

# 実験問題



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-24



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE ET  
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,  
DE LA RECHERCHE  
ET DE L'INNOVATION

## 一般的注意

- この実験問題の問題・解答冊子は、34 ページからなる。
- 実験開始前に「**Read**」（読みなさい）と指示があり、問題冊子を読む時間が 15 分与えられる。ただし、この 15 分の間は、読むだけであり、書いたり、計算したりしてはいけない。
- 実験開始の合図（**Start**）とともに作業や解答を始めなさい。
- 実験時間は 5 時間である。
- 実験課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・解答冊子のそれぞれの問題の**解答欄内にペンを使って明確に**わかりやすく解答せよ。解答欄の枠外に書かれた解答は採点されない。
- 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だけに見ることができる。
- 実験室を離れるとき（トイレに行く、飲み物を飲む、菓子を食べるなど）には、「**TOILET/WC**」, 「**WATER**」いずれかの札を掲げて申し出なさい。実験監督者が付添う。
- 実験試験中、実験台の上の棚は、実験台として使用してはいけない。
- 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、実験問題は 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、実験問題の点数（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、実験問題は 0 点となる。
- 実験終了の合図（**Stop**）の後、実験室責任者が来て解答用紙にサインをする。さらに自分もサインをして、その問題・解答冊子を与えられた封筒に入れ、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なさい。履物は足の甲やかかところが完全に隠れるようなものを用いなさい。
- 実験室での作業中は、安全メガネもしくは視力矯正メガネを常に着用しなさい。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。共通の作業スペースも含め、作業スペースは整頓しておきなさい。
- 決められた以外の実験をしてはいけないし、実験の改変も行ってはいけない。
- ピペットを口で吸ってはいけない。安全ピペッターを常に使用のこと。
- 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。危険物でない、濃度の薄い水溶液は、流し台に捨ててよい。有機廃液は、**Organic waste** とラベルされた蓋付き容器に捨てなさい。

## 物理定数・公式集

本実験課題では、全ての水溶液の活量はその濃度（単位  $\text{mol L}^{-1}$ ）であると近似して解くこと。

また、標準濃度  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  は省略し、単純化した形で公式を記している。

アボガドロ定数:

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

理想気体の気体定数:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

標準圧力:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

大気圧:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

セルシウス温度での  $0^\circ\text{C}$ :

$$273.15 \text{ K}$$

ファラデー定数:

$$F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

ワット:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

キロワット時:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$$

プランク定数:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

真空中の光速:

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

電気素量:

$$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

電力:

$$P = \Delta E \times I$$

出力効率:

$$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$$

プランク-アインシュタインの式

$$E = hc / \lambda$$

理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

ギブスの自由エネルギー

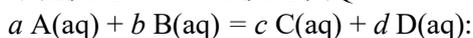
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

下記反応における反応商Q



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

ネルンスト-ピーターソンの式:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

ただし Q は還元反応の半反応式の反応商

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

ランベルト-ベールの法則:

$$A = \epsilon l c$$

積分形速度式:

0次:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

1次:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

2次:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

1次反応における半減期:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

数平均分子量  $M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

重量平均分子量  $M_w$ :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

多分散度  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

## 注意:

モル濃度の単位は”M”もしくは” $\text{mol L}^{-1}$ ”で表記されている。

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ }\mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

## 周期表

1											18						
1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	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 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## 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（H-フェーズ）は、問題中に記載されている。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 (ドラフト内)	<b>Deionized Water</b>	危険ではない
エタノール (洗瓶)	<b>Ethanol</b>	H225, H319
白ワイン (300 mL 褐色プラスチック容器)	<b>Wine sample</b>	H225, H319

## 実験課題 P1

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号
4-ニトロベンズアルデヒド 1.51 g (褐色のガラスサンプル瓶)	<b>4-nitrobenzaldehyde</b>	H317, H319
展開溶液 A 20 mL (ガラスサンプル瓶)	<b>Eluent A</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
展開溶液 B 20 mL (ガラスサンプル瓶)	<b>Eluent B</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
オクソン (過硫酸カリウム) 7.87 g (プラスチック瓶)	<b>Oxone®</b>	H314
4-ニトロベンズアルデヒド 標準サンプル (TLC に用いる)	<b>TLC standard</b>	H317, H319

## 実験課題 P2

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号
1 M チオシアン酸カリウム溶液 20 mL (プラスチック容器)	<b>KSCN 1 M</b>	H302+H312+H332, H412
0.00200 M チオシアン酸カリウム溶液 60 mL (プラスチック容器)	<b>KSCN 0.00200 M</b>	危険ではない
1 M 過塩素酸溶液 10 mL (プラスチック容器)	<b>HClO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
0.00200 M 鉄(III) 溶液 80 mL (プラスチック容器)	<b>Fe(III) 0.00200 M</b>	危険ではない
0.000200 M 鉄(III) 溶液 80 mL (プラスチック容器)	<b>Fe(III) 0.000200 M</b>	危険ではない
0.3% 過酸化水素水 3 mL (褐色ガラス瓶)	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	危険ではない

## 実験課題 P3

薬品	ラベル名	GHS 危険表示記号
0.01 M ヨウ素溶液 200 mL (褐色プラスチック容器)	<b>I<sub>2</sub></b>	H372
0.03 M チオ硫酸ナトリウム溶液 200 mL (プラスチック容器)	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	危険ではない
1 M 水酸化ナトリウム溶液 55 mL (プラスチック容器)	<b>NaOH</b>	H290, H314
2.5 M 希硫酸 80 mL (プラスチック容器)	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
0.5 M ヨウ化カリウム溶液 25 mL (プラスチック容器)	<b>KI</b>	H372
ヨウ素酸カリウム 約 100 mg (正確な重量はラベルに 記載, ガラスサンプル瓶)	<b>KIO<sub>3</sub></b>	H272, H315, H319, H335
デンプン溶液 25 mL (プラスチック容器)	<b>Starch</b>	危険ではない

## 実験器具

## 全実験課題共通

個人で使用するもの	数量
安全ピペッター	1
保護メガネ	1
有機廃液を捨てる 1L プラスチック容器 ( <b>Organic waste</b> とラベルされている)	1
紙タオル	15 枚
実験用拭紙	30 枚
スパチュラ (大)	1
スパチュラ (小)	1
ストップウォッチ	1
鉛筆	1
消しゴム	1
ボールペン (黒)	1
ガラスに書くためのマジックペン	1
定規	1

共通で使用するもの	数量
TLC 可視化に用いる UV ランプ	1 実験室で 2 台
吸光度計	1 実験室で 5 台
ゴム手袋	実験監督者に頼めば、全てのサイズ (S, M, L, XL) の手袋が使用できる
氷入りバケツ	実験室に 1 つ

## 実験課題 P1

個人で使用するもの	数量
実験用スタンドおよび	1
- ムッフ付きの小さいクランプ	2
- ムッフ付きの大きいクランプ	1
スリ付き三角フラスコ, 100 mL	1
スリ付き三角フラスコ, 50 mL	1
還流冷却管	1
ホットスターラー	1
冷却用ガラス容器	1
磁気攪拌子	1
吸引瓶	1
ブフナー漏斗とゴムアダプター	1
ろ紙 3 枚が入ったジッパー付きプラスチック袋	1
シャーレ	1
TLC 展開槽 ( <b>TLC elution chamber</b> とラベルされている)	1

TLC板(蛍光指示薬を含む)3枚の入ったジッパー付きの袋 (自分のコード JPN-1 がラベルされている)	1
キャピラリー(シャーレの中)	4
プラスチック製ピンセット	1
ガラス棒(引き出し上段にある)	1
メスシリンダー, 25 mL	1
ビーカー, 150 mL	2
粉末を移すためのプラスチック製漏斗	1
目盛付き使い捨てピペット	2
褐色のガラスサンプル瓶(TLC 試料用), 1.5 mL, 蓋付(CおよびRとラベルされている)	2
予め重さが秤量されている褐色のガラスサンプル瓶, 10 mL, 蓋付き, 自分のコード JPN-1 がラベルされている	1
磁気攪拌子回収用の磁石(先端に磁石の付いた白いプラスチック製の棒)	1

### 実験課題 P2

個人で使用するもの	数量
ホールピペット, 10 mL (引き出し上段にある)	1
メスピペット, 10 mL (引き出し上段にある)	3
メスピペット, 5 mL (引き出し上段にある)	3
試験管立て	1
試験管	15
試験管用の栓(青色)	7
分光セル, 光路長 1.0 cm	2
ビーカー, 100 mL	2
目盛付き使い捨てピペット	15

### 実験課題 P3

個人で使用するもの	数量
ビュレット用クランプおよび実験スタンド	1
ビュレット, 25 mL	1
ビュレットに溶液を入れるためのガラス製漏斗	1
三角フラスコ, 100 mL	3
三角フラスコ, 250 mL	3
ビーカー, 150 mL	1
ビーカー, 100 mL	2
メスフラスコ, 100 mL, 栓付き	1
ホールピペット, 50 mL (引き出し上段にある)	1
ホールピペット, 25 mL (引き出し上段にある)	1
ホールピペット, 20 mL (引き出し上段にある)	1

メスシリンダー, 25 mL	1
メスシリンダー, 10 mL	1
メスシリンダー, 5 mL	1
目盛付き使い捨てピペット	3
パラフィルム	20 枚 (サイズいろいろ)

実験課題 P1	問題	収率	純度	TLC	P1.1	P1.2	合計
全体の 13%	配点	12	12	8	2	3	37
	得点						

## 実験課題 P1 ニトロベンズアルデヒドの酸化をグリーンに

この数十年間、化学者達は酸化反応に使われる有害な試薬を置き換えて、危険な廃棄物の処理を少なくしようとしてきた。この課題では、過硫酸カリウムを酸化試薬として選んだ。それは、生成物が硫酸塩だけで、硫酸塩は無害で汚染源とならないからである。過硫酸カリウムはオクソン（ラベルには Oxone® と記載されている）という商品名で市販されている。

さらに、反応自体も水-エタノール混合溶媒中で行われ、これらは環境にやさしい溶媒であるとされている。

この課題では、4-ニトロベンズアルデヒドの酸化を行うこと、生成物を再結晶すること、TLC の展開溶液を比較すること、そして、TLC を用いて生成物の純度を調べることを行う。

注意：エタノールの廃液と展開溶液は Organic waste と書いてある容器に捨てること

### 実験手順

#### 実験 I. 4-ニトロベンズアルデヒドの酸化

- 20 mL の水と 5 mL のエタノールを混合する。
- 磁気攪拌子を 100 mL のスリ付き三角フラスコに入れる。
- 1.51 g（あらかじめ量ってある）の 4-ニトロベンズアルデヒドをこの三角フラスコに移す。先に調製した水-エタノール混合液も全て加える。この三角フラスコをスタンドに固定する。混合物を混ぜ始め、それから 7.87 g（あらかじめ量ってある）のオクソンを加える。
- 大きい方のクランプをスタンドからゆるめ、還流冷却管をスリにあわせてはめる（図 1）。「HELP」の札を掲げなさい。実験監督者が水を流し、ホットスターラーの加熱操作も行う。
- 穏やかに還流しながら 45 分間加熱する（だいたい 1 秒に 1 滴還流するように）。ヒーターのつまみをマークに合わせれば、穏やかな還流が起こるようになっている。

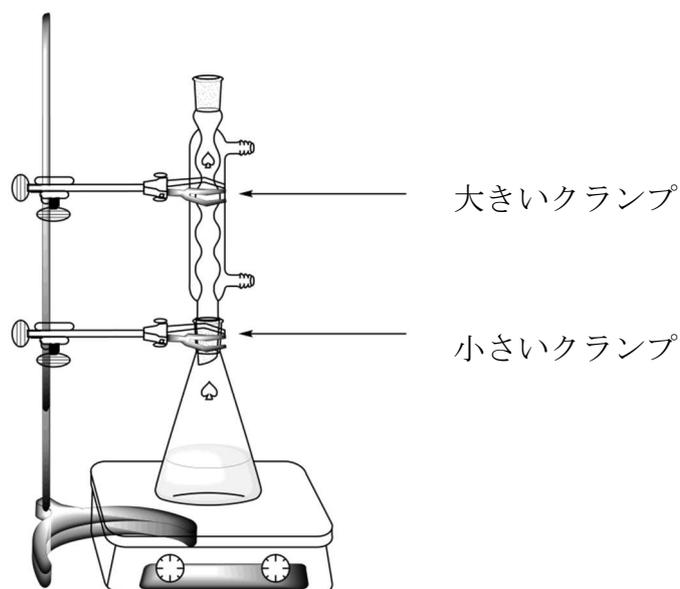


図1. 反応混合物を還流しながら反応させる装置

6. ホットスターラーの加熱のスイッチを切る。ホットスターラーをどけて，反応混合物を10分間放冷する。その後，氷水を入れた冷却用ガラス容器に三角フラスコを浸け，さらに10分間そのまま放置する。
7. ブフナー漏斗，ろ紙，そして吸引瓶を用いて吸引ろ過装置を組み立てる（図2を見よ）。吸引ろ過装置は倒れないように小さいクランプでスタンドに固定する。「HELP」の札を掲げなさい。吸引ろ過装置を減圧装置にどのようにつなぐかを，実験監督者が指示する。

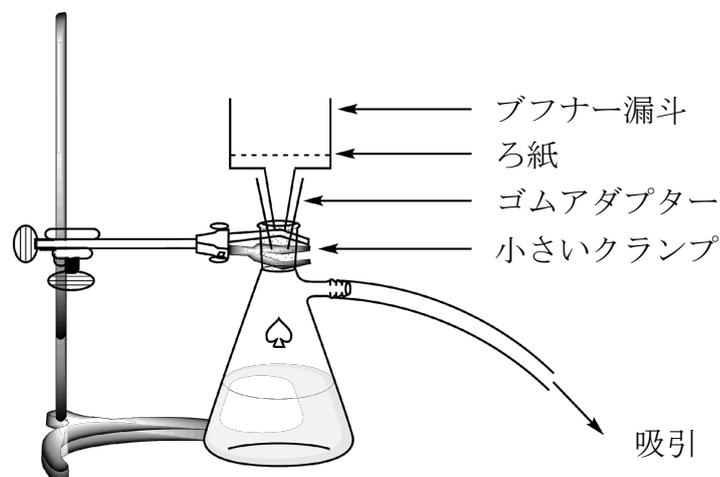


図2. 吸引ろ過装置の組み立て

8. ろ紙をのせ，減圧を開始する。ろ紙を水で濡らし，ろ紙がブフナー漏斗の全ての穴を塞いでいることを確認する。
9. 粗生成物の懸濁液を全てブフナー漏斗に注ぐ。ろ紙上の固体を脱イオン水でよく洗う（少なくとも20 mLで4回）。
10. 生成物を予備乾燥するために5分間吸引を続ける。減圧装置との接続を解除する。小さい方のスパチュラを用いて，生成物のうち耳かきの先ほどの量を「C」とラベルされた1.5 mL褐色サンプル瓶に取る。サンプル瓶の蓋を閉め，実験IIIのために保管する。

11. 残りの固体を全て 50 mL スリ付き三角フラスコに移す。
12. ろ液を **Organic waste** の容器に捨てる、吸引瓶とブフナー漏斗をエタノールと水で順に洗う。エタノールの洗液は **Organic waste** の容器に捨てる。

## 実験 II. 生成物の再結晶

1. 9 mL の水と 21 mL のエタノールを混合する。
2. 加熱還流のときと同じ装置 (図 1 を見よ) を組み立てて使い、50 mL スリ付き三角フラスコに入っている粗生成物を、今つくった水-エタノール混合物の適量から再結晶する。「HELP」の札を掲げなさい。実験監督者が還流冷却管の水を流し、ホットスターラーの加熱操作も行う。再結晶溶媒は、必要に応じて還流冷却管の上から加えなさい。
3. 生成物が結晶化したら、上記 (実験 I の 7~10) と同じ手順を使い結晶を集める。小さい方のスパチュラを使って、再結晶した生成物のうち耳かきの先ほどの量を「R」とラベルされた 1.5 mL 褐色サンプル瓶に取る。サンプル瓶の蓋を閉め、TLC 分析 (実験 III) のために保管しておく。
4. 自分のコード JPN-1 がラベルされたサンプル瓶 (空の質量はあらかじめ量ってある) に再結晶した生成物の残りを移す。サンプル瓶の蓋を閉める。
5. 再結晶のろ液は **Organic waste** の容器に捨てる、「HELP」の札を掲げなさい。実験監督者が還流冷却管の水を止める。

## 実験 III. TLC 分析

1. 展開槽で TLC が展開できるようにする : 展開槽に「eluent A (展開溶液 A)」を深さ約 0.5 cm まで入れる。展開槽はシャーレでフタをしておく。展開溶液の蒸気で展開槽が飽和されるまで待つ。
2. TLC サンプルを調製する : 「TLC standard」とラベルされた褐色サンプル瓶で、4-ニトロベンズアルデヒドのサンプルが配付されている (TLC では **S** とする)。粗生成物 (サンプル **C**) と再結晶生成物 (サンプル **R**) は 2 つの褐色サンプル瓶に入れて自分で保管していたものを使う。それぞれのサンプル瓶に約 1 mL のエタノールを入れ、各サンプルを溶かす。
3. TLC を展開する用意をする : 鉛筆を使い、展開を開始する線を注意深く引き (TLC 板の下から 1 cm 程度)、3 つのサンプルがスポットできるように、それぞれのサンプルを打つ場所に印をつける。図 3 に示すように、それぞれの印に **S** (出発物質 **Starting**)、**C** (粗生成物 **Crude**)、**R** (再結晶生成物 **Recrystallized**) と書き込む。TLC 板の左上には自分のコード JPN-1 を書く。TLC 板の右上には使う展開溶液 (1 枚目には **Eluent A**、2 枚目には **Eluent B**) を書く。キャピラリーを使い、3 種類のサンプルを TLC 板の所定の位置にスポットする。

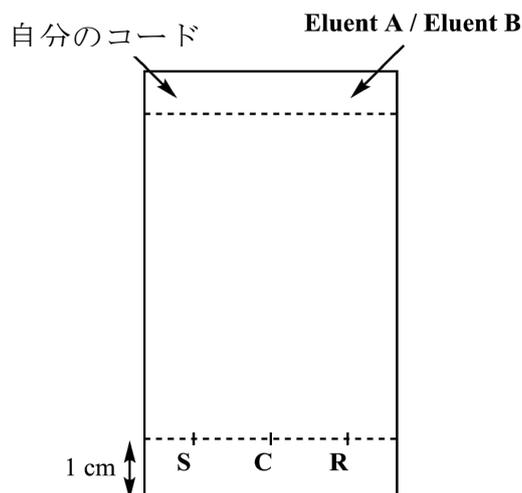
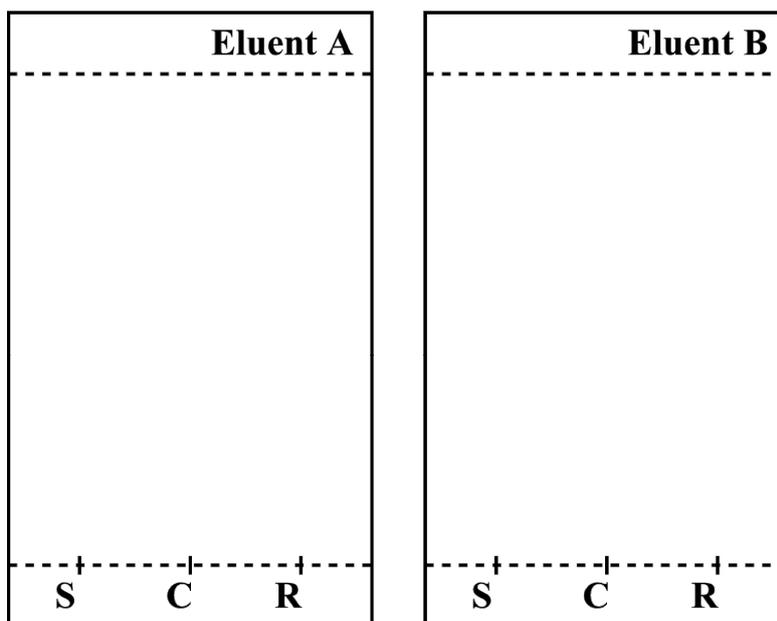


図3. TLC板を展開する用意

4. **TLC分析を実行する**：ピンセットを使って、TLC板を展開槽に**入れ**、シャーレで**蓋**をする。展開溶液がTLC板の上から1 cm程度に**上がるまで待つ**。ピンセットを使って、TLC板を**取り出し**、展開溶液の上端に鉛筆で線を引き、TLC板を乾燥させる。
5. **TLC板を可視化する**：共通実験台に置かれているUVランプの下にTLC板を**置く**。見えるスポットの全てを鉛筆で**丸く**なぞる。
6. **展開溶液をOrganic wasteの容器に捨てる**。
7. 展開溶液を「**Eluent B** (展開溶液 B)」として、1, 3, 4, 5, 6の各操作を**繰り返す**。
8. 自分のコード JPN-1 が書いてあるジッパー付きの袋に、展開されたTLC板を両方とも**入れる**。

TLC分析の結果（下図にTLC分析の結果を**記録せよ**）：次の質問に答えるためにこの図を使うとよい。この図は採点の対象ではない。



実験終了後、実験室責任者が次のものを回収する

- 再結晶した生成物を入れた、自分のコード JPN-1 がラベルされたサンプル瓶
- TLC 板 A と B を入れた、自分のコード JPN-1 がラベルされたジッパー付きの袋

提出物

再結晶された生成物

TLC 板 A

TLC 板 B

サイン

\_\_\_\_\_  
生徒

\_\_\_\_\_  
実験室責任者

## 問題

1. 4-ニトロベンズアルデヒドをオクソンで酸化したときに、最終的に得られた有機物の構造を書け。

2. TLC の分析結果を見て、次の各問いで適切な選択肢を選べ。

- 展開溶液 A と B で、どちらが反応の進行を追跡するのに適しているか。

A  B

- 粗生成物 C は 4-ニトロベンズアルデヒドを含んでいる。

正しい  間違っている

- 再結晶した生成物 R は 4-ニトロベンズアルデヒドを含んでいる。

正しい  間違っている

実験課題	問題	較正	鉄の定量	P2.1	P2.2	P2.3	量論の決定	P2.4	P2.5	合計
P2 全体の 14%	配点	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	得点									

## 実験課題 P2 ワイン中の鉄分

鉄はワイン中にもともと存在する元素である。その濃度が  $10\sim 15\text{ mg L}^{-1}$  を超え、鉄(II)が鉄(III)に酸化されると、沈殿が生成し、ワインの品質が低下する。そのため、製造工程においてワイン中の鉄分の濃度を定量する必要がある。

鉄分の濃度は非常に低いので、定量にはチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) が配位した鉄(III)の有色錯体の分光測定が用いられる。

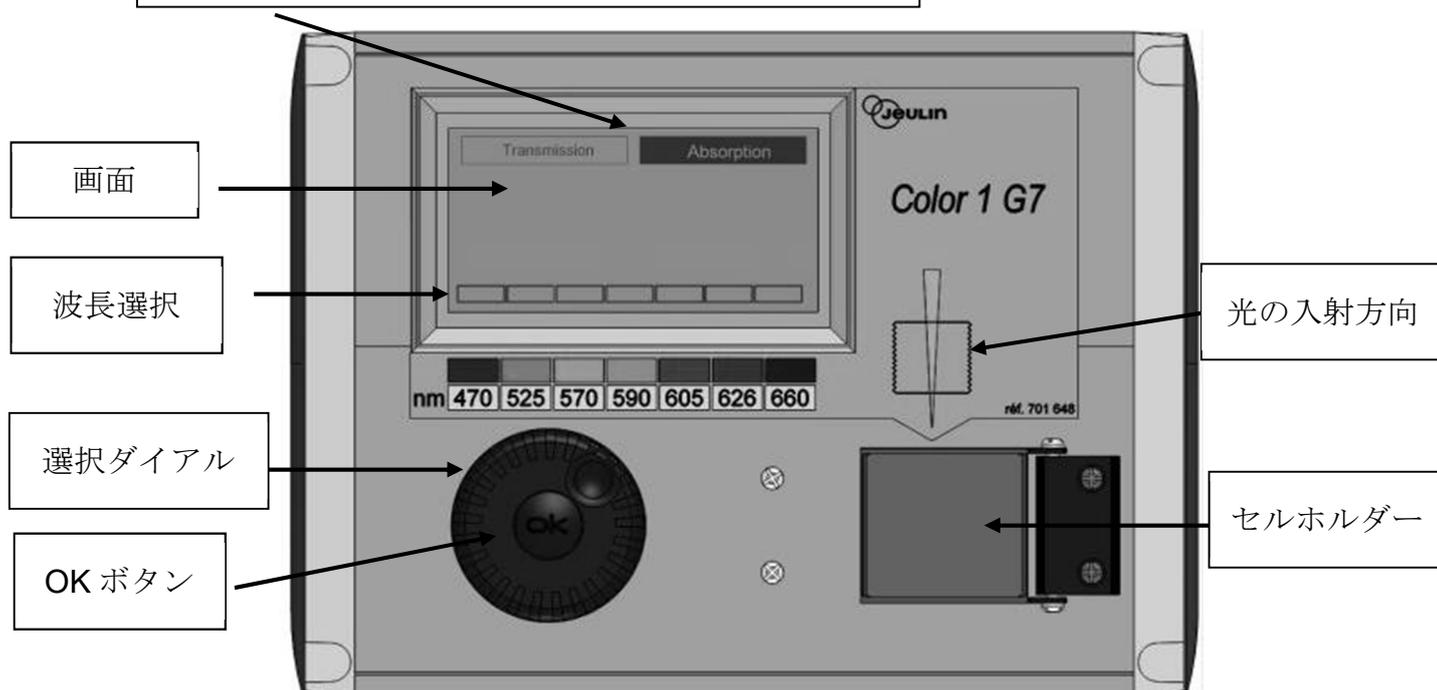
この課題では、与えられた白ワイン中の全鉄濃度を吸光度測定によって定量するとともに、鉄(III)のチオシアン酸錯体の化学量論を決定する。

### 注意

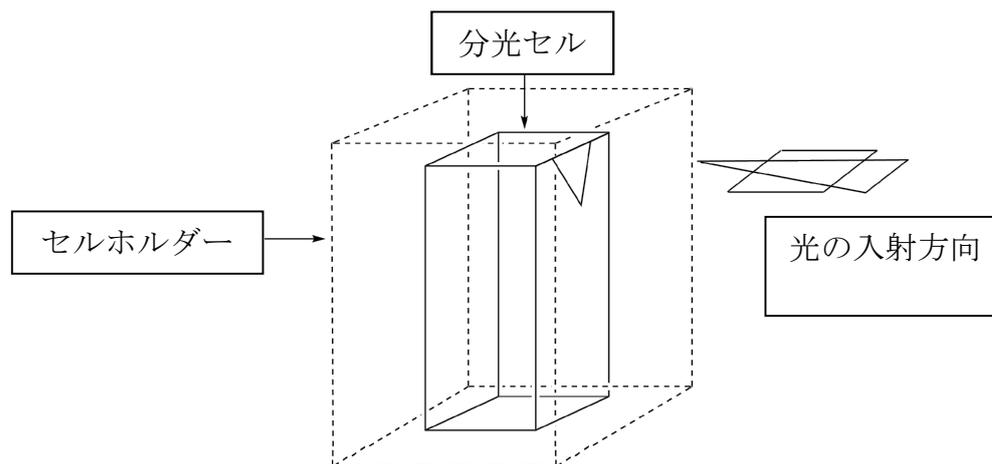
- この問題では、濃度が異なる 2 種類の鉄(III)溶液および 2 種類のチオシアン酸カリウム溶液を用いる。くれぐれも溶液を取り間違えないように注意すること。
- 吸光度測定用の溶液調製が済んだら、チオシアン酸イオンの溶液を入れた時点から 1 時間以内に吸光度を測定すること。
- 吸光度計を使いたい場合には、「HELP」と書かれた札を掲げること。実験監督者から使用する吸光度計の番号を指示される。その吸光度計は 15 分間自分だけが使用できる。測定が終わったら速やかに実験監督者にその旨を伝え、吸光度計を返却すること。また、15 分が過ぎると強制的に吸光度計の使用は停止される。吸光度計に空きがなかった場合には、名前が待機リストに加えられる。
- 吸光度計の使用法は、次のページに書かれている。
- この問題では、吸光度計は最大 3 回まで使用可能である。

## 吸光度計の使用法

吸光度(Absorbance) / 透過率(Transmittance)モード



- 吸光度計の電源を入れる。
- 「Absorbance」(吸光度)が選択されていることを確認する。選択されていない場合は、選択ダイヤルを回して、点線の枠が「Absorbance」に来るようにし、OK ボタンを押す。
- 選択ダイヤルを回して、点線の枠が使用する波長(470 nm)に来るようにし、OK ボタンを押す。
- 底から3 cm程度の高さまで参照溶液を入れた分光セルをセルホルダーに入れる。方向を間違えないように注意すること(吸光度計に黄色の矢印が描かれている。光はその矢印の方向に入射する。次の図を参照)。セルを奥までしっかりと挿入し、蓋を閉める。
- 選択ダイヤルを回して、点線の枠が「Absorbance」に来るようにし、OK ボタンを押す。選択ダイヤルで「Calibration」(較正)を選択し、OK ボタンを押す。
- 画面上の数値が0.00(または-0.00)になるまで待つ。
- 底から3 cm程度まで試料溶液が入ったセルをセルホルダーに入れ、蓋を閉める。
- 吸光度の値を読む。



### 実験 I. ワイン中の鉄分の定量

実験 I では、 $0.000200\text{ M}$  の鉄(III)溶液と  $1\text{ M}$  のチオシアン酸カリウム溶液を用いる。

#### 実験手順

- 下表の指示に従って、各試験管に所定量の溶液を加え、6 種類の試料溶液を調製する。

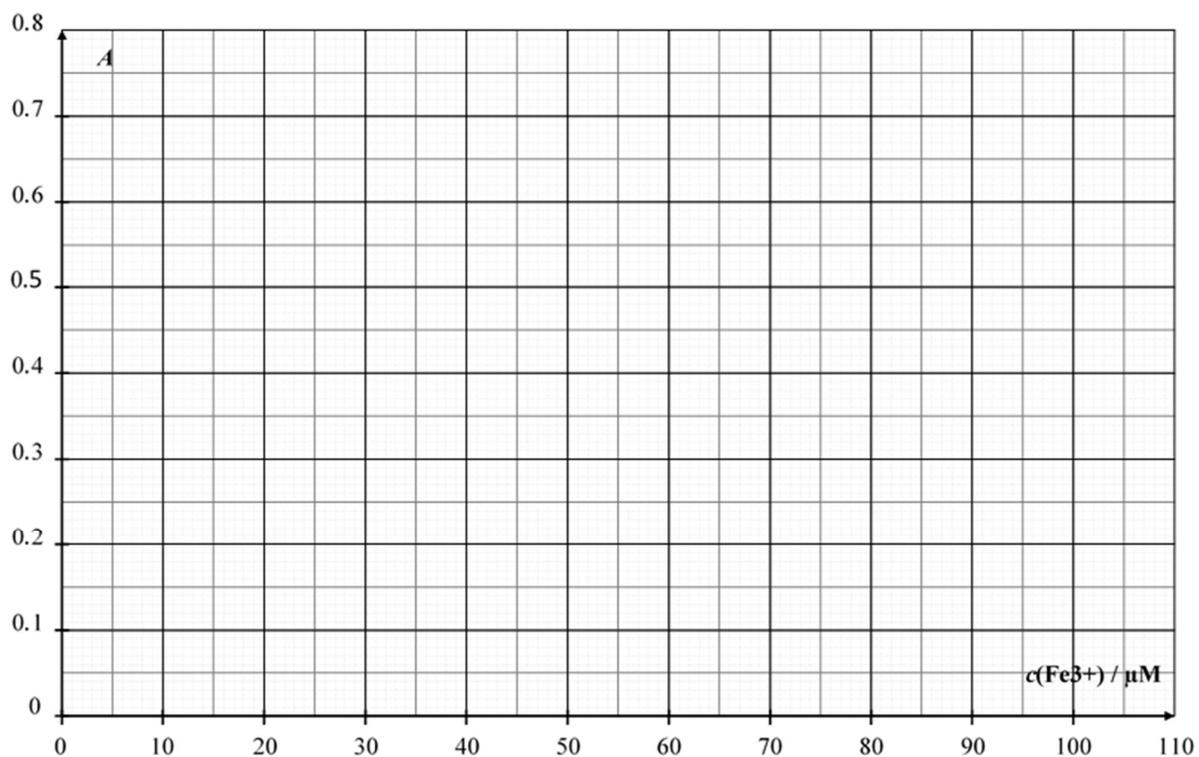
試料 (試験管) 番号	1	2	3	4	5	6
0.000200 M 鉄(III)溶液	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL	6.0 mL		
1 M 過塩素酸溶液	1.0 mL	1.0 mL				
ワイン					10.0 mL	10.0 mL
過酸化水素水					0.5 mL	0.5 mL
脱イオン水	9.5 mL	8.5 mL	6.5 mL	4.5 mL		1.0 mL

- 試験管に栓をして溶液を混合する。
- 試験管 1~5 に  $1\text{ M}$  のチオシアン酸カリウム溶液を  $1.0\text{ mL}$  加える。試験管 6 には加えないこと。栓をして溶液を混合する。
- 全ての溶液調製が終わったら、「HELP」の札を掲げ、実験監督者から吸光度計の使用許可を得る。
- 先に述べた手順 (20 ページ参照) で吸光度計を立ち上げる。波長は  $470\text{ nm}$  に設定する。参照溶液には脱イオン水を用いる。
- 溶液 1~6 の吸光度を記録する。結果は次表に記入すること。「HELP」の札を掲げ、吸光度計を返却する。

試料（試験管）番号	1	2	3	4	5	6
470 nm の吸光度						
試験管内の溶液中の $\text{Fe}^{3+}$ の濃度 $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		
吸光度計の番号						

## 問題

1. 試料溶液 1~4 の吸光度を、試料溶液中の  $\text{Fe}^{3+}$  濃度の関数として プロットせよ。



- 以下の表中の、校正曲線に用いるデータの欄に✓印を付けよ。

試料（試験管）番号	1	2	3	4
吸光度の値を校正曲線に用いたか				

2. 上表で選択したデータを用いて、先のグラフ中に較正直線を引き、試料溶液 5 中の  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度（単位は  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ）を決定せよ。

計算過程：

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{試料 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$$

$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{試料 5}}$  が求まらなかった場合には、以降の問題では  $c(\text{Fe}^{3+})_{\text{試料 5}} = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$  を用いよ。

3. 与えられた白ワイン中の鉄の質量濃度  $c_{\text{m}}(\text{iron})$  を  $\text{mg L}^{-1}$  の単位で計算せよ。

計算過程：

$$c_{\text{m}}(\text{iron}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

## 実験 II. 錯体の化学量論の決定

実験 II では、0.00200 M の鉄(III)溶液と 0.00200 M のチオシアン酸カリウム溶液を用いる。

### 実験手順

実験 I では、試料ワイン中の鉄濃度を、鉄(III)-チオシアン酸錯体による光の吸収を用いて定量した。実験 II では、 $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$  錯体（水の配位は省略している）の化学量論を調べる。ただし、 $a$  と  $b$  は共に 3 以下の正の整数である。

実験 II では以下の水溶液を使う。

- 0.00200 M の鉄(III)溶液（既に酸性となっている）（80 mL）
- 0.00200 M チオシアン酸カリウム溶液（80 mL）

試験管（栓は、実験 I で用いたものを洗浄し乾燥して使えばよい）、目盛付き使い捨てピペット、分光セル、吸光度計（使用許可を得ること）、その他実験台上や引き出し中の必要と考えられる器具を用いてよい。

1. 吸光度測定により錯体の化学量論を決定するために用いる溶液の体積を、各自で考えて、以下の表の 2~4 行目に記入せよ。すべての列に記入する必要はない。以下の式を用いて各試験管中の溶液の鉄(III)イオンのモル分率  $x(\text{Fe}^{3+})$  を計算せよ。

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

試料（試験管）番号	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0.00200 M 鉄(III) 溶液の体積 $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
0.00200 M チオシアン酸カリウム溶液の体積 $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
鉄(III)イオンのモル分率 $x(\text{Fe}^{3+})$									
470 nm での吸光度									
吸光度計の番号									

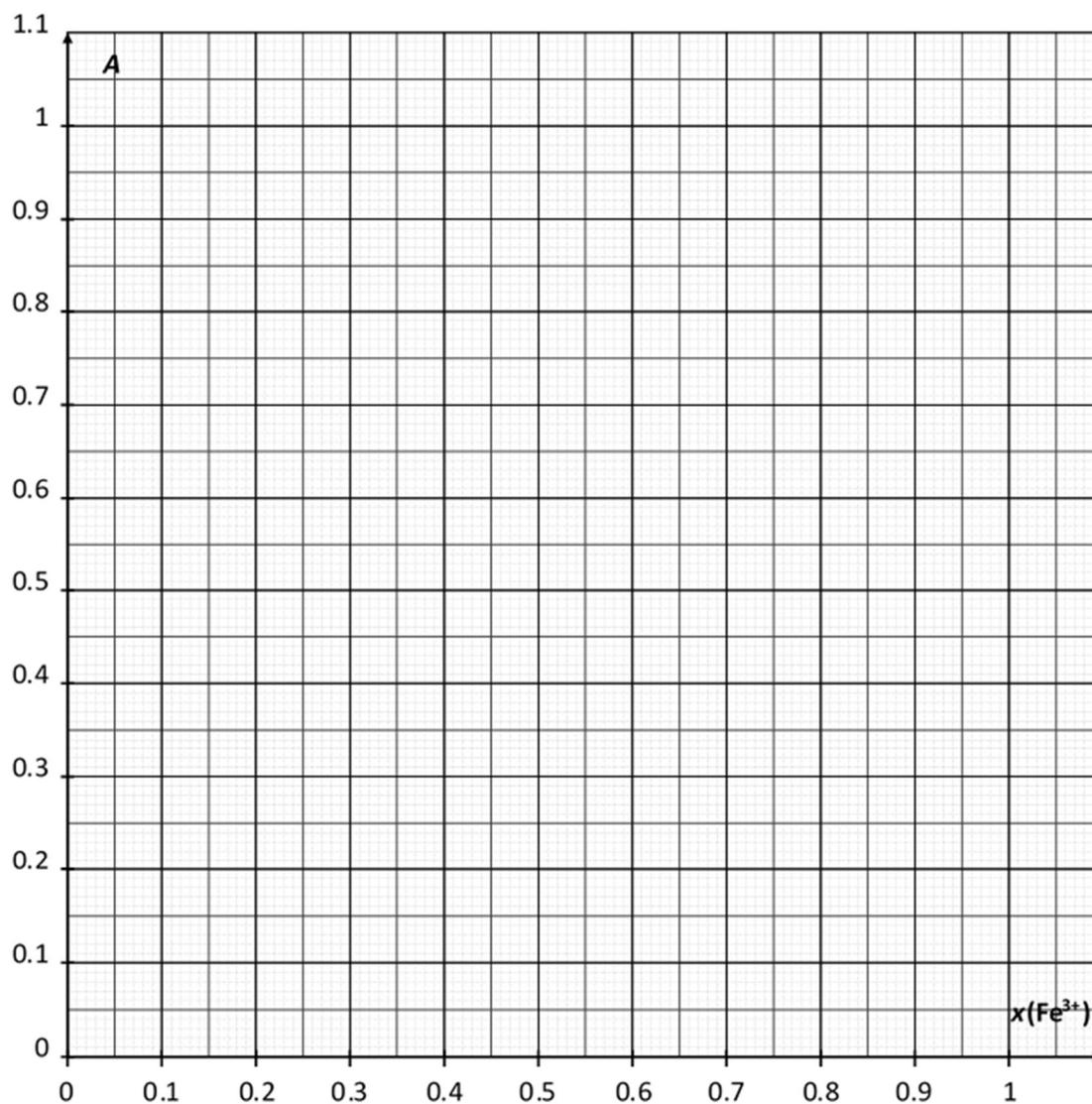
2. 試験管中に溶液を調製せよ。すべての溶液調製が終わったら、「HELP」の札を掲げ、実験監督者から吸光度計の使用許可を得ること。

3. 先に述べた手順（20 ページ参照）で吸光度計を立ち上げ、波長を 470 nm に設定せよ。参照溶液に脱イオン水を用いて再度較正すること。

4. この波長での各溶液の吸光度を記録し，結果を上表の5行目に記入せよ。

### 問題

4. 溶液の吸光度  $A$  を鉄(III)イオンのモル分率  $x(\text{Fe}^{3+})$  の関数としてプロットせよ。



5. 実験結果に基づいて，錯体 $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ の  $a$  と  $b$  を決定せよ。

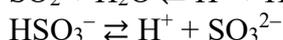
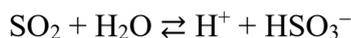
$a =$  \_\_\_\_\_

$b =$  \_\_\_\_\_

問題 P3 全体の 13%	問題	滴定Ⅰ	滴定Ⅱ	滴定Ⅲ	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	合計
	配点	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	得点									

### 実験課題 P3 保存用ワイン

二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  はワインの保存料として用いられる。ワインに加えられた  $\text{SO}_2$  は水と反応して亜硫酸水素イオン  $\text{HSO}_3^-$  とプロトン  $\text{H}^+$  を生じる。亜硫酸水素イオンはさらにプロトンを失うことで亜硫酸イオン  $\text{SO}_3^{2-}$  に変化する。



水溶液中の二酸化硫黄はこれら 3 種類の異なった形態で存在する。さらに、これらは、ワイン中に存在するアセトアルデヒド、色素、糖類といった物質と反応することで生成物 P を生じる。 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  および P の濃度の合計を二酸化硫黄の換算濃度と定義する。

二酸化硫黄、亜硫酸水素イオン、亜硫酸イオンは人体に有害となりうるので、保存料の濃度は規制されている。EU においては、二酸化硫黄の換算濃度は  $100 \text{ mg L}^{-1}$  まで（赤ワインの場合）または  $150 \text{ mg L}^{-1}$  まで（白ワインまたはロゼの場合）と定められている。

この実験課題では、与えられた白ワイン中の二酸化硫黄の換算濃度をヨウ素滴定により決定する。

## 実験手順

## 実験 I. チオ硫酸ナトリウム溶液の標定

- 約 100 mg の純粋なヨウ素酸カリウム  $\text{KIO}_3$  の試料が配付されている。正確な質量は容器のラベルに記載されている。この値を下の表に記入せよ。
- ヨウ素酸カリウム固体試料の全量と脱イオン水を用い、100 mL メスフラスコで 100 mL のヨウ素酸カリウム溶液を調製せよ。以後、この溶液を **S** と呼ぶ。
- 100 mL 三角フラスコに以下のものを加え、試料溶液を調製せよ。
  - 溶液 **S** 20 mL (ホールピペットを用いる)
  - 0.5 M ヨウ化カリウム溶液 5 mL (5 mL メスシリンダーを用いる)
  - 2.5 M 希硫酸 10 mL (10 mL メスシリンダーを用いる)
- 三角フラスコを振って攪拌し、パラフィルムで蓋をして、実験台下の扉の内側に置き、扉を閉めて最低 5 分間保管せよ。
- 与えられたチオ硫酸ナトリウム溶液をビーカーにとり、ビーカーから漏斗を用いてビュレットに注げ。三角フラスコの内容物を、振って攪拌しながら滴定する。液が淡黄色になってきたら、デンプン溶液 10 滴を加え、さらに滴定を続け、溶液が無色になったところを終点とする。滴下量  $V_1$  を記録せよ。
- 必要に応じて、上記の手順 (3 から 5 まで) を繰り返せ。

ヨウ素酸カリウムの質量 (ラベルに記載された値を記入せよ)	
----------------------------------	--

滴定番号	$V_1 / \text{mL}$
1	
2	
3	
報告する値 $V_1 / \text{mL}$	

## 実験 II. ヨウ素溶液の標定

1. ホールピペットを用い、ヨウ素溶液（ラベルに  $I_2$  と記載されている）25 mL を 100 mL 三角フラスコに取れ。
2. 三角フラスコの内容物をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。液が淡黄色になってきたら、デンプン溶液 10 滴を加え、さらに滴定を続け、溶液が無色になったところを終点とする。滴下量  $V_2$  を記録せよ。
3. 必要に応じて、上記の手順（1 から 2 まで）を繰り返せ。

滴定番号	$V_2 / \text{mL}$
1	
2	
3	
報告する値 $V_2 / \text{mL}$	

### 実験 III. 二酸化硫黄の換算濃度の決定

1. ホールピペットを用いて、ワイン 50 mL を 250 mL 三角フラスコに取れ。
2. 25 mL メスシリンダーを用いて、1 M 水酸化ナトリウム溶液 12 mL を加えよ。三角フラスコにパラフィルムで蓋をし、内容物を振って攪拌したのち、最低 20 分間放置せよ。
3. 2.5 M 希硫酸 5 mL を加えよ。さらに、約 2 mL のデンプン溶液を目盛付き使い捨てピペットで加えよ。
4. 先に使ったビュレットに今度はヨウ素溶液を入れ、これで三角フラスコの内容物を滴定する。三角フラスコの内容物に暗い色がつき、それが最低 15 秒間持続するようになったところを終点とする。滴下量  $V_3$  を記録せよ。
5. 必要に応じて、上記の手順（1 から 4 まで）を繰り返せ。

滴定番号	$V_3 / \text{mL}$
1	
2	
3	
報告する値 $V_3 / \text{mL}$	

## 問題

1. チオ硫酸ナトリウム溶液の一連の標定操作で起こる酸化還元反応（複数ある）のそれぞれについて、反応式を書け。反応式は両辺で原子数と電荷が保存される形で書くこと。

2. チオ硫酸ナトリウム溶液のモル濃度を計算せよ。ヨウ素酸カリウムのモル質量は  $M(\text{KIO}_3) = 214.0 \text{ g mol}^{-1}$  である。

計算過程：

$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$   
もし  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  を計算できなかった場合、以後の問題では  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0500 \text{ mol L}^{-1}$  を用いよ。

3. ヨウ素溶液のモル濃度を計算せよ。

計算過程：

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol L}^{-1}$$

もし  $c(\text{I}_2)$  を計算できなかった場合、以後の問題では  $c(\text{I}_2) = 0.00700 \text{ mol L}^{-1}$  を用いよ。

4. ヨウ素  $\text{I}_2$  で二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を滴定するとき（二酸化硫黄の換算濃度を決定したとき）に起こる反応について、反応式を書け。反応式は両辺で原子数と電荷が保存される形で書くこと。なお、二酸化硫黄は硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  に酸化されるものとする。

5. ワイン中の二酸化硫黄の換算濃度を計算し、質量濃度として表せ。単位は  $\text{mg L}^{-1}$  とせよ。二酸化硫黄のモル質量は  $M(\text{SO}_2) = 64.1 \text{ g mol}^{-1}$  である。

計算過程：

$$c_m(\text{SO}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

## ペナルティ

事案の番号	生徒のサイン	Lab supervisor signature 実験室責任者のサイン
1 (ペナルティなし)		
2		
3		
4		
5		