

第 49 回国際化学オリンピック大会

実験問題

タイ ナコーンパトム

“化学で世界をつなげよう”



一般的注意

- **ページ**：この問題・解答冊子は、38 ページからなる。**実験課題は**、実験課題 1A, 実験課題 1B, 実験課題 2 の 3 問である。
- **問題を読む時間**：実験開始前に問題を読む時間が 15 分与えられる。実験監督者に申し出れば、英語版の問題・解答冊子を確認のために見ることができる。
- **実験時間**：実験時間は全部で 5 時間である。いくつかの操作には 20～30 分かかることを踏まえて実験計画を立てること。
- **実験開始・終了**：実験開始の合図（**Start**）の前に始めてはいけない。実験終了の合図（**Stop**）と同時に作業を止めなければならない。
 - 実験監督者が実験終了 30 分前にその旨をアナウンスする。
実験終了の合図（**Stop**）の後、1 分経っても作業をやめなければ、実験試験について失格となる。
 - 実験終了の合図（**Stop**）の後、問題・解答冊子を与えられた封筒に入れ、自分の実験台にて待つこと。実験監督者が来て、実験台を点検し、問題・解答冊子と提出物を回収する。
- **安全**：IChO で定められている安全規則に従うこと。実験室内では保護眼鏡を必ず着用すること。実験監督者の許可があれば、持参した保護眼鏡を使ってもよい。薬品を取り扱うときは与えられたニトリル製手袋を着用すること。
 - もし、IChO で定められている安全規則に違反した場合、実験監督者より **1 回目の警告**を受け、2 回目の警告を受けると実験室から退場させられ、実験試験は 0 点となる。
 - 実験室内では飲食禁止。
 - **安全指針：ピペットを口で吸うことは厳禁である。**
 - 安全面に関して、少しでもわからないことがあれば、遠慮なく実験補助員や実験監督者に聞くこと。トイレ休憩や飲食のために実験室を出るときには、実験監督者に必ず知らせること。
- **実験スペース**：割り当てられたスペースだけを使って作業をすること。共通スペースや共通の実験装置を使用した後は、きれいに片づけなること。
- **薬品の補充・器具の交換**：注意事項に記載がない限り、薬品や実験器具の交換はしないことになっている。ただし、1 回目に限り減点されることなく補充・交換してもらえる。2 回目以降は、実験試験の点数（40 点満点）から 1 点ずつ減点される。
- **実験ゴミ**：実験終了後、薬品や実験器具は実験台の上にそのままにすること。実験廃液（Waste）は、実験ごとに指定された廃液入れに捨てること。
- **解答用紙**：実験結果や問題の解答は全て解答用紙の定められた場所に見やすく書くこと。ペンを使って書いた解答だけが採点される。
 - 全てのページに受験番号を書くこと。

- 解答には配布されたペンだけを使うこと。
- 解答欄外に書いたものは、採点されない。用紙の裏面は下書きに用いてもよい。
- 計算には配布された計算機のみを使うこと。

□ **実験試験中の水分補給**：飲み物やお菓子は実験室の外に用意されている。

□ **分光光度計は自分と隣の生徒とで共有して使用する**

最初の2時間は、空いていれば自由に分光光度計が使える。ただし、1時間以上使い続けることはできない。1時間以上使用していると、もう一人の生徒が使用できないので、使用をやめるよう言われる。隣の生徒が使用している場合は、それが終わるまで待たなければならない。隣の生徒が1時間以上使用している場合は、実験監督者に申し出ること。なお、空いているのであれば、何度でも分光光度計を使うことができる。待つことで時間が無駄にならないように、きちんとした実験計画をたてること。

時間帯	9:00-10:00	10:00-11:00	11:00-12:00	12:00-13:00	13:00-14:00
使用枠	自由	自由	L	R	自由

L = 分光光度計の左側にいる生徒が使用（右側の生徒は使用できない）

R = 分光光度計の右側にいる生徒が使用（左側の生徒は使用できない）

実験課題に取り組む順番は問わない。

実験問題

実験課題 1A

薬品と器具（実験課題 1A）

I. 薬品（太字の部分がラベルに表示されている）

	健康に関する説明 ^a
Instrument check solution 機器の動作確認用溶液，80 cm ³ プラスチック瓶入り	
Methyl orange 2.00 × 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ メチルオレンジ溶液，30 cm ³ ガラス瓶入り	H301
Bromothymol blue 1.00 × 10 ⁻³ mol dm ⁻³ ブロモチモールブルー溶液，30 cm ³ ガラス瓶入り	H226
Methyl red メチルレッド溶液，10 cm ³ ガラス瓶入り	H225-H319-H371
HCl 1 mol dm ⁻³ 塩酸，30 cm ³ プラスチック瓶入り	H290-H314-H335
NaOH 1 mol dm ⁻³ NaOH 水溶液，30 cm ³ プラスチック瓶入り	H290-H314
solution A 緩衝溶液 A，110 cm ³ プラスチック瓶入り	
solution X 試料溶液 X，50 cm ³ プラスチック瓶入り	
solution Y 試料溶液 Y，50 cm ³ プラスチック瓶入り	
solution Z 試料溶液 Z，50 cm ³ プラスチック瓶入り	

^a 健康に関する説明は 36 ページ参照

II. 装置と器具

共用の装置	数量
分光光度計	2 人に 1 台
個人使用の器具	数量
ビーカー, 25 cm ³	2
メスフラスコ, 25.00 cm ³	9
メスピペット, 2.00 cm ³	2
メスシリンダー, 10.0 cm ³	3
パスツールピペット	6
ゴムキャップ (パスツールピペット用)	6
安全ピペッター	1
ピペット置き	1
試験管 (13×100 mm)	6
試験管立て	1
光吸収測定用セル (プラスチック製, 光路長 1.00 cm)	1
Waste 廃液用の瓶, 1 dm ³	1
貼付用ラベルのセット (ジッパー付き袋の中)	1

Task 1A	a		b			c		Total
	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	
Total	12	2	6	1	1	2	2	26
Score								

本課題は全得点の 13%に相当する

実験課題 1A：酸塩基指示薬とその pH 測定への適用

酸塩基指示薬は弱酸（または弱塩基）であり、溶液中ではその酸性形（HIn，色 1）または塩基性形（In⁻，色 2）として存在し，異なる色を示す。希薄な溶液中でのそれらの相互の変換は次の化学平衡で表される。



指示薬を含む溶液の pH が変わると，上に示した平衡は反応物側（HIn），または生成物側（In⁻）に移動し，それぞれの化学種の濃度に応じて溶液の色が変化する。強酸性の溶液中では指示薬の大部分は HIn 形（色 1）となっており，強塩基性の溶液中では指示薬の大部分は In⁻形（色 2）となっている。中間の pH の溶液では，溶液の色は，HIn と In⁻の相対的な存在量に応じて色 1 と色 2 が混合した色となる。

HIn と In⁻の濃度は，2つの波長（ λ_1 と λ_2 ）での吸光度（ $A^{\lambda_1}_{\text{total}}$ と $A^{\lambda_2}_{\text{total}}$ ）をそれぞれ測定し，次の式を用いて計算すれば求まる。

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1}_{\text{total}} &= A^{\lambda_1}_{\text{HIn}} + A^{\lambda_1}_{\text{In}^-} \\ &= \varepsilon^{\lambda_1}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda_1}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-] \\ A^{\lambda_2}_{\text{total}} &= A^{\lambda_2}_{\text{HIn}} + A^{\lambda_2}_{\text{In}^-} \\ &= \varepsilon^{\lambda_2}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda_2}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-] \end{aligned}$$

ここで b は溶液の光路長， ε はモル吸光係数である。

ある pH における溶液中の HIn と In⁻の相対量は，指示薬の酸解離定数（ K_a ）と関係しており，次の式で与えられる。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

従って，ある pH における溶液中の HIn と In⁻の相対量がわかれば，指示薬の酸解離定数が計算できる。

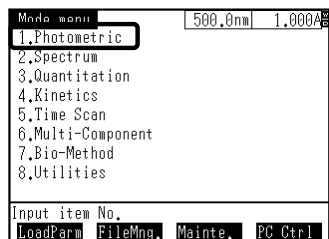
実験の準備

分光光度計の使用法

1. 分光光度計を、望みの波長で吸光度を測定できるように設定するには、図に示す手順に従って操作を行う。
2. 光吸収測定セルに蒸留水を入れて、セルの外側表面をきれいに拭き、分光光度計の試料室内のセルホルダーにセットする。
3. 吸光度 (absorbance) がゼロ (zero) になるように調節する (zero absorbance)。
4. セルを取り出し、セル内の蒸留水を分析する試料の溶液と入れ替える。溶液内に泡が残らないように軽くたたいて追い出し、分光光度計の試料室内のセルホルダーにセットする前には、セルの外側表面をよく拭く。
5. 試料の吸光度を読みとる。

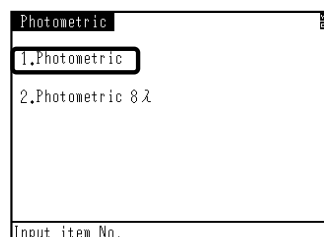
注意：測定波長を変えるたびに、蒸留水を用いて、zero absorbance 調整を行うこと。



**ステップ 1 :**

キーパッドの 1 を押して、1.Photometric（光度測定モード）にする。

（注）もし左の図のような主メニュー（main menu）が画面に表示されていないときには、キーパッドの [return] を押す。

**ステップ 2 :**

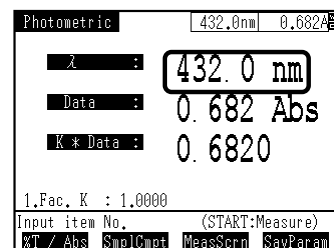
キーパッドの 1 を押して、2つのモードのうち、1.Photometric（単波長モード）を選ぶ。

**ステップ 3 : 波長を設定する**

[GO TO WL] → 波長の数字 → [ENTER] と操作する。
具体的には次のように行う。

- ・キーパッドの [GO TO WL] を押し、波長設定画面を表示させる。
- ・数字をキーパッドから入力する。

（注）例えば、波長を 432 nm にしたいなら、
4 3 2 と打ち込む。



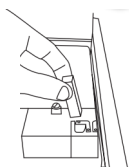
- ・キーパッドの [ENTER] を押す。

（注）このとき、吸光度画面（左の図）が表示されなければ、キーパッドの [F1] を押し、透過率 (%T) を吸光度 (Abs) に切り替える。



セルを蒸留水で洗う

→
試料溶液で共洗った後、セルの4分の3程度までを溶液で満たし、紙で外側を拭く

**ステップ 4 : 吸光度の値を読む**

- ・蒸留水を入れたセルを試料室内のセルホルダーにセットし、キーパッドの [AUTO ZERO] を押す。
- ・試料溶液を入れたセルを試料室内のセルホルダーにセットし、吸光度の値を読む。

別の波長の吸光度測定はステップ 3 と 4 を繰り返して行う。

基本情報

0.1 mol dm^{-3} の塩酸中で、各指示薬は酸性形 (HIn) のみとなっている。

0.1 mol dm^{-3} の NaOH 水溶液中で、各指示薬は塩基性形 (In^-) のみとなっている。

点線で囲まれた枠は解答欄ではない。しかし、計算や動作確認のために有効に利用し、全ての記録をここに残しておくこと。

注意：

分光光度計の使用前に、動作確認を行う。機器の動作確認用溶液を用いて、二つの波長 (430 nm と 620 nm) における吸光度を測定せよ。

この実験では分光光度計番号_____を使用した。

機器の動作確認用溶液の吸光度を書け。

	吸光度 (430 nm)	吸光度 (620 nm)
測定値	_____	_____
基準値	0.220 – 0.260	0.450 – 0.510

測定値が基準値の範囲内であれば、次の実験に進んでよい。そうでなければ、実験補助員か監督者に申し出よ。

パート a**強酸性および強塩基性溶液中での酸塩基指示薬（メチルオレンジ）の吸光度測定**

1. メスピペットを使って、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の**メチルオレンジ**溶液 1.50 cm^3 を 25.00 cm^3 メスフラスコに取れ。そこに 1 mol dm^{-3} の塩酸 2.5 cm^3 を加え、蒸留水を用いて定容せよ。470 nm と 520 nm における吸光度を測定せよ。
2. メスピペットを使って、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の**メチルオレンジ**溶液 2.00 cm^3 を 25.00 cm^3 メスフラスコに取れ。そこに 1 mol dm^{-3} の NaOH 水溶液 2.5 cm^3 を加え、蒸留水を用いて定容せよ。470 nm と 520 nm における吸光度を測定せよ。
3. **メチルオレンジ**の酸性形および塩基性形の 470 nm と 520 nm におけるモル吸光係数を計算せよ。

a1) メチルオレンジの酸性および塩基性溶液の吸光度を書け。

(表の全てを埋める必要はない。)

メチルオレンジの酸性溶液	吸光度 (470 nm)	吸光度 (520 nm)
1 回目		
2 回目		
3 回目		
採用した値 (小数点以下 3 桁)	_____	_____

メチルオレンジの塩基性溶液	吸光度 (470 nm)	吸光度 (520 nm)
1 回目		
2 回目		
3 回目		
採用した値 (小数点以下 3 桁)	_____	_____

a2) メチルオレンジの酸性形および塩基性形のモル吸光係数 (単位: $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) を計算し, 結果を次ページの枠に書け。(単位: $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

計算スペース

	酸性形 (HIn)		塩基性形 (In ⁻)	
メチルオレンジ	$\epsilon_{\text{HIn}}^{470}$	$\epsilon_{\text{HIn}}^{520}$	$\epsilon_{\text{In}^-}^{470}$	$\epsilon_{\text{In}^-}^{520}$
	_____	_____	_____	_____

パート b

緩衝液中での酸塩基指示薬（プロモチモールブルー）の吸光度測定

プロモチモールブルーは酸塩基指示薬であり，酸性形（HIn）は黄色，塩基性形（In⁻）は青色を示す。吸収極大は酸性形で 430 nm，塩基性形で 620 nm である。酸性形のモル吸光係数は 430 nm で $16600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，620 nm で $0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。塩基性形のモル吸光係数は 430 nm で $3460 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，620 nm で $38000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。

1. メスピペットを使って， $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のプロモチモールブルー溶液 1.00 cm^3 を 25.00 cm^3 メスフラスコに取り，緩衝溶液 A を用いて定容せよ（注：緩衝溶液 A は pH 7.00 の緩衝溶液である）。
2. 430 nm と 620 nm における吸光度を測定せよ。
3. メスフラスコ中のプロモチモールブルー溶液における酸性形と塩基性形の濃度を計算せよ。
4. プロモチモールブルーの酸解離定数を計算せよ。

b1) ここで調製したプロモチモールブルー溶液の吸光度を書け。

（表の全てを埋める必要はない。）

調製したプロモチモールブルー溶液	吸光度 (430 nm)	吸光度 (620 nm)
1 回目		
2 回目		
3 回目		
採用した値 (小数点以下 3 桁)	_____	_____

b2) 調製した溶液中におけるブロモチモールブルーの酸性形と塩基性形の濃度を計算し，結果を下の枠に書け。

計算スペース

$[\text{HIn}] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{In}^-] / \text{mol dm}^{-3}$
_____ (有効数字 3 桁)	_____ (有効数字 3 桁)

b3) この実験結果から，ブロモチモールブルーの酸解離定数を計算し，結果を下の枠に書け。

計算スペース

酸解離定数 = _____ (有効数字 3 桁)

パート c

酸塩基指示薬（メチルレッド）を用いた溶液の pH の決定

メチルレッドは酸塩基指示薬であり，酸性形（HIn）は赤色，塩基性形（In⁻）は黄色を示す。酸性形のモル吸光係数は 470 nm で $9810 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，520 nm で $21500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。塩基性形のモル吸光係数は 470 nm で $12500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，520 nm で $1330 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。p*K*_a は 4.95 である。

注意：この実験においては，体積を正確に測る必要はない。正確に測っても得られる結果の精度に影響しない。

1. 試験管に 1/4 程度まで試料溶液 X を取れ。そこに**メチルレッド**溶液を 3 滴加え，よく混ぜよ。溶液の色を記録せよ。
2. 試験管に 1/4 程度まで試料溶液 Y を取れ。そこに**メチルレッド**溶液を 3 滴加え，よく混ぜよ。溶液の色を記録せよ。
3. 試験管に 1/4 程度まで試料溶液 Z を取れ。そこに**メチルレッド**溶液を 3 滴加え，よく混ぜよ。溶液の色を記録せよ。

試料溶液における指示薬の色の変化を書け。

指示薬	観測された色		
	試料溶液 X	試料溶液 Y	試料溶液 Z
メチルレッド			

c1) 3 つの試料溶液の pH を分光光度測定により決定するとき，メチルレッドを指示薬とするのが有効な溶液を 1 つ選べ。

☐ 試料溶液 X

☐ 試料溶液 Y

☐ 試料溶液 Z

4. メスシリンダーを使って，選んだ試料溶液 10 cm^3 をビーカーに取れ。そこに**メチルレッド**溶液 3 滴を加え，よく混ぜよ。470 nm と 520 nm における吸光度を測定せよ。
5. この溶液中における**メチルレッド**の塩基性形と酸性形の濃度比を計算せよ。
6. 選んだ試料溶液の pH を計算せよ。

調製した溶液の吸光度を書け。

選んだ試料溶液	吸光度 (470 nm)	吸光度 (520 nm)

c2) 試料溶液中におけるメチルレッドの塩基性形と酸性形の濃度比，および試料溶液の pH 値を計算し，結果を下の枠に書け。

計算スペース

試料溶液	$[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$	pH
	(小数点以下 2 桁)	(小数点以下 2 桁)

実験問題

実験課題 1B

試薬と器具（実験課題 1B）

I. 試薬（太字の部分がラベルに表示されている）

	健康に関する説明 ^a
Solution A (KIO_3 10.7042 g in 5.00 dm ³), KIO ₃ 標準水溶液, 60 cm ³ プラスチック瓶入り	H272-H315-H319-H335
Solution B Ca(IO ₃) ₂ 飽和水溶液, 50 cm ³ プラスチック瓶入り	H272-H315-H319-H335
Solution C KIO ₃ の希薄水溶液に Ca(IO ₃) ₂ を飽和させた溶液, 50 cm ³ プラスチック瓶入り	H272-H315-H319-H335
Na₂S₂O₃ Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液, 200 cm ³ プラスチック瓶入り	
KI 10% (w/v) KI 10% (w/v) 水溶液, 100 cm ³ プラスチック瓶入り	H300-H330-H312-H315-H319-H335
HCl 1 mol dm⁻³ 1 mol dm ⁻³ 塩酸, 100 cm ³ プラスチック瓶入り	H290-H314-H335
Starch solution 0.1% (w/v) 0.1% (w/v) デンプン溶液, 30 cm ³ 滴下瓶入り	
Distilled water 蒸留水, 500 cm ³ 洗瓶入り	
Distilled water 蒸留水, 1000 cm ³ プラスチック瓶入り	

^a 健康に関する説明は 36 ページ参照。

II. 器具

個人使用の器具	数量
ビーカー, 100 cm ³	2
ビーカー, 250 cm ³	1
三角フラスコ, 125 cm ³	9
ホールピペット, 5.00 cm ³	2
ホールピペット, 10.00 cm ³	1
メスシリンダー, 10.0 cm ³	1
メスシリンダー, 25.0 cm ³	2
パスツールピペット	1
ゴムキャップ (パスツールピペット用)	1
ガラスロート, 直径 7.5 cm	2 (今回は使用しない)
プラスチックロート, 直径 5.5 cm	1
ろ紙 (ジッパー付き袋の中)	3 (今回は使用しない)
ビュレット, 50.0 cm ³	1
ビュレットクランプとスタンド	1
O-リング (ロート用)	2 (今回は使用しない)

Task 1B	a			b			c			Total
	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3	
Total	1	5	1	6	1	2	6	1	3	26
Score										

本課題は全得点の 13%に相当する

実験課題 1B: ヨウ素酸カルシウム

ヨウ素酸カルシウムは、水にわずかに溶け、飽和溶液と溶け残った固体の間に平衡が成り立っている。



滴定によって飽和 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 溶液中の IO_3^- の濃度を決定することが可能で、それを使って $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の溶解度積 K_{sp} の値を決定することができる。

IO_3^- の濃度は、ヨウ化カリウムの存在下でチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の標準水溶液で滴定することによって決定することができる。その際、指示薬としてデンプンを用いる。

パート a では、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の標定を行う。

パート b では、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の溶解度積 K_{sp} の値を決定する。

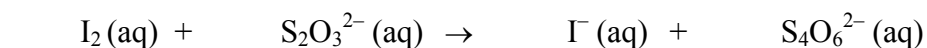
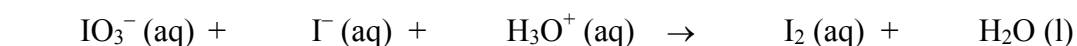
パート c では、濃度不明の KIO_3 水溶液の濃度を決定する。濃度を知りたい KIO_3 の希薄水溶液に固体の $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ を加え、3 日間静置すると、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の飽和溶液が生成し、溶液と溶け残った固体の間に平衡が成立する。この平衡に達した溶液をろ過したものが配布される。その溶液中の IO_3^- の濃度を滴定することによって、元の溶液中の IO_3^- の濃度を決定する。

パート a

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の標定

- ビュレットに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を入れよ。
- KIO_3 標準水溶液として、 5.00 cm^3 あたり 10.7042 g の KIO_3 を含むものが **Solution A** として与えられる。ホールピペットで Solution A を 10.00 cm^3 取り、三角フラスコに入れよ。これに 10% (w/v) KI 水溶液 10 cm^3 と 1 mol dm^{-3} 塩酸 10 cm^3 を加えよ。ヨウ素 I_2 が生成して、溶液は濃褐色になる。
- 三角フラスコ内の溶液を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定する。まず、溶液の色が薄い黄色になるまで $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を滴下せよ。そこで 0.1% のデンプン溶液を 2 cm^3 加えると、溶液は濃青色になる。さらに溶液が無色になる終点に向けて、注意深く滴定せよ。終点に達したら、滴下した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の体積を記録せよ。

a1) 次の各反応式の下線部に係数を入れ，完成させよ。



a2) 滴下した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の体積を記録せよ。

(必ずしも，全ての欄を埋める必要はない。)

	滴定の番号		
	1	2	3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を入れたビュレットの最初の読み, cm^3			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を入れたビュレットの最後の読み, cm^3			
滴定に使用された $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の体積, cm^3			

採用した体積, cm^3 ; $V_1 =$

a3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の濃度を計算せよ。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度, mol dm^{-3} : _____ (小数点以下 4 桁で答えよ)

(もし, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度を決定することができなかったときは, 以下の計算には, $0.0700 \text{ mol dm}^{-3}$ という値を使用すること。)

パート b

Ca(IO₃)₂ の溶解度積 K_{sp} の値の決定

1. Ca(IO₃)₂ の飽和溶液をろ過したろ液が，**Solution B** として与えられる。
2. ホールピペットで **Solution B** を 5.00 cm³ 取り，三角フラスコに入れよ。これに 10% (w/v) KI 水溶液 10 cm³ と 1 mol dm⁻³ 塩酸 10 cm³ を加えよ。ヨウ素 I₂ が生成して，溶液は濃褐色になる。
3. 三角フラスコ内の溶液を Na₂S₂O₃ 水溶液で滴定する。まず，溶液の色が薄い黄色になるまで Na₂S₂O₃ 水溶液を滴下せよ。そこで 0.1% のデンプン溶液を 2 cm³ 加え，溶液は濃青色になる。さらに溶液が無色になる終点に向けて，注意深く滴定せよ。終点に達したら，滴下した Na₂S₂O₃ 水溶液の体積を記録せよ。

b1) 滴下した Na₂S₂O₃ 水溶液の体積を記録せよ。

(必ずしも，全ての欄を埋める必要はない。)

	滴定の番号		
	1	2	3
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液を入れたビュレットの最初の読み, cm ³			
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液を入れたビュレットの最後の読み, cm ³			
滴定に使用された Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液の体積, cm ³			
採用した体積, cm ³ ; $V_2 =$			

b2) 溶液中の IO₃⁻ の濃度を計算せよ。

IO₃⁻ の濃度, mol dm⁻³: _____ (小数点以下 4 桁で答えよ)

b3) $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の K_{sp} の値を計算せよ。

$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の $K_{\text{sp}} =$ _____ (有効数字 3 桁で答えよ)

(もし、 K_{sp} の値を決定することができなかったときは、以下の計算には 7×10^{-7} という値を使用すること。)

パート c

濃度不明の KIO_3 希薄水溶液の濃度の決定

1. 濃度不明の KIO_3 の希薄水溶液に固体の $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ を加えて静置すると、飽和溶液が生成する。この溶液をろ過したろ液が、**Solution C** として与えられる。
2. ホールピペットで **Solution C** を 5.00 cm^3 取り、三角フラスコに入れよ。これに 10% (w/v) KI 水溶液 10 cm^3 と 1 mol dm^{-3} 塩酸 10 cm^3 を加えよ。ヨウ素 I_2 が生成して、溶液は濃褐色になる。
3. 三角フラスコ内の溶液を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定する。まず、溶液の色が薄い黄色になるまで $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を滴下せよ。ここで 0.1% のデンプン溶液を 2 cm^3 加えると、溶液は濃青色になる。さらに溶液が無色になる終点に向けて、注意深く滴定せよ。終点に達したら、滴下した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の体積を記録せよ。

c1) 滴下した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の体積を記録せよ。

(必ずしも、全ての欄を埋める必要はない。)

	滴定の番号		
	1	2	3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を入れたビュレットの最初の読み, cm^3			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を入れたビュレットの最後の読み, cm^3			
滴定に使用された $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の体積, cm^3			

採用した体積, cm^3 ; $V_3 =$

c2) Solution C の溶液中の IO_3^- の濃度を計算せよ。

IO_3^- の濃度, mol dm^{-3} : _____ (小数点以下 4 桁で答えよ)

c3) 元の KIO_3 希薄水溶液の濃度を計算せよ。

KIO_3 の濃度, mol dm^{-3} : _____ (小数点以下 4 桁で答えよ)

実験問題

実験課題 2

薬品と器具（実験課題 2）

I. 薬品

試薬名	ラベル名	健康に関する説明 ^a
3-ペンタノン（分子量 86.13） 約 0.86 g ^b ，サンプル管入り	A	H225-H319-H335-H336
<i>p</i> -クロロベンズアルデヒド （分子量 140.57） 約 3.5 g ^c ，サンプル管入り	B	H302-H315-H319-H335
エタノール 200 cm ³ ，洗瓶入り	Ethanol	H225-H319
2 mol dm ⁻³ NaOH 水溶液 25 cm ³ ，瓶入り	2N NaOH	H290-H314

^a 健康に関する説明は 36 ページ参照^b 使用前に 3-ペンタノンが入った容器の質量を量ること。ラベルに書かれた情報をもとに計算すれば，3-ペンタノンの正確な質量を求められる。^c ラベルに正確な質量が記載されている。

II. 装置と器具

共有して使用する装置類	数量
分析天秤	1 部屋に 12 台（共有使用）
循環式アスピレーター	実験台に 2 台（共有使用）
氷の入ったバケツ	列当たり 1 つ（頼めば補充可）
個人使用の器具類	数量
熱電対付きのホットスターラー	1
スタンド	1
クランプ	2
100 cm ³ 丸底フラスコ	1
25 cm ³ メスシリンダー	1
50 cm ³ メスシリンダー	1
空冷管	1
250 cm ³ 広口ビーカー	1
125 cm ³ 三角フラスコ	2
250 cm ³ 吸引瓶	1
25 cm ³ ブフナーロート	1
時計皿	1
パスツールピペット（滴下用）	5
ゴムキャップ（パスツールピペット用）	2

ゴムアダプター	1
ゴム製フラスコ立て	1
攪拌子	1
ろ紙	3 (ジッパー付き袋の中)
スパチュラ	1
ガラス棒	1
ピンセット	1
プラスチック製クリップ	1
洗瓶 (エタノールが入っている)	1 (補充可能)
ニトリル製手袋	2 (必要ならサイズ交換可能)
タオル	2
金属クリップ	1
“Waste Task 2”と書かれた 500 cm ³ の廃液用ガラス瓶	1
受験番号 (Student code) が書かれたラベルが付いた生成物提出用容器	1
ゴーグル	1

Task 2	a			b	Total
	a1	a2	a3	b1	
Total	2	2	2	18	24
Score					

本課題は全得点の 14% に相当する

実験課題 2：炭素骨格の構築

有機分子の主たる構造は大部分が炭素-炭素骨格に基づく。炭素-炭素結合形成反応は、より小さな出発物質から複雑な構造を構築する上で、極めて重要である。したがって、効率的に炭素-炭素結合を形成するような変換反応は常に興味の的である。この実験では、市販の *p*-クロロベンズアルデヒドと 3-ペンタノンにより複雑な構造の化合物へ変換する。

重要な注意：

- エタノールは減点なしに補充できる。
- 質量を測定するときには必ず実験監督者による確認が必要である。採点には、実験監督者の解答用紙へのサインが必要である。確認を受けていない数値は採点の対象とならない。
- この課題の全 24 点のうち 18 点は提出された生成物の量と純度で決められる。生成物が提出されていない場合には採点不能で、この部分に得点は一切与えられない。
- 採点者は ^1H NMR スペクトルと融点の測定によって生成物の純度を検証する。

パート a

- 3-ペンタノン (A) が入っているサンプル管 (番号は Axxx, たとえば A305) を取り、パラフィルムを丁寧にはがす。ふたを含めたサンプル管の質量を測定する。質量を解答用紙の質問 a1 の欄に記入せよ。
- 250 cm³ 広口ビーカーに水を満たし水浴とする。水浴に金属クリップを入れて水浴の温度が均一になるように攪拌し、熱電対で温度を制御しながら 55±2°C に加熱する。
- 100 cm³ 丸底フラスコに攪拌子が入っていることを確認する。3-ペンタノン (質量を量ったもの) (A とラベルされている) と *p*-クロロベンズアルデヒド

ド (B とラベルされている) をフラスコに移す。混合物に 50 cm^3 のエタノールを加えてかき混ぜて溶かす。

- メスシリンダーを用いて、 2 mol dm^{-3} NaOH 水溶液 (2N NaOH とラベルされている) を 15 cm^3 取り、反応混合物に加える。フラスコのスリの部分に NaOH 水溶液がつかないように注意せよ。
- 図 1 に示すように反応装置を組み立てる。反応フラスコを $55\pm 2^\circ\text{C}$ の水浴に浸ける。空冷管を反応フラスコに接続し、プラスチック製クリップで固定する。反応混合物を水浴で加熱しながら 30 分間かき混ぜる。

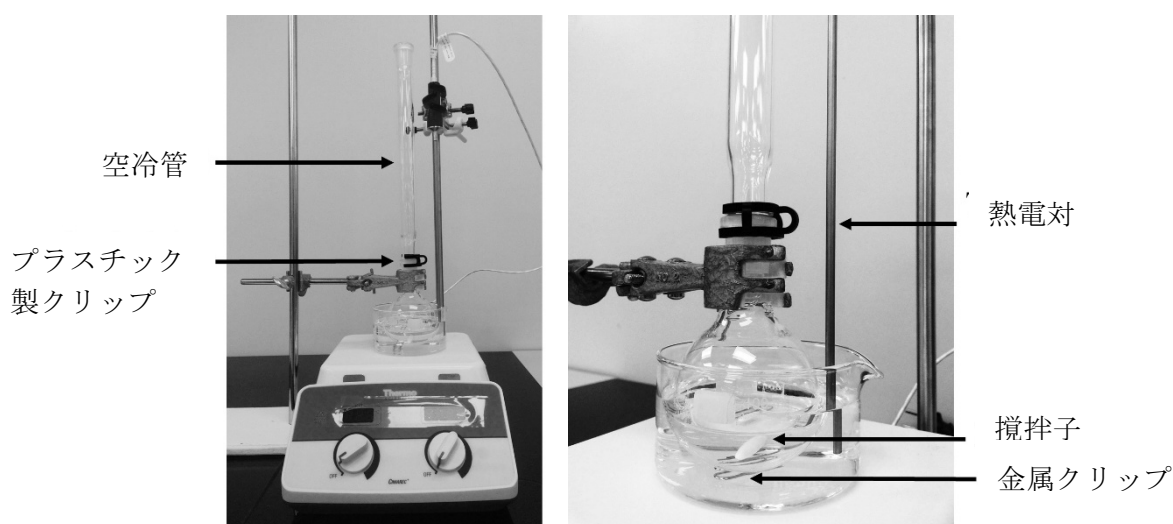


図 1 : 水浴を使った加熱反応装置の組み立て

- 反応フラスコを水浴から取り出す (注意! フラスコは熱い)。フラスコをゴム製フラスコ立てに置く。
- 重要** : この後の再結晶過程でホットプレート部分が過熱しないように、熱電対をホットスターラーから取り外す。熱電対を取り外したら実験監督者に報告し、確認してもらい、熱電対を実験監督者に渡す。
- 水浴のお湯を捨て、氷と少量の水を入れて氷浴を作る。反応フラスコを氷浴に漬けて冷やす。固体が現れる。**ヒント** : もし 5 分たっても固体が現れないようであれば、ガラス棒を使ってフラスコの壁をこするとよい。それで析出が始まるであろう。
- 反応混合物を約 20 分間冷やし、完全に生成物を析出させる。

10. 図2に示すように吸引ろ過装置を組み立てる。吸引瓶を循環式アスピレーターにつなぐ。吸引瓶にゴムアダプターをのせ、その上にブフナーロートを密着させる。ろ紙を置き、析出物を吸引ろ過でろ取し、少量の冷エタノールで洗淨する。そのまま2～3分間吸引して沈殿に空気を通し生成物を乾燥させる。



図2：吸引ろ過装置の組み立て

11. 吸引瓶からホースを外す（循環式アスピレーターのスイッチを切ってはいけない）。自分の実験台に器具を持ち帰り、共通実験スペースに残さないこと。ろ紙の上の粗生成物を集めて三角フラスコに移す。**ろ紙をあまり強く引っ搔くと、紙の繊維が不純物として混入し、純度が下がるので注意せよ。**ブフナーロートはエタノールで洗淨しておく。
12. もう1つの三角フラスコにエタノールを入れ、ホットスターラーで穏やかに加熱する（100～120℃に温度設定するとよい）。**加熱する前に、熱電対がホットスターラーから外されていることを確認すること。**
13. 粗生成物をエタノールから再結晶する。以下のように行うとよい：
かき混ぜながら、粗生成物の入っている三角フラスコに熱エタノールを少量加える。熱エタノールを少しずつ加えていき（加えるたびにかき混ぜる）固体を完全に溶解させる。固体が溶けてしまうまで、フラスコをホットスターラーの上に置いておくことで常に熱く保っておく。**いずれのフラスコも熱いので注意せよ。**フラスコを持つときには、実験台の紙タオルかカゴの中のタオルを使い、フラスコを直接触らないようにせよ。完全に溶けたら、熱溶液の入っているフラスコを実験台（ドラフト内）に直に置き、フラスコを揺らさずに室温まで冷却する。結晶性の化合物が生じる。もし結晶が生じない時

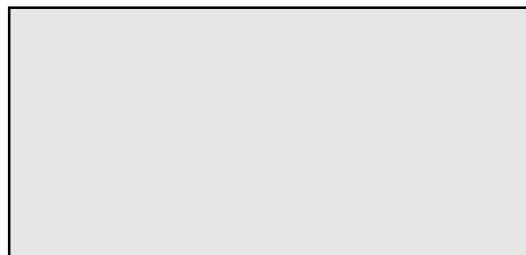
には、ガラス棒を使ってフラスコの壁をこすり、結晶化を促す。フラスコを氷浴につけ、完全に結晶化させる。

14. 再結晶した生成物を吸引ろ過でろ取する（吸引ろ過の手順については、手順 10 を参照のこと）。生成物を少量の冷エタノールで洗浄する。そのまま 2～3 分間吸引して沈殿に空気を通し生成物を乾燥させる。吸引瓶からホースを外す。精製した生成物は、ブフナーロートに入れたまま実験台の上に少なくとも 15 分放置して、空気乾燥する。
15. 自分の受験番号（student code）が記載されたラベルが貼られている容器の質量を測定する（ふたはしない）。測定値を解答用紙の質問 a1 の欄に記入する。
16. 質量を量った容器に再結晶した生成物を移す。精製した生成物の質量を決め、解答用紙の質問 a1 の欄に記入する。
17. 生成物を入れた容器のラベルに必要事項を記載して、実験台の上に置いておく。「実験終了」の合図のあと、実験監督者が容器を確認し、解答用紙の質問 b1 の欄にサインする。生徒も必ず解答用紙の質問 b1 の欄にサインする。監督者と生徒の双方がサインしたら、容器をジッパー付きの袋に入れる。

次に示すものを実験台の上に置いておくこと：

- 問題・解答冊子（この冊子）を封筒に入れたもの
- 必要事項と受験番号が記載されたラベルの貼られた容器

実験監督者が化合物を無作為に
配付し，ここにラベルを貼る：



Axxx (たとえば A567) = 3-ペンタノンが入ったサンプル管の番号

Tared (w/caps) : 3-ペンタノンを入れる前の「サンプル管+ラベル+ふた」の質量

Bxxx (たとえば B567) = *p*-クロロベンズアルデヒドが入ったサンプル管の番号

Net : *p*-クロロベンズアルデヒドの質量

a1) 上記のラベルに書かれている情報と実験で得られた値を用いて以下の計算をせよ。
全ての結果はこの表に記入せよ。

受け取ったサンプル管と 3-ペンタノンの質量の合計

(質量はふたと一緒に測ること) = _____

*実験監督者のサイン (採点に必須)

3-ペンタノンの質量 = _____

p-クロロベンズアルデヒドの質量 (ラベルに記載の値を転記せよ) :

生成物を入れる容器 (空) の質量

(ふたをせずに測ること) : _____

*実験監督者のサイン (採点に必須)

再結晶した生成物を入れた容器の質量

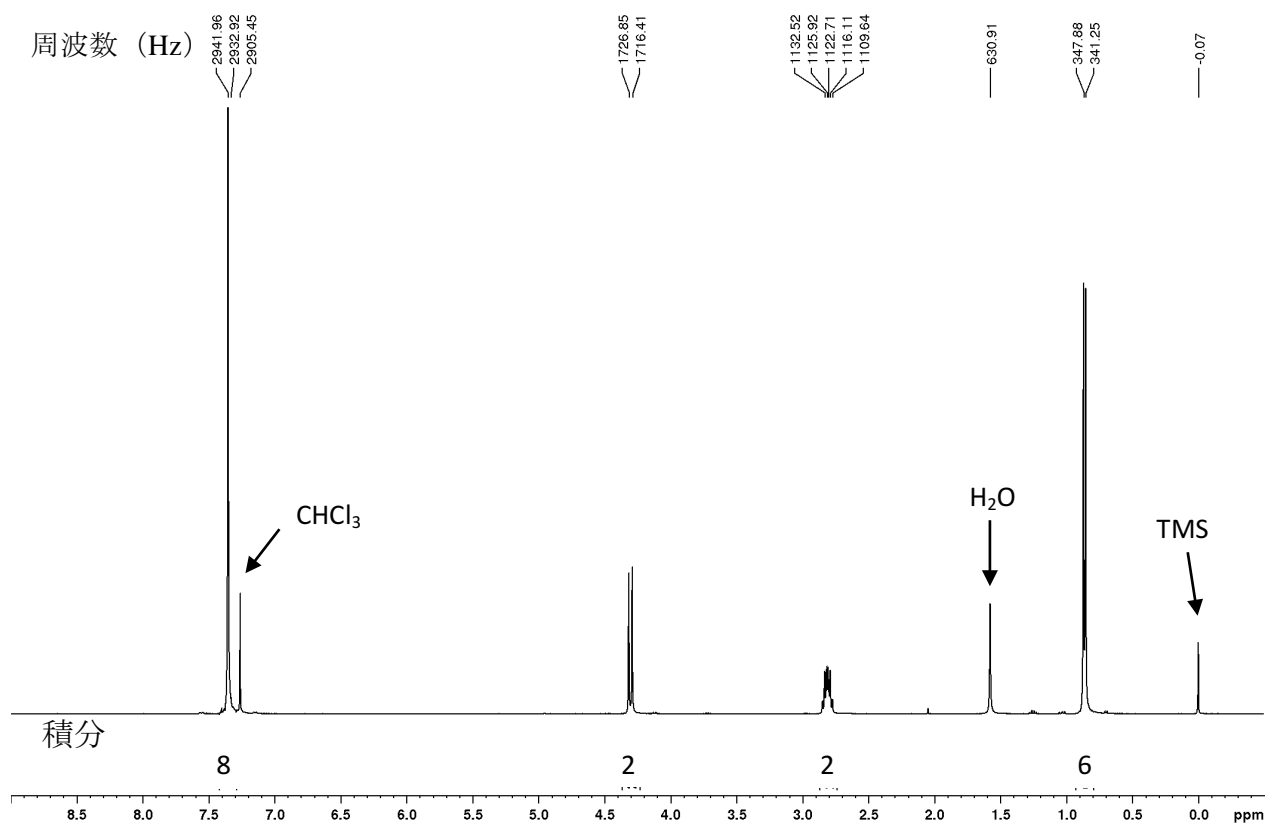
(ふたをせずに測ること) : _____

*実験監督者のサイン (採点に必須)

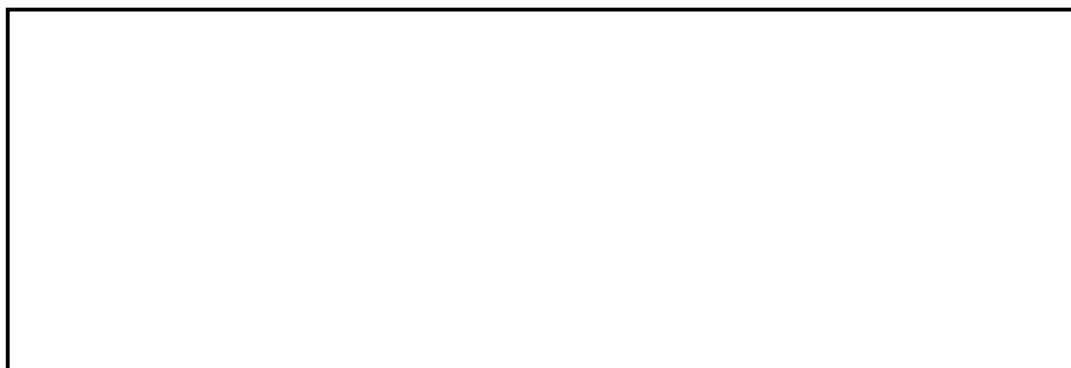
再結晶した生成物の質量 : _____

a2) この反応で生成物として得られる可能性のある芳香族化合物を 4 つ書け。立体異性体は 1 つと数える。

a3) 生成物の ^1H -NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3) を次に示す。生成物の構造を書け。



積分値は生成物の分子の中に存在するプロトンの全てを反映し対応している。



パート b

b1) 提出された生成物は必要な測定をされたのち収率と純度で評価される。提出された生成物の情報を提供せよ（これは採点対象ではない）。

状態： ☐ 固体 ☐ 液体

実験監督者のサイン： _____

（サンプル提出時にサイン）

生徒のサイン： _____

（サンプル提出時にサイン）

健康に関する説明

H225	かなり燃えやすい液体やガス
H272	火の勢いが増す，酸化剤
H290	金属を腐食させる
H300	飲み込むと死に至る
H301	飲み込むと中毒になる
H302	飲み込むと有害である
H314	深刻な皮膚のやけどや目の損傷を引き起こす
H315	皮膚の炎症を引き起こす
H319	深刻な目の炎症を引き起こす
H330	吸引すれば死に至る
H335	呼吸器系の炎症を引き起こす
H336	眠気やめまいを引き起こす
H371	臓器損傷を引き起こす

^1H NMR 化学シフト値

水素の種類 (R=アルキル基, Ar=アリール基)	化学シフト値 (ppm)	水素の種類 (R=アルキル基, Ar=アリール基)	化学シフト値 (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (定義)		
RCH_3	0.9	RCH=O	9.5-10.1
RCH_2R	1.2-1.4	RCOOH	10-13
R_3CH	1.4-1.7	RCOCH_3	2.1-2.3
RCH_2I	3.2-3.3	RCOCH_2R	2.2-2.6
RCH_2Br	3.4-3.5	RCOOCH_3	3.7-3.9
RCH_2Cl	3.6-3.8	RCOOCH_2R	4.1-4.7
RCH_2F	4.4-4.5	$\text{R}_2\text{C=CRCHR}_2$	1.6-2.6
RCH_2NH_2	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C=CH}_2$	4.6-5.0
RCH_2OH	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C=CHR}$	5.0-5.7
RCH_2OR	3.3-4.0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1.5-1.6	ArCH_3	2.2-2.5
R_2NH	0.5-5.0	ArCH_2R	2.3-2.8
ROH	0.5-6.0	ArH	6.5-8.5

1		18																																																				
1A		8A																																																				
1	2	13				14				15				16				17				18																																
H	He	3A				4A				5A				6A				7A				8A																																
1.008		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																					
3	4	5B				6B				7B				8B				9B				10B				11B				12B				13B				14B				15B				16B				17B				18B
Li	Be	5				6				7				8				9				10				11				12				13				14				15				16				17				18
6.941	9.012	23				24				25				26				27				28				29				30				31				32				33				34				35				36
Na	Mg	V				Cr				Mn				Fe				Co				Ni				Cu				Zn				Ga				Ge				As				Se				Br				Kr
22.99	24.31	50.94				52.00				54.94				55.85				58.93				58.69				63.55				65.39				69.72				72.61				74.92				78.97				79.90				83.80
11	12	41				42				43				44				45				46				47				48				49				50				51				52				53				54
22.99	24.31	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
37	38	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
85.47	87.62	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
55	56	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
132.9	137.3	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
87	88	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
Fr	Ra	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
(223)	(226)	92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121.8				127.6				126.9				131.3				
		92.91				95.95				101.1				102.9				106.4				107.9				112.4				114.8				118.7				121																

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.0	231.0	238.0	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)