

**Face your challenge,
Be smart**

実験問題

**2013年7月18日
モスクワ（ロシア）**

一般的な注意

- **安全に関する規則**：準備問題に示されている安全指針に従うこと。実験室での飲食は禁止されている。
- **安全に関する規則の遵守**：安全に関する規則を守らない時は、一回目は警告だけを受ける。しかし、再び規則を破るようなことがあれば、採点対象外となる。
- **問題と解答冊子**：表紙と元素の周期表を含め 29 ページからなり、課題は 3 問ある。課題 1 から始めること。
- **制限時間**：5 時間である。開始前に 15 分間この冊子を読む時間が与えられている。終了 30 分前には合図がある。
- **生徒番号**：あなたの生徒番号を全てのページに記入すること。
- **解答**：解答は冊子の解答枠にのみ記入すること。それ以外の部分に書かれた解答はいっさい採点の対象とならない。解答に至る計算過程は全て記載しなければならない。
- **ペン、鉛筆、および、与えられた計算機だけを使うこと。**
- **ビュレット**：できる限り正確に読むこと。
- **薬品の追加**：必要ならば、実験アシスタントに要求すること。下記の例外を除いて、どのような薬品を追加で要求しても減点はされない。
- **アルデヒド、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン、滴定試薬の塩酸あるいは EDTA（それぞれ 50 mL）、および、高分子溶液の追加**：実験問題の 40 点からそれぞれ 1 点ずつ減点される。
- **粘度計の取り扱いに注意！割れても代わりは無い！**
- **質問がある時**：安全、器具、試薬、トイレ休憩に関する質問は**実験アシスタントに聞くこと**。
- **薬品の廃棄**：廃棄する薬品は全て「Waste」とラベルされた 800 mL ビーカーに入れること。
- **英語公式版**：確認のためにだけ試験の英語公式版を見ることが出来る。実験アシスタントに申し出ること。
- **終了の合図があったら**：この問題冊子と全てのグラフ用紙を封筒（封はしないこと）に入れ、机の上に置いておくこと。
- **終了の合図があったら直ちに作業をやめなければならない。5 分経っても終了しない場合、実験問題は 0 点となる。**
- **実験問題では、ガラス器具やプラスチック用具の一部は何回も使用することになるであろう。注意深く洗浄してから再利用すること。**

試薬リスト

試薬	量	容器	ラベル	安全性表示
課題 1				
2,4-ジニトロフェニルヒドラジン	2本のサンプル瓶に各 200 mg	小スクリュー管	2,4-dinitrophenylhydrazine	H228, H302
濃硫酸	2本のチューブに各 1 mL	ネジロのついたプラスチック容器	H ₂ SO ₄ concentrated	H314
アルデヒド (1 mmol) のエタノール溶液	2本のガラス瓶に各 4 mL	ガラス栓のついた 30 mL ガラス瓶	Aldehyde 1 および Aldehyde 2	H319, H302
エタノール	30 mL	ガラス栓のついたガラス瓶	Ethanol	H225
水酸化ナトリウム水溶液 (課題 1 と 2 で使う)	27 mL	ガラス栓のついた 60 mL ガラス瓶	NaOH 2M	H314
アセトン	30 mL	ネジロ褐色瓶	Acetone	H225, H319, H336
課題 2				
EDTA, 0.0443M* 標準溶液	70 mL	ガラス栓のついた 125 mL ガラス瓶	EDTA 0.05M	H319
塩酸, 0.0535M* 標準溶液	70 mL	ガラス栓のついた 125 mL ガラス瓶	HCl	H314, H335
メチルオレンジ 0.1%水溶液	25 mL	滴下瓶	METHYL ORANGE	H301
ムレキシド指示薬：塩化ナトリウム混合粉末 (質量比 1:250)	10 mL ガラス瓶入り	小スクリュー管	Murexide	
水試料	500 mL	0.5 L プラスチック管	Water sample	
課題 3				
ポリビニルアルコール	5本のサンプル管に各 40 mL	ネジロ褐色瓶	P1, P2, P3, P4 および X	
全ての問題で使用されるもの				
蒸留水	500 mL	プラスチック洗瓶	H ₂ O	
全ての生徒によって共通で使用されるもの：共用机の上にある				
炭酸水素ナトリウム	800 mL	800 mL ビーカー	NaHCO ₃	

*ラベルに記載されている濃度は大まかな数値である。正確な値はこの表に与えられている。
ただし、M = mol/L である。

実験用品と器具

物品	数
各実験台	
番号「1」と生徒番号のラベルが貼られた、5 mL プラスチックネジロ管	1
番号「2」と生徒番号のラベルが貼られた、5 mL プラスチックネジロ管	1
スタンド	1
50 mL ビーカー	2
25 mL ビーカー	2
25 または 50 mL のビーカー	1
マグネチックスターラー	1
攪拌子	2
ガラスフィルター	2
アダプター	1
50 mL 丸底フラスコ	1
水流アスピレーター (ゴム管付き)	1
2 mL ピペット	2
5 mL ピペット	2
安全ピペッター	1
スパチュラ	2
500 mL 洗瓶	1
800 mL ビーカー (廃液入れ)	1
10 mL メスシリンダー	1
ろ紙 (丸型)	2
はさみ	1
ろ紙 (角形)	2
ガラス棒	1
pH 試験紙 (ジッパー付きの袋の中)	3
粘度計	1
ストップウォッチ	1
30 mL ゴム球	1
定規	1
油性ペン	1
25 mL ビュレット	1
25 mL ピペット	1
プラスチックロート	1
三角フラスコ	2
全溶解塩量決定のための試験紙 (ジッパー付きの袋の中)	1
ティッシュペーパー (各実験台の角に置かれている、3人の生徒で共用する)	1箱
プラスチックのカゴ	1
グラフ用紙	4枚
pH と色の対照表 (pH 試験紙用 : ジッパー付きの袋の中)	1
共用机の上	
ろ紙 (丸型)	
ろ紙 (角形)	
保護手袋	
天秤	
「H ₂ O dist.」とラベルの貼られた蒸留水のタンク	

水に浸かった温度計	
100 mL メスシリンダー	
pH メーター	

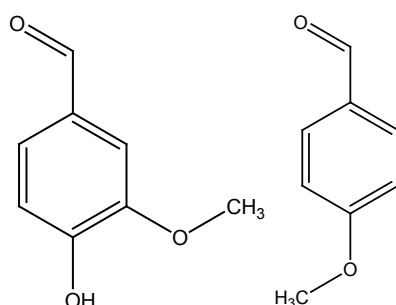
*配布された以上、ろ紙が必要であれば、共用机から持っていくこと

Problem 1	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	Total
		Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

課題 1. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの合成 (13 点)

ヒドラゾンはいミンの一種である。ヒドラゾンは炭素-窒素二重結合とそれに隣接した窒素-窒素単結合を持つ。ヒドラゾンは NH_2 部位を持つヒドラジンをアルデヒドやケトンと適切な条件下で反応させることによって生成する。一般に、カルボニル化合物から誘導されたヒドラゾンは、安定で結晶性で強く着色した固体であるため、アルデヒドやケトンの同定に使われる。

この問題では、下記の二種類の置換ベンズアルデヒドについて、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとの反応生成物の特性を検討することで、アルデヒドを同定する。



手順

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの調製

注意！ 二つの合成反応を同時に行なってはいけない。同時に行おうとすると、ビーカーがマグネチックスターラーから転がり落ち、反応混合物の全てを失うことになるであろう。

一つの 50 mL ビーカーに攪拌子を入れる。スタンドのリングを使ってビーカーをマグネチックスターラーの上で動かないようにする。サンプル瓶に入った 200 mg の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをビーカーに移し、注意深く攪拌を開始する。**必ず実験アシスタントに見てもらいながら**、濃硫酸の 1 本 (1 mL) を注意深く固体の上にかける。ピペットを使って 1.6 mL の水と 4 mL のエタノールを反応混合物に加える。ここに、アルデヒド溶液の入った瓶 (「Aldehyde 1」あるいは「Aldehyde 2」：それぞれ 1.00 mmol のアルデヒドを含む) の中身を、ピペットを使って滴下する。すぐに明るい色をした沈殿が生成し始める。10 分間攪拌してから水を 10 mL 加え、さらに 3 分間攪拌する。

Problem 1	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	Total
		Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

分離と生成物の精製

ガラスフィルターの直径よりも約 1 cm 大きい円形になるように注意深くろ紙をはさみで切る。円形のろ紙を水で濡らし、ガラスフィルターのろ過面の上に注意深く置く。ろ紙を均等にしっかりとろ過面に密着させなければならない。きれいな円形にろ紙を切ることができなかつた時は、共用机から新しいろ紙を取ってきて、やり直す。ろ過装置を組み立てる。スパチュラを使って攪拌子をビーカーから取りだし、生成物をろ紙の上に移す。水流アスピレーターに水を流し（問題が生じた時には直ちに実験アシスタントに助力を求めること）、沈殿をろ取する。少量の水を使ってビーカーに残った生成物を全てもろ紙の上に移す。ガラスフィルターの足から落ちる水滴の pH を測って中性になるまでろ紙上の固体を水で洗う（「Waste（廃液）」のラベルのビーカーに丸底フラスコの中身を捨てる）。最後に、固体をエタノールで二回洗う。一回につき 3 mL 以上のエタノールを使わないように（注意：ヒドラゾンエタノールにわずかに溶解する）。水流アスピレーターで引いたままにして、ガラス棒で生成物をほぐしたり押しついたりしながらろ紙の上で乾燥する。約 20-30 分後、ろ紙で箱を作り、乾燥した粉末を注意深く移し、最終的な風乾をする。生成物が入ったろ紙の箱は安全な場所に置いておくように（例えば棚など）。**使い終わったら水流アスピレーターの水を止めておくこと**。生成物が乾燥したようなら、すぐに重さを測定することを推奨する。試験終了直前で重さを測定しようとする、天秤の前で長く待たされる可能性がある。アルデヒドの番号とあなたの生徒番号のついたプラスチックのネジロ管を使って生成物を集めること。下記の解答欄を測定結果で埋めよ。注意：あなたの合成した生成物については、実験担当者が実験終了後に重さなどをチェックする。

上記の手順をもう一方のアルデヒドで繰り返せ。

プラスチックの管 1	プラスチックの管 2
空の管の質量 _____ mg	空の管の質量 _____ mg
生成物入りの管の質量 _____ mg	生成物入りの管の質量 _____ mg
生成物の質量 _____ mg	生成物の質量 _____ mg

Lab assistant's signature _____

Problem 1	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	Total
		Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

1.1. 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと両生成物の構造を書け。

1.2. これらのヒドラゾンにはどのような立体異性が可能であるか？ 適切な選択肢を一つチェックせよ。

R/S E/Z スレオ/エリスロ マンノ/グルコ D/L

2.1. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの生成において硫酸の役割は何か？ 適切な選択肢を一つチェックせよ。

化学量論的に反応する試薬 触媒 還元剤 酸化剤

2.2. 合成を中性条件下で行うと反応速度はどのようになるか？ 適切な選択肢を一つチェックせよ。

とても速くなる わずかに速くなる
 変わらない 極めてゆっくりになる

2.3. 合成を塩基性条件下で行うと反応速度はどのようになるか？ 適切な選択肢を一つチェックせよ。

とても速くなる わずかに速くなる
 変わらない 反応は起こらなくなる

Problem 1	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	Total
		Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

生成物の同定

それぞれの生成物を少量（米粒ほど）、25 mL の別々のビーカーに入れる。10 mL のアセトンそれぞれのビーカーに加える。それぞれのビーカーで色が同じような黄色となっているときに最もうまく生成物が区別できる。5 mL の NaHCO_3 水溶液をそれぞれのビーカーに加える。ガラス棒の同じ端を使わないように、それぞれの混合物を撹拌する。

3.1. 観察した溶液の色の変化としてあてはまるものを下の解答欄から選べ。

- どちらのビーカーでも色の変化は見られなかった
- どちらのビーカーでも著しい色の変化があった
- 一方のビーカーでのみ著しい色の変化があった

問題 3.1 で得られた混合物にそれぞれ 2 mL の NaOH 水溶液を加えよ。反応混合物をガラス棒で混ぜよ。

3.2. 観察した溶液の色の変化としてあてはまるものを下の解答欄から選べ。

- どちらのビーカーでも色の変化は見られなかった
- どちらのビーカーでも著しい色の変化があった
- 一方のビーカーでのみ著しい色の変化があった

4.1. NaHCO_3 との反応で見られる色の変化は、あなたの得た生成物のどのような構造上の特徴に由来するものか？ 適切な選択肢を一つチェックせよ。

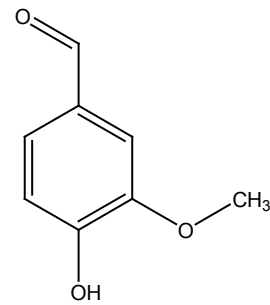
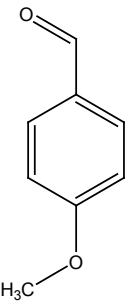
- ベンゼン環の 4 位に MeO 基があること
- ベンゼン環の 3 位に MeO 基があること
- ベンゼン環の 4 位に OH 基があること
- MeO 基と OH 基の両方を持つこと

4.2. 次の選択肢のうちどれが 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンと NaOH 水溶液の反応で見られた色の変化の原因となっているか？ 適切な選択肢を一つチェックせよ。

- アルカリ加水分解 脱水 水和
- 脱プロトン 脱水素

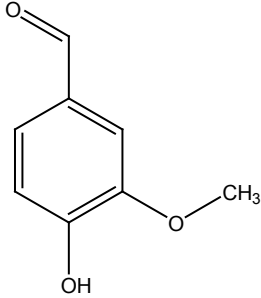
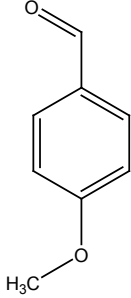
Problem 1	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	Total
		Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

4.3. それぞれの試験溶液の中に存在する主たる有機化学種の構造を、下の解答欄に書け。

<p>最初のアルデヒド:</p> 	<p>最初のアルデヒド:</p> 
NaHCO ₃ 水溶液	NaHCO ₃ 水溶液
NaOH 水溶液	NaOH 水溶液

Problem 1	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	Total
		Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

5. アルデヒドのサンプル番号 **1** および **2** をそれぞれ対応する構造の下に書け。それぞれのヒドラゾンの収率を計算せよ。

	
アルデヒド番号: _____	アルデヒド番号: _____
収率計算過程:	収率計算過程:
収率: アルデヒド 1 _____ % アルデヒド 2 _____ %	

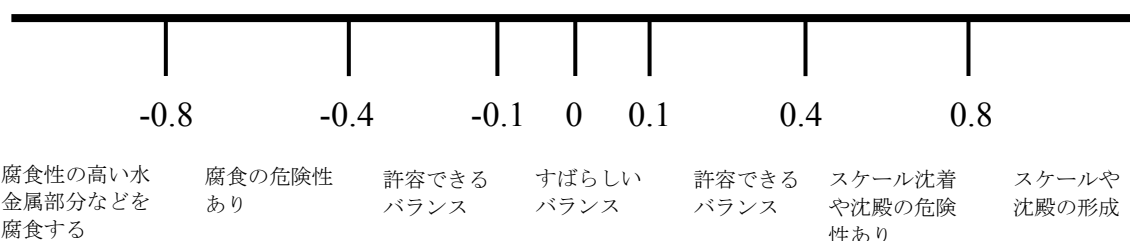
Replacement or extra chemicals	Lab assistant signature	Penalty
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

課題 2. プールの水の Langelier 飽和指数の決定 (12 点)

Langelier 飽和指数 (LI) は、プールの水の腐食性と炭酸カルシウムを溶解または沈着させる能力の指標である。もし LI がほぼ 0 なら、その水は「バランスがとれている (ちょうどよい)」状態にある。もし LI が正の値なら、その水は炭酸カルシウムを沈殿させ、スケール (容器の内側の沈着物) を形成する傾向にある。もし LI が負の値なら、その水は腐食性で、炭酸カルシウムを溶かす。LI は表 1 で求めた係数を組み合わせた次の式で計算される：

$$LI = pH + FT + FD + FA - FTDS$$



pH : pHの値

FT : 温度についての係数 (Temperature factor)

FD : カルシウム硬度 (CH) についての係数 (Calcium hardness factor)

FA : 総アルカリ度 (TA) についての係数 (Total alkalinity factor)

FTDS : 全溶解塩量 (TDS) ^注 についての係数 (Total dissolved solid factor)

(注 : 水を蒸発させると残留するもの)

この課題では、与えられた水試料の LI値 を決める。水のカルシウム硬度 (CH) は、 CaCO_3 の濃度 (mg/Lで表したもの) に換算して表す。総アルカリ度 (TA) は、炭酸塩と炭酸水素塩の全量を中和するのに必要な酸の量であり、 CaCO_3 の濃度 (mg/L) に換算して表す。全溶解塩量 (TDS) はNaCl濃度 (mg/L) に換算したものである。

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

表1 数値とそれに対応する係数

温度, °C	FT	カルシウム硬 度 (CH), mg/L CaCO ₃	FD	総アルカリ 度 (TA), mg/L CaCO ₃	FA	溶解固体総 量(TDS), mg/L NaCl	FTDS
0	0.0	5	0.3	5	0.7	0	12.0
3	0.1	25	1.0	25	1.4	-	-
8	0.2	50	1.3	50	1.7	1000	12.1
12	0.3	75	1.5	75	1.9	-	-
16	0.4	100	1.6	100	2.0	2000	12.2
19	0.5	150	1.8	125	2.1	-	-
24	0.6	200	1.9	150	2.2	3000	12.25
29	0.7	250	2.0	200	2.3	-	-
34	0.8	300	2.1	300	2.5	4000	12.3
41	0.9	400	2.2	400	2.6	-	-
53	1.0	600	2.35	800	2.9	5000	12.35
-	-	800	2.5	1000	3.0	-	-
-	-	1000	2.6	-	-	6000	12.4

手順

カルシウム硬度は、EDTA (Na₂H₂Y) によるキレート滴定で決定する。この滴定は、マグネシウムを”マスク”する^(注)ため強アルカリ性の溶液で行う。多量のMg²⁺は、Mg(OH)₂ とカルシウムが共沈殿するために滴定を妨害するし、指示薬もMg(OH)₂ に吸着されてその色の変化の観察がうまくいなくなるからである。CaCO₃ が沈殿するのを避けるために、滴定はアルカリを加えたらすぐに行わなければならない。

(注：共存すると分析を妨害する物質を、別の適当な相手と反応させて、分析に用いる反応を起こさせないようにすること)

1.1. Na₂H₂Y で滴定するときの化学反応式を書け (イオンを含んでもよい)。

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

カルシウム量 (CH) の決定手順

- EDTAの標準溶液（正確な濃度は 0.0443 M）をビュレットに入れる。
- 水試料 20 mLをピペットで測りとり、三角フラスコに入れる。
- 2 M NaOH水溶液 3 mLを 10 mLメスシリンダーで測りとり加える。
- ムレキシド (murexide) 指示薬をスパチュラで加える。溶液に淡赤色が認められる程度にする。
- その混合溶液を、数分以内にEDTAで滴定する。指示薬が淡赤色から紫色に変わるのを終点とする。

1.2. 表 2 を完成させよ。

表 2

カルシウムの滴定	何回目目の滴定か？			
ビュレットの最初の読み, mL				
ビュレットの最後の読み, mL				
使った溶液の体積, mL				

求めた体積, mL _____

2. 水試料のカルシウム硬度 (CH) を計算し、mg/L CaCO₃ を単位として示せ。結果は表 4 に記入せよ（問題 7 を見よ）。

計算過程：

pHの測定 pHメーターは共用机にある（わからなければ実験アシスタントに聞く）。

- 水試料約 70~90 mL をきれいな三角フラスコに入れる。
- pHメーターの保護キャップをはずす（保護キャップには溶液が入っているので立てておくこと）。
- 電極を洗瓶の蒸留水で洗う。
- ON/OFF スイッチをスライドさせてpHメーターの電源を入れる。

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

- e) pHメーターを測定する溶液に入れ、三角フラスコを水平に円を描くようにまわして混ぜる。
- f) 三角フラスコをテーブル上に置いて、読みが安定するまで待つ（1分以内）。
- g) pH値を読み取り、記録する。
- h) pHメーターのスイッチを切り、電極を蒸留水で洗い、保護キャップをかぶせる（次の人が待っているときは、pHメーターを引き継ぐ）。

3.1. pHの値を表4に記入せよ（問題7を見よ）。

3.2. 与えられた水試料の中には、炭酸のどの化学種が最も多く存在するか。計算過程を示して、適切な選択肢を一つチェックせよ。

注：炭酸の酸解離定数は $K_1 = 4.5 \times 10^{-7}$ 、 $K_2 = 4.8 \times 10^{-11}$ である。ただし、平衡定数に用いる濃度は1 mol/Lで規格化されている。

計算過程：

炭酸イオン 炭酸水素イオン 炭酸

3.3. 水試料を塩酸で滴定するとき最も優先的に進む化学反応式を書け（イオンを含んでもよい）。

総アルカリ度 (TA) の決定 水試料の総アルカリ度は、溶けている化学種が H_2CO_3 になるまで滴定することで求める。酸塩基滴定の指示薬にはメチルオレンジ (methyl orange) を使う。メチルオレンジはpH 約 4.5で黄からオレンジに色が変わり始める。

- a) ビュレットを蒸留水で洗い、塩酸標準溶液（正確な濃度は0.0535 M）を入れる。
- b) 水試料 50.0 mLをピペットで測りとり、三角フラスコに入れる。メチルオレンジ溶液を3滴加える。
- c) もし試料が酸を加える前にオレンジ色なら、総アルカリ度は0である。もし試料が黄色なら、それを塩酸標準溶液で、オレンジ色への変化が観察できるまで滴定する。使った塩酸標準溶液の体積を記録せよ。

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

4.1. 表3を完成させよ。

表3

総アルカリ度の決定	何回目の滴定か？			
ビュレットの最初の読み, mL				
ビュレットの最後の読み, mL				
使った溶液の体積, mL				

求めた体積, mL _____

4.2. 水試料の総アルカリ度 (TA) を計算し、mg/L CaCO₃ を単位として示せ。結果は表4に記入せよ (問題7を見よ)。

計算過程：

5. 温度測定 共用机の上の温度計を使って読み取り、表4に記入せよ。

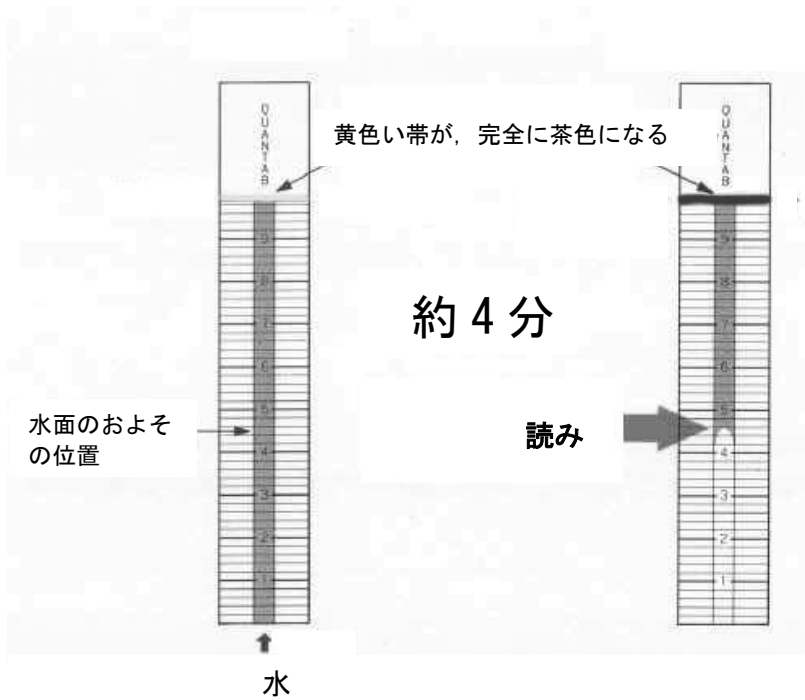
6. 全溶解塩量 (TDS) の決定 試験紙を用いて水試料のTDSを決定する。

- a) 水試料の深さが約 3 cmになるようにビーカーに入れ、そこに試験紙を浸す。試験紙の一番上の黄色の帯の部分に水がつかないように注意せよ。
- b) 黄色の帯が完全に茶色になるまで 3~4 分待つ。次の図にあるように小数点以下 1 桁まで読み取る。
- c) 次の枠に読み取った値を書け。

--

- d) 読み取った値から、図の右にある換算表を用いて、与えられた水試料のTDS濃度を求めよ。単位はmg/L NaCl である。
- e) NaCl濃度を表4に記入せよ (問題7を見よ)。

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79



読み	NaCl 濃度, mg/L
1.4	360
1.6	370
1.8	420
2.0	430
2.2	470
2.4	530
2.6	590
2.8	660
3.0	730
3.2	800
3.4	880
3.6	960
3.8	1050
4.0	1140
4.2	1240
4.4	1340
4.6	1450
4.8	1570
5.0	1700

7. 表4のすべての空欄を埋めよ。LI を小数点以下2桁の精度で計算し、計算過程を次の枠内に、数値は表4に記入せよ。

計算過程：

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

表4. 水試料のLIの算出

水試料の番号 _____					
CH, mg/L CaCO ₃	TA, mg/L CaCO ₃	<i>t</i> , °C	pH	TDS, mg/L NaCl	LI
FD	FA	FT		FTDS	

理論問題 水のバランスの調整

もしLIが明らかに0からずれていたら、0に調整する必要がある。

あるプールの水試料について、これまであなたが行ったような分析が行われたとする。分析の結果は次の通りである。

CH = 550 mg/L, FD = 2.31, TA = 180 mg/L, FA = 2.26,
t = 24°C, FT = 0.6, TDS = 1000 mg/L, FTDS = 12.1,
pH = 7.9, LI = 0.97

プールの管理人が、この水試料を200 mLずつに分け、それぞれに次のいくつかの試薬のうちから1つずつ選んで、濃度 0.0100 M の水溶液にして10 mL加えたとする。

試薬： NaHCO₃、NaOH、NaHSO₄、CaCl₂、EDTA (Na₂H₂Y · 2H₂O)、HCl

8. NaHSO₄を加えたとき、CaSO₄ が沈殿するかどうか判断せよ。

注：CaSO₄の溶解度積は 5×10^{-5} である。

上記のどの試薬を加えたときでも、CaCO₃の沈殿はできなかったものとする。

計算過程：

答え（一つ選んでチェックせよ） 沈殿する 沈殿しない

Problem 2	Student code _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
		Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

9. このプールの水試料にそれぞれの試薬を加えたとき、係数値はどのようになるかを下の表の空欄すべてに記入せよ。もし係数値が増加するなら+、減少するなら-、変わらないなら0と示せ。

表5

試薬	pH	FA	FD	FTDS	LI
NaHCO ₃					
NaOH					
NaHSO ₄					
CaCl ₂					
Na ₂ H ₂ Y					
HCl					

Replacement or extra chemicals	Lab assistant signature	Penalty
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

課題3. 粘度測定による分子量の決定 (15点)

粘度は液体が流れるときに感じる抵抗の尺度である。粘度は毛細管を液体が流れるときの速度によって決定することができる。高分子溶液の粘度は、濃度が高いほど上がる。濃度が一定であれば、溶媒と高分子の間の相互作用が強くなるほど高分子鎖の広がりが大きくなり、粘度が高くなる。

希薄な高分子溶液について、密度が溶媒密度に等しいと仮定すると、濃度 c (g/mL) の高分子溶液の還元粘度 η_{red} は以下のように定義される：

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c} \quad [\text{mL/g}]$$

ここで、 t と t_0 はそれぞれ溶液と溶媒の流下時間を表す。

希薄な高分子溶液の還元粘度は、以下のように濃度に依存する：

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc$$

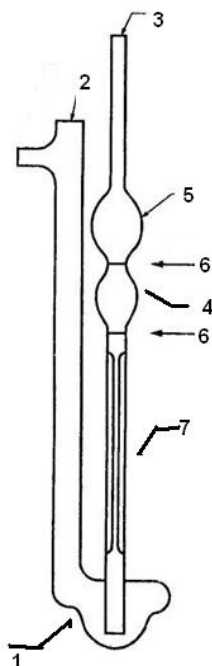
ここで、 k は定数 (単位： mL^2/g^2) を、 $[\eta]$ は極限粘度 (単位： mL/g) を表す。極限粘度 $[\eta]$ は、還元粘度をポリマー濃度ゼロに外挿することによって決定される。一般に、極限粘度は Mark-Houwink-Sakurada の式によって高分子の分子量 M と以下のように結びつけられる：

$$[\eta] = KM^\alpha$$

ここで、 K と α はそれぞれある溶媒-高分子の組み合わせと温度によって決まる定数である。そのため、Mark-Houwink-Sakurada の式を用いて、実験的に決定した $[\eta]$ と、文献から得られる K と α から M を決定することができる。

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

粘度計の使い方



- | |
|---|
| 1 - 液体溜め
2, 3 - 導入管
4 - 測定管
5 - 液体溜め
6 - 指示線
7 - 毛細管 |
|---|

- (3)の管が垂直になるように、粘度計をスタンドに設置する。クランプで、できるだけ低いところに固定するように調整すること。
- 測定する液体 10 mL を、(2)の管からピペットを用いて液体溜め(1)に入れる。
- 安全ピペッターかゴム球を(3)の管の上部に設置し、測定管(4)の中に液体を吸い上げ、液体溜め(5)まで導く。液体を吸い上げる際に、毛細管(7)や測定管(4, 5)に気泡が入らないように注意せよ。気泡が入ると有意な実験誤差が生じる。液体のメニスカスは、(6)の上側の指示線のさらに約 10 mm 上になるようにする。
- ストップウォッチをリセットし、(3)の管の上部から安全ピペッター（またはゴム球）を取り外す。液体は液体溜め(1)の中へ流下しはじめる。
- 流下時間を測定する：液体のメニスカスが(6)の上側の指示線を通過する瞬間にストップウォッチを動かし始め、(6)の下側の指示線を通過する瞬間にストップウォッチを止める。

注意：粘度計は細心の注意を払って取り扱うこと！

粘度計を破損した場合、代わりはない！

万が一粘度計を破損した場合は、まず実験アシスタントに申告せよ。

**その後、粘度計の代わりに 25 mL のピペットとビーカーを用いて
実験を行うことになる。**

新しい高分子溶液を測定する前に、粘度計を三度水道水で洗浄し、その後一度蒸留水で洗浄すること。つまり、はじめに水道水で洗浄し、水道水を蒸留水で洗い流す。粘

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

度計をさらに高分子溶液で共洗いする必要はない。これによって生じる誤差は無視できる範囲である。

解答欄の全ての枠を埋める必要はない。自分の判断で、正確な平均値を出すために必要な回数の測定を行うこと。

手順

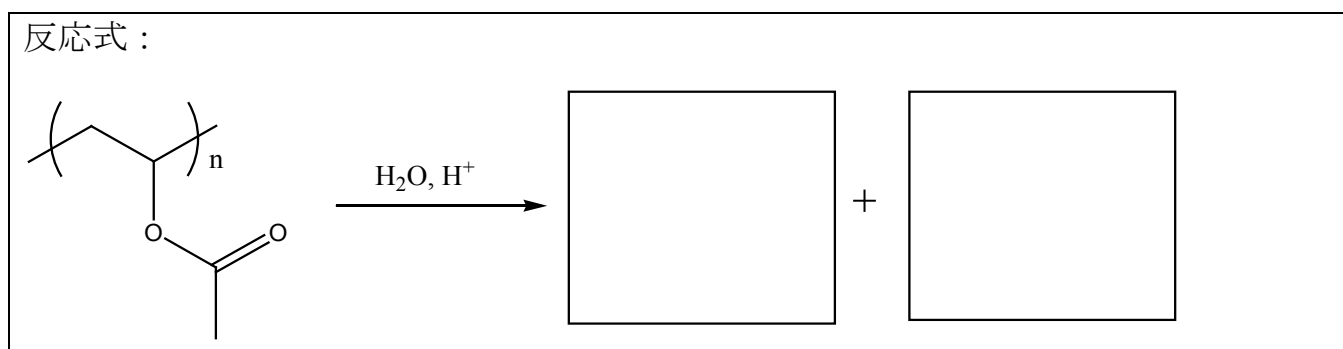
一連の高分子水溶液 (0.01 g/mL, 原液) が用意されている。P1~P4 の中で、三つはポリビニルアルコール (poly(vinyl alcohol)) 水溶液である。残りの一つは部分的に加水分解を受けたポリ酢酸ビニル (poly(vinyl acetate)) 水溶液であり、モノマーユニットの約 10 % は加水分解を受けていない。P1~P4 中のどれが部分的に加水分解を受けたポリ酢酸ビニル水溶液であるかは示されていない。P1~P4 中の高分子の分子量は以下の表に与えられている。

およその分子量	試料コード
26650	P2
50850	P1
65300	P4
91900	P3

試料 X は、分子量未知のポリビニルアルコール水溶液である。

この実験課題では、P1~P4 中のどれが部分的に加水分解を受けたポリ酢酸ビニル水溶液であるかを判別し、さらに試料 X の分子量を決定する。

1. ポリ酢酸ビニルの加水分解によってポリビニルアルコールが生成する際の反応式を書け。



2. 完全に加水分解されたポリ酢酸ビニルと部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニルについて、水とより強い相互作用をする高分子を選べ (一つ選んでチェックせよ)。また、これら二つの高分子溶液の粘度を比較せよ。溶液の濃度と高分子の分子量は同じであると仮定せよ。

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

ポリビニルアルコール

部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル

粘度の比較：

η ポリビニルアルコール _____ η ポリ酢酸ビニル
($<$, $>$, \approx のどれかを入れよ)

3. 純粋な溶媒（蒸留水）の流下時間を測定せよ。以下の解答欄の全ての枠を埋める必要はない。

求めた値: _____ s				

4. 原液 P1～P4 と試料 X の流下時間を測定せよ。そこから、還元粘度を計算せよ。解答欄の全ての枠を埋める必要はない。自分の判断で、正確な平均値を出すために必要な回数の測定を行うこと。

試料→	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
流下時間, s					
求めた 流下時間	_____ s	_____ s	_____ s	_____ s	_____ s

計算過程：

試料→	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
原液の 還元粘度, mL/g					

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

5. P1, P2, P3, P4 の中で、どれが部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル水溶液か、該当するものを○で囲め。

ヒント：P1～P4 に対して与えられた分子量を考慮に入れること。

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

ここで選んだ高分子は、以降の実験では用いないこと。

6. Mark-Houwink-Sakurada の式の定数を決定し未知試料 X の分子量を計算するために、分子量の異なるポリビニルアルコール溶液を二つ選び、○で囲め。極限粘度を決定する際に生じる絶対的な誤差は、試料の分子量に依らないと仮定せよ。

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

7. 適切なガラス器具を用いて、三つのポリビニルアルコールの試料（分子量未知の試料 X と、問題 6 で選択した二つのポリビニルアルコール溶液）の希釈溶液をいくつか調製し、流下時間を測定せよ。そして、対応する還元粘度を計算せよ。希釈溶液の濃度を計算する際、高分子溶液の密度は水の密度に等しいと仮定せよ。そして、測定したそれぞれの分子量のポリビニルアルコールについて、極限粘度を決定せよ。答案の提出時に、プロットに使用したグラフ用紙も提出すること。

注意：同一のグラフ用紙に異なる試料のデータをプロットする場合は、それぞれの系列について必ずはっきりと区別できるような記号を用いてプロットすること。解答欄の全ての枠を埋める必要はない。

試料: _____					
濃度, g/mL					
原液, mL					
水, mL					
流下時間, s					
求めた 流下時間, s					
還元粘度, mL/g					
極限粘度 $[\eta]$, mL/g					

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

試料: ____												
濃度, g/mL												
原液, mL												
水, mL												
流下時間, s												
求めた 流下時間, s												
還元粘度, mL/g												
極限粘度 $[\eta]$, mL/g												

試料: ____												
濃度, g/mL												
原液, mL												
水, mL												
流下時間, s												
求めた 流下時間, s												
還元粘度, mL/g												
極限粘度 $[\eta]$, mL/g												

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

実験結果のまとめ（測定した分の値のみを記すこと）

試料→	P__	P__	X
濃度 (c), g/mL	0.01	0.01	0.01
還元粘度 (η_{red}), mL/g			
c (一つめの希釈試料), g/mL			
η_{red} , mL/g			
c (二つめの希釈試料), g/mL			
η_{red} , mL/g			
c (三つめの希釈試料), g/mL			
η_{red} , mL/g			
c (四つめの希釈試料), g/mL			
η_{red} , mL/g			
c (五つめの希釈試料), g/mL			
η_{red} , mL/g			

8. K と α を決定するために用いる式の形を記せ。

ポリビニルアルコール水溶液の K と α の値を決定せよ。

$K =$ _____ mL/g	$\alpha =$ _____
------------------	------------------

Problem 3	Name _____	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Student code _____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	62

9. 得られた K と α の値と溶液 X の極限粘度を用いて、高分子 X の分子量を計算せよ。もし K と α の値を決定できなかった場合は、 $K = 0.1 \text{ mL/g}$ 、 $\alpha = 0.5$ として計算を進めること。

計算過程：

$M(X) =$ _____

Replacement or extra chemicals	Lab assistant signature	Penalty
<u>Broken viscometer</u> _____ _____	_____ _____ _____	<u>0</u> _____ _____

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen [1.007; 1.009]																	18 He helium 4.003
3 Li lithium [6.938; 6.997]	4 Be beryllium 9.012											13 B boron [10.80; 10.83]	14 C carbon [12.00; 12.02]	15 N nitrogen [14.00; 14.01]	16 O oxygen [15.99; 16.00]	17 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31											13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08; 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05; 32.08]	17 Cl chlorine [35.44; 35.46]	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3; 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium		114 Fl flerovium		116 Lv livermorium		
			57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0
			89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

Key:
atomic number
Symbol
name
standard atomic weight

Notes

- IUPAC 2009 Standard atomic weights abridged to four significant digits (Table 4 published in *Pure Appl. Chem.* 83, 359-396 (2011); doi:10.1351/PAC-REP-10-09-14). The uncertainty in the last digit of the standard atomic weight value is listed in parentheses following the value. In the absence of parentheses, the uncertainty is one in that last digit. An interval in square brackets provides the lower and upper bounds of the standard atomic weight for that element. No values are listed for elements which lack isotopes with a characteristic isotopic abundance in natural terrestrial samples. See PAC for more details.

- "Aluminium" and "caesium" are commonly used alternative spellings for "aluminum" and "cesium."

- Claims for the discovery of all the remaining elements in the last row of the Table, namely elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118, and for which no assignments have yet been made, are being considered by a IUPAC and IUPAP Joint Working Party.

For updates to this table, see iupac.org/reports/periodic_table/. This version is dated 1 June 2012.

Copyright © 2012 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY