

Prblem 1: "A brief history" of life in the universe

- 1-1.  $T = 10^{10} / (1)^{1/2} = 10^{10}$  K (10 billion degrees)
- 1-2.  $T = 10^{10} / (180)^{1/2} = 0.7 \times 10^9 \approx 10^9$  K (1 billion degrees)
- 1-3.  $t = [10^{10} / (3 \times 10^3)]^2 \text{ s} = 10^{13} \text{ s} = 3 \times 10^5 \text{ yr}$
- 1-4.  $t = (10^{10} / 10^3)^2 \text{ s} = 10^{14} \text{ s} = 3 \times 10^6 \text{ yr}$
- 1-5. 100 K
- 1-6. 10 K
- 1-7. a – (f) – (d) – (h) – (i) – (c) – (g) – (j) – (e) – (b)

問題 1: 宇宙における生命の略歴

- 1-1.  $T = 10^{10} / (1)^{1/2} = 10^{10}$  K (100 億 K)
- 1-2.  $T = 10^{10} / (180)^{1/2} = 0.7 \times 10^9 \approx 10^9$  K (10 億 K)
- 1-3.  $t = [10^{10} / (3 \times 10^3)]^2 \text{ s} = 10^{13} \text{ s} = 3 \times 10^5 \text{ 年}$
- 1-4.  $t = (10^{10} / 10^3)^2 \text{ s} = 10^{14} \text{ s} = 3 \times 10^6 \text{ 年}$
- 1-5.  $T = 10^{10} / (9 \times 10^{15})^{1/2} = 100$  K
- 1-6.  $T = 10^{10} / (5 \times 10^{17})^{1/2} = 10$  K
- 1-7. a – (f) – (d) – (h) – (i) – (c) – (g) – (j) – (e) – (b)

問題2 宇宙に存在する水素

2-1.  $[(8 \times 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2.7 \text{ K}) / (3.14)(10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})]^{1/2} = 240 \text{ m s}^{-1}$

2-2. 円柱の体積 =  $(3.14)(10^{-8} \text{ cm})^2(2.4 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}) = 7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

2-3. 衝突数/秒 = (円柱の体積)  $\times$  (原子数/単位体積) =  $(7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})(10^{-6} \text{ cm}^{-3}) = 7.5 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$

衝突するまでの時間 =  $1/(7.5 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}) = 1.3 \times 10^{17} \text{ s} = \text{約 } 40 \text{ 億年}$

2-4.  $(240 \text{ m s}^{-1})(1.3 \times 10^{17} \text{ s}) = 3.2 \times 10^{19} \text{ m}$  (約 3,000 光年)

2-5. 速度は温度の平方根に比例する。  $(240 \text{ m s}^{-1})(40/2.7)^{1/2} = 920 \text{ m s}^{-1}$

2-6. 円柱の体積 =  $(3.14)(10^{-8} \text{ cm})^2(9.2 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}) = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

衝突数/秒 = (1 秒間に水素原子が通り抜ける体積)  $\times$  (原子数/単位体積) =  $(2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})(1 \text{ cm}^{-3}) = 2.9 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$

衝突するまでの時間 =  $1/(2.9 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}) = 3.4 \times 10^{10} \text{ s} = \text{約 } 1000 \text{ 年}$

平均自由行程 =  $(920 \text{ m s}^{-1})(3.4 \times 10^{10} \text{ s}) = 3.1 \times 10^{13} \text{ m}$

$\lambda$  (星雲外空間)/(星雲空間) =  $(3.2 \times 10^{19} \text{ m}) / (3.1 \times 10^{13} \text{ m}) = \text{約 } 10^6$

2.7 非常に小さい。

### Problem 3: Spectroscopy of interstellar molecules

3-1.  $100\lambda = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$        $\lambda = 2.9 \times 10^{-5} \text{ m}$

$$E(\text{photon}) = hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}) (3.0 \times 10^8 \text{ m/s}) / (2.9 \times 10^{-5} \text{ m}) \\ = 6.9 \times 10^{-21} \text{ J}$$

まずは与えられているウィーンの法則の式を使って波長を算出する。

$$T \cdot \lambda = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \text{ より } \lambda = 2.9 \times 10^{-3} / T = 2.9 \times 10^{-5}$$

得られた波長を使って光子1個あたりのエネルギーを計算すればよい。

$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$  (ここで,  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ : プランク定数,  $\nu = c / \lambda$ : 光の周波数[Hz],  $c$ : 光速) によって

$$E = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3.0 \times 10^8 \text{ m/s}) / (2.9 \times 10^{-5} \text{ m}) = 6.9 \times 10^{-21} \text{ J}$$

3-2.  $J: 0 \leftrightarrow 1$

$$\mu = (12 \times 16 / 28)(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \mu R^2 = (1.14 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.13 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$E(0 \leftrightarrow 1) = 2 h^2 / 8 \pi^2 I = 2(6.63 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 / [8 \pi^2 (1.45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2)] \\ = 7.68 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$E(\text{photon}) \text{ of Problem 3-1} = 6.9 \times 10^{-21} \text{ J} > E(0 \leftrightarrow 1) = 7.68 \times 10^{-23} \text{ J}$$

Rotational excitation by the background radiation is feasible.

与えられているエネルギーの式をから、準位間のエネルギー差を表す式を導く。

$$E_{J+1} - E_J = (J+1)(J+2)h^2/8\pi^2I - J(J+1)h^2/8\pi^2I = 2(J+1)h^2/8\pi^2I$$

この結果からJが大きくなるにつれ、準位間のエネルギー間隔が広がっていくことがわかる。

したがって、準位間のエネルギーが最小となるのはJ=0とJ=1の間の遷移である。よって上式においてJ=0の場合を計算すればよい。

$$2(J+1)h^2/8\pi^2I [J=0] = h^2/4\pi^2I, \quad (\text{ただし } I = \mu R^2)$$

$$\mu = (12 \times 16 / 28)(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \mu R^2 = (1.14 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.13 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

よって

$$2 h^2 / 8 \pi^2 I = 2(6.63 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 / [8 \pi^2 (1.45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2)] = 7.68 \times 10^{-23} \text{ J}$$

3-1で求められた光子のエネルギーは  $6.9 \times 10^{-21} \text{ J}$

CO分子の場合は  $7.68 \times 10^{-23} \text{ J}$

両者を見比べると、100Kにおけるピーク波長の光子のエネルギーの方が2桁近く高い。よって100Kの背景電磁放射によってCOの回転準位の励起は十分に起こりうる。

3-3.  $E(0 \leftrightarrow 2) = 6 h^2 / 8 \pi^2 I = hc / \lambda$        $\lambda = 8 \pi^2 c I / 6 h$

$$I = \mu R^2 = [(1/2) \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}](0.74 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 4.55 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

$$\lambda = 8 \pi^2 I c / 6 h$$

$$= [8 \pi^2 \times 4.55 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2 \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}] / (6 \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s})$$

$$= 2.71 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K} / \lambda = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K} / 2.71 \times 10^{-5} \text{ m} = 107 \text{ K}$$

Observation of hydrogen rotational spectra is feasible at 100 K.

水素分子 ( $^1\text{H}_2$ ) の  $J=0$  と  $J=2$  の準位間の遷移エネルギーと光子のエネルギーを等しいと置く。

$$E(0 \leftrightarrow 2) = 6 \frac{h^2}{8\pi^2 I} = hc/\lambda$$

これを波長に関して整理する。

$$\lambda = 8\pi^2 c I / 6h$$

水素分子の慣性モーメントを計算しておく。

$$I = \mu R^2 = [(1/2) \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}] (0.74 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 4.55 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

よって、

$$\lambda = 8\pi^2 c I / 6h$$

$$= [8\pi^2 \times 4.55 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2 \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}] / (6 \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}) = 2.71 \times 10^{-5} \text{ m}$$

求めた波長からウィーンの法則に基づいて温度を計算する。

$$T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K} / \lambda = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K} / 2.71 \times 10^{-5} \text{ m} = 107 \text{ K}$$

よって100K の背景電磁放射によって水素分子の回転スペクトルは十分に観測できる。

【Problem 4 : 解答】

4-1.  $1\text{cm}^3$  の質量 (158 g) のうち  $^1\text{H}$  が36%、 $^4\text{He}$  が64%ゆえ、質量は  $^1\text{H}$  が56.88 g、 $^4\text{He}$  が101.12 g。mol にすれば、 $^1\text{H}$  が 56.88 mol、 $^4\text{He}$  が25.28 mol。 電子は56.88 + 25.28 × 2 = 107.44 mol。 合計189.6 mol。

4-2. 体積 :  $^1\text{H}$  原子 :  $(4/3)\pi(0.53 \times 10^{-8})^3 = 6.24 \times 10^{-25} \text{cm}^3$   
 $\text{H}_2$  分子 :  $1.25 \times 10^{-24} \text{cm}^3$   
 $^1\text{H}$  原子核 :  $(4/3)\pi(1.4 \times 10^{-13})^3 = 1.15 \times 10^{-38} \text{cm}^3$   
 $^4\text{He}$  原子核 :  $(4/3)\pi(1.4 \times 10^{-13} \times 4^{1/3})^3 = 4.60 \times 10^{-38} \text{cm}^3$   
電子 : ゼロ

①300 K・1 atm の水素は、2 g が  $22.4 \times (300/273.15) = 24.6 \text{L} = 24600 \text{cm}^3$  を占める。  
分子だけの体積は  $1.25 \times 10^{-24} \text{cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} = 0.75 \text{cm}^3$  だから、粒子が空間を  
占めている割合は  $3.05 \times 10^{-5}$ 。(答え) 0.003%

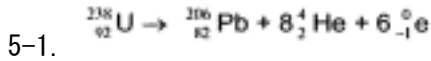
②0.09 g の  $\text{H}_2$  は 0.045 mol だから、分子だけの体積は  $1.25 \times 10^{-24} \text{cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23}$   
 $\times 0.045 = 0.034 \text{cm}^3$ 。(答え) 3%

③4-1 の答えから、

$1 \text{cm}^3$  中に $^1\text{H}$  の占める体積 :  $1.15 \times 10^{-38} \text{cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \times 56.88 = 3.94 \times 10^{-13} \text{cm}^3$   
 $1 \text{cm}^3$  中に $^4\text{He}$  の占める体積 :  $4.60 \times 10^{-38} \text{cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \times 25.28 = 7.21 \times 10^{-13} \text{cm}^3$   
合計で  $1.115 \times 10^{-12} \text{cm}^3$ 。(答え)  $1 \times 10^{-10} \%$

4-3. 状態方程式  $pV = nRT$  に  $p = 2.5 \times 10^{11} \text{atm}$ 、 $V = 0.001 \text{L}$ 、 $n = 189.6 \text{mol}$ 、 $R = 0.082$   
 $\text{L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  を代入して、 $T = 1.61 \times 10^7 \text{K}$ 。所要温度 ( $1.5 \times 10^7 \text{K}$ ) より少し  
高い。

問題 5: 惑星の大気



5-2. ほぼ半減期後、Pb-206 と U-238 のモル比は 1 となる。

質量比では、 $\text{Pb-206}/\text{U-238} = 206/238 = 0.87$

5-3.  $(1/2)mv_e^2 = GMm/R$

$v_e^2 = (2GM/R) = [(2)(6.67 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2})(5.98 \times 10^{24} \text{ kg}) / (6.37 \times 10^6 \text{ m})]$

$v_e = 1.12 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$

5-4. 水素原子では:  $(8RT/\pi M)^{1/2}$

$= [(8)(8.3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) / (3.14)(1.008 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})]^{1/2}$

$= 2500 \text{ m s}^{-1}$  (脱出速度の 22%)

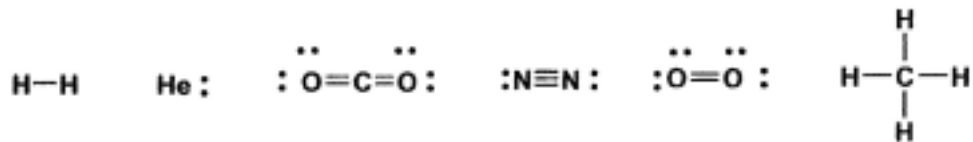
窒素分子では:

$2500 \text{ m s}^{-1} \times (1/28)^{1/2} = 470 \text{ m s}^{-1}$  (脱出速度の 4%)

脱出速度を超える速度の割合が、窒素分子に比べて水素原子では、はるかに大きい。

5-5.

- 木星: 質量大、低温、H/He が高圧下で保持されている。
- 金星: 軽い元素は失われ、二酸化炭素に富む。高圧。
- 火星: 質量小、二酸化炭素に富む。低温。
- 地球: 軽い元素は失われ、二酸化炭素は光合成で酸素となっている。
- 冥王星: 極めて小さい質量。軽い元素は失われ、極めて低い大気圧である。



5-6.

5-7.  $\text{He} (4\text{K}) < \text{H}_2 (20\text{K}) < \text{N}_2 (77\text{K}) < \text{O}_2 (90\text{K}) < \text{CH}_4 (112\text{K})$

分散力は大きな分子ほど強くなる。

窒素は三重結合を介して、酸素より短い結合距離をとる。

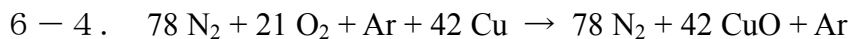
窒素では分散に関与する不対電子の数もより少ない。

## 問題6 解答

6-1. 1816年、プラウトの提唱した仮説は以下の通りである。すなわち、すべての物質が完全に水素だけから構成されるというものである。(のちに、著名な天文学者であるハーロー・シャプレイも同様に述べたことは、もし神が言葉の世界を創造されたならば、その言葉も水素であったろう、ということであった。) プラウトが証拠として引用した実験事実は、気体状態の元素の比重は水素の値の整数倍となっていることであった。

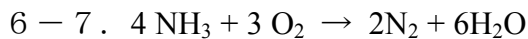


$$6-3. [(92)(2)(14.0067) + 39.948]/93 = 28.142$$



$$6-5. [(78)(2)(14.0067) + 39.948]/79 = 28.164$$

$$6-6. 28.164/28.142 = 1.0008 \quad \text{約 } 0.1\%$$



高純度の窒素の分子量 :  $(2)(14.0067) = 28.013$

$$28.142/28.013 = 1.0046$$

この計算上の不一致は約6倍(0.0046/0.0008)にも増大する。

$$6-8. 39.948/[(14.0067)(2)(0.78)+(15.9994)(2)(0.21)+(39.948)(0.01)] = 1.379$$

$$6-9. 5R/3R = 1.67 \quad (4)\text{並進}$$

$$6-10. \text{空気の体積} = 1000\text{m}^3 = 10^6 \text{ liter}$$

$(10^6)/22.4 = 4.5 \times 10^4 \text{ mol}$  の物質質量に相当

アルゴン重量は、 $(4.5 \times 10^4)(0.01)(40) = 1.8 \times 10^4 \text{ g} = 18 \text{ kg}$

6-11.

ヘリウム = 太陽

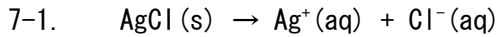
ネオン = 新しい

アルゴン = 怠惰な

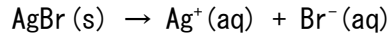
クリプトン = 隠れた

ゼノン = 見知らぬ

問題 7: 塩の溶解度



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2 = 1.8 \times 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.34 \times 10^{-5} \text{M}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = x^2 = 3.3 \times 10^{-13} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 5.74 \times 10^{-7} \text{M}$$

7-2. この仮想的なケースでは,  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.34 \times 10^{-5} \text{M}$  丁度 7-1 のように.

$$\begin{aligned} \text{Cl}^-(\text{aq})/\text{Cl (total)} &= \text{Cl}^-(\text{aq})/(\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{AgCl (s)}) \\ &= (1.3 \times 10^{-5} \text{M})(0.200 \text{ L})/1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0.027 = 2.7\% \end{aligned}$$

7-3. 同様に, 7-1 の通り、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 5.74 \times 10^{-7} \text{ M}$  .

$$\begin{aligned} \text{Br}^-(\text{aq})/\text{Br (total)} &= \text{Br}^-(\text{aq})/(\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{AgBr (s)}) \\ &= (5.7 \times 10^{-7} \text{M})(0.200 \text{ L})/1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.1 \times 10^{-3} = 0.11\% \end{aligned}$$

7-4.  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$  の  $\text{AgCl}$  が沈殿したとすると、 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$  の  $\text{Ag}^+$  イオンが液中に残る。  
これより、一部の  $\text{AgCl}$  は溶解している。

$$[\text{Ag}^+] = 5.0 \times 10^{-6} + x. \quad [\text{Cl}^-] = x$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (5.0 \times 10^{-6} + x)(x) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = 1.1 \times 10^{-5} \text{M} \text{ (僅かに減少)}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-5} \text{M} \text{ (僅かに減少)}$$

$$\begin{aligned} \text{Cl}^-(\text{aq})/\text{Cl (total)} &= \text{Cl}^-(\text{aq})/(\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{AgCl (s)}) \\ &= (1.1 \times 10^{-5} \text{M})(0.200 \text{ L})/1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0.022 = 2.2\% \end{aligned}$$

同様にして,

$$[\text{Ag}^+] = 5.0 \times 10^{-6} + x. \quad [\text{Br}^-] = x$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (5.0 \times 10^{-6} + x)(x) = 3.3 \times 10^{-13}$$

$$\Rightarrow [\text{Br}^-] = 6.6 \times 10^{-8} \text{M} \text{ (} 5.7 \times 10^{-7} \text{M から著しく減少)}$$

$$[\text{Ag}^+] = 5.1 \times 10^{-6} \text{M} \text{ (} 5.7 \times 10^{-7} \text{M から著しく減少)}$$

$$\begin{aligned} \text{Br}^-(\text{aq})/\text{Br (total)} &= \text{Br}^-(\text{aq})/(\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{AgBr (s)}) \\ &= (6.5 \times 10^{-8} \text{M})(0.200 \text{ L})/1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.3 \times 10^{-4} = 0.013\% \end{aligned}$$

7-5.  $\text{AgBr}$  は最初に沈殿する。理論的には、 $\text{Ag}^+$  濃度が  $3.3 \times 10^{-10} \text{M}$  に達すると、 $\text{AgBr}$  は沈殿し始めるはずである。この  $\text{Ag}^+$  濃度では、 $\text{AgCl}$  は沈殿しない。

$$\text{AgBr: } [\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}/[\text{Br}^-] = 3.3 \times 10^{-13}/1.0 \times 10^{-3} = 3.3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

これは設問の  $\text{Ag}^+$  溶液では  $3.3 \times 10^{-8} \text{ L}$  に相当し、この容量はマイクロピペットで滴下しえる最小の容量よりもはるかに小さい。



7-6. この問題は質量保存則の適用で解くことが出来る。以下のように、溶液は単純化して表すことが出来る。

$$A = \text{Ag 全量} = [\text{Ag}^+]_0 V_{\text{add}} = (1.00 \times 10^{-3} \text{ M}) V_{\text{add}}$$

$$B = \text{Br 全量} = [\text{Br}^-]_0 V_{\text{add}} = (1.00 \times 10^{-3} \text{ M}) (0.100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C = \text{Cl 全量} = [\text{Cl}^-]_0 V_{\text{add}} = (1.00 \times 10^{-3} \text{ M}) (0.100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$A = [\text{Ag}^+]_0 V_{\text{add}} + n_{\text{AgCl}(s)} + n_{\text{AgBr}(s)} \quad (1)$$

$$B = [\text{Br}^-]_0 V_{\text{add}} + n_{\text{AgBr}(s)} \quad (2)$$

$$C = [\text{Cl}^-]_0 V_{\text{add}} + n_{\text{AgCl}(s)} \quad (3)$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (4)$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (5)$$

◆  $V_{\text{add}} = 100 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{tot}} = 200 \text{ mL}$  (全 Ag =  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ )

全ての  $\text{Ag}^+$  は  $\text{Br}^-$  を  $\text{AgBr}(s)$  として沈殿させるのに使われるとすると,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 0, [\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \text{AgBr} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{AgCl} = 0$$

平衡では,

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 3.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) / [\text{Ag}^+] = 9.2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{全 Ag} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{AgBr} + \text{AgCl}, \text{全 Br} = \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{AgBr}$$

$$\text{全 Ag} = \text{全 Br} \text{ なので, } \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{AgCl} = \text{Br}^-(\text{aq})$$

$$\text{AgCl} = ([\text{Br}^-] - [\text{Ag}^+]) V_{\text{tot}} = [(9.2 - 3.6) \times 10^{-7} \text{ M}] (0.200 \text{ L})$$

$$= 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \text{ (全 Cl の } 0.11\%)$$

$$[\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ (ほとんど AgCl は生成しないので, 依然として成立)}$$

$$\text{AgBr} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ (} [\text{Br}^-] \text{ は小さいので, 依然として成立)}$$

◆  $V_{\text{add}} = 200 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{tot}} = 300 \text{ mL}$  (全 Ag =  $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ )

$\text{Br}^-$  も  $\text{Cl}^-$  も  $\text{Ag}^+$  で完全に沈殿すると,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = [\text{Cl}^-] = 0, \text{AgBr} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{AgCl} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

平衡では

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / [\text{Ag}^+] + K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) / [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) / [\text{Ag}^+] = 2.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / [\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{AgBr} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} - [\text{Br}^-] V_{\text{tot}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{AgCl} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} - [\text{Cl}^-]V_{\text{tot}} = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

◆  $V_{\text{add}} = 300 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{tot}} = 400 \text{ mL}$  (total Ag =  $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ )

$\text{Br}^-$ も  $\text{Cl}^-$ も  $\text{Ag}^+$ で完全に沈殿すると.

$$[\text{Ag}^+] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}, [\text{Br}^-] = [\text{Cl}^-] = 0, \text{AgBr} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{AgCl} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{Br}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) / [\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / [\text{Ag}^+] = 7.2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{AgBr} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} - [\text{Br}^-]V_{\text{tot}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{AgCl} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} - [\text{Cl}^-]V_{\text{tot}} = 9.97 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$V_{\text{add}}$ 加えた 体積	% Br (溶液中)	% Br (沈殿中)	% Cl (溶液中)	% Cl (沈殿中)	% Ag (溶液中)	% Ag (沈殿中)
100 mL	0.18	99.8	99.9	0.11	0.07	99.9
200 mL	0.007	100	4.0	96	2.0	98.0
300 mL	0.0005	100	0.3	99.7	33.3	66.7

問題8 解答

8-1. (a) 微粒子の体積  $= (4 \times 3.14/3)(0.5 \times 10^{-6}/2)^3 [\text{m}^3] = 6.54 \times 10^{-14} [\text{cm}^3]$

有効質量  $m = (6.54 \times 10^{-14})(1.10-1.00 [\text{g}/\text{cm}^3]) = 6.54 \times 10^{-15} \text{ g}$

(b)  $mg(h-h_0)/k_B T = 1$  であるので

$k_B = (6.54 \times 10^{-18} [\text{kg}])(9.81 [\text{m s}^{-2}])(6.40 \times 10^{-5} [\text{m}])/293.15 [\text{K}] = 1.40 \times 10^{-23} [\text{J K}^{-1}]$

(c) アボガドロ数  $= R/k_B = (8.314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}])/(1.40 \times 10^{-23} [\text{J K}^{-1}]) = 5.94 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$

8-2.

単位胞 (ユニットセル) の一辺の長さ  $= 2 \times 2.819 \times 10^{-8} [\text{cm}] = 5.638 \times 10^{-8} [\text{cm}]$

ユニットセル体積  $= (5.638 \times 10^{-8} [\text{cm}])^3 = 1.792 \times 10^{-22} [\text{cm}^3]$

ナトリウムイオンと塩化物イオン辺りの体積  $= 1.792 \times 10^{-22} [\text{cm}^3] / 4 = 4.480 \times 10^{-23} [\text{cm}^3]$

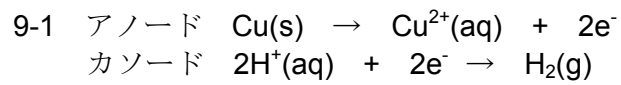
NaCl の分子量  $= 26.99 + 35.45 = 58.44$

その結晶のモル体積  $= 58.44 \text{ g} / 2.165 [\text{gcm}^{-3}] = 26.99 [\text{cm}^3]$

アボガドロ数  $= (26.99 [\text{cm}^3]) / (4.480 \times 10^{-23} [\text{cm}^3]) = 6.025 \times 10^{23}$

8-3. アボガドロ数  $= 96496 [\text{C}] / 1.593 \times 10^{-19} [\text{C}] = 6.058 \times 10^{23}$

解答



9-2 全電気量 =  $(0.601[\text{A}]) \times (1 \text{ Cs}^{-1} / 1[\text{A}]) \times (1802[\text{s}]) = 1083[\text{C}]$

9-3 電子の個数 =  $(1083[\text{C}]) \times (1 \text{ 電子} / 1.602 \times 10^{-19}[\text{C}]) = 6.760 \times 10^{21}$

9-4 銅原子の個数 =  $(6.760 \times 10^{21}) / 2 = 3.380 \times 10^{21}$

9-5 アボガドロ数 =  $63.546[\text{g}] / 1.051 \times 10^{-22}[\text{g}] = 6.046 \times 10^{23}$

9-6 誤差のパーセント :  $(6.046 \times 10^{23} - 6.022 \times 10^{23}) / (6.022 \times 10^{23}) = 0.4[\%]$

9-7 発生した水素ガスの重さ =  $(1[\text{g}]) (6.760 \times 10^{21} / 6.02 \times 10^{23}) = 0.011[\text{g}]$

どのような気体であれ, このような軽量のものを捕集し重量測定を行うのは, 浮力補正を考えると実際的ではない.

## 問題10：エンタルピー、エントロピーおよび安定性

10-1.

- a. 温度依存性が高い ( $K_{eq}$ ,  $\Delta G$ )
- b. 結合の強さと密接に関係する ( $\Delta H$ )
- c. 乱雑さの変化の尺度 ( $\Delta S$ )
- d. 反応物と生成物の量に関係する ( $K_{eq}$ )
- e. 反応の自発性の尺度 ( $\Delta G$ )
- f. 熱の吸収あるいは放出の尺度 ( $\Delta H$ )

10-2.  $\Delta G = -RT \ln K_p$  より、 $100^\circ\text{C}$ における  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  の  $\Delta G$  は  $0.56 \text{ kcal/mol}$  で  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$  の  $\Delta G$  は  $1.52 \text{ kcal/mol}$  となる。従って  $100^\circ\text{C}$  では  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$  が  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  のに比べて安定である (解離しにくい)。

10-3.  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  より

$$\Delta H_{373} = \Delta G_{373} + 373 \Delta S_{373} = \Delta G_{373} + 373 \Delta S^\circ$$

$$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3 : \Delta H = 0.56 \text{ kcal/mol} + (373 \text{ K})(45.7 \text{ cal} \cdot \text{K}) = 17.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3 : \Delta H = 1.52 \text{ kcal/mol} + (373 \text{ K})(40.0 \text{ cal} \cdot \text{K}) = 16.4 \text{ kcal/mol}$$

$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  を解離するのにより多くの熱が必要である。従って、N-B 中心結合の方が強い。

10-4.  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  :

$$\Delta H = 17.6 \text{ kcal/mol}, \quad -T \Delta S = (373)(45.7) = -17.05 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta G = 0.56 \text{ kcal/mol}$$

$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$  :

$$\Delta H = 16.4 \text{ kcal/mol}, \quad -T \Delta S = (373)(40.0) = -14.92 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta G = 1.52 \text{ kcal/mol}$$

エンタルピー変化に関しては  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  が大きいですが、エントロピーも大きく増加している。従って、自由エネルギー変化は  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  が小さくなる。

10-5.  $\Delta G(\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3) > \Delta G(\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3)$ となればよい。

逆転するときの温度をTとすると

$$\Delta H - T\Delta S (\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3) > \Delta H - T\Delta S (\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3)$$

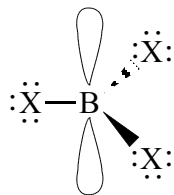
$$17600 \text{ cal/mol} - T(45.7 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}) > 16400 \text{ cal/mol} - T(40.0 \text{ cal/mol} \cdot \text{K})$$

$$T(5.7 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}) < 1200 \text{ cal/mol}$$

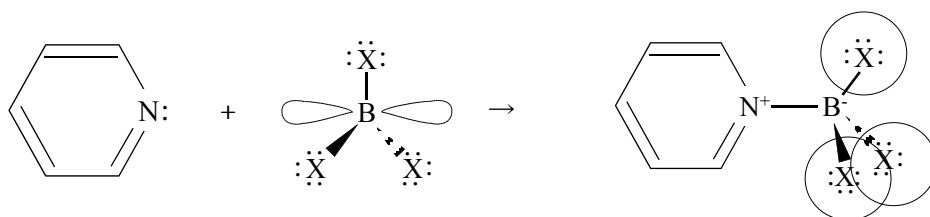
$$T < 210 \text{ K } (-63^\circ\text{C})$$

問題 1 1 解答

1 1 - 1 中心元素のホウ素が  $sp^2$  混成軌道を形成し、ハロゲン化ホウ素は平面三角形構造となる。



1 1 - 2 ピリジンと付加体を形成する場合、中心のホウ素周囲の構造は  $sp^3$  混成軌道型の正四面体構造となる。この構造がホウ素周囲の立体障害の原因となる。ヨウ素等大きな元素によってこの障害程度は大きくなり、付加体が形成されにくくなる。よって、フッ化ホウ素が付加体をもっとも形成し易いと予想される（つまりフッ化ホウ素がもっとも強いルイス酸性を示すと予想される）。



1 1 - 3 電気陰性度の大きいハロゲンの方が中心ホウ素の電子を引っ張り易いため、酸性が増加する。

そのため、ルイス酸性の序列は、フッ化ホウ素 > 塩化ホウ素 > 臭化ホウ素、の順となる。

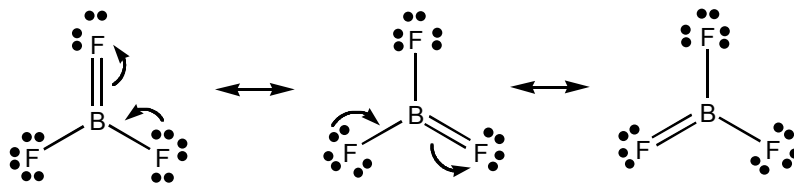
1 1 - 4 塩化水素と水酸化ナトリウムとでみられる中和のように、安定な酸-塩基付加体の形成は発熱反応と予想される。エンタルピー変化は、上記でもっとも強いルイス酸性を示すとされたフッ化ホウ素がもっとも大きくなると考えられる。

1 1 - 5  $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$  なので、フッ化ホウ素、塩化ホウ素、臭化ホウ素はそれぞれ -31.7, -39.5, -44.5 (kcal/mol) となる。実際の酸性の序列は、ハロゲンの電気陰性度を考慮した予想とは反対となる。

1 1 - 6 A:  $BF_3 \cdot H_2O$ , B:  $B(OH)_3$ , C:  $3HX$  ( $3HCl$  あるいは  $3HBr$ )

塩化ホウ素や臭化ホウ素のように強いルイス酸性により、水分子中の O-H 結合が活性化され、HX の生成とともに  $B(OH)_3$  が形成される。酸素の孤立電子対からの  $\pi$  供与結合により  $B(OH)_3$  が、次の 1 1 - 7 で説明するような形で安定化される。

1 1 - 7 ホウ素の空の  $p_z$  軌道がフッ素の孤立電子対からの  $\pi$  電子供与を受け、そのことによりホウ素のオクテット則が満たされ、ホウ素-フッ素の結合距離が短くなる。



この種の共鳴構造は付加体形成後では取り得ず、ピリジン付加体の形成傾向は減少すると考えられる。

$\pi$  供与結合の形成能は、中心のホウ素とハロゲンのエネルギー差に基因しており、元素番号が増加するとともに減少するようである。この種の共鳴は塩化物ではそれほど重要ではなく、臭化物ではほとんど無視してよくなる。これらの共鳴構造体形成能の影響は十分大きなものとなり、誘起効果や立体障害から予想される傾向に反することになる。

問題 12: 緩衝液中での溶解平衡

12-1. 100mL の水中の 440mL の  $\text{H}_2\text{S}$  = 1 L の水中の 4.4 L の  $\text{H}_2\text{S}$  = 0.20 M

12-2. 近似的には,  $[\text{Cl}^-]$ , これは 0.02 であるが, それ以外の (5) に現れる全ての陰イオンの濃度は消去しえる. これより (5) は次のようになる.

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 0.020 \quad (6)$$

$$(2) \text{ および } (3) \text{ より: } [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] / [\text{H}_2\text{S}] = 1.24 \times 10^{-21}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.2 \text{ なので, } [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 2.48 \times 10^{-22} \quad (7)$$

$$(1) \text{ および } (7) \text{ より: } [\text{H}^+]^2 (8.0 \times 10^{-19} / [\text{Fe}^{2+}]) = 2.48 \times 10^{-22}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 0.031 [\text{Fe}^{2+}] \quad (8)$$

$$(6) \text{ および } (8) \text{ より: } 64.5 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - 0.02 = 0$$

$$[\text{H}^+] = 0.0115 \quad \text{pH} = 1.94$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.0043 \text{ (43\% が溶液中に残留)}$$

$$\text{検算: } [\text{HS}^-] = (9.5 \times 10^{-8}) [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-6} \ll [\text{Cl}^-] = 0.02$$

$$[\text{S}^{2-}] = (1.3 \times 10^{-14}) [\text{HS}^-] / [\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-18}$$

$$[\text{OH}^-] = 8.7 \times 10^{-13}$$

式 (8) は,  $[\text{H}^+]$  が 1/10 になると  $[\text{Fe}^{2+}]$  は 100 倍になることを示している.

12-3.  $[\text{H}^+]^2 = 0.031 [\text{Fe}^{2+}]$  から,

$$[\text{H}^+] = [(0.031) (1 \times 10^{-8})]^{1/2} = 1.76 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.75$$

12-4. 元の状態では,  $\text{HOAc} = 0.10 \text{ M} \times 100 \text{ mL} = 10 \text{ mmol}$

pH 4.75 の緩衝液である  $\text{HOAc}-\text{OAc}^-$  系の Henderson-Hasselbach 式は

$$\text{pH} = 4.75 = \text{pK} + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}] = 4.74 + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}]$$

初期状態では  $\text{Fe}^{2+} = 0.01 \text{ M} \times 100 \text{ mL} = 1 \text{ mmol}$

1 mmol の  $\text{Fe}^{2+}$  が沈殿する際に生成する  $\text{H}^+$  は 2 mmol

$\text{H}^+$  の生成により消費される  $\text{OAc}^- = 2 \text{ mmol}$

$$\log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}] = 4.75 - 4.74 = 0.01$$

$x =$  元の  $\text{OAc}^-$  の物質質量 (mmol) とすると,

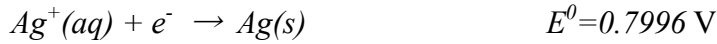
$$(x - 2) / (10 + 2) = 10^{0.01} = 1.02, \quad x = 14.3 \text{ mmol}$$

$$[\text{OAc}^-] = 14.3 \text{ mmol} / 100 \text{ mL} = 0.143 \text{ M}$$

12-5,  $\text{pH} = 4.74 + \log(0.143/0.10) = 4.90$



13-1



$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{Ag}(\text{s})) - \Delta G_f^0(\text{e}^-) - \Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) = -\Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) = -F \Delta E^0$$

$$\text{従って、} \Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) = F \Delta E^0 = 77.15 \text{ kJ/mol}$$

注釈

標準状態で安定な単体の標準生成自由エネルギーは0とする。

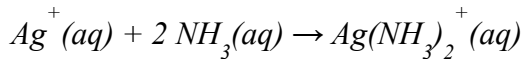
単体とは1種類の元素だけからできている純物質。純物質とは一定の性質を示すものであり、水素(H<sub>2</sub>)・ナトリウム(Na)・塩素(Cl<sub>2</sub>)などが単体である。単に単一の元素からできているだけでは単体とは言えないこともある。

$$\Delta G = -nFE$$

n : 量論数、F : ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ 、E : 電位

$$1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$$

13-2



$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})) - \Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) - 2 \Delta G_f^0(\text{NH}_3(\text{aq}))$$

$$= -17.12 \text{ kJ} - 77.15 \text{ kJ} - 2(-26.50 \text{ kJ}) = -41.27 \text{ kJ}$$

$$\ln K_f = \frac{-\Delta G^0}{RT} = 16.65$$

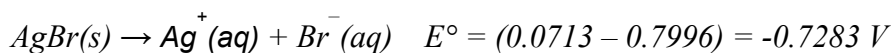
$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]_2} = e^{16.65} = 1.7 \times 10^7$$

注釈

温度Tでの自由エネルギーと平衡定数の関係は次式で与えられる

$$\Delta G = -RT \ln K$$

13-3

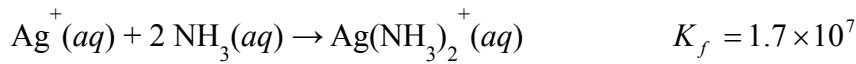


$$\ln K_{sp} = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{-nFE^0}{RT} = -28.347$$

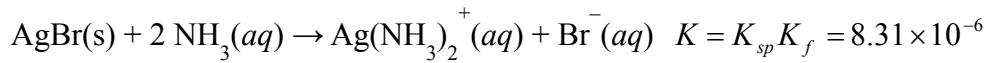
$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = e^{-28.347} = 4.89 \times 10^{-13}$$

13-4

13-2、13-3 の結果から  $[Ag^+] \ll [Ag(NH_3)_2^+]$  と仮定する



従って、



Initial	0.100	0	0
Change	-2S	+S	+S
Equilibrium	0.100 - 2S	S	S

$$K = \frac{S^2}{(0.1 - 2S)^2} = 8.31 \times 10^{-6}$$

$$K = \frac{S}{(0.1 - 2S)} = 2.88 \times 10^{-3}$$

$$S = [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = K_{sp} / [Br^-] = 1.7 \times 10^{-10} \text{ M} \ll [Ag(NH_3)_2^+]$$

従って、AgBr の溶解度は  $2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$

13-5

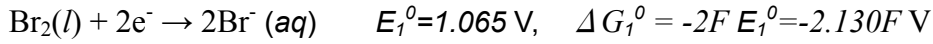
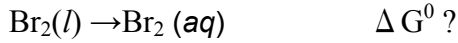
$$[Br^-] = K_{sp} / [Ag^+] = 4.89 \times 10^{-13} / 0.0600 = 8.15 \times 10^{-12}$$

$$\Delta E^0 = \Delta E + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Br^-][H_3O^+]^2}{P_{H_2}}$$

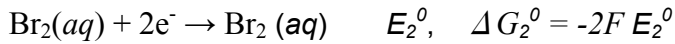
$$= 1.721 + \frac{0.0592}{2} \log_{10} \frac{(8.15 \times 10^{-12})^2 \cdot 1^2}{1} = 1.065 \text{ V}$$

## 13-6

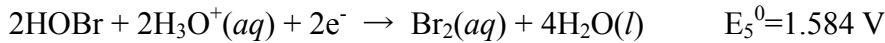
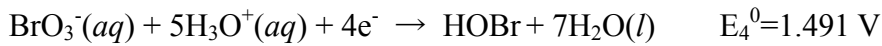
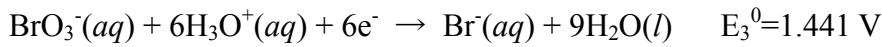
$\text{Br}_2(\text{aq})$ の溶解度を計算するためにまず次の反応のギブズ自由エネルギーを計算する。



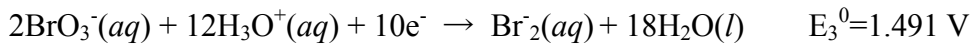
まず半電池反応の  $E_2^0$  を求める。



ラティマー図より

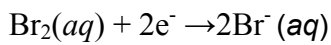


従って、



$$E_6^0 = (2 \times 4 E_4^0 + 2 E_5^0) / 10 = 1.5096 \text{ V}$$

同様に、



$$E_2^0 = (2 \times 6 E_3^0 - 10 E_6^0) / 2 = 1.098 \text{ V}$$

$$\text{ここで } 6 E_3^0 = 4 E_4^0 + E_5^0 + E_2^0$$

$$\Delta G_2^0 = -2F \Delta E_2^0 = -2.196F \text{ V}$$

最終的に

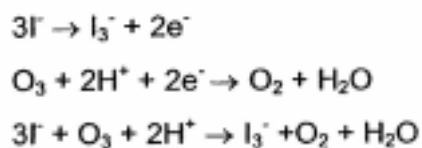
$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = 0.066F \text{ V} = 6368 \text{ J/mol}$$

従って、

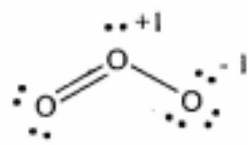
$$[\text{Br}_2(\text{aq})] = K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-2.569} = 0.077(M)$$

問題 14: 空気中のオゾン濃度の測定

14-1.



14-2.



14-3. 吸光度は次により与えられるので,

$$\begin{aligned}A &= -\log T = -\log(I_{\text{sample}}/I_{\text{blank}}) = \log(R_{\text{sample}}/R_{\text{blank}}) \\ &= \log(19.4 \text{ k}/12.1 \text{ k}) = 0.205\end{aligned}$$

$$[\text{I}_3^-] = AI\epsilon b = 0.205 / (240,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}) (1.1 \text{ cm}) = 7.76 \times 10^{-7} \text{ M}$$

O<sub>3</sub> の物質質量 (モル数) は  $= V_{\text{sample}} [\text{I}_3^-] = (0.01 \text{ L}) (7.76 \times 10^{-7} \text{ mol/L}) = 7.76 \times 10^{-9} \text{ mol}$

14-4. 採取された空気の物質質量 (モル数) は

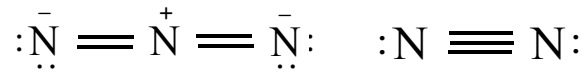
$$\begin{aligned}&= PV/RT = P(t_{\text{sampling}} F)/RT \\ &= (750 \text{ torr}) (30 \text{ min}) (0.250 \text{ L/min}) / (62.4 \text{ torr} \cdot \text{L mol}^{-1}\text{K}^{-1}) (298\text{K}) = 0.302\end{aligned}$$

mol

$$\text{ppb で表した O}_3 \text{ 濃度} = (7.76 \times 10^{-9} \text{ mol} / 0.302 \text{ mol}) \times 10^9 = 25.7$$

問題 1 5 解答

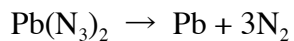
1 5 - 1 .



1 5 - 2 . 窒素のモル数 =  $PV/RT = (1.25 \text{ [atm]})(15 \text{ [L]})/(0.08206 \text{ [L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1]})(323 \text{ [K]}) = 0.707$

アジ化ナトリウム 2 モルから 3.2 モルの窒素を生成するので, 0.707 モルの窒素を生成するのに必要なアジ化ナトリウムの重量 =  $(2)(0.707/3.2)(65 \text{ [g mol}^{-1}]) = 29 \text{ [g]}$

1 5 - 3 .  $4 \text{ C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 6\text{N}_2 + \text{O}_2 + 12 \text{ CO}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$



これら 3 つの反応では反応物はすべて少量の固体あるいは液体である。それに比して大量の窒素ガスを生成する。ニトログリセリンは他の気体成分も作り出す。生成した窒素分子は三重結合をもっており, とても安定な構造である。そのため, 反応は明確な発熱反応であり, そのため生成した気体成分は急速に膨張するのである。

1 5 - 4 .  $2\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HN}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

1 5 - 5 .  $\text{NaN}_3 = 60 \text{ [g]} / (65 \text{ [g/mol]}) = 0.923 \text{ [mol]}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{ [mol/L]} \times 0.1 \text{ [L]} = 0.3 \text{ [mol]}$

$\text{HN}_3 = (2)(0.3 \text{ [mol]})(43.0 \text{ [g/mol]}) = 26 \text{ [g]}$

## 問題 1 6

$$1\ 6 - 1. \quad \Delta S^0 = (2)(192.5) - (191.6 + 3 \times 130.7) = -198.7 \text{ [J/K mol]}$$

この反応は発熱反応となって環境のエントロピー増大のために必要な熱を生成し、それによって系のエントロピーの減少を補わねばならない。

1 6 - 2. 水素を他の電気陰性度の高い元素と組み合わせると、より発熱となると考えられる。

$$\text{H}_2\text{O (g)} : -241.82 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{HF (g)} : -271.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{NH}_3 \text{ (g)} : -46.11 \text{ kJ/mol}$$

$$1\ 6 - 3. \quad \Delta S_{\text{tot}} (\text{全エントロピー}) = \Delta S_{\text{sys}} (\text{系}) + \Delta S_{\text{sur}} (\text{環境}) = \Delta S_{\text{sys}} (\text{系}) - \Delta H_{\text{sys}} (\text{系}) / T = 198.7 \text{ [J/K]} + (46.11)(2) \times 10^3 \text{ [J]} / 298 \text{ [K]} = +110 \text{ [J/K]}$$

1 6 - 4.

$$k_1 = A \exp(-E_a/RT) = 10^{13} \exp[-940 \times 10^3 / (8.3145 \times 1073)] = 1.74 \times 10^{-33} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = A \exp(-E_a/RT) = 10^{13} \exp[-470 \times 10^3 / (8.3145 \times 1073)] = 1.32 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$$

触媒を用いた場合、速度比は  $k_2/k_1 = 7.6 \times 10^{22}$  にもなる。

$$1\ 6 - 5. \quad \text{触媒 1 つ (立方体 1 つ) の質量} = 7.86 \text{ [g/cm}^3\text{]} \times (10^{-4} \text{ [cm]})^3 = 7.86 \times 10^{-15} \text{ kg}$$

$$1 \text{ kg 中の立方体触媒の数} = 1 \text{ [kg]} / (7.86 \times 10^{-15} \text{ [kg]}) = 1.27 \times 10^{14}$$

$$\text{Fe 触媒の表面積} = 6 \times 10^{-12} \text{ [m}^2\text{]} \times 1.27 \times 10^{14} = 763 \text{ [m}^2\text{]}$$

$$\text{窒素分子の表面積} = 0.16 \times 10^{-18} \text{ [m}^2\text{]}$$

$$\text{窒素分子モル数} = \text{Fe 触媒の表面積} / \text{窒素の表面積} = 4.77 \times 10^{21} = 7.92 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$1\ 6 - 6. \quad 1 \text{ [kg]} / (0.5 \text{ [kg/mol]}) = 2 \text{ [mol]} = 1.20 \times 10^{24}$$

$$1\ 6 - 7. \quad 16/2 \times 30.5 \text{ [kJ/mol]} = 244 \text{ [kJ]}$$

したがって、 $E(\text{ニトロゲナーゼ}) < E(\text{化学産業})$

問題 1 7

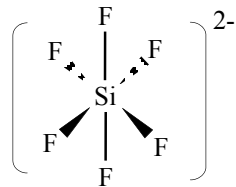
1 7 - 1 .

Si 原子:  $1/8 \text{ 個} \times 8 + 1/2 \text{ 個} \times 6 + 1 \text{ 個} \times 4 = 8 \text{ (個)}$  ,

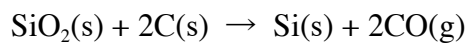
O 原子:  $1 \text{ 個} \times 16 = 16 \text{ (個)}$

1 7 - 2 .  $sp^3$  混成軌道, 109.5 degree

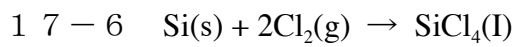
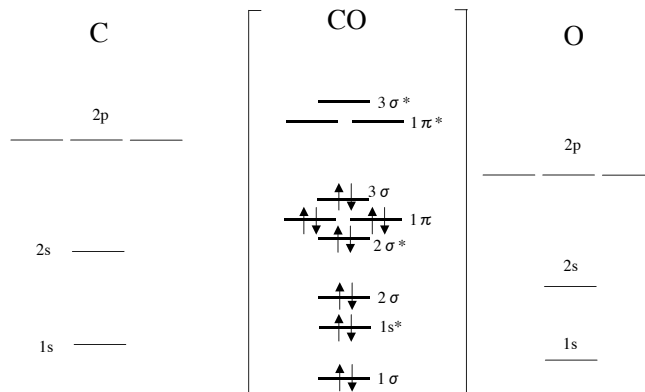
1 7 - 3 . 正八面体



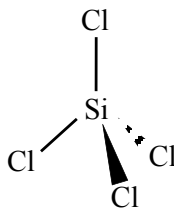
1 7 - 4 . 気体のルイス構造が形式的な電荷を示すので,  $O=C=O$  ではなく,  $:C=O:$  となるはずであり, そこで炭素原子には形式的な電荷である-1, 酸素原子には+1 が当てられる。それゆえ, 両論反応式は以下のとおりになる。



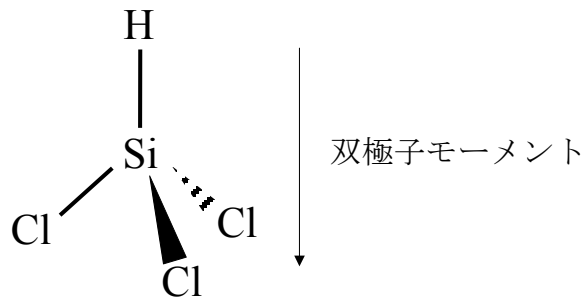
1 7 - 5



1 7 - 7 正四面体構造



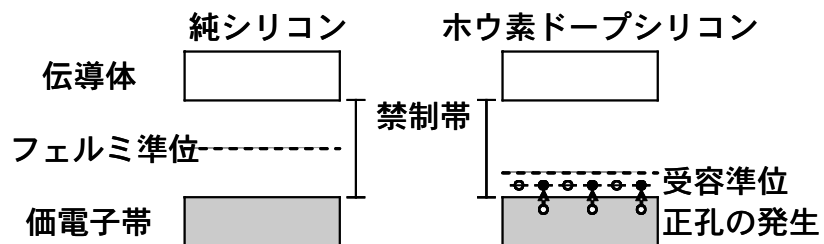
1 7 - 8 C :  $\text{SiHCl}_3$  極性あり



1 7 - 9  $(1 \text{ [g]}/28.086 \text{ [g/mol]}) \times 0.1 \times 10^{-9} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.2 \times 10^{12}$

1 7 - 1 0 B 原子をドーピングしたシリコンウェファーには、ホールが存在する。近隣に存在する電子がそこに入り込み、電気伝導性が生じることとなる。それゆえ、ホールは電荷のキャリアーなのである。この種のドーピング半導体が p 型半導体である。

1 7 - 1 1

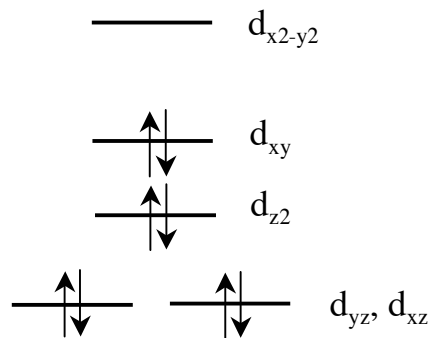




問題 1 8 解答

1 8 - 1 square planar (SP)構造

1 8 - 2  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $d^8$ , square planar, 反磁性



1 8 - 3 長鎖アルキル側鎖： $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

1 8 - 4 長鎖アルキル基により発現する疎水性

1 8 - 5 結合 a

1 8 - 6 還元によって結合 b と結合 c は短くなる。

1 8 - 7 6 配位数

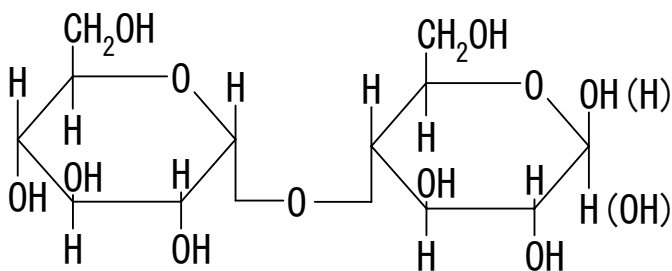
1 8 - 8  $\pi-\pi$  スタッキング相互作用

問題 19 : 立体化学 (有機合成 - 1)

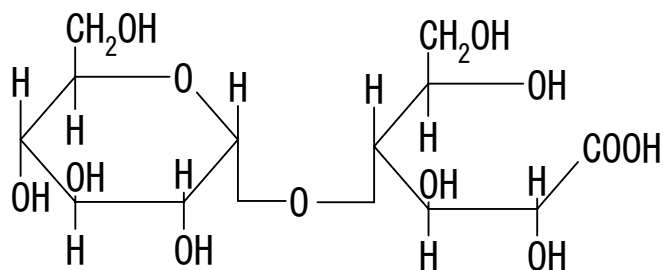
19-1.

B, D, E, F, F', G, H, I, J, K, L, M, Nの化学構造については次ページのスキームの中に示してある。

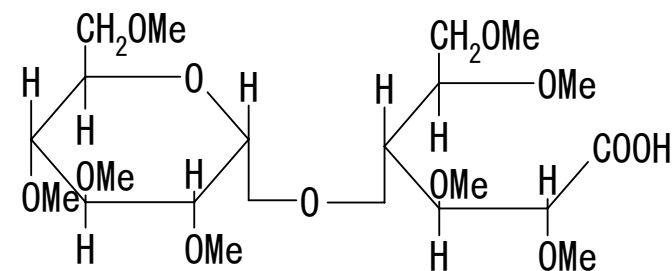
19-2.



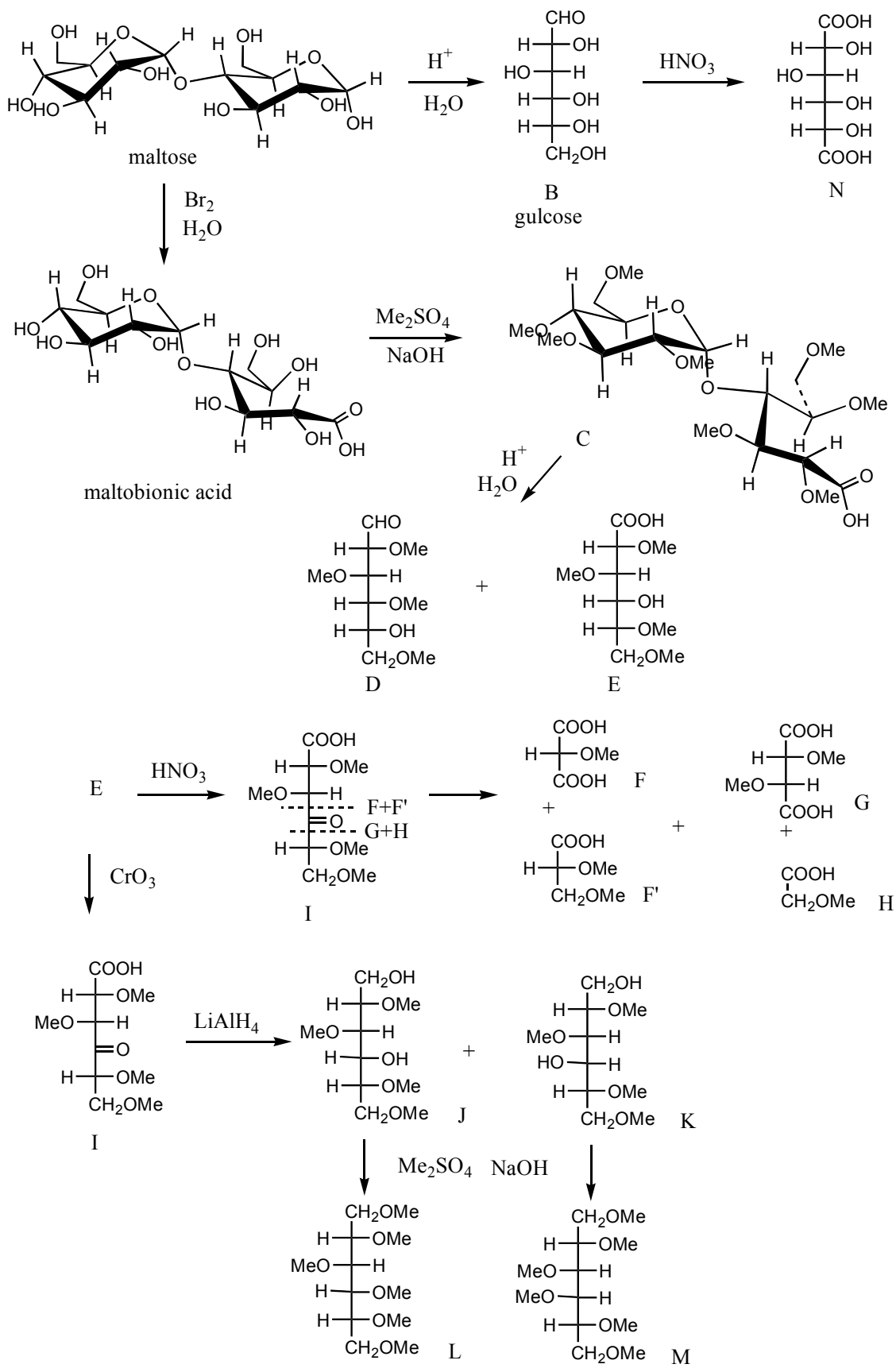
マルトース (maltose)

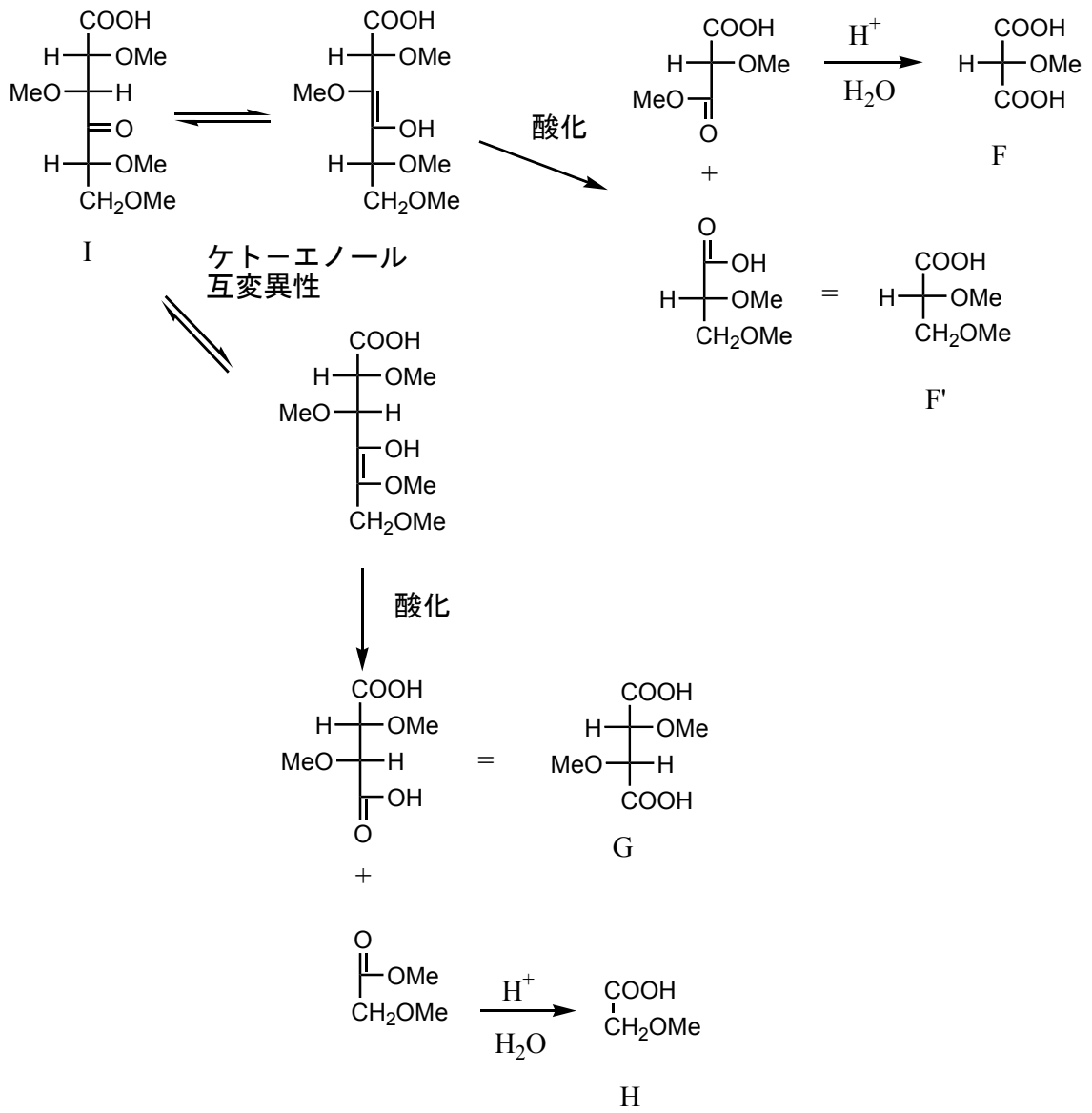


マルトビオン酸  
(maltobionic acid)

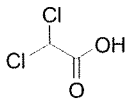


C

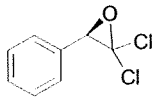




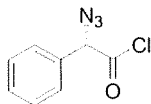
**Problem 20: Total synthesis (Organic synthesis – 2)**



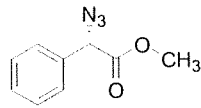
**A**



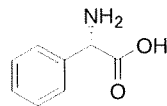
**B**



**C**



**D**

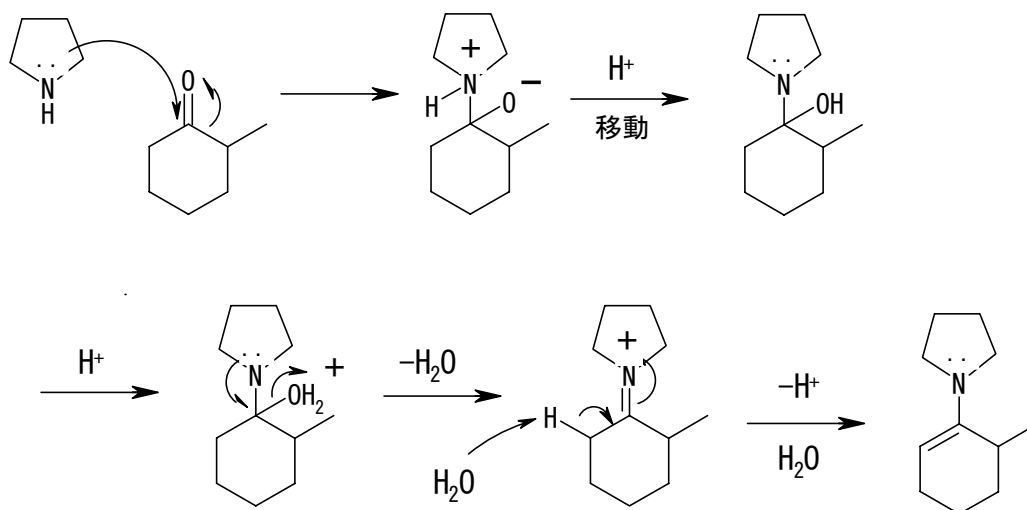


**E**

configuration : **S**

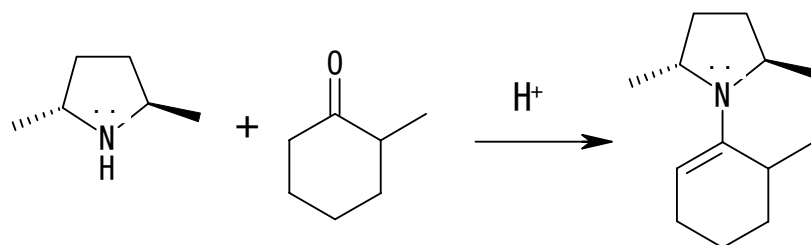
問題 2 1 エナミンの化学 (有機合成-3) 解答

21-1.



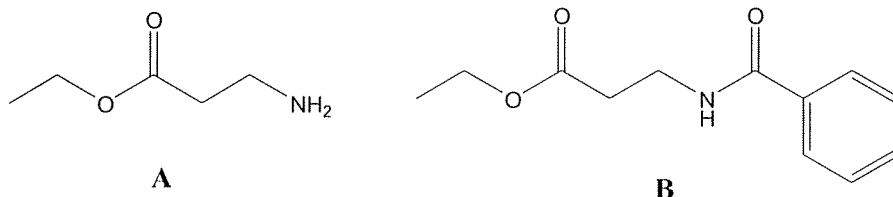
21-2. 普通には、21-1 に示したような酸触媒反応でエナミンが生成する。しかし、大過剰の酸が存在すると、求核剤である塩基性のアミンが完全にプロトン化されてしまい、最初の段階である求核付加反応が起こらなくなってしまう。

21-3. キラルな第二級アミンの片方の鏡像異性体を原料として合成されたエナミンはキラルである。そのため、マイケル付加反応がエナミンの片側のみから選択的に起こり、付加体も片方の鏡像異性体のみが選択的に得られることになる。

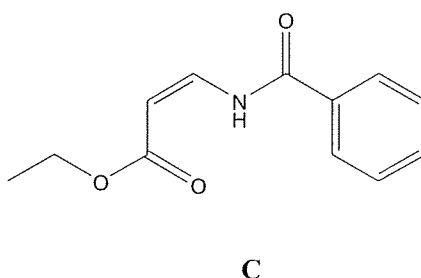


**Problem 22: Oxidation and reduction in organic synthesis**

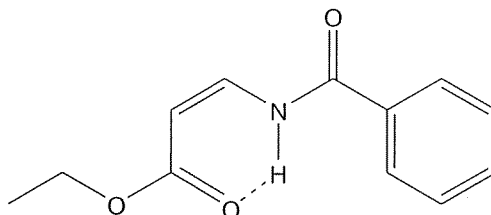
22-1.



22-2.



22-3. The cis-conformation of the olefin allows the strong hydrogen bonding between the proton of the amide and the carbonyl oxygen of the ester as shown in the following structure.



The strong hydrogen bonding moved the chemical shift of the amide proton toward further down-field.

次の図に示すように、このオレフィンのシス-配座はアミドのプロトンとエステルのカルボニル酸素の間に強い水素結合を作らせることになる。

この強い水素結合によってアミド基のプロトンは大きく低磁場側に移動した。

### 問題 2 3 不凍タンパク質 解答

23-1. 凝固点降下は式,  $\Delta T = -K_f m$  で表されるので

モル濃度  $m$  は  $-20 = -1.86 m$  から

$m = 10.75 \text{ mol/kg}$  となる

1 kg 水中のグリセロールの質量は

$$w = m \times MW \text{ (分子量)} = 10.75 \times 92 = 989 \text{ g}$$

したがって, (溶液中の) グリセロールの質量は約 50%ということになる。

これは, 昆虫の体液中にある量としてはあまりに多すぎるので, 凍結を防止するためには何か他の要因を考えざるを得ないだろう。

浸透圧はファンツ・ホフの式  $\pi = c RT$  で表される。モル濃度  $c$  が上のようにして求めた数値とほぼ同じであると仮定すると

$$\text{浸透圧} = 10.75 \times 0.082 \times (273-20) = 223 \text{ atm}$$

ということになる。

このような高い浸透圧では生物は生存できないだろう。

23-2. 図 1 から一月のグリセロール含有量は

$$2500 \text{ mmol/g} = 2.5 \text{ mol/kg} = \text{グリセロール } 230 \text{ g} / \text{水 } 1 \text{ kg}$$

したがって, グリセロールの含有量は全体重の 18.7% となる。

この濃度での凝固点降下は

$$-2.5 \times 1.86 = -4.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

この数値は, 一月の気温よりはるかに高い温度である。

23-3. トレオニンやアスパラギン酸の側鎖は互いに近接していて, それぞれの酸素原子, 水素原子を介して水素結合を形成している。しかしながら, 氷の微粒子が近くにいくと, これらの側鎖とその微粒子の表面にある水分子との間での水素結合の方が優先する。その結果, 氷の結晶が成長するのを妨げることになる。(水が凍らないということ)



## Problem 24: The human body

### 問題24：人体 (解答)

24-1 一つの水分子中の三つの原子の平均原子量は $18 \div 3 = 6$ である。

他の分子中の原子の平均原子量もほとんど同じである。

例えば、炭水化物， $C(H_2O)$ ，を考えてみなさい。 $28 \div 4 = 7$ 。

以上のことから、人体が水だけからできていると仮定しよう。

60 kgの水は10,000モルの原子に相当し、これは $6 \times 10^{27}$ 個なので、約 $10^{28}$ 個の原子に相当するといえる。

解説：炭水化物は本来 $C_m(H_2O)_n$ で表される。例えばブドウ等の場合は $C_6(H_2O)_6$ となる。一般的に、炭水化物には $m$ と $n$ の値が近いものが多いので、代表的な組成式としてここでは $C(H_2O)$ を用いている。

24-2 人体の密度を $1 \text{ g/m}^3$ と仮定しなさい。

人体の体積は、 $6 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

一つの細胞の体積は、 $6 \times 10^{-16} \text{ m}^3$

一つの細胞の辺の長さは、 $8 \times 10^{-6} \text{ m}$  (約10ミクロン)

解説：ここでは60 kgの人を例にとっているが、体重が異なる人でも同じ答えになる。人体の密度（比重）の $1 \text{ g/cm}^3$ という数値は、人間の身体が水にようやく浮くくらいであることを考えれば導き出せる。細胞の体積から細胞の辺の長さを求めるために3乗根の計算を行う必要があるのも、もし関数電卓を使う場合は慣れておく必要がある。ただし、この問題に限ってはそこまで厳密な精度を求められているわけではないので、関数電卓がなくても次のような方法で求められる。

$$6 \times 10^{-16} = 600 \times 10^{-18}.$$

なお、 $7^3 = 343$ ,  $8^3 = 512$ ,  $9^3 = 729$ であることから、

$600 \times 10^{-18} \approx (8 \times 10^{-6})^3$ であることはおおよそ見当をつけることができる。

24-3 一つの細胞に含まれる原子の数は、 $10^{28} \div 10^{14} = 10^{14}$

細胞中の原子一個あたりの体積は、 $6 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \div 10^{14} = 6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

二つの原子の原子核間の距離は、 $2 \times 10^{-10} \text{ m} = 2 \text{ オングストローム}$

解説：最初の二つの式では、24-1や24-2の答えや途中で求めた数値を引用している。最後の、 $2 \times 10^{-10} \text{ m}$ は、その前の $6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ の3乗根のおおよその値である。

24-4 1モルの水の体積は,  $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

一つの水分子が占める平均体積は,  $3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$

二つの水分子の重心間の距離は,  $3 \times 10^{-10} \text{ m} = 3 \text{ オングストローム}$

解説: 二段目の  $3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  は,  $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  をアボガドロ数 (この場合,  $6 \times 10^{23}$  でよい) で割ったものである. 最後の  $3 \times 10^{-10} \text{ m}$  は,  $3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  の3乗根のおおよその値である.

24-5 1モルの水の体積は,  $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

1モルの水に含まれる原子数は,  $18 \times 10^{23}$

水の中の一つの原子が占める平均体積は,  $10^{-29} \text{ m}^3$

水に含まれる原子の原子核間の平均距離は,  $2 \times 10^{-10} \text{ m} = 2 \text{ オングストローム}$

解説: 二段目の  $18 \times 10^{23}$  はアボガドロ数に3 (水は三原子分子である) をかけたもの. 三段目の数値は一段目の数値を二段目の数値で割ったもの. 答えの  $2 \times 10^{-10} \text{ m}$  は, 三段目の数値の3乗根のおおよその値である. 全体を通して, 「推算」に重きがおかれており, 厳密な計算を要していないことに注意.

問題 25 : ヘモグロビン

25-1 1 L 中に 150g のヘモグロビンがあるので、

$$150\text{g} / 67,000 \text{ g mol}^{-1} = 0.0022 \text{ mol} \quad 0.0022\text{M}$$

25-2 1 モルの空気の体積 =  $22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$

$$\text{上記の体積中の酸素分子の数} = (6.02 \times 10^{23}) (0.21) = 1.26 \times 10^{23}$$

$$\text{酸素分子 1 つあたりの空気の体積} = (22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3) / (1.26 \times 10^{23}) = 1.78 \times 10^{-25} \text{m}^3$$

$$\text{酸素分子間の平均距離} = 5.6 \times 10^{-9} \text{m}$$

25-3 溶解度 =  $(1.3 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}) (0.21 \text{atm}) = 2.7 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$

$$1 \text{ L の水に溶解している酸素分子の数} = (6 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) (2.7 \times 10^{-4} \text{mol}) = 1.6 \times 10^{20}$$

$$\text{酸素分子 1 つあたりの水の体積} = (1 \times 10^{-3} \text{m}^3) / (1.6 \times 10^{20}) = 6.3 \times 10^{-24} \text{m}^3$$

$$\text{酸素分子間の平均距離} = 1.8 \times 10^{-8} \text{m}$$

25-4 1 L の血液中の酸素分子の数 =  $(4) (0.0022) (6 \times 10^{23}) = 5.3 \times 10^{21}$

$$\text{酸素分子 1 つあたりの血液の体積} = (1 \times 10^{-3} \text{m}^3) / (5.3 \times 10^{21}) = 1.9 \times 10^{-25} \text{m}^3$$

$$\text{酸素分子間の平均距離} = 5.7 \times 10^{-9} \text{m}$$

25-5 アミノ酸の平均分子量はおよそ 130 である。

ペプチド結合の形成により水が脱離するので、

$$67,000 / (130 - 18) = 600 \text{ アミノ酸残基}$$

実際のヘモグロビンはそれぞれ 141 アミノ酸残基からなる 2 本の  $\alpha$  (アルファ) 鎖と 2 本の  $\beta$  (ベータ) 鎖からなっている。

25-6 地球上のすべての生物は 20 種類の共通のアミノ酸を用いている。

25-7 トリプシンは 20 種類のアミノ酸のうち 2 つ (アルギニンとリシン) のアミノ酸残基に隣接する部分を加水分解する。 よって平均すればトリプシンはペプチド結合の 10 個に 1 つを切断する。

$$\text{平均的なトリプシン処理ペプチドのアミノ酸残基の数} = 20 / 2 = 10$$

25-8 ペプチド結合形成における水の脱離を考慮すると、

$$(130 - 18) \times 10 + 18 = 1,140 = \text{およそ } 1,000$$

※英語版の解答では有効数字が混在しているが、原文に従って訳した。本来は 2 桁で統一すべきである。

※25-8 は計算がおかしい。左辺を計算すると 1,138 である。= およそ 1,000 はそのままでもよい。

問題 26: ヘモグロビンの質量分析

26-1. 浸透圧(凝固点降下は余りに小さく, 質量分析は適用できなかったため)

26-2. 電荷 1 のタンパク質イオン (67, 435 Da) では,

$$\text{電気エネルギー} = eV = (1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}) (2.0000 \times 10^4 \text{ V}) = 3.20436 \times 10^{-15} \text{ J}$$

26-3.

$$mv^2/2 = \text{電気エネルギー}$$

$$m = (2) (\text{電気エネルギー}) / v^2$$

$$= (2) (3.20436 \times 10^{-15} \text{ J}) / (1.0000 \text{ m} / 1.3219 \times 10^{-4} \text{ s})^2 = 1.11987 \times 10^{-22} \text{ kg}$$

$$[M+H]^+ \text{ の分子量} = (1.11987 \times 10^{-22} \text{ kg}) (6.0221 \times 10^{23}) = 67.440 \text{ kg}$$

$$\text{ヘモグロビンの分子量} = 67,440 - 1 = 67,439$$

$$\text{質量の正確さ} = 67,439 / 67,434 = 1.00007474 \text{ ppm}$$

26-4. 衝突が起こる円柱の体積 =  $\pi d^2 v$

$$\text{単位体積当りの分子数: } N/V = P N_0 / RT$$

$$\text{衝突数/秒} = (\text{衝突が起こる円柱の体積}) (\text{分子数/単位体積})$$

$$= (\pi d^2 v) (P N_0 / RT)$$

$$\text{衝突から次の衝突までの時間} = 1 / [(\pi d^2 v) (P N_0 / RT)]$$

$$\text{平均自由行程} = \text{衝突から次の衝突の間の速度/時間}$$

$$= v / [(\pi d^2 v) (P N_0 / RT)] = 1 / P$$

$$P = (RT / N_0) / [(\pi d^2) (1 / m)]$$

$$= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K}) / [(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (3.14) (2 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (1 / m)]$$

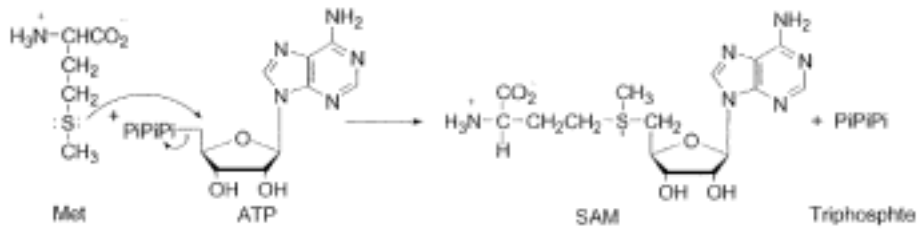
$$= 3.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

問題 27 解答

1. リジン (Lys, K) とアルギニン (Arg, R) の側鎖がメチル化に適している。なぜなら、これらのアミノ酸の側鎖の窒素官能基はメチル基を2つ以上つけることができるから。他の、酸素官能基を側鎖を持ったアミノ酸では、メチル基は1つしか入らない。

[訳者註：解答をみて初めて出題意図が判明した。メチル基が複数個入った状態を取れるもののほうが、「多様性」を出すために有利、ということらしい。]

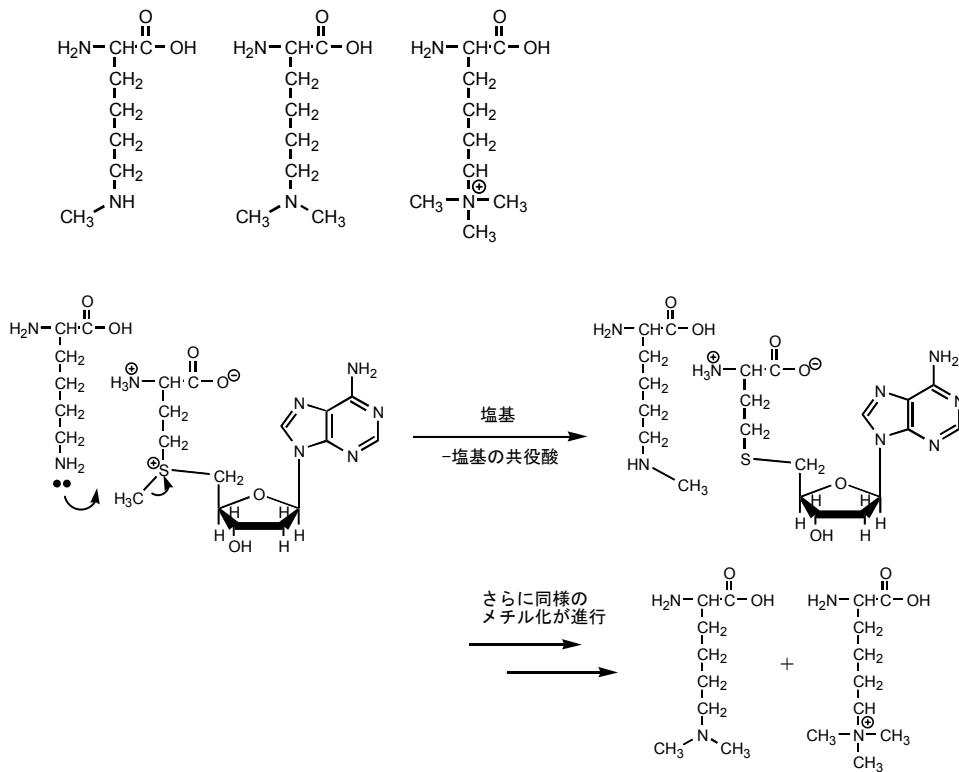
2. 三リン酸 **エステル** はよい脱離基であり、硫黄はよい求核剤である。メチオニンの硫黄が ATP の三リン酸 **エステル** を脱離基とする S<sub>N</sub>2 型の反応を起こして、SAM ができる。



メチオニン

三リン酸

3.

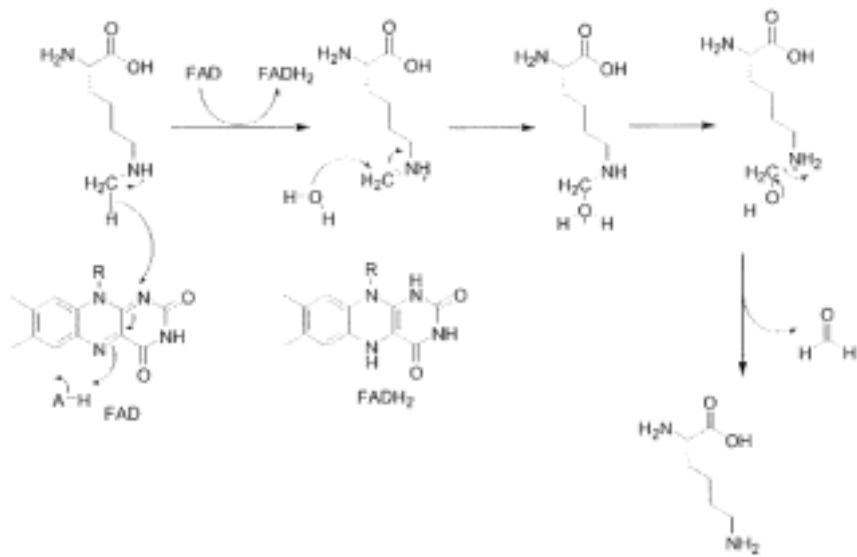


削除: 部分

削除: 官能基

削除: 部分

27-4.



A-H は反応系中にあるブレンステッド酸 (=ブレンステズ - ローリーの理論による酸。参考書「化学入門コース」の4巻42ページ参照)。

問題 28. 酵素反応における遷移状態

<解答>

28-1 遷移状態の安定化エネルギーは、選び出された抗体と通常の抗体の示す  $K_D$  の間の  $\Delta G^\ddagger$  ( $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{eq}$ ) 値を比べることで算出できる。

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= (-RT \ln K_{D, \text{selected}}) - (-RT \ln K_{D, \text{normal}}) = -RT(\ln K_{D, \text{selected}} - \ln K_{D, \text{normal}}) \\ &= -8.32 \times 310 \times \ln(10^{-13}/10^{-6}) = 41.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

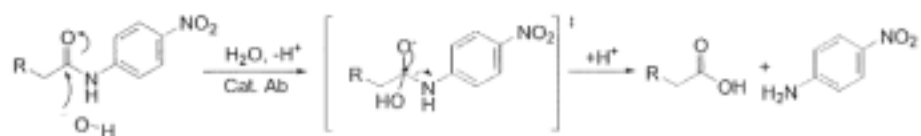
28-2

$$k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}} = \exp(E_{\text{uncat}} - E_{\text{cat}}/RT) \text{ by Arrhenius equation } (k = A \exp(-E_a/RT))$$

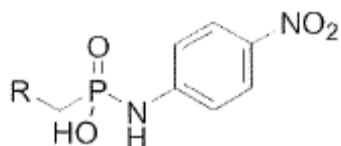
$$k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}} = \exp(41,600/8.32 \times 310) = 1 \times 10^7 \quad (\text{ratio of } K_D \text{ above})$$

※ 1行目の式の右辺は、 $\exp\{(E_{\text{uncat}} - E_{\text{cat}})/RT\}$ のほうが望ましい。

28-3

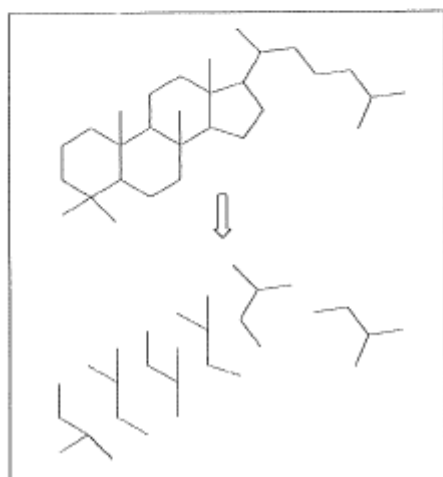
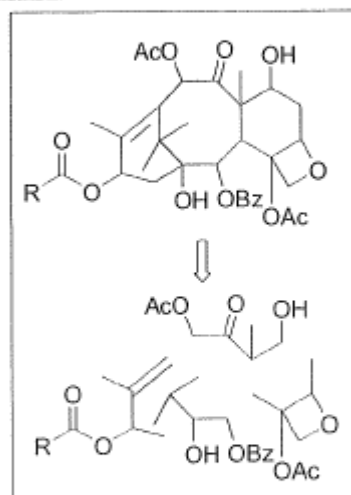
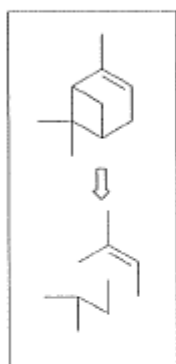
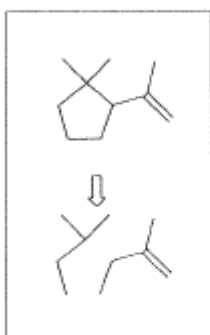
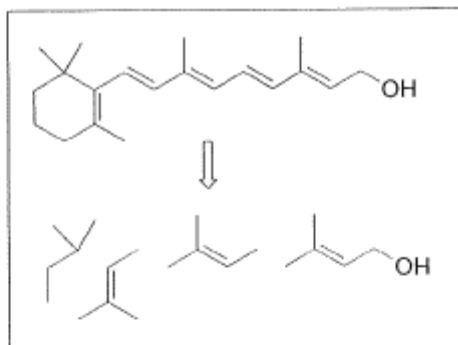
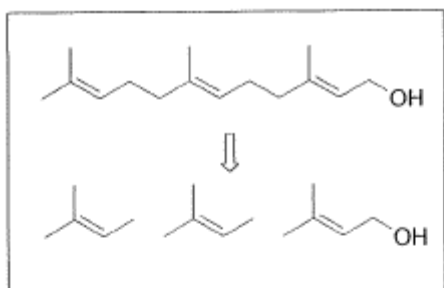


28-4



問題29: 自然のビルディングブロック 解答

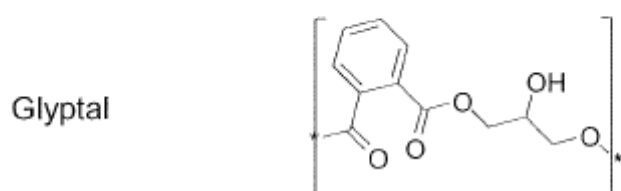
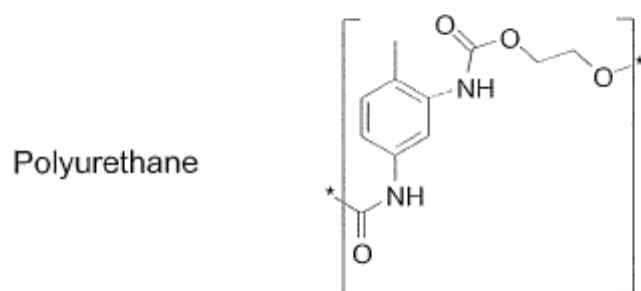
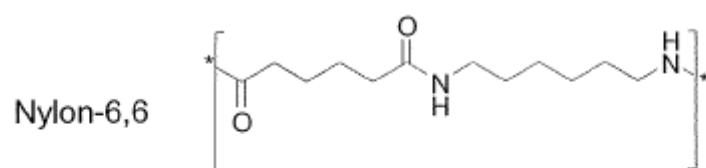
29-1



[Ac = CH<sub>3</sub>CO- , Bz = PhCO-]

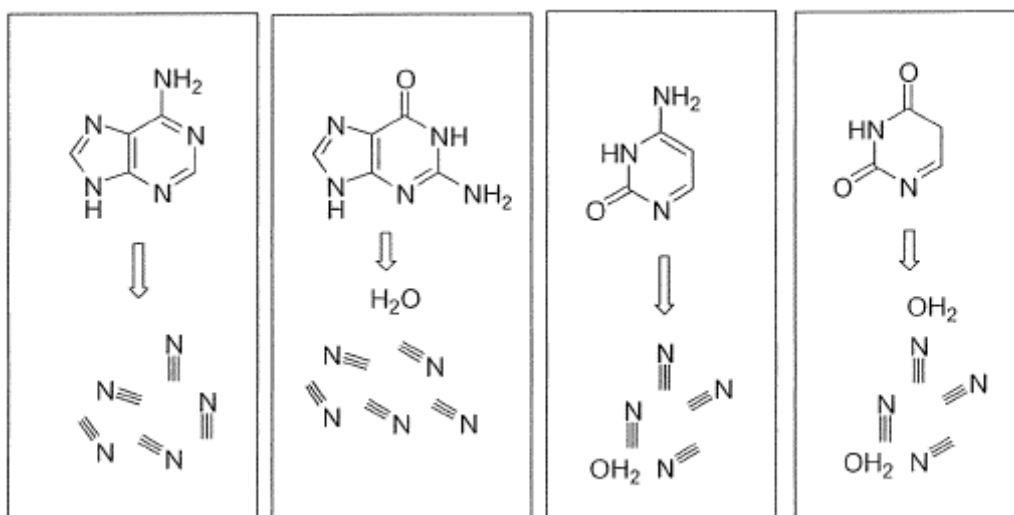


29-2



Nylon-6,6 = 6,6-ナイロン, Polyurethane = ポリウレタン, Glyptal = グリプタール(商品名)

29-3



問題 30: 正誤問題

正: 2, 3, 7, 8, 9, 11

誤: 1, 4, 5, 6, 10, 12