



化学グランプリ 2017
二次選考 問題冊子
2017年8月18日(金)
時間：13：00～17：00(240分)

問題冊子は、この表紙および草稿・実験メモ用ページを含め20ページから構成されています。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出てください。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身につけてもらうことを願っています。

試験開始の合図までの間、以下の手順および注意事項と裏表紙の実験上の注意事項を必ず読むこと。

手順および注意

1. 13：00の開始の合図で始め、17：00の終了の合図で実験・レポートの作成(解答)を終え、レポート冊子を提出すること。その後、15分程度で後片付けを行う。
2. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
3. 実験とレポート作成は同時に進めても構わない。全体を合わせて4時間(13：00～17：00)になるように時間を配分すること。
4. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入し、解答はすべてレポート冊子に記入すること。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンシルを用いて問題冊子のメモ欄に記録すること。レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意して記入すること。
6. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出ること。
7. 問題冊子は各自持ち帰ること。レポート冊子、試薬や器具類は持ち帰ってはならない。

参加番号		氏名	
------	--	----	--

主催 「夢・化学-21」委員会、日本化学会

共催 科学技術振興機構(JST)、高等学校文化連盟全国自然科学専門部、筑波大学、茨城県、つくば市

後援 文部科学省、経済産業省、茨城県教育委員会

協賛 TDK(株)

協力 日本発明振興協会



実験上の注意

1. 実験室で実験を行うときは、実験用保護メガネ、手袋、白衣を必ず着用すること（保護メガネは眼鏡の上から着用可能）。手袋の大きさが合わない場合は、監督者に申し出ること。また、汗で再度はめにくいなど手袋が使用できなくなった場合も、監督者に申し出ること。
2. 実験は各自で行うこと。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
3. 開始の合図の後、まず試薬類と器具類一覧表を参照し、特に各自の実験台に必要なものが揃っているかを確認すること。不足している場合は、監督者に申し出て補充を受けること。
4. 試薬と器具を確認後、問題文の全体をよく読み、実験や設問の内容を確認し、時間配分をよく考えて取り組むこと。
5. 原則として、用意された試薬や器具などは与えられた量の中で実験すること。もし不足した場合には、監督者に申し出て補充することができるが、減点の対象となることがあるので、注意すること。ただし、手袋の追加は減点の対象としない。

実験に必要な試薬類と器具類 一覧表

器具等リスト

器具名	数量	使用テーマ
スターラー	1台	テーマ1, 2共通
ピペット用アダプター	1個	テーマ1, 2共通
攪拌子 (長さ 15 mm×直径 5 mm)	1個	テーマ1, 2共通
ピンセット	1個	テーマ1, 2共通
ティッシュ (キムワイブ)	1箱	テーマ1, 2共通
手袋	2双	テーマ1用, テーマ2用
ストップウォッチ	1個	テーマ1, 2共通
ハサミ	1本	テーマ1, 2共通
定規 (15 cm)	1本	テーマ1, 2共通
油性サインペン	1本	テーマ1, 2共通
ラベルシール (8 mm×20 mm×35 片)	1枚	テーマ1, 2共通
ピペット台用台紙	1枚	テーマ1, 2共通
ゴミ袋	1枚	テーマ1, 2共通
50 mL スクリュー管瓶	22 個	テーマ1・11 個程度 テーマ2・6 個 予備 5 個程度
スクリュー管瓶用フタ	22 個	
2 mL スポイト	3 個	テーマ1, 2 共通・蒸留水用 テーマ1・デンプン溶液用 テーマ2・BTB 溶液用
5 mL メスピペット	2 本	テーマ1・ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3$ 水溶液用 テーマ2・ NaOH 水溶液用
10 mL メスピペット	2 本	テーマ1・ $\text{KI} + \text{KNO}_3$ 水溶液用 テーマ1・ KNO_3 水溶液用
3 mL プラスチックシリンジ	5 本	テーマ1・ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3$ 水溶液用 テーマ2・異性体 A アセトン溶液用 テーマ2・異性体 B アセトン溶液用 テーマ2・異性体 C アセトン溶液用 テーマ2・異性体 D アセトン溶液用
12 mL プラスチックシリンジ	2 本	テーマ1, 2 共通・ピペット用 テーマ2・アセトン用
24 mL プラスチックシリンジ	1 本	テーマ2・蒸留水用
300 mL ビーカー	1 個	テーマ2・有機化合物を含む含水廃液用
500 mL ビーカー	1 個	テーマ1・鉄イオン含有廃液用

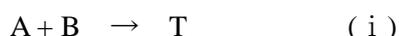
試薬リスト

試薬名	容器	内容量	使用テーマ
蒸留水	250 mL 広口ポリ瓶	250 mL	テーマ 1, 2
$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 +$ $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液	50 mL 広口ポリ瓶	50 mL	テーマ 1
$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} +$ $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液	250 mL 広口ポリ瓶	150 mL	テーマ 1
$1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液	250 mL 広口ポリ瓶	200 mL	テーマ 1
5% デンプン水溶液	50 mL 広口ポリ瓶	10 mL	テーマ 1
$1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 +$ $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液	50 mL 広口ポリ瓶	40 mL	テーマ 1
$0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 水溶液	50 mL 広口ポリ瓶	40 mL	テーマ 2
0.10 mol L^{-1} 異性体 A アセトン溶液	50 mL 広口ポリ瓶	30 mL	テーマ 2
0.10 mol L^{-1} 異性体 B アセトン溶液	50 mL 広口ポリ瓶	30 mL	テーマ 2
0.10 mol L^{-1} 異性体 C アセトン溶液	50 mL 広口ポリ瓶	30 mL	テーマ 2
0.10 mol L^{-1} 異性体 D アセトン溶液	50 mL 広口ポリ瓶	30 mL	テーマ 2
0.04% BTB 溶液	50 mL 広口ポリ瓶	10 mL	テーマ 2
アセトン	50 mL 広口ポリ瓶	50 mL	テーマ 2

化学反応速度と時計反応

はじめに

「時計反応」は、ある種の化学反応における変化を時計のアラームになぞらえて呼んでいるものである。時計反応では、ある一定の反応時間の経過後に、呈色や沈殿生成などの視認できる変化（アラーム）が突然起こる。時計反応は、基本的に次の式(i)~(iii)で示される3つの化学反応からなる。このうち式(iii)は視認できる変化が現れる反応である。なお、T, U, S 以外の化学種が副生する場合もあるが、時計反応に関係しない化学種は式中に記していない。



問1 各反応の速度や各化学種の量的関係に注意して、次の文章の空欄[あ]~[し]にあてはまる記号((i)~(iii)、および A, B, T, L, U, I, S)を答えなさい。なお、同じ記号を複数回答えてもよい。

反応開始から視認できる変化が現れるまで（色の変化の前）の間は、式[あ]の反応で生じた化学種[い]が式[う]の反応によって速やかに消費される。したがって、この間、式[え]の反応は進行しない。化学種[お]および[か]の物質量が化学種[き]の物質量より十分に多い場合、式[く]の反応によって化学種[け]がすべて消費された後も式[こ]の反応で化学種[さ]が生じる。これにより式[し]の反応が初めて進行し、視認できる変化が現れる。

ここでは、二種類の時計反応を題材として実験を行い、それぞれの反応機構を実験的に考察する。

テーマ 1. 鉄(Ⅲ)イオンとヨウ化物イオンの反応

鉄(Ⅲ)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応をとりあげる (式(iv))。この反応式は「はじめに」の式(i)に対応する。



後述の実験項目で指示するように、この反応が起こる反応容器の中にチオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) およびデンプンを共存させると時計反応となる。このとき、チオ硫酸イオンは還元剤としてはたらき $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ を生じる。

問 2 鉄(Ⅲ)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応に関わる時計反応において、4 ページの式(i)～(iii)中の化学種 T および L に対応するイオンをそれぞれ答えるとともに、式(ii)に対応するイオン反応式を答えなさい。

実験 1 : 時計反応の確認

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KNO_3 およびデンプンを含む溶液アと $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および HNO_3 を含む溶液イを混合し (図 1), 反応溶液の色が変化し始めるまでの時間を測定する。

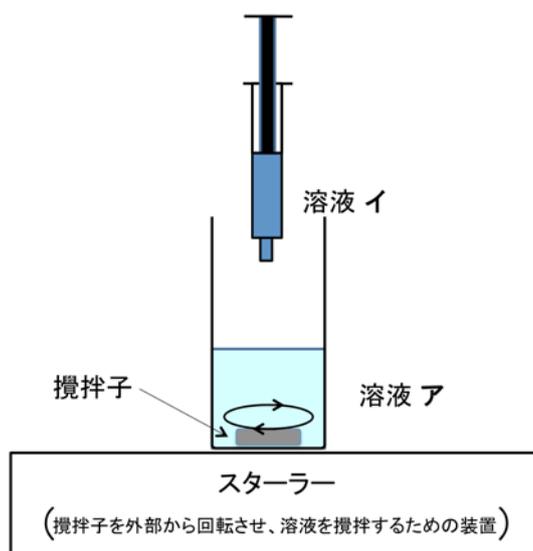


図 1 時計反応の実験概略図

試薬

- $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- 5% デンプン水溶液
- $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) 溶液アの調製：以下の4種の溶液を指定された量はかり取り、ひとつのスクリュ管瓶に入れ混合する。
 - $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 2.0 mL（5 mL メスピペットを用いる）
 - $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 9.0 mL（10 mL メスピペットを用いる）
 - $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 7.0 mL（10 mL メスピペットを用いる）
 - 5% デンプン水溶液 5 滴（2 mL スポイトを用いる）
- (2) 溶液アが入っているスクリュ管瓶に攪拌子を入れ、スターラー上で溶液を攪拌する。（最初にスターラーの主スイッチを OFF、回転数調節つまみの設定を最小にしておき、溶液アが入っているスクリュ管瓶をスターラーの中央部分に載せる。スターラーの主スイッチを ON にし、次いで溶液が十分な速度で渦状に回転するように、回転数調節つまみで調節すること。回転数の上昇が遅い場合があるので、はじめに回転数調節つまみを最大目盛りの 1/3 程度（最大目盛り 10 に対して 3 程度）にセットし、攪拌速度が遅いようなら回転数調節つまみをゆっくり時計方向に回すこと。スターラーの機種によるが、最大目盛りの 1/3～最大で適切な攪拌速度になるはずである。）
- (3) 溶液イとして $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液 2.0 mL を 3 mL プラスチックシリンジではかり取り、(2)で用意した溶液アに反応溶液がはね上がらない程度に素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (4) 反応溶液をよく観察し、反応溶液の色が変化した時点（呈色が現れ始めた時点）でストップウォッチを押して時間計測を終了する。
- (5) 実験終了後のスクリュ管瓶をスターラー上から降ろし、スクリュ管瓶内から攪拌子をピンセットでつまみ出す。鉄イオン含有廃液用の 500 mL ビーカー上で、2 mL スポイトを用いて少量の蒸留水で攪拌子を3回程度洗浄する。洗浄で出る洗液も廃液入れに貯める。最後に、付着している蒸留水をキムワイプで拭き取り次の実験に用いる。（攪拌子は小さい物品なので、紛失しないように十分注意すること。）
- (6) 実験終了後の反応溶液を不用意にこぼさないように、攪拌子を取り出した後のスクリュ管瓶にはフタをしておくこと。
- (7) 新しいスクリュ管瓶を使って(1)～(6)の操作を繰り返し行う。この際、いずれの実験でも計測時間がほぼ同じになるように、溶液イの加え方や時間計測の感覚をつかむこと。必要に応じて、最大で3回程度繰り返してもよい。

問3 実験1の全ての観察結果を記述しなさい。その結果を基に、本実験で精度の良い実験データを得るために注意すべき点を答えなさい。

問4 前述の式(iv)で示した鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応における初期の反応速度 v_0 は、呈色が現れ始めるまでの時間を t_a 、鉄(III)イオンの初濃度を $[\text{Fe}^{3+}]_0$ 、呈色が現れ始めた時の濃度を $[\text{Fe}^{3+}]_a$ とすると、式(v)のように表すことができる。

$$v_0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}]_a}{t_a} \quad (\text{v})$$

また、式(vi)のように v_0 はチオ硫酸イオンの初濃度 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 > 0 \text{ mol L}^{-1}$) を用いて表すこともできる。

$$v_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a} \quad (\text{vi})$$

v_0 を $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ を用いて表せる理由について説明しなさい。

以下メモ欄

実験2：チオ硫酸イオンの初濃度と反応速度の関係

溶液アに含まれるチオ硫酸イオンの初濃度 $[S_2O_3^{2-}]_0$ を変化させて、呈色が現れ始めるまでの時間を計測する。

試薬

- $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- 5%デンプン水溶液
- $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) 4本のスクリー管瓶に①～④と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。スクリー管瓶①～④に、表1に示す量の $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液、 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液、 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液を、実験1と同じ器具ではかり取って入れる。最後に5%デンプン水溶液を5滴加えて溶液アを調製する。
- (2) (1)で用意した溶液アをスターラー上で攪拌しながら、溶液イとして3 mLプラスチックシリンジではかり取った $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液 2.0 mL を反応溶液がはね上がらない程度で素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (3) 反応溶液をよく観察し、呈色が現れ始めた時点でストップウォッチを押して時間計測を終了し、反応時間を表1に記録する。
- (4) 実験終了後の反応溶液を不用意にこぼさないように、攪拌子を取り出した後のスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

表1

番号	溶液ア			t_a (s)
	$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	$1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	
①	1.0	9.0	8.0	
②	2.0	9.0	7.0	
③	3.0	9.0	6.0	
④	4.0	9.0	5.0	

問5 表1のデータをレポート用紙に転記し、反応溶液におけるチオ硫酸イオンの初濃度と呈色が現れ始めるまでの時間との関係を表すグラフを作成しなさい。なお、時間を縦軸に、反応溶液におけるチオ硫酸イオンの初濃度を横軸にとること。作成したグラフから v_0 を求めなさい。また、縦軸の切片の値について考察しなさい。

一般に、4ページの式(i)のような化学種Aと化学種Bの反応における反応速度 v_0 は、化学種Aと化学種Bの初濃度 $[A]_0$ 、 $[B]_0$ を使って式(vii)のように表されることが多い。

$$v_0 = k [A]_0^x [B]_0^y \quad (\text{vii})$$

ここで k は速度定数であり、 x および y は反応次数とよぶ。これらは実験によって求めることができる。鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応(式(iv))の反応次数および速度定数を次の実験で求めてみよう。

以下メモ欄

実験3：ヨウ化物イオンの初濃度と反応速度の関係

溶液アに含まれるヨウ化物イオンの初濃度 $[I^-]_0$ を変化させて、呈色が現れ始めるまでの時間を計測する。

試薬

- $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液
- 5%デンプン水溶液
- $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) 4本のスクリー管瓶に⑤～⑧と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。スクリー管瓶⑤～⑧に、表2に示す量の $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液, $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液, $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液を、実験1で用いた同じ器具ではかり取って入れる。最後に5%デンプン水溶液を5滴加えて溶液アを調製する。
- (2) (1)で用意した溶液アをスターラー上で攪拌しながら、溶液イとして3 mLプラスチックシリンジではかり取った $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 水溶液 2.0 mL を反応溶液がはね上がらない程度で素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (3) 反応溶液をよく観察し、呈色が現れ始めた時点でストップウォッチを押して時間計測を終了し、反応時間を表2に記録する。
- (4) 実験終了後の反応溶液を不用意にこぼさないように、攪拌子を取り出した後のスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

表2

番号	$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	$1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	t_a (s)
⑤	2.0	2.0	14.0	
⑥	2.0	4.0	12.0	
⑦	2.0	6.0	10.0	
⑧	2.0	8.0	8.0	

問6 表2のデータをレポート用紙に転記し、 $\log_{10} [I^-]_0$ と $\log_{10} t_a$ との関係を表すグラフを作成しなさい ($\log_{10} t_a$ を縦軸に、 $\log_{10} [I^-]_0$ を横軸にとること)。作成したグラフからヨウ化物イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

問7 問6のように、 $[I^-]_0$ と t_a の対数値をプロットすることで、ヨウ化物イオンに関する反応次数が求まる理由を、式を用いて説明しなさい。

問8 実験3のように、鉄(III)イオンの初濃度 $[Fe^{3+}]_0$ だけを変化させて、呈色が現れ始めるまでの時間を計測したところ、表3に示すデータを得た。問6と同様にグラフを作成し、鉄(III)イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

表3

$[Fe^{3+}]_0$ (mol L ⁻¹)	t_a (s)
6.0×10^{-3}	14.2
8.0×10^{-3}	10.4
10×10^{-3}	7.9
12×10^{-3}	6.7

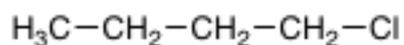
問9 実験2のデータをもとにして、鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応(式(iv))の速度定数 k を求めなさい。導出過程も示すこと。

以下メモ欄

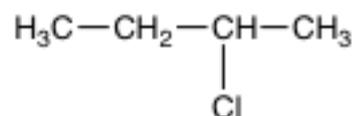
テーマ2. ハロゲン化アルキルの反応

飽和炭化水素の一部の水素原子をハロゲン元素に置換したハロゲン化アルキルは、様々な反応に用いられる。ここでは、時計反応を利用してハロゲン化アルキルの反応について考えていこう。

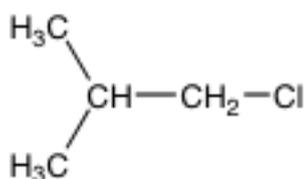
以下の実験では、分子式 C_4H_9Cl で表される以下の構造異性体A～Dを用いる。



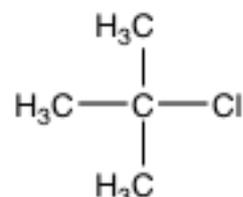
異性体A
(1-クロロブタン)



異性体B
(2-クロロブタン)



異性体C
(1-クロロ-2-メチルプロパン)



異性体D
(2-クロロ-2-メチルプロパン)

実験1：塩化アルキルの構造と反応性

異性体 (A, B, C, D) のアセトン溶液アと、プロモチモールブルー (BTB) を含む NaOH 水溶液イを混合し (図1)、色の変化が現れ始めるまでの時間を測定する。

試薬

- ・異性体Aのアセトン溶液 (0.10 mol L^{-1})
- ・異性体Bのアセトン溶液 (0.10 mol L^{-1})
- ・異性体Cのアセトン溶液 (0.10 mol L^{-1})
- ・異性体Dのアセトン溶液 (0.10 mol L^{-1})
- ・NaOH 水溶液 (0.10 mol L^{-1}) ※
- ・0.04%BTB 溶液
- ・アセトン
- ・蒸留水

※NaOH 水溶液が眼に入った場合、失明する恐れがあるので取り扱いには十分注意すること。万が一、身体に付着した場合は、直ちに監督員に申し出ること。

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) 4本のスクリー管瓶に、それぞれが区別できるようにラベルを貼り付ける。スクリー管瓶に NaOH 水溶液 1.0 mL (5 mL メスピペットではかり取る)、蒸留水 14 mL (24 mL プラスチックシリンジではかり取る)、アセトン 3.0 mL (12 mL プラスチックシリンジではかり取る) を加える。これに 0.04% BTB 溶液を 2 mL スポイトを用いて 5 滴加えて溶液 **A** を調製し、スターラー上で攪拌する (5 ページの図 1 を参照せよ)。
- (2) 溶液 **I** として異性体 **A** (または異性体 **B, C, D**) のアセトン溶液 2.0 mL を 3 mL プラスチックシリンジではかり取り、(1) で用意したスクリー管瓶の中に反応溶液がはね上がらない程度で素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。(アセトン溶液の注入時は、プラスチックシリンジがテーマ 1 における水溶液の注入時よりやや固いので注意すること。)
- (3) 反応溶液をよく観察し、反応溶液の色が変化し始めた時点でストップウォッチを押して時間計測を終了する。ただし、実験 1 では 3 分経過しても色が変わらない場合は、反応しないと判断して時間計測を終了する。
- (4) 実験終了後のスクリー管瓶をスターラー上から降ろし、スクリー管瓶内から攪拌子をピンセットでつまみ出す。有機化合物を含む含水廃液用の 300 mL ビーカー上で、2 mL スポイトを用いて少量の蒸留水で攪拌子を 3 回程度洗浄する。最後に、付着している蒸留水をキムワイプで拭き取り次の実験に用いる。(攪拌子は小さい物品なので、紛失しないように十分注意すること。)
- (5) 実験終了後の反応溶液を不用意にこぼさないように、攪拌子を取り出した後のスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

問 10 異性体 **A** ~ **D** を用いた実験結果について記述しなさい。また、色が変わった実験では、反応溶液の性質 (酸性 ~ 中性 ~ 塩基性) がどのように変化したか答えなさい。

実験 2 : 反応速度に対する溶媒組成の影響

実験 1 で反応が起こった異性体を用いて、溶媒組成が反応速度に与える影響を考えてみよう。

試薬

- ・ 実験 1 で反応が起こった異性体のアセトン溶液 (0.10 mol L^{-1})
- ・ NaOH 水溶液 (0.10 mol L^{-1}) ※
- ・ 0.04%BTB 溶液
- ・ アセトン
- ・ 蒸留水

※NaOH 水溶液が眼に入った場合、失明する恐れがあるので取り扱いには十分注意すること。万が一、身体に付着した場合は、直ちに監督員に申し出ること。

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) 2本のスクリー管瓶に、それぞれが区別できるようにラベルを貼り付ける。一方のスクリー管瓶に NaOH 水溶液 1.0 mL, 蒸留水 16 mL, アセトン 1.0 mL および 0.04%BTB 溶液を 5 滴加え、もう一方のスクリー管瓶には NaOH 水溶液 1.0 mL, 蒸留水 12 mL, アセトン 5.0 mL および 0.04%BTB 溶液を 5 滴加える。
- (2) 実験 1 で反応が起こった異性体のアセトン溶液 2.0 mL を 3 mL プラスチックシリンジではかり取り、(1)で用意した 2 種の溶液の一方に対して反応溶液がはね上がらない程度に素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (3) 反応溶液をよく観察し、反応溶液の色が変化し始めた時点でストップウォッチを押して時間計測を終了する。
- (4) 実験 1 で反応が起こった異性体のアセトン溶液 2.0 mL を 3 mL プラスチックシリンジではかり取り、(1)で用意したもう一方の溶液に反応溶液がはね上がらない程度に素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (5) 反応溶液をよく観察し、反応溶液の色が変化し始めた時点でストップウォッチを押して時間計測を終了する。実験終了後の反応溶液を不用意にこぼさないように、攪拌子を取り出した後のスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

表 4 (反応した異性体)

溶媒組成		t_a (s)
反応溶液中の水の総量 (mL)	反応溶液中のアセトンの総量 (mL)	
17.0	3.0	(実験 1 の結果)
15.0	5.0	
13.0	7.0	

問 11 実験 2 の結果を記述し、その際おこった反応を反応式で示しなさい。

問 12 実験 2 の結果を踏まえて、反応が進行した場合の反応機構を、反応式を用いながら説明しなさい。

問 13 実験 1 で反応しなかった異性体について、なぜ反応しなかったのか分子の構造にも着目して考察しなさい。

以下メモ欄

以下メモ欄

常用対数表(一)

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.0	0.0000	0.0043	0.0086	0.0128	0.0170	0.0212	0.0253	0.0294	0.0334	0.0374
1.1	0.0414	0.0453	0.0492	0.0531	0.0569	0.0607	0.0645	0.0682	0.0719	0.0755
1.2	0.0792	0.0828	0.0864	0.0899	0.0934	0.0969	0.1004	0.1038	0.1072	0.1106
1.3	0.1139	0.1173	0.1206	0.1239	0.1271	0.1303	0.1335	0.1367	0.1399	0.1430
1.4	0.1461	0.1492	0.1523	0.1553	0.1584	0.1614	0.1644	0.1673	0.1703	0.1732
1.5	0.1761	0.1790	0.1818	0.1847	0.1875	0.1903	0.1931	0.1959	0.1987	0.2014
1.6	0.2041	0.2068	0.2095	0.2122	0.2148	0.2175	0.2201	0.2227	0.2253	0.2279
1.7	0.2304	0.2330	0.2355	0.2380	0.2405	0.2430	0.2455	0.2480	0.2504	0.2529
1.8	0.2553	0.2577	0.2601	0.2625	0.2648	0.2672	0.2695	0.2718	0.2742	0.2765
1.9	0.2788	0.2810	0.2833	0.2856	0.2878	0.2900	0.2923	0.2945	0.2967	0.2989
2.0	0.3010	0.3032	0.3054	0.3075	0.3096	0.3118	0.3139	0.3160	0.3181	0.3201
2.1	0.3222	0.3243	0.3263	0.3284	0.3304	0.3324	0.3345	0.3365	0.3385	0.3404
2.2	0.3424	0.3444	0.3464	0.3483	0.3502	0.3522	0.3541	0.3560	0.3579	0.3598
2.3	0.3617	0.3636	0.3655	0.3674	0.3692	0.3711	0.3729	0.3747	0.3766	0.3784
2.4	0.3802	0.3820	0.3838	0.3856	0.3874	0.3892	0.3909	0.3927	0.3945	0.3962
2.5	0.3979	0.3997	0.4014	0.4031	0.4048	0.4065	0.4082	0.4099	0.4116	0.4133
2.6	0.4150	0.4166	0.4183	0.4200	0.4216	0.4232	0.4249	0.4265	0.4281	0.4298
2.7	0.4314	0.4330	0.4346	0.4362	0.4378	0.4393	0.4409	0.4425	0.4440	0.4456
2.8	0.4472	0.4487	0.4502	0.4518	0.4533	0.4548	0.4564	0.4579	0.4594	0.4609
2.9	0.4624	0.4639	0.4654	0.4669	0.4683	0.4698	0.4713	0.4728	0.4742	0.4757
3.0	0.4771	0.4786	0.4800	0.4814	0.4829	0.4843	0.4857	0.4871	0.4886	0.4900
3.1	0.4914	0.4928	0.4942	0.4955	0.4969	0.4983	0.4997	0.5011	0.5024	0.5038
3.2	0.5051	0.5065	0.5079	0.5092	0.5105	0.5119	0.5132	0.5145	0.5159	0.5172
3.3	0.5185	0.5198	0.5211	0.5224	0.5237	0.5250	0.5263	0.5276	0.5289	0.5302
3.4	0.5315	0.5328	0.5340	0.5353	0.5366	0.5378	0.5391	0.5403	0.5416	0.5428
3.5	0.5441	0.5453	0.5465	0.5478	0.5490	0.5502	0.5514	0.5527	0.5539	0.5551
3.6	0.5563	0.5575	0.5587	0.5599	0.5611	0.5623	0.5635	0.5647	0.5658	0.5670
3.7	0.5682	0.5694	0.5705	0.5717	0.5729	0.5740	0.5752	0.5763	0.5775	0.5786
3.8	0.5798	0.5809	0.5821	0.5832	0.5843	0.5855	0.5866	0.5877	0.5888	0.5899
3.9	0.5911	0.5922	0.5933	0.5944	0.5955	0.5966	0.5977	0.5988	0.5999	0.6010
4.0	0.6021	0.6031	0.6042	0.6053	0.6064	0.6075	0.6085	0.6096	0.6107	0.6117
4.1	0.6128	0.6138	0.6149	0.6160	0.6170	0.6180	0.6191	0.6201	0.6212	0.6222
4.2	0.6232	0.6243	0.6253	0.6263	0.6274	0.6284	0.6294	0.6304	0.6314	0.6325
4.3	0.6335	0.6345	0.6355	0.6365	0.6375	0.6385	0.6395	0.6405	0.6415	0.6425
4.4	0.6435	0.6444	0.6454	0.6464	0.6474	0.6484	0.6493	0.6503	0.6513	0.6522
4.5	0.6532	0.6542	0.6551	0.6561	0.6571	0.6580	0.6590	0.6599	0.6609	0.6618
4.6	0.6628	0.6637	0.6646	0.6656	0.6665	0.6675	0.6684	0.6693	0.6702	0.6712
4.7	0.6721	0.6730	0.6739	0.6749	0.6758	0.6767	0.6776	0.6785	0.6794	0.6803
4.8	0.6812	0.6821	0.6830	0.6839	0.6848	0.6857	0.6866	0.6875	0.6884	0.6893
4.9	0.6902	0.6911	0.6920	0.6928	0.6937	0.6946	0.6955	0.6964	0.6972	0.6981
5.0	0.6990	0.6998	0.7007	0.7016	0.7024	0.7033	0.7042	0.7050	0.7059	0.7067
5.1	0.7076	0.7084	0.7093	0.7101	0.7110	0.7118	0.7126	0.7135	0.7143	0.7152
5.2	0.7160	0.7168	0.7177	0.7185	0.7193	0.7202	0.7210	0.7218	0.7226	0.7235
5.3	0.7243	0.7251	0.7259	0.7267	0.7275	0.7284	0.7292	0.7300	0.7308	0.7316
5.4	0.7324	0.7332	0.7340	0.7348	0.7356	0.7364	0.7372	0.7380	0.7388	0.7396
5.5	0.7404	0.7412	0.7419	0.7427	0.7435	0.7443	0.7451	0.7459	0.7466	0.7474

常用対数表の見方の例: $\log_{10} 5.53 = 0.7427$

常用対数表(二)

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.6	0.7482	0.7490	0.7497	0.7505	0.7513	0.7520	0.7528	0.7536	0.7543	0.7551
5.7	0.7559	0.7566	0.7574	0.7582	0.7589	0.7597	0.7604	0.7612	0.7619	0.7627
5.8	0.7634	0.7642	0.7649	0.7657	0.7664	0.7672	0.7679	0.7686	0.7694	0.7701
5.9	0.7709	0.7716	0.7723	0.7731	0.7738	0.7745	0.7752	0.7760	0.7767	0.7774
6.0	0.7782	0.7789	0.7796	0.7803	0.7810	0.7818	0.7825	0.7832	0.7839	0.7846
6.1	0.7853	0.7860	0.7868	0.7875	0.7882	0.7889	0.7896	0.7903	0.7910	0.7917
6.2	0.7924	0.7931	0.7938	0.7945	0.7952	0.7959	0.7966	0.7973	0.7980	0.7987
6.3	0.7993	0.8000	0.8007	0.8014	0.8021	0.8028	0.8035	0.8041	0.8048	0.8055
6.4	0.8062	0.8069	0.8075	0.8082	0.8089	0.8096	0.8102	0.8109	0.8116	0.8122
6.5	0.8129	0.8136	0.8142	0.8149	0.8156	0.8162	0.8169	0.8176	0.8182	0.8189
6.6	0.8195	0.8202	0.8209	0.8215	0.8222	0.8228	0.8235	0.8241	0.8248	0.8254
6.7	0.8261	0.8267	0.8274	0.8280	0.8287	0.8293	0.8299	0.8306	0.8312	0.8319
6.8	0.8325	0.8331	0.8338	0.8344	0.8351	0.8357	0.8363	0.8370	0.8376	0.8382
6.9	0.8388	0.8395	0.8401	0.8407	0.8414	0.8420	0.8426	0.8432	0.8439	0.8445
7.0	0.8451	0.8457	0.8463	0.8470	0.8476	0.8482	0.8488	0.8494	0.8500	0.8506
7.1	0.8513	0.8519	0.8525	0.8531	0.8537	0.8543	0.8549	0.8555	0.8561	0.8567
7.2	0.8573	0.8579	0.8585	0.8591	0.8597	0.8603	0.8609	0.8615	0.8621	0.8627
7.3	0.8633	0.8639	0.8645	0.8651	0.8657	0.8663	0.8669	0.8675	0.8681	0.8686
7.4	0.8692	0.8698	0.8704	0.8710	0.8716	0.8722	0.8727	0.8733	0.8739	0.8745
7.5	0.8751	0.8756	0.8762	0.8768	0.8774	0.8779	0.8785	0.8791	0.8797	0.8802
7.6	0.8808	0.8814	0.8820	0.8825	0.8831	0.8837	0.8842	0.8848	0.8854	0.8859
7.7	0.8865	0.8871	0.8876	0.8882	0.8887	0.8893	0.8899	0.8904	0.8910	0.8915
7.8	0.8921	0.8927	0.8932	0.8938	0.8943	0.8949	0.8954	0.8960	0.8965	0.8971
7.9	0.8976	0.8982	0.8987	0.8993	0.8998	0.9004	0.9009	0.9015	0.9020	0.9025
8.0	0.9031	0.9036	0.9042	0.9047	0.9053	0.9058	0.9063	0.9069	0.9074	0.9079
8.1	0.9085	0.9090	0.9096	0.9101	0.9106	0.9112	0.9117	0.9122	0.9128	0.9133
8.2	0.9138	0.9143	0.9149	0.9154	0.9159	0.9165	0.9170	0.9175	0.9180	0.9186
8.3	0.9191	0.9196	0.9201	0.9206	0.9212	0.9217	0.9222	0.9227	0.9232	0.9238
8.4	0.9243	0.9248	0.9253	0.9258	0.9263	0.9269	0.9274	0.9279	0.9284	0.9289
8.5	0.9294	0.9299	0.9304	0.9309	0.9315	0.9320	0.9325	0.9330	0.9335	0.9340
8.6	0.9345	0.9350	0.9355	0.9360	0.9365	0.9370	0.9375	0.9380	0.9385	0.9390
8.7	0.9395	0.9400	0.9405	0.9410	0.9415	0.9420	0.9425	0.9430	0.9435	0.9440
8.8	0.9445	0.9450	0.9455	0.9460	0.9465	0.9469	0.9474	0.9479	0.9484	0.9489
8.9	0.9494	0.9499	0.9504	0.9509	0.9513	0.9518	0.9523	0.9528	0.9533	0.9538
9.0	0.9542	0.9547	0.9552	0.9557	0.9562	0.9566	0.9571	0.9576	0.9581	0.9586
9.1	0.9590	0.9595	0.9600	0.9605	0.9609	0.9614	0.9619	0.9624	0.9628	0.9633
9.2	0.9638	0.9643	0.9647	0.9652	0.9657	0.9661	0.9666	0.9671	0.9675	0.9680
9.3	0.9685	0.9689	0.9694	0.9699	0.9703	0.9708	0.9713	0.9717	0.9722	0.9727
9.4	0.9731	0.9736	0.9741	0.9745	0.9750	0.9754	0.9759	0.9763	0.9768	0.9773
9.5	0.9777	0.9782	0.9786	0.9791	0.9795	0.9800	0.9805	0.9809	0.9814	0.9818
9.6	0.9823	0.9827	0.9832	0.9836	0.9841	0.9845	0.9850	0.9854	0.9859	0.9863
9.7	0.9868	0.9872	0.9877	0.9881	0.9886	0.9890	0.9894	0.9899	0.9903	0.9908
9.8	0.9912	0.9917	0.9921	0.9926	0.9930	0.9934	0.9939	0.9943	0.9948	0.9952
9.9	0.9956	0.9961	0.9965	0.9969	0.9974	0.9978	0.9983	0.9987	0.9991	0.9996

常用対数表の見方の例: $\log_{10} 9.93 = 0.9969$

実験終了後の片付け

実験廃液

- ・テーマ1の鉄イオンを含む溶液は全て500 mL ビーカーに捨て、スクリー管瓶内にわずかに残る溶液は少量の蒸留水を1回加えて同じ500 mL ビーカーに捨てる。
- ・テーマ2の有機化合物を含む含水廃液は300 mL ビーカーに捨て、スクリー管瓶内にわずかに残る溶液は少量の蒸留水を1回加えて同じ300 mL ビーカーに捨てる。
- ・テーマ1, 2で使用せずに残った試薬は、ポリ瓶に入った状態のまま実験台上に残しておく。

実験器具, 消耗品

器具名	数量	片付け
スターラー	1台	実験台上に残す
攪拌子(長さ15 mm×直径5 mm)	1個	スターラーの上に残す
ピペット用アダプター	1個	配布されているトレー内に入れておく
ピンセット	1個	配布されているトレー内に入れておく
ストップウォッチ	1個	配布されているトレー内に入れておく
ハサミ	1本	配布されているトレー内に入れておく
油性サインペン	1本	配布されているトレー内に入れておく
ティッシュ(キムワイプ)	1箱	使用済みのティッシュは配布してあるゴミ袋に廃棄する。残り(箱入り)は実験台上に残す
手袋	2双	配布してあるゴミ袋に廃棄する
ラベルシール(8 mm×20 mm×35 片)	1枚	シールが残っていても台紙ごと配布してあるゴミ袋に廃棄する
ピペット台用台紙	1枚	配布してあるゴミ袋に廃棄する
50 mL スクリー管瓶+フタ	各22個	実験台上に残す
2 mL スポイト	3個	実験台上に残す
5 mL および10 mL メスピペット	4本	実験台上に残す
3, 12, 24 mL プラスチックシリンジ	8本	実験台上に残す
300 mL ビーカー	1個	テーマ2の有機化合物を含む含水廃液が入っている状態で実験台上に残す
500 mL ビーカー	1個	テーマ1の鉄イオンを含む実験廃液が入っている状態で実験台上に残す