

40<sup>th</sup> International  
Chemistry Olympiad

# Theoretical Problems

**17 July 2008**

Budapest, Hungary

**一般的な注意**

- 全てのページに名前と受験番号を書いてください。
- 解答時間は5時間です。**START**の合図があるまで始めてはいけません。
- 与えられたボールペンと計算機だけを使ってください。
- すべての答えは、所定の解答欄に書いてください。それ以外の場所に書いた解答は採点されません。下書きは解答用紙の裏面を使ってください。
- 途中の計算式は所定の解答欄に書いてください。途中経過も必要な問題では、最終的な結果だけ解答すると、それがたとえ正しくても、点は与えられません。
- 試験が終了したら、解答を書いた問題用紙を所定の封筒に入れてください。封筒を封じてはいけません。
- **STOP**の合図があったら、すぐに解答をやめてください。やめない場合は棄権とみなします。
- 監督者の許可があるまで席を立ってはいけません。
- この試験問題は29ページです。
- 確認のためにだけ、申し出れば試験の公式英語版を見ることができます。

名前:

Code: JPN-

物理定数と有用な公式

アボガドロ定数:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	理想気体の状態方程式:	$pV = nRT$
気体定数:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ギブズエネルギー:	$G = H - TS$
ファラデー定数:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Δ <sub>r</sub> G° = -RT ln K = -nFE° <sub>cell</sub>	
プランク定数:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	ネルンストの式:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
真空中での光速:	$c = 3.000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	光子のエネルギー:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
絶対温度での 0 °C:	273.15 K	ランバート・ベールの法則:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

平衡定数は、標準濃度 1 mol/L について算出される。どの問題でも、気体は理想気体と考えてよい。

周期表と原子量

1 H 1.008																	2 He 4.003
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 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	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 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	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 95.96	43 Tc -	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 137.33	57-71 -	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 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	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 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

## 問題 1

6% of the total

1a	1b	1c	1d	Task 1
4	2	8	8	22

ある酸の希薄水溶液を入れたビンのラベルが汚れて読めなくなった。濃度だけは読み取れる。手近の pH メーターで測ると、水素イオン濃度はラベルに書いてある水溶液の濃度と同じだった。

- a) この水溶液を 10 倍に薄めたとき pH の値が 1 変わったとする。水溶液に入っていた可能性のある酸を 4 種類考え、その化学式を書きなさい。

--	--	--	--

- b) この希薄水溶液に硫酸が入っていた可能性はあるか？

硫酸：  $pK_{a2} = 1.99$

はい       いいえ

「はい」の場合、水溶液の pH を計算しなさい（少なくとも見積り方を示せ）。答えに至る道すじを反応式および計算式で示しなさい。

pH:

名前:

Code: JPN-

c) 水溶液に酢酸が入っていた可能性はあるか?

酢酸:  $pK_a = 4.76$

はい       いいえ

「はい」の場合、水溶液の pH を計算しなさい (少なくとも見積り方を示せ)。答えに至る道すじを反応式および計算式で示しなさい。

pH:

名前:

Code: JPN-

d) 水溶液に EDTA (エチレンジアミン四酢酸) が入っていた可能性はあるか? 適切な仮定のもとに判断してもよい。

EDTA:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

はい       いいえ

「はい」の場合、水溶液の濃度を計算しなさい。

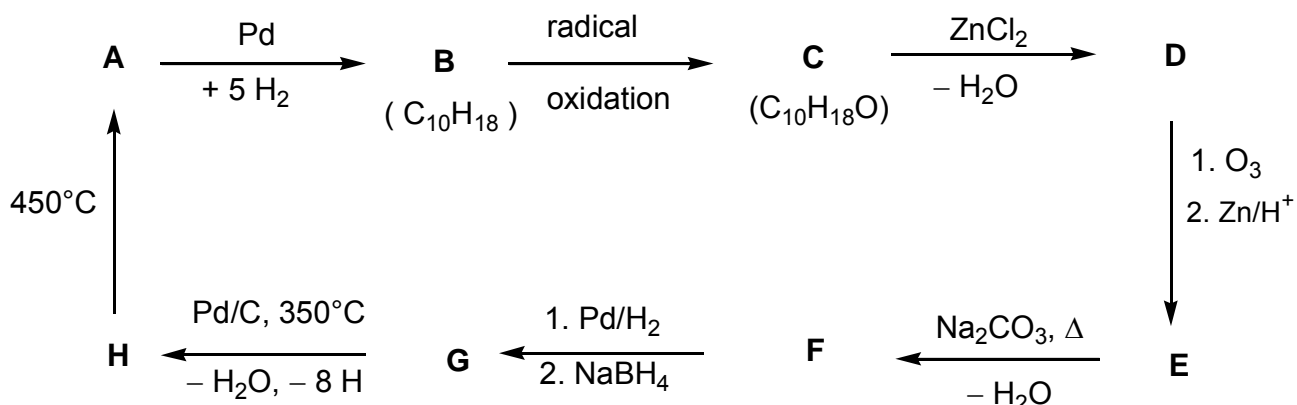
$C_{EDTA}$ :

## 問題 2

7% of the total

Task 2
18

以下の一連の反応から、化合物 **A-H** の構造を特定しなさい。ただし、どの化合物についても、立体配置を決める必要はない。(radical oxidation: ラジカル酸化反応)



ヒント:

- **A** は基本的な芳香族炭化水素である。
- **C** のヘキサン溶液はナトリウムと反応して気体を発生する。しかし、**C** はクロム酸とは反応しない。
- $^{13}\text{C}$  NMR を測定したところ、**D** にも **E** にも、 $\text{CH}_2$  基は2種類だけであった。
- **E** の溶液に炭酸ナトリウムを加えて加熱すると、ある不安定な物質が生じた後、その物質が脱水して **F** が生じた。

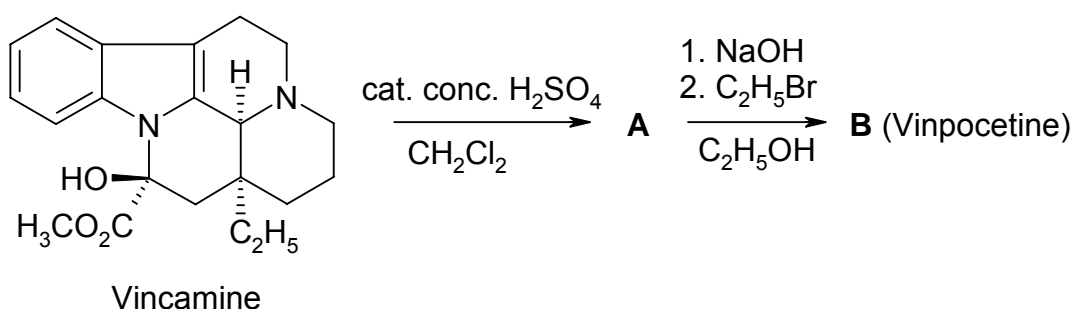
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>H</b>	<b>G</b>	<b>F</b>	<b>E</b>

## 問題 3

6% of the total

3a	3b	3c	Task 3
4	8	2	14

ヴィンポセチン (Vinpocetine) は、ハンガリーで開発された医薬品として最高の売り上げを誇るものである。ヴィンポセチンは、ブドウの一品種 *vinca minor* から抽出された天然物 (+)-ヴィンカミン (Vincamine,  $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ) を用いて製造される。(+) -ヴィンカミンは、次に示すように、2段階の反応によりヴィンポセチンへと変換される。(cat. : 触媒として用いたことを示す)



この問題で扱うすべての物質 (A~F) は、純粋な光学異性体である。

- A の元素分析をしたところ  
C 74.97%、H 7.19%、N 8.33%、O 9.55%  
の分析値であった。
- B には他に 3 つの立体異性体が存在する。

a) 中間体 (A) とヴィンポセチン (B) の構造式をそれぞれ描きなさい。

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------



名前:

Code: JPN-

どのような医薬品を研究するときでも、代謝（体内で進む化学変化）の研究は欠かせない。ヴィンポセチン（**B**）の代謝産物（代謝で生じる物質）は主に4種類ある。このうち**C**と**D**は加水分解反応や水和反応で生成したものであり、**E**と**F**は酸化反応で生成したものである。

ヒント:

- 代謝産物の酸性は、**C** >> **E** >> **D**の順に減少する。**F**はプロトンとして解離できるような活性水素をもたない。
- **C**と**E**にはそれぞれ他に3つの立体異性体が存在し、**D**と**F**にはそれぞれ他に7つの立体異性体が存在する。
- **F**は5つの環構造からなる双性イオン（分子内に正電荷と負電荷をあわせ持つ化合物）であり、元素分析値は**E**と同じく、  
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%  
であった。
- **B**から**E**への変化は、求電子反応に特徴的な位置選択性で進んでいる。
- **B**から**D**への変化は位置選択的な反応である。

b) 代謝産物**C**、**D**、**E**、**F**として、もっとも適切と考えられる構造式を描きなさい。

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>

名前:

Code: JPN-

---

- c) **B** の共鳴構造式はいくつか考えられる。この中で、**D** が位置選択的に生成し、他の位置異性体が生じてこない、という事実に合う共鳴構造式を1つ描きなさい。

## 問題 4




6% of the total

4a	4b	4c	4d	4e	Task 4
6	2	6	8	6	28

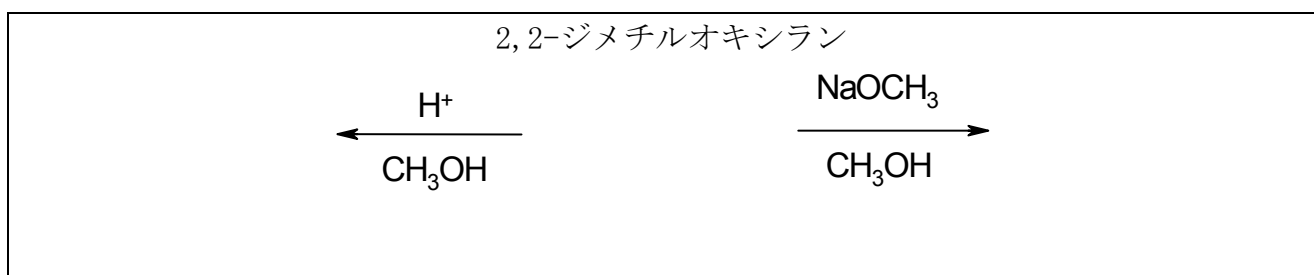
オキシラン類（エポキシド類）の主な反応は、開環反応である。オキシラン類の開環反応では、反応条件と反応に使うオキシランの構造に応じて異なる生成物を生じる。

酸を触媒に用いて反応を行うと、炭素陽イオン（カルベニウムイオン）のような性質を持つ中間状態を通り、求核反応によって開環する。このとき、置換基をもつオキシランでは、開環の方向（どちらの C-O 結合が切れるか）は、オキシラン環上の 2 つの炭素のうちどちらにカルベニウムイオンができやすいかで判定できる。すなわち、より安定なカルベニウムイオンができる、として想定される方向に開環は進行する。ただし、三級カルベニウムイオンやベンジルカチオンのような安定なカチオンができうる場合には、求核剤の攻撃に先立って本当に開環し、（平面構造をもつ）カルベニウムイオンができてしまう。

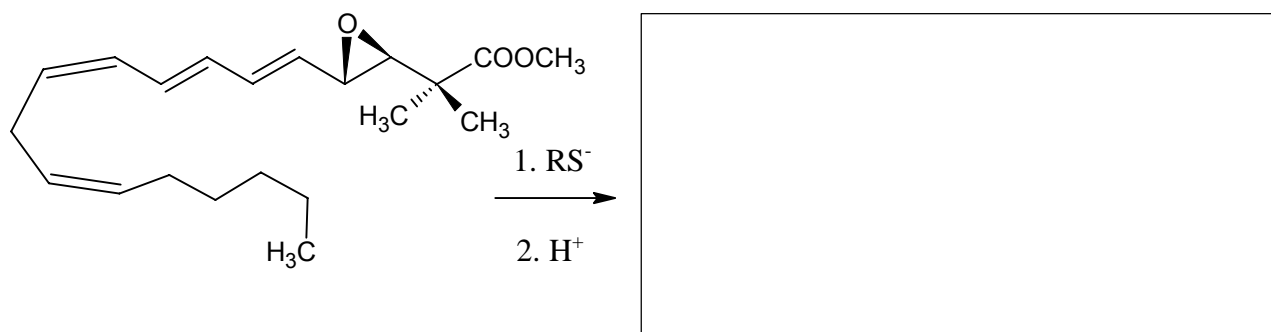
塩基を触媒として反応を行うと、立体的により空いた側の C-O 結合が求核攻撃を受けて選択的に切れる。

この問題を解くに当たっては、立体化学に常に気を配る必要がある。分子の立体構造を示す必要があるときには、   のような結合線の記号だけを使いなさい。

- a) 2,2-ジメチルオキシラン（1,2-エポキシ-2-メチルプロパン）をメタノールと低温で位置選択的および立体選択的に反応させるとき、触媒として、
- 硫酸を使ったとき
  - NaOCH<sub>3</sub>を使ったとき
- それぞれの場合について、反応物と主生成物の構造式を描きなさい。



- b) 次に示すように、チオラートイオン ( $RS^-$ ) によって、ロイコトリエン誘導体であるトランス体のエポキシドの開環反応を行ったとき、主生成物として期待される化合物の構造式を描きなさい。



様々な多孔質の**酸性**アルミノケイ酸塩は、アルキル基を置換基として持つオキシラン類を反応させるための触媒に使うことができる。この場合、開環反応も起こるが、環化二量化が主な反応経路となり、1,4-ジオキサン誘導体（1,4-位がそれぞれ酸素原子に置き換わった飽和の六員環）が主生成物になる。

- c) 酸性アルミノケイ酸塩を触媒として (*S*)-2-メチルオキシラン ((*S*)-1,2-エポキシプロパン) を反応させた。出発物質の構造式を描きなさい。また、生成物として予想される 1,4-ジオキサン誘導体の構造式を描きなさい。



名前:

Code: JPN-

- d) 酸性アルミノケイ酸塩を触媒として (*R*)-1,2-エポキシ-2-メチルブタン ((*R*)-2-エチル-2-メチルオキシラン) を反応させた。出発物質の構造式を描きなさい。また、生成物となる 1,4-ジオキサン誘導体の全ての構造式を描きなさい。

(*R*)-1,2-エポキシ-2-メチルブタン:

- e) 酸性アルミノケイ酸塩を触媒として、ラセミ体の 1,2-エポキシ-2-メチルブタン (2-エチル-2-メチルオキシラン) を反応させた場合、生成物となる 1,4-ジオキサン誘導体の全ての構造式を描きなさい。

## 問題 5

7% of the total

5a	5b	Task 5
67	33	100

結晶性の白色物質 **A** と **B** がある。どちらも水によく溶け、200 °C までの加熱には安定であるが、さらに高い温度ではどちらも分解した。

20.00 g の **A** を溶かした水溶液（弱塩基性、pH 8.5~9）を、11.52 g の **B** を溶かした水溶液（弱酸性、pH 4.5~5）に加えたところ、白色の沈殿 **C** が生成した。沈殿 **C** をろ過し、洗浄・乾燥したところ、質量は 20.35 g であった。

このとき得られたろ液は、ほぼ中性で、酸性の **KI** 水溶液を加えると褐色に変化した。

一方、このろ液を沸騰させると、すべて気体になり、後には何も残らなかった。

**A** を空気に触れさせないで加熱すると、白い固体 **D** になった。

**D** は、水と発熱反応をし、無色の水溶液ができた。

この水溶液を空気中に放置すると、白い固体 **E** が徐々に沈殿し、残りは水になった。

**D** は、室温で空気中に長く放置しても、固体 **E** に変わった。

しかし、**D** を空気中で 500 °C に熱すると、別の白色物質 **F** に変化した。**F** は水にほとんど溶けず、同量の **D** から得られる **E** に比べ、質量は 85.8% しかなかった。

**F** を酸性の **KI** 水溶液に入れると、溶液の色は褐色になった。

**E** は、1400 °C 以上の温度で焼くと **D** に戻った。

**B** の水溶液に、**D** の水溶液を反応させると、**C** が沈殿し、そのとき特有の臭気が生じた。

a) 物質 **A**~**F** の化学式を書きなさい。

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

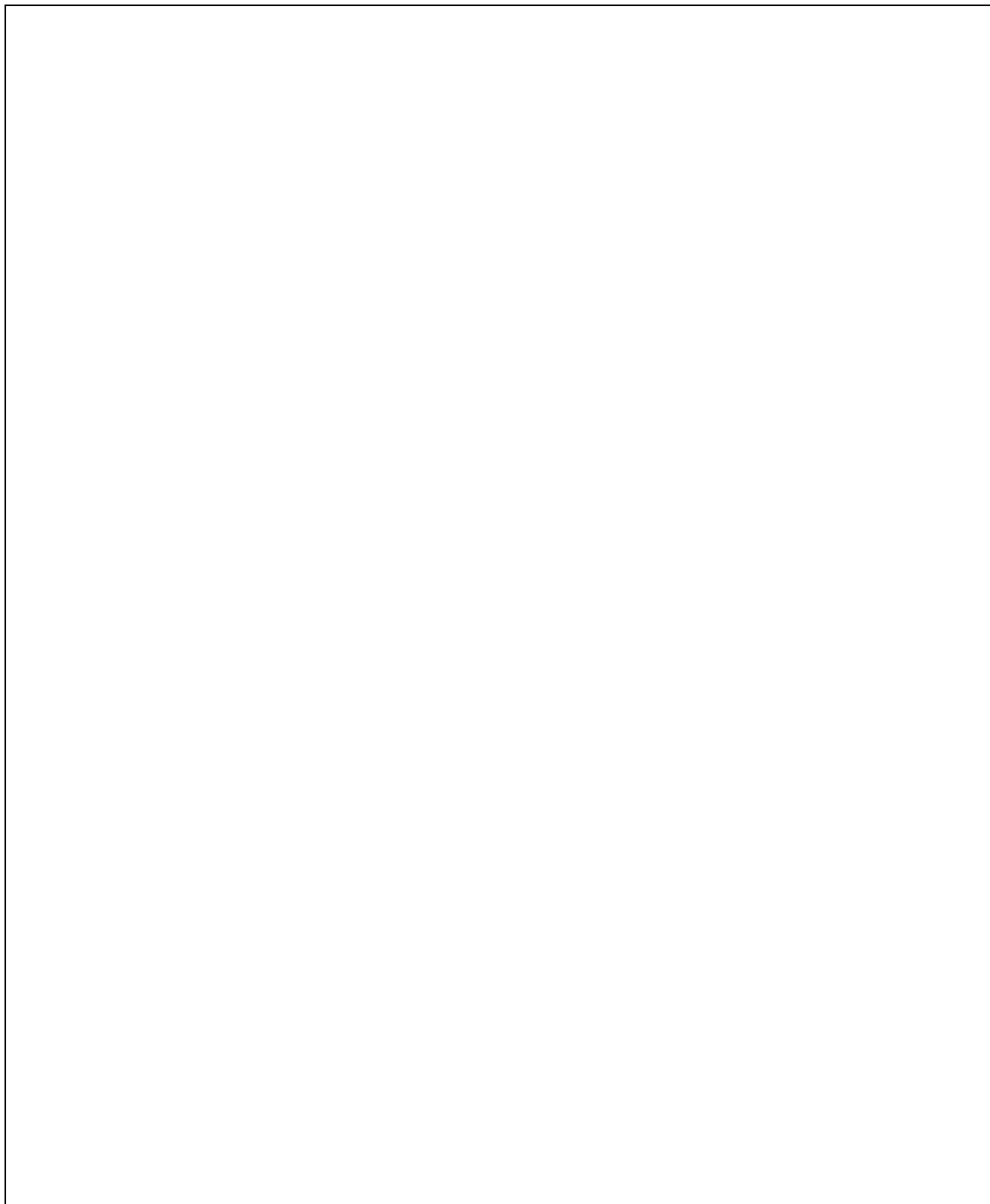
b) 上の文章に述べられているすべての変化を化学反応式で書き表しなさい（**B** の熱分解は書かなくてよい）。

化学反応式:

名前:

Code: JPN-

---



## 問題 6

7% of the total

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Task 6
3	5	3	6	6	12	10	45

融点近くの冷水に塩素ガスを吹き込むと、羽毛のような緑色がかった沈殿が生じる。同様な沈殿は、他の気体（メタンや希ガスなど）を吹き込んででもできる。天然に存在する「メタンハイドレート」と関連するため、こうした物質は興味深い。

どの沈殿も結晶構造は似ている。融点より少し高い温度では、水分子は水素結合でつながった構造をつくる。気体分子は、水素結合でつくられた構造中にできる、かなり大きい空隙（すきま）<sup>くうげき</sup> に入ることにより、水素結合でつくられた構造を安定化させ、「クラスレート」と呼ばれる複合体をつくる。

塩素のクラスレートも、メタンのクラスレートも、同じ結晶構造を持つ。その構造の主な要素は、20個の水分子からなる正十二面体である。ほぼ球形の正十二面体が、体心立方の配置に積み重なり、それが結晶の単位格子となる。単位格子の面上に存在する余分の水分子が、正十二面体どうしを結びつける。単位格子の面それぞれには、2個の水分子がある。単位格子の一辺の長さは 1.182 nm である。

この構造には、2種類の空隙が存在する。一つは正十二面体の内部にある空隙である（**A**型）。もう一つ、**A**型よりも少し大きい空隙（**B**型）が単位格子あたりに6個ある。

a) 単位格子あたり、**A**型の空隙は何個あるか？

b) 単位格子あたり、何個の水分子が含まれるか？

c) 空隙それぞれにゲスト分子（気体分子）が1個ずつ入ったとき、水分子とゲスト分子の個数の比はいくつか？

d) 温度が 0~10 °C のとき、上記 c) の構造をもつメタンハイドレートができる。このクラスレートの密度を計算しなさい。



名前:

Code: JPN-

密度:

- e) 塩素ハイドレート<sup>1</sup>の密度は  $1.26 \text{ g/cm}^3$  である。この結晶中で、水分子とゲスト分子の個数の比はいくつか?

個数の比:

塩素クラスレート結晶中で、塩素分子が入り込んでいると思えるのはどの空隙か? 1つ、または複数の□をマークしなさい。

A 型の一部    B 型の一部    A 型の全部    B 型の全部

共有結合半径は、原子同士が共有結合したときの原子サイズを表す。一方、非共有結合半径（ファンデルワールス半径）は、固い球とみなした原子が共有結合をしないときの原子サイズの目安となる。

原子	共有結合半径 (pm)	非共有結合半径 (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

名前:

Code: JPN-

f) 表中のデータをもとに、上で述べた空隙 (A型、B型) の平均半径  $r$  の下限と上限の値を見積もりなさい。見積もりの根拠も記すこと。

$< r(\text{A}) <$

$< r(\text{B}) <$

次の変化を考える。



g) 4 °Cで変化(1)と(2)が右方向に進むとき、次の表に挙げた符号はどうなるか? ー、0、+のどれかを記入しなさい。

	符号
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

## 問題 7

8% of the total

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Task 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

かなり不活性な無機イオンの1つに、ジチオン酸イオン( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ )がある。 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ イオンは、氷で冷やした水に二酸化イオウを吹き込みながら、酸化マンガン(IV)を少量ずつ加えることにより生成する。この条件では、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ の他に硫酸イオンも生じる。

a) 2つの反応を化学反応式で書き表しなさい。

反応の終了後、溶液に  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  を加えて、硫酸イオンを完全に沈殿させる。その後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加える。

b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加えたときに進む変化を、化学反応式で書き表しなさい。

反応後に溶媒を蒸発させると、ジチオン酸ナトリウムが結晶化する。この結晶は水によく溶け、 $\text{BaCl}_2$  溶液を加えても沈殿を生じない。この結晶を加熱して  $130\text{ }^\circ\text{C}$  に保つと、質量が 14.88% だけ減少する。こうして得られた白い粉末は水に溶け、 $\text{BaCl}_2$  溶液を加えても沈殿を生じない。他方、最初の結晶を  $300\text{ }^\circ\text{C}$  に数時間ほど保つと、質量が 41.34% 減少する。このとき生じる白い粉末は水に溶け、 $\text{BaCl}_2$  溶液を加えると白い沈殿を生じる。

c) 最初にできる結晶の組成式を書き、加熱したときに進む変化を化学反応式で書き表しなさい。

組成式:

加熱で進む変化 ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

加熱で進む変化 ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

名前:

Code: JPN-

熱力学（酸化還元電位）で考えると、ジチオン酸イオンはかなり強い還元剤であるが、室温の水溶液中では酸化剤と反応しない。しかし、75 °Cの酸性水溶液中では酸化される。臭素を酸化剤に使い、ジチオン酸イオンの酸化反応を追跡した。

d) 臭素とジチオン酸イオンの反応を化学反応式で書き表しなさい。

75 °Cにおける反応の初期速度  $v_0$  をいろいろな条件で測ったところ、次のような結果が得られた。

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/L)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/L)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/L)	$v_0$ (nmol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

e) この反応につき、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ に対する反応次数、実験結果に合う反応速度式、反応速度定数  $k$ （値および単位）を答えなさい。

反応次数：       $\text{Br}_2$ :                                       $\text{H}^+$ :                                       $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

実験結果に合う反応速度式:

反応速度定数  $k$ :

同様に、酸化剤として、塩素、臭素酸イオン、過酸化水素、二クロム酸イオンを用い、75 °Cでの反応を追跡した。どの場合でも、酸化剤が臭素のときと同じ反応速度式に従い、反応速度定数の単位も同じだが、反応速度定数の値は、 $2.53 \times 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ )、 $2.60 \times 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ )、 $2.56 \times 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、 $2.54 \times 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )となった。

また、酸化剤を加えない酸性水溶液中で、ジチオン酸イオンの化学変化を追跡した。紫外吸収スペクトル測定により変化を観測したところ、約 275 nm にピークを持つ新しい吸収帯が現れて、その強度がゆっくり増加した。反応生成物の1つである硫酸水素イオンは、200 nm 以上の波長域には吸収を示さない。

f) 新しい吸収帯を示す主な物質の化学式を書き、酸化剤なしの条件で進む変化を化学反応式で書き表しなさい。

物質の化学式:

化学反応式:

初期濃度を  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/L}$ 、および  $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/L}$  とし、温度を 75 °C とし、波長 275 nm における吸光度の変化を追跡した。反応曲線は一次反応式に従い、半減期は 10 時間 45 分だった。

g) この反応の速度定数を計算しなさい。

$k$ :

酸化剤を使う上記の反応につき、律速段階の化学反応式を書き表しなさい。

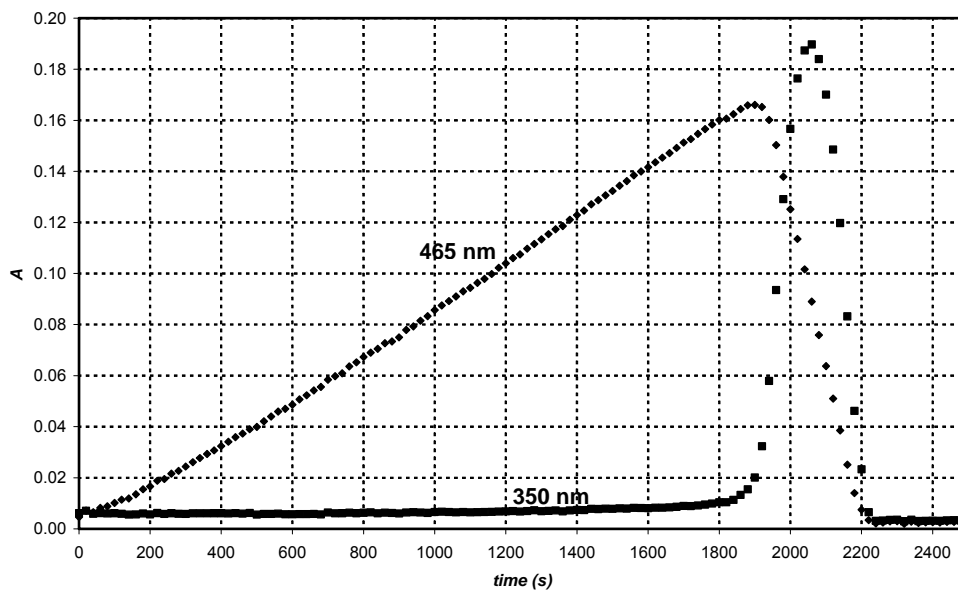
律速段階:

ジチオン酸イオンに対する酸化剤として過ヨウ素酸イオン（水溶液中では  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  の形で存在する）を用い、75 °C における反応を、波長 465 nm と 350 nm で吸光度測定で追跡したところ、次ページの図に示す2つの速度曲線が得られた。初期濃度は、 $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/L}$  である。波長 465 nm では  $\text{I}_2$  だけが吸収を示し、そのモル吸光係数は  $715 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。350 nm

名前:

Code: JPN-

では  $I_3^-$  だけが吸収を示し、そのモル吸光係数は  $11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。セルの厚みは  $0.874 \text{ cm}$  だった。



- h) 465 nm における吸光度が増加する時間範囲と、465 nm における吸光度が減少する時間範囲について、進む変化を化学反応式で書き表しなさい。

増加範囲:

減少範囲:

465 nm における吸光度が最大になる時間  $t_{\max}$  の予想 (理論) 値を計算しなさい。

$t_{\max}$ :

名前:

Code: JPN-

---

465 nm で吸光度が増加する部分の傾きと、吸光度が減少する部分の傾きは、どのような比になるはずか、計算しなさい。

傾きの比:

## 問題 8

7 % of the total

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Task 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Aさんは、新しく合成した配位子と、3価ランタニドイオンとの錯形成を研究テーマにしている。ある日、紫外-可視分光光度計で吸収スペクトルを測りながら、錯形成能力がとても弱い配位子と  $\text{Ce}^{3+}$  との錯形成を調べていた。12 時間にわたる測定を終えたとき、密閉セルの中に小さな泡が見えた。少し調べたところ、泡は配位子がなくても生成するとわかったので、酸性にした  $\text{CeCl}_3$  溶液を使ってこの実験を続けることにした。光を点灯せず溶液を分光光度計の試料室に置いたままだと、泡の生成は認められなかった。

そこでAさんは、溶液を石英製の小さなフラスコに入れ、そこに塩化物イオン選択性電極を浸した。一定時間ごとに少量の溶液を採取し、その吸収スペクトルを測れるようになっている。まず、濃度を変えた2種類の  $\text{NaCl}$  水溶液を使い、塩化物イオン選択性電極の電位を測ったところ、次のような結果が得られた。

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/L)	$E$ (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) 塩化物イオン濃度  $[\text{Cl}^-]$  と電極電位 ( $E$ ) の関係を表す式を書きなさい。

$[\text{Cl}^-] =$

次にAさんは波長 295 nm における  $\text{Ce}^{3+}$  のモル吸光係数 ( $\epsilon = 35.2 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) を求めた。また、念のため  $\text{Ce}^{4+}$  のモル吸光係数 ( $\epsilon = 3967 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) も測定した。

- b)  $\text{CeCl}_3$  を含む溶液 (セルの厚み: 1.000 cm) が 295 nm で示す吸光度 ( $A$ ) と  $\text{Ce}^{3+}$  濃度の関係を表す式を書きなさい。

$[\text{Ce}^{3+}] =$

Aさんは、 $\text{CeCl}_3$  の濃度が 0.0100 mol/L、 $\text{HCl}$  の濃度が 0.1050 mol/L の水溶液を作り、それに紫外光を当て、実験を始めた。 $\text{HCl}$  は 295 nm の紫外光を吸収しない。

- c) 紫外光を当て始めた瞬間の吸光度と電位の読みは、それぞれどのような値になるか。

$A_{295 \text{ nm}} =$

$E =$



名前:

Code: JPN-

気体発生 の 時間経過 を 詳しく 追う 実験 に 先立って、発生する 気体 を 注意深く 中性にした メチルオレンジ 溶液 (酸塩基・酸化還元指示薬) に 通じた。溶液の色は、目に見える 泡が 通過して いくときも、また 1 日後でも 全く 変化せず、薄くなる ことも なかった。

- d) 紫外光を 当てた 溶液中の 元素から 生じる 可能性は あるが、上記の 操作では 生成しなかつた 気体を 2 つ 考え、その 化学式を 書きなさい。

光を 当てながら 時間経過 を 詳しく 追った ところ、吸光度 と 電位の 値は 次の ように なった。吸光度 測定 の 誤差は  $\pm 0.002$ 、電位 測定 の 誤差は  $\pm 0.3$  mV である。

time (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E$ (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e)  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+$  の 濃度 が 変化 した 速度 の 平均値 を 書きなさい。

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

翌日、波長が 254 nm、強さが 0.0500 W の強い 紫外光源 を 用意し、今まで と 同じ  $\text{CeCl}_3$  の 酸性水溶液 を 厚み 5 cm の 石英容器 に 入れ、そこに この 紫外光 を 当てた。254 nm における  $\text{Ce}^{3+}$  の モル吸光係数 を 測ったら  $\epsilon = 2400 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  だった。

- f) この 条件では、当てた 紫外光 の 何% が 吸収 される か?

この 実験で 生成した 気体 を、まず 乾燥管 に 通じて 水蒸気 を 完全に 除いた 後、容積  $68 \text{ cm}^3$  の 密封容器 に 集めた。密封容器 には、精密な マノメーター (圧力計) と 点火装置 が つけて ある。密封容器 に 圧力  $102165 \text{ Pa}$  の 乾燥アルゴン を 入れて から、水銀灯 を 点灯 した。18.00 時間 後、圧力 は  $114075 \text{ Pa}$  に なった。実験装置 の 温度 は  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$  だった。

g) 密封容器に集まった気体は何モルか?

気体の物質量  $n_{\text{gas}}$ :

Aさんは紫外光を消し、密封容器内の気体に点火した。密封容器を実験前の温度まで冷やしたとき、最終圧力は 104740 Pa だった。

生成して密封容器に集まった気体（1種類または複数）の化学式を書き、紫外光を当てたときに進んだ変化の化学反応式を書きなさい。

気体:

反応式:

h) 気体の収集時間を 24 時間に延ばしてから点火したとすれば、添加後の最終圧力は何 Pa になるか?

圧力  $p =$

i)  $\text{Ce}^{3+}$  溶液中で進んだ光化学反応の量子収率を計算しなさい。

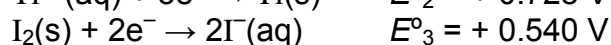
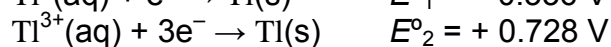
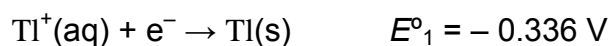
量子収率:

## 問題 9

6 % of the total

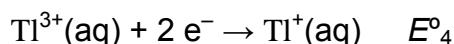
9a	9b	9c	9d	Task 9
12	21	15	9	57

タリウム (Tl) のイオンは、二つの酸化状態 ( $\text{Tl}^+$ 、 $\text{Tl}^{3+}$ ) をとる。ヨウ化物イオンは、水溶液中でヨウ素と結合し、三ヨウ化物イオン ( $\text{I}_3^-$ ) となる。それぞれの標準酸化還元電位は次のようになる。

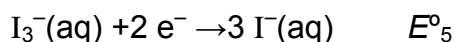


反応  $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$  の平衡定数の値は  $K_1 = 0.459$  である。温度は  $25^\circ\text{C}$  として次の問いに答えよ。

- a) 次の反応の標準酸化還元電位を計算しなさい。



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

- b) 陽イオンとして1つのタリウムイオン、陰イオンとして1つあるいは複数のヨウ化物イオン、三ヨウ化物イオンを考える。全体の電荷が中性となる塩の組成式をすべて書きなさい。

見かけの組成式が同じでも、異なる酸化数の陽イオンと陰イオンの組み合わせがある。それはどれとどれか？

名前:

Code: JPN-

標準酸化還元電位で考えると、b)で答えたヨウ化タリウムの異性体2つのうち、どちらの方が標準状態で安定か？ また、不安定な異性体の異性化を化学反応式で書き表しなさい。

より安定なもの:

異性化反応:

錯形成が起こると、平衡は移動する。反応  $\text{TI}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TII}_4^-$  の全錯形成定数の値は  $\beta_4 = 10^{35.7}$  である。

c) ヨウ化カリウムの安定な異性体 (上記) を含む溶液に過剰の KI を加えたとき、進む反応を書き表しなさい。また、この反応の平衡定数を計算しなさい。

反応:

$K_2$ :

安定な異性体 (上記) を含む溶液に強塩基を加えると、黒い化合物が沈殿する。沈殿を十分に乾燥させたとき、タリウムの含有率 (質量) は 89.5% だった。

d) この化合物の組成式を書きなさい。計算の道すじも付記すること。また、この化合物が生成する反応を化学反応式で書き表しなさい。

名前:

Code: JPN-

組成式:

化学反応式: