

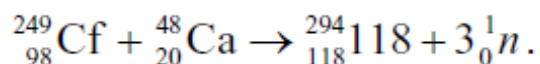
## 問題 1. 周期表の法則

1. 1875年にフランスの化学者(ポール・エミール・ルコック・ド・)ボアボードランが亜鉛鉱の分光スペクトルの研究の際に、微量の新しい元素を発見し、この元素をガリウムと名づけた。この由来は、ラテン語で「フランス」を意味する「**Gallia**」か、もしくはラテン語「**gallus**」(ミドルネームである「ルコック」からとって**cock**(雄鶏)を意味する)だと考えられている。同年に、ボアボードランはKOH溶液中の**Ga(OH)<sub>3</sub>**の電気分解によりガリウム金属を取り出した。メンデレーフはこの発見を知って、ガリウムの性質がエカアルミニウムの性質とよく似ていることを理解した。さらにメンデレーフはボアボードランに次のような手紙を書いている。「私(メンデレーフ)が予測した新元素の密度は**5.9-6.0 g/cm<sup>3</sup>**なのに対して、君(ボアボードラン)の求めたガリウムの密度**4.7 g/cm<sup>3</sup>**は、あまりよくない」。実際により正確な測定により、**5.904 g/cm<sup>3</sup>**がガリウムの正確な密度であることがわかった。

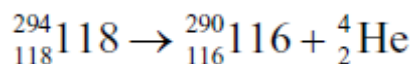
スカンジウム(ラテン語で「スカンジナビア」を意味する「**Scandia**」に由来)は、スウェーデンの化学者ニールセンによって1876年に発見された。スカンジウムはユークセン石とガドリオン石に含まれていたが、これらの鉱物はスカンジナビア以外ではまだ見つかっていなかった。本当はニールセンたちは稀土類金属を探しているところだった。ニールセンたちは、ユークセン石と稀土類鉱物の残渣を10kg処理することで、高純度のスカンジウム酸化物を2g手に入れることができた。クリーブも同時期にスカンジウム酸化物を見出していた。かれはこの新元素が1871年にメンデレーフが予測したエカホウ素であることに気づいていた。ゲルマニウム(ラテン語で「ドイツ」を意味する「**Germania**」に由来)は、1886年にウインクラーによって硫ゲルマニウム銀鉱の中から発見された。ゲルマニウムの性質はメンデレーフが予想した性質に非常によく似ていた。

## 2.

118番目の元素の核生成は3つの中性子の形成をともなう:



得られた核の $\alpha$ 崩壊による116番目の元素の核が生成する:



3.118番目の元素は第7周期が完全に満たされている。そのため、希ガス(18族)に属する。

電子配置は、 $[\text{Rn}] 5f^4 6d^{10} 7s^2 7p^6$ となる。

4. 外挿法には、第3から第6周期の希ガスを用いる。ヘリウムとネオンは、他の希ガス族と性質が異なるので除外する。

i) 融点

$Z$	$T_m, K$
18	84
36	116
54	161
86	202

原子番号と融点はほぼ直線関係にあるので、直線で外挿して求める。  
 $T_m(118) = 263 K = -10^\circ C$ 。

ii) 沸点

$Z$	$T_b, K$
18	87
36	120
54	165
86	211

平均して、沸点は融点に比べて4度高い。  
 $T_b(118) = 267 K = -6^\circ C$ 。

iii) 原子半径

$Z$	$r, nm$
18	0.097
36	0.110
54	0.130
86	0.145

直線で外挿すると、 $r(118) = 0.171 nm$ 。

iv) 第一イオン化エネルギー

$Z$	$IE, eV$
18	15.8
36	14.0
54	12.1
86	10.7

イオン化エネルギーは原子番号に直線的な相関を示さず、対数  $\ln Z$  と  $IE$  との間で直線関係となる。  
したがって、 $Z=118$  では、 $IE=9.7 \text{ eV}$  となる。

これらのデータを、40年前にアメリカの化学者が予測したデータと比べてみる。  
 $t_m = -15^\circ\text{C}$ ,  $t_b = -10^\circ\text{C}$ ,  $r = 0.23 \text{ nm}$ ,  $I = 9.8 \text{ eV}$ .

もちろん外挿して求めたこれらの値はおおよそ妥当である。さらに融点や沸点といった物体としての性質は元素が十分な量なければ測定できないが、118番目の元素は3原子しか得られず、その寿命もミリ秒単位である。このような理由からわれわれの予測は将来、確かめられることも難しいかもしれない。

#### v) 酸化状態

118番目の元素で最も高い酸化状態は+8であり、これに対応する酸化物はキセノン同様  $R_{O4}$  となる。（ラドンは酸化物にも他の化合物にもならない）

## 問題 2. シュレディンガーの猫と化学

1. (i) 全ての係数の 2 乗の和は 1 になることを用いると、全ての軌道からの寄与が等しいことから、 $|c_1|^2 = |c_2|^2 = |c_3|^2 = |c_4|^2 = 1/4$  となる。したがって、 $|c_1| = |c_2| = |c_3| = |c_4| = 1/2$  である。  
(ii)  $sp^2$ 混成軌道の場合、 $|c_1|^2 = |c_2|^2 = |c_3|^2 = 1/3$  より、 $|c_1| = |c_2| = |c_3| = 1/\sqrt{3}$  となる。

2. 電子がある特定の状態に見つかる確率は、その状態に対応する係数の 2 乗に等しい。したがって、

$$p_a = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = \frac{1}{2}.$$

である。この結果は、 $H_2^+$ 中の 2 つの水素原子が区別できないことを考えると自明である。

3. イオン性状態の確率は 17%、つまり、 $|c_{ion}|^2 = 0.17$  であるから、 $|c_{ion}| = \sqrt{0.17} \approx 0.41$  となる。同様に、 $|c_{cov}| = \sqrt{0.83} \approx 0.91$  である。

4. 2 つのケクレ構造の全寄与は、線形結合中でのケクレ構造に対応する係数の 2 乗の和に等しい。したがって、

$$P_{Kekule} = \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \right)^2 + \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \right)^2 = \frac{4}{5}.$$

である。この結果は、ある状態において、ベンゼンの 80%がケクレ構造のいずれかをとり、20%がデュワー構造のいずれかをとることを意味する。

5. ある時間  $t$  における全波動関数は次式で表される。

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\Psi_1(x) + c_2(t)\Psi_2(x)$$

ここで、 $c_1(t)$ および $c_2(t)$ は時間の周期関数であり、 $c_1(0) = 1$ ,  $c_1(\pi/\omega) = 0$ ,  $c_2(0) = 0$ ,  $c_2(\pi/\omega) = 1$  という境界条件をもつ。これらの係数をサインやコサインといった三角関数で表すのは自然な考え方である。

$$c_1(t) = \cos\left(\frac{\omega t}{2}\right), \quad c_2(t) = \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right)$$

1/4 周期後、つまり、 $t = \pi/(2\omega)$ において、全波動関数は等しい重みをもつ 2 つの状態の重ね合わせで表される。

$$\Psi\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \cos\left(\frac{\omega}{2} \frac{\pi}{2\omega}\right)\Psi_1(x) + \sin\left(\frac{\omega}{2} \frac{\pi}{2\omega}\right)\Psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_2(x)$$

### 問題 3 量子論の不確定性原理

1. 不確定性原理の関係から、次式が得られる。

$$\Delta V_{\min} = \frac{\hbar}{2m\Delta x}$$

リストにある全ての粒子のうち、酸素分子(e)は最も大きな質量と $\Delta x$ を持ち、 $\Delta V_{\min}$ が最も小さい特徴を持つ。(b)~(d)の3つの場合、それぞれの粒子—プロトン (b, c) と水素分子—は同じ様な重さを持つことから、速度の不確かさはその局在範囲 (長さ)  $\Delta x$ によって決まる。位置の不確かさ $\Delta x$ は、ナノチューブ中 (約 1 nm) において最も大きく、次いで水素分子中においてはオーダーが一桁小さくなり、炭素原子核中では大変小さい。よって、 $\Delta V_{\min}$ は(d)<(b)<(c)の順に増加する。

水素分子中の電子の局在化について考える。電子質量はプロトンの質量より約 2000 倍小さい。したがって、電子の $\Delta V_{\min}$ は、(b)及び(d)の場合よりも大きい。しかしながら、炭素原子核のサイズは水素分子の直径よりも 100,000 倍 (5 桁) 小さいので、炭素原子核中のプロトンの $\Delta V_{\min}$ は、水素分子中の電子のそれよりも大きくなる。最終的な順序は、(e)<(d)<(b)<(a)<(c)となる。

2. 幅 5mの部屋の中の酸素分子について、以下のように計算できる。

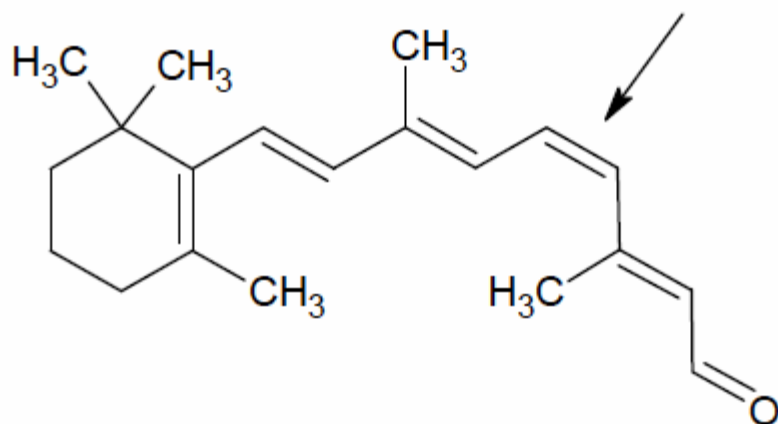
$$\Delta V_{\min} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.032}{6.0 \cdot 10^{23}} \cdot 5} = 2.0 \cdot 10^{-10} \text{ m/s} = 2.0 \text{ \AA/s.}$$

炭素原子核中におけるプロトンの局在範囲 (面積) のサイズは、核の直径 (約  $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ) に等しい。よって、以下のように計算できる。

$$\Delta V_{\min} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.001}{6.0 \cdot 10^{23}} \cdot 4 \cdot 10^{-15}} = 7.9 \cdot 10^6 \text{ m/s} \approx 8000 \text{ km/s.}$$

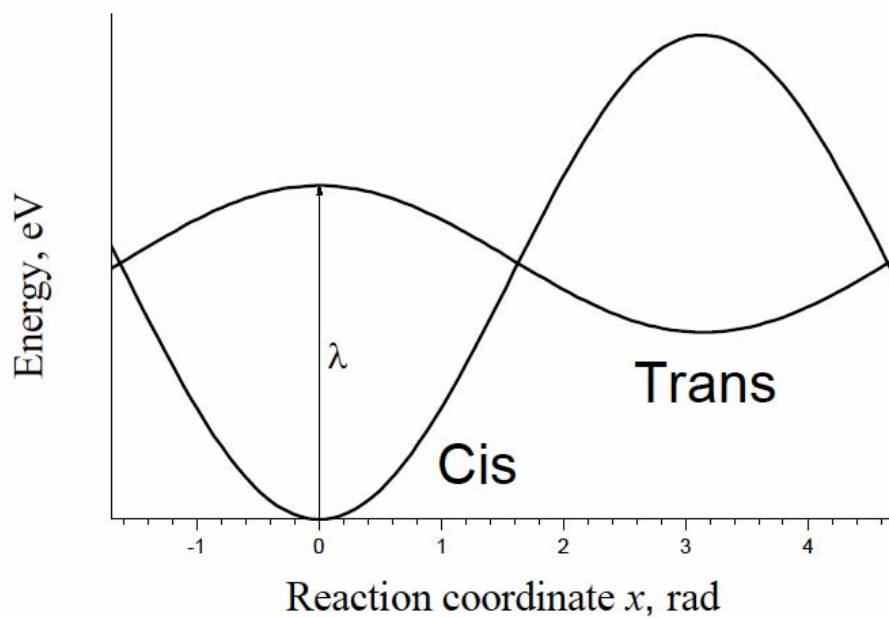
問題 4. 視覚の量子化学

1. 反応は, C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>結合周りの分子の部分的な回転によって進む.



回転角が反応座標となる.

2.



*cis*-および *trans*-異性体それぞれの最低のエネルギーの差がエネルギー変化である.

$$Q = E_{\text{trans}}(\pi) - E_{\text{cis}}(0) = 1.40 - 0 = 1.40 \text{ eV} = 135 \text{ kJ/mol.}$$

反応の遷移状態は、曲線が交差する領域付近にある。

$$1.79 \cdot (1 - \cos(x)) = 1.94 + 0.54 \cdot \cos(x),$$

$$x = 1.64 = 0.521\pi = 93.7^\circ.$$

活性化エネルギー（反応障壁）は、遷移状態と原料とのエネルギーの差として定義される。

$$E_A = E_{\text{cis}}(1.64) - E_{\text{cis}}(0) = 1.91 \text{ eV} = 184 \text{ kJ/mol.}$$

この障壁は、常温において超えるにはかなり高い。

3. 最大波長は、 $x=0$ における *cis*-, *trans*-レチナール間のエネルギー差によって決まる。

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{\text{trans}}(0) - E_{\text{cis}}(0) = 2.48 - 0 = 2.48 \text{ eV} = 3.97 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{3.97 \cdot 10^{-19}} = 5.01 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 501 \text{ nm.}$$

4. レチナールの共役電子系は、6つの二重結合、すなわち6つの最低エネルギー準位を占める12の $\pi$ 電子を含む。

5. 光の吸収は、最高占有準位から最低非占有準位への遷移によって起こる。

$$E_7 - E_6 = \frac{h^2}{8ml^2}(7^2 - 6^2) = \frac{13h^2}{8ml^2},$$

ここで、電子の質量 $m$ は、 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ であるので、

$$l = \sqrt{\frac{13h^2}{8m\Delta E}} = 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{13}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 3.97 \cdot 10^{-19}}} = 1.41 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1.41 \text{ nm.}$$

この数値は、6つの二重結合と5つの単結合の共役系において、結合距離の和によく一致している。

## 問題 5. ナノ粒子とナノ相

1. 式(1)と(3)から、以下の式を得ることができる。 $p^*$ は既知の  $p$  から求めることができる。

$$2\sigma V/r = RT \ln(p^*/p)$$
$$p^* = p \exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right) \quad (5)$$

$r = 1 \mu\text{m}$  に対して、

$$p^* = 3.15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-6} \cdot 8.314 \cdot 298}\right) = 3.15 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$r = 1 \text{ nm}$  に対して、

$$p^* = 3.15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-9} \cdot 8.314 \cdot 298}\right) = 8.97 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

バルク相と見なすことができる球状試料の最小半径は、以下の不等式によって計算できる。

$$\exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right) \leq 1.01,$$
$$\exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{r \cdot 8.314 \cdot 298}\right) \leq 1.01$$
$$r \geq 1.05 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 105 \text{ nm}.$$

よって、 $r = 105 \text{ nm}$  が最小半径であると考えられる。

$r = 105 \text{ nm}$  の液滴中の分子数( $N$ )は以下の式から計算できる。

$$N = \frac{4\pi r^3}{3V} N_A,$$

$V = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  は水のモル体積であり、 $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  はアボガドロ数である。

$$N = \frac{4\pi \cdot (1.05 \cdot 10^{-7})^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.62 \cdot 10^8$$

2. 液滴の最大半径はナノチューブの内部半径に等しい。液滴の半径が小さくなると、飽和蒸気圧は大きくなる。それ故、最大半径はチューブ内の水銀の最小蒸気圧に相当する。 $r = 0.75 \text{ nm}$  ( $d = 1.5 \text{ nm}$ )の半径をもつ液滴の飽和蒸気圧を計算すればよいことになる。式(5)より、

$$p^* = 1.38 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.484 \cdot \frac{200.5}{13.5} \cdot 10^{-6}}{0.75 \cdot 10^{-9} \cdot 8.314 \cdot 400}\right) = 0.440 \text{ bar}.$$



この圧力は、バルクの液体水銀の圧力の約 300 倍高い。

コメント：水銀の液滴はとても小さいので、この計算の全体的な根拠は疑問ではある。式の妥当性を示す実験的証拠は、少なくとも  $r \geq 3 \text{ nm}$  のものに対してあるにすぎない。但し、これより小さな値に対して、蒸気圧の大きさのオーダーに関してはほぼ正しいと信じられている。

3. 分散したベンゼンの沸点を  $T^*$  とする。この温度において、飽和蒸気圧( $p^*$ )は、大気圧 1 bar に等しい。従って、

$$\ln p^*(T^*) = \ln \frac{p^*(T^*)}{p(T^*)} + \ln p(T^*) = 0$$

となる。式(4)と(5)より、

$$\frac{2\sigma V}{rRT^*} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^*} + \text{const} = 0$$

ここで“const”はバルクのベンゼンの沸点から計算できる。

$$\ln p(T_b) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} + \text{const} = 0;$$

$$\text{const} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b}$$

故に、

$$\frac{2\sigma V}{rRT^*} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^*} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_b} = 0;$$

$$T^* = T_b \left( 1 - \frac{2\sigma V}{\Delta H_{\text{vap}} r} \right) = 353.3 \cdot \left( 1 - \frac{2 \cdot 0.021 \cdot \frac{78}{0.814} \cdot 10^{-6}}{30720 \cdot 5 \cdot 10^{-8}} \right) = 352.4 \text{ K}$$

となる

4. バルク相から小さな液滴に大きさが変化したとき、液体Aのモルギブズエネルギーは増加する(式 2 参照)。モルギブズエネルギーの増加によって大気圧下における沸点と化学反応(Aが生成物であるとき)の平衡定数は減少する。沸点の減少は上記のように示された。平衡定数  $K$  は、標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\circ$  から計算できる。

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ = -\left( G_{\text{prod}}^\circ - G_{\text{react}}^\circ \right)$$

$G_{\text{prod}}^\circ$  と  $G_{\text{react}}^\circ$  は、それぞれ、生成物と反応物のモルギブズエネルギーである。 $G_{\text{prod}}^\circ$  が増加する

ならば平衡定数  $K$  は減少する。

## 問題 6. 化学反応はどちらの方向に進むのか？

1. 反応(1)の標準ギブズエネルギーは NiO の生成のギブズエネルギーの 2 倍に等しい。

$$\Delta G_{1900}^{\circ} = 2 \cdot (-72.1) = -144.2 \text{ kJ/mol}$$

1900 K における酸素の平衡定数と平衡分圧は、

$$K = \frac{1}{p(\text{O}_2)} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{144200}{8.314 \cdot 1900}\right) = 9215,$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{K} = 1.085 \cdot 10^{-4} \text{ atm} = 0.0825 \text{ Torr.}$$

となる。

翻訳者注：

1900 K における平衡定数を求める上記解答式について、” $\exp(-144200/(8.314 \cdot 1900))$ ”の部分の計算に際しては、 $\Delta G^{\circ}$ の値が  $-144200 \text{ J/mol}$  であるので、正しくは

$$K = \frac{1}{p(\text{O}_2)} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-144200}{8.314 \cdot 1900}\right) = 9215$$

となるはずである。

もし酸素の圧力が平衡時よりも高い圧力であれば、反応(1)は、平衡状態に達するために左から右に進む。従って、答えは、

$$0.0825 \text{ Torr} < p(\text{O}_2) < 1.00 \text{ Torr}$$

となる。

2. 反応は、 $\Delta G^{\circ}$ ではなく、 $\Delta G$ が負である限り右へ進む。次式は反応(2)に対して有効である。

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln p(\text{CO})^2$$

(固体の反応物と生成物は純物質であり、この式に対して寄与はしない。)  $\Delta G < 0$  であれば、反応は左から右へ進む。

$$\Delta G^{\circ} > -RT \ln p(\text{CO})^2,$$

$$p(\text{CO}) < \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{2RT}\right)$$

表 1 の値を用いると、

$$\Delta G^{\circ} = -162.6 + 2 \cdot (-200.2) - (-757.8) = 194.8 \text{ kJ/mol.}$$

$$p(\text{CO}) < \exp\left(-\frac{194800}{2 \cdot 8.314 \cdot 1000}\right) = 8.17 \cdot 10^{-6} \text{ atm.}$$

となる。この系における CO の分圧が、 $8.17 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$  以下であれば、反応は支配的に左から右へ進

む。

3. 反応(3)の  $\Delta G$  は以下のように導くことができ、表 1 の値を用いると

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 p(\text{N}_2)} = 2 \cdot (-16260) + 8.314 \cdot 300 \cdot \ln \frac{1.0^2}{0.50^3 \cdot 3.0} \\ &= -30100 \text{ J/mol} = -30.1 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

となる。300 K において、反応(3)は、左から右へのみ進むことができる。しかし、アンモニアの生成は速度論的制限により、これらの条件下では極めて遅くなる。

### 問題 7. ル・シャトリエの原理

$$1. \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 p(\text{N}_2)} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -8.314 \cdot 400 \cdot \ln \frac{0.499^2}{0.376^3 \cdot 0.125} = -12100 \text{ J/mol} = -12.1 \text{ kJ/mol.}$$

2. 平衡攪乱後の反応ギブズエネルギーは、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p'(\text{NH}_3)^2}{p'(\text{H}_2)^3 p'(\text{N}_2)} \quad (3)$$

ここで、アポストロフィ( ' )は非平衡状態での分圧を表す。 $\Delta G$ の符号(正負)が、攪乱後の平衡移動方向を決める。

3., 4. 今考えている全ての場合について、 $\Delta G$ の符号を決めてみよう。式(2)および(3)から、

$$\frac{\Delta G}{RT} = 2 \ln \frac{p'(\text{NH}_3)}{p(\text{NH}_3)} - 3 \ln \frac{p'(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} - \ln \frac{p'(\text{N}_2)}{p(\text{N}_2)} \quad (4)$$

反応物と生成物は理想気体なので、ドルトンの法則を使うことができる。モル分率  $x$  は、それぞれの分圧から求められる。

$$\begin{aligned} p(\text{NH}_3) &= x_{\text{NH}_3} P, \quad p(\text{H}_2) = x_{\text{H}_2} P, \quad p(\text{N}_2) = x_{\text{N}_2} P \\ x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} &= 1 \end{aligned} \quad (5)$$

ここで  $P$  は系の全圧である。式(5)を式(4)に代入すると、

$$\frac{\Delta G}{RT} = 2 \ln \frac{x'_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - 3 \ln \frac{x'_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} - \ln \frac{x'_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 2 \ln \frac{P'}{P} \quad (6)$$

(a)の場合、式(6)の右辺は最後の項のみ 0 でない。全圧は増加するので( $P' > P$ )、式(6)の右辺は負となる( $\Delta G < 0$ )。全圧の増加は、さらにアンモニアが生成する方向に反応を促進させる。したがって、反応は全体として順方向に進行する(生成反応)。

(b)の場合、式(6)の右辺は最後の項のみ0となる。アンモニアのモル分率は増加し、一方、水素および窒素のモル分率は減少するので：

$$\ln \frac{x'_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} > 0, \quad \ln \frac{x'_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} < 0, \quad \ln \frac{x'_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} < 0.$$

式(6)の右辺は正、つまり $\Delta G > 0$ である。(b)の場合、全体として逆方向、すなわち反応物が生成する方向に反応が進行する。

(c) (b)の場合のように、系への水素添加後、全てのモル分率が変化する。式(6)を書き換えると、

$$\frac{\Delta G}{RT} = -3 \ln \frac{n'_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} - 2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n'_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}, \quad (7)$$

ここで、 $n$ は反応物と生成物のモル数である。式(7)の右辺の初項は負であり( $n'_{\text{H}_2} > n_{\text{H}_2}$ )、第二項は正である。

不等式 $\Delta G < 0$ を解こう：

$$-2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n'_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} < 3 \ln \frac{n'_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} \quad (8)$$

$n'_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} + \Delta_{\text{H}_2}$  とおく。ここで、 $\Delta_{\text{H}_2}$ は系に加えられた水素のモル数である。 $\Delta_{\text{H}_2}$ は微量なので、 $\Delta_{\text{H}_2} \ll n_{\text{H}_2}$ 。したがって、不等式(8)は以下のように書ける。

$$\left( 1 + \frac{\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} \right)^2 < \left( 1 + \frac{\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} \right)^3.$$

$\Delta_{\text{H}_2}$ の二乗および三乗の項は無視でき、

$$\frac{2\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} < \frac{3\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}},$$

すなわち

$$x_{\text{H}_2} < \frac{3}{2}$$

モル分率は 1 よりも小さいので、この不等式は常に成り立つ。この結果は、(c) の場合、初期の混合物組成に関わらず  $\Delta G < 0$  であることを意味している。系への微量水素の添加後、反応は全体としてアンモニア生成の方向に進むと考えられる。

翻訳者注：

問題文と解答の c) と d) が入れ替わっている。

(d) 水素と窒素はそれぞれ反応物であり、反応(1)においてこれらの役割は同様である。したがって、(c) および (d) の解は同じと考えて差し支えないであろう。しかしながら、式(8)と同様の式(9)を見てみよう。

$$\frac{\Delta G}{RT} = -\ln \frac{n'_{N_2}}{n_{N_2}} - 2 \ln \frac{n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}}{n_{H_2} + n'_{N_2} + n_{NH_3}}. \quad (9)$$

式(9)の右辺の初項は負( $n'_{N_2} > n_{N_2}$ )であり、第二項は正である。

ここで、不等式  $\Delta G < 0$  を解こう：

$$-2 \ln \frac{n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}}{n_{H_2} + n'_{N_2} + n_{NH_3}} < \ln \frac{n'_{N_2}}{n_{N_2}}. \quad (10)$$

$n'_{N_2} = n_{N_2} + \Delta_{N_2}$  とおくと、

$$\left( 1 + \frac{\Delta_{N_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} \right)^2 < 1 + \frac{\Delta_{N_2}}{n_{N_2}}.$$

再び  $\Delta_{N_2}$  の二乗の項を無視すると：

$$\frac{2\Delta_{N_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} < \frac{\Delta_{N_2}}{n_{N_2}},$$

ゆえに

$$x_{N_2} < \frac{1}{2}$$

初期の平衡混合物中における窒素のモル分率が 0.5 以下(問 3)であるとする、窒素の物質量の微小増加は、反応をアンモニア生成の方向に進行させる。しかし、

$$x_{\text{N}_2} > \frac{1}{2}$$

の場合(問 4)、窒素添加後、反応は全体として逆方向、すなわち反応物が生成する方向に進行する。

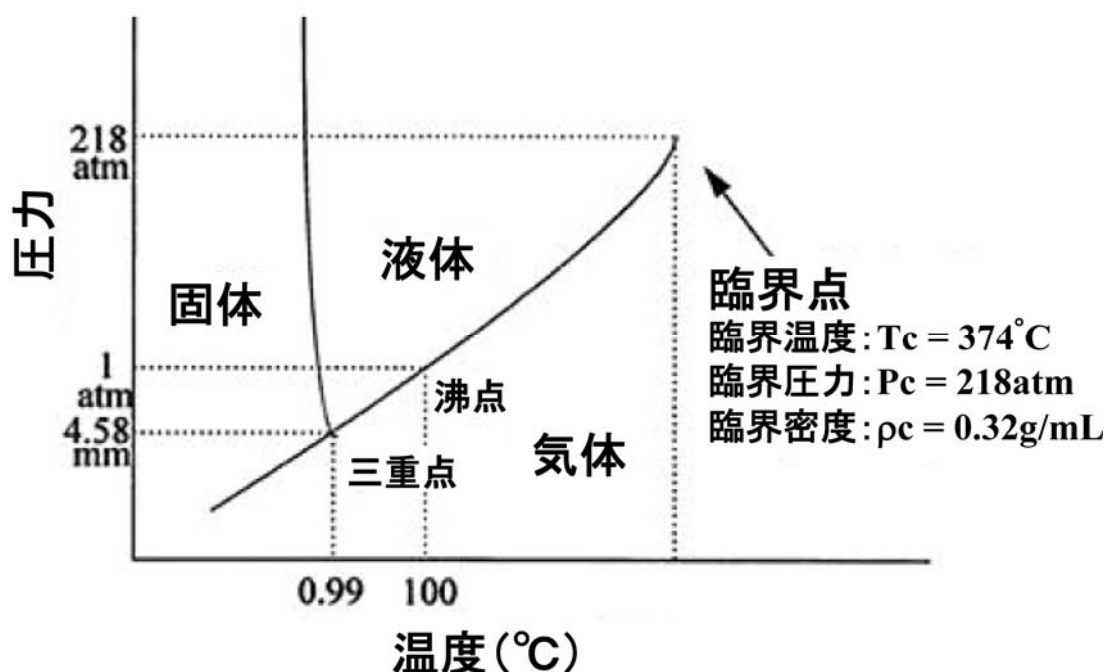
このように、場合によっては、反応物の添加が逆の結果を与うる。この”奇妙な結論”は、ル・シャトリエの原理に完全に従っているのである!



問題 8. ドミトリ・イワノヴィッチ・メンデレーエフ：周期表以外の研究

1. a) 現在では、絶対沸点は臨界温度と呼ばれている。1860 年に、メンデレーエフが「絶対沸点」という名称でそれを発表した。1869 年には、アンドリュースが臨界温度や臨界点という概念を導入した。

b) 水の状態図（相図）において、液体と気体の間の相平衡曲線は臨界点で終わっている。そのときの温度が「絶対沸点」である（図を見よ）。



c) 臨界温度  $T_c$  は、ファン・デル・ワールスの状態方程式のパラメータ  $a$  と  $b$  から以下の式によって計算することができる。

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

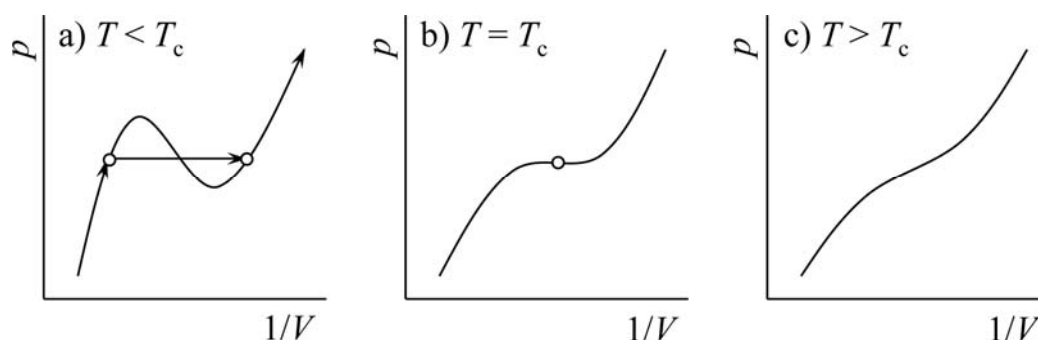
水の場合についてこの式を計算すると、

$$T_c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8 \times 5.464 \times 101.3}{27 \times 8.314 \times 0.03049} = 647\text{K} = 374^\circ\text{C}$$

となる。メンデレーエフは水の絶対沸点をかなり大きく見積もっていたことが分かる。彼が見積もった値は実際の値より 170 度も高い。

訳者解説：ファン・デル・ワールスの状態方程式を横軸に密度（体積の逆数）縦軸に圧力を取りプロットすると、臨界温度以下では下図の a) のようになる。このとき、圧力を徐々

に上げていくと、左の白丸の点で密度変化に「とび」が生じ右の白丸の点に移る。この「とび」が相転移現象である。臨界温度では図の b) のように白丸の点が1つに収束し「とび」がなくなる（その点が臨界点である）。臨界温度以上では、図の c) のように滑らかに変化する（この状態を超臨界状態という）。



臨界点では、ファン・デル・ワールスの状態方程式（ここで、 $\rho = 1/V$  とおいた）

$$p_c = \frac{\rho_c RT_c}{1 - b\rho_c} - a\rho_c^2$$

に対する $\rho_c$ の一回微分が0（傾きがない） および二回微分が0（変曲点）になる。

$$\left(\frac{\partial p_c}{\partial \rho_c}\right) = \frac{RT_c}{(1 - b\rho_c)^2} - 2a\rho_c = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p_c}{\partial \rho_c^2}\right) = \frac{2bRT_c}{(1 - b\rho_c)^3} - 2a = 0$$

これらを連立して解くと、次式が得られる。

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad \rho_c = \frac{1}{3b}$$

2. a) 重量百分率からエタノールと水のモル比を計算すると

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{W(\%)}{46}}{\frac{100 - W(\%)}{18}} = \frac{18W}{46(100 - W)}$$

となる。図中の3つの屈曲点は、それぞれ  $W = 17.5, 46, 88\%$  である。これをモル比に直すと

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})} = 1:12; 1:3; 3:1$$

である。メンデレーエフによると、二成分溶液はエタノールと水との弱い結合体で構成されている。その3種の「エタノール水和物」の組成は上述のモル比によって与えられる。

**訳注：**つまり、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$  の3種である。

b) メンデレーエフによって発見された3種の特別な組成とウォッカのレシピには共通点がない。ウォッカ中の体積百分率  $V\%$  は 40 である。それに対応する重量百分率は

$$W\% = \frac{40 \times 0.794}{40 \times 0.794 + 60 \times 1.000} \times 100 = 34.6\%$$

である。問題のグラフでは、この部分に特別な変化は見られない。物理化学の視点で見れば、ウォッカのレシピに特別な意味はないと言える。

**訳註：** これをもとに、メンデレーエフがウォッカの発明に関わっていたことを否定することはできないだろうが、メンデレーエフが自分の実験結果をウォッカに応用したということとは否定できるだろう。

問題9 フリーラジカル反応の速度論

1. エチルベンゼンの生成速度を  $r$  とする。

$$\frac{d[2]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_2[S][2]$$
$$r = k_2[S][2] = k_1[S]$$

訳者解説：

エチルベンゼン生成の速度式は (2) より次式で与えられる。

$$\frac{d[PhCH_2CH_3]}{dt} = k_2[PhCH_2CH_2\bullet][PhCH_2CH_2CH_2Ph] \quad (A)$$

ここで、 $PhCH_2CH_2\bullet$  に対し速度式を作り、定常状態近似を適用すると次式が与えられる。

$$\frac{d[PhCH_2CH_2\bullet]}{dt} = k_1[PhCH_2CH_2CH_2Ph] - k_2[PhCH_2CH_2CH_2Ph][PhCH_2CH_2\bullet] = 0$$

従って、

$$k_2[PhCH_2CH_2CH_2Ph][PhCH_2CH_2\bullet] = k_1[PhCH_2CH_2CH_2Ph]$$

が得られる。この式を (A) 式に代入すると

$$\frac{d[PhCH_2CH_3]}{dt} = k_1[PhCH_2CH_2CH_2Ph]$$

となる。

2.

$$\frac{d[1]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_3[S][1] + k_4[3]$$

$$\frac{d[3]}{dt} = 0 = k_2[S][2] + k_3[S][1] - k_4[3] = k_1[S] + k_3[S][1] - k_4[3]$$

最初の段階は反応が最も遅いので  $k_1[S] \ll k_3[S][1]$  が成り立つ。そこで  $k_1[S]$  を無視すると

$$k_3[S][1] = k_4[3];$$

$$\frac{[1]}{[3]} = \frac{k_4}{k_3[S]}$$

となる。

3. ラジカル生成速度は遅いのでラジカルの濃度は低い。また、ラジカルの濃度に比例する連鎖成長速度は、ラジカル濃度の2乗に比例する再結合の速度よりはるかに速い。この近似は長鎖近似として知られている。(多くの連鎖成長段階がラジカル再結合の前に起こる)

4. (b) が正しい。

5. フリーラジカル生成速度はそれらの再結合速度と等しい。 $PhCH_2\cdot$  の濃度は他のラジカルの濃度よりも高いので、2つのベンジルラジカルの再結合速度のみを考慮すればよい。

$$\frac{d[R]}{dt} = 0 = 2k_1[S] - 2k_R[1]^2$$

$$[1] = \sqrt{\frac{k_1[S]}{k_R}}$$

$$r = k_3[1][S] = \frac{k_1^{1/2} k_3 [S]^{3/2}}{k_R^{1/2}}$$

従って、合計の反応次数は1.5である。

有効速度定数は

$$k = \frac{k_1^{1/2} k_3}{k_R^{1/2}}$$

で与えられる。従って、活性化エネルギーは

$$E = \frac{E_1}{2} + E_3 - \frac{E_R}{2} \approx \frac{E_1}{2} + E_3,$$

となる。ここで、フリーラジカル再結合の活性化エネルギーは0に近いから $E_R/2$ は無視できる。

問題 10： 不斉自己触媒作用 —キラル不斉の増幅

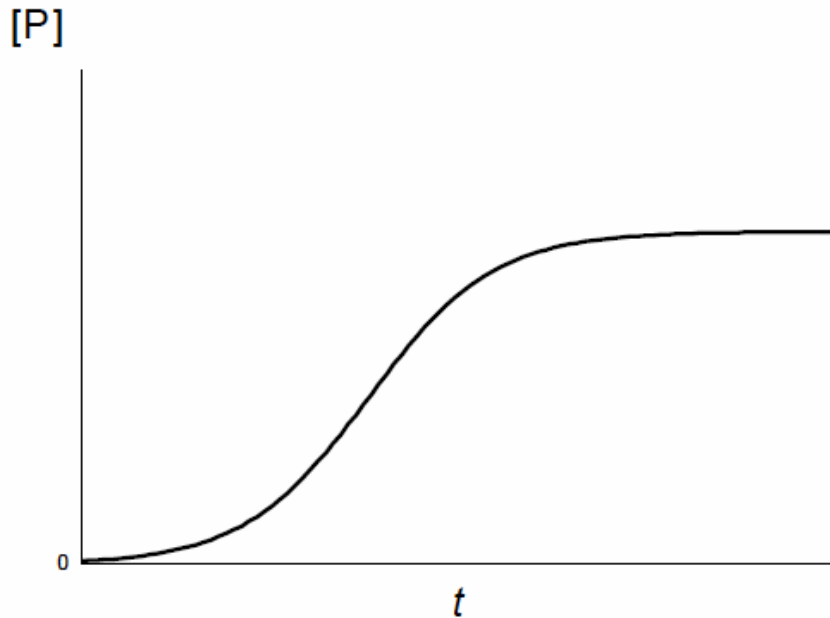
1. a) 閉鎖系の反応速度式は次式となる。

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][P]$$

物質収支  $[A] + [P] = [A]_0 + [P]_0$  が成り立つため、上の式は次のように書き換えられる。

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 + [P]_0 - [P])[P]$$

P の生成速度は反応初期段階には時間と共に増加するが、ある程度生成物が蓄積してくる反応は次第に遅くなり、やがて速度はほとんど 0 になる。



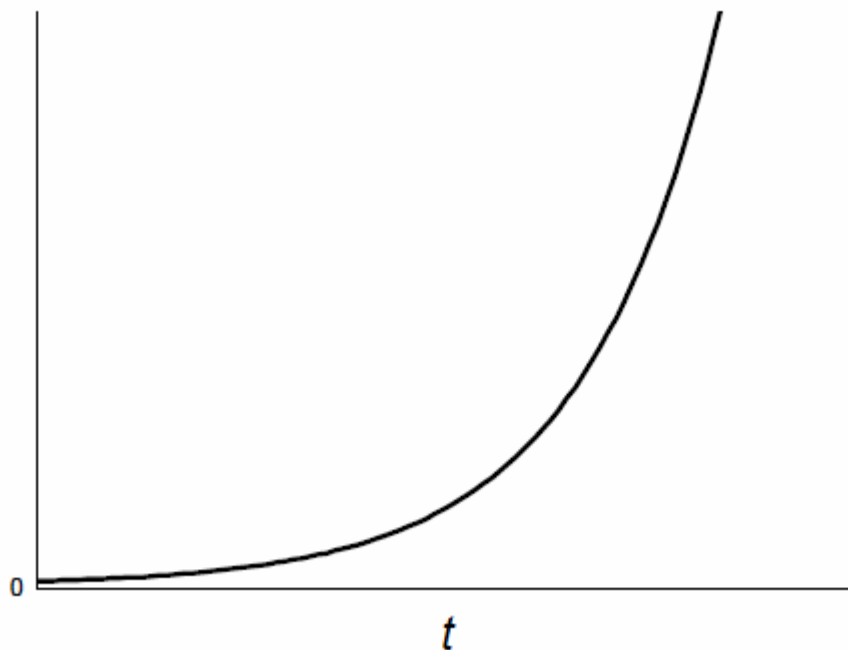
b) 開放系の反応速度式は次式となる。

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]_0[P]$$

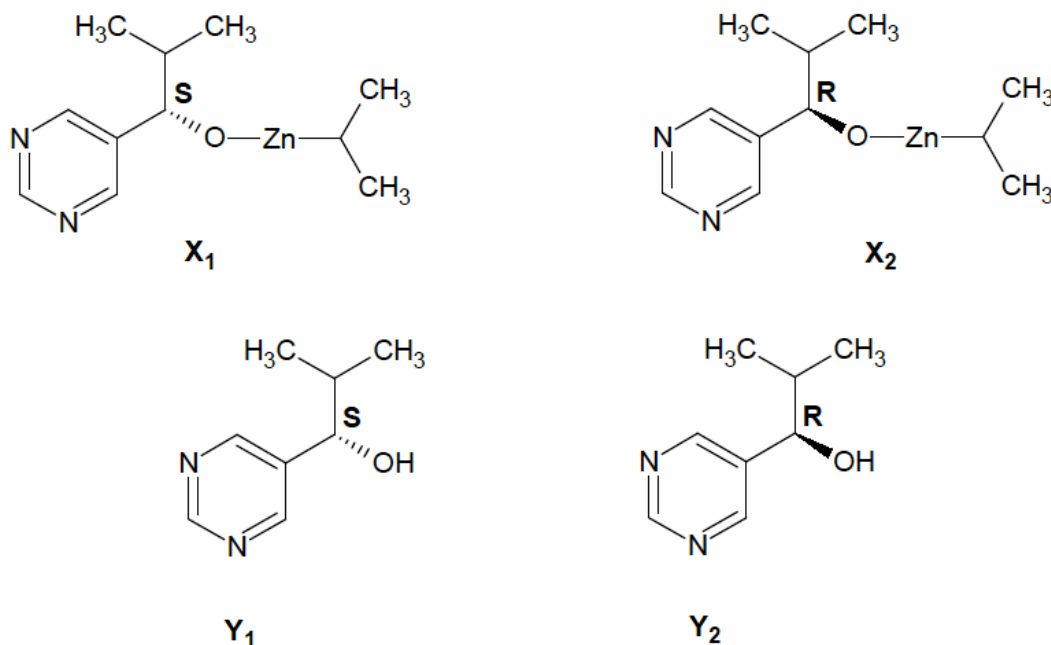
反応速度と P の濃度は時間と共に増加し、時間  $t$  における濃度  $[P]$  は次式となる。

$$[P] = [P]_0 \exp(k[A]_0 t)$$

[P]



2. ジイソプロピル亜鉛は、C=O結合に付加される。その後の加水分解により、鏡像異性体であるアルコール $Y_1$ と $Y_2$ の混合物になる。



3. 試薬を  $(n-1)$  回加えたとき、系に含まれるアルコール混合物は  $n$  mmol になる。このときの、(S)-異性体のモル分率を  $a_n$ 、(R)-異性体のモル分率を  $b_n$  とおく。ここで、再度、試薬を各 1 mmol を加えたとする。このとき、各アルコールの収率は、それぞれのモル分率 (の二乗) に比例する。従



つて、 $\frac{a_n^2}{a_n^2 + b_n^2}$  の (S)-異性体と  $\frac{b_n^2}{a_n^2 + b_n^2}$  の (R)-異性体が生成する。この生成反応により、(S)-異性体のモル分率は次式となる。

$$a_{n+1} = \frac{na_n + \frac{a_n^2}{a_n^2 + b_n^2}}{n+1} = \frac{na_n + \frac{a_n^2}{a_n^2 + (1-a_n)^2}}{n+1}$$

ここで、初期状態を  $a_1 = 0.55$  として、不等式  $a_{n+1} > 0.7; 0.9; 0.99$  が成立するような  $n$  を求める。これは、数値的に簡単に解くことができる。反復プログラムは、どのようなプログラム言語を使って書いてもよい。例えば、MathCad パッケージの procedure を使ってプログラムを書いた場合は、次のようになる。

```

n := 436
r := | a ← 0.55
      | for x ∈ 1..n
      |   a·x +  $\frac{a^2}{a^2 + (1-a)^2}$ 
      |   a ←  $\frac{a^2 + (1-a)^2}{x+1}$ 
      | r = 0.99001

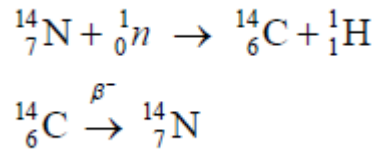
```

繰り返し計算の実行により、 $a_9 > 0.7$ 、 $a_{40} > 0.9$ 、 $a_{437} > 0.99$  という結果が得られる。従って、解答は、以下の通り。

- a)  $n = 8$ ;    b)  $n = 39$ ;    c)  $n = 436$

問題 11. 放射性炭素年代測定

1.



2. 放射能(a)の時間依存性は次の通り。

$$a = a_0 e^{-\lambda t}$$

$$\ln \frac{a_0}{a} = \lambda t$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t'_{1/2}} = 1.245 \times 10^{-4} \text{ years}^{-1}$$

$$t = \frac{\ln \frac{230}{480 \times 1000 / 3600}}{1.245 \times 10^{-4}} = 4380 \text{ years}$$

3. 放射能 230Bq/kgは次のように ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 比(w)に対応する。

$$a = N_A \lambda \frac{m}{M({}^{12}\text{C})} w = N_A \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \frac{m}{M({}^{12}\text{C})} w$$

(ただし,  ${}^{13}\text{C}$ は無視)

$$w = \frac{a t_{1/2} M({}^{12}\text{C})}{N_A m \ln 2} = \frac{230 \times 5730 \times 365 \times 24 \times 3600 \times 12}{6.02 \times 10^{23} \times 1000 \times \ln 2} = 1.20 \times 10^{-12}$$

$6.0 \times 10^{-13} / 1.20 \times 10^{-12} = 1/2$ なので、一半減期が経過している(年代測定では 5568 年が半減期として用いられる)。考古学者は、粉末は大体紀元前 3560 年に製造されたと考えた。

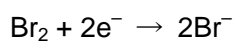
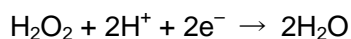
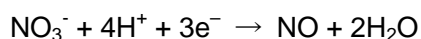
4. 実際のところ、フェノキシアセチル基は、工業的には、原油や石炭の処理による生成物から造られるフェノキシ酢酸から合成される。放射性炭素は含まれていない、16 の炭素原子のうち 8 原子のみが自然由来(生物から生成したという意味)である。このため、自然由来の部分についての ${}^{14}\text{C}$ 含有量はその 2 倍ということになり、 $w = 1.2 \times 10^{-12}$ から、この粉末は現代のものとなる。

## 問題 1 2 鉄の定量

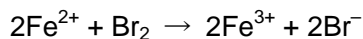
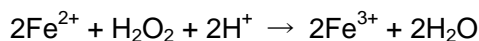
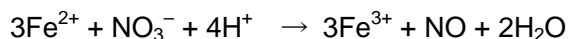
1. 酸化還元電位がFe(III)/Fe(II)対よりも高い場合酸化剤を用いる場合のみ、Fe(II)をFe(III)対へと酸化可能である。よって、表中の酸化剤のうちI<sub>2</sub>を除く酸化剤により酸化可能である。

(訳者注：原文では半電子式を解答として求めていません。しかし、日本語の問題に含めたため、これを解答に入れました。)

半電子式は以下の通り。

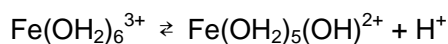


また、正味のイオン式は以下の通り。



## 2. a)

Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>の平衡を考えると



この平衡定数は、

$$K_a = \frac{[\text{Fe(OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe(OH}_2)_6^{3+}]} = 6.3 \times 10^{-3}$$

ここで、水素イオン濃度を  $x$  とすると

$$[\text{H}^+] = [\text{Fe(OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}] = x$$

である。

また、FeCl<sub>3</sub>を0.010M溶解したことから、3価の鉄の総濃度は0.010Mである。

$$\begin{aligned} [\text{Fe(OH}_2)_6^{3+}] + [\text{Fe(OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}] &= (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe(OH)}^{2+}) = 0.010\text{M} \\ \therefore [\text{Fe(OH}_2)_6^{3+}] &= 0.010 - x \end{aligned}$$

以上から

$$\frac{x^2}{0.010 - x} = 6.3 \times 10^{-3}$$

という方程式が得られる。ここから、 $x=5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ が得られる。

$\text{pH} = -\log x$  より、 $\text{pH} = 2.3$

付記：ここでは、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]$ の解離定数が大きく、解離平衡式の分母の $x$ の影響が $c$ に比べて無視できないため、 $[\text{H}^+]$ を求める単純解化した式である $\sqrt{K_a c}$ を用いて求めた $\text{pH} = 2.1$ では不可である。

b)

溶解度積は定義から

$$K_{\text{SP}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6.3 \times 10^{-38}$$

また、 $\text{FeCl}_3$ の $0.010 \text{ M}$ 水溶液であるから、3価の鉄の総濃度は $0.010 \text{ M}$ である。

$$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}] = c = 0.010 \text{ M}$$

a)の解離平衡より

$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]}$$
$$\Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}] \beta$$

ここで $\beta = K_a / K_w$ である。 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ であるから、 $\beta = 6.3 \times 10^{11}$ 。

以上より、 $[\text{OH}^-]$ に対する三次方程式が得られた。この三次方程式は、以下のように反復法を用いた逐次近似により求めることができる。

$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}] = x$ ,  $[\text{OH}^-] = y$ と置く。

$$x(1 + \beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y}$$

$$K_{\text{SP}} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\log K_w + \log y$$

第0近似：

$$y = 0 \text{ とすると, } x = \frac{c}{1 + \beta y} = \frac{0.010}{1 + 6.3 \times 10^{11} \times 0} = 0.010 \text{ Mで,}$$

$$y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{x}} = \sqrt[3]{\frac{6.3 \times 10^{-38}}{0.010}} = 1.85 \times 10^{-12} \text{ M, したがって } \text{pH} = 2.27$$

第一反復：0次近似の計算結果を使って、

$$y = 1.85 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{C}{1 + \beta y} = 0.00462 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{x}} = 2.39 \times 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 2.38$$

第二反復：

$$y = 2.39 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{C}{1 + \beta y} = 0.00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{x}} = 2.51 \times 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 2.40$$

第三反復においても pH~2.4 となり、ここで必要な2桁の精度での解は pH=2.4 である。

c)  $c=1 \times 10^{-6} \text{ M}$ として上記と同様に反復法を用いると第四反復後に pH=4.3 が得られる。

(訳者注：解答中の  $C=1 \times 10^{-6} \text{ M}$  は解答作成者のケアレスミスと思われる。

以下の解が正しい。

100.0 mL 中の Fe が 0.2 mg 未満となる濃度は、

$$0.2 \times 10^{-3} / 55.85 \times 1000 / 100.0 = 3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

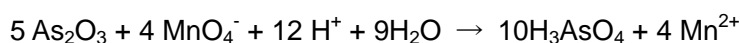
$c=3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ として上記と同様に反復法を用いると

第三反復後に pH=3.5 が得られる。)

3.

KMnO<sub>4</sub>によるAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化還元滴定の反応式は以下の式で表され、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にたいし  $\frac{5}{4}$

倍量のKMnO<sub>4</sub>が滴定反応により消費される。



As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分子量は 197.8 であることから、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度  $c(\text{As}_2\text{O}_3)$  は

$$c(\text{As}_2\text{O}_3) = 0.2483 / 0.1000 / 197.8 = 0.01255 \text{ M}$$

よってKMnO<sub>4</sub>の濃度  $c(\text{KMnO}_4)$  は、

$$c(\text{As}_2\text{O}_3) \times V(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{5}{4} \times c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4)$$

$$\rightarrow c(\text{KMnO}_4) = \frac{4}{5} \times c(\text{As}_2\text{O}_3) \times V(\text{As}_2\text{O}_3) / V(\text{KMnO}_4)$$

$$= (4/5) \times 0.01255 \times 10.00 / 12.79$$

$$= 7.850 \times 10^{-3} \text{ M}$$

KMnO<sub>4</sub>によるFe(II)の酸化還元滴定の反応式は以下の式で表され、Fe(II)にたいして $\frac{1}{5}$

倍量のKMnO<sub>4</sub>が滴定反応により消費される。Feの原子量A.W.(Fe)=55.85 とあわせて、重量濃度を求めると

$$\begin{aligned}c(\text{Fe(II)}) &= 5 \times c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) / V(\text{Fe(II)}) / \text{A.W.}(\text{Fe}) \\ &= 5 \times 7.850 \times 10^{-3} \times 11.80 / 15.00 \times 55.85 \\ &= 1.724 \text{ g/L} \\ 1.724 / 2.505 \times 100 &= 68.84 \%\end{aligned}$$

4.

ネルンストの式より (25°Cで)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = E^\circ + \frac{0.059}{1} \times \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

白金電極で測定した電位を標準電位に対する電位として表すと

$$E = +0.132 + 0.241 = +0.373 \text{ V}$$

Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> + e<sup>-</sup> → Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> の標準酸化還元電位 E° = +0.364 V

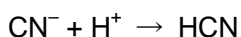
$$\log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{n}{0.059} (E - E^\circ) = \frac{(0.373 - 0.364)}{0.059} = \frac{0.009}{0.059} = 0.15$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 10^{0.1525} = 1.421$$

$$\frac{1}{1+1.421} \times 100 = 41.31 \%$$

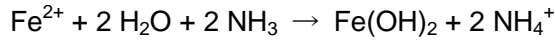
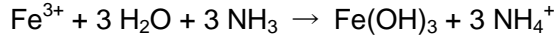
b)

アンモニアを加えることにより、酸性溶液中で起こる HCN の生成を防ぐことができる。



酒石酸を加えることにより、Fe(III)およびFe(II)は酒石酸と安定な錯体を形成し、以下の反応を防ぐことができる。

(i)  $\text{NH}_3$ を加えることによる、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ および $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈殿生成



(ii) 不溶性の  $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ 混合シアン化物 (ベルリンブルー、プルシアンブルー、ターンブルブルー) の生成



問題 1 2 への翻訳 (チェック) 者コメント

2-b の解法はかなり巧妙である。もう少しブルートに解くと次のようになる。  
溶液中に存在する化学種は $\text{Fe}^{3+}$  ( $=\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) $^{3+}$ ) と $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ( $=\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH})_2$ ) $^{2+}$ ) である。すなわち、

$$\begin{aligned} c(\text{Fe}^{3+}) &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \\ &= [\text{Fe}^{3+}] + K_a[\text{Fe}^{3+}] / [\text{H}^+] \\ &= [\text{Fe}^{3+}] (1 + K_a / [\text{H}^+]) \end{aligned}$$

次に全 $\text{Fe}^{3+}$ 化学種に対する $\text{Fe}^{3+}$ を求めると、

$$\alpha = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c(\text{Fe}^{3+})} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}](1 + K_a / [\text{H}^+])} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

となる。 $\alpha$ はpHの関数になるが、あるpHのときの $[\text{Fe}^{3+}]$ の濃度は

$$[\text{Fe}^{3+}] = \alpha \cdot c(\text{Fe}^{3+}) \tag{a-1}$$

で計算できる。一方溶解度積からは、

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{SP}}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{\text{W}}^3} K_{\text{SP}} \tag{a-2}$$

となる。**a-1** と**a-2** で求まる二つの $[\text{Fe}^{3+}]$ は等しいはずなので、

$$[\text{Fe}^{3+}] = \alpha \cdot c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{\text{W}}^3} K_{\text{SP}}$$

整理すると

$$K_{\text{SP}}[\text{H}^+]^3 + K_a K_{\text{SP}}[\text{H}^+]^2 - c(\text{Fe}^{3+})K_{\text{W}}^3 = 0$$

3 次方程式となる。ニュートン法によって、計算を繰り返して数値解を求めることができる。すなわち、 $f(x) = 0$  の一つの根を $x$ とするとき、第 1 次近似を $x_1$ とすると、第 2 近似解は次の式で与えられる。

$$x_2 = f(x_1) - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

この計算を繰り返すと必要な桁までの解が求められる。今の場合、

$$f(x) = K_{SP}x^3 + K_a K_{SP}x^2 - c(\text{Fe}^{3+})K_W^3,$$

$$f'(x) = 3K_{SP}x^2 + 2K_a K_{SP}x$$

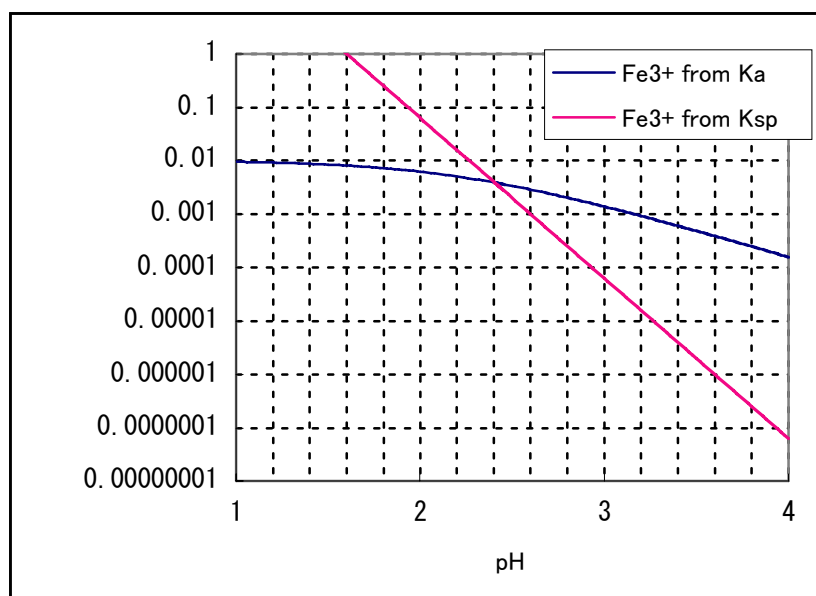
を用いる。初期値として  $\text{Fe}^{3+}$  の加水分解を考えない  $\sqrt[3]{0.010 / (1.0 \times 10^{-14})^3 / 6.3 \times 10^{-38}} = 5.4 \times 10^{-3}$  からスタートすると、表のようになる。

$K_a$ 6.30E-03		$K_{sp}$ 6.30E-38		
$f(x)$	$f'(x)$	$f(x)/f'(x)$	$x$	pH
			0.0054	2.27
1.15E-44	9.80E-42	1.17E-03	4.23E-03	2.37
1.85E-45	6.73E-42	2.75E-04	3.95E-03	2.40 上限 pH

表中の  $xxEyy$  は  $xx \times 10^{yy}$  を表す

[参考]

a-1 と a-2 式を使って、pH によるそれぞれの式からの  $[\text{Fe}^{3+}]$  の変化を求めると下図のようになる。縦軸が対数になっていることに注意。二つの曲線の交点がこの問題の解になっている。この問題は本来グラフ的な解法が適している。





問題 13. イオウの定量

1. a)  $\text{ZnCO}_{3(s)} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}_{(s)} + \text{CO}_3^{2-}$   
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$   
 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
- b)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- c) ろ液 20.00mL中に存在していた $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の物質質量 $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ は、  
 $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \times 5.20 \times 0.01000 = 0.104 \text{ mmol}$   
 だから、もとの検液中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の濃度 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ は、  
 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.104 / 20.00 \times 50.00 / 20.00 = 0.0130 \text{ mol/L}$   
 $= 0.01300 \times 112.13 \text{ g/L} = 1.46 \text{ g/L (1460ppm)}$
- 2 a)  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$   
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
- b)  $\text{SO}_3^{2-}$
- c) 使用したヨウ素溶液中のヨウ素の物質質量は、  
 $n(\text{I}_2) = 20.00 \times 0.01000 = 0.2000 \text{ mmol}$   
 余ったヨウ素の物質質量は、  
 $n(\text{I}_2)_{\text{過剰}} = 1/2 \times 6.43 \times 0.01000 = 0.0322 \text{ mmol}$   
 ろ液 15.00 mL中の $\text{SO}_3^{2-}$ の物質質量と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の物質質量をそれぞれ $n(\text{SO}_3^{2-})$   
 と $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ すると、  
 $n(\text{SO}_3^{2-}) + 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.2000 - 0.03215 = 0.1679 \text{ mmol}$   
 1の結果とあわせてろ液 15.00 mL中の $\text{SO}_3^{2-}$ の物質質量は、  
 $n(\text{SO}_3^{2-}) = 0.1679 - 1/2 \times 0.1040 / 20.00 \times 15.00 = 0.1289 \text{ mmol}$   
 したがって、もともとの検液中の $\text{SO}_3^{2-}$ の濃度は、  
 $c(\text{SO}_3^{2-}) = 0.1289 / 15.00 \times 50.00 / 20.00 = 0.02148 \text{ mol/L}$   
 $= 0.02148 \times 80.07 \text{ g/L} = 1.720 \text{ g/L (1720ppm)}$
3. a)  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$   
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$   
 $\text{S}^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{I}^-$

b)  $S^{2-}$

c) 使用したヨウ素溶液中のヨウ素の物質量は、

$$n(I_2)_{\text{使用}} = 10.00 \times 0.05000 = 0.5000 \text{ mmol}$$

余ったヨウ素の物質量は、

$$n(I_2)_{\text{過剰}} = 1/2 \times 4.12 \times 0.05000 = 0.103 \text{ mmol}$$

試料溶液 10.00 mL中の物質量を $n(S^{2-})$ 、 $n(SO_3^{2-})$ 、 $n(S_2O_3^{2-})$ すると、

$$n(S^{2-}) + n(SO_3^{2-}) + 1/2 n(S_2O_3^{2-}) = 0.5000 - 0.103 = 0.3970 \text{ mmol}$$

これまでの結果を使って、試水 10.00 mL 中では、

$$n(S^{2-}) = 0.3970 - 10.00 \times 0.02148 - 10.00 \times 1/2 \times 0.01300 = 0.1172$$

mmol

したがって、検液中の $S^{2-}$ の濃度は、

$$c(S^{2-}) = 0.1172 / 10.00 = 0.01172 \text{ mol/L} = 0.01172 \times 32.07 \text{ g/L} = 0.376 \text{ g/L} \\ (376\text{ppm})$$

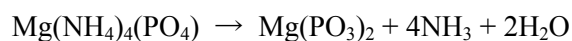
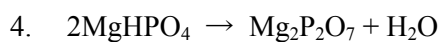
問題 14 マグネシウムの定量



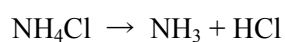
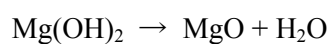
3.  $M_r(\text{MgO}) = 24.31 + 16.00 = 40.31$

$M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 2 \times 24.31 + 2 \times 30.97 + 7 \times 16.00 = 222.56$

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{2 \times 40.31}{222.56} \times \frac{0.1532}{1.8005} \times 100\% = 3.08\%$$



( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow$  変化しない)



5.

不純物	誤差
$\text{MgHPO}_4$	0
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$	+
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	-
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	+
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0

強熱後の試料中のマグネシウムの割合（質量での）が $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中の割合と比べて低ければ正の誤差，高ければ負の誤差となり，同じときまたは強熱の間に不純物が完全に揮発するときには誤差は0となる。

6.  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log K_w + \log[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0.10 \text{ g}}{0.200 \text{ L} \times 24.31 \text{ g/mol}} \approx 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6.0 \times 10^{-10}}{2.1 \times 10^{-2}}} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.8 = 10.2$$

7.  $\text{pH} = 6.48$  のとき,  $[\text{H}^+] = 3.31 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{PO}_4) \times \frac{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}K_{\text{a}3}}{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}K_{\text{a}3} + K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}[\text{H}^+] + K_{\text{a}1}[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}$$

$$= 0.010 \times \frac{7.1 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8} \times 5.0 \times 10^{-13}}{7.1 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8} \times (5.0 \times 10^{-13} + 3.31 \times 10^{-7}) + 7.1 \times 10^{-3} \times (3.31 \times 10^{-7})^2 + (3.31 \times 10^{-7})^3}$$

$$= 2.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$[\text{NH}_4^+] \approx c(\text{NH}_4^+) = 0.010 \text{ mol/L}$  ( $\text{pH} \ll \text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_3) = \text{p}K_w - \text{p}K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 9.25$ ),  $[\text{Mg}^{2+}] = 0.010 \text{ mol/L}$ なので,

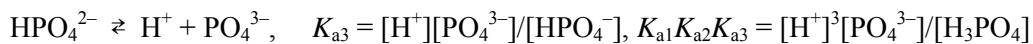
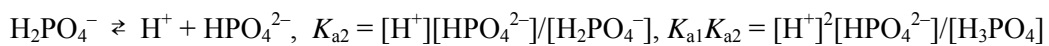
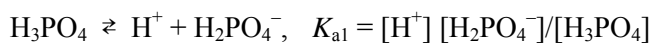
$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = 2.4 \times 10^{-13}$$

訳者注

全リン酸化学種に対する $\text{PO}_4^{3-}$ の割合 $\alpha$ はつぎのようになる。

$$\alpha = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c(\text{PO}_4)} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

ここで,



を使って, 書きなおすと,

$$\alpha = \frac{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}K_{\text{a}3}[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}^+]^3}{\frac{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}K_{\text{a}3}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{\text{a}1}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]} + [\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

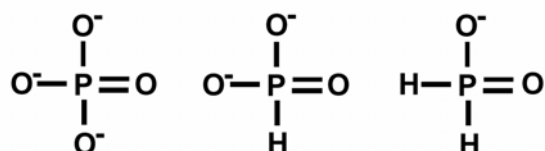
$$= \frac{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}K_{\text{a}3}}{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}K_{\text{a}3} + K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}[\text{H}^+] + K_{\text{a}1}[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}$$

したがって,

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \alpha \cdot c(\text{PO}_4) = c(\text{PO}_4) \times \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}$$

問題 15. 無機リン酸塩:溶液から結晶まで

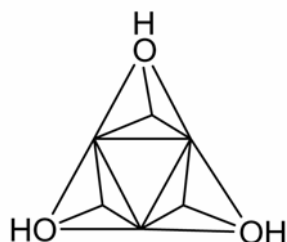
1. a)



b) 1)  $\text{H}_3\text{PO}_2$ から  $\text{H}_3\text{PO}_4$ になるにつれてこれらの酸の強度は低下する、すなわち  $\text{p}K_{a1}$ 値はこの順序で増加する。これは次のように説明される。それぞれの  $\text{PO}_n$ 四面体における  $\text{P}=\text{O}$ 二重結合の酸素末端側は、誘起効果により  $\text{P}-\text{OH}$ 基のプロトンの電子密度を移動させるが、これがリン酸の場合は3つの  $\text{P}-\text{OH}$ 基に働くのに対して、ホスフィン酸（次亜リン酸）の場合はひとつの  $\text{P}-\text{OH}$ 基にのみ働くため。

2) 原子価殻電子対反発(VSEPR)理論に従うと、 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 結合角は同じ順序 ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2$ ) で減少する。これは、 $\text{P}-\text{O}$ 結合と  $\text{P}-\text{H}$ 結合の極性が異なることによる（これら3つの原子のポーリングの電気陰性度、 $\chi_{\text{P}}(\text{H}) = 2.20$ ,  $\chi_{\text{P}}(\text{P}) = 2.19$ ,  $\chi_{\text{P}}(\text{O}) = 3.44$ から明らかである）。このことから、酸素原子は部分的な負電荷  $\delta^-$ を持ち、一方、水素原子においてはほとんど  $\delta = 0$ であるといえる。したがって、 $\text{P}-\text{O}$ 結合は隣接する  $\text{P}-\text{H}$ 結合よりも隣接する  $\text{P}-\text{O}$ 結合からより大きな反発を受けており、はじめに  $\text{P}-\text{H}$ 結合は無視して考えることができる。次に、それぞれの酸について強く反発する結合、すなわち  $\text{H}_3\text{PO}_2$ における1つの  $\text{P}=\text{O}$ と1つの  $\text{P}-\text{OH}$ 結合、 $\text{H}_3\text{PO}_3$ における1つの  $\text{P}=\text{O}$ と2つの  $\text{P}-\text{OH}$ 結合、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ における1つの  $\text{P}=\text{O}$ と3つの  $\text{P}-\text{OH}$ 結合を考慮すればよい。

2. 3つの四面体が3つの頂点を共有して連結した構造。  $\text{CN}(\text{O})_{\text{OH}} = 2$ となるように、プロトンは各四面体につき1つの酸素に結合する。



2つのリン原子からなる種の場合、2つの四面体が稜共有する必要があり、隣接する四面体が1つの酸素を共有するという最初の仮定に反する。したがって、リン原子の最小数は3となる。これは、環状トリメタリン酸に相当する。

3. a)

$m$	$Q_m(\text{P})$
1	$(-2/1) \cdot 3 + (-2/2) \cdot 1 + 5 = -2$
2	$(-2/1) \cdot 2 + (-2/2) \cdot 2 + 5 = -1$
3	$(-2/1) \cdot 1 + (-2/2) \cdot 3 + 5 = 0$
4	$(-2/1) \cdot 0 + (-2/2) \cdot 4 + 5 = +1$

b) 1), 2)

$m$	$Q_m(\text{Si})$	$Q_m(\text{S})$
1	$(-2/1) \cdot 3 + (-2/2) \cdot 1 + 4 = -3$	$(-2/1) \cdot 3 + (-2/2) \cdot 1 + 6 = -1$
2	$(-2/1) \cdot 2 + (-2/2) \cdot 2 + 4 = -2$	$(-2/1) \cdot 2 + (-2/2) \cdot 2 + 6 = 0$
3	$(-2/1) \cdot 1 + (-2/2) \cdot 3 + 4 = -1$	$(-2/1) \cdot 1 + (-2/2) \cdot 3 + 6 = +1$
4	$(-2/1) \cdot 0 + (-2/2) \cdot 4 + 4 = 0$	$(-2/1) \cdot 0 + (-2/2) \cdot 4 + 6 = +2$

4. a)  $m = 3$ ,

b) 仮定に従うと、 $m(\text{Si}) = 4$ ,  $m(\text{S}) = 2$

5. a) MとPの結合が欠けているため、次の等式が成立する:

$$\text{CN}_0 \cdot b = (a+1) \cdot 4, \text{したがって } \text{CN}_0 = (a+1) \cdot 4/b$$

周囲の酸素一つあたりのMとPの比  $n(\text{M}) : n(\text{P})$  は  $a : 1$  であることから、酸素の配位圏のなかにあるMとPの原子数は以下の式で表される。

$$n(\text{M}) = a(a+1) \cdot \text{CN}_0 = a(a+1) \cdot (a+1) \cdot 4/b = 4a/b, \quad n(\text{P}) = 4/b,$$

$$Q(\text{O}) = (5/4) \cdot (4/b) + (Z/4) \cdot (4a/b) + (-2) = (-2 \cdot b + 5 + Z \cdot a)/b$$

ここで、 $Z$ はMの酸化数である。

$M_aPO_b$ の電荷のバランスを考えると、 $-2 \cdot b + 5 + Z \cdot a = 0$ となる必要があることから、 $Q(O) = 0$ となる。

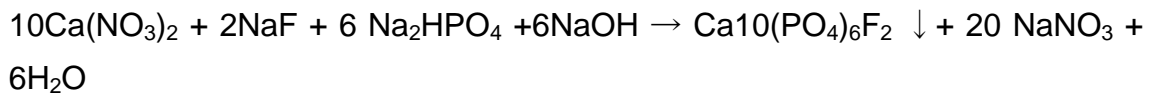
b) 上記の結果から、 $n(P) = 4/b$ である。 $b$ は整数なので、酸素配位球の中のリン原子の数 $n(P)$ は1, 2, または4をとりうる。ここで、「 $MaPO$ 」と「 $MaPO_2$ 」の化学量論（それぞれ $b = 1$ と2）は酸化状態が+5のリン原子では不可能である。それゆえ、 $b = 4$ である。

電荷のバランスを考えると、 $-8 + 5 + Z \cdot a = 0$ である。この式を整数の範囲で解くと、 $Z = +3 (a = 1)$ あるいは $Z = +1 (a = 3)$ となる。実際、 $MPO_4$ や $M_3PO_4$ の実験式は $AlPO_4$ と $Li_3PO_4$ など既知の化合物と対応している。このとき酸素原子は等価であることに注目したい。

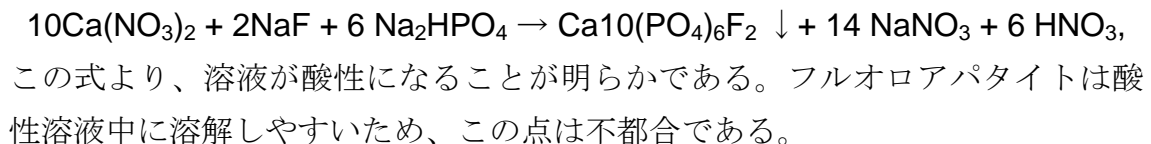
6. a)  $Ca^{2+}$ イオンは、 $NaF$ あるいは $Na_2HPO_4$ 水溶液と混ざると沈殿を生成するので、カルシウム陽イオンの溶液とリン酸/フッ化物陰イオンの溶液は膜で隔てることが望ましい。

	$Ca(NO_3)_2$	$NaF$	$Na_2HPO_4$			$Ca(NO_3)_2$	$NaF$	$Na_2HPO_4$
溶液 1	v			or	溶液 1		v	v
溶液 2		v	v		溶液 2	v		

b) 実験前に溶液のpHをアルカリ側に調節する場合、次式で表される。



あるいは、pH調整をしない場合は、次式で表される。



c)  $Ca(NO_3)_2$ と $Na_2HPO_4$ の解離によってそれぞれ3つのイオンが生成し、 $NaF$ の場合は2つのイオンを生成する。したがって、膜の右側と左側における全イオン濃度は次式で表される。

$$c = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 + 2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 3 = (15 + 2 + 9) \cdot 10^{-3} = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 26 \text{ mol/m}^3.$$



$$p = cRT = 26 \text{ mol/m}^3 \cdot 8.31 \cdot 298 = 6.44 \cdot 10^4 \text{ Pa.}$$