

問題 18 : 銅酵素

< 解答 >

1. Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Cu(I) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
Cu(II) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

2. 不対電子を持つ Cu(II)

3. Lambert Beer 則より, PC のモル濃度は

$$C=A/L=0.700/(4500\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}\times 1\text{cm})=1.556\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$5\text{cm}^3=5\times 10^{-3}\text{dm}^3$ なので, PC の物質量は $556\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times 5\times 10^{-3}\text{dm}^3=7.778\times 10^{-7}\text{mol}$.

したがって, PC の質量は, $7.778\times 10^{-7}\times 10500=8.16\times 10^{-3}\text{g}=8.16\text{mg}$.

また, PC の個数は $7.778\times 10^{-7}\times 6.02\times 10^{23}=4.68\times 10^{17}$ 個なので, Cu イオンも 4.68×10^{17} 個

4. Zn(II), Cd(II)と結合している人工タンパク

(解説)

1. Cu は原子番号 29 番なので, Cu 原子は $29e^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. 金属イオンでは外の電子殻から電子が放出されるので, Cu(I) は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, Cu(II)は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ となる.
2. EPR (Electron Paramagnetic spin Resonance) は「電子スピン共鳴」と呼ばれ, 常磁性のものを検出することができる. したがって, 不対電子をもつ Cu(II) ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$: 3d 軌道に不対電子を持つ) が EPR 活性である.
3. Lambert Beer 則より, 吸光度 A と試料溶液の濃度 C, セルの長さ L の間に $A=CL$ の関係が成立する. ϵ は比例定数であり「モル吸光係数」と呼ばれる. この式より, 試料溶液のモル濃度 $C=A/L=0.700/(4500\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}\times 1\text{cm})=1.556\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と求まる. また, この試料溶液の体積は $5\text{cm}^3=5\times 10^{-3}\text{dm}^3$ なので, 酸化型 PC の物質量は $1.556\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times 5\times 10^{-3}\text{dm}^3=7.778\times 10^{-7}\text{mol}$ と求まる.
また, 酸化型 PC は Cu(II)を 1 個持つので, 試料溶液中には $10^{-7}\times 6.02\times 10^{23}=4.68\times 10^{17}$ 個の Cu(II)が存在する.
4. プラストシアニン (PC) は Cu(I)と Cu(II)の酸化状態間の銅イオンの相互転換により, 光合成の電子移動に関わっている. したがって, 複数の酸化状態を取る金属イオンを持つ人工タンパクのみが活性であると考えられる. Co(II), Ni(II)は + III 価の酸化状態を取ることができるが, Zn(II), Cd(II)は + II 価以外の酸化数を取らないので, Zn(II), Cd(II)を持つ人工タンパクは電子移動にかかわれないため不活性と考えられる.

問題 19 パラジウムナノクラスター

本問題はナノマテリアルを題材に物理化学から触媒化学や NMR による有機化合物の同定まで幅広い分野を網羅した総合問題である。また、各設問もそれぞれ関連しており、始めから順に正しく解答していくことを求められていることから比較的難易度は高いと思われる。

< 解答 >

1.

このナノクラスターの体積は、 $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2.05}{2} \times 10^{-9}\right)^3 = 4.51 \times 10^{-27} [m^3]$ である。

周期表より Pd=106.42，アボガドロ数 = 6.02×10^{23} ，問題文より密度 $\rho = 12.02 g/cm^3 = 12.02 \times 10^6 g/m^3$ であることから，

$$N = \frac{V\rho}{M} \times N_A = \frac{(4.51 \times 10^{-27} m^3) \times (12.02 \times 10^6 g/m^3)}{106.42 g/mol} \times 6.02 \times 10^{23} / mol = 306.5$$

より，これらの粒子は平均 307 個の Pd 原子を含むことが分かる。

さて，問題文より n 番目の殻の金属原子の総数 y は $y = 10n^2 + 2$ で表され，“0 番目”の中心として 1 つ原子が存在することから， n 殻の magic number クラスターの金属原子の総数 N は，

$$N = 1 + \sum_{i=1}^n (10i^2 + 2) = 1 + \frac{5}{3}n(n+1)(2n+1) + 2n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1$$

となる。307 に近い N を探すと， $n = 4$ で $N = 309$ となり，307 に近いことからこの Pd 粒子は $n = 4$ の magic number クラスターである，と言える。

2. (カッコ付けは解答者による)

(1)

最初，加えたシクロヘキセン C_6H_{10} のモル数は，シクロヘキセンの分子量 = $12.0107 \times 6 + 1.00794 \times 10 = 82.1436$ より，

$$\frac{5 cm^3 \times 0.81 g/cm^3}{82.1436} = 4.93 \times 10^{-2} mol$$

である。シクロヘキセンと水素分子は 1 対 1 で反応するから，水素のモルの減少分が反応したシクロヘキセンのモルに等しい。よって水素のモルの変化分 n_{H_2} は，理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ より

$$n_{H_2} = \frac{V P}{RT} = \frac{(400 - 50 - 5)}{1000} l \times (4.15 - 2.05) atm}{0.0821 \times (273 + 30) K} = 2.91 \times 10^{-2} mol$$

と求まる．従って，転化率は $\frac{2.91 \times 10^{-2}}{4.93 \times 10^{-2}} = 0.59$ と求まる．

(2)

問題文に「ナノクラスターの表面の Pd(0)原子だけが触媒活性を示すことを考慮して」とあるので，まず反応容器の中にある $50 \mu mol$ の Pd(0)のうち活性な原子の割合を考える．

設問 1 より magic number のナノクラスターで本問では $N = 4$ の原子数 309 のものを考えている．従って，ナノクラスターに含まれる 309 個の原子のうち， $N = 4$ 番目の殻が表面となり， $10n^2 + 2 = 162$ 個の原子がある．よって， $50 \mu mol$ のうち $\frac{162}{309} = 0.524$ の割合の

原子のみが活性である．

問題文に示してある定義を用いて，図 4 より反応は 184 分で終了していることから，

$$TON = \frac{2.91 \times 10^{-2}}{50 \times 10^{-6} \times 0.524} = 1106$$

$$TOF = \frac{TON}{184} = 6$$

と求まる．

3.

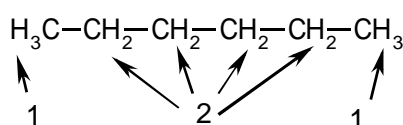
Fig. 5a のスペクトルの相対積分値から，Fig. 5a の値を 1 - ヘキセンのそれぞれの水素に帰属する．相対積分値の比は高磁場側から順に 3 : 4 : 2 : 2 : 1 である．これらは，炭化水素の 1H -NMR 化学シフトの一般的な傾向に基づき，下図のように帰属できる．

	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$				
番号	1	2	3	4	5
	0.88-0.96	1.15-1.32	1.99-2.08	5.65-5.79	4.85-4.98
	3 個	4 個	2 個	1 個	2 個

さて，Fig. 5b を見ると，Fig. 5a に化学シフトの分布が似ていることや，設問の題意から 1 - ヘキセンとヘキサンの混合物を表したのが Fig. 5b であることが分かる．Fig. 5b の化学シフトのうち，1 - ヘキセンと推定される部分を除けばヘキサンの化学シフトが残ることになる．化学シフトが 4.85ppm 以上の部分はヘキサン由来であるとは考えられず，1 - ヘキセン由来であると推定されることから，1 - ヘキセンの相対積分値は Fig. 5a と Fig. 5b では等しいと考えられる．以上の推定から Fig. 5b の相対積分値を 1 - ヘキセン由来とヘキサン由来に分配すると，下図のようになる．

化学シフト	Fig. 5b の 相対積分値	1 - ヘキセン由来	ヘキサン由来
0.88-0.96	9	3	6
1.12-1.37	12	4	8
1.99-2.08	2	2	0
4.85-4.98	2	2	0
5.65-5.79	1	1	0

さて、次にヘキサンの構造式から化学シフトをそれぞれの水素原子に帰属させる。



水素番号	1	2
	0.88-0.96	1.12-1.37
	6 個	8 個

相対積分値の比や、1 - ヘキセンの帰属から考えて上図のように帰属した。

以上から、Fig. 5b の相対積分値は 1 - ヘキセン・ヘキサンそれぞれの等価な水素の個数に等しい。従って、30 分反応させた混合物中には 1 - ヘキセンとヘキサンが同じ分子数だけ存在することになる。従って、転換率は 50% となる。

(解説)

有機化合物の構造推定には、官能基などのおおまかな情報を与える赤外分光法 (IR) や、細部の情報を与える核磁気共鳴分光法 (NMR) がある。

電子と同様に核もスピンを持っていて、いくつかの核 (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si) は核スピン量子数 (I) が $\frac{1}{2}$ であり、他に $I = 0$ (^{12}C , ^{16}O), $I = 1$ (^2H , ^{14}N), $I = \frac{3}{2}$ (^{11}B , ^{35}Cl),

$I = \frac{5}{2}$ (^{17}O) などさまざまなスピン量子数をとる核もある。核磁気共鳴は $I = 0$ では起こ

らないので有機化合物に多く含まれる ^1H を検出しやすい。

^1H を例にとって考えると、回転している荷電粒子は磁場を発生するので、1 個の棒磁石としてみなすことができる。外部の磁場がないと、この棒磁石はあらゆる方向を向いているが、外部磁場 B_0 をかけることで外部磁場に沿う方向 ($I = +\frac{1}{2}$) が逆らう方向 ($I = -\frac{1}{2}$) に並ぶ。外部磁場に沿う方向のほうが逆らう方向よりエネルギー的には有利であり、多く存在する。2 つの方向のエネルギー差は小さいので分布の差はわずかではあるが、2 つの状態のエネルギー差は加えた外部磁場 B_0 に比例する。エネルギー差 E は

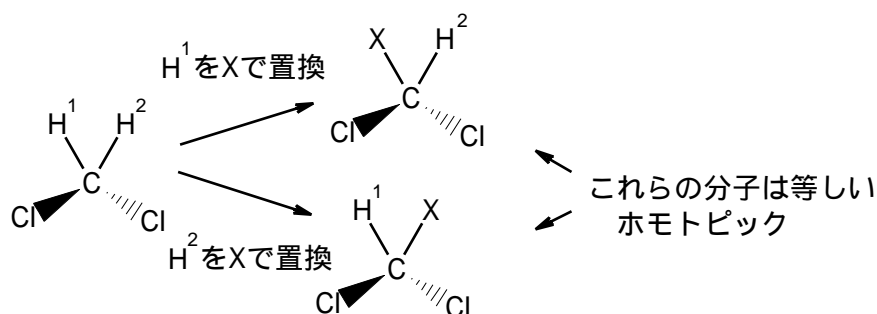
$$E = h\nu = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (\gamma : \text{磁気回転比, 核種によって大きく異なる})$$

で与えられる。ほとんどの核種は 60 ~ 750MHz に共鳴振動数を持つので、微量量のエネル

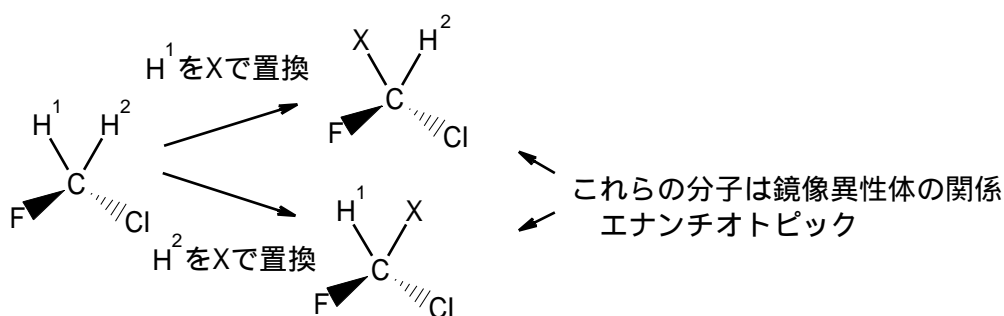
ギー吸収を検出できる装置があればシグナルを得ることができる。

NMR では、分子中の水素はそれぞれ異なる位置に吸収を示し、各水素に対する共鳴振動数は水素の置かれた環境に強く依存する。分子内で水素の置かれた環境による共鳴振動数の変化を化学シフト δ で表し、基準はテトラメチルシラン TMS が選ばれている。分子内の電子は、分子軌道によって定められる空間を占めているが外部磁場 B_0 が加えられると電子はその空間の中で円運動を起し、外部磁場 B_0 に逆らうような誘起磁場 B_1 が発生する。よって水素原子が感じる正味の磁場 $B_0 \pm B_1$ は分子内のすべての異なる水素によって少しずつことなり、共鳴振動数も異なる。誘起された磁場のために、ほとんどの水素は外部磁場よりも弱い磁場 ($B_0 - B_1$) を感じることになり、水素が遮蔽されているという。

分子内の異なる水素は異なる位置に吸収を示すが、異なる水素とは、ホモトピックな水素またはエナンチオトピックな水素で説明される。ホモトピックな水素とは、分子内の水素を別の置換基で置き換えたときに生じる分子が同一であるような水素のことを言う。

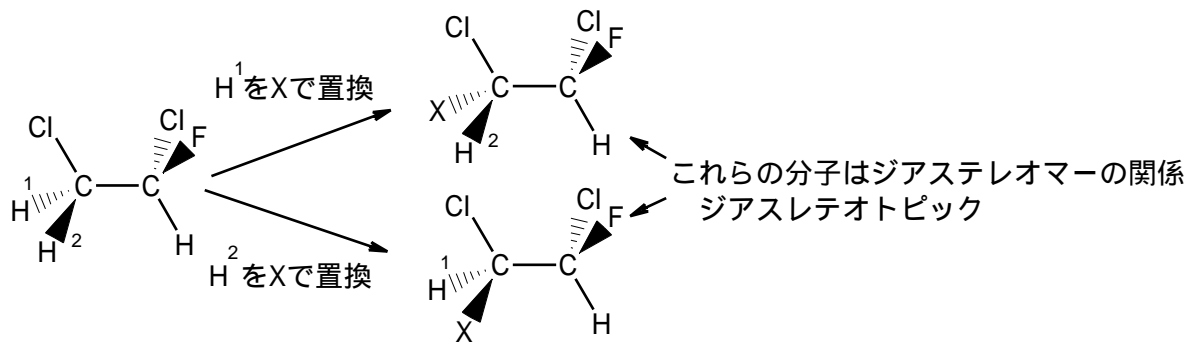


また、それぞれ置換した時に鏡像異性体（エナンチオマー）を生じるような水素をエナンチオトピック水素と呼ぶ。



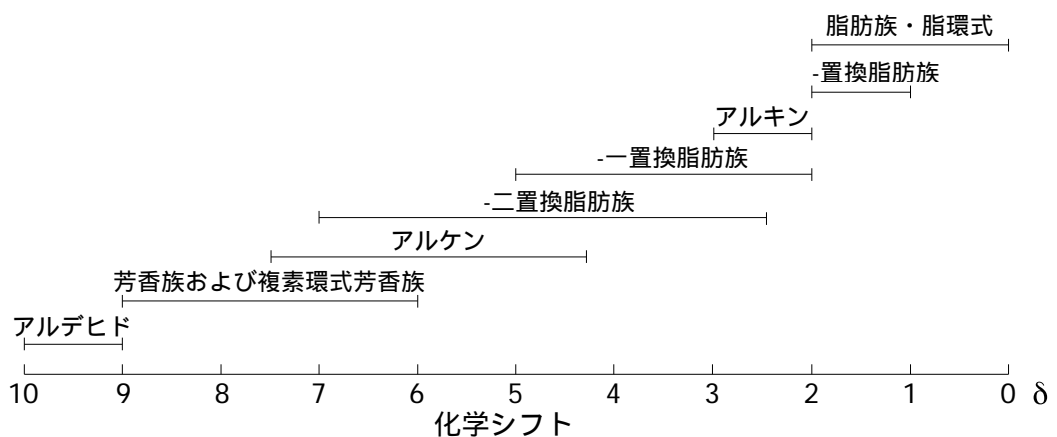
ホモトピックな水素は化学反応上でも分光学上でも等価であり、同じ化学シフトを与える。また、エナンチオトピック水素は（ほとんどの場合）化学反応上で等価であり、特殊な溶媒（片方の鏡像異性体からなる溶媒など）を使わない限り分光学上でも等価である。

参考までに、置換するとジアステレオマー（鏡像異性体ではない立体異性体）を与えるような水素はジアステレオトピック水素と呼ばれ、異なる化学シフトを示す。



異なる分子であっても，似た化学的環境にある水素は似た共鳴振動数を持つ．電気吸引基は隣接する水素の電子密度を低下させるので，原子核を遮蔽する効果が減少し，結果としてその水素の化学シフトは比較的低磁場に現れる．

水素原子の化学シフトの一般的な領域を下図に示す．



有機化合物のスペクトルによる同定法 第6版(東京化学同人)図4・21による

メチレン基やメチン基など，等しい官能基の水素原子はかなり近い化学シフトを示す．本問の 1 - ヘキセンの場合，“2”の水素番号のそれぞれの水素は厳密には等価ではないが，置かれた環境がほぼ等しいのでまとめて帰属している．ただし，“3”の水素番号の水素は，電子吸引基ある炭素 - 炭素二重結合が隣接しているため，“2”の水素番号の水素とは環境がことなるため，かなり異なる化学シフトを示している．ヘキサンでも同様に“2”の水素番号でまとめている．

問題 20 : 薬物動態

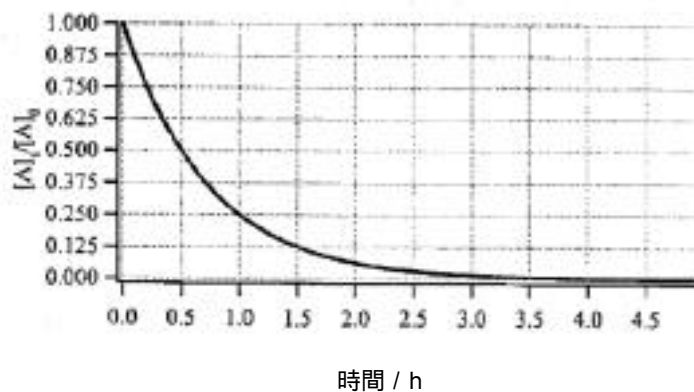
A_s A_b 外
[A]_s [A]_b

$$-\frac{d[A]_s}{dt} = k_1[A]_s$$

$$-\frac{1}{[A]_s} \frac{d[A]_s}{dt} = k_1 \quad \text{よって} \quad \ln([A]_s - [A]_{s0}) = -k_1 t$$

$$\frac{[A]_s}{[A]_{s0}} = e^{-k_1 t}$$

$$[A]_s = [A]_{s0} e^{-k_1 t} \quad \dots$$



$$t=0 \quad t=3600s \quad t=7200s$$

$$[A]_0 \quad 0.25[A]_0$$

これを に代入すると

$$0.25[A]_0 = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\ln 0.25 = -3600k_1$$

$$k_1 = 3.85 \times 10^{-4}$$

$$[A]_s = [A]_{s0} e^{-3.85 \times 10^{-4} t}$$

$$[A]_s = [A]_{s0} e^{-3.85 \times 10^{-4} \times 7200}$$

$$= 0.0625$$

よって 6.25%

問題 21 : Br₂ + CH₄ の反応機構

1 . CH₃Br の反応速度式を考えると (3) 連鎖反応の式より

$$v = \frac{d[CH_3Br]}{dt} = k_3[Br_2][CH_3] \quad \dots (1)$$

同様に考えて、定常状態での $(\cdot\text{CH}_3)$ と $(\cdot\text{Br})$ の速度式は

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{CH}_4] - [\text{CH}_3](k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]) = 0 \dots (2)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}][\text{CH}_4] + k_3[\text{Br}_2][\text{CH}_3] + k_4[\text{HBr}][\text{CH}_3] - 2k_5[\text{Br}_2]^2[\text{M}] = 0$$

... (3)

(2) 式より

$$[\text{CH}_3] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{CH}_4]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \dots (4)$$

(2) 式 + (3) 式より

$$2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - 2k_5[\text{Br}]^2[\text{M}] = 0$$

よって

$$[\text{Br}] = \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \dots (5)$$

(5) を (4) の $[\text{Br}]$ に代入し、さらにこれを (1) に代入して式をまとめると

$$v = \frac{k_1}{k_5} k_2 \frac{[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_4]}{\frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]} + 1} \dots (6)$$

2. 反応開始時点では、 $[\text{Br}_2] \gg [\text{HBr}]$ なので $[\text{HBr}] = 0$ と考えると

$$v = \frac{k_1}{k_5} k_2 [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_4] \text{ よって } ()$$

定常状態では (6) の式のままでよいので ()

反応の終点付近では $[\text{Br}_2] \ll [\text{HBr}]$ より

$$\frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]} \gg 1 \text{ よって } v = \frac{k_1}{k_5} \frac{k_2 k_3}{k_4} \frac{[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_4]}{[\text{HBr}]}$$

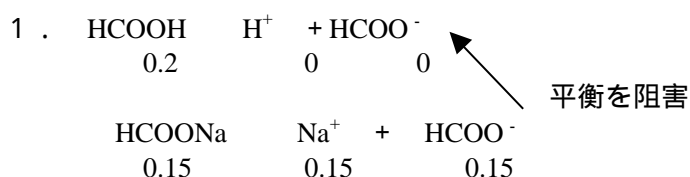
3. 反応開始時では $[\text{Br}_2] \gg [\text{HBr}]$

反応の終点付近では $[\text{Br}_2] \ll [\text{HBr}]$ という仮定をそれぞれ用いている。

【コメント】

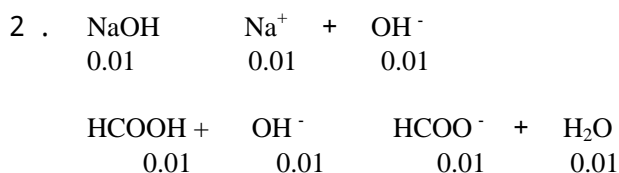
高校課程では取り扱わないが、反応速度式を立てられれば、計算さえ間違わなければ力技で何とかなる。

問題 2 2 : 緩衝溶液



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]} = -\log(2.1 \times 10^{-4}) + \log \frac{0.15}{0.20} = 3.55$$

答え 3.55



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]} = -\log(2.1 \times 10^{-4}) + \log \frac{0.15 + 0.01}{0.20 - 0.01} = 3.60$$

答え 3.60

3 .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.15 \times 0.1 - 0.2 \times X}{0.1 + X}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.2 \times X}{0.1 + X}$$

$$5 = -\log(1.5 \times 10^{-5}) + \log \frac{0.2X}{0.015 - 0.2X}$$

$$0.255 = \log \frac{0.2X}{0.015 - 0.2X}$$

答え $X = 0.04821$

$$4. \quad \text{pH} = -\log(6.6 \times 10^{-5}) + \log \frac{0.01}{0.01} = 4.18$$

答え 4.18

$$5. \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.1X - 0.05X}{2X} = \frac{0.05}{2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.05X}{2X} = \frac{0.05}{2}$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log 1 = 4.74$$

答え 4.74

CH_3COO^- の加水分解を考えるとこれよりも多少塩基性側となる .

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ よって緩衝溶液

6 . 酢酸は NaOH によって中和されてしまう . よって ,

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{0.15 - 0.01}{2}\right) = 12.4$$

加水分解を考えるともう少し塩基性 によって 強塩基

$$7. [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.15X - 0.10X}{0.2X} = \frac{0.05}{0.2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.1X}{0.2X} = \frac{0.1}{0.2}$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0.1}{0.05} = 5.05 \quad \text{緩衝溶液}$$

8. 酢酸は NaOH によって全て中和し, 塩と H₂O のみとなる. よって, CH₃COONa の加水分解を考える.



「OH⁻」 = [CH₃COOH] = X とおく

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{X}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]X \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{X}$$

よって

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \frac{K_w}{X}}{X} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] K_w}{X^2} \quad \text{の平衡は左側に傾いているとして}$$

$$X = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times \frac{0.01}{2}} = 1.66 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\log(1.66 \times 10^{-6})) = 8.22 \quad \text{答え } 8.22$$

問題 2 3 : 弱酸の滴定

< 解答 >

1. 水酸化ナトリウム水溶液の体積を $v \text{ cm}^3$ とすると, 次のように計算できる.

(ア) $v=0 \text{ cm}^3$ のとき

酢酸は次式のように電離し, (1), (2), (3) の関係がある.



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (2)$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \quad (3)$$

(1), (2)より

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [CH_3COOH]} \quad (4)$$

酢酸は弱酸であるため, $[CH_3COOH] = 0.1000 \text{ mol/l}$ である.

(3)の値とを(4)に代入する.

$$[H^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log(1.34 \times 10^{-3}) = 2.87$$

(イ) $v=1 \text{ cm}^3$ のとき

$$pH = pK_a - \log \frac{1-f}{f} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log \frac{1 - \frac{0.1 \times 1}{0.1 \times 50}}{\frac{0.1 \times 1}{0.1 \times 50}} = 3.05$$

$$Q) K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}, \quad f = \frac{0.1 \times 1}{0.1 \times 50}$$

(ウ) $v=50 \text{ cm}^3$ のとき (等量点のとき)

$f=1$, $[CH_3COOH]=[OH^-]$ ゆえ,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times [CH_3COO^-]} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.1000} = 7.45 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$pOH = -\log 7.45 \times 10^{-6} = 5.13$$

$$pH = 8.87$$

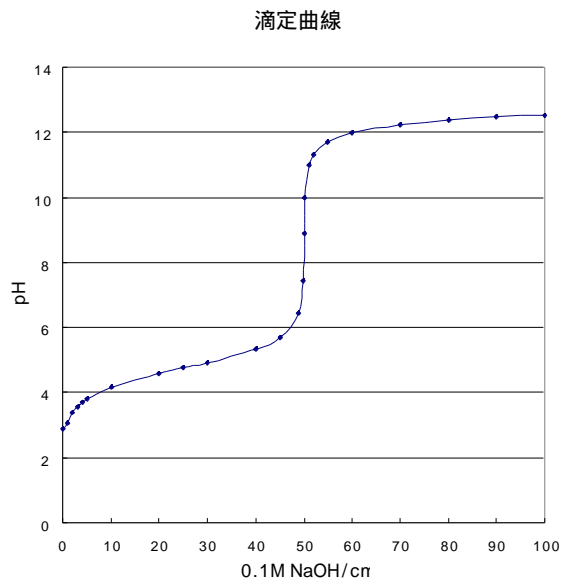
(エ) $v=51 \text{ cm}^3$ のとき

$$[OH^-] = \frac{0.1000 \times \frac{v}{1000} - 0.1000 \times \frac{50}{1000}}{\frac{v+50}{1000}} = \frac{0.1000 \times \frac{51}{1000} - 0.1000 \times \frac{50}{1000}}{\frac{51+50}{1000}} = 9.90 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 + \log(9.90 \times 10^{-4}) = 11.0$$

(オ) 以上のような手順で, 下表, 並びに滴定曲線が得られた. 尚, 中和点のpHが8.87であるから, 指示薬としてはフェノールフタレインが適切である.

0.1M NaOH/ml	pH
0.0	2.87
1.0	3.05
2.0	3.36
3.0	3.55
4.0	3.68
5.0	3.79
10.0	4.14
20.0	4.57
25.0	4.74
30.0	4.92
40.0	5.35
45.0	5.70
49.0	6.43
49.9	7.44
50.0	8.87
50.1	10.00



(解説)

弱い塩基酸HAの水溶液は、(1)のように解離している。



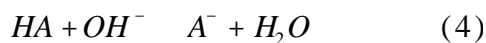
解離定数を K_a とすると、(2)、(3)の関係式が成り立つ。

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (3)$$

[]はそれぞれの種の平衡モル濃度。

強塩基による弱酸の中和反応は次式のようなになる。



平衡定数 $K(=1/K_h)$ 、加水分解定数 K_h の逆数)は次式。

$$K = \frac{1}{K_h} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} \quad (5)$$

また、 K には次式のような関係がある。

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (6)$$

(5), (6)から, 次式を導くことができる.

$$[OH^-] = \frac{K_w[A^-]}{K_a[HA]} \quad (7)$$

次に, 中和の過程のpH変化について考察する.

加えた塩基の体積を, 酸を中和するに要する塩基の全体積で割った値をfとすると, 次のように考えることができる.

(i) f=0のとき

$$[H^+]_{total} = [H^+]_{HA} + [H^+]_{H_2O} \quad (8)$$

HAの1分子から1個のH⁺と1個のA⁻を生じ, 水の解離から次式が成り立つ.

$$[H^+]_{HA} = [A^-]_{HA} \quad (9)$$

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O} \quad (10)$$

したがって, (8)は次式のように書き換えることができる. 陽イオンと陰イオンとが釣り合い, 電気的に中性であることを示す.

$$[H^+]_{total} = [A^-]_{HA} + [OH^-]_{H_2O} \quad (11)$$

さて, f=0では,

$$[H^+] = [A^-] \quad (12)$$

$$[HA] = C_a^0 - [H^+] \quad (13)$$

C_a^0 は酸の初期濃度, $-[H^+]$ は電離した酸の補正項.

(3)に, (12)と(13)を代入する.

$$[H^+]_{f=0} = \frac{(C_a^0 - [H^+])K_a}{[H^+]} \quad (14)$$

$[H^+]$ について解くと,

$$[H^+]_{f=0} = \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + C_a^0 K_a} - \frac{K_a}{2} \quad (15)$$

一般に, C_a^0 は K_a に比べてはるかに大きい ($C_a^0 \gg K_a^2$) から, 次のように近似できる.

$$[H^+]_{f=0} = \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + C_a^0 K_a} - \frac{K_a}{2} \approx \sqrt{C_a^0 K_a} - \frac{K_a}{2} \approx \sqrt{C_a^0 K_a}$$

両辺の対数をとると, (16)が得られる.

$$pH = -\log[H^+]_{f=0} = -\log\sqrt{C_a^0 K_a}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a^0 \quad (16)$$

$$Q) pK_a = -\log K_a$$

(ii) 1>f>0のとき

Aは中和反応によって生成し, $[A^-] > [H^+]$ であるから,

$$[A^-] = C_a^0 f \frac{A}{A+B} + [H^+] \quad (17)$$

$$[HA] = C_a^0 (1-f) \frac{A}{A+B} - [H^+] \quad (18)$$

Aは用いた酸の体積，Bは加えた塩基の体積， $[A^-]$ はHAの中和によって生じた陰イオンと $[HA]$ の解離によって生じた陰イオンからなる．逆に， $[HA]$ は，解離によって失われる $[HA]$ の量だけ補正する．解離によって生じる A^- ，解離によって失われる HA は，いずれも $[H^+]$ に等しく，(17)，(18)に補正項として加えた．

(3)に，(17)と(18)を代入する．

$$[H^+] = \frac{C_a^0 (1-f) \frac{A}{A+B} - [H^+]}{C_a^0 f \frac{A}{A+B} + [H^+]} \times K_a \quad (19)$$

$C_a^0 \gg K_a$ ， f が1にあまり近くないときは，(19の $[H^+]$)は省略できる．
このため，次のように変形できる．

$$[H^+] = \frac{C_a^0 (1-f) \frac{A}{A+B} \times K_a}{C_a^0 f \frac{A}{A+B}} \times \frac{1-f}{f} \times K_a \quad (20)$$

$$pH = -\log[H^+] = pK_a - \log \frac{1-f}{f} \quad (21)$$

(21)を f で微分する．

$$\frac{dpH}{df} = \frac{\log e}{(1-f)f}, \quad \frac{d^2 pH}{df^2} = \frac{\log e \times (2f-1)}{(1-f^2)f^2}$$

右の増減表が得られる．

$f=0.5$ のとき，最大の緩衝容量をもつ．

(iii) $f=1$ のとき (中和点のとき)

$[HA]=[OH^-]$ であるから，(7)は次式となる．

$$[OH^-]_{f=1} = \sqrt{\frac{K_w [A^-]}{K_a}} \quad (22)$$

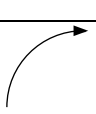

$$pH = pK_w - pOH = \frac{1}{2}(pK_w - p[A^-])$$

$[A^-]$ は次式で与えられる．

$$[A^-] = C_a^0 \times \frac{A}{A+B} - [OH^-] \quad (25)$$

A-の濃度は用いた酸の量に等しいわけであるが，希釈および加水分解による濃度減少を上のように補正しなければならない．加水分解の補正は(25)の $[OH^-]$ で表されるが，一般には非常に小さい寄与しかないので無視してよい．

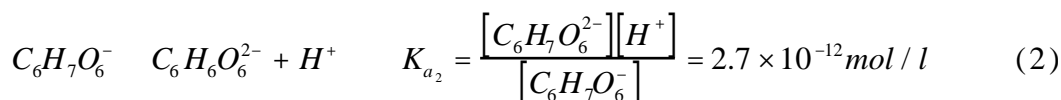
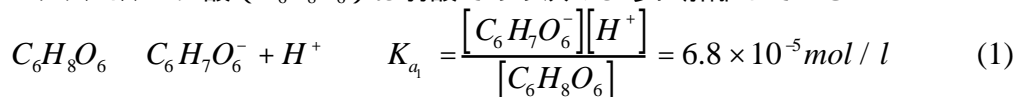
$$[A^-] = C_a^0 \times \frac{A}{A+B} \quad (26)$$

f	0	0.5	1
$\frac{dpH}{df}$	+		+
$\frac{d^2 pH}{df^2}$	-	0	+
pH		変曲点	

(iv) $f > 1$ のとき

加水分解によって生ずる OH^- はほとんど無視できるため、水に強塩基を加える場合と同一である。

2. アスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) は弱酸であり次のように解離している。



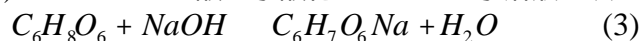
(i) NaOHを加えていないとき、 $[\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5^-]$ であるから、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} \times [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} = \sqrt{6.8 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 2.61 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log(2.61 \times 10^{-3}) = 2.58$$

答え ; b

(ii) アスコルビン酸と水酸化ナトリウム水溶液は次のように反応する。



等量点 (第一等量点) に達するのに必要なNaOHの滴下量は、次のようにして求められる。

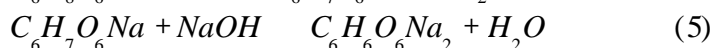
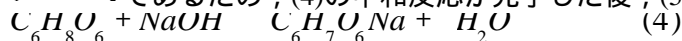
$$0.1000 \times \frac{50.00}{1000} = 0.2000 \times \frac{v}{1000}$$

$$v = 25.00 \text{ cm}^3$$

答え ; c

(iii)

$K_{a_1} \gg K_{a_2}$ であるため、(4)の中和反応が完了した後、(5)の中和反応が起こる。



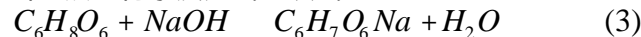
12.5 cm^3 の水酸化ナトリウム水溶液を加えたとき、(4)の中和反応がちょうど半分まで進んだところで、このとき、 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]$ である。従って、(1)から次のように計算できる。

$$[\text{H}^+] = K_{a_1}$$

$$\text{pH} = -\log K_{a_1} = -\log 6.8 \times 10^{-5} = 4.17$$

答え ; a

(iv) 当量点の化学反応式は次式となる。



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w [\text{A}^-]}{K_{a_1}}}$$

$$[\text{A}^-] = 0.1 \times \frac{50.00}{50.00 + 25.00} = 6.67 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log \sqrt{\frac{K_w [\text{A}^-]}{K_{a_1}}} = 14 + \frac{1}{2} \log \frac{10^{-14} \times 6.67 \times 10^{-2}}{6.8 \times 10^{-5}} = 8.50$$

答え ; b

(v) 答え ; c

(vi)

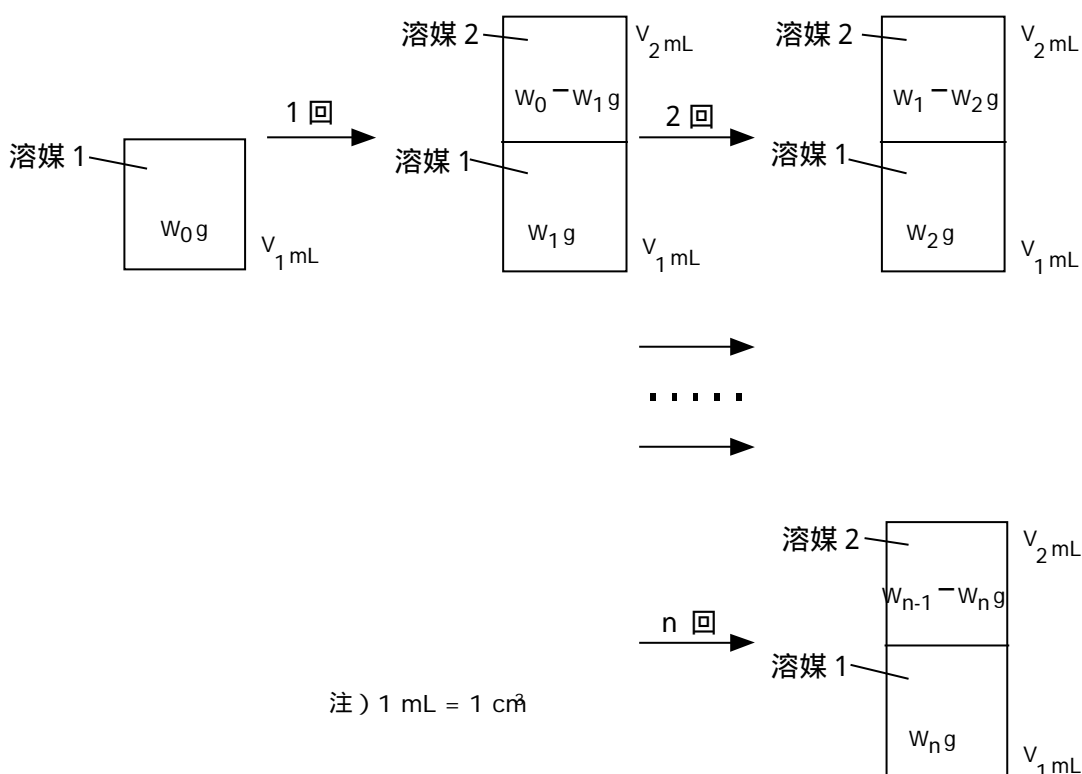
$$[OH^-] = \frac{0.2000 \times \frac{26}{1000} - 0.1000 \times \frac{50}{1000}}{\frac{26 + 50}{1000}} = 2.63 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 + \log(2.63 \times 10^{-3}) = 11.42$$

答え ; d

問題文中で、酢酸の電離定数 K_a などで、温度の条件や単位がついていない点が気になる。
また、高等学校では、モル濃度の単位としてMは一般的ではない。

問題 2 4 : 抽出による分離



1. 問題文から、次の関係式の成り立つことがわかる。

$$W_0 = (C_s)_1 V_1 + (C_s)_2 V_2 \quad (1)$$

$$D = \frac{(C_s)_2}{(C_s)_1} \quad (2)$$

$$(C_s)_1 = \frac{W_1}{V_1} \quad (3)$$

$$(C_s)_2 = \frac{W_0 - W_1}{V_2} \quad (4)$$

$(C_s)_1$, $(C_s)_2$ を消去する .

(3)を(2)に代入すると ,

$$D = \frac{(C_s)_2}{\frac{W_1}{V_1}}$$

$$(C_s)_2 = D \times \frac{W_1}{V_1} \quad (5)$$

(5) , (3)を(1)に代入すると ,

$$W_0 = \frac{W_1}{V_1} \times V_1 + D \times \frac{W_1}{V_1} \times V_2 = \frac{V_1 + DV_2}{V_1} \times W_1$$

$$W_1 = \frac{V_1}{DV_2 + V_1} \times W_0$$

同様にして ,

$$W_2 = \frac{V_1}{DV_2 + V_1} \times W_1$$

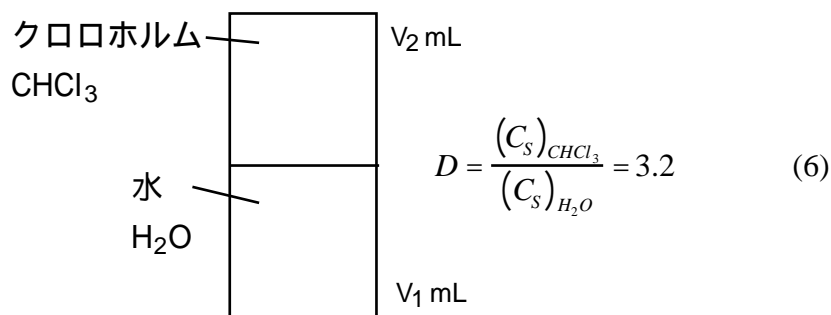
...

$$W_n = \frac{V_1}{DV_2 + V_1} \times W_{n-1}$$

$$W_n = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n W_0$$

よって , 式(1.3)が証明された .

2



(a) S の水溶液 $V_1 = 50 \text{ cm}^3$, クロロホルム $V_2 = 100 \text{ cm}^3$, $n=1$ の値を(1.3)式に代入すると ,

次の計算から，86.5%抽出されることがわかる．

$$\frac{W_1}{W_0} \times 100 = \frac{V_1}{V_1 + DV_2} \times 100 = \frac{50}{50 + 3.2 \times 100} \times 100 = 13.5$$

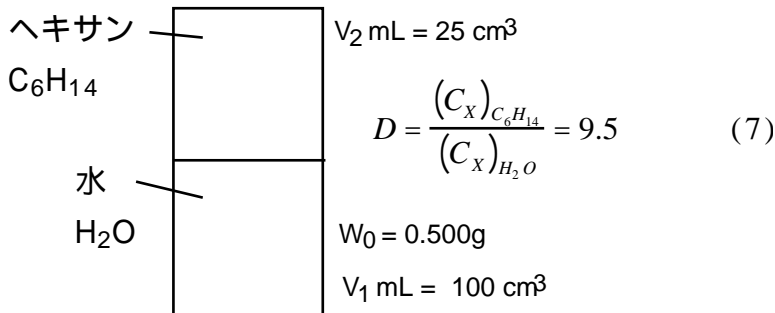
$$100 - 13.5 = 86.5\%$$

(b) S の水溶液 $V_1 = 50 \text{ cm}^3$ ，クロロホルム $V_2 = 50 \text{ cm}^3$ ， $n=4$ の値を(1.3)式に代入すると，次の計算から，97.8%抽出されることがわかる．

$$\frac{W_4}{W_0} \times 100 = \frac{V_1}{V_1 + DV_2} \times 100 = \frac{50}{50 + 3.2 \times 100} \times 100 = 2.19$$

$$100 - 2.19 = 97.8\%$$

3 .



問題文から，次の条件 (8)の成り立つときの n を求める．

$$100 - \frac{W_n}{W_0} \times 100 \geq 99 \quad (8)$$

(8)に(1.3)をあてはめ，数値を代入する．

$$100 - \frac{V_1}{DV_2 + V_1} \times 100 \geq 99 \quad (8)'$$

$$100 - \frac{100}{9.5 \times 25 + 100} \times 100 \geq 99 \quad (8)''$$

(8)''の不等式を解く．

$$10^{-2} \geq 0.2963^n$$

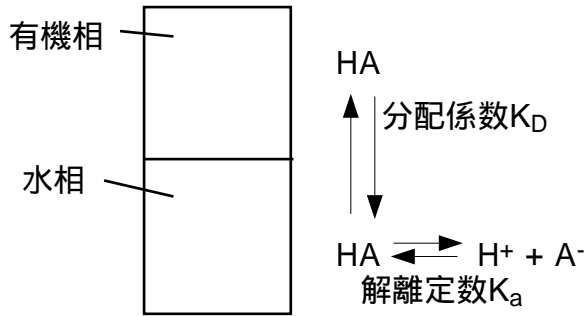
$$\log 10^{-2} \geq \log 0.2963^n$$

$$-2 \geq n \times (-0.5283)$$

$$n \geq 3.78$$

n は整数であるから，最低 4 回抽出すると良いことになる．

4 .



問題文から，次の関係式の成り立つことがわかる．

$$K_a = \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{[HA]_w} \quad (9)$$

$$K_D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w} \quad (10)$$

$$D = \frac{(C_{HA})_o}{(C_{HA})_w} = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A^-]_w} \quad (11)$$

添字の W は水相，O は有機相を示す．
有機弱酸 HA は，水相では



と電離しているため，

$$(C_{HA})_w = [HA]_w + [A^-]_w, \quad [A^-]_w = [H^+]_w \quad (12)$$

である．

(11)から， $[HA]_o$ ， $[HA]_w$ ， $[A^-]_w$ を消去する．

(9)から，

$$[HA]_w = \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{K_a} \quad (9)'$$

(10)と(9)'から，

$$[HA]_o = K_D [HA]_w = K_D \times \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{K_a} \quad (10)'$$

(11)に(9)'と(10)'を代入すると，(12)が得られる．

$$D = \frac{K_D \times \frac{[H^+]_w [A^-]_w}{K_a}}{\frac{[H^+]_w [A^-]_w}{K_a} + [A^-]_w} = \frac{K_D \times \frac{[H^+]_w}{K_a}}{\frac{[H^+]_w}{K_a} + 1} = \frac{K_D [H^+]_w}{[H^+]_w + K_a} \quad (12)$$

(a) $[H^+]_w \gg K_a$ のとき，すなわち強酸性水溶液のとき
(12)から，次の関係式が導ける．

$$D = K_D \quad (13)$$

D が最大値となるため、強酸性水溶液溶媒であると、弱酸 HA は、ほとんど有機相に抽出される。

(説明)

$$Q) \frac{1}{D} = \frac{[H^+]_w + K_a}{K_D [H^+]_w} = \frac{[H^+]_w}{K_D [H^+]_w} + \frac{K_a}{K_D [H^+]_w} = \frac{1}{K_D} + \frac{K_a}{K_D [H^+]_w}$$

$$\lim_{[H^+]_w \rightarrow \infty} \frac{1}{D} = \lim_{[H^+]_w \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{K_D} + \frac{K_a}{K_D [H^+]_w} \right) = \frac{1}{K_D}$$

$$\lim_{[H^+]_w \rightarrow \infty} D = K_D$$

(b) $[H^+]_w \ll K_a$ のとき、すなわちアルカリ性水溶液のとき

$$D = \frac{K_D [H^+]_w}{K_a} \quad (14)$$

(14)から、アルカリ性が強いほど $[H^+]_w$ が小さい、すなわち D が小さくなるので、弱酸 HA は水相に抽出される。

(a), (b)から、弱酸 HA が抽出される割合は、水相の pH に依存することがわかる。

5 .

(a) 4 の(12)より

$$\frac{D}{K_D} = \frac{[H^+]_w}{[H^+]_w + K_a} \quad (15)$$

また、下記の関係がある。

$$[H^+]_w = 10^{-pH} \quad (16)$$

(16)を(15)に代入する。

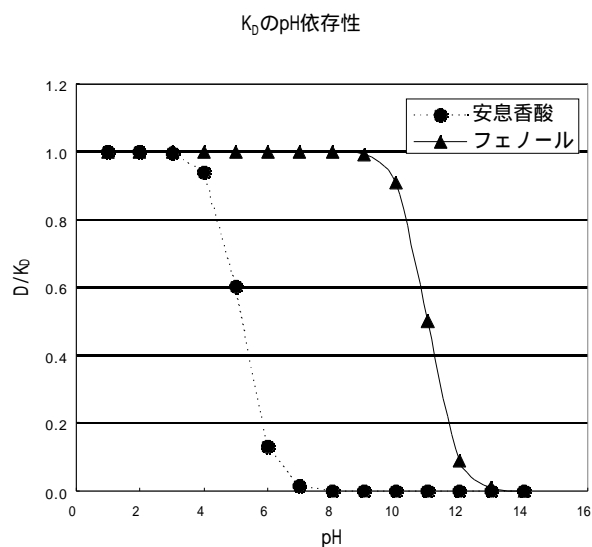
$$\frac{D}{K_D} = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + K_a} \quad (17)$$

安息香酸、並びにフェノールの K_a が、それぞれ $6.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $1 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ であることから、(17)にもとづいて次ページの表・グラフにあるような計算結果が得られた。

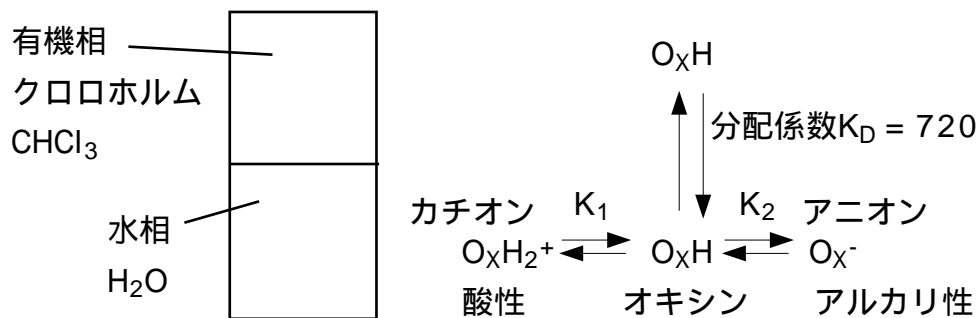
(b)

pH が 7~8 の範囲では、安息香酸の D/K_D 値はほぼゼロであるが、フェノールは最大値 1 である。このため、混合水溶液の pH を 7~8 の範囲に調整すると、ジエチルエーテルによってほとんどのフェノールをジエチルエーテル相に抽出することができる。一方、安息香酸は水相に残る。このため、安息香酸とフェノールの混合物を分離させることができると考えられる。

pH	安息香酸	フェノール
1	1.00000	1.00000
2	0.99934	1.00000
3	0.99344	1.00000
4	0.93809	1.00000
5	0.60241	1.00000
6	0.13158	0.99999
7	0.01493	0.99990
8	0.00151	0.99900
9	0.00015	0.99010
10	0.00002	0.90909
11	0.00000	0.50000
12	0.00000	0.09091
13	0.00000	0.00990
14	0.00000	0.00100



6 .



(a) 問題文から、次の各関係式を書くことができる。

$$D = \frac{(C_{O_xH})_O}{(C_{O_xH})_W} \quad (18)$$

$$(C_{O_xH})_O = [O_xH]_O \quad (19)$$

$$(C_{O_xH})_W = [O_xH_2^+]_W + [O_xH]_W + [O_x^-]_W \quad (20)$$

$$K_D = \frac{[O_xH]_O}{[O_xH]_W} = 720 \quad (21)$$

$$K_1 = \frac{[O_xH]_W [H^+]_W}{[O_xH_2^+]_W} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \quad (22)$$

$$K_2 = \frac{[O_x^-]_W [H^+]_W}{[O_xH]_W} = 2 \times 10^{-10} \text{ mol/l} \quad (23)$$

(18)に(19)と(20)を代入する .

$$D = \frac{[O_x H]_o}{[O_x H_2^+]_w + [O_x H]_w + [O_x^-]_w} \quad (18)'$$

(22) , (23)から , 次式が得られる .

$$[O_x H_2^+]_w = \frac{[O_x H]_w [H^+]_w}{K_1} \quad (22)'$$

$$[O_x^-]_w = \frac{K_2 [O_x H]_w}{[H^+]_w} \quad (23)'$$

(18)'に , (22)' , (23)'を代入すると , (24)が得られる .

$$D = \frac{[O_x H]_o}{\frac{[O_x H]_w [H^+]_w}{K_1} + [O_x H]_w + \frac{K_2 [O_x H]_w}{[H^+]_w}} = \frac{\frac{[O_x H]_o}{[O_x H]_w}}{\frac{[H^+]_w}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]_w}}$$

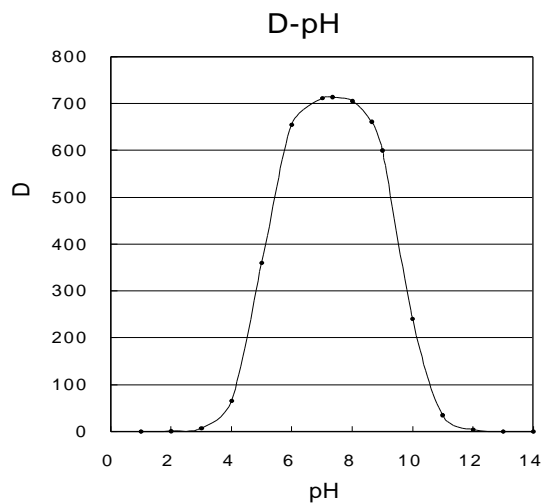
$$D = \frac{K_D}{\frac{[H^+]_w}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]_w}} \quad (24)$$

(b) (24)に , それぞれ数値を代入すると(24)'となる .

$$D = \frac{720}{\frac{10^{-pH}}{1 \times 10^{-5}} + 1 + \frac{2 \times 10^{-10}}{10^{-pH}}} \quad (24)'$$

$$Q) K_D = 720 \quad K_1 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \quad K_2 = 2 \times 10^{-10} \text{ mol/l} \quad [H^+]_w = 10^{-pH}$$

2.00	0.72
3.00	7.13
4.00	65.45
5.00	360.00
6.00	654.43
7.00	711.46
7.35	713.62
8.00	705.19
8.65	660.82
9.00	599.95
10.00	240.00
11.00	34.29
12.00	3.58
13.00	0.36
14.00	0.04



(c) (24)の分母を $F([H^+]_w)$ とする .

$$F([H^+]_w) = \frac{[H^+]_w}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]_w} \quad (25)$$

(25)を , $[H^+]_w$ で微分する .

$$\frac{dF([H^+]_w)}{d([H^+]_w)} = \frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{([H^+]_w)^2} \quad (26)$$

$$\frac{d^2 F([H^+]_w)}{d([H^+]_w)^2} = \frac{2K_2}{([H^+]_w)^3} \quad (27)$$

(27)より , 常に下記の不等式が成り立っている .

$$\frac{d^2 F([H^+]_w)}{d([H^+]_w)^2} > 0$$

このため , (26)の極値は $F([H^+]_w)$ の極小値である .

したがって , (24)の極大値となる .

$$\frac{dF([H^+]_w)}{d([H^+]_w)} = \frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{([H^+]_w)^2} = 0$$

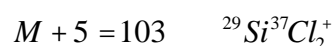
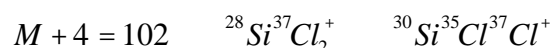
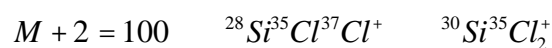
$$[H^+]_w = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{1 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^{-10}} = 4.47 \times 10^{-8} \text{ mol / l}$$

$$pH = -\log[H^+]_w = -\log(4.47 \times 10^{-8}) = 7.35$$

問題 2 5 : 質量分析法

< 解答および解説 >

1 次のようなイオンフラグメントが考えられる .



このため , 7 種類の同位体ピークが予想される .

(参考)

No	名目質量	質量数			同位体存在比%)			ピークの強度	相対強度 %
		Si	Cl	Cl	Si	Cl	Cl		
1	98	28	35	35	0.9223	0.7577	0.7577	0.5295	100.00
2	99	29	35	35	0.0467	0.7577	0.7577	0.0268	5.06
3	100	28	35	37	0.9223	0.7577	0.2423	0.1693	31.98
	100	30	35	35	0.0310	0.7577	0.7577	0.0178	3.36
4	101	29	35	37	0.0467	0.7577	0.2423	0.0086	1.62
5	102	28	37	37	0.9223	0.2423	0.2423	0.0541	10.23
	102	30	35	37	0.0310	0.7577	0.2423	0.0057	1.07
6	103	29	37	37	0.0467	0.2423	0.2423	0.0027	0.52
7	104	30	37	37	0.0310	0.2423	0.2423	0.0018	0.34

) 日本化学会編,「改訂4版 化学便覧 基礎編I」丸善,平成5年.

2

与えられた条件から相対強度を計算すると,下表が得られる.

この結果から,(c)の質量スペクトルパターンに対応する.

質量数			同位体存在比%		ピーク強度	相対強度 %
B	Cl	名目質量	B	Cl		
10	35	45	0.199	0.7577	0.151	24.8
11	35	46	0.801	0.7577	0.607	100.0
10	37	47	0.199	0.2433	0.048	8.0
11	37	48	0.801	0.2433	0.195	32.1

(計算)

$$m/e = 45 \quad {}^{10}\text{B}^{35}\text{Cl} \quad 0.199 \times 0.7577 = 0.151$$

$$m/e = 46 \quad {}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl} \quad 0.801 \times 0.7577 = 0.607$$

$$m/e = 47 \quad {}^{10}\text{B}^{37}\text{Cl} \quad 0.199 \times 0.2433 = 0.048$$

$$m/e = 48 \quad {}^{11}\text{B}^{37}\text{Cl} \quad 0.801 \times 0.2433 = 0.195$$

上記の計算結果から, M=46 がベースピークであるから,相対強度は次のように計算できる.

$$M - 1 = 45 \quad \frac{0.151}{0.607} \times 100 = 24.8\%$$

$$M = 46 \quad 100\%$$

$$M + 1 = 47 \quad \frac{0.048}{0.607} \times 100 = 8.0\%$$

$$M + 2 = 48 \quad \frac{0.195}{0.607} \times 100 = 32.1\%$$

3

問題の条件から，下記のような計算結果が得られる．

(a) N_2^+

(a)	質量数			同位体存在比%		ピークの強度	相対強度
	N	N	名目質量	N	N		
M	14	14	28	0.99634	0.99634	0.99269	100.00
M+1	14	15	29	0.99634	0.00366	0.00365	0.37
M+2	15	15	30	0.00366	0.00366	0.00001	0.00

(b) CO^+

(b)	質量数			同位体存在比%		ピークの強度	相対強度	相対強度
	C	O	名目質量	C	O			
M	12	16	28	0.989	0.99762	0.98665	100.00	100.00
M+1	12	17	29	0.989	0.00038	0.00038	0.0381	1.1503
	13	16	29	0.011	0.99762	0.01097	1.1122	
M+2	13	17	30	0.011	0.00038	0.00000	0.0004	0.0004

(c) CH_2N^+

(c)	質量数					同位体存在比%				ピークの強度	相対強度	相対強度
	C	H	H	N	名目質量	C	H	H	N			
M	12	1	1	14	28	0.989	0.99985	0.99985	0.99634	0.98508	100.00	100.00
M+1	12	1	1	15	29	0.989	0.99985	0.99985	0.00366	0.00362	0.3673	1.4946
	12	1	2	14	29	0.989	0.99985	0.00015	0.99634	0.00015	0.0150	
	13	1	1	14	29	0.011	0.99985	0.99985	0.99634	0.01096	1.1122	
M+2	12	1	2	15	30	0.989	0.99985	0.00015	0.00366	0.00000	0.0001	0.0043
	12	2	2	14	30	0.989	0.00015	0.00015	0.99634	0.00000	0.0000	
	13	1	1	15	30	0.011	0.99985	0.99985	0.00366	0.00004	0.0041	
	13	1	2	14	30	0.011	0.99985	0.00015	0.99634	0.00000	0.0002	
M+3	12	2	2	15	31	0.989	0.00015	0.00015	0.00366	0.00000	0.0000	0.0000
	13	1	2	15	31	0.011	0.99985	0.00015	0.00366	0.00000	0.0000	
	13	2	2	14	31	0.011	0.00015	0.00015	0.99634	0.00000	0.0000	
M+4	13	2	2	15	32	0.011	0.00015	0.00015	0.00366	0.00000	0.0000	0.0000

(d) $C_2H_4^+$

(d)	質量数							同位体存在比%						ピークの強度	相対強度 %	相対強度 %
	C	C	H	H	H	H	名目質量	C	C	H	H	H	H			
M	12	12	1	1	1	1	28	0.989	0.989	0.99985	0.99985	0.99985	0.99985	0.97753	100.000	100.00
M+1	12	12	1	1	1	2	29	0.989	0.989	0.99985	0.99985	0.99985	0.00015	0.00015	0.01500	1.1272
	12	13	1	1	1	1	29	0.989	0.011	0.99985	0.99985	0.99985	0.99985	0.01087	1.11223	
M+2	12	12	1	1	2	2	30	0.989	0.989	0.99985	0.99985	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	0.0125
	12	13	1	1	1	2	30	0.989	0.011	0.99985	0.99985	0.99985	0.00015	0.00000	0.00017	
	13	13	1	1	1	1	30	0.011	0.011	0.99985	0.99985	0.99985	0.99985	0.00012	0.01237	
M+3	12	12	1	2	2	2	31	0.989	0.989	0.99985	0.00015	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	0.0000
	12	13	1	1	2	2	31	0.989	0.011	0.99985	0.99985	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	
	13	13	1	1	1	2	31	0.011	0.011	0.99985	0.99985	0.99985	0.00015	0.00000	0.00000	
M+4	12	12	2	2	2	2	32	0.989	0.989	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	0.0000
	12	13	1	2	2	2	32	0.989	0.011	0.99985	0.00015	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	
	13	13	1	1	2	2	32	0.011	0.011	0.99985	0.99985	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	
M+5	12	13	2	2	2	2	33	0.989	0.011	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	0.0000
	13	13	1	2	2	2	33	0.011	0.011	0.99985	0.00015	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	
M+6	13	13	2	2	2	2	34	0.011	0.011	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00000	0.00000	0.0000

(a) ~ (d)の結果から，M+1 ピークが 1.15 の相対強度をもつフラグメントは CO^+ である。

なお、化学オリンピックの本番では限られた時間内に問題を解くことが要求される。そのためには、次の補足に示すような近似の考え方が役に立つ。

問題 25 3. への補足

この問題では、存在比がもっとも大きい同位体がいずれも 99% 程度以上であることから、条件に合うイオンを見出すにあたって、まず近似計算で見当をつけることができる (B や Cl などについては適用できない)。近似計算が精密な計算とどれ程ずれるか調べてみよう。

(1) もっとも大ざっぱな近似計算

99% 程度 → 100% とする。

$m/e=28$ のイオンはすべて存在比 1 と近似することになる。

(a) N_2^+

$$29 : {}^{15}N^{14}N : 2 \times (0.00366 \times 1) = 0.00732$$

(b) CO^+

$$29 : {}^{13}C^{16}O : 0.011 \times 1 = 0.011$$

$${}^{12}C^{17}O : 1 \times 0.00038 = 0.00038$$

$$\text{計} : 0.01148$$

(c) CH₂N⁺

$$29 : {}^{13}\text{C}^1\text{H}_2^1\text{N} : 0.011 \times 1^2 \times 1 = 0.011$$

$${}^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^1\text{N} : 2 \times (1 \times 1 \times 0.00015 \times 1) = 0.0003$$

$${}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^1\text{N} : 1 \times 1^2 \times 0.00366 = 0.00366 \quad \text{計} : 0.01496$$

(d) C₂H₄⁺

$$29 : {}^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_4 : 2 \times (0.011 \times 1 \times 1^4) = 0.022$$

$${}^{12}\text{C}_2^2\text{H}^1\text{H}_3 : 4 \times (1^2 \times 0.00015 \times 1^3) = 0.00060 \quad \text{計} : 0.02260$$

(2) もう少し丁寧な近似計算

99.9%以下 → $(1+x)^n \approx 1+nx$ を使用

99.9%以上 → 100% とする。

(d) でもっとも有効なので、(d) のみ試みる。

$$28 : {}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_4 : (1-0.011)^2 \times (1-0.00015)^4$$

$$\approx (1-0.022) \times 1 = 0.978$$

$$29 : {}^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_4 : 2 \times (0.011 \times 0.989 \times (1-0.00015)^4)$$

$$\approx 2 \times (0.011 \times 0.989 \times 1^4) = 0.02176$$

$${}^{12}\text{C}_2^2\text{H}^1\text{H}_3 : 4 \times ((1-0.011)^2 \times 0.00015 \times (1-0.00015)^3)$$

$$\approx 4 \times (1-0.022) \times 0.00015 \times 1^3 = 0.000147$$

$$\text{計} : 0.02191$$

$$\text{O}m/e=29 \text{ の存在比} : 0.02191/0.978 = 0.02240$$

これらの近似の結果は、上に述べた厳密な計算の結果と大きくは変わらないことが分かるだろう。

[補足説明]

1. 断片ピーク fragment peak

質量分析において電子衝撃で陽イオンをつくったとき試料分子の化学結合が全然切れないでイオン化したものを親イオンというのに対して、化学結合の一部が切れてイオン化したものを断片イオン fragment ion といい、それらに対応して現れる質量スペクトル上のピークをそれぞれ親ピークおよび断片ピークという。たとえば、n-ブタンの質量スペクトルで C₄H₁₀⁺ は親ピークであるが、その他の H₂⁺、C⁺、CH⁺、C₄H₉⁺ などはいずれも断片ピークである。

文献；音在清輝，化学大辞典，5巻，p.775 (S56).

2. 親ピーク parent peak

質量スペクトルにおいて試料物質の分子がこわれることなく1個の電子を失ってできた1価の陽イオンを親イオン parent ion といい、これに対応するピークを親ピークという。したがって M を分子量，e を電子の電荷数とするとき，その比 M/e において e=1 であり，M は試料分子の分子量そのままである。このとき構成原子の質量数としては，同位元素存在比最大のものを探る約束である。たとえば窒素 N₂，メタン CH₄，塩化ビニル CH₂CHCl の親ピークの M/e はそれぞれ 28，16，62 である。親ピークは大きいことが多いが常に最

大ピークになるとはかぎらない。

文献；音在清輝，化学大辞典，2巻，p.178 (S56).

3 質量分析計 mass spectrometry

質量分析法の創始者は Thomson である。Newton 力学を基礎とした方法によって，元素や物質についての Dalton の原子説が，はじめて直接的に実証されたと見ることができる。換言すれば，粒子固有の質量を実測することで原子やその集合体の識別・同定・定量が可能になった。これに先だって，彼は同様の原理に基づく実験方法によって，電子を発見した。すなわち，質量分析法と電子分光法は同胞である。

質量分析法は，試料物質をイオン化して，生成した諸イオンをその質量 m/e によって分離して，各相対強度を質量スペクトルとして測定する機器分析法である。この装置では生成イオンの初速分布が無視できるように，大きな一定の運動エネルギーを持たせ，また方向を絞って，真空中に加速する。一般に，運動する荷電粒子に対しては，電場および，または，磁場を作用させることによって，運動エネルギー $1/2 mv^2$ ，運動量 mv ，または速度 v を決定できる。そこでこれらの物理量の2種を組み合わせる測定法によって，質量 m/e を決定する。また分離した各イオンの相対強度を測定する。

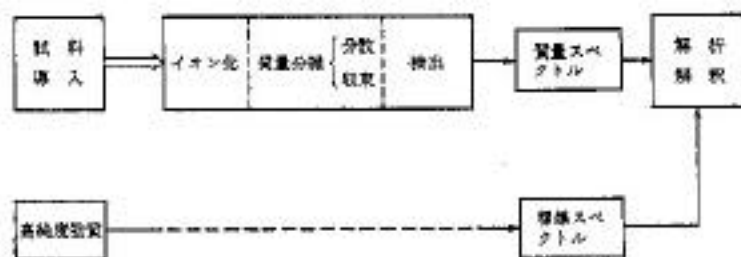


図 12-3 質量分析法フローチャート

固定した1個の集イオン電極にイオンを集めて得られるイオン電流を，加速電圧や磁場の強さを連続的に加減しつつ測定して質量スペクトルを得るような質量分光器を特に質量分析計といい，同位体や希ガスの分析に使用される。1918年 A. J. Dempster による最初の180°形 (p-type) 方向収レン質量分析計は図のようなものである。

この装置は，アルカリ元素同位対比の正確な測定を目的としたものである。アルカリ塩類を白金線 Pt に塗布して加熱したとき，またフィラメント F から熱電子を放出させて塗布した塩類を衝撃したとき，アルカリの原子イオンを放出させることができた。

加速電圧 V をかけるとイオンは運動エネルギー eV を得て，スリット S_1 を通過するがそのイオンの質量 m ，速度 v ，および電荷 e には次の関係式が成立する。

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (1)$$

分析管 A は磁極間にあるのでイオンはここで BeV なる力をうけて円軌道を飛行。B は磁束密度である。円軌道半径を r とすれば，この力は mv^2/r に等しい。

$$\frac{mv^2}{r} = BeV \quad (2)$$

式(1), (2)から次の関係式が得られる.

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (3)$$

単位として, B ガウス, r cm, V ボルト, および m に原子質量単位 $^{12}\text{C}=12$ をとり, また e を電荷の数とすれば, 次のようになる.

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 r^2}{20740V} \quad (4)$$

図 8・1 で S_1 から $2r$ だけ離れたスリット S_2 を通過できるイオンは, その m/e が式(3), (4)の関係を満たす場合のみである. S_2 を通過できたイオンの強度を高感度電流計 E で測定して, 同位対比を決定した. イオン生成・加速のイオン源から分析管を経てイオンコレクター C に至る飛行経路でイオンが衝突することのないように装置は高真空中に排気した.

文献; 音在清輝, 化学大辞典, 4 巻, p.354 (S56).

日本化学会編, 榎田勉「新実験化学講座」6 巻, p.409 (S58).

日本化学会編, 榎田勉「新実験化学講座」9 巻, p.491 (S52).

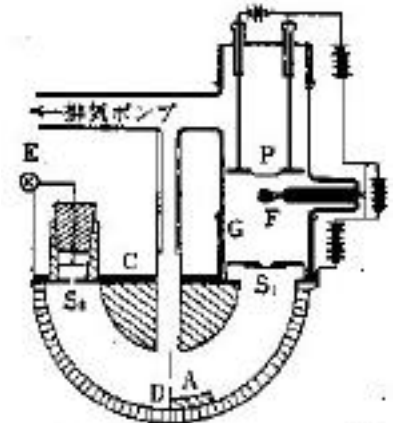


図 8・1 Dempster の 180° 型質量分析計

解答例では慣例にしたがって「 m/e 」としたが、本来は「 m/z 」が望ましい (z はイオンの価数).

「化学」化学同人, 1月号と3月号(2003年)には, 田中耕一氏のノーベル化学賞受賞講演の和訳などが掲載されている. 一読をお勧めする.