



第 48 回国際化学 オリンピック

理論問題

解答用紙

2016 年 7 月 28 日

ジョージア, トビリシ

問題 1

全体の 5%

1.1.	1.2.	1.3.	1.4.	1.5.	1.6.	1.7.	合計
3	1	2	2	2	4	3	17

(注意) 化学反応式は反応前後で原子数と電荷が保存されたものとして書くこと。

- 1.1. 三フッ化窒素は、陰極、陽極のどちらで生じるか。次の中のいずれかにチェックせよ。

陰極 陽極

NF_3 が生成する電極側で起きる反応を半反応式で書け。

- 1.2. NF_3 , NHF_2 , および NH_2F の中で、凝縮温度が最も低いと予想されるのはどの化合物か。次の中のいずれかにチェックせよ。

NF_3 NHF_2 NH_2F

- 1.3. これら 3 つの分子の N-F 結合の結合長(136, 140, 142 pm のいずれか)を解答欄に書け。

分子	NH_2F	NHF_2	NF_3
N-F の結合長, pm			

- 1.4. その窒素原子とフッ素原子のみからなる化合物がどのように生成するか、化学反応式を書け。

- 1.5. この反応に用いる適切な試薬を考え、その適切な試薬を含めた化学反応式を書け。

- 1.6. NF_4^+ イオンの加水分解を表す化学反応式を書け。ただし副反応が起きることは考えなくてよい。

酸素の生成量が理論的に予想される O_2 と NF_3 のモル比よりも少なくなる原因となる副反応を表す化学反応式を書け。

- 1.7. この塩の化学式を書け。

算出過程:

化学式:

問題 2

合計の 8%

2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6.1	2.6.2	2.6.3	合計
5	3	2	2	3	6	2	1	3	6	33

2.1.1. 銅は A と B どちらの原子か。推論の根拠も示せ。

根拠:

Cu:

原子 A だけを取りあげたときの構造は次のどれか。原子 B だけを取りあげたときの構造は次のどれか。原子 A と原子 B のそれぞれについて解答用紙の適切な基本構造の欄に○をつけよ。

	単純立方格子	面心立方格子	体心立方格子	ダイヤモンド型
A				
B				

原子 A と原子 B の配位数を計算せよ。

根拠:

A:

B:

2.1.2. この構造の O-O, Cu-O, Cu-Cu の距離をそれぞれ計算して、最も短い距離のものとその値を答えよ。

算出過程

O-O:

Cu-O:

Cu-Cu:

最も短いもの :

距離 :

2.1.3. 純粋な酸化銅(I)の密度を求めよ。

算出過程:

密度:

2.2. この結晶試料では、正常な銅の位置（格子点）のうち何パーセントが空になっているか。

算出過程:

空の格子点の割合:

%

この結晶の実測の組成式を Cu_{2-x}O とすると x はいくらか。

算出過程:

x :

2.3. 反応 1~3 の化学反応式を書け。

反応 1:

反応 2:

反応 3:

2.4. 銅とその酸化物 ($\text{CuO}(\text{s})$ と $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$) が圧力 10^5 Pa の酸素雰囲気中にあるとき、
温度 $500 \sim 1500 \text{ K}$ の範囲で熱力学的に安定に存在する物質それぞれについて、
その安定な温度範囲を求めよ。

算出過程:

化学種が安定な温度範囲 (500~1500 K の範囲内のもの)	最も安定な化学種 (Cu, Cu ₂ O, CuO から選ぶ)

2.5. NaOH 水溶液中で、陰極を白金とし、陽極を銅として陽極上に Cu₂O を製造するときに、陰極と陽極それぞれで起こる電極反応の半反応式を書け。

陰極:

陽極:

2.6.1. 酸性水溶液中での電気分解で、陰極に Cu₂O ができる電極反応の半反応式を書け。

2.6.2. 銅(II)濃度を 0.100 mol dm⁻³にするためには溶液の pH をどこまで上げることができるか。その上限を求めよ。

算出過程:

pH の上限:

2.6.3. Cu^{2+} の濃度 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の水溶液から陰極還元で Cu_2O をつくるためには、溶液の pH をどこまで下げることができるか。その下限を求めよ。

算出過程:

pH の下限:

問題 3

全体の 9%

3.1.1.	3.1.2.	3.1.3.	3.2.1.	3.2.2.	3.2.3.	3.3.1.	3.3.2.	3.3.3.	合計
2	2	6	5	4	7	6	11	5	48

3.1.1. 酸性水溶液中でヨウ素酸イオンが過剰のヨウ化物イオンと反応するときのイオン反応式を書け。

3.1.2. チオ硫酸イオンで滴定したときに起こる反応のイオン反応式を書け。

3.1.3. この食塩試料中のヨウ素含有量を ppm の単位で計算せよ。

算出過程:

ヨウ素含有量

ppm

- 3.2.1. 実験のデータ点から適切なものを選び, それを用いて AgI の溶解度積 K_{spI} の値を計算せよ。

算出過程:

K_{spI} :

- 3.2.2. 実験のデータ点から適切なものを選び, それを用いて AgCl の溶解度積 K_{spCl} の値を計算せよ。

算出過程:

K_{spCl} :

- 3.2.3.** 実験のデータ点から適切なものを選び、それを用いて K_f の値を計算せよ。
この計算では K_{spI} や K_{spCl} の値を用いることもある。もし **3.2.1.** や **3.2.2.** でこれらの値を計算できなかった場合には、 $K_{spI} = 1.00 \times 10^{-15}$ 、 $K_{spCl} = 1.00 \times 10^{-9}$ として計算してよい。これらの値を用いることによる減点はされない。

算出過程:

K_f :

- 3.3.1. 酸性水溶液中での Ce(IV)イオンと H_3AsO_3 の反応のイオン反応式を書け。さらに、この反応へのヨウ化物イオンの触媒作用を合理的に説明できるように、ヨウ素原子を含む化学種と Ce(IV)イオンとのイオン反応式、およびヨウ素原子を含む化学種と H_3AsO_3 とのイオン反応式を書け。

酸性水溶液中での Ce(IV)イオンと H_3AsO_3 の反応のイオン反応式:

ヨウ素原子を含む化学種と Ce (IV)イオンとのイオン反応式:

ヨウ素原子を含む化学種と H_3AsO_3 とのイオン反応式:

3.3.2. m, n, p の値を決定し, k の値を計算せよ (k の単位を明記すること)。

算出過程:

$m =$ $n =$ $p =$ $k =$

3.3.3. この試料食塩中のヨウ素含有量を ppm の単位で計算せよ。

算出過程:

ヨウ素含有量:

ppm

問題 4

全体の 8%

4.1.1	4.1.2	4.1.3	4.2.1	4.2.2	4.2.3	4.3.1	4.3.2	合計
5	3	2	1	2	6	2	4	25

- 4.1.1. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の初期濃度が $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、ジオキサン濃度を許容範囲に収めるために 303.15 K での酸化処理に必要な時間を分の単位で計算せよ。上記の実験データから導かれた速度則が本問題の条件にも適用できると仮定してよい。

算出過程:

酸化処理時間:

分

4.1.2. Ag(III)濃度に対して定常状態近似を用いて, ジオキサンの酸化に対する速度式を導け。

算出過程:

4.1.3.

4.2.1. k_{obs} を k_{H} , k_0 , k_{OH} と $[\text{H}^+]$ を用いて書け。

算出過程:

4.2.2.

4.2.3. 図と以下のデータを用いて, k_0 , k_{OH} , k_{H} を計算せよ。単位を明記すること。

算出過程:

k_0 :

k_{OH} :

k_{H} :

4.3.1.

4.3.2. 最小点は pH が低い領域にあり，アスピリンはほとんどプロトン化された状態にあるため，反応 I-III のみが起こっていると仮定する。この仮定の下で，最小点の pH の値を計算せよ。

算出過程:

最小点での pH:

問題 5

全体の 8%

5.1.1.	5.1.2.	5.1.3.	5.1.4.	5.1.5.	5.1.6.	5.2.1.	5.2.2.	5.3.	合計
1	3	2	2	5	2	1	1	2	19

5.1.1. A を B と SiO_2 と加熱したときに生成する気体全体の質量を求めよ。

算出過程と答え：

5.1.2. この混合気体に含まれる各化合物の物質量を求めよ。

算出過程：

850 °C で生成した混合気体は、 _____ mol の _____ と

_____ mol の _____ からなる。

5.1.3. 鉍物 **B** のモル質量（式量）を計算し、化学式を決定せよ。ただし、鉍物 **B** は水に不溶のイオン性固体で、結晶水を含まない。

算出過程：

B の化学式：

5.1.4. 鉍物 **C** の化学式を決定せよ。

算出過程：

C の化学式：

5.1.5. エジプト青と漢青の化学式を決定せよ。

算出過程：

エジプト青の化学式：

漢青の化学式：

5.1.6. 鉍物 A の化学式を決定せよ。

算出過程：

A の化学式：

5.2.1. 鉍物 C の代わりに使われた鉍物の化学式を提案せよ。

5.2.2. 鉍物 C の代わりにこの鉍物を使ったとすると、漢青を調製する温度を下げられるだろうか？

下げられる 下げられない

5.3. 漢紫を調製する条件下で生成すると考えられ、漢青と色が異なることの原因となっている二元化合物（2種類の元素からなる化合物）の化学式を書け。

問題 6

全体の 7%

6.1.1.	6.1.2	6.2.1.	6.2.2.	6.2.3.	6.3.1	6.3.2.	合計
24	4	3	6	2	2	8	49

- 6.1.1. 化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **F** および **G** の構造式を書け。最後の段階における L-selectride を用いた変換反応以外では、どの反応も立体選択的ではない。そのため、答える上で立体化学を明示する必要はない。

A	B
C	D
F	G

6.1.2. 化合物 **D** を **E** へと変換するための試薬 **X** として可能な化合物を化学式で1つ答えよ。

X

6.2.1. 光学分割で得られたこの物質のエナンチオマー過剰率を答えよ。

算出過程:

ee: %

6.2.2. 化合物(-)-**1** の, (α , β , γ)で示されている3つの不斉中心に対し, それぞれ *R* と *S* を用いて絶対配置を帰属せよ。

α	β	γ
----------	---------	----------

6.2.3. 化合物 **H** に対して L-selectride と同じ反応を起こし, **1** を与えるような試薬を化学式で一つ答えよ。ただし, 立体選択性について考える必要はない。

6.3.1. 最初の反応で用いられる化合物 **Y** として適切なものを化学式で答えよ。

Y

6.3.2. 化合物 **J** と **K** の構造式を書け。

J	K
----------	----------

問題 7

全体の 8%

7.1.	7.2.	7.3.1.	7.3.2.	7.4.	合計
2	36	16	8	4	66

7.1. 元素分析の値から，化合物 **G** の組成式を計算せよ。

算出過程:

組成式:

7.2. 化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** および **G** の構造式を書け。

A	B
C	D
E1 および E2	

F1 および **F2**

G

7.3.1. 化合物 **H**, **I** および **J** の構造式を書け。ただし, ジアステレオマーを全て挙げる必要はない。

H**I****J**

7.3.2. ジアステレオマーである化合物 **K1** と **K2** の構造式を書け。

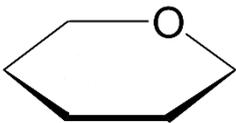
K1

K2

7.4. 化合物 **N** の構造式を書け。

N

8.2.1. **C**, **D₁**, **D₂**, **E**, および **F** の構造を、立体化学の情報を含めて書け。なお、**F** は安定な 6 員環を含む異性体の形で、解答用紙の環骨格を利用して書け。もし炭素周りの立体化学が決まらない場合は、その結合を波線で示せ。

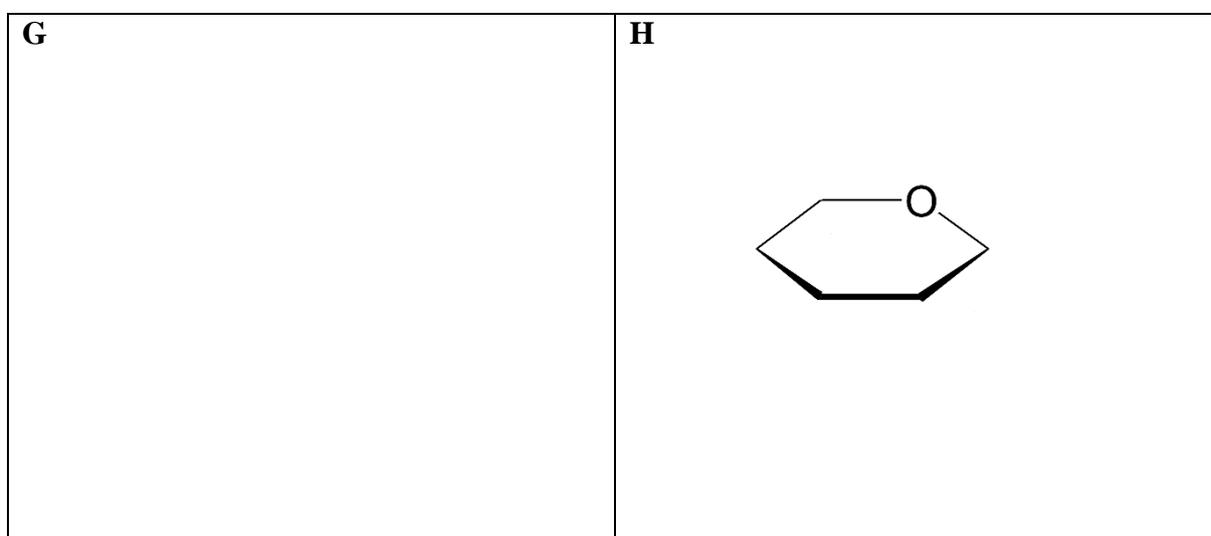
C	D₁
D₂	E
F 	

8.2.2. グルコースから **F** への一連の反応は役に立たないように見える。しかし、ある場合には、この方法は **F** をつくる最も経済的な方法となる。それはどんな場合か？ 最も適切なものにチェックせよ。

- F** の 6 位の炭素を ^{13}C でラベルするとき
- F** の 5 位の炭素を ^{13}C でラベルするとき
- F** の 1 位の炭素を ^{13}C でラベルするとき
- F** のグリコシル OH を ^{15}O でラベルするとき
- 手に入りにくい **F** の異性体を得るとき

8.3.1. **G** と **H** の構造を、立体化学を明示して書け。

H は安定な 6 員環を含む異性体の形で、解答用紙の環骨格を利用して書け。もし炭素周りの立体化学が決まらない場合は、その結合を波線で示せ。



8.3.2. **G** では、環構造はどのように縮環しているか、次の中から選びチェックせよ。

- どちらも *cis* で縮環している
- 一方は *cis* で、一方は *trans* で縮環している
- どちらも *trans* で縮環している

8.3.3. 次の中から **H** について正しい記述を全て選びチェックせよ。

- H** は還元糖である (フェーリング液を還元する)
- H** はアルダー酸 (アルドースのジカルボン酸誘導体) である
- H** はアルドン酸 (アルドースの 1 位のカルボン酸誘導体) である
- H** はウロン酸 (アルドースの末端カルボン酸誘導体) である
- H** はケトースである
- H** はラクトンである
- H** は D-体である
- H** はアキラルである
- H** はメソ体である