

問題 6 : 硝酸アンモニウム

< 解答 >

最終的な温度は I. -3.83

最終的な系の状態は A. 一つの液相と一つの固相

系のエントロピー変化 (ΔS) は A. >0

混合過程は

瞬間spontaneous, 不可逆過程irreversible, 成分の分離が可能one where separation of components is possible, 断熱過程adiabatic, 等圧isobaric, 等エンタルピーisenthalpic, ほとんど等エネルギー-nearly isoenergetic

(解説)

ビーカーに水 1 kg をとり, 80 g の硝酸アンモニウム NH_4NO_3 の固体を加えてかきまぜ, 硝酸アンモニア水溶液を得るとき, 熱が吸収される。式量 $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 80.0$ であるから、硝酸アンモニウムは $80 \text{ g} / 80 \text{ g mol}^{-1} = 1.0 \text{ mol}$ である。溶解にともなって吸収される熱は, $25.69 \text{ kJ/mol} \times 1.0 \text{ mol} = 25.69 \text{ kJ}$ となる。

硝酸アンモニウム水溶液の質量モル濃度は 1 mol/kg であるが、 NH_4NO_3 は次式のようにほぼ完全に電離するので、水溶液中のイオンの質量モル濃度は $1 \times 2 = 2 \text{ mol/kg}$ である。



凝固点降下により、硝酸アンモニウム水溶液の凝固点降下度は $1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 2 \text{ mol kg}^{-1} = 3.72 \text{ K}$ 、すなわち凝固点は 0 から -3.72 に下がる。

0 の硝酸アンモニウム水溶液 (水 1 kg と同じとみなす) の温度が、 -3.72 まで下がるときうばわれるエネルギー (エンタルピー) は液体状態の水の熱容量 $76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ より次のように求まる。

$\text{H}_2\text{O} = 18.0$ であるから、水のモル数は $1000 \text{ g} / 18.0 \text{ g mol}^{-1} = 55.6 \text{ mol}$ 。

$76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 55.6 \text{ mol} \times 3.72 \text{ K} = 15700 \text{ J} = 15.7 \text{ kJ}$

さらにあと $25.7 - 15.7 = 10.0 \text{ kJ}$ のエネルギー (エンタルピー) をうばうことができる。水の融解エンタルピー変化 6.01 kJ mol^{-1} より、 -3.72 で凝固する溶媒の水は

$10.0 \text{ kJ} / 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} = 1.66 \text{ mol}$

$1.66 \text{ mol} \times 18.0 \text{ g mol}^{-1} = 29.9 \text{ g}$

つまり -3.72 で硝酸アンモニウム水溶液 (硝酸アンモニウム $80 \text{ g} +$ 水 970 g) と 30 g の固体の水 (氷) が共存している。

注: NH_4NO_3 の溶解度は 0 で $118 \text{ g} / \text{H}_2\text{O} 100 \text{ g}$ であるため、 NH_4NO_3 の結晶の析出は起こらない。

溶解前後で乱雑さ (エントロピー変化) は増大している。

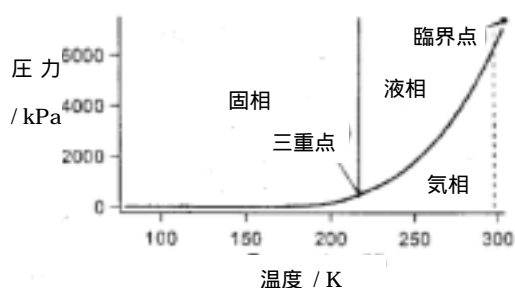
問題 7 : 二酸化炭素

< 解答 >

1. E. どんな圧力でも不可能 .
2. D. 約 63 bar

(解説)

問題文のデータを用いて相図を書くと次のようになる。



25 = 298 K は , 臨界点 $P_c = 73.75 \text{ bar}$, $T_c = 304.14 \text{ K}$; 三重点 $P_3 = 5.1850 \text{ bar}$, $T_3 = 216.58 \text{ K}$ の間であるため , 298 K では , 消火器中で固体の CO_2 と液体の CO_2 が共存するのはどんな圧力でも不可能 .

CO_2 の融解曲線はほんの少しだけ右に傾いているため , 圧力を大きくすると三重点 $T_3 = 216.58 \text{ K}$ から 216.58 K をわずかに超える温度の範囲で , 固体の CO_2 と液体の CO_2 が共存できる。

また , 25 = 298 K は , 臨界点の温度 $T_c = 304.14 \text{ K}$ より少しだけ小さい値で , 蒸気圧曲線は温度上昇にともなって急激に増加するため CO_2 の蒸気圧は , 臨界点 $P_c = 73.75 \text{ bar}$ より少し値の約 63 bar とみなせる。このとき , 消火器中で固体の CO_2 と液体の CO_2 が共存できる。

1.013 bar = 1.0 atm , したがって 1 bar = 1 atm とみなして良い。

(1 bar = 1000 mbar = 1000 hPa = 100 kPa)

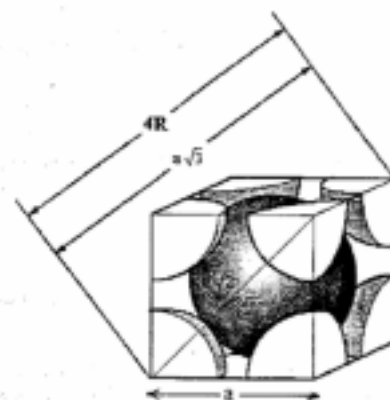
問題 8 : 鉄の結晶

(a) $3a=4R$, $R= \frac{3a}{4}= \frac{3}{4} \times 2.87=1.73 \times 2.87/4=1.24$

Feの原子量を55.85とすると

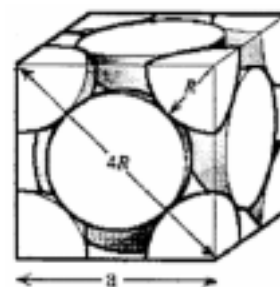
$$\text{密度} = (2 \times 55.85 / NA) / a^3$$

$$NA = (2 \times 55.85) / (7.86 \times (2.87 \times 10^{-8})^3) = 6.01 \times 10^{23}$$



(b) $2a=4R, R=2a/4=1.41 \times 3.59/4=1.27$

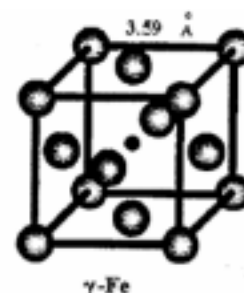
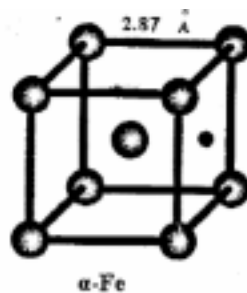
$$\begin{aligned} \text{密度} &= 4 \times (55.85 / N_A) / a^3 \\ &= 4 \times 55.85 / (6.01 \times 10^{23} (3.59 \times 10^{-8})^3) \\ &= 8.03 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$



(c) $R = 1/2a - R_{Fe} = 1/2 \times 2.87 - 1.24 = 0.20$

(d) $R = 1/2a - R_{Fe} = 1/2 \times 3.59 - 1.27 = 0.53$

(e) $-Fe : R_c/R = 0.77/0.20 = 3.85$
 $-Fe : R_c/R = 0.77/0.53 = 1.45$



(f) ブラッグの法則 $2d \sin \theta = n\lambda$, $\theta = 32.6^\circ$, $d = a/2 = 1.44$,
 $= 2d \sin \theta = 2 \times 1.44 \times \sin(32.6^\circ) = 1.55$

(*) (f)のブラッグの法則は高校物理の学習内容。結晶格子は高校化学の範囲内。

問題 9 : シクロデキストリン

< 解答 >

この結晶は、単位格子内にシクロデキストリン ($C_{42}H_{70}O_{35} \cdot C_{12}H_{12}N_2 \cdot 12H_2O = 2059$) が 4 分子含まれ、単位格子の体積は $V = a \times b \times c \times \sin \beta = 7473.7 \text{ \AA}^3$ となる。したがって、1 分子が占める体積は $7473.7/4 = 1868 \text{ \AA}^3$ と求まる。

また、密度は、 $\rho = \frac{4M}{N_A \times V} = \frac{4 \times 1534}{6.02 \times 10^{23} \times 7473.7 \times 10^{-24}} = 1.36 \text{ g/cm}^3$ と求まる。

(解説ならびに補足説明)

X線結晶構造解析では、一辺約 0.3 mm 以下の構造未知の化合物の結晶に X線を放射して、その回折から構造を推定する。

単位構造の対称性として用いられる記号がこの設問中にもあるような $P2_1$ などで表される空間群である。空間群は、結晶点群 (32 種類あり、Hermann-Mauguin 系の表記法が用いられる) の対称要素にらせん軸と映進面を加え、これら対称要素を空間的に組み合わせた配置のなす群である。空間群は一般に

$$GS_1S_2S_3 \quad (G : \text{結晶系} \quad S_1, S_2, S_3 : a, b, c \text{ 軸方向にある対称操作})$$

で表され、230 種存在する。たとえば $P2_1$ では、 P は単純格子、 2_1 は 2_1 のらせん軸を持つことを表す。

P などの表記はブラベ格子の表記で、 P は単体格子、つまり格子の 8 個の隅のみに格子点があることを意味している。ブラベ格子には、

単体格子 (P) ... 8 個の隅のみに格子点がある

菱面格子 (R) ... 三方晶系で単体格子 (P) の代わりに用いる。

面心格子 (F) ... 各面の中心に格子点

体心格子 (I) ... 単体格子の真ん中に格子点

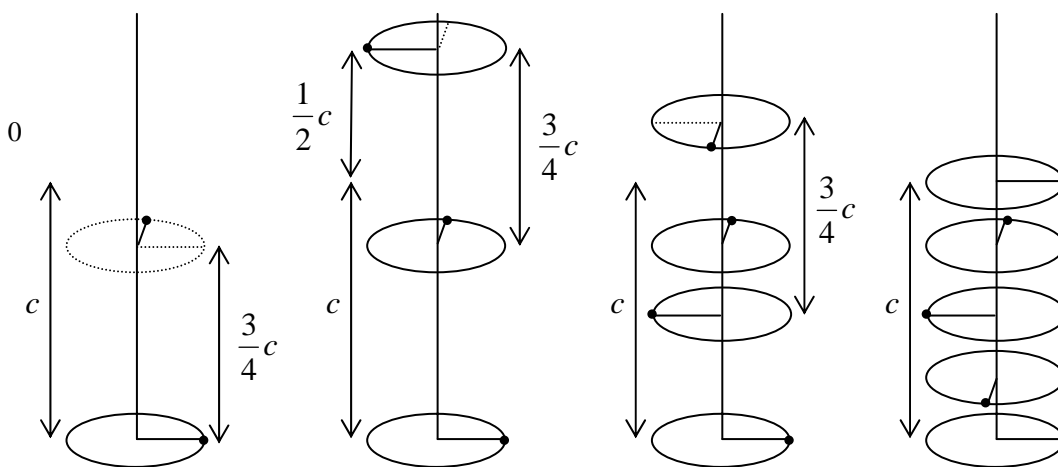
底心格子 A (A) ... $b-c$ 面上に格子点

底心格子 B (B) ... $c-a$ 面上に格子点

底心格子 C (C) ... $a-b$ 面上に格子点

などがある。単体格子内に格子点がないものを単体格子、格子点があるものを複合格子と呼ぶ。単体格子の稜に平行な 3 軸 (結晶軸) を、右手系に配置したベクトル a, b, c で表し、ベクトル a, b, c の大きさ a, b, c と軸間の角度 α, β, γ を格子定数と呼ぶ。

結晶の持つ対象性の中になんせん軸がある。 n_m なんせん軸とは、結晶軸の先から見て反時計回りに $360^\circ/n$ 回転してから、その軸の方向の繰り返しの単位の m/n の並進の操作を行ったものである。繰り返しの周期を c とすると、例えば、 4_3 なんせん軸は以下のように表される。



$\frac{360^\circ}{4} = 90^\circ$ 回転、

$\frac{3}{4}c$ 進む。

再び 90° 回転、 $\frac{3}{4}c$ 進む

以下、これを繰り返すと、新しい点は単位である c から出てしまっている。単位格子内の等価な点に移して考える。

以下、これを繰り返すと、新しい点は単位である c から出てしまっている。単位格子内の等価な点に移して考える。

$P2_1$ という表記は、 $P2_1/c$ または $P12_1/c1$ の略記である。 $P12_1/c1$ とは、 P は単体格子、 $2_1/c$ は、 b 軸に沿った 2_1 なんせん軸があり、 b 軸に垂直で、 c 軸方向に走る映進面があるこ

とを意味する。単斜晶系では1軸方向にしか対称操作がなく、また通常 $\beta > 90^\circ$ となるように β をとり、慣習的に b 軸を対称操作の主軸にとる。

また、単位格子の内部で対称操作によって互いに移りかわることのできない独立な最小の単位を非対称単位と呼ぶ。

たんぱく質分子などの分子量 M_p は、求める際に、結晶内に大量の水分子が結晶溶媒として含まれているので補正する必要がある。

たんぱく質の分子体積をその分子量で割った V_M （単位格子の体積と分子量の比）は、

$$V_M = \frac{V}{ZM_p} \quad (Z: \text{単位格子あたりの等価な分子の数})$$

で表され、 V_M の値は有機結晶ではおよそ 1.3 \AA^3 、たんぱく質では 2.4 \AA^3 となることが知られている。この値から、

$$M_p = \frac{V}{ZV_M}$$

となる。ここから、たんぱく質の体積の割合は、

$$\frac{V_p}{V} = \frac{\tilde{v}ZM_p}{N_A V} = \frac{\tilde{v}}{N_A V_M} \approx \frac{1.23}{V_M}$$

(\tilde{v} : 分子の偏比容と呼ばれ、密度の逆数。たんぱく質では約0.74)

これから、溶媒分子の体積の割合 f_{solv} は

$$f_{solv} = 1 - \frac{1.23}{V_M}$$

と表され、たんぱく質結晶中では0.3~0.8となり極めて大きいことが知られている。

また、物質によるX線の吸収はLambert則によく合致する。厚さ t （単位はcm）の試料に入射するX線の強度を I_0 、透過したX線の強度を I とすると、次の式が成り立つ。

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

この μ は線吸収係数と呼ばれ、その単位は cm^{-1} である。線吸収係数は、物質の密度を ρ (g/cm^3)、物質を構成する元素 i の試料吸収係数 μ_{mi} (cm^2/g)、元素 i の重量比 w_i を用いると、

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^N w_i \mu_{mi}$$

となり、波長には依存するが、物質の化学状態には依らないことになる。

問題 10：赤外線分光法

< 解答および解説 >

1. N 個の原子からなる非直線分子では $3N - 6$ 個の独立な振動モード、直線分子では

$3N - 5$ 個の独立な振動モードがある。

CO...直線形 2 原子分子であるから、 $3 \times 2 - 5 = 1$ 。 A

H₂O...非直線形 3 原子分子であるから、 $3 \times 3 - 6 = 3$ 。 C

ベンゼン...非直線形 12 原子分子であるから、 $3 \times 12 - 6 = 30$ 。 E

C₆₀...非直線形 60 原子分子であるから、 $3 \times 60 - 6 = 174$ 。 H

2. G (選択肢 1 と 4 が正しい。)

選択肢 1) 赤外吸収があるということから赤外活性な振動を分子は有するということが分かる。2 原子分子で双極子モーメントが変化するという事は、永久双極子を有する、すなわち異核 2 原子分子でなければならない。

選択肢 2 および 3) 2 原子分子では、2 個の原子が古典的なバネによって接続され伸縮するというモデルを用いて計算される。並進・回転運動を無視し、バネが伸縮するときにその変位に比例した復元力が働くという調和振動子モデルによる近似を行うと、振動数 ν は

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

で表される。この式において、 k は比例定数でバネの強さを表し、結合の強さを意味する力の定数と呼ばれている。 μ は換算質量であり、2 原子の質量をそれぞれ m_1, m_2 として、

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

で与えられる。従って、 ν の大小がわかっているとしても、 k と μ によって ν が決定されるため k と μ の大小関係については分からない。

選択肢 4) 量子力学によると、振動のエネルギー E は h をプランク定数として、

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

と表される。 v は振動量子数 ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$) である。ここから振動準位は $h\nu$ の等間隔に存在する。調和振動子の近似では、振動量子数が 1 つだけ変化する遷移 ($\Delta v = \pm 1$) だけが起こるので、遷移エネルギーは $h\nu$ となる。従って、固有振動数の大小は吸収振動数の大小に等しい。

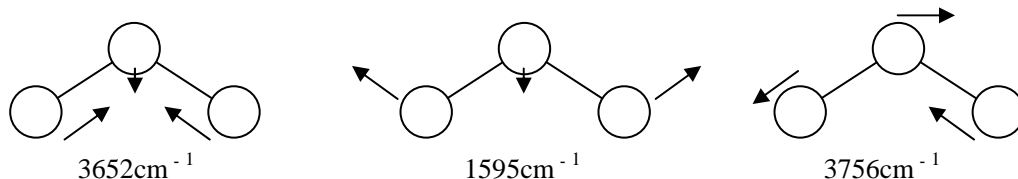
[補足説明]

スペクトル線が生じるのは、分子のエネルギーが変化するとき光子が放出されたり吸収されるためである。エネルギーの変化は電子遷移だけではなく、回転状態や振動状態の変化を考えることができる。

2 原子分子では結合の伸縮が唯一の振動モードであるが、多原子分子では全ての原子の結合長と結合角が変化できるので、多くのモードを持つ。 N 個の原子からなる分子の自由度は

$3N$ である。分子の重心を指定するのに3個の座標が必要であることから、 $3N$ の変位のうち、3個は分子全体としての並進運動となる。よって、残りの $3N - 3$ 個は分子の並進運動でない運動モードになる。空間で1個の直線形分子の方位を指定するには、分子軸が向いている方向の緯度と経度の2つの角度が必要となる。また、非直線形分子では緯度と経度で決めた方向の周りの分子の方向も決めなくてはならないので、計3つの角度が必要となる。 $3N - 3$ 個の内部変位のうち、直線形分子では2つ、非直線形分子では3つが回転変位である。従って、振動のモードの数は直線形分子では $3N - 5$ 個、非直線形分子では $3N - 6$ 個となる。

例えば、水分子 H_2O は非直線形分子であり、以下のような3つの振動モードが存在する。



〔注〕

・高校の物理学では”周波数”という言葉よりも、同じ意味の”振動数”という言葉の方が使われる。

問題 1 1 : 放射能と化学的な反応性

< 解答 >

1 . はい

2 . いいえ : 原子番号84以上の原子は全て放射性がある。

3 . はい : 年代測定に用いる放射性同位体 ^{14}C が有名

4 . はい : Xe と F_2 を加熱すると XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 が合成される。

5 . はい : 同一周期内では, 1族が一番イオン化エネルギーが小さい(イオン化しやすい)。更に, 1族の中では原子番号が大きい原子ほどイオン化エネルギーが小さい(イオン化しやすい)。

(*) 高校化学では放射性元素について, ほとんど学習していない。