

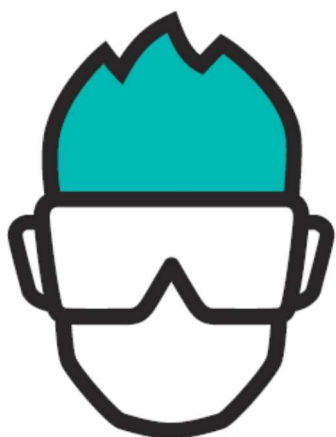
2018/7/19-29

スロバキア, ブラチスラバ
チェコ, プラハ

www.50icho.eu

実験問題

Country:	Japan
Name as in passport:	Takanao Ishii
Student code:	JPN-1
Language:	Japanese



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN

一般的注意

- この実験問題の問題・解答冊子は、32 ページからなる。
- 実験開始前に問題を読む時間が 15 分与えられる。ただし、この 15 分の間は、**実験をしたり、書いたり、計算したりしてはいけない**。でないと、失格になる。
- 実験開始の合図（**Start**）とともに解答を始めなさい。
- 実験時間は **5 時間** である。
- 問題を解く順番は問わない。しかし、実験課題 P1 から始めることを推奨する。
- すべての実験結果および解答は、問題・解答冊子の**解答欄内にペンを使って**わかりやすく解答せよ。解答欄の欄外に書かれた解答は採点されない。
- 解答を記入するのに、鉛筆やマジックを使ってはいけない。配付されたペンと計算機のみを用いなさい。
- 下書き用紙は 3 枚ある。さらに下書き用紙が必要なときは、問題・解答冊子の裏面を使いなさい。**決められた解答欄の枠外に書かれたものは一切採点されない**ことに留意せよ。
- 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。
- トイレに行ったり、飲み物を飲んだり、お菓子を食べたりするのに実験室を離れるときは、実験監督者に申し出なさい。実験監督者が付添う。
- IChO 規則で定められている**安全規則に必ず従うこと**。もし違反した場合、実験監督者より 1 回目の警告を受ける。さらに規則に違反し、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。
- 薬品や実験器具の補充・交換は、特に記載がない限り、最初の一品目に限り減点されない。その後は、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**）と同時に作業を止めなければならない。**実験終了の合図（Stop）の後**、1 分経っても作業や解答をやめなければ、実験試験について失格となる。
- 実験終了の合図（**Stop**）の後、実験監督者が解答用紙にサインをする。さらにあなたもサインをしたら、問題・解答冊子を与えられた封筒に入れ、その封筒を、自分の合成した生成物および TLC 板とともに提出しなさい。



実験上の注意および安全規則

- 白衣を必ず着用し、ボタンを上まで留めること。足の甲やかかとは完全に隠れるような履物を履きなさい。
- 実験室での作業中は、安全メガネを常に着用しなさい。視力矯正のためにはメガネを用い、コンタクトレンズを着用してはいけない。
- 実験室内での飲食は禁止である。チューイングガムを噛むことも禁止である。
- 決められた自分の実験スペース内でのみ作業を行いなさい。作業スペースを整頓しなさい。
- 決められた以外の実験をしてはいけないし、実験の改変も行っちゃいけない。
- ピペットを口で吸ってはいけない。安全ピペッターを必ず使用のこと。
- 試薬をこぼしたり、ガラス器具を破損させたりして、実験台や床が汚れた場合は、すぐに掃除してきれいにしなさい。
- 全ての廃液・廃棄物は、適切な場所に捨て、分類の異なる廃棄物が混ざったり、けがをしたりすることのないようにしなさい。危険でなく、水に溶けるまたは混合する廃液は、流し台に捨ててよい。そうでない実験廃液・廃棄物は、ラベルにしたがって、ラベルの張られた蓋付き容器に捨てなさい。



GHS 危険表示記号とその説明

実験に用いる試薬のそれぞれの GHS 危険表示記号は，問題中に記載されている。この記号の意味は以下のとおりである。

物理的危険に関する説明

H225	かなり燃えやすい液体やガス
H226	燃えやすい液体やガス
H228	燃えやすい固体
H271	発火や爆発を引き起こしやすい，強い酸化剤
H272	火の勢いを激しくする，酸化剤
H290	金属を腐食させる

健康への危険に関する説明

H301	飲み込むと中毒になる
H302	飲み込むと有害である
H304	飲み込むと命にかかわる
H311	皮膚に触れると毒性を示す
H312	皮膚に触れると有害である
H314	深刻な皮膚のやけどや目の炎症を引き起こす
H315	皮膚の炎症を引き起こす
H317	皮膚のアレルギー反応を起こすかもしれない
H318	目の深刻な損傷を引き起こす
H319	目の深刻な炎症を引き起こす
H331	吸引すると中毒になる
H332	吸引すると有害である
H333	吸引すると有害かも知れない
H334	吸引するとアレルギー・ぜんそくの徴候・呼吸困難を引き起こすかも知れない
H335	呼吸器系の痛みを引き起こすかもしれない
H336	眠気やめまいを引き起こすかもしれない
H351	ガンを引き起こす恐れがある
H361	繁殖力や胎内の子供に損傷を与える恐れがある
H371	臓器に損傷を引き起こすかもしれない
H372	長期間／繰り返しの暴露により臓器に損傷を引き起こす
H373	長期間／繰り返しの暴露により臓器に損傷を引き起こすかもしれない



環境への危険に関する説明

H400	水生生物への強い毒性を示す
H402	水生生物にとって有害である
H410	長期間にわたり水生生物への強い毒性を示す
H411	長期間にわたり水生生物への毒性を示す
H412	長期間にわたり水生生物にとって有害となる



薬品

全実験課題共通

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号
脱イオン水: 洗瓶 (実験台上) プラスチック容器 (実験台上) プラスチック容器 (大, 補充用) (ドラフト内)	Water	危険ではない

実験課題 P1 (特段の記載がなければ白いかごの中にある)

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号 ¹
エタノール , 洗瓶, 100 mL (実験台上)	Ethanol	H225, H319
2-アセトナフトン TLC 確認用標準試料, サンプル瓶中, 約 0.002 g サンプル瓶中, 0.500 g	Standard A	H302, H315, H319, H335, H411
	Reactant A	
2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 33% (重量/重量) 水溶液, サンプル瓶中, 0.300 g	DNPH	H228, H302
漂白剤水溶液, NaClO を 4.7% 含む, 褐色ガラス瓶中, 13.5 mL	Bleach	H290, H314, H400
酢酸エチル , 褐色ガラス瓶中, 15 mL	EtOAc	H225, H319, H336
薄層クロマトグラフィー (TLC) 用展開溶媒, ヘキサン/ 酢酸エチル (体積比 4:1), 褐色ガラス瓶中, 5 mL	TLC eluent	H225, H304, H315, H336, H411 ²
5% Na₂CO₃ 水溶液, プラスチック瓶中, 20 mL	5% Na₂CO₃	H319
20% 塩酸 , プラスチック瓶中, 15 mL	20% HCl	H290, H314, H319, H335 他

¹ GHS 危険表示記号の説明は, 4~5ページを見なさい。

² ヘキサンの GHS 危険表示記号

実験課題 P2 (緑色のかごの中にある)

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号 ¹
8 mmol L ⁻¹ ルミノール / 0.4 mol L ⁻¹ NaOH 水溶液, プラスチック瓶中, 50 mL	Luminol in NaOH	H290, H315, H319
2.00 mmol L ⁻¹ CuSO₄ 水溶液, プラスチック瓶中, 25 mL	Cu	危険ではない
2.00 mol L ⁻¹ H₂O₂ 水溶液, 小さいプラスチック瓶中, 12 mL	H₂O₂ conc.	H302, H315, H318



0.100 mol L ⁻¹ システイン塩酸塩水溶液, 小さいプラスチック瓶中, 12 mL	Cys conc.	危険ではない
水, プラスチック瓶中, 50 mL	Water	危険ではない

実験課題 P3 (特段の記載がなければ灰色のかごの中にある)

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号 ¹
ミネラルウォーター試料, プラスチック瓶中, 400 mL (実験台上)	Sample	危険ではない
3 mol L ⁻¹ NH ₄ Cl / 3 mol L ⁻¹ NH ₃ 水溶液, プラスチック瓶中, 15 mL	Buffer	H302, H319, H314, H400
NaCl, 固体, プラスチック瓶中, 10 g	NaCl	H319
エリオクロムブラック T, プラスチック容器中, 指示薬混合物	EBT	H319
プロモチモールブルー, プラスチック容器中, 指示薬溶液	BTB	H302, H315, H319
5.965 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩標準溶液, プラスチック容器中, 200 mL (実験台上)	EDTA	H302, H315, H319, H335
0.2660 mol L ⁻¹ NaOH 標準溶液, プラスチック容器中, 250 mL (実験台上)	NaOH	H314
強酸性陽イオン交換樹脂, H ⁺ 形, プラスチック容器中, 脱イオン水で洗浄して膨潤した樹脂, 50 mL	Catex	H319

実験器具

全実験課題共通 (特段の記載がなければ, 実験台棚の上)

共通で使用するもの	数量
実験用拭紙 (Paper wipes)	2-4 人で 1 箱
紙ごみを捨てるかご (実験台上, 流しに近い位置にある)	4 人で 1 箱
ニトリル手袋 (ドラフト内)	1 実験室で 1 箱
個人で使用するもの	
保護メガネ	1
ピペット台 (実験台上)	1
安全ピペッター	1
ガラスビーカー (100 mL) 中に, ガラス棒, プラスチック製薬さじ, スパチュラ, ピンセット, マジック, 鉛筆, 定規がそれぞれ入っている	1 組



実験課題 P1 (特段の記載がなければ, 白いかごの中にある)

共通で使用するもの	数量
UV ランプ (ドラフト内)	最大 12 人に 1 台
吸引装置 (実験台上, プラスチック製バルブの付いた真空ホース)	2 人で 1 台
個人で使用するもの	
熱電対 (温度計) と金属クリップ入り水浴が置いてあるホットスターラー (実験台上)	1 組
ムッフ付きの小さいクランプとムッフ付きの大きいクランプが付いた実験スタンド (実験台上)	1 組
Organic waste (有機廃液) と書かれたプラスチック容器 (実験台上)	1
分液用金属リング	1
撹拌子の入ったナスフラスコ, 50 mL	1
メスシリンダー, 10 mL	1
冷却管	1
栓付の分液ロート, 100 mL	1
スリ無し三角フラスコ, 50 mL	1
スリ無し三角フラスコ, 25 mL	1
スリ付き三角フラスコ, 50 mL	1
小さいロート	1
吸引瓶, 100 mL	1
吸引ろ過に使うゴム製アダプター	1
目の細かさが S2 のガラスろ過器 (白ラベル)	1
目の細かさが S3 のガラスろ過器 (橙ラベル)	1
ビーカー, 50 mL およびシャーレ	1
ビーカー, 150 mL	1
TLC に用いる目盛り付きキャピラリー, 5 μ L	3
5 枚の pH 試験紙片と 1 枚の pH 色対応表の入った, 封のできるプラスチック袋	1
2 枚の TLC 板の入った, 封のできるプラスチック袋	1
ガラス製パストゥールピペット	4
灰色のピペットヘッド	1
ハロホルム反応の生成物を入れて提出するための, 自分のコード (JPN-1) と B のラベルが貼られたサンプル瓶	1



ブラディール試薬との反応の生成物を入れて提出するための、自分のコード (JPN-1) と C のラベルが貼られたサンプル瓶	1
---	---

実験課題 P2 (特段の記載がなければ、**緑色**のかごの中にある)

個人で使用するもの	数量
ストップウォッチ	1
デジタル式温度計および校正定数が書かれた紙	1
メスフラスコ, 50 mL	1
ホールピペット, 5 mL (実験台上のピペット台)	1
メスピペット, 5 mL (実験台上のピペット台)	3
メスピペット, 1 mL (実験台上のピペット台)	2
H ₂ O ₂ の希釈溶液を保管するための, H ₂ O ₂ dil. とラベルされたプラスチック容器, 50 mL	1
システイン塩酸塩の希釈溶液を保管するための, Cys dil. とラベルされたプラスチック容器, 50 mL	1
黒色のプラスチック製試験管, 15 mL	1
ふたのない小型遠沈管, 1.5 mL	1
プラスチック製ビーカー, 25 mL	1
三角フラスコ, 100 mL	1

実験課題 P3 (特段の記載がなければ、**灰色**のかごの中にある)

個人で使用するもの	数量
白い紙, ビュレット用クランプ, および 25 mL ビュレットがセットされた実験スタンド (実験台上)	1 組
ホールピペット, 50 mL (実験台上のピペット台)	1
ホールピペット, 10 mL (実験台上のピペット台)	1
小さいロート	1
メスシリンダー, 5 mL	1
滴定用フラスコ (平底フラスコ), 250 mL	2
三角フラスコ, 250 mL	1
目の細かさが S1 のガラスろ過器 (青ラベル)	1
ビーカー, 100 mL	2
ビーカー, 250 mL	1
目盛がない, 細いプラスチック製スポイト	2



目盛付き, 太いプラスチック製スポイト	1
5 枚の pH 試験紙片と 1 枚の pH 色対応表の入った, 封のできるプラスチック袋	1
5 枚の吸水紙片の入った, 封のできるプラスチック袋	1
Waste catex (廃カテックス入れ) と書かれたプラスチック容器 (実験台上)	1

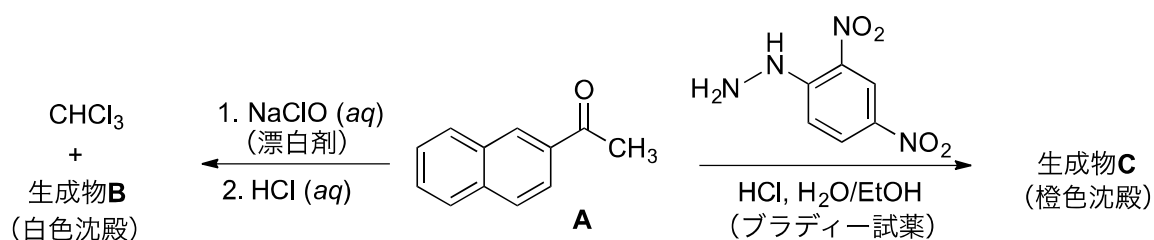


実験課題 P1 全体の 14%	問題	1.1	1.2	収率	融点	合計
	配点	4	16	20	10	50
	得点					

実験課題 1 漂白剤を使ったハロホルム反応

検出反応は構造未知の化合物の中の官能基を同定する手段として発展してきた。この実験課題では、2-アセトナフトン **A** を出発物質として、分取スケールで2つの検出反応を行なう：

- ハロホルム反応は、メチルケトンに特徴的な変換反応である。メチルケトンは次亜ハロゲン酸塩溶液（ハロゲン単体のアルカリ水溶液）と反応し、カルボン酸（生成物 **B**）とハロホルム（トリハロゲン化メタン）を与える。
- ブラディール試薬（2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（2,4-D）の酸性溶液）はアルデヒドやケトンのカルボニル基と反応し、橙色のヒドラゾン（生成物 **C**）の沈殿を与える。



P1.1 生成物 **B** と **C** の構造を描きなさい。

生成物 B	生成物 C
--------------	--------------

注意：

- 提出された TLC 板に認められる化合物 **A** と **B** の R_f 値、および、提出された生成物 **B** と **C** の量と純度により採点する。



- 生成物の純度は、TLC および融点によって評価される。
- 用意されている次亜ハロゲン酸塩溶液の量は、反応物 **A** 全てを生成物 **B** に変換するには不十分である。残っている反応物 **A** は酸塩基抽出によって回収することができ、ブラディー試薬との反応でヒドラゾン **C** として単離することになる。生成物 **B** と **C** の収率の合計が採点の対象となる。

実験手順

I. ハロホルム反応

1. スターラーのスイッチを入れ、攪拌速度を 540 rpm にセットする。温度計（熱電対）を水浴につけ、コードは垂れないように上のクランプに巻き、温度計の先が水浴の底に届くようにして、温度を 80°C にセットする。
2. **Reactant A** とラベルが貼られた試薬瓶に入っている 0.500 g の 2-アセトナフトン **A** を、攪拌子が入っている 50 mL のナスフラスコに移す。メスシリンダーで 3 mL のエタノール（洗瓶のもの）を取る。残った反応物 **A** は、このエタノールとガラスのパスツールピペットを使って完全にナスフラスコに移す。
3. エタノール溶液の入ったナスフラスコを湯浴に浸ける。図 1 に示すように、ナスフラスコには冷却管（水は流さず、空冷管として使う）をつける。倒れないように、上の方を大きいクランプで軽くはさむ。かき混ぜて、反応物 **A** を溶かす。

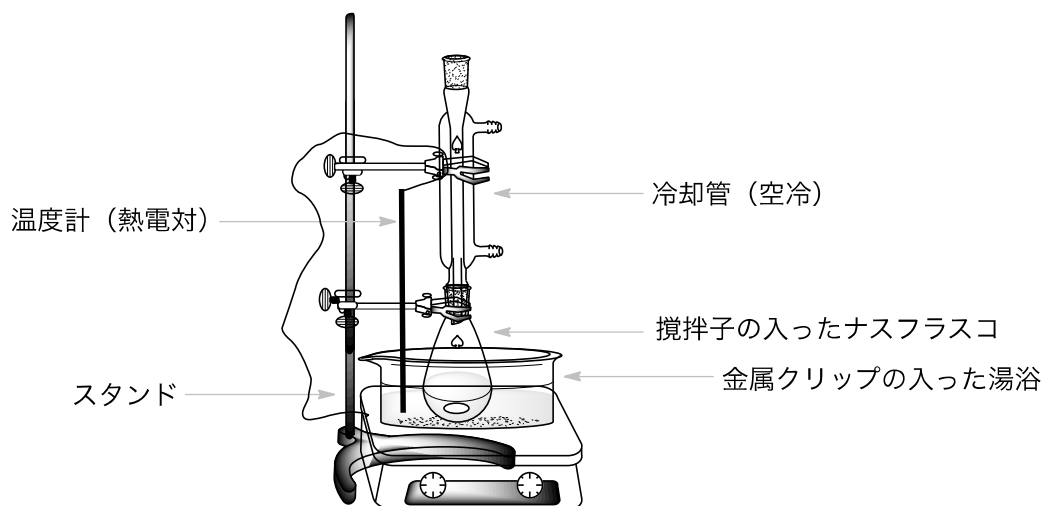


図 1. 反応混合物を水浴中で加熱するための装置

4. 湯浴の温度が 75°C に達したら、冷却管の上の開口部に小ガラスロートを差し、ここからゆっくりと NaClO 水溶液（**Bleach** とラベルが貼ってある）を全て反応混合物に加える。反応混合物を 75~80°C で加熱しながら 60 分間かき混ぜる。
5. 加熱を止め、上部のクランプを少し緩め、フラスコを水浴から引き上げる（警告！クランプを持つこと。フラスコは熱い。）。反応混合物を 15 分間冷やす。



II. 反応混合物の後処理

1. リングをスタンドにつけ、分液ロートをリングに乗せる。50 mL スリ無し三角フラスコを分液ロートの下に置く。ロートを使って冷えた反応混合物を分液ロートに移す。攪拌子はピンセットを使って取り除く。5 mL の酢酸エチル (**EtOAc** とラベルが貼ってある) を取り、それを使って反応フラスコを洗い、洗液は全てガラスのパスツールピペットを使って分液ロートに移す。
2. 抽出操作を行なう。静置して有機層と水層を分ける。水層を 50 mL スリ無し三角フラスコに集める。小ガラスロートを使って、有機層を上の方から 25 mL 三角フラスコに移す。有機層も水層も必要である！
3. 小ロートを使って、水層を 50 mL 三角フラスコから分液ロートに戻す。5 mL の酢酸エチルを再び取り、抽出操作 (II.2 の操作) を繰り返す。有機層は 25 mL 三角フラスコの有機層に合わせる。有機層も水層も必要である！
4. TLC 板 (TLC 板 1 と呼ぶ) を用意する。使う前に傷や汚れを確かめる。傷や汚れがあるときは、未使用であれば減点なしに交換できるので申し出る。鉛筆を使って原点の線を描く。図 2 に示すように、TLC 板の一番上のところに「①」と自分のコード (JPN-1) を書く。サンプル瓶に入った TLC 用の 2-アセトナフトン (**Standard A** とラベルが貼ってある) を約 2 mL (ガラスのパスツールピペットにいっぱい取る程度) のエタノールで溶かす。サンプルをスポットする 3 つの場所を鉛筆でマークし、左から **A**, **O1**, **O2** と印を書く。**A** の TLC 用標準溶液 (**A**) と、II.3 で得られた有機層を合わせたもの (**O1**) を 1 μ L (5 μ L キャピラリーの 1 目盛分) ずつスポットする。**O2** には後でスポットする。

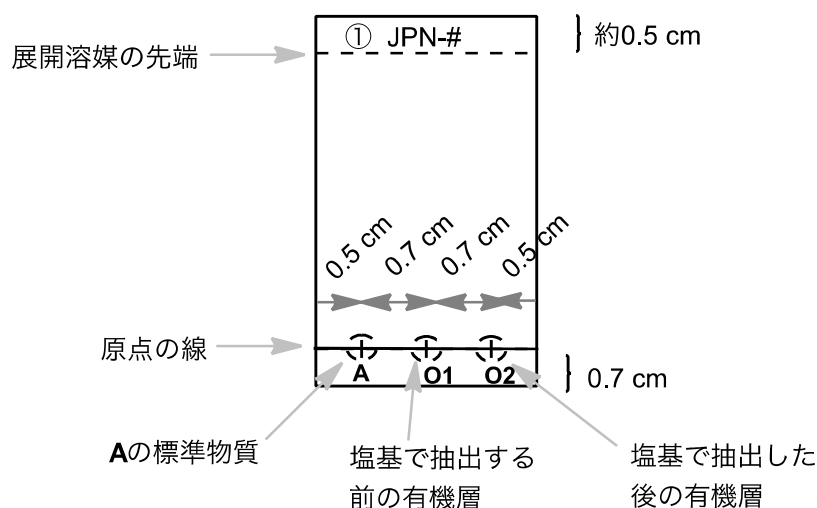


図 2. TLC 板の作製の方法

5. 合わせた有機層を 5 mL の 5% Na_2CO_3 水溶液で 2 回抽出する。水層は最初の抽出操作の水層を入れている 50 mL スリ無し三角フラスコに追加して集める。



6. 分液ロートの中に残っている有機層は5 mLの脱イオン水 (**Water**) で抽出する。水層は、水層を集めているところに追加して取る。有機層を上の方から 50 mL スリつき三角フラスコに移す。この有機層の 1 μ L を II.4 で用意した TLC 板 (TLC 板 1) の **O2** にスポットする。
7. TLC 分析を行う。50 mL ビーカーに約 2 mL の展開溶媒 (**TLC eluent** とラベルが貼ってある) を入れる。TLC 板を静かに入れ、ビーカーの口をシャーレで覆い、展開溶媒が TLC 板の上端から 0.5 cm 程度のところまで上がってくるまで待つ。ピンセットを使って TLC 板を取り出し、鉛筆で展開溶媒の先端のラインを引き、展開溶媒を蒸発させる。ドラフトに置いてある UV ライトの下に TLC 板を置く。見えるスポットを全て鉛筆でなぞり、反応物 **A** と生成物 **B** の R_f 値を計算する。TLC 板は封のできるプラスチックの袋にしまう。

注意 1: 生成物 **B** は濃くスポットするとテーリングする。サンプルを打ち過ぎないこと。

注意 2: 有機層を合わせた **O1** と **O2** には、**B** 以外に、副生成物のごく弱いスポットが 2 つまで見られることがある。そのような場合には、最も濃いスポット (複数かもしれない) で R_f 値を計算する。

注意 3: もし有機層 **O2** がまだ反応物 **A** と生成物 **B** の両方を含んでいたならば、 Na_2CO_3 水溶液と水による抽出 (II.5 と II.6 の操作) を繰り返す。この場合、抽出操作を繰り返した後、**A** の標準溶液と有機層 **O2** だけをスポットして展開したもう 1 枚の TLC 板 (TLC 板 2 と呼ぶ) も提出する。TLC 板の一番上のところに「②」と自分のコード (JPN-1) を書く。TLC 板 2 を展開するときには、新しい TLC 展開溶媒を使うこと。

P1.2 提出する TLC 板 (複数かもしれない) についての次の質問に答えよ。TLC 板 1 から、標準物質の **A** と生成物 **B** について R_f 値を計算せよ。結果は、小数点以下 2 桁までで答えよ。

TLC 分析によれば、有機層 **O1** は次のものを含んでいるか:

はい いいえ

出発物質 **A** ☐ ☐

生成物 **B** ☐ ☐

TLC 分析によれば、最終的に有機層 **O2** は次のものを含んでいるか:

はい いいえ

出発物質 **A** ☐ ☐

生成物 **B** ☐ ☐



$R_f(\mathbf{A})$ の計算過程

$R_f(\mathbf{A}) =$

$R_f(\mathbf{B})$ の計算過程

$R_f(\mathbf{B}) =$

III. ブラディー試薬との反応

注意：手袋を使うこと！ブラディー試薬は肌や全ての表面にしみをつくる。何かについたらエタノールですぐに洗う！手袋は必要なら交換する。

水浴をあらかじめ 80°C に熱しておく。II.6 で得た有機層 **O2** の入っている 50 mL スリつき三角フラスコに攪拌子を入れ、0.300 g の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-D, **DNPH** とラベルが貼ってある) を加える。メスシリンダーに 10 mL のエタノールを取る。ガラスのパスツールピペットを使い、2 mL のエタノールで 5 回洗い、**DNPH** を全て三角フラスコに移す。三角フラスコを湯浴に浸し、三角フラスコの口に冷却管（エタノールで洗っておく）をつける（図 1 と同様の装置となる）。冷却管の上の開口部から、ロートを使って 3 mL の 20% 塩酸を加え、反応混合物を 80°C で 2 分間攪拌する。生成物 **C** の細かい橙色結晶が生成し始める。加熱を止め、反応フラスコを湯浴から引き上げる（警告！クランプを持つこと。フラスコは熱い！）。反応混合物を 15 分間冷やしてから、冷水浴（水道水を 150 mL ビーカーに入れてつくる）に浸す。

IV. 生成物の単離

- II.6 で集めた水層の pH を測定する。ガラス棒で混合物をかき混ぜながら、pH 2 となるまで（pH 試験紙で確かめる）20 mL 塩酸（約 2 mL の塩酸が必要となるだろう）を注意深く加える。生成物 **B** の白色沈殿が生じる。
- 目の細かさが **S2** のガラスろ過器（白いラベルが貼ってある）を使って吸引ろ過装置（図 3）を組み立て、小クランプでスタンドに固定する。吸引瓶を吸引装置につなぐ。生成物 **B** の沈殿を含む分散液（IV.1 で得られたもの）をガラスろ過器に注ぐ。固体が底に沈むのを待ってから吸引を始める。警告：吸引装置のバルブを操作する前と後に、実験監督者に知らせること。沈殿は 6 mL の脱イオン水で 2 回、ろ液の滴の pH が約 6 となるまで洗浄する。生成物を予備乾燥するために、さらに 5 分間吸引を続けて、沈殿に空気を通す。吸引装置を外す。スパチュラを使って、自分のコード（JPN-1）と **B** と書かれたラベルが貼ってあるサンプル瓶に白色の生成物 **B** を移し、実験台の上にフタをせずに放置し、乾燥させる。ろ液は流しに捨て、吸引瓶を洗う。



注意：ガラスろ過器のガラスを削って生成物の中に入れてしまわないように注意せよ！

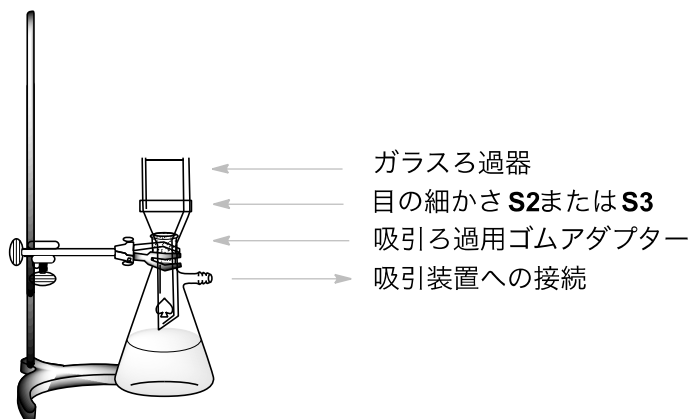


図 3. 吸引ろ過装置

3. 目の細かさが **S3** のガラスろ過器（橙色のラベルが貼ってある）を使い，IV.2 と同様の吸引ろ過装置を組み立てる。生成物 **C** の沈殿を含む分散液（III）をガラスろ過器に注ぐ。1 分間静置してから吸引を始める。ろ過のときにも，かき混ぜたり，スパチュラで固体をかき取ろうとしたりしては**いけない**。そのようなことをすると沈殿がガラスろ過器を通過してしまう。沈殿は 5 mL のエタノールで 3 回（全 15 mL），ろ液の滴が中性となるまで洗浄する。さらに 5 分間吸引を続けて沈殿に空気を通す。吸引装置を外す。スパチュラを用いて，自分のコード（JPN-1）と **C** と書かれたラベルが貼ってあるサンプル瓶に橙色の生成物 **C** を移し，実験台の上にフタをせずに放置し，乾燥させる。ろ液は **Organic waste** とラベルが貼ってある瓶に集める。

注意：生成物がガラスろ過器を通過してしまった場合は，ろ液を再びろ過する。それでも生成物がガラスろ過器を通過してしまう場合は実験監督者に相談する。

実験監督者が以下のものを回収し，解答用紙にサインする。

- 「自分のコード（JPN-1）／**B**」および「自分のコード（JPN-1）／**C**」のラベルが貼ってある，生成物が入ったサンプル瓶
- 自分のコード（JPN-1）を記入した TLC 板が入っている，封をしたプラスチックの袋



提出物：

生成物 **B** ☐

生成物 **C** ☐

TLC 板 1 ☐

TLC 板 2 (必要ならば) ☐

サイン：

生徒

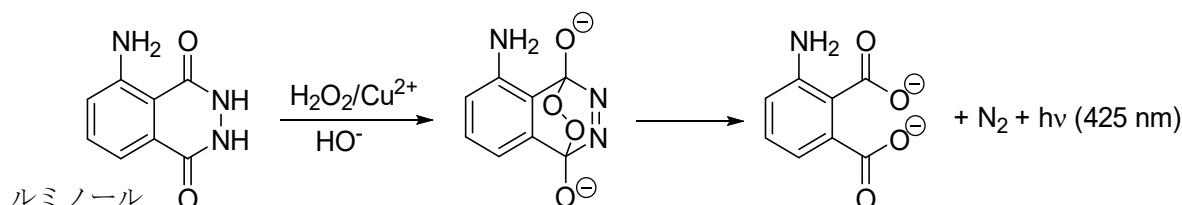
実験監督者



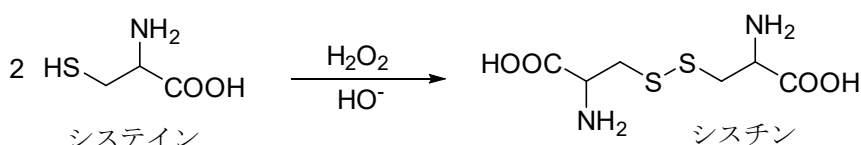
実験課題 P2 全体の 13%	問題	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	合計
	配点	30	30	7	3	4	6	80
	得点							

実験課題 P2 輝く時計反応

ルミノール (Luminol) は化学発光の発生源としてよく知られている。Cu²⁺のような適切な酸化還元触媒の存在下では、ルミノールは酸化剤と反応して電子励起状態にある分子を生成する。酸化剤としては H₂O₂ がよく用いられる。電子励起状態の分子は、余剰エネルギーを青色発光として放出する。



この反応に手を加えると、ある決まった誘導時間の後に発光が現れるような時計反応とすることができる。システイン (Cysteine) を添加すると Cu(II) は Cu(I) へと還元され Cu(I)-cysteine 錯体を形成する。この錯体はルミノールの酸化を触媒しない。しかしこの錯体形成による反応の阻害は一時的なものである。H₂O₂ による一連の反応でシステインは徐々に酸化される。



最終的にはシステインは全て消費され、Cu(I) は Cu(II) に再酸化されて触媒活性は回復する。触媒活性の回復は短時間の青い化学発光として観測される。発光が見られるまでの時間を測定することで、銅触媒によるシステインの酸化反応速度を調べることができる。

実験手順

警告： 溶液やピペットを決してホットプレートに近づけないこと。

実験結果の採点は、答案用紙に書かれた実際の反応温度に基づいて行うため、多少の温度変化は問題ない。どんな反応温度で測定しても減点はされない。しかし、溶液やピペットをホットプレートに近づけて加熱してはいけない。

注意： 数値は全て、指定された有効数字で記入すること。有効桁数を小さくしすぎると正答と誤答を区別できなくなる。



実験の一般的な構成

第一部では濃厚溶液として与えられた二つの母液を希釈する。第二部では以下の表に与えられた二つの異なる濃度条件で時計反応の反応時間を測定する。

	黒い試験管に入れる溶液の体積			小型遠沈管に入れる体積	
	Water	Luminol in NaOH	Cys dil.	Cu	H ₂ O ₂ dil.
濃度条件 1	3.00 mL	2.50 mL	3.30 mL	0.50 mL	0.70 mL
濃度条件 2	3.30 mL	2.50 mL	3.30 mL	0.50 mL	0.40 mL

本測定を始める前に、練習測定をして実験操作に慣れておくとよい。

反応速度は温度に依存するため、測定毎に実際の温度を記録する必要がある。反応溶液の温度の測定は、青色発光が現れるまでの反応時間を記録した直後に行うこと。

データ解析では、温度計に表示された温度に校正定数を加えて補正しなければならない。校正定数は Problem 2 と書かれたカゴの中にある紙に書かれている。

$x^{\circ}\text{C}$ (補正值) で観測された反応時間 $t(x^{\circ}\text{C})$ を、もし溶液の温度が 25°C であったとしたら観測されたであろう反応時間 $t(25^{\circ}\text{C})$ に変換する。この換算は、単に $t(x^{\circ}\text{C})$ に換算係数 $n_{x \rightarrow 25}$ を掛ければよい。

$$t(25^{\circ}\text{C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x^{\circ}\text{C})$$

各温度における換算係数 $n_{x \rightarrow 25}$ の値は、この実験課題の末尾の表 P2 に与えられている。

第一部 濃厚母液の希釈

H₂O₂ (2.00 mol L⁻¹) およびシステイン (0.100 mol L⁻¹) の母液は濃厚溶液として与えられており、それぞれに **H₂O₂ conc.** , **Cys conc.** とラベルされている。5 mL のホールピペットと 50 mL のメスフラスコを用いて各溶液 5.00 mL を脱イオン水 (**Water**) で 50.00 mL に希釈し、**H₂O₂ dil.** , **Cys dil.** とラベルされた容器に入れて保管する。

以下の実験手順で各溶液の体積を測定するために、試薬ごとにメスピペットを一つずつ割り当てる。5 mL のピペットは **Luminol in NaOH** , **Cys dil.** および **Water** 用であり、1 mL のピペットは **Cu** (2.00 mmol L⁻¹) および **H₂O₂ dil.** 用である。

第二部 時計反応の実験手順

注意：実験を始める前に第二部の記述を全て熟読すること。

1. 三角フラスコをスタンドとして用い、黒い試験管をその中に立てる。割り当てたピペットを用いて、試験管の中に決められた体積の **Water** と **Luminol in NaOH** および **Cys dil.** 溶液を入れる。



2. 小型遠沈管を小さいプラスチック製ビーカー内に立て掛けて、その中に決められた体積の **Cu** 溶液と **H₂O₂ dil.** 溶液を入れる。
3. 小型遠沈管を直ちに黒い試験管の中に入れる。二つの溶液が混ざらないように静かに入れること。
4. 試験管のねじ込み式の蓋を締める。次の操作で試験管を振り混ぜるので、蓋が固く締まっていることを確認すること。警告：無理やり蓋を締め過ぎないこと。締め過ぎると液漏れが起こる。このような事態になったら試験管の交換を申し出る必要がある（減点対象となる）。
5. ストップウォッチを計時モードにして片手で持つ。もう片方の手で試験管を振り混ぜ始めると同時に計時を開始する。二つの溶液を完全に混合させるため、最初の 10 秒間は激しく振り混ぜ続けること。この振り混ぜ時間を短縮してはいけない。
6. 試験管を三角フラスコに戻し、蓋を開けて溶液を覗き込む。外光が入らないように手で覆いをするといよい。最終的に溶液全体が短時間青く光る。その時にストップボタンを押す。
7. デジタル温度計の金属製の感温部を直ちに黒い試験管内に入れる。値が安定するまで（普通は 10～30 秒）待った後に反応時間と反応温度を記録する。
8. ピンセットを使って、試験管内から小型遠沈管をつまみ出す。毎実験後に、試験管と小型遠沈管の両方を空にしてよく洗浄し、実験用拭紙（paper wipe）で拭いて乾燥させる。

測定データとその解析

- P2.1 以下の表に濃度条件 1 における実験結果を記録する。表示温度に温度計の校正定数を加える。各温度における換算係数 $n_{x \rightarrow 25}$ を表 P2 で調べ、25°C に換算された反応時間を計算する。万が一測定温度が表 P2 中になかった場合、実験監督者に換算係数 $n_{x \rightarrow 25}$ の値を聞くこと。

注意：滴定同様に溶液採取には ± 0.1 mL の誤差しか許されない。このとき濃度条件 1 における換算された反応時間は ± 2.3 s の範囲に入るはずである。

（必要な測定回数は自分で考えて決めること。全ての行を埋める必要はない。採用値のみが採点対象である）



	測定番号	反応時間 [s] 小数点以下 1 桁	表示された 温度 [°C] 小数点以下 1 桁	補正された 温度 [°C] 小数点以下 1 桁	25 °C に換算された 反応時間 [s] 有効数字 3 桁
濃度条件 1	1				
	2				
	3				
	濃度条件 1 における換算された反応時間の採用値				

P2.2 以下の表に濃度条件 2 における実験結果と補正された温度を記録し、25 °C に換算された反応時間を計算する。

注意：滴定同様に溶液採取には ± 0.1 mL の誤差しか許されない。このとき濃度条件 2 における換算された反応時間は ± 3.0 s の範囲に入るはずである。

(必要な測定回数は自分で考えて決めること。全ての行を埋める必要はない。採用値のみが採点対象である)

	測定番号	反応時間 [s] 小数点以下 1 桁	表示された 温度 [°C] 小数点以下 1 桁	補正された 温度 [°C] 小数点以下 1 桁	25 °C に換算された 反応時間 [s] 有効数字 3 桁
濃度条件 2	1				
	2				
	3				
	濃度条件 2 における換算された反応時間の採用値				

P2.3 実験手順と母液の濃度（試薬リストおよび第一部の実験手順に書かれている）から、各濃度条件におけるシステイン、銅および H_2O_2 の初期濃度を計算せよ。

P2.1, P2.2 で求めた換算反応時間（それぞれ t_1 , t_2 とする）を分 (min) の単位で表し、対応する反応速度（それぞれ v_1 , v_2 とする）を計算し、システイン濃度の消費速度を $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ の単位で表せ。システインの消費速度は反応の間一定と仮定してよい。

答えが求まらなかった場合、濃度条件 1, 2 の解答欄にそれぞれ 11.50, 5.500 という値を記入し、以下の計算ではこの値を用いること。



	初期濃度 [mmol L ⁻¹] 有効数字 3 桁			反応時間の 採用値 [min] 有効数字 4 桁	反応速度 [mmol L ⁻¹ min ⁻¹] 有効数字 4 桁
	システイ ン	銅 (Cu)	H ₂ O ₂		
濃度条件 1					
濃度条件 2					

P2.4 速度式が

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

で与えられると仮定し，実験データを用いて H₂O₂ に対する反応次数 p を計算せよ。
有効数字は小数点以下 2 桁とし，計算過程も明記すること。

答: $p =$

計算過程を略さず記せ:



システインの消費の速度式は実際にはもっと複雑であり，以下の式で近似される。

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$

- P2.5 P2.3 の結果を用いて， v を $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の一次式と仮定した際の傾き a と切片 b の値を求めよ。有効数字は 4 桁とする。答えが求まらなかった場合は， a ， b 共に 11.50 の数値を適切な単位とともに記入し，その値を以下の計算で用いること。

答（計算過程は記入しない。単位は明記すること）：

$$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b$$

$$a =$$

$$b =$$

- P2.6 P2.5 の数値を用いて速度定数 k_1 と k_2 を計算せよ。有効数字は 3 桁とする。

答（単位を明記すること）：

$$k_1 =$$

$$k_2 =$$

計算過程を略さず記せ：



表 P2 各温度で測定された反応時間を 25.0 °C の反応時間に変換するための換算係数

温度 °C	条件 1	条件 2
22.0	0.8017	0.8221
22.1	0.8076	0.8274
22.2	0.8135	0.8328
22.3	0.8195	0.8382
22.4	0.8255	0.8437
22.5	0.8316	0.8492
22.6	0.8377	0.8547
22.7	0.8438	0.8603
22.8	0.8500	0.8659
22.9	0.8563	0.8715
23.0	0.8626	0.8772
23.1	0.8690	0.8829
23.2	0.8754	0.8887
23.3	0.8818	0.8945
23.4	0.8884	0.9004
23.5	0.8949	0.9063
23.6	0.9015	0.9122
23.7	0.9082	0.9182
23.8	0.9149	0.9242
23.9	0.9217	0.9303
24.0	0.9285	0.9364
24.1	0.9354	0.9425
24.2	0.9424	0.9487
24.3	0.9494	0.9550
24.4	0.9564	0.9613
24.5	0.9636	0.9676
24.6	0.9707	0.9740
24.7	0.9780	0.9804
24.8	0.9852	0.9869
24.9	0.9926	0.9934
25.0	1.0000	1.0000
25.1	1.0075	1.0066
25.2	1.0150	1.0133
25.3	1.0226	1.0200
25.4	1.0302	1.0268
25.5	1.0379	1.0336
25.6	1.0457	1.0404

温度 °C	条件 1	条件 2
25.7	1.0536	1.0474
25.8	1.0614	1.0543
25.9	1.0694	1.0613
26.0	1.0774	1.0684
26.1	1.0855	1.0755
26.2	1.0937	1.0827
26.3	1.1019	1.0899
26.4	1.1102	1.0972
26.5	1.1186	1.1045
26.6	1.1270	1.1119
26.7	1.1355	1.1194
26.8	1.1441	1.1268
26.9	1.1527	1.1344
27.0	1.1614	1.1420
27.1	1.1702	1.1497
27.2	1.1790	1.1574
27.3	1.1879	1.1651
27.4	1.1969	1.1730
27.5	1.2060	1.1809
27.6	1.2151	1.1888
27.7	1.2243	1.1968
27.8	1.2336	1.2049
27.9	1.2430	1.2130
28.0	1.2524	1.2212
28.1	1.2619	1.2294
28.2	1.2715	1.2377
28.3	1.2812	1.2461
28.4	1.2909	1.2545
28.5	1.3008	1.2630
28.6	1.3107	1.2716
28.7	1.3207	1.2802
28.8	1.3307	1.2889
28.9	1.3409	1.2976
29.0	1.3511	1.3064
29.1	1.3615	1.3153
29.2	1.3719	1.3243
29.3	1.3823	1.3333

温度 °C	条件 1	条件 2
29.4	1.3929	1.3424
29.5	1.4036	1.3515
29.6	1.4143	1.3607
29.7	1.4252	1.3700
29.8	1.4361	1.3793
29.9	1.4471	1.3888
30.0	1.4582	1.3983
30.1	1.4694	1.4078
30.2	1.4807	1.4175
30.3	1.4921	1.4272
30.4	1.5035	1.4369
30.5	1.5151	1.4468
30.6	1.5267	1.4567
30.7	1.5385	1.4667
30.8	1.5503	1.4768
30.9	1.5623	1.4869
31.0	1.5743	1.4972
31.1	1.5865	1.5075
31.2	1.5987	1.5179
31.3	1.6111	1.5283
31.4	1.6235	1.5388
31.5	1.6360	1.5495
31.6	1.6487	1.5602
31.7	1.6614	1.5709
31.8	1.6743	1.5818
31.9	1.6872	1.5927
32.0	1.7003	1.6038
32.1	1.7135	1.6149
32.2	1.7268	1.6260
32.3	1.7402	1.6373
32.4	1.7536	1.6487
32.5	1.7673	1.6601
32.6	1.7810	1.6716
32.7	1.7948	1.6833
32.8	1.8087	1.6950
32.9	1.8228	1.7068
33.0	1.8370	1.7186



実験課題 P3 全体の 13%	問題	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	
	配点	3	20	2	2	16	
	得点						
	問題	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	合計
	配点	4	20	2	4	2	75
	得点						

実験課題 P3 ミネラルウォーターの同定

スロバキアには多くの鉱泉や温泉が存在している。バランスが良い組成のミネラルウォーターは、そのままあるいは二酸化炭素量を調整して日常的に消費する目的で販売されている。これらの水は、亜硝酸塩や硝酸塩、リン酸塩、フッ化物、硫化物を含んでおらず、鉄やマンガンも含んでいない。

重要なイオンの質量濃度はミネラルウォーターのパッケージに記載されている。

この実験課題では、ミネラルウォーターの銘柄（表 P3.1）を試料から同定する。

注意：CO₂は試料から取り除かれている。

表 P3.1. スロバキア産ミネラルウォーター中のイオンの質量濃度（販売業者による報告値）

No.	銘柄	イオンの質量濃度 (mg L ⁻¹)						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	Kláštorná	290	74	71	16	15	89	1 341
2	Budišská	200	50	445	50	25	433	1 535
3	Baldovská	378	94	90	0	78	215	1 557
4	Santovka	215	67	380	45	177	250	1 462
5	Slatina	100	45	166	40	104	168	653
6	Fatra	45	48	550	16	36	111	1 693
7	Lubovnianska	152	173	174	5	10	20	1 739
8	Gemerka	376	115	85	0	30	257	1 532
9	Salvator	473	161	214	30	116	124	2 585
10	Brusnianska	305	101	187	35	59	774	884
11	Maxia	436	136	107	18	37	379	1 715



注意:

- 計算過程の表記には問題文中に示された記号を用いよ。
- 膨潤した陽イオン交換樹脂（カテックス, **Catex**）が H^+ 形で用意されている。取り出す際には、太いプラスチック製スポイトを用いよ。必要であれば、樹脂に脱イオン水（**Water**）を追加してもよい（樹脂を乾かしてはならない）。
- 標準溶液の濃度：
 $c(\text{NaOH}) = 0.2660 \text{ mol L}^{-1}$ $c(\text{EDTA}) = 5.965 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

実験手順

- 1.a** メスシリンダーにカテックスを 5.00 mL（体積 V_1 ）測りとり、その後、脱イオン水を用いてカテックスを全て滴定用フラスコに移せ。懸濁液をかき回せるように、またカテックスがよく分散して溶液の色を確認できるように、適量の脱イオン水を加えよ。
- 1.b** ブロモチモールブルー（**BTB**）指示薬を 3–4 滴、固体の NaCl を約 1 g（薬さじ 1/2 杯）を加えよ。 NaCl が溶けた後、水酸化ナトリウム標準溶液（体積 V_2 ）を用いて懸濁液が黄色から青色になるまで滴定せよ。終点に近づいたら滴定速度を落とし、カテックスの樹脂と水溶液とのイオン交換が十分起きるようによくかき回せ。必要に応じてこの実験を繰り返せ。
- 1.c** 滴定が終わったら滴定用フラスコ内の上澄みの水溶液を傾けて捨て、残りの懸濁液は **Waste catex** と書かれた廃棄用容器に移せ。
- P3.1** 手順 1 で起こる反応の化学反応式を全て書け。 R-H を H^+ 形のカテックスの化学式、 HInd を指示薬の化学式として用いよ。





P3.2 手順 1 で得られた実験値と以後の計算に採用した値を表に書き入れよ。

(全ての行を埋める必要はない)

測定番号	カテックスの 体積 V1 [mL]	NaOH 水溶液の消費量 V2 [mL]
1	5.00	
2		
3		
採用した値 V2 有効数字 4 桁		

P3.3 採用した V_2 の値を用いて、イオン交換容量 $Q_v(\text{H}^+)$ を計算せよ (単位: mmol mL^{-1})。

計算過程を略さず記せ：

$Q_v(\text{H}^+)$ の値が求まらなかった場合は、 $1.40 \text{ mmol mL}^{-1}$ を後の計算に用いよ。

- 2.a** メスシリンダーを用いて 5.00 mL (体積 V_3) の膨潤したカテックスを測りとり、 250 mL ビーカーに全て移せ。ホールピペットを用いてミネラルウォーターの試料を 50.00 mL (体積 V_4) 測り、ビーカーに加えよ。混合物を時折かき回し、5 分経ったらガラスろ過器 (目の細かさ: **S1**) を用いてカテックスをろ過せよ。この際、三角フラスコをガラスろ過器立てとして使い、ろ液を回収する。ろ液の滴が中性になるまで脱イオン水でカテックスを洗浄せよ (pH 試験紙を用いて確認せよ)。その後、ろ液を廃棄せよ。
- 2.b** ガラスろ過器から滴定用フラスコに、脱イオン水を用いてカテックスを全て移せ。
- 2.c** ブロモチモールブルー (BTB) 指示薬を 3–4 滴、固体の NaCl を約 1 g (薬さじ $1/2$ 杯) 加え、水酸化ナトリウム標準溶液 (体積 V_5) を用いて懸濁液が黄色から青色になるまで滴定せよ。必要に応じて実験を繰り返せ。



2.d 滴定が終わったら滴定用フラスコ内の上澄みの水溶液を傾けて捨て、残りの懸濁液は **Waste catex** と書かれた廃棄用容器に移せ。

P3.4 イオン交換反応の化学反応式を書け。1 価および 2 価のイオンをそれぞれ M^+ , M^{2+} と表記せよ。

P3.5 手順 2 で得られた実験値と以後の計算に採用した値を表に書き入れよ。

(全ての行を埋める必要はない)

測定番号	カテックスの 体積 V3 [mL]	試料の体積 V4 [mL]	NaOH 水溶液の消費量 V5 [mL]
1	5.00	50.00	
2			
3			
採用した値 V5 有効数字 4 桁			

P3.6 採用した V_5 の値を用い、1 L のミネラルウォーター中に存在する陽イオン全てが M^+ であると見なしたときの M^+ のモル濃度 $c^*(M^+)$ (単位: mmol L^{-1}) を計算せよ。

計算過程を略さず記せ:



$c^*(M^+)$ の値が求まらなかった場合は, $35.00 \text{ mmol L}^{-1}$ を後の計算に用いよ。

次に, キレート滴定により Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計 (以後 M^{2+} と表記する) の濃度を決定する。

3. ホールピペットで 10.00 mL ($V6$)のミネラルウォーターの試料を滴定用フラスコに入れ, 脱イオン水を約 25 mL 加えよ。緩衝液 (**Buffer**) を 3 mL 加えて pH を調整せよ。エリオクロムブラック T (**EBT**) 指示薬を適量 (スパチュラの先に乗る程度) 加え, EDTA 標準溶液 ($V7$) を用いて溶液が赤色から青色になるまで滴定せよ。

P3.7 手順 3 で得られた実験値と以後の計算に採用した値を表に書き入れよ。

(全ての行を埋める必要はない)

測定番号	試料の体積 V6 [mL]	EDTA 水溶液の消費量 V7 [mL]
1	10.00	
2		
3		
採用した値 V7 有効数字 4 桁		

P3.8 採用した $V7$ の値を用いて, ミネラルウォーター中に存在する M^{2+} のモル濃度 $c(M^{2+})$ を計算せよ (単位: mmol L^{-1})。

計算過程を略さず記せ:

$c(M^{2+})$ の値が求まらなかった場合は, $15.00 \text{ mmol L}^{-1}$ を後の計算に用いよ。



4. 表 P3.2 を用いて次の同定作業に取り組み。

P3.9 表 P3.2 の最初の行に課題 P3.6 と P3.8 から実験的に求めた値を書き入れよ。実験で求めた $c(M^{2+})$ と $c^*(M^+)$ が、各ミネラルウォーターの販売業者による報告値とおおよそ一致（誤差 $\pm 10\%$ ）する欄（**実験との一致**の列）の全てにチェックマーク（✓）をつけよ。

表 P3.2

ミネラルウォーター		販売業者による報告値			実験との一致	
No.	銘柄	$c(M^{2+})$ [mmol L ⁻¹]	$c(M^+)$ [mmol L ⁻¹]	陽イオンの 全当量濃度 $c^*(M^+)$ [mmol L ⁻¹]	$c(M^{2+})$ の 一致	$c^*(M^+)$ の 一致
得られた実験値			記入不要		記入不要	記入不要
1	Kláštorná	10.30	3.50	24.1		
2	Budišská	7.06	20.63	34.7		
3	Baldovská	13.32	3.91	30.5		
4	Santovka	8.13	17.67	33.9		
5	Slatina	4.35	8.25	16.9		
6	Fatra	3.11	24.32	30.5		
7	L'ubovnianska	10.92	7.70	29.5		
8	Gemerka	14.13	3.70	32.0		
9	Salvator	18.46	10.07	47.0		
10	Brusnianska	11.79	9.03	32.6		
11	Maxia	16.50	5.11	38.1		



P3.10 実験結果に基づいて、用意された試料はどのミネラルウォーターであるか決定せよ。
 ミネラルウォーターの番号の横にチェックマーク (✓) をつけよ (複数かもしれない)。
 (訳注：表中の「other」は「該当なし」を意味する。)

No.		銘柄	No.		銘柄
1		Kláštorná	7		Ľubovnianska
2		Budišská	8		Gemerka
3		Baldovská	9		Salvator
4		Santovka	10		Brusnianska
5		Slatina	11		Maxia
6		Fatra	12		other



試薬と器具の交換

項目	減点	署名	
		生徒	実験監督者
	0 pt		