43rd International Chemistry Olympiad



Preparatory Problems

問題 12 呼気の分析

エタノールは血液に溶けて体中の組織にいきわたる。揮発性化合物なのでエタノールはとて も容易に蒸気となることができる。エタノールは肺の中で、血液中のエタノールは接触してい る気体中に放出され、したがって空気とともに吐き出される。

肺中のアルコール蒸気の濃度は血液中のアルコール濃度に直接関係するから, 血中アルコール濃度はアルコール検知器とよばれる装置で測ることができる。昔のあるタイプの検知器では, 被験者の息を装置に通して, 呼気が二クロム酸カリウムの溶液を通るようになっており, エタノールは二クロム酸カリウムよって酢酸に酸化される。

この酸化では橙色から緑色への色の変化が起こり、検出器で色の濃さの変化、つまり色の変化を記録する。この変化を使って、呼気中のアルコールのパーセンテージを計算する。ニクロム酸カリウムによる酸化を電気化学セルで行うときは、この反応で発生する電流もしくは起電力の変化を測定することができ、血中のアルコール濃度の評価に使うことができる。

- a) 酸性溶液中でのニクロム酸イオンによるエタノールの酸化の反応式を書け。
- b) $Cr_2O_7^{2-}$ から Cr^{3+} への還元の標準電位が 1.330 V で, 酢酸からエタノールへの還元の電位が 0.058 V として, 反応全体の標準起電力 E° を計算し, 全体の反応が 25°C, 1.0 barで自発的に進むことを示せ。
- c) エタノールの酸化を用いるあるアルコール検知器は溶液の容積が10.0 mLである。被験者が装置に息を入れると,60 s 間 0.10 A の電流が記録された。呼気中のアルコールの質量を計算せよ。
- d) 呼気中のアルコール量から血液中のアルコール量を計算するときには、「2100:1」分配 比を考慮する必要がある。この比率は 2100 mL の呼気が 1 mL の血液中と同量のアル コールを含むということを言っている。あるいは血液 1 mL は呼気中 1 mL 中の 2100 倍 のエタノールを含むということである。(c)で述べた呼気の体積が 60.0 mL だとして、血液 1 mL あたりのアルコール量を計算せよ。
- e) 塩基性溶液中で Cr³⁺は Cr(OH)₃ として沈殿する。水酸化クロム(III)の溶解度積は 25°C で 6.3×10⁻³¹である。Cr(OH)₃ から Cr への還元の標準電位を計算せよ。Cr³⁺から Cr への標準電位は-0.74 V である。