二つの水素原子の相対的な立体化学はどうか (cis(シス) 又は trans(トランス))。

ジヒドロアズレン誘導体 J は面白い光発色性を示す。即ち、無色のジヒドロアズレン J は光照射によって対応するビニルヘプタフルベン K に光誘起的に転位する。このビニルヘプタフルベンは熱的にジヒドロアズレンに戻る。



heat 熱

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

3-7 次のどの化合物の方が長波長の光を吸収するか。以下の中から答えを選べ。

- (a) J (b) K

3-8 化合物 K はぴったり反応する量の $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ と反応して安定な芳香族化合物の塩をつくる。化合物 K のどの位置へのプロトン（水素イオン）付加が最もよく起こると思うか。以下の中から答えを選べ。

- (a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Country: Japan	Language: Japanese
-----------------------	---------------------------

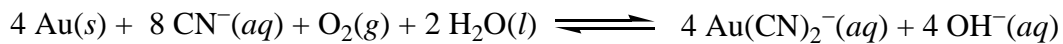
問題 4: アジアの黄金の首都

Total Score: 42 points

	4A-1	4A-2	4A-3	4A-4	4A-5	4A-6	4B-1	4B-2	4B-3	4B-4	4B-5
配点	2	4	4	2	6	2	2	2	2	8	8

A

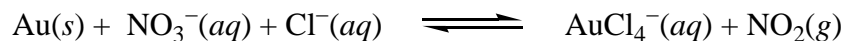
Chiufen は、台湾北東部の丘陵地帯に位置する古くからの鉱山の町で、台湾の歴史的な伝説を真に経験できる場所である。それはアジアにおける最大の金山の一つでもある。そうした訳で、Chiufen はしばしばアジアの黄金の首都と言われる。化合物 KCN が鉱石からの金の抽出に伝統的に用いられる。空気の存在下で青酸イオン(CN⁻)溶液中に金は Au(CN)₂⁻の形で溶け、これは水溶液中で安定である。



4A-1 Au(CN)₂⁻の構造式を原子の立体的配置がわかるように描け。

4A-2 鉱石から 20g の金を抽出するのに必要な KCN は何グラムか。計算過程も示せ。

王水は、濃塩酸と濃硝酸の 3:1(体積比)の混合物で、錬金術師たちによって金を「溶かす」ものとして開発された。その過程は、実際、以下の簡略化された化学反応式で示される酸化還元反応である。



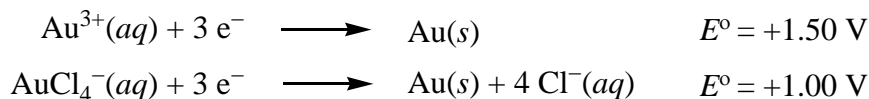
4A-3 半反応式を全て示し、それを用いて係数を合わせた酸化還元反応式を求めよ。

4A-4 4A-3 の過程での酸化剤および還元剤は何か。

Country: Japan

Language: Japanese

金は非常に貴 (noble) なので硝酸とは反応しない。しかしながら、錯イオン AuCl_4^- が生成するので金は王水とは反応する。以下の半反応を考える。



これらの二つの酸化還元反応の組で電池が形成され得る。

4A-5 25 °Cでの AuCl_4^- の生成定数を計算せよ。

$$K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$$

4A-6 HCl の役割は Cl^- を供給することにある。上記の反応での Cl^- の目的は何か。以下の選択肢から解答を選べ。

- (a) Cl^- は酸化剤である。
- (b) Cl^- は還元剤である。
- (c) Cl^- は錯化剤である。
- (d) Cl^- は触媒である。

B

金のナノ粒子

金のナノ粒子の合成とキャラクターゼーションは現在活発な研究領域である。金のナノ粒子(AuNP)の合成に用いられるBrust-Schiffrin法は、熱的に安定で空気中で安定なAuNPを直径1.5 nmから5.2 nmの制御された粒径分布で調製するための簡便な方法である。調製手順は簡単には以下の通りである。HAuCl₄水溶液を臭化テトラ-n-オクチルアンモニウムのトルエン溶液と混合する。この溶液をドデカンチオールと混合し、過剰のNaBH₄で処理する。AuNPが生成していることは、トルエン相の著しい着色が直ちに発生することから分かる。約24時間後、トルエン溶媒はロータリーエバポレーターを用いて除去され、ガラスフィルター上に回収された固体は過剰のチオールを除くためにエタノールとヘキサンで洗浄される。これらのAuNPは、不可逆的な凝集も分解も起こさずに、単離と一般的な有機溶媒への再溶解を何度でも行うことができる。

4B-1 この製法の方法論は次に示したトップダウン型とボトムアップ型アプローチのいずれに属するか。以下の選択肢から解答を選べ。

- (a) トップダウン型、すなわち、粒子の大きさをどんどん小さくしていった、ナノメートルスケールに到達するもの。
- (b) ボトムアップ型、すなわち、原子と分子を組み合わせてナノメートルスケールに拡大し

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

ていくこと。

4B-2 臭化トリメチル-n-オクチルアンモニウムもまた相間移動試薬として用いられる。これが AuCl_4^- を水相から有機相に運ぶ。臭化トリメチル-n-オクチルアンモニウムが有効な相間移動試薬として機能するのは、この化合物のどのような性質によるか。以下の選択肢から選べ。

(a) 分子の片側が電氣的に陽性で、反対側が電氣的に陰性である。

(b) 分子の片側が親水性で、反対側が疎水性である。

(c) 分子の片側が酸性で、反対側が塩基性である。

4B-3 この製法での NaBH_4 の役割は何か。以下の選択肢から解答を選べ。

(a) 還元剤

(b) 酸化剤

(c) 中和剤

(d) 錯化剤

4B-4 金のナノ粒子の平均的な大きさが 3 nm ならば、それぞれのナノ粒子中の Au 原子の数は幾つと見積もられるか。(Au の原子半径は 1.44 Å)。以下の選択肢から解答を選び、その計算過程を示せ。

(a) 10^2

(b) 10^3

(c) 10^4

(d) 10^5

4B-5 ナノ粒子表面にある Au 原子の割合はどれだけか。以下の選択肢から解答を選び、その計算過程も示せ。

(a) 20-30%

(b) 40-50%

(c) 60-70%

(d) 80-90%

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

問題 5: ルイス構造

Total Score: 21 points

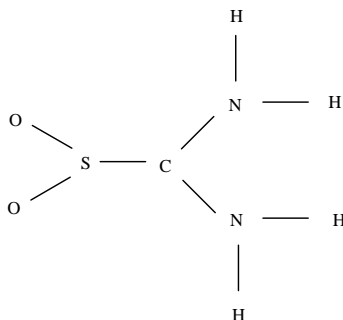
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
配点	2	4	4	6	5

5-1 以下の分子のルイス構造（電子式）をそれぞれ一つずつ描け。

- (a) N_2
- (b) NH_3
- (c) O_3
- (d) SO_3

5-2 一酸化炭素分子のルイス構造を描き、その炭素と酸素原子の形式荷電と酸化状態を求めよ。

S,S-二酸化チオ尿素, $O_2SC(NH_2)_2$, は次のような骨格構造をもっている。



5-3 S,S-二酸化チオ尿素のルイス構造を描け。ただし、そのどの原子上の形式荷電もゼロになるようにする。

5-4 VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion, 価電子対間の反発で分子構造が決まるという説) モデルを使えば 5-3 の分子の硫黄, 炭素, 窒素原子の周りの幾何学構造が推定される。以下の問いに答えよ。

5-4a 硫黄原子の周りの幾何学構造はどうなっているか。解答を以下のものから選べ。

- (a) 三角錐
- (b) 平面三角形
- (c) T型構造

Country: Japan

Language: Japanese

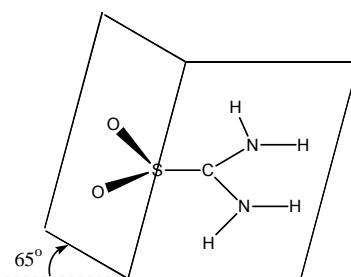
5-4b 同様に炭素原子の周りの幾何学構造はどうなっているか。解答を以下のものから選べ。

- (a) 三角錐
- (b) 平面三角形
- (c) T型構造

5-4c 最後に窒素原子の周りの幾何学構造はどうなっているか。解答を以下のものから選べ。

- (a) 三角錐
- (b) 平面三角形
- (c) T型構造

固体状態にある分子の構造は通常X線回折の結果を解析して決定される。この方法によって得られたS,S-二酸化チオ尿素の構造は次のように示される。



全てのN, H原子はS, C原子と同一平面内にあり, OSO平面とSC(NH₂)₂平面の間の二面角は上図のように65°である。

5-5 このように決定されたこの分子の幾何学構造と矛盾しないようなルイス構造とその共鳴構造式を描け。

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

問題 6: 水のアルカリ度と CO₂ の溶解度

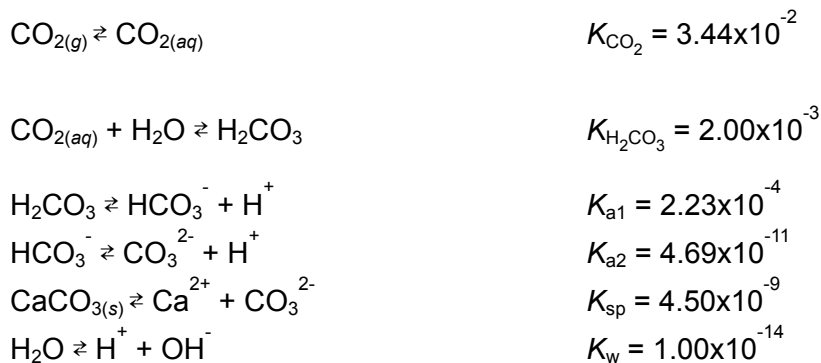
Total Scores: 40 points

	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8
配点	4	4	6	6	4	6	6	4

水が H⁺ イオンを受容し得る容量をアルカリ度という。アルカリ度は水処理そして自然界の水の化学と生物学で重要である。一般に、水のアルカリ度を担う基本的な化学種は HCO₃⁻, CO₃²⁻, and OH⁻ である。pH7 以下では、水中の H⁺ はアルカリ度を著しく減少させる。それゆえ、HCO₃⁻, CO₃²⁻, and OH⁻ がアルカリ度を担う唯一の成分である場合のアルカリ度の完全な式は次のようになる。

$$\text{アルカリ度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

アルカリ度に寄与する化学種の割合は pH に依存する。主な化学反応式と平衡定数(298K)は以下の通り。



注意事項: 計算過程も示すこと。

6-1 一般に自然の水(河川または湖の水)には CO₂ が必ず溶けている。[H⁺] = 1.00 × 10⁻⁷ M での水中の [H₂CO₃] : [HCO₃⁻] : [CO₃²⁻] は次のように示される。

 (a) : 1.00 : (b) . (a) および (b) を計算せよ。 .

Country: Japan

Language: Japanese

6-2 大気中の気体の CO_2 は空気と平衡にある水のアルカリ度に寄与するものとみなされている。汚染されていない空気 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 298K , CO_2 0.0360% (モル比)) と平衡にある純水中の $\text{CO}_2(\text{aq})$ (mol/L) 濃度を算出せよ。(標準大気圧 = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)

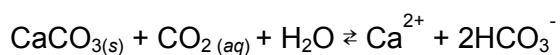
もし、この問題を解くことが出来ないならば、以下の計算では $\text{CO}_2(\text{aq})$ の濃度 = $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ として計算せよ。

水中の CO_2 濃度は $S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ と定義される。 298K で $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ での汚染されていない空気と平衡状態にある水への空気中の CO_2 の溶解度は、アルカリ度によって変化する。

6-3 純水への大気中の CO_2 の溶解度 (mol/L) を求めよ。水の解離は無視するものとする。

6-4 初期濃度 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の NaOH を含む水への空気中の CO_2 の溶解度はどれだけか。

汚染されていない空気 (298 K , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) が、 CaCO_3 で飽和した自然水と平衡状態にある。主な反応式は以下の通り。



6-5 上の式についての平衡定数を計算せよ。

この問題が解けない場合、以下の計算では平衡定数を $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$ と仮定せよ。

6-6 CaCO_3 で飽和し、空気中の CO_2 と平衡状態にある、自然水中の Ca^{2+} (mg/L) の濃度を計算せよ。

この問題が解けない場合、以下の計算では $\text{Ca}^{2+}_{(aq)} = 40.1 \text{ mg/L}$ と仮定せよ。

6-7 上の溶液のアルカリ度 (mol/L) を求めよ。

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

- 6-8 CaCO_3 で飽和したある地底湖では、水は CO_2 を高濃度含んでいる。この湖の Ca^{2+} 濃度はおよそ 100 mg/L であった。湖と上空の空気が閉鎖系であるとして、この Ca^{2+} 含有量と平衡にある空気中の CO_2 の分圧(Pa)を計算せよ。

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

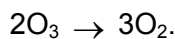
問題 7 : オゾンの挙動

合計点 : 28 点

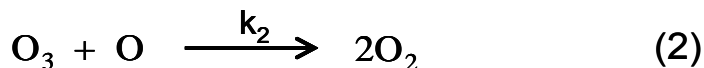
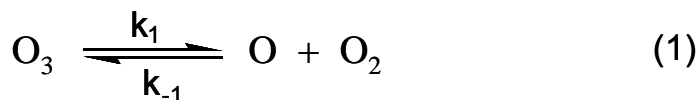
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5
配点	6	6	6	4	6

オゾン(O₃)は酸素からなる物質である。オゾンは成層圏を構成する物質であり、生命を脅かす紫外線の放射から地球を保護する役割を果たしている。この成層圏で紫外線を吸収することで、オゾンは酸素分子に変化する。

オゾンの分解の全反応式は次の通りである。



この反応のメカニズムは次のように考えられている。



k_1 , k_{-1} , および k_2 は反応速度定数である。

- 7-1 上のメカニズムにおいて、時間 t における O_3 , O_2 , および O の生成または分解についての反応速度を示す微分方程式をそれぞれ書け。ただし第2段階は不可逆である。
- 7-2 適切な仮定を入れることにより反応速度についての関係式を得ることができる。まず、酸素 O 原子の濃度が速やかに平衡に達すると仮定すると、その酸素原子の濃度は、段階(1)の反応の平衡定数を使って求めることができる。第2段階は律速段階である。そして、この平衡近似の下で、 O_3 の減少速度を示す微分速度式を、 O_2 および O_3 の濃度の関数として導け。

Country: Japan

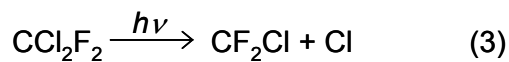
Language: Japanese

7-3 酸素原子生成の速度および減少の速度が等しい（これを定常状態という）というもう一つの仮定をする。この仮定，すなわち $d[O]/dt = 0$ の下で，反応速度式が，

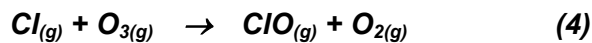
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

となることを導け。

大気上層のオゾン層破壊($2O_3 \rightarrow 3O_2$) はフロンによって引き起こされる。例えば，大気上層に CCl_2F_2 (Freon-12) が拡散した場合，紫外線による光分解で CCl_2F_2 は次のような反応で Cl 原子を放出する



7-4 塩素原子はオゾン層破壊の触媒として働く。塩素触媒のメカニズムの最初のゆっくりした段階は次の通りである。



2つの段階でこのメカニズムが構成されるとすると，メカニズムの第2段階の反応式はどのようなか示せ。

7-