

July 23, 2004

**36th International
Chemistry Olympiad**
Kiel – Germany 2004

Theoretical Examination



36th IChO 筆記問題

- 与えられた筆記用具と計算機だけを用いること
- 試験時間 5 時間
- 問題冊子 19 ページ
- 解答用紙: 21 ページ
- 計算用紙 (採点されない): 3 枚 (もっと必要なら申し出ること)
- 総得点: 169 点
- 氏名とコード番号 すべての解答用紙に記入すること
- 計算過程 解答欄内に記入すること,
欄外に書いても採点されない
- 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 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
欄外に書いたら採点されない
- 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ののみ
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 解答を問題順に並べ直す
封筒に入れる (封はしない)
出口で提出
- 問題冊子 筆記用具、計算機とともに持ち帰る

GOOD LUCK

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	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	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									
			57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	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 173.04	71 Lu 174.97
			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

定数と有用な公式

f	p	n	μ	m	k	M	G	T
フェムト	ピコ	ナノ	マイクロ	ミリ	キロ	メガ	ギガ	テラ
10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹²	10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	10 ⁻³	10 ³	10 ⁶	10 ⁹	10 ¹²

気体定数	R = 8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹	ファラデー定数	F = 96485 C mol ⁻¹
標準圧力として用いる値:	p = 1.013·10 ⁵ Pa		
標準温度として用いる値:	T = 25°C = 298.15 K		
アボガドロ数	N _A = 6.022·10 ²³ mol ⁻¹	プランク定数	h = 6.626·10 ⁻³⁴ J s
光速	c = 3.00·10 ⁸ m s ⁻¹		

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -nEF$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad Q = \frac{\text{生成物の濃度の積}}{\text{反応物の濃度の積}}$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298.15 \text{ K}) \cdot C_p \quad (C_p = \text{定数})$$

アレニウスの式 $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$

ネルンストの式 $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$

ブラッグの法則 $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$

ランバート-ベールの法則 $A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot c \cdot d$

$\rho = \frac{F}{A}$ $F = ma$

円柱の体積 = $\pi r^2 h$ 球の表面積 = $4\pi r^2$ 球の体積 = $\frac{4}{3} \pi r^3$

1 J = 1 N m 1 N = 1 kg m s⁻² 1 Pa = 1 N m⁻² 1 W = 1 J s⁻¹

1 C = 1 A s

問題1:熱力学

(24点)

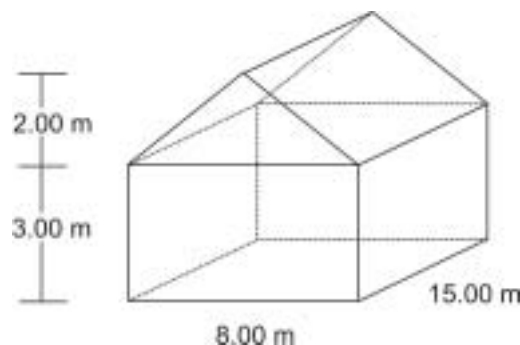
ピーターは、2月の18歳の誕生日パーティーのために、家の庭にある小屋を人工砂浜つきの水泳プールに作り変えることにした。彼は、水や建物を温めるための費用を算出するために、天然ガスの組成と値段を調べた。

- 1.1 表1を参照しながら、天然ガスの主成分であるメタンとエタンそれぞれの完全燃焼を表す化学反応式を書け。この条件では、窒素は不活性であると考えよ。
反応エンタルピー、反応エントロピー、ギブズエネルギーを計算せよ。メタンとエタンは、上記化学反応式にしたがって標準状態($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)で燃焼したとする。生成物はすべて気体とする。
熱力学的な数値と天然ガスの組成は、表1を参照すること。

- 1.2 供給会社(PUC)によれば、天然ガスの密度は、 0.740 g L^{-1} ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)である。
a) 天然ガス 1.00 m^3 中に含まれるメタンとエタンの物質質量 (mol) をそれぞれ計算せよ。
(天然ガス、メタン、エタンは理想気体ではない！)
b) 標準状態で 1.00 m^3 の天然ガスを燃やしたとき、熱エネルギーとして放出される燃焼エネルギーを計算せよ。生成物はすべて気体とする。(もし、1.2a)で物質質量が求まらない場合は、 1.00 m^3 の天然ガスの物質質量を 40.00 mol として計算せよ。)

供給会社(PUC)によれば、生成物がすべて気体であるとする、天然ガスの燃焼エネルギーは 9.981 kWh/m^3 である。b)で求めた値とは何パーセントのずれがあるか。

建物の中の水泳プールの大きさは、幅 3.00 m 、長さ 5.00 m 、深さ 1.50 m (床面から下に向かって)である。水道水の温度は $8.00 \text{ }^\circ\text{C}$ 、建物(寸法は下図の通り)内の温度は $10.0 \text{ }^\circ\text{C}$ である。水の密度は $\rho = 1.00 \text{ kg L}^{-1}$ であり、空気は理想気体とみなす。



- 1.3 プールの水を $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ にするのに必要なエネルギーは何 MJ か？また、もともと室内にあった空気(O_2 が 21.0% 、 N_2 が 79.0%)を圧力 $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ のもとで $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$ にするのに必要なエネルギーは何 MJ か？

2 月には、北ドイツでは、外気温は約 5°C である。コンクリート製の壁と屋根が比較的薄い (20.0 cm) ので、エネルギーが無駄になってしまう。このエネルギーは周囲に放出される (水や地面に放出されるエネルギーは無視する)。壁と屋根の熱伝導率は、 $1.00\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$ とする。

1.4 誕生パーティーの間中 (12 時間) 建物の中を 30.0°C の保つために必要なエネルギーは何 MJ か？

供給会社 (PUC) から 1.00 m^3 の天然ガスの供給を受けるのに 0.40 € (ユーロ)、 1.00 kWh の電力の供給を受けるには 0.137 € かかる。ガス暖房装置を借りるには約 150.00 € かかり、電気暖房装置を借りるのには 100.00 € かかる。

1.5 ピーターの「冬の水泳プール」に必要な総エネルギーは何 MJ か？ 1.3 と 1.4 の値から求めよ。ガス暖房器具の効率が 90% であるとする、どのくらいの天然ガスが必要となるか？

天然ガスを用いた場合と電気を用いた場合では、それぞれ費用はいくらかかるか？ 供給会社の数値を用いて計算せよ。電気暖房装置の効率は 100% とする。

表 1: 天然ガスの組成

化学物質	物質量の割合	$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1})^{-1}$	$S^{\circ} (\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})^{-1}$	$C_p^{\circ} (\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})^{-1}$
$\text{CO}_2 (\text{g})$	0.0024	-393.5	213.8	37.1
$\text{N}_2 (\text{g})$	0.0134	0.0	191.6	29.1
$\text{CH}_4 (\text{g})$	0.9732	-74.6	186.3	35.7
$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	0.0110	-84.0	229.2	52.5
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-	-285.8	70.0	75.3
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-	-241.8	188.8	33.6
$\text{O}_2 (\text{g})$	-	0.0	205.2	29.4

式:

$$J = E \cdot (A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$$

J 面積 A 、時間 Δt あたりの、温度傾斜 (壁の方向 z) に沿ったエネルギーの流量 E

d 壁の厚さ

λ_{wall} 熱伝導率

ΔT 建物の中と外の温度差

問題 2:触媒表面における反応速度

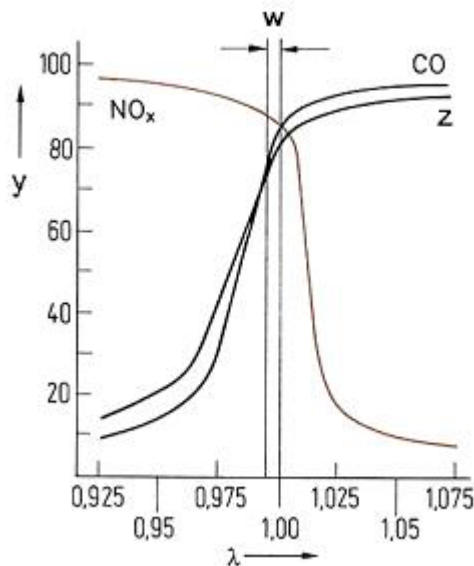
(23 点)

オートエンジンから排出される主な大気汚染物質は、一酸化炭素、一酸化窒素、及び未燃焼の炭化水素（たとえばオクタン）である。これらを最少量に抑えるために、これらの物質を三元触媒コンバーターを用いて、二酸化炭素、窒素、及び水に変える。

2.1 触媒による主な汚染物質の反応の化学反応式を完成させよ。

オートエンジンの排気ガスから主な汚染物質をもっとも効率的に取り除くために、電気化学的な素子（ λ -プローブ）を使って次のように定義された λ の値が測定される。この素子は、エンジンと三元触媒コンバーター間の排気ガス気流中に取り付けられてある。

λ 値の定義は次の通りである。 λ = 入口での空気の量 / 完全燃焼に必要な空気の量



w: λ -window λ -ウインドウ

y: conversion efficiency (%) 転換効率

z: Hydrocarbons 炭化水素の混合物

2.2 解答用紙にある λ -プローブに関する問いに答えよ。

気体分子の固体表面への吸着については、ラングミュアの吸着等温式による簡単なモデルで表すことができる。

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

θ は表面のうち気体分子に覆われている割合、 p は気体の圧力、 K は定数。

25 における気体の吸着は、 $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$ としてラングミュアの吸着等温式で表すことができる。

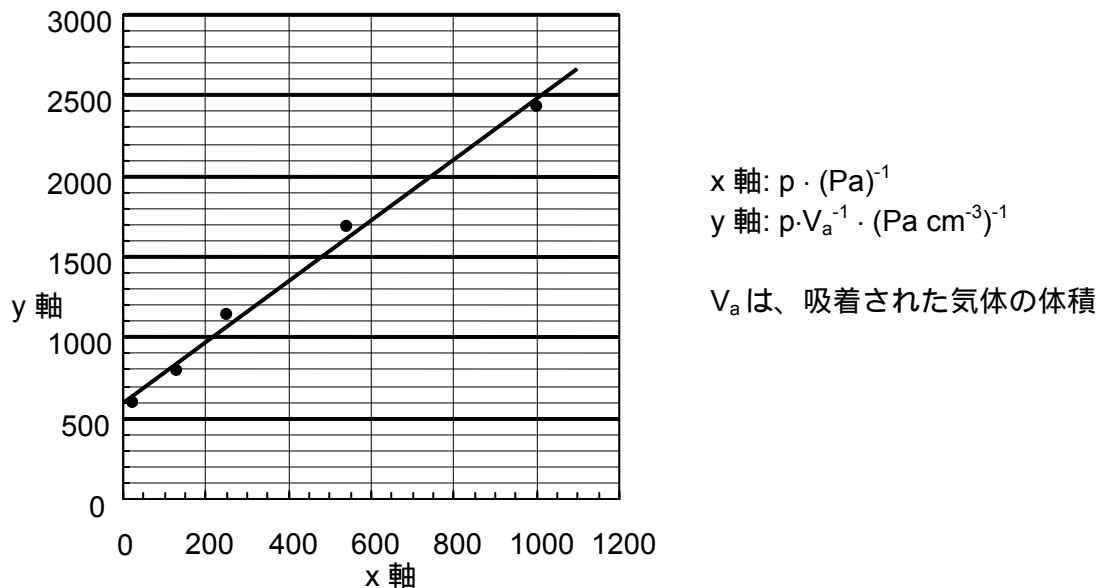
2.3 a) 圧力が 0.65 kPa の時の被覆部分の割合 θ を求めよ。

2.3 b) 表面の 15%が覆われているときの圧力 p を求めよ。

2.3 c) 固体の表面で起こる気体分子の分解速度 r は、次のように表される(逆反応は無視する)。 $r = k \cdot \theta$

上記のラングミュアの吸着等温式を仮定して、低圧と高圧でのそれぞれの分解反応の反応次数を求めよ。

2.3 d) 金属表面におけるある気体の吸着のデータ (25)

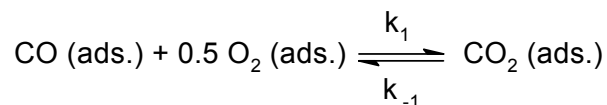


ラングミュアの吸着等温式を用いる場合の、金属の表面を完全に覆うのに必要な気体の体積 $V_{a,max}$ を求めよ。また、積 $K \cdot V_{a,max}$ を求めよ。

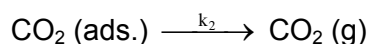
ヒント: $\theta = V_a / V_{a,max}$ とせよ。

Pd 表面における CO の触媒酸化の過程をそれぞれ以下のように仮定する。

第 1 段階では、吸着した CO と O_2 が反応して吸着した CO_2 を生成する。これは、速い平衡にある。(注 ads. = 吸着を意味する)



遅い第 2 段階の反応として、 CO_2 が表面から脱離する。



2.4 気相の CO_2 の生成の反応速度を表す式を、反応物の分圧の関数として求めよ。

ヒント：ガス成分の正しい割合を考慮して、ラングミュアの吸着等温式を使うこと。

$$\theta(i) = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + \sum_j K_j \cdot p_j} \quad j: \text{関係するガス成分}$$

問題 3: 一価のアルカリ土類金属?

(21 点)

過去にカルシウムの 1 価の化合物について研究が報告されている。最近に至るまでこれらの「化合物」の本質が何であるかは知られていなかったが、固体化学の研究者にとっては未だに大きな関心事である。

CaCl_2 を CaCl に還元する試みは過去に次の

(a) カルシウム (b) 水素 (c) 炭素
を用いて行なわれた。

3.1 CaCl を生成するような反応式をそれぞれ描け。

CaCl_2 を還元しようとして化学量論量の Ca を用いた結果、不均一な灰色の物質が得られた。顕微鏡で観察すると金属銀のような粒子と無色の結晶であることがわかった。

3.2 この金属のような粒子と無色の結晶はどのような物質か?

次に CaCl_2 を単体の水素で還元しようとするとう白い粉末が得られた。元素分析の結果、その試料には 52.36 % のカルシウムと 46.32 % (それぞれ質量比) の塩素が含まれていることがわかった。

3.3 ここにできた化合物の組成式を示せ。

CaCl_2 を炭素 (単体) で還元しようとするとう、赤色の結晶が得られる。 Ca と Cl の物質質量比は元素分析の結果 $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$ である。この赤い結晶性物質を加水分解すると Mg_2C_3 を加水分解した際に生成するガスと同一の気体が発生する

3.4 a) 加水分解により生成する気体の二つの非環状の構造異性体を描け。

b) CaCl_2 と炭素の反応で生成する化合物は何か。(一価のカルシウムは実在しないものとする)

これらのどの試みからも CaCl が生成しないので CaCl の仮想的な構造についてはより多くの考察が必要である。一つの仮定として、 CaCl は簡単な結晶構造の結晶になると考えられる。

ある特定の化合物の結晶構造を決定する因子として、下記の MX 型化合物に関する表にあるように陽イオン半径 $r(\text{M}^{m+})$ と陰イオン半径 $r(\text{X}^-)$ の比が考えられる。

Mの配位数	Xの周辺の構造	半径比 r_M/r_X	結晶構造の型	CaClの予想 $\Delta_L H^0$ 推定値
3	三角	0.155-0.225	BN	- 663.8 kJ mol ⁻¹
4	四面体	0.225-0.414	ZnS	- 704.8 kJ mol ⁻¹
6	八面体	0.414-0.732	NaCl	- 751.9 kJ mol ⁻¹
8	立方体	0.732-1.000	CsCl	- 758.4 kJ mol ⁻¹

$\Delta_L H^0(\text{CaCl})$ は次の反応によるものと定義する $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}(\text{s})$

3.5a) CaClの結晶構造はどの型になるか？

[$r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm}$ (予想値), $r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}$]

CaClが熱力学的に安定かどうかを決める重要な因子は、CaClの格子エネルギー $-\Delta_L H^0$ だけではない。それが成分元素に分解してしまわずに安定に存在可能かどうかを決めるためにはCaClの標準生成エンタルピー $-\Delta_f H^0$ を知る必要がある。

3.5b) ボルン - ハーバーサイクルを使って $\Delta_f H^0(\text{CaCl})$ の値を計算せよ。

融解熱	$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$		9.3 kJ mol ⁻¹
イオン化エンタルピー	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	589.7 kJ mol ⁻¹
イオン化エンタルピー	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	1145.0 kJ mol ⁻¹
気化熱	$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$		150.0 kJ mol ⁻¹
解離熱	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	240.0 kJ mol ⁻¹
生成エンタルピー	$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$		-796.0 kJ mol ⁻¹
電子親和力	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	- 349.0 kJ mol ⁻¹

CaClがCaとCaCl₂に不均化反応で分解するか熱力学的に安定かどうかを決定するためには、この反応の標準エンタルピーを計しなければならない。(エントロピー変化 ΔS は、この場合非常に小さいので無視できる)

3.6 CaClは不均化反応に対して熱力学的に安定か？計算結果をもとに考えよ。

問題 4:原子量の決定

(20 点)

元素 X と水素の反応では、炭化水素のような一連の同族体が生成する。5.000 g の X が反応すると 5.628 g の生成物が得られる。。この生成物は炭化水素のメタンとエタンに対応する組成比をもった X の化合物の 2 : 1 の混合物である。

4.1 X の 1 モルあたりの質量を計算せよ。X の元素記号とこの 2 種の化合物の 3 次元構造を書け。

次に示すようなもっと複雑な例は歴史的にも大いに興味がある。アルギロダイトと呼ばれる鉱物は銀（酸化数+1）、硫黄（酸化数-2）、および Y（酸化数+4）からなる化学量論的に組成のはっきりしている化合物である。アルギロダイト中の銀と Y の質量比は $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$ である。Y は酸化数が+2 という酸化度の低い赤褐色の硫化物と酸化数が+4 の白色の硫化物をつくる。色のついた酸化度の低い硫化物はアルギロダイトを水素気流下で加熱することにより得られる昇華生成物であり、その残りは Ag_2S と H_2S になっている。10.0 g のアルギロダイトを完全に変化させるためには、400 K、100 kPa の条件下では 0.295 L の水素が必要である。

4.2 これらの知見をもとに Y のモル質量を決定せよ。Y の元素記号とアルギロダイトの化学量論的な組成式を示せ。

原子量は分光学的性質と深い関係がある。赤外線のスเปクトルで化学結合の振動数 $\tilde{\nu}$ を求めるため化学者は振動の周波数についてフックの法則を使う（単位に注意せよ！）：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$	結合の振動数（波長： cm^{-1} ）
c	光速度
k	力の定数、結合の強さを表す ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)
μ	AB_4 の換算質量 $\mu = \frac{3m(\text{A})m(\text{B})}{3m(\text{A}) + 4m(\text{B})}$
$m(\text{A}), m(\text{B})$	結合している 2 種の原子の質量(kg)

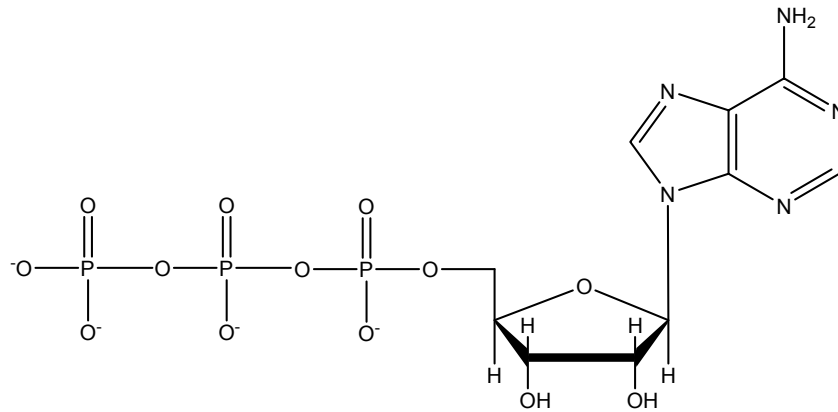
メタンの C-H 結合の振動数は 3030.00 cm^{-1} と知られている。炭素のかわりに元素 Z からなるメタン類似化合物ではその振動数は 2938.45 cm^{-1} である。またメタンの C-H 結合の結合エンタルピーは $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、元素 Z からなるメタン類似化合物では Z-H 結合の結合エンタルピーは $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

4.3 フックの法則を用いて C-H 結合の力の定数 k を求めよ

力の定数と結合エンタルピーの間には比例関係があると仮定して Z-H の力の定数を推定せよ。

また、Z の原子量をこの知見に基づき求めよ。

Z の元素記号を示せ。

ATP⁴⁻ の構造式

ATP による化学平衡の移動 :

動物は食物の酸化によって得た自由エネルギーを使って ATP、ADP、リン酸塩の間の平衡値から大きくかけ離れた濃度を維持することができる。赤血球内におけるこれらの化合物の濃度の測定結果は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol L}^{-1} \\ c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol L}^{-1} \\ c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol L}^{-1} \end{aligned}$$

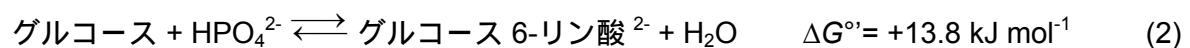
ATP 中に貯えられた自由エネルギーは次の反応式のようにして放出される。



大部分の生きている細胞では、pH が 7 に近いので、生化学者は ΔG° のかわりに $\Delta G^{\circ'}$ を用いる。標準状態での $\Delta G^{\circ'}$ は pH が 7 のときの値と定義されている。したがって、pH=7 の反応では $\Delta G^{\circ'}$ と K' を用いる式の中では H^+ の濃度は無視される。標準濃度は 1 mol L^{-1} とする。

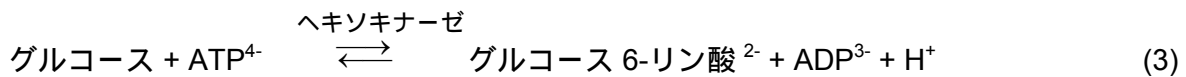
5.1 25°C, pH = 7 での赤血球中の反応 (1) における $\Delta G'$ を計算せよ。

生きている細胞ではアナボリック“anabolic”と呼ばれる反応が起きている。これは ΔG が正の値なので熱力学的には一見、起こらないように見える。グルコースのリン酸エステル化などがその一例である。



- 5.2 反応(2)の平衡定数 K' をまず計算し、次に赤血球中での 25°C 、 $\text{pH} = 7$ 条件下において平衡状態にある $c(\text{グルコース-6-リン酸}) / c(\text{グルコース})$ の比を求めよ。

平衡をグルコース-6-リン酸が高濃度になる方向に移動させるには、反応(2)を ATP の加水分解反応と組み合わせる。



- 5.3 反応(3)の $\Delta G'^{\circ}$ と K' を計算せよ。そのとき、赤血球中 25°C 、 $\text{pH} = 7$ で化学平衡にある $c(\text{グルコース-6-リン酸}) / c(\text{グルコース})$ の比はいくらか。

ATP 合成

成人は一日あたり 8000 kJ のエネルギーを食物から摂取する。

- 5.4 a) もしこのエネルギーの半分が ATP の合成に使われるとすれば、一日あたり生成される ATP の質量はいくらか。反応(1)での $\Delta G'$ は -52 kJ mol^{-1} と仮定し、ATP の分子量は 503 g mol^{-1} とせよ。
- b) 人間の身体に平均的に存在する ATP の質量はいくらか。(ATP が加水分解されるまでの平均の寿命を 1 分だと仮定する。)
- c) ATP 合成に使われなかった残りの自由エネルギーはどうなるのか? 解答用紙に記入せよ。

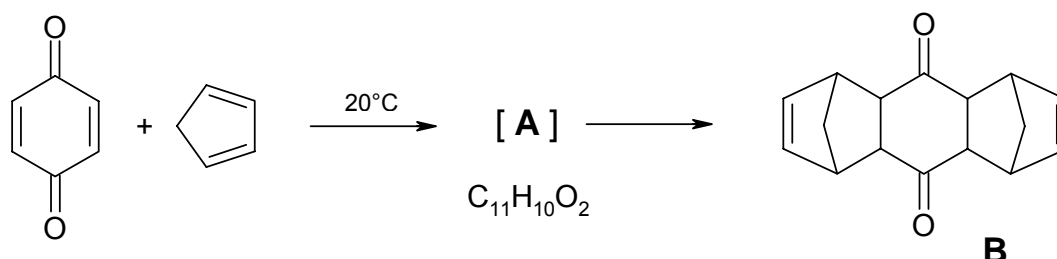
動物の体内では食物の酸化反応によって得られるエネルギーは特別な膜ベシクルであるミトコンドリアの内部からプロトンを外に出すために使われる。ATP-シンターゼと呼ばれる酵素は、ATP を ADP とリン酸エステルから合成すると同時に、プロトンを再度ミトコンドリア内に流入させる。

- 5.5 a) $\text{pH}=7$ で直径 $1 \mu\text{m}$ の球状ミトコンドリアの中に存在するプロトンの数はいくつか
- b) ATP シンターゼにより細胞一個当たりの 0.2 フェムトグラムの ATP を生産するためには、肝臓細胞内の 1000 個のミトコンドリアそれぞれの中にいくつのプロトンが入らねばならないか。ただし、一分子の ATP を合成するには 3 個のプロトンが入らねばならないと仮定する。

問題 6: ディールスアルダー (Diels-Alder) 反応

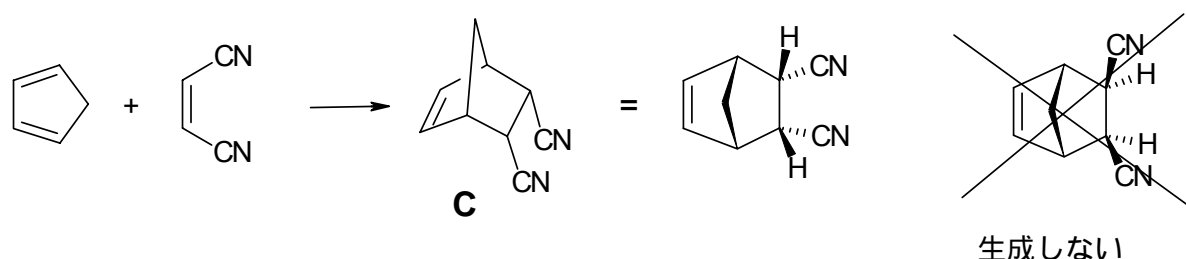
(20 点)

ジエンとオレフィンからシクロヘキセンを生成するような協奏的な[4+2]-環化付加反応であるディールス-アルダー反応は 1929 年にここキールで発見された。オットー ディールス教授と共同研究者のクルト アルダーはパラ-ベンゾキノンと過剰量のシクロペンタジエンを混ぜ、次のような生成物を得た。



6.1 化合物 A の構造式を描け (立体化学については無視してよい)。

ディールスアルダー反応は高い立体特異性で進行する一段階の協奏的な反応である。たとえば次の反応式では、単一の立体異性体である C だけが得られる。



もしもアルケンとして E 体の異性体を替わりに用いたなら、二つの立体異性体 D1 と D2 が得られる。

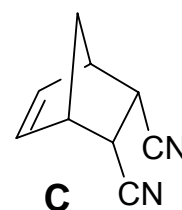
6.2 D1 と D2 の構造式を示せ。

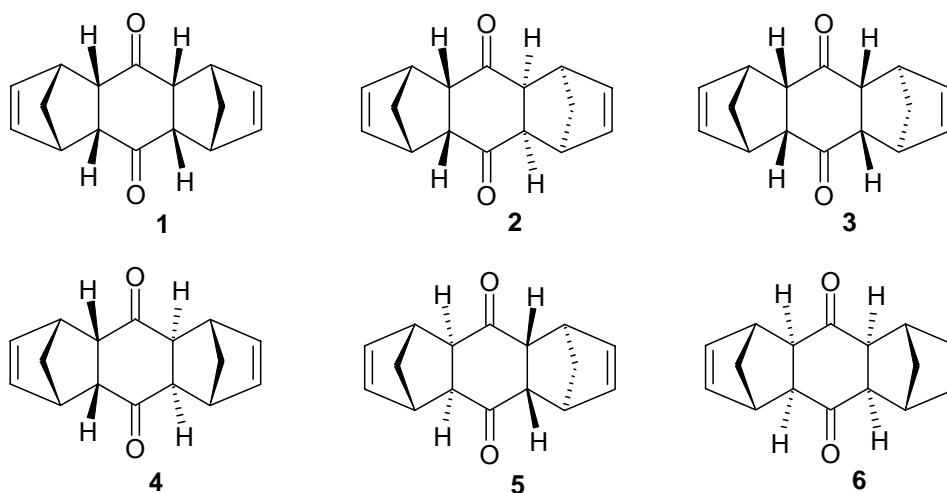
したがって、シクロペンタジエンとベンゾキノンから B を合成する反応では、ディールスとアルダーは次に示す B の 6 つの立体異性体のうちの一つだけを得ている。

(B は次のページ)

ヒント:

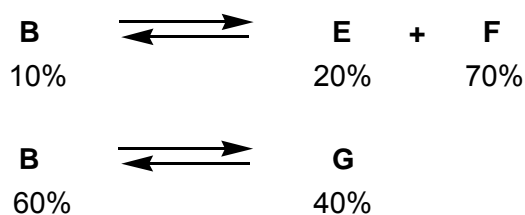
C だけが立体特異的に得られるということを考慮せよ。
二つのうちどちらか一方が得られるとしたら、立体的に混みあっていないものが得られやすいだろう





6.3 6つの立体異性体 1-6のうちどれが得られたか。

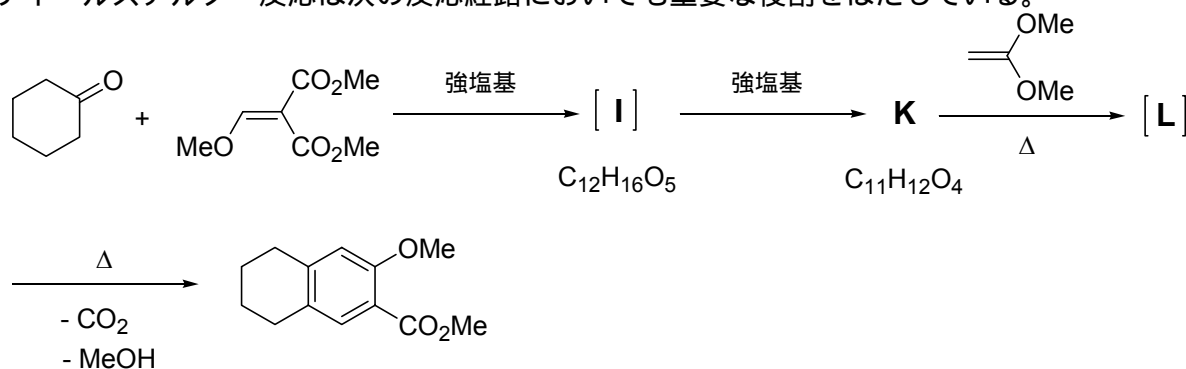
最初に得られた立体異性体 B (融点: 157°C)をさらに長時間加熱した結果、ディールスとアルダーは二つの立体異性体 E (融点: 153°C) と F (融点: 163°C)を得ている。また、Bを触媒量の強塩基存在下に 25 で反応させると平衡反応によりさらに別の立体異性体 G(融点: 184°C)が得られる。



6.4 ディールスアルダー反応に関する解答用紙に書かれた質問に答えよ。

ヒント: 質問に解答するために 6 つの立体異性体 1 - 6 (上に示す)のどれが、E、F、Gのいずれかに対応しているかを知っている必要はない。

ディールスアルダー反応は次の反応経路においても重要な役割をはたしている。



6.5 I, K, L の構造式を描け。

ヒント: Kは一つだけメチル基をもっている。

Lは、Kとアルケン(反応矢印の上を示した)とのディールスアルダー反応生成物である。

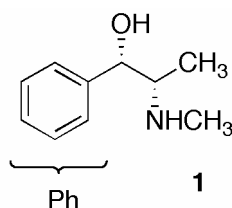
問題 7: 医薬品における立体化学

(21 点)

カーン-インゴールド-プレログ則は分子の立体配座を命名するために用いられる規則である。

7.1 カーン-インゴールド-プレログ (Cahn-Ingolud-Prelog = CIP)の方法による優先順位の決め方によると、解答用紙に書いた置換基のどちらが順位が高いかを示せ。

擬エフェドリン (Pseudoephedrine) **1** は多くの風邪薬の中に含まれている成分である。
(例: 点鼻薬)



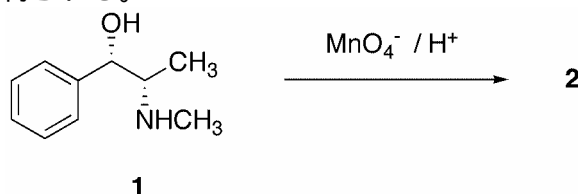
7.2 化合物 **1** の不斉中心 (stereocenters) を * で示せ。(解答用紙の構造式に記入)

化合物 **1** のそれぞれの不斉中心における置換基の優先順位を高いほうから順番に示し、それぞれの絶対配置 (R または S) を記入せよ。

7.3 化合物 **1** の構造式をニューマン投影図または木びき台 (sawhorse) 投影図のどちらかで描け。

化合物 **1** の構造式をフィッシャー投影図で描け。

化合物 **1** を酸性の過マンガン酸塩溶液で反応させると刺激性のメスカチオノン (Methcathinone) **2** が得られる。



7.4 立体化学を含む化合物 **2** の構造式を描け。この酸化還元反応の反応式を書き、式中の化合物の正確な係数を記入せよ。また、示した反応式において酸化数が変化する原子については、それぞれ酸化数を示せ。

化合物 2 を LiAlH_4 と反応させると、その融点が 1 とは異なる化合物 3 だけが選択的に得られる。



7.5 a) 化合物 3 の立体化学を含む構造式を描け。

7.5 b) 異性体に関して解答用紙に書いてある文の正誤を示せ。

7.5 c) 化合物 2 から 3 がなぜ選択的に生成するか、立体化学的な図を示して説明せよ

問題 8: コロイド

(22 点)

無機物と有機物の成分をナノメートルのスケールで組み合わせると非常に優れた物性値をもつような材料が得られる。したがって、ハイブリッドナノ微粒子を合成することは非常に興味深い。

(この問題では $T = 298.15 \text{ K}$ とする)

溶液 A は濃度が 1.780 g L^{-1} の CaCl_2 水溶液である。

溶液 B は濃度が 1.700 g L^{-1} の Na_2CO_3 の水溶液である。

$$\text{pK}_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37$$

$$\text{pK}_{\text{a}2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

8.1 溶液 B の pH を計算せよ。

100 ml の溶液 A と 100 ml の溶液 B を混合して溶液 C を調製し、溶液 C の pH を 10 にした結果、沈殿を生じた

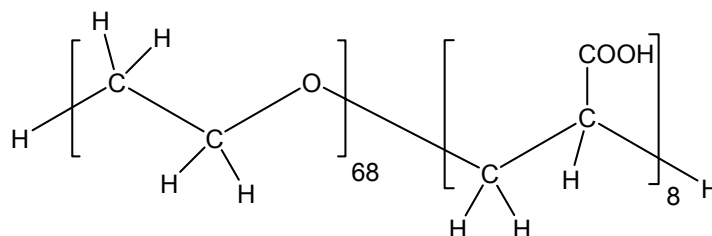
$$K_{\text{sp}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

ただし sp は溶解度積

8.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 それぞれの濃度を計算し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 が沈殿の中に見られるかどうかを示せ。

類似の実験で、A の溶液 100 mL が 2 g の二つの水溶性のブロック、ポリエチレンオキシドとポリアクリル酸からなるコポリマーを含んでいる。



このポリマーはどのような化学反応も起こさないが (カルボン酸のプロトンの解離を除く) 非常に強い影響を与えるため、二つの溶液 (A+B) を混合しても沈殿がまったく生じない。表面にポリマー鎖が付着した微小な炭酸カルシウムの粒子を形成するためである。この付着したポリマーがさらなる結晶の成長を抑えるため、このハイブリッド粒子は溶液の状態のままていることができる。

8.3. 成長している炭酸カルシウム結晶の表面に実際に付着しているポリマーの部分で 囲め。(解答用紙に示した構造式に書き込め)

ハイブリッド粒子の性質を調べるために、粒子を調製した溶液から分離し、50 mL の NaOH 水溶液 ($c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol L}^{-1}$)の中に移した。この溶液を 200 mL の水を加えて希釈する。ここでは、新しく調製した溶液にはハイブリッド粒子だけを含みその他のカルシウムイオン、炭酸イオンは含まないと仮定する。また、全てのカルボン酸基が酸塩基平衡に関わるものとする。

- ここで調製した溶液では pH の値は 12.30 である。
- 電子顕微鏡の観察では無機物の粒子のみを見ることができる。(ポリマーは見えない) 100 nm の直径をもつ球状の粒子が観測される。
- ハイブリッド粒子のモル質量は $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ である。(無機物と有機物の部分をあわせた値)
- 粒子の電荷 Z は単位電荷の数で - 800 である。

$$(\text{p}K_a(\text{COOH}, \text{コポリマー}) = 4.88)$$

8.4 ハイブリッド粒子の中には最初に加えたポリマー (2g) のうちのどれだけの量が残存しているか。

8.5. 炭酸カルシウムには右表に示すような複数の結晶形がある(多形)。ここで得られたハイブリッド粒子はどの結晶形として存在しているか。計算して求めよ。

結晶形	密度
Calcite 方解石	2.71 g cm^{-3}
Vaterite バテライト	2.54 g cm^{-3}
Aragonite あられ石	2.95 g cm^{-3}

1₁

Name: _____

1₁

Student code: _____

1.1 化学反応式: (2)

a) メタン: _____ →

b) エタン: _____ →

熱力学的データ: (4)
計算式 (メタン)メタン: $\Delta H^0 =$ _____ $\Delta S^0 =$ _____ $\Delta G^0 =$ _____
計算式 (エタン)エタン: $\Delta H^0 =$ _____ $\Delta S^0 =$ _____ $\Delta G^0 =$ _____1.2 a) 天然ガス 1 m³ 中のメタンとエタンの物質量:

(7)

計算式

 $n(\text{CH}_4) =$ _____ $n(\text{C}_2\text{H}_6) =$ _____

1₂

Name: _____

Student code: _____

1₂

1.2 b) 燃焼エネルギーと理想気体からのずれ:
計算式

(2)

$E_{\text{comb.}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) =$
PUC からのずれ

deviation (ずれ) =

1.3 水を暖めるエネルギー:
計算式

(4)

空気を暖めるエネルギー:
計算式

 $E_{\text{water}} =$ MJ $E_{\text{air}} =$ MJ

1.4 温度を一定に保つために必要なエネルギー:
計算式

(2)

1.4 次のページに続く

1₃

Name: _____

Student code: _____

1₃

1.4 つづき

 $E_{\text{loss}} =$ MJ1.5 全エネルギーと費用:
計算式 (全エネルギー)

(3)

計算式 (気体の体積)

total energy (全エネルギー) $E_{\text{tot}} =$ MJ

計算式(ガスによる加熱に必要な全費用)

volume of gas (気体の体積) $V =$ total cost of gas heating (ガスによる加熱に必要な全費用) =
計算式 (電気で加熱する場合の全費用)

total cost of electric heating (電気で加熱する場合の全費用) =

2₁

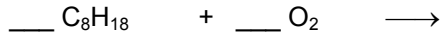
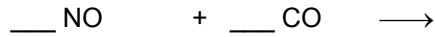
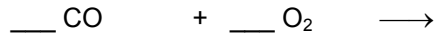
Name: _____

Student code: _____

2₁

2.1 化学式反応:

(3)



2.2

(3)

	正	誤	判断 できない
--	---	---	------------

の値が λ -ウィンドウの範囲内に入っていると、
一酸化炭素と炭化水素は三元触媒コンバーター内で酸化される。

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------	--------------------------

$\lambda > 1$ の時は、一酸化炭素と炭化水素は
三元触媒コンバーターで酸化される。

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------	--------------------------

$\lambda < 0.975$ の時は、窒素酸化物は還元されにくい

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------	--------------------------

2.3 a) 表面被覆率:
計算式

(1)

 $\theta =$ 2.3 b) 15%の被覆率の際の圧力:
計算式

(2)

 $p =$

2.3 c) 分解反応の次数:

(3)

ガス圧が低い状態での分解反応次数

ガス圧が高い状態での分解反応次数

2₂

Name: _____

Student code: _____

2₂2.3 d) 気体の体積 $V_{a,max}$ と積 $K \cdot V_{a,max}$:

(4)

計算式

 $V_{a,max} =$ $K \cdot V_{a,max} =$

2.4 反応速度の式:

(7)

計算式

 $r =$

3₁

Name: _____

Student code: _____

3₁**3.1 化学反応式:** (3)

(a) _____ →

(b) _____ →

(c) _____ →

3.2 (2)

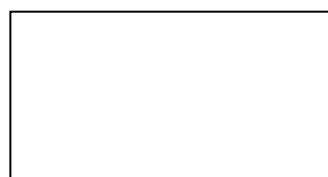
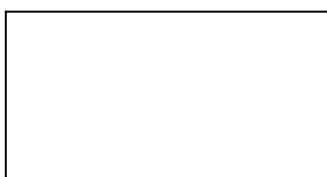
銀色の金属微粒子:

無色の結晶:

3.3 組成式: (4)

計算式

組成式:

3.4 a) 構造式だけを記入 (2)

3₂

Name: _____

Student code: _____

3₂

3.4 b) 生成した化合物の組成式: (2)

3.5 a) CaCl がとり得る結晶構造: (1)
計算式

NaCl

CsCl

ZnS

BN

決められない

3.5 b) ボルンハーバーサイクルを用いる $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl})$: (5)
計算式 $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) =$ 3.6 不均化反応に対する安定度: (2)
計算式

不均化を起こす

yes

no

これだけでは決められない

4₁

Name: _____

Student code: _____

4₁

4.1 Xの原子量、元素記号、構造:
計算式

(8)

Xの原子量 $M(X) =$
二つの生成物の立体構造

Xの元素記号:

4₂

Name: _____

Student code: _____

4₂

4.2 Yの原子量、アルギロダイトの組成式:
計算式

(9)

Yの原子量 M(Y) =
アルギロダイトの組成式:

Y 元素記号:

4₃

Name: _____

Student code: _____

4₃

4.3 C-H 結合の力の定数:

(1)

計算式

 $k(\text{C-H}) =$

Z-H 結合の力の定数:

(1)

計算式

 $k(\text{Z-H}) =$

Z の原子量と元素記号:

(2)

計算式

Z の原子量 $M(Z) =$

Z の元素記号:

5₁

Name: _____

5₁

Student code: _____

5.1 反応 (1) の実際の $\Delta G'$:

(2)

計算式

 $\Delta G' =$ 5.2 反応 (2) の平衡定数 K と $c(\text{グルコース 6-リン酸}) / c(\text{グルコース})$ の比:

計算式

 $K =$

$$\frac{c(\text{グルコース 6-リン酸})}{c(\text{グルコース})} =$$

5₂

Name: _____

5₂

Student code: _____

5.3 反応 (3) の ΔG° と K 、 $c(\text{グルコース 6-リン酸}) / c(\text{グルコース})$ の比:
(4)

計算式

$$\Delta G^\circ = \quad K = \frac{c(\text{グルコース 6-リン酸})}{c(\text{グルコース})} =$$

5.4 a) 一日に生産される ATP の質量: (2)

計算式

$$m_{\text{day-1}} =$$

5.4 b) 人体中での ATP の質量: (1)

計算式

$$m_{\text{body}} =$$

5₃

Name: _____

Student code: _____

5₃

5.4 c) 残りの自由エネルギーはどうなるのか ? 正しい答えを一つ選べ。 (2)

人体のエントロピーを減少させるために使われる

水分子の O-H 結合と二酸化炭素の C=O 結合つくる際に
人体から放出される。

ATP を生産する際の触媒としてはたらく酵素の機能を
再生するためにつかわれる

体温を上昇させる

5.5 a) pH=7 で直径 1 μm の球形ミトコンドリアの中に存在するプロトンの数はいくつか (2)

計算式

n =

5.5 b) ミトコンドリア内にいくつのプロトンがいらなければならないか? (2)

計算式

$n(\text{H}_{\text{mit}}) =$

6₁

Name: _____

Student code: _____

6₁

6.1 A の構造式だけを描け:

(2)

[A]:

6.2 D1, D2 の構造式だけを記入:

(2)

D1:

D2:

6.3 B の構造式として正しいものを一つだけ○で囲むこと

(4)

1 2 3 4 5 6

6₂

Name: _____

Student code: _____

6₂

6.4 ディールスアルダー反応に関する質問に答えよ:

(6)

	正しい	誤り	決め られない
ディールスアルダー反応は可逆反応である。	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
もとの反応で B が生成する反応は熱力学支配の反応である。	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
B は E よりも熱力学的に安定な化合物である	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
E は F よりも熱力学的に不安定である。	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
G は B の鏡像異性体である。	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
G は F よりも熱力学的に安定である。	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.5 I, K, L の構造式だけを記入:

(6)

I

K

L

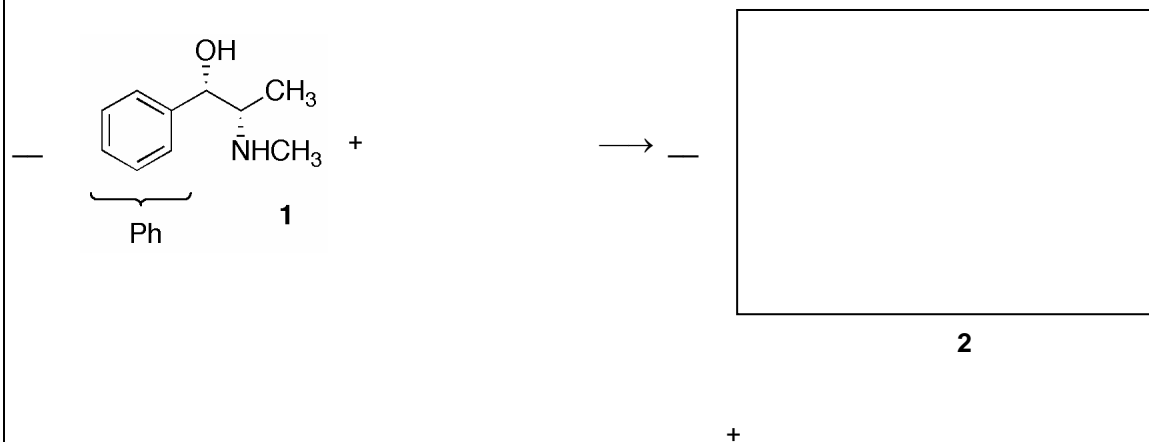
7₂

Name: _____

Student code: _____

7₂

7.4 係数を示した反応式、酸化数、2の立体化学をはっきりと示した構造式: (4)



7.5a) (2)

3の構造式(立体化学を明示):



7.5b) 異性体に関する記述:

(2)

- 1と3は立体異性体である
 1と3は鏡像異性体である
 1と3はジアステレオマーである
 1と3は回轉異性体である

	正しい	誤り
1と3は立体異性体である	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1と3は鏡像異性体である	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1と3はジアステレオマーである	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1と3は回轉異性体である	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

7.5c) 2から3が選択的に生成する根拠となる立体化学的なモデルを描け: (3)

8₁

Name: _____

Student code: _____

8₁

8.1 溶液 B の pH:
計算式

(3)

pH =

8.2 沈殿するか?
計算式

(6)

8₂

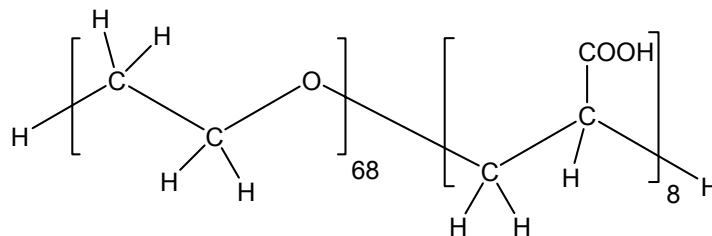
Name: _____

Student code: _____

8₂

Ca(OH)₂ が沈殿中に観測される yes no
CaCO₃ が沈殿中に観測される yes no

8.3 CaCO₃の結晶に付着していると考えられるポリマーのブロックを で囲め: (1)



8₃

Name: _____

Student code: _____

8₃

8.4 ハイブリッド粒子中に最初に加えたポリマー(2 g)のうちどれだけが残っているか (7)
計算式

8₄

Name: _____

8₄

Student code: _____

8.5 CaCO₃の結晶形:

(5)

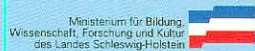
計算式

炭酸カルシウムのここでの結晶形は **Calcite** **Vaterite** **Aragonite** である。



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

INITIATIVE CHEMIE IM DIALOG Abkommensforum der Chemischen Industrie



Leibniz Institute for Science Education (IPN)

at the University of Kiel

Olshausenstr. 62 | D – 24098 Kiel

Phone: +49 431 / 880 31 68

Fax: +49 431 / 880 54 68

www.icho.de