

40th International
Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

解説

2008

Budapest, Hungary

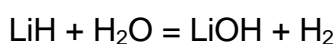
問題 1 シャーロック・ホームズの実験と推理

$$80.0\text{ }^{\circ}\text{F} = 26.67\text{ }^{\circ}\text{C} = 299.82\text{ K}$$

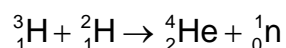
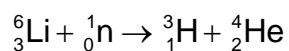
$$3.068\text{ cubic feet} = 3.068 \cdot (30.48)^3\text{ cm}^3 = 86.876\text{ dm}^3$$

$$n = \frac{101325\text{ Pa} \cdot 0.086876\text{ m}^3}{R \cdot 299.82\text{ K}} = 3.531\text{ mol}$$

この物質量が、未知物質 **28.35g** から得られる気体の量となる。したがって、その物質 **8.028g** が水と反応した時に気体 **1** モルが生成する。その気体の引火性と炎の色から、その物質はリチウムハイドライド (水素化リチウム) と知ることができる。



HFを使った中和により、**8g**の水素化リチウムから**26g**のフッ化リチウムができるものと期待できる (元の重量の**3.25**倍!)。しかしホームズは**3.125**倍の重量増加しか観測できなかった。つまり、**1**モルの水素化リチウムから**25g**のフッ化リチウムが生成した。もしすべての元素が同位体天然存在比で存在した場合、この現象を説明するには難しい。しかし、それが天然存在比約**7%**の安定同位体⁶Liを含んでいたら (フッ素化合物中では最も安定な¹⁹Fのみ)、フッ化リチウム**1**モルの重量は**25g**となる。その未知物質のモル質量が**8g/mol**なので、重水素と⁶Liとで構成された化合物に違いない。重水素化リチウムはよく (おそらく今も) 水素爆弾の主要燃料であった。核分裂の連鎖反応により生じた中性子を捕捉したら、以下のプロセス (反応) が起こる。



問題 2 金属塩の反応

a) Aの組成:

$$n(\text{N}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = (11.97 / A_r(\text{N})) : (3.45 / A_r(\text{H})) : (41.03 / A_r(\text{O})) = 1 : 4 : 3$$

これらのモル比から、Aにはアンモニウムイオンが含まれていることが明らかだ。A100g中の金属Hの量は43.55gである。A 1モルに1モルの水素原子と窒素原子が含まれたとしよう。Hのモル質量は50.94 g/molとなる。これはバナジウムである。ここから、AからKまでは以下のようになる。

A: NH_4VO_3 , B: V_2O_5 , C: VO_2^+ , D: VO_3^- , E: V^{2+} , F: VO^{2+} , G: V^{3+} , H: V, I: VCl_4
J: VCl_3 , K: VCl_2

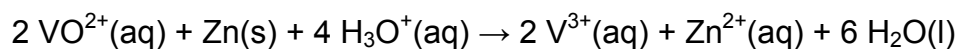
反応は以下の通りである。

1. $2 \text{NH}_4\text{VO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
2. $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{VO}_2^+(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
3. $2 \text{VO}_2^+(\text{aq}) + 3 \text{Zn}(\text{s}) + 8 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{V}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
4. $\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{VO}_3^-(\text{aq})$
5. $\text{VO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{VO}_2^+(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
6. $2 \text{VO}_3^-(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
7. $\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{V}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
8. $\text{V}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{VCl}_4(\text{l})$
9. $2 \text{VCl}_4(\text{l}) \rightarrow 2 \text{VCl}_3(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
10. $2 \text{VCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{VCl}_2(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$
11. $\text{VCl}_4(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+$
12. $2 \text{VCl}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{V}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{Cl}^-(\text{aq})$
13. $\text{VCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$
14. $2 \text{VCl}_3(\text{s}) \rightarrow \text{VCl}_2(\text{s}) + \text{VCl}_4(\text{l})$

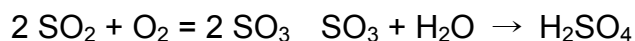
b) 3, 6, 7, 8, 9, 10, 14

c) Vは $4s^23d^3$ の電子配置を取っているので、2～4個の電子を失うと不対d電子をもつ。+5の酸化状態の化合物のうち、不対d電子をもたないのは**A**、**B**、**C**、**D**である。

d) **E**は V^{2+} 、**F**は VO^{2+} 、**G**は V^{3+} である。 VO^{2+} イオンを酸性溶媒中、亜鉛で還元すると V^{3+} で還元が止まる。反応式は以下である。



e) 化合物**B**は V_2O_5 である。亜硫酸 SO_3 の製造に必要不可欠であり、亜硫酸は水と反応し硫酸 H_2SO_4 を生成する。反応式は以下である。



その時の V_2O_5 の役割は触媒であり、工業的に亜硫酸 SO_3 を製造する方法は接触法とよばれる。

f) VCl_4 分子中に ^{35}Cl が含まれない可能性は 96.06 % である。つまり、 ^{35}Cl が含まれる可能性（モル分率）は 3.94 % である。

g) 上記と同様な考え方で、 VCl_3 中の ^{35}Cl 分率は 2.97 % となる。

問題 3 クロムの電位図

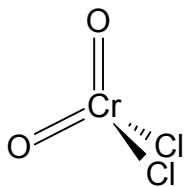
- a) 立方晶系には、単純立方格子、面心立方格子 (fcc) , 体心立方格子 (bcc) がある。これらの単位胞にはそれぞれ 1, 4, 2 個の原子が含まれる。格子定数の金属の半径との関係式を、それぞれの格子中で原子がお互いに接触しているという事象に基づき、決定することができる。すなわち、単純立方晶では格子定数 a は $2R$, fcc では $a = 2R\sqrt{2}$, bcc では $4R/\sqrt{3}$ である。

単純立方晶の場合、単位胞には 1 原子である。密度を使って、単位胞の容積を $1.209 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$ と導くことができる。したがって、格子定数は $(1.209 \cdot 10^7 \text{ pm}^3)^{1/3} = 229.5 \text{ pm}$ となる。しかし、この値は単純立方格子から予想される 252 pm ($a = 2R$) とは異なる。

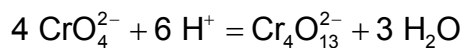
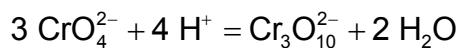
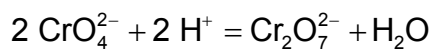
fcc の場合、単位胞には 4 原子ある。同様に、容積値 $4.838 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$ および格子定数 364.4 pm を得る。 $2R\sqrt{2} = 356 \text{ pm}$ とは異なる。

bcc の場合、単位胞は 2 原子。同様に、 $2.419 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$, 289.2 pm を得、 $4R/\sqrt{3} = 291 \text{ pm}$ と近い。よってクロム格子は体心立方晶である。

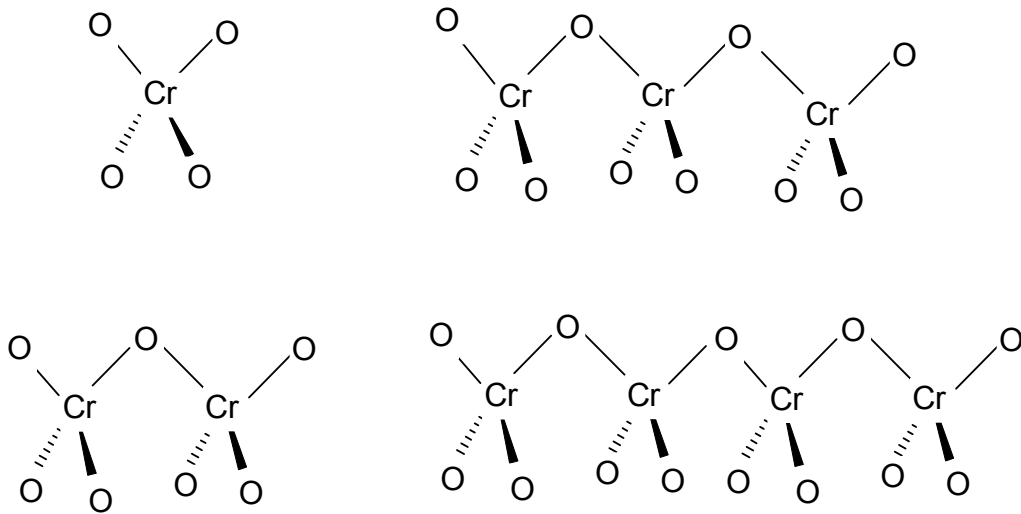
- b) 塩化クロミル。構造は以下。



- c) 反応式は以下。



ポリクロメートイオンの構造は以下。



CrO₃がポリクロメートイオン由来のポリマー鎖となる。

- d) 用いる式は以下の通り。

$$E^{\circ} = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}$$

この式から、Cr(V)-Cr(IV)過程の酸化還元電位 E° は1.35 V, Cr₂O₇²⁻-Cr³⁺では1.33 V, Cr²⁺-Crでは-0.90 Vである。

- e) 不均化の基準は $E^{\text{ox}} < E^{\text{red}}$ となる。ここで E^{ox} は酸化過程の酸化還元電位, E^{red} は還元過程の電位である。Latimer 図において左側より右側に数字が多い場合、A種は不均化されやすい。さらに、Cr(V)とCr(IV)は不安定で不均化されない。以下の反応 $3 \text{Cr}^{2+} = 2 \text{Cr}^{3+} + \text{Cr}$ について、平衡定数を標準酸化還元電位 ($\Delta_r G^{\circ} = -2 \cdot F \cdot (-0.90 \text{ V} - (-0.42 \text{ V})) = 93 \text{ kJ/mol}$) から、以下の式を用いて算出することができる。

$$K = \exp(-\Delta_r G^{\circ}/RT) = 5.91 \cdot 10^{-17}$$

- f) Cr(OH)₃の溶解定数を算出するために、pH=14におけるLatimer図を考える。pH = 0 あるいはpH = 14におけるCr(III) → Cr(0)の標準電位と比べると、以下のように表すことができる。

$$-1.33 = -0.74 + \frac{0.059}{3} \lg \left(\frac{L}{[\text{OH}^-]^3} \right)$$

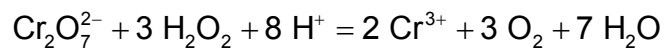
これよりpL = 30 となる。

同様にCr(OH)₄⁻の安定度定数については、以下の式の通りとなる。

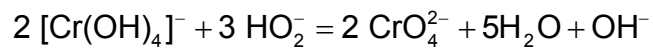
$$-1.33 = -0.74 + \frac{0.059}{3} \lg \left(\frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{K[\text{OH}^-]^4} \right)$$

$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ と $[\text{OH}^-]$ に 1.0 を代入することで $\text{p}K = -30$ が得られる。

- g)** 酸性条件下での標準起電力は最も高く $1.33 \text{ V} - 0.695 \text{ V} = 0.635 \text{ V}$ となる。したがって酸性溶液中では過酸化水素は酸素に酸化され、 $\text{Cr}(\text{VI})$ は $\text{Cr}(\text{III})$ に還元される。反応式は以下の通り。



塩基性溶液では、 OH^- の生成と $\text{Cr}(\text{III})$ の $\text{Cr}(\text{VI})$ への酸化が、 $0.87 \text{ V} - (-0.72 \text{ V}) = 1.59 \text{ V}$ という標準起電力で引き起こされる。反応式は以下の通り。



問題 4 シリカとその結晶欠陥について

a) 4と2。

b) 1 cm^3 中にシリカの単位胞は $\rho \cdot N_A / M(\text{SiO}_2) = 2.208 \cdot 10^{22}$ だけある。1単位胞に対して、 $4.53 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ の容積が与えられる。

すべてのSi原子は4つのSi-O結合をもつ。よって、 SiO_2 単位胞には4つのSi-O結合がある。

c) サンプル中のSi原子の数を n とする。 $1.9n$ 個の酸素原子が $3.8n$ 個のSi-O結合を形成している。ケイ素側から考えると、ケイ素および酸素原子による $4n$ 価（正）と $3.8n$ 価（負）の電子がバランスされ、 $(2 + 1.9)n$ 個の結合を作る（すなわちSi-OとSi-Si両方を含む）。つまり、ずれた分の $3.9n - 3.8n$ 個の結合がSi-Si結合である。したがってその比は以下ようになる。

$$\frac{3.9n - 3.8n}{3.9n} = \frac{0.1}{3.9} = 0.0256$$

結合のうち2.56%がSi-Si結合ということになる。

d) 必要な式は以下のように表わされる。

$$\frac{n_{\text{Si-Si}}}{n_{\text{Si-O}}} = \frac{2n - nx}{2nx} = \frac{1}{x} - 0.5$$

この質問には、 $\frac{n_{\text{Si-Si}}}{n_{\text{Si-O}}}$ の比率が $1/6$ となることが含まれている。よってこの場合 x は1.5となる。

問題5 パイライトの構造

- a) 硫黄原子は1つの硫黄原子と3つの Fe^{2+} イオンに配位し、ゆがんだ四面体状になっている。
- b) a_0 の格子定数をもつ単位格子には4つのFeと8つのS原子が含まれている。これから密度の関係式は以下のようなになる。

$$\rho = \frac{4 \cdot M(\text{Fe}) + 8 \cdot M(\text{S})}{N_A a_0^3} = 5.011 \text{ g/cm}^3$$

この式から、 $a_0 = 541.8 \text{ pm}$ が導かれる。

- c) 鉄含有量と結晶密度に関して、以下のように計算ができる：

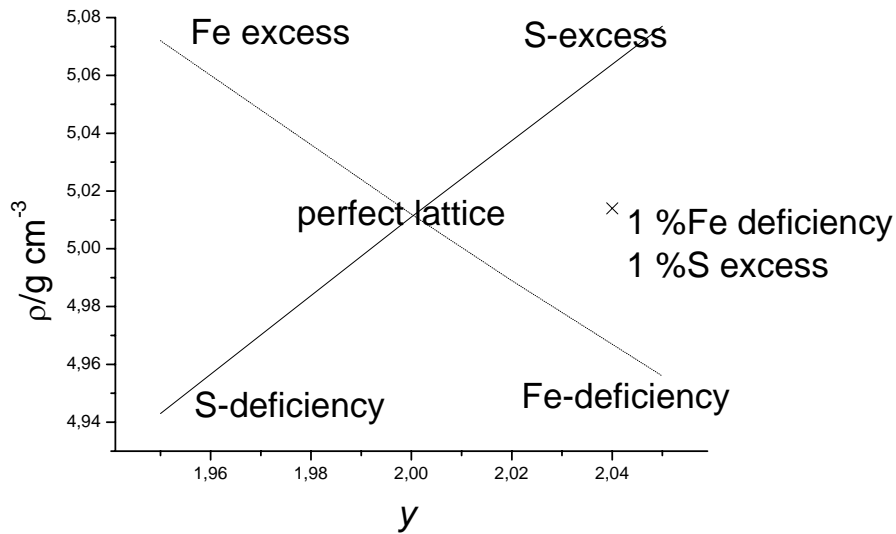
1モルの結晶には8モルの硫黄と $8/y$ モルの鉄が含まれる。したがって、結晶密度と組成（鉄含有量の変化）の関係は、以下の式で表すことができる。

$$\rho = \frac{8 \cdot M(\text{S}) + 8 \cdot M(\text{Fe})/y}{N_A a_0^3} = \left(2.679 + \frac{4.667}{y} \right) \text{ g/cm}^3$$

硫黄含有量の変化についても同様に、1モルの結晶中には4モルの鉄と $4y$ モルのSが含まれ、結晶密度の y 依存性は以下の式で与えられる。

$$\rho = \frac{4 \cdot M(\text{Fe}) + 4y \cdot M(\text{S})}{N_A a_0^3} = (2.332 + 1.339y) \text{ g/cm}^3$$

d)



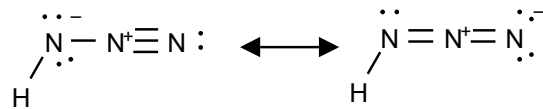
e) 天然パイライトの単位胞には 3.96 モル (=4 x 0.99) の鉄原子と 8.08 モル (=8 x 1.01) の硫黄原子が含まれる。したがって、 $y = 8.08 / 3.96 = 2.04$ となる。天然パイライト結晶の組成は、単位胞格子のパラメータが組成に依存しない領域内のものとなる。したがって、結晶密度は、 5.014 g/cm^3 となる。この(2.04, 5.014)点をプロットすると図中 (X) のようになる。

$$\rho = \frac{3.96 \cdot M(\text{Fe}) + 8.08 \cdot M(\text{S})}{N_A a_0^3} = 5.014 \text{ g/cm}^3$$

問題 6 窒素の化合物

a) N_3^- , N_2

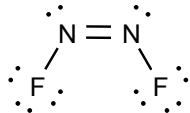
b) **A**のナトリウム塩 1 モルには 1 モルのナトリウムが含まれるので、モル質量は $M(\text{Na})/0.3536 = 65.02 \text{ g/mol}$ となる。アニオンのモル質量は 42.03 g/mol であり、これは N_3^- であることを意味する。**A**はアジ化水素である。そのルイス構造は以下の通り。



c) ハロゲン化物の組成式が N_aX_b であるならば (X は未知ハロゲン) , 以下の式が成り立つ。

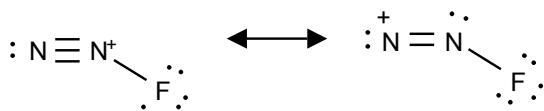
$$\frac{aM(\text{N})}{aM(\text{N}) + bM(\text{X})} = 0.4244$$

ここから、 $bM(\text{X}) = 19a$ となる。したがって、 X はフッ素であり、 $b = a$ となる。 NF は存在しないため、また窒素原子が作れる共有結合は最大で4のため、そのハロゲン化物は N_2F_2 である。分子の形は以下のようなものである。



d) SbF_5 が強いルイス酸であるので、**B**のアニオンの分子式は SbF_6^- となる。ひとつのアニオンを含むので、**B**は Sb 原子 1 つのみを含む。よって、モル質量は $M(\text{Sb})/0.4306 = 282.75 \text{ g/mol}$ となる。窒素含有量は $282.75 \text{ g} \cdot 0.0991 = 28 \text{ g}$ であり、残り (133g) はフッ素である。これらの結果、実験式は SbN_2F_7 となる。

- e) **B**のアニオンは SbF_6^- であり、分子式は $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{SbF}_6^-]$ となる。そのカチオンの共鳴構造は以下のようなになる。



結合角は左がおよそ 180° で、右は 120° 以下となる。

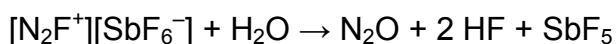
- f) 窒素酸化物の分子式が N_aO_b であるならば、以下のような式が表わされる。

$$\frac{aM(\text{N})}{aM(\text{N}) + bM(\text{O})} = 0.6365$$

ここでは $a = 2b$ であり、分子式は N_2O となる。



- g) 生成した N_2O は 1.14 mmol である。**B**の量は $0.3223 \text{ g} / 282.75 \text{ g mol}^{-1} = 1.14 \text{ mmol}$ となる。酸素原子は水分子由来であり、残る2つの水素原子によって HF が形成される。



SbF_5 は希薄水溶液中で加水分解されるが、その反応では様々な生成物が得られる。たとえば $\text{SbF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SbOF}_3 + 2\text{HF}$

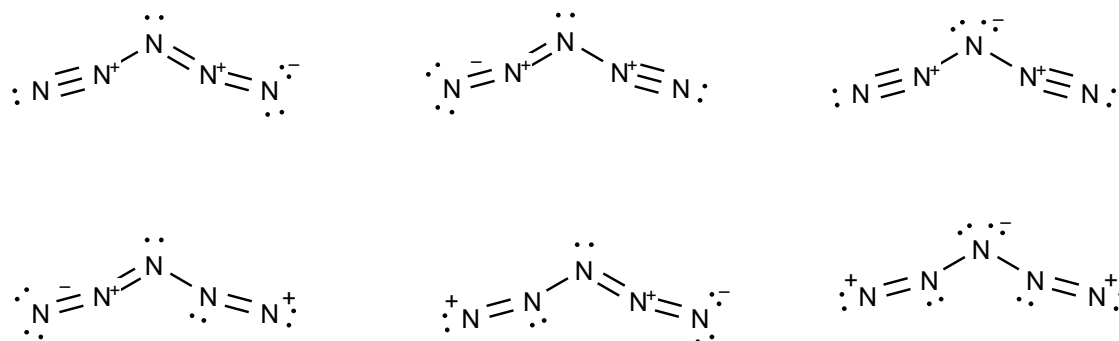
- h) **TC**のアニオンは SbF_6^- である。**C**にカチオンあたり n 個のアニオンがあり、カチオンが x 個の窒素原子をもつ場合、窒素とアンチモンとの量は以下の通りとなる。

$$\frac{xM(\text{N})}{xM(\text{N}) + nM(\text{SbF}_6)} = 0.2290$$

$$\frac{nM(\text{Sb})}{xM(\text{N}) + nM(\text{SbF}_6)} = 0.3982$$

最初の式を2番目の式で割ると、 $n = 5x$ が得られる。ここから、**C**の分子式は $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ となる。

i)

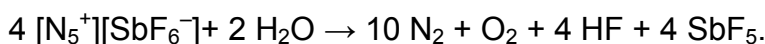


1 ないし 2 つの非共有電子対が中央の窒素原子に残っているため、中央部分の結合角はすべて 120° よりも小さい。他の 2 つの結合角は 1 番目の列の共鳴構造ではおよそ 180° に近い値となるが、2 列目の共鳴構造では窒素原子に非共有電子対をもつため 180° 以下になる。



HF の高い安定性より、本反応は熱力学的に有利である。

k) **C** が水を酸化し、2 つの気体が生成すると、一方はほぼ酸素であろう。他方は窒素であり、**C** のカチオンの不安定性によるものである。それゆえ、加水分解の反応式は以下ようになる



l) **D** のアニオンが 6 配位をとり、 N_3^- を含むので (**A** から形成されたため) , **D** (したがって **E** も) の中央に位置する原子は 6 つの N_3^- に囲まれることになる。**E** のカチオンは N_5^+ であり、カチオンとアニオンの比は 1 対 1 なので、**E** の分子式は $[\text{N}_5^+][\text{X}(\text{N}_3)_6^-]$ となる。よって XN_{23} (**X** は未同定の元素)。窒素含有量は相対原子質量から以下ようになる。

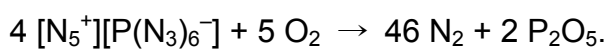
$$\frac{23 \cdot M(\text{N})}{23 \cdot M(\text{N}) + M(\text{X})} = 0.9124$$

ここから、 $M(\text{X}) = 30.9 \text{ g/mol}$ となる。これはリンである。**E** の分子式は $[\text{N}_5^+][\text{P}(\text{N}_3)_6^-]$ となる。

- m) Na^+ と Cl^- の原子の酸化数は変わらない、また気体も発生しないことから、 N_3^- は合成中に分解しなかったと思われる。したがって、**E**は酸化還元反応では生成しない。リンは塩素と同じ酸化数をもつ。その塩化物は PCl_5 である。

Dには $[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$ がアニオンとして含まれている。カチオンとしては Na^+ のみ。よって、Dの分子式は $\text{Na}[\text{P}(\text{N}_3)_6]$ となる。

- n) 窒素は気体の生成物である。酸素が雰囲気中に存在するとリンは酸化されて P_2O_5 になる。この分解の化学反応は以下の通り。



問題 7 酸・塩基水溶液の濃度と pH

- a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
 $[\text{HCl}]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
- b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

物質収支 : $[\text{HAc}]_{\text{total}} = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$

電荷均衡 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HAc}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{HAc}]_{\text{total}} = 6.75 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

- c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

物質収支 : $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

電荷均衡 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}})}{2[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} = 5.024 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

- d) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

物質収支 : $[\text{H}_3\text{A}]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}]$

電荷均衡 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}]$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}$$

$$[\text{H}_3\text{A}]_{\text{total}} = 8.29 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

e) 混合水溶液中では, $[\text{HCl}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ であり, $[\text{NaOH}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ だから, これは pH 7.00 の中性溶液。

f) 混合水溶液中では $[\text{HAc}]_{\text{total}} = 3.375 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ で, $[\text{NaOH}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。

物質収支: $[\text{HAc}]_{\text{total}} = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$,

$[\text{NaOH}]_{\text{total}} = [\text{Na}^+]$

電荷均衡: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Ac}^-]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.46 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = \underline{4.35}$$

g) 混合水溶液では, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} = 2.512 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ であり, $[\text{NaOH}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。ゆえに水溶液はほぼ中性である。

物質収支: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$,

$[\text{NaOH}]_{\text{total}} = [\text{Na}^+]$

電荷均衡: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.76 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = \underline{6.56}$$

- h) 混合水溶液中では $[\text{H}_3\text{A}]_{\text{total}} = 4.145 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ であり, $[\text{NaOH}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。したがってこの溶液は $[\text{NaH}_2\text{A}]_{\text{total}} = 3.29 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ と $[\text{Na}_2\text{HA}]_{\text{total}} = 8.55 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ の溶液とみなせる。

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot ([\text{Na}_2\text{HA}]_{\text{total}} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{NaH}_2\text{A}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad \text{pH} = 4.70$$

- i) 混合水溶液中では, $[\text{HAc}]_{\text{total}} = 3.375 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HCl}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。

$$\text{物質収支} : [\text{HAc}]_{\text{total}} = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$$

$$[\text{HCl}]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{電荷均衡} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.99 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad \text{pH} = 4.00$$

- j) 混合水溶液中では, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} = 2.512 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HCl}]_{\text{total}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。

$$\text{物質収支} : [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{total}} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{HCl}]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{電荷均衡} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \quad \text{pH} = 4.00$$

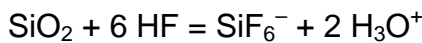
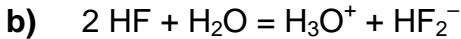
問題 8

a) イオン積から $[\text{HF}_2^-] = [\text{H}_2\text{F}^+] = \sqrt{8.0 \cdot 10^{-12}} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$

$[\text{HF}] = \rho / M(\text{HF}) = 50.1 \text{ mol/dm}^3$.

自己解離による $[\text{HF}]$ の変化は無視できる. よって, 求める割合は, $[\text{H}_2\text{F}^+]/[\text{HF}] = 5.65 \cdot 10^{-8}$.

(訳者注: 自己解離反応での平衡定数(自己解離定数)は, 水のイオン積 10^{-14} と同様に生成したイオンの濃度の積として表す)



c) この系を表す方程式は

$[\text{HF}]_{\text{total}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2 \cdot [\text{HF}_2^-]$ (フッ素濃度のつりあい)

$[\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (電荷のつりあい)

である.

電荷の釣り合いの式から, $[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-]$.

これをフッ素濃度のつりあいの式へ代入すると, $[\text{HF}] = [\text{HF}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-]$.

平衡定数はそれぞれ,

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-])}{[\text{HF}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]} = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-])}$$

となる.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$ を代入して, この式を解くと, $[\text{HF}] = 0.0889 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HF}]_{\text{total}} = 0.0991 \text{ mol/dm}^3$ を得る.

(訳者計算結果: $[\text{HF}] = 0.0886 = 0.089$, $[\text{HF}]_{\text{total}} = 0.0989 = 0.099$, $[\text{HF}_2^-] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. 有効数字は 2 桁)

d) (1)式の平衡定数を $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HF}]_{\text{total}}$, ならびに $[\text{HF}_2^-]$ で表すと,

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-])}{[\text{HF}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-]}$$

である.

(2)式を考慮しなければ, この式は

$$K'_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HF}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

と, なる.

この2つの式は, たいへん特別な場合にのみ等しくなるであろうことは明らかである. すなわち, pHの程度により K'_1 は一定でないことを確かに示している.

e) 平衡定数の2つの値が等しかったということより,

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][(\text{H}_3\text{O}^+) - [\text{HF}_2^-]]}{[\text{HF}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HF}_2^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HF}]_{\text{total}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

この式より, $[\text{HF}]_{\text{total}} = 2[\text{H}_3\text{O}^+]$ を得る.

これを K_1 の式に代入すると, $K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]$ を得る. すなわち, $[\text{HF}]_{\text{total}} = 2K_1 = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$ である.

f) $K = K_1 \cdot K_2 = 2.86 \cdot 10^{-4}$.

(訳者注: 有効数字を考慮すると $2.9 \cdot 10^{-4}$)

g) 例: NaOH, CaCl₂, Na₂CO₃, FeCl₃, AlCl₃, など

h) $2 \text{ HF} + \text{SbF}_5 = \text{SbF}_6^- + \text{H}_2\text{F}^+$

i) 溶媒和が弱くなると, 酸性度は大きくなる.

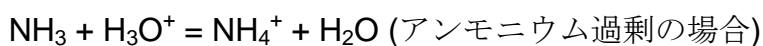
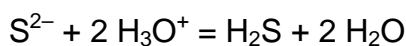
j) $\text{CH}_4 + \text{HSbF}_6 = [\text{CH}_5^+][\text{SbF}_6^-] \rightarrow [\text{CH}_3^+][\text{SbF}_6^-] + \text{H}_2$

問題 9

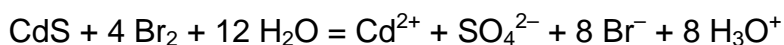
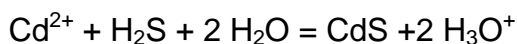
硫酸によって溶液は酸性になり、すべての硫化物イオンと硫化水素イオンは H_2S に変換され、蒸留されて硝酸カドミウム溶液中に入る。

加えた硫酸量は 0.4996 mmol である。過剰の硫酸と反応した NaOH の量は 0.5487 mmol である。そのため、反応した水素イオン量は 0.4505 mmol である。

硫酸からの水素イオンは以下の二通りに反応する可能性がある：



この 2 つの場合を見分けるために、回収フラスコで何が起きたかを考えてみよう：



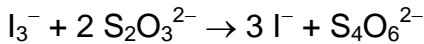
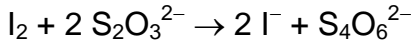
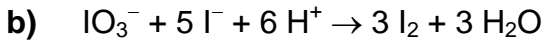
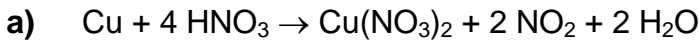
これより、 1 mol の H_2S は 10 mol の H_3O^+ 生成につながる（ 2 mol は一段目の反応から、 8 mol は二段目の反応から生成する）。

NaOH はこの反応で生成した水素イオンと反応する。反応に用いられた NaOH は 1.418 mmol である。このことは、回収フラスコ内に入った硫化水素量が $1.418 \text{ mmol} / 10 = 0.1418 \text{ mmol}$ であることを示している。

0.1418 mmol 硫化水素に当量の水素イオン（ 0.2836 mmol ）は、硫酸から生成した水素イオン量（ 0.4505 mmol ）よりも十分少ないため、硫酸の一部は過剰アンモニウムと反応したと結論可能である。

10.00 cm^3 ストック溶液に含まれるアンモニウム量は、 0.1669 mmol である。よって、その試薬溶液中のアンモニウム濃度（ストック溶液の濃度の 100 倍）は、 1.669 mol/dm^3 である。そして、試薬溶液中の硫化アンモニウム濃度は、 1.418 mol/dm^3 である。

問題 10



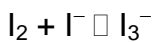
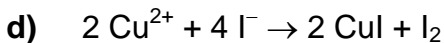
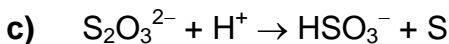
$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{0.0895 \text{ g}}{214.00 \text{ g mol}^{-1}} \frac{10.00 \text{ cm}^3}{100.00 \text{ cm}^3} = 4.014 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = 3 \cdot n(\text{IO}_3^-) = 1.2042 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 2.4084 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2.4084 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0.01046 \text{ dm}^3 = 0.02302 \text{ mol/dm}^3$$

でんぶん溶液



Cu^{2+} and I^- の反応は速くない。問題の条件では、反応が完結したと保証できるためには 5 分間あれば十分である。空気中の酸素もゆっくりとではあるが I^- を酸化するので、何時間も待っていると失敗するだろう。

e) $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c \cdot V = 0.02302 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0.01611 \text{ dm}^3 = 3.7085 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$n(\text{Cu}^{2+}) \text{ (in } 1.000 \text{ cm}^3 \text{ stock solution)} = 2 \cdot n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3.709 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}) = 3.709 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 63.55 \text{ g/mol} = 2.357 \text{ g}$$

$$2 \text{ フォリント硬貨の銅の含有量は質量として } 2.357 \text{ g} / 3.1422 \text{ g} = 75.01 \%$$

f) Cu^{2+} と Ni^{2+} のアンミン錯体はともにすみれ色である。(実際には Cu^{2+} アンミン錯体のほうがより濃い色をしている。)

事実上 EDTA と完全に錯形成しているようにするためには、アンモニアを用いて pH を適当な値に調整する必要がある。

g) $n(\text{EDTA}) = \frac{3.6811 \text{ g}}{372.25 \text{ g mol}^{-1}} \frac{10.21 \text{ cm}^3}{1000.00 \text{ cm}^3} = 1.010 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$n(\text{Cu}) + n(\text{Ni}) = 1.010 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 100.0 \text{ cm}^3 / 0.2000 \text{ cm}^3 = 0.05048 \text{ mol}$$

硬貨の質量から

$$M(\text{Cu}) \cdot n(\text{Cu}) + M(\text{Ni}) \cdot n(\text{Ni}) = 3.1422 \text{ g}$$

$n(\text{Cu})$ と $n(\text{Ni})$ の連立方程式を解いて、

$$n(\text{Ni}) = 0.0136 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad m(\text{Ni}) = 0.796 \text{ g}$$

$$n(\text{Cu}) = 0.0369 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad m(\text{Cu}) = 2.35 \text{ g}$$

この結果はさきほどのヨウ素滴定から計算された組成と一致する。

- h)** 溶液を希釈しなければ、吸光度が2.0を超えるような値だったであろう。そのような溶液は正確に測定できない。

Cu^{2+} のモル吸光係数は：

$$\epsilon(260 \text{ nm}) = 0.6847 / (0.1024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 6.687 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(395 \text{ nm}) = 0.0110 / (0.1024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 0.107 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(720 \text{ nm}) = 0.9294 / (0.1024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 9.076 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(815 \text{ nm}) = 1.428 / (0.1024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 13.95 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Ni^{2+} のモル吸光係数は：

$$\epsilon(260 \text{ nm}) = 0.0597 / (0.1192 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 0.501 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(395 \text{ nm}) = 0.6695 / (0.1192 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 5.617 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(720 \text{ nm}) = 0.3000 / (0.1192 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 2.517 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(815 \text{ nm}) = 0.1182 / (0.1192 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1.000 \text{ cm}) = 0.9916 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

希釈した溶液の濃度は次の連立方程式を解けば得られる：

$$A(815 \text{ nm}) = [\epsilon(815 \text{ nm}, \text{Cu}) \cdot c(\text{Cu}) + \epsilon(815 \text{ nm}, \text{Ni}) \cdot c(\text{Ni})] \cdot 1.000 \text{ cm}$$

$$A(395 \text{ nm}) = [\epsilon(395 \text{ nm}, \text{Cu}) \cdot c(\text{Cu}) + \epsilon(395 \text{ nm}, \text{Ni}) \cdot c(\text{Ni})] \cdot 1.000 \text{ cm}$$

$$\text{希釈溶液について } c(\text{Cu}) = 0.07418 \text{ mol/dm}^3 \quad c(\text{Ni}) = 0.02677 \text{ mol/dm}^3$$

もとの溶液は5倍の濃度だから

$$c(\text{Cu}) = 0.3709 \text{ mol/dm}^3 \quad c(\text{Ni}) = 0.1338 \text{ mol/dm}^3$$

もとの溶液の全量(100.0 cm³)については：

$$n(\text{Cu}) = 0.03709 \text{ mol} \quad n(\text{Ni}) = 0.01338 \text{ mol}$$

この組成は二つの滴定の結果と一致する。

- i)** 720 nmでの予測される吸光度は：

$$A(720 \text{ nm}) = [\epsilon(720 \text{ nm}, \text{Cu}) \cdot c(\text{Cu}) + \epsilon(720 \text{ nm}, \text{Ni}) \cdot c(\text{Ni})] \cdot 1.000 \text{ cm} = 0.7404$$

これは測定値と一致する。

- j)** 260 nmでの予測される吸光度は：

$$A(260 \text{ nm}) = [\epsilon(260 \text{ nm}, \text{Cu}) \cdot c(\text{Cu}) + \epsilon(260 \text{ nm}, \text{Ni}) \cdot c(\text{Ni})] \cdot 1.000 \text{ cm} = 0.5093$$

これは観察結果と一致しない。

k) 分光光度計の **6.000** という読みは、事実上ほとんど光が試料を透過していないということの意味している。これは小さなセルでも変わらない。

Cu^{2+} と Ni^{2+} のモル吸光係数が CuCl_2 と NiCl_2 溶液を用いて測定されている。硬貨を溶解するのに硝酸が使われているので、試料溶液中の硝酸イオン濃度が高い。実験結果は、**260 nm** で硝酸イオンが吸収を持つとすると説明できる。このことは希硝酸の紫外可視スペクトルを測定すると確かめられる。

問題 11

- a) シアン化物イオン選択電極はネルンストの式にしたがった応答をしめし、較正に用いた 3 種の pH すべてにおいて、59.1 mV/decade の傾きとなる。(訳者注: decade は、本来"10 個一組の単位"の意味であるが、ここでは"10 倍おきに"の意味である。すなわち、 $\log [\text{CN}^-]$ と出力電位差との関係における直線の傾きとなる。) 電極電位差はミリボルト単位で次のようになる。

$$E = E^{\circ} - 59.1 \times \log [\text{CN}^-]$$

$[\text{CN}^-]$ の平衡濃度は、分析濃度と pH の関数として次式のように与えられる。

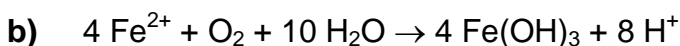
$$[\text{CN}^-] = \frac{[\text{CN}^-]_{\text{total}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$$

これら 2 式を、シアン化物イオンの分析濃度が等しい 2 つの測定点に対して適用すると、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{pH1}} - X[\text{H}^+]_{\text{pH2}}}{X - 1} \quad \text{ここで} \quad X = 10^{\frac{E_{\text{pH1}} - E_{\text{pH2}}}{59.1 \text{ mV}}}$$

この式に、 $\text{pH1}=12$ および $\text{pH2}=7.5$ を入れると(3 つの NaCN 濃度すべてにおいて、 $E_{\text{pH1}} - E_{\text{pH2}} = -101.6 \text{ mV}$ なので)、次の値を得る。

$$K_a = 6.15 \times 10^{-10}$$



この NaCN 溶液の濃度は、 0.0010 mol/dm^3 である。電極較正の結果より、次のようになる。

$$E^{\circ} = 220.1 \text{ mV}$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 10^{\frac{E^{\circ} - E}{59.1 \text{ mV}}}$$

$\text{pH}=7.5$ において、電極の読み値は、585.9 mV である。これより、

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 6.46 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow [\text{HCN}]_{\text{eq}} = [\text{H}^+]_{\text{eq}}[\text{CN}^-]_{\text{eq}}/K_a = 3.32 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

錯体を形成しているシアン化物イオンの濃度は、したがって、

$$[\text{CN}^-]_{\text{compl}} = [\text{CN}^-]_{\text{total}} - [\text{CN}^-]_{\text{eq}} - [\text{HCN}]_{\text{eq}} = 9.66 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

錯体を形成しているシアン化物イオンはすべてヘキサシアノ鉄(II)酸錯イオンとなっている。よって、その濃度は

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{eq}} = [\text{CN}^-]_{\text{compl}}/6 = 1.61 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

加えられた鉄(II)の全量は、 $1.44 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。

その鉄(II)の全量のうち O_2 と反応するのは、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。

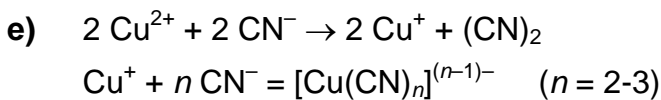
鉄(II)の全量のうちヘキサシアノ錯イオンとして存在するのは、 $1.61 \times 10^{-5} \text{ mol}$ である。

フリーな鉄(II)イオンの濃度は、 $2.78 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ である。

よって、安定度定数は次のようになる。

$$\beta_6 = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{eq}} / ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CN}^-]_{\text{eq}}^6) = 7.99 \times 10^{36}$$

d) フリーな CN^- および HCN の濃度はそれぞれ、 $[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 6.46 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ 、 $[\text{HCN}]_{\text{eq}} = 3.32 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ である。これは錯体を形成していない全シアン化物イオンの濃度として 0.88 mg/dm^3 に相当しており、この値は LC_{50} 値の半分以下である。実際に無害な $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ の濃度は高い。以上の結果は、放映された実験の結果と一致する。もっとも、このような環境下に長いことさらされていれば、おそらく魚の健康に悪い影響が出るであろう。



f) 電極の読み値と pH 値とから、 $[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 4.77 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ である。 $[\text{Cu}^+] = 2 \times 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$ なので、2つの濃度値の積は L_{CuCN} (CuCN の溶解度積) 以下となる。したがって、 CuCN は沈殿しない。

g) $[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 0.021 \text{ g/dm}^3 / 63.55 \text{ g/mol} = 3.30 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ となり、銅(I)は実質的にすべて錯形成している。

$$[\text{CN}^-]_{\text{total}} = 0.026 \text{ g/dm}^3 / 26.02 \text{ g/mol} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

様々な状態のシアン化物イオンの濃度は、

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 4.77 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow [\text{HCN}]_{\text{eq}} = 2.45 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{compl}} = [\text{CN}^-]_{\text{total}} - [\text{CN}^-]_{\text{eq}} - [\text{HCN}]_{\text{eq}} = 7.50 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

銅(I)-シアノ錯体における平均配位数は、

$$[\text{CN}^-]_{\text{compl}}/[\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 2.27$$

これは、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ と $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ を含んだ混合物であることを意味する。

$$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}_{\text{eq}} = [\text{CN}^-]_{\text{compl}} - 2 \times [\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 8.9 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-_{\text{eq}} = ([\text{CN}^-]_{\text{compl}} - 3 \times [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}_{\text{eq}})/2 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

したがって、

$$\beta_2 = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-_{\text{eq}}/([\text{Cu}^+]_{\text{eq}}[\text{CN}^-]_{\text{eq}}^2) = 5.3 \times 10^{21}$$

$$\beta_3 = [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}_{\text{eq}}/([\text{Cu}^+]_{\text{eq}}[\text{CN}^-]_{\text{eq}}^3) = 4.1 \times 10^{26}$$

h) 電極の読み値と pH の値から、

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 5.04 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow [\text{HCN}]_{\text{eq}} = 2.59 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{compl}} = [\text{CN}^-]_{\text{total}} - [\text{CN}^-]_{\text{eq}} - [\text{HCN}]_{\text{eq}} = 9.74 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

加えられた鉄(II)の全量は $1.44 \times 10^{-4} \text{ mol}$ で、そのうち $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ が O_2 と反応する。したがって、溶液中に残っているすべての鉄(II)の濃度は、 $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ である。

β_6 の定義式と物質量の保存を考慮すると、

$$\beta_6 [\text{CN}^-]_{\text{eq}}^6 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{eq}} / ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{eq}})$$

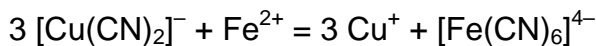
この式を解くと、

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{eq}} = 5.04 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

および

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{eq}} = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

2種の錯体の生成反応式をあわせると次のようになる。



$$K_{R1} = \beta_6 / \beta_2^3 = 5.34 \times 10^{-29}$$

この計算過程から次式の比を計算することができる。

$$\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-_{\text{eq}}} = \sqrt[3]{K_{R1} \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{eq}}}} = 7.43 \cdot 10^{-10}$$

この結果は、実質的に溶液中ですべての銅が錯形成していることを意味する。

銅錯体として錯形成しているシアノ化物イオンの濃度は、

$$[\text{CN}^-]_{\text{Cu,compl}} = [\text{CN}^-]_{\text{compl}} - 6 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{\text{eq}} = 6.73 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

したがって、それぞれの銅(I)-シアノ錯体の濃度は

$$[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{CN}^-]_{\text{Cu,compl}} - 2 \times [\text{Cu}^+]_{\text{tot}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}} = ([\text{CN}^-]_{\text{Cu,compl}} - 3 \times [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]_{\text{eq}}) / 2 = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

CuCN が沈殿する可能性があり、これについて確認しておかなければならない。

$$[\text{Cu}^+]_{\text{eq}} = 7.45 \cdot 10^{-10} \times [\text{Cu}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}} = 2.4 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 1.2 \times 10^{-19} < L_{\text{CuCN}}$$

この溶液には、毒性のある $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]$ が致死濃度 ($37 \text{ mg/dm}^3 > \text{LC}_{50}$) と比較して高濃度で含まれている。すなわち、この溶液は毒性があり、TV に放映されなかった実験の結果と一致する。

問題 12

a) $E^{\circ}_3 = (3 E^{\circ}_2 - 2 E^{\circ}_1) = 0.772 \text{ V}$

b) $E_3 = E^{\circ}_3 + 0.059 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0.710 \text{ V}$

$$([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0.0890$$

非常にあらっぽい推定をすると：

$$K_{st} = \frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]} = \frac{0.911}{0.089 \cdot 0.089} = 115$$

c) $E^{\circ}_4 = 0.356 \text{ V}$

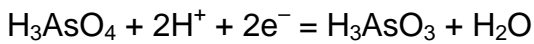
$$\beta_6(\text{FeIII}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}$$

$$\beta_6(\text{FeII}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}$$

$$E^{\circ}_4 = E^{\circ}_3 + 0.059 \lg(\beta_6(\text{FeII})/\beta_6(\text{FeIII}))$$

$$\beta_6(\text{FeII})/\beta_6(\text{FeIII}) = 10^{-7.05} = 8.90 \cdot 10^{-8}$$

d) $E = \frac{n_5 E_5^{\circ'} + n_6 E_6^{\circ}}{n_5 + n_6}$



$$E_5^{\circ'} = E^{\circ}_5 + (0.059/2) \lg [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = E^{\circ}_5 - 0.059 \text{ pH} = 0.442 \text{ V}$$

$$E = (2 \cdot 0.442 + 0.356)/3 = 0.413 \text{ V}$$

$$0.413 = 0.442 + 0.059/2 \lg([\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{H}_3\text{AsO}_3])$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{H}_3\text{AsO}_3] = 0.107$$

e) $E_6 = E^{\circ}_6 + 0.059/2 \lg([\text{I}_3^-]/[\text{I}^-]^3) = 0.540 + (0.059/2) \cdot 2 = 0.599 \text{ V}$

$$E_5 = 0.599 \text{ V} = 0.560 - 0.059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = -0.66$$

問題 1 3 : 溶解度積・酸化還元反応

a) (訳者注：温度を T、溶解度積を L とする)

$$T_1 = 282.85 \text{ K のとき } L_1 = 2.10 \cdot 10^{-11} \text{ なので、 } \Delta_r G^\circ_1 = -RT_1 \ln L_1 = 57.8 \text{ kJ/mol.}$$

$$T_2 = 298.15 \text{ K のとき } L_2 = 1.56 \cdot 10^{-10} \text{ なので、 } \Delta_r G^\circ_2 = -RT_2 \ln L_2 = 56.0 \text{ kJ/mol.}$$

この温度範囲において $\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r S^\circ$ が温度に依存しないと仮定して $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の関係を用いると、 $\Delta_r S^\circ = 119 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $\Delta_r H^\circ = 91.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。

(訳者注：連立方程式を解く)。

上の値を用いて 50°C における $\Delta_r G^\circ_3$ を外挿により求めると 53.0 kJ/mol となるので、 $L_3 = \exp(-\Delta_r G^\circ_3/RT) = 2.71 \cdot 10^{-9}$. 溶解度は $c = \sqrt{L_3} = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, つまり 7.5 mg/dm^3 となる。

b) 平衡状態において Cl^- イオンの濃度が相対的に高いと考えよう。この場合 $[\text{Ag}^+]$ は相対的に低く、 $[\text{AgCl}_2^-]$ と比べて無視できる。

$$[\text{AgCl}]_{\text{total}} = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = [\text{AgCl}_2^-] + [\text{Ag}^+] \approx [\text{AgCl}_2^-]$$

$$\beta = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2} = \frac{[\text{AgCl}]_{\text{total}}}{L[\text{Cl}^-]}$$

$$\text{ゆえに } [\text{Cl}^-] = \frac{[\text{AgCl}]_{\text{total}}}{L\beta} = 1.34 \text{ mol/dm}^3.$$

$$[\text{KCl}]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-] + 2[\text{AgCl}_2^-] \approx [\text{Cl}^-] = 1.34 \text{ mol/dm}^3.$$

c) $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

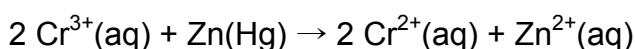
d) Cu^{2+} イオンの場合:

表より $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) \gg E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ であるので、起こりやすい反応は、
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{Hg}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

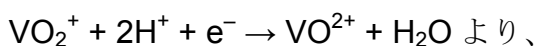
Cr^{3+} イオンの場合:

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = \frac{3 \cdot (-0.74 \text{ V}) - 2 \cdot (-0.90 \text{ V})}{1} = -0.42 \text{ V}$$

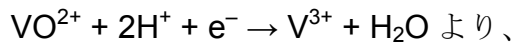
$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) > E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) \gg E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})$ であるので、起こりやすい反応は、



VO_2^+ イオンの場合:



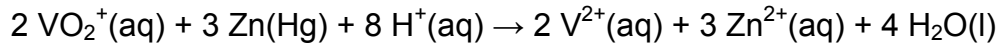
$$\text{pH} = 1 \text{ において } E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1.00 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \log 0.1^2 = 0.88 \text{ V.}$$



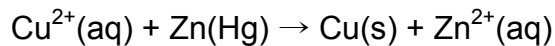
$$\text{pH} = 1 \text{ において } E^{\circ}(\text{VO}_2^+/\text{V}^{3+}) = 0.36 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \log 0.1^2 = 0.24 \text{ V.}$$

$$E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0.255 \text{ V}$$

これら三つの半電池反応の標準電位は Zn^{2+}/Zn 系の標準電位よりも高いので、バナジウムは酸化数 + 2 まで還元される。さらに還元される場合の標準電位は (Zn^{2+}/Zn 系の標準電位よりも) 低いので、起こりやすい反応は、



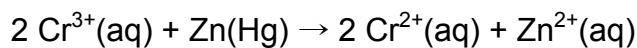
e) アマルガム化は亜鉛の酸化還元電位には影響を与えないと考えられている。



この電池反応に関与する電子数 $n = 2$ であり、起電力は、

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V.}$$

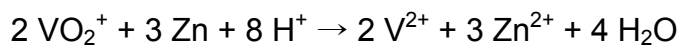
$$\text{よって平衡定数は、} K_1 = e^{\frac{nFE^{\circ}_{\text{cell}}}{RT}} = 1.6 \cdot 10^{37}$$



この反応に関与する電子数 $n = 2$ であり、

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = -0.40 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 0.36 \text{ V.}$$

$$\text{よって} K_2 = e^{\frac{nFE^{\circ}_{\text{cell}}}{RT}} = 1.5 \cdot 10^{12}$$



この反応に関与する電子数 $n = 6$ である。

半電池反応 $\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ について、

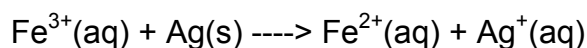
$$E^{\circ} = \frac{1.00\text{V} + 0.36\text{V} - 0.255\text{V}}{3} = 0.368\text{V}$$

$$\text{pH} = 1 \text{ において、} E^{\circ} = 0.368\text{V} + \frac{0.059\text{V}}{3} \cdot \lg 0.1^4 = 0.290 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.290 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.05 \text{ V.}$$

$$\text{よって} K_3 = e^{\frac{nFE^{\circ}_{\text{cell}}}{RT}} = 2.9 \cdot 10^{106}$$

f) 起こる反応は



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.77 \text{ V} - 0.80 \text{ V} = -0.03 \text{ V} \text{ であるから}$$

$$K_4 = e^{\frac{nFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}} = 0.31$$

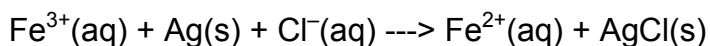
$[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = x$ とおくと、 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 - x$ であるから、

$$\frac{x^2}{0.05 - x} = 0.31$$

これを解くと $x = [\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 4.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ が得られ、 $[\text{Fe}^{3+}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ となる。

よって Fe^{3+} イオンの 88 % が還元されている。

g) 起こる反応は



半電池反応 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ の電位は

$$E^{\circ} = 0.80 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg \frac{L_2}{[\text{Cl}^{-}]} = 0.22 \text{ V}$$

よって $E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.77 \text{ V} - 0.22 \text{ V} = 0.55 \text{ V}$.

$$K_5 = e^{\frac{nFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}} = 1.99 \cdot 10^9$$

h) $[\text{Fe}^{3+}] = y$ とおくと、 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 - y \approx 0.05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Cl}^{-}] = 1 - y \approx 1 \text{ mol/dm}^3$ である (上で求めた平衡定数が比較的高いため)。

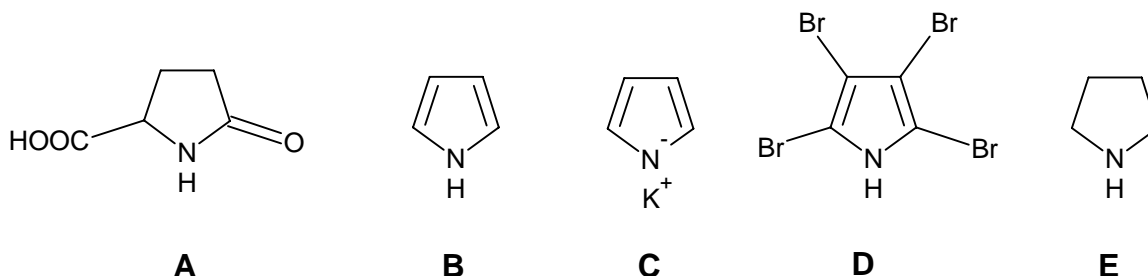
$$K_5 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^{-}]} = \frac{0.05}{y} = 1.99 \cdot 10^9.$$

これを解くと、 $y = [\text{Fe}^{3+}] = 5.02 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$.

i) いずれの反応も標準電位が 0.22 V より低いので、陽イオンは還元されない。

問題 1 4

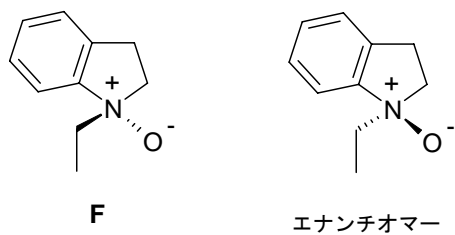
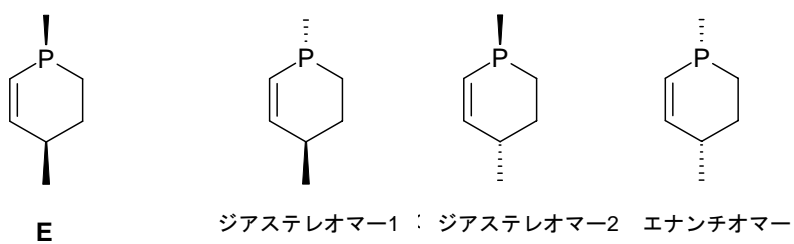
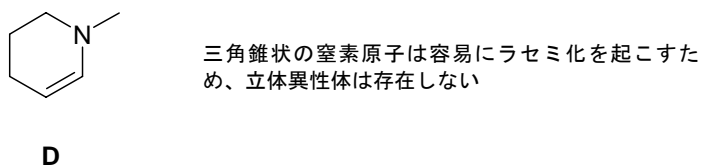
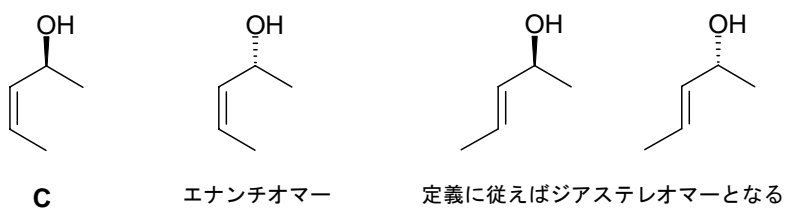
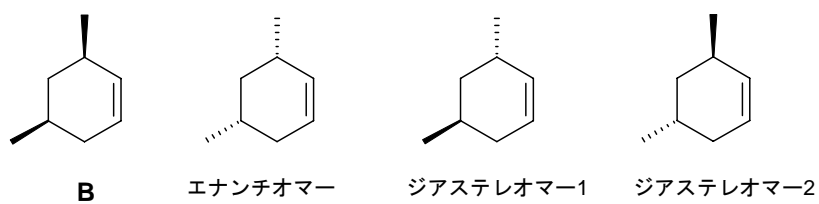
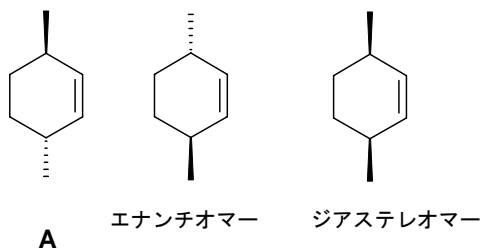
a)



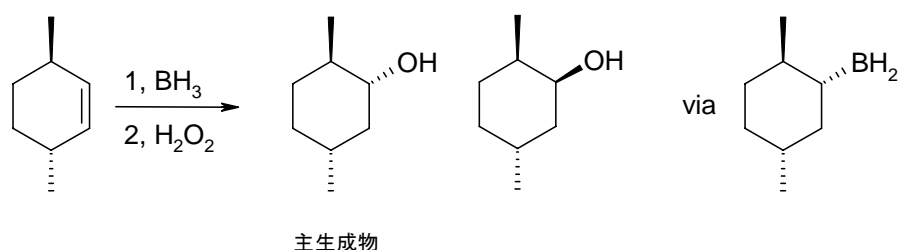
- b) (塩基に対して安定なのは) ピロールアニオン (訳注: ピロールの NH から H が H^+ として抜けたもの) が芳香族だからである。一方、ピロールカチオン (訳注: ピロールの NH が H^+ と反応して NH_2^+ となったもの) は共役した 2 つの二重結合を持つが、芳香族性が失われているので不安定になる。
- c) E は窒素上に局在化した非共有電子対をもつので、より強い塩基となる。
- d) 重合 (訳注: 問題で言うところの分解反応はピロールのカチオン重合である) は共役二重結合のところが反応することで起こる (訳注: その時に、ピロールは芳香族化合物であるので、芳香族性を維持するように二重結合が再生される)。その結果得られる高分子化合物は多数の共役した π 電子系を持つことになる (訳注: 発達した π 電子系を持つ化合物は強く発色する)。

問題 17

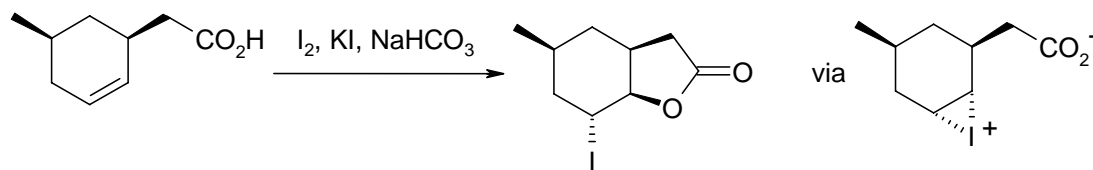
a)



- b) 第一段階は二重結合部位へのヒドロホウ素化反応である。その反応は、シン付加で進行し、二種類の間体が考えられる。そのうちの一方が、立体的要因のためより多く生成する。次に、生成した中間体と過酸化水素との反応はキラリティーが保持されたまま進行する（中間体の立体がそのまま保持されたまま進行する）。その結果、ジアステレオ選択性よく主生成物が合成される。このヒドロホウ素化反応において、主生成物が合成される反応面と逆の反応面において、ボランのシン付加も若干進行し、続いて過酸化水素による酸化反応により、主生成物の鏡像異性体化合物が副生成物として合成される。

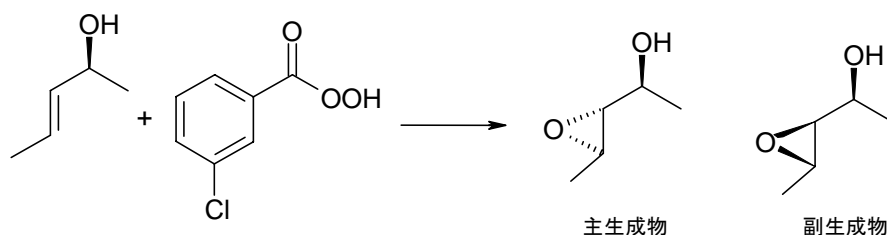


この反応はいわゆるオレフィンのヨードラクトン化反応である。この反応は、二重結合部位に求電子性のヨウ素が付加し、図に示したようなヨードニウム中間体を形成する。この際、ヨードニウムイオンの二重結合への攻撃は、立体的反発の影響を考慮すると、紙面でいう上面からの攻撃よりも紙面でいう下側からの攻撃が受けやすくなり、図に示すような中間体を生成する。続いて、ヨードニウム種に対してカルボキシレートイオンが紙面の上面から分子内求核攻撃し、ジアステレオ選択的に図に示したような化合物を（唯一の生成物として）与える。

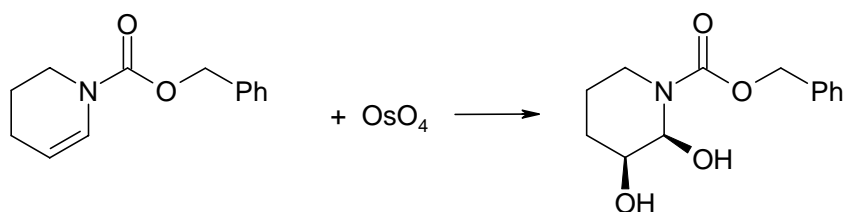


m-クロロ過安息香酸による二重結合のエポキシ化反応は立体的な要因で立体選択性が決定する。反応の優先部位は、二重結合のより立体的な組み合わせの小さい面で進行し、その結果、主生成物としてトレオ型の化合物が合成される。

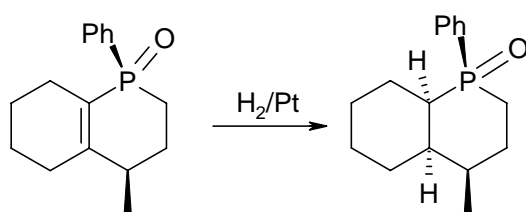
立体の組み合わせが大きい逆の面からの反応はあまり進行せず、エリトロ体が副生成物として僅かながら生成される。



四酸化オスミウムによるシス-ジヒドロキシル化反応は、図に示すようにジアステレオ選択的に進行し、図のような化合物を与える。生成物は鏡像異性体の混合物となる（示している図の鏡像異性体が存在する）。

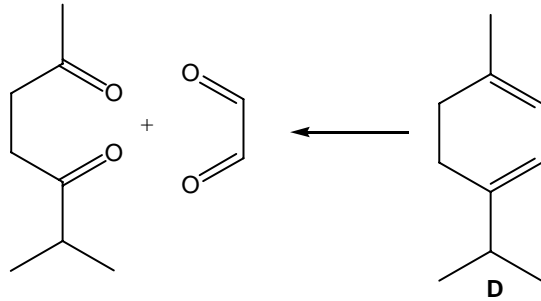


触媒的水素化反応は、白金の表面で進行し、水素の二重結合部位への付加反応はシン付加型で進行する。触媒表面に分子が接触するとき、より置換基が小さい側を優先的に接触しようとする。故に、フェニル基とメチル基の立体的因子（フェニル基とメチル基は同じ平面にある）と酸素原子の立体的因子を考慮した場合、フェニル基とメチル基の方が立体的に混み合いが大きいいため、還元反応（水素化反応）はジアステレオ選択的に進行することで、図に示すような化合物が唯一合成される。

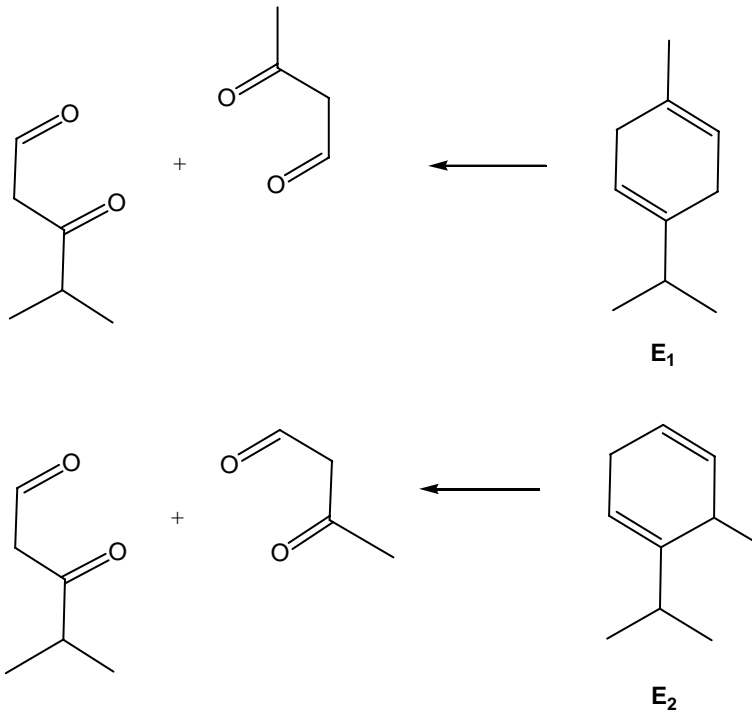


問題 18

グリオキサールは対称であるため、Dの構造は以下のように決定される。

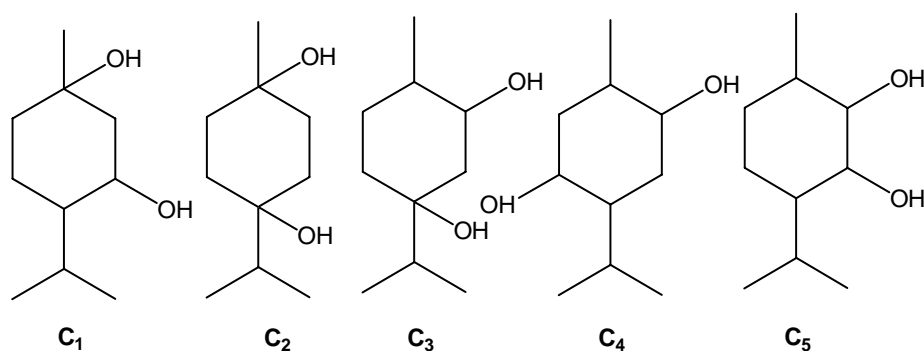


オゾン分解生成物から、Eについては以下の二つの構造の可能性がある。



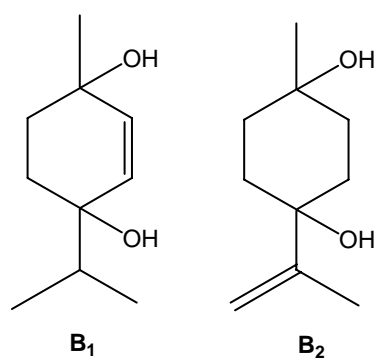
DとEが同じアルコールの脱水反応により生成することから、両者とも同じ炭素骨格を有する。従って、E₁が正しい構造だと考えられる。

Cについて可能性のある構造は以下の通りである。

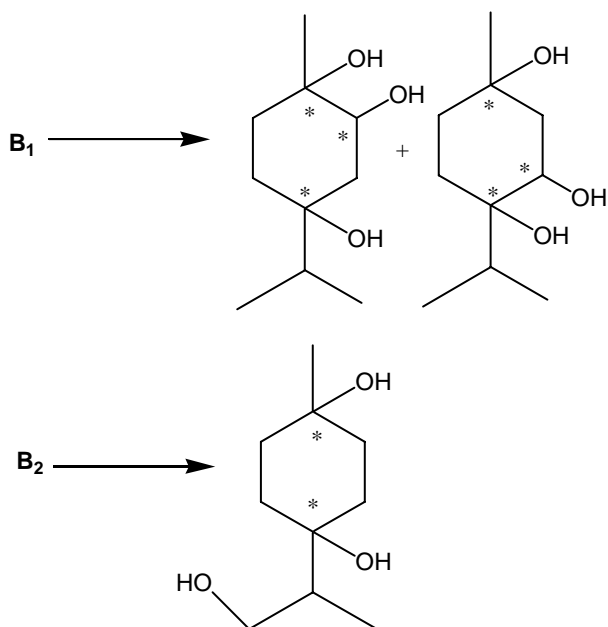


C₄とC₅の脱水反応では、それぞれEとDのみが生成する。従って、これらの構造は誤りである。Cはクロム酸により酸化されないことから、二級のヒドロキシ基を有していない。従って、C₂が正しい構造であると考えられる。

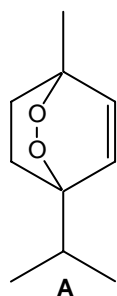
Bは炭素-炭素二重結合を一つだけ含んでいる。その二重結合については、環の部分にある可能性とイソプロピル基の部分にある可能性がある。



B₁のヒドロホウ素化では、二つの構造異性体が生成するが、B₂の場合には一種類の生成物しか得られない。従って、B₁が正しい構造だと考えられる。

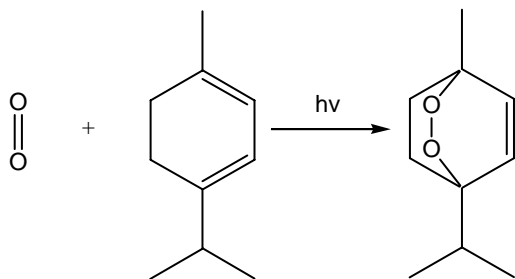


Bの組成式は $C_{10}H_{18}O_2$ であり、**A**の組成式は $C_{10}H_{16}O_2$ である。NMRスペクトルから、**A**は炭素-炭素二重結合を一つだけ含んでいることが分かっている。**A**がナトリウムとは反応しないことから、**A**にはヒドロキシ基は含まれていない。元素組成から**A**は一つのエーテル基と一つのヒドロキシ基を有している訳でもない。すなわち、**A**は**B**に比べて水素原子が二つ少ないだけであるにも関わらず、**A**の二つの酸素原子は両方とも水素原子とは結合していない。以上のことがすべて満足できるのは、二つの酸素原子が互いに結合している場合のみ、すなわち**A**がパーオキシド結合を有している場合のみである。この構造によって、 $LiAlH_4$ や水素による還元ではジオールが生成することや、爆発性を有することも説明できる。



Aは**D**と酸素(**F**)との付加反応により生成する。この反応は、クロロフィルのような光増感剤の存在下で光照射することにより、実際に進行する。この場合、基底状態の三重項酸素が反応するのではなく、励起状態の一重

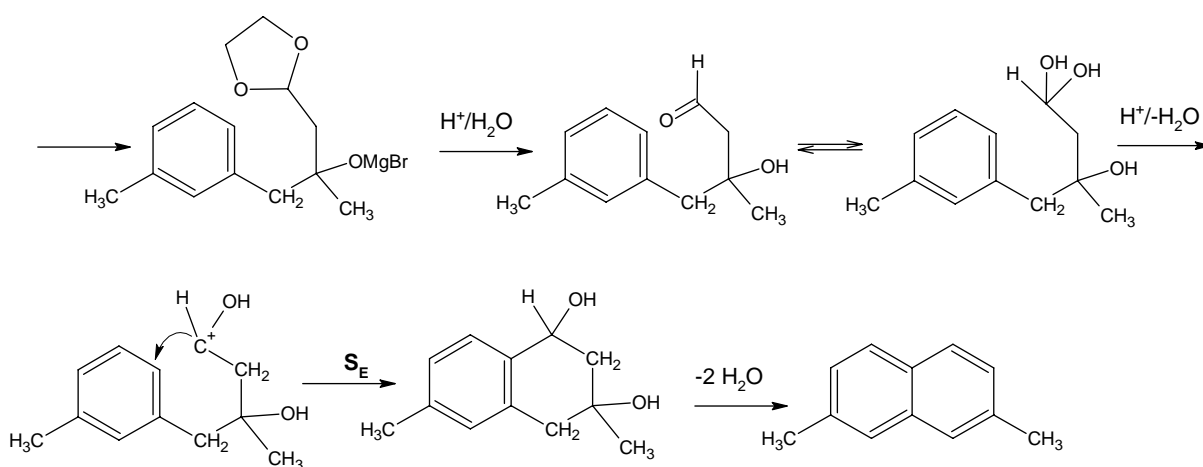
項酸素が反応する。つまり、一重項酸素がジエノフィルとして働く、ディールス - アルダー型の反応である。



問題 19

- a) i. ラジカル臭素化：紫外線を照射しながら臭素(Br_2)を添加、もしくは N-ブromoコハク酸イミドを加える。つづいて、マグネシウム(Mg)とジエチルエーテルに加える（開始剤としてヨウ素を加える）。(少量のヨウ素を加えたマグネシウム(Mg)のジエチルエーテルの懸濁液にブromo化生成物を加える)。
- ii. 酸触媒とエチレングリコールを加える（アセタール化）。

b)

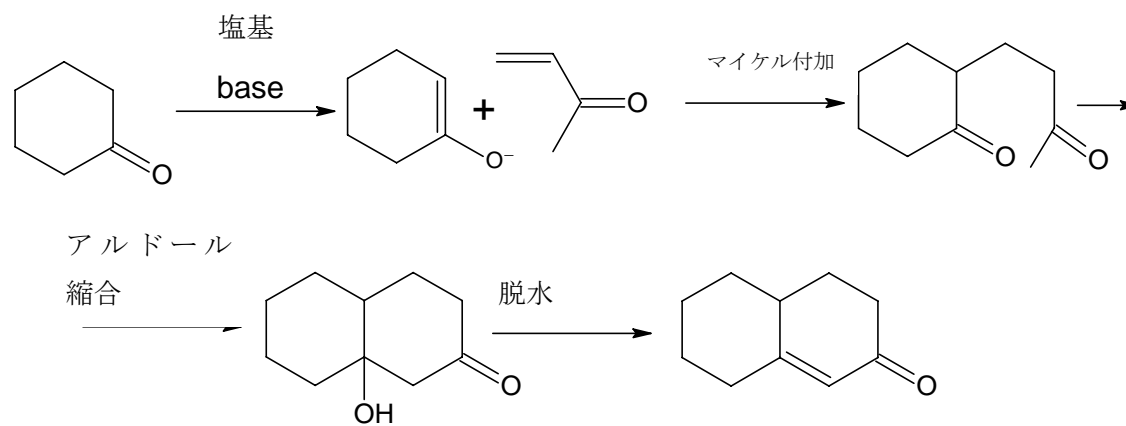


A の B への求核的付加反応を経て、酸処理によってアセタール基の加水分解が進行する。生成するヒドロキシソニウムイオン(ヒドロキシカルベニウムイオン)が芳香環に求電子的に反応して分子内環化が進み、脱水により 2,7-ジメチルナフタレンが生成する。

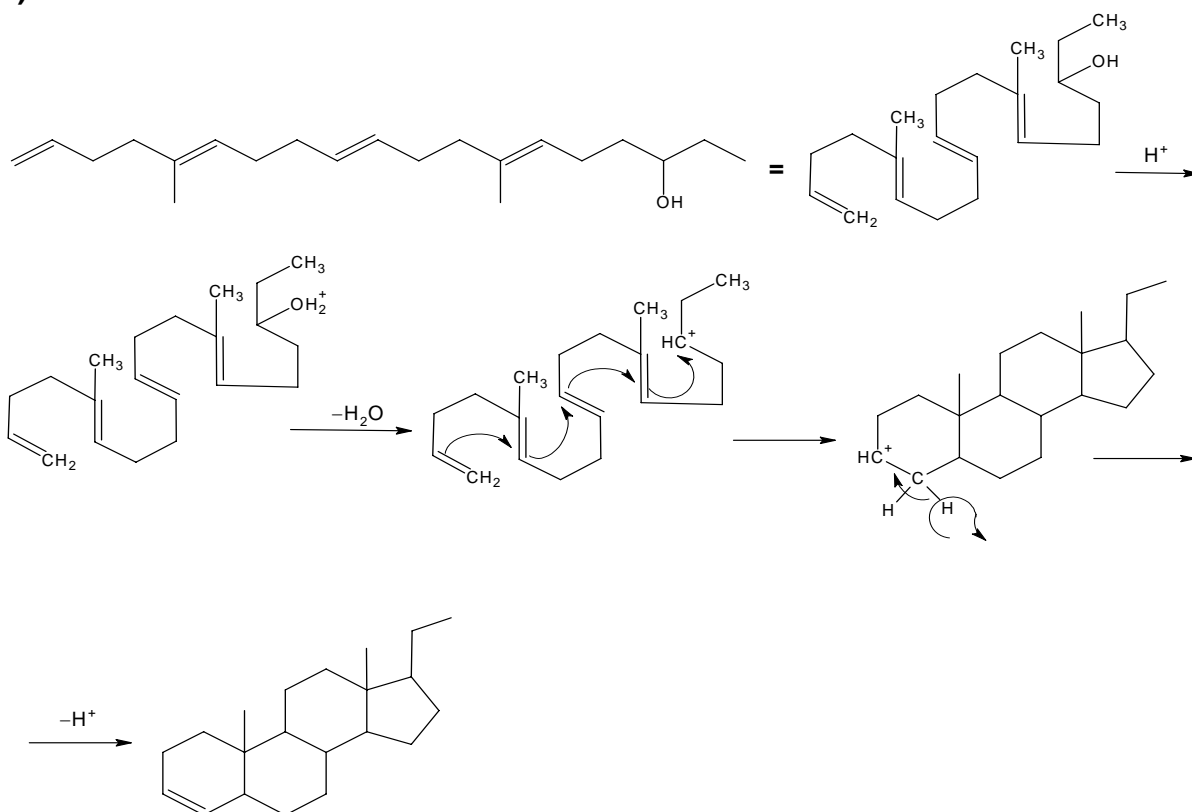
解答スキームは少し修正した方が良いでしょう。

問題 20

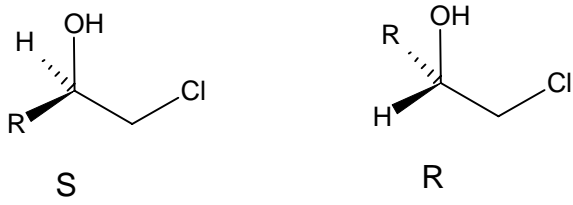
a)



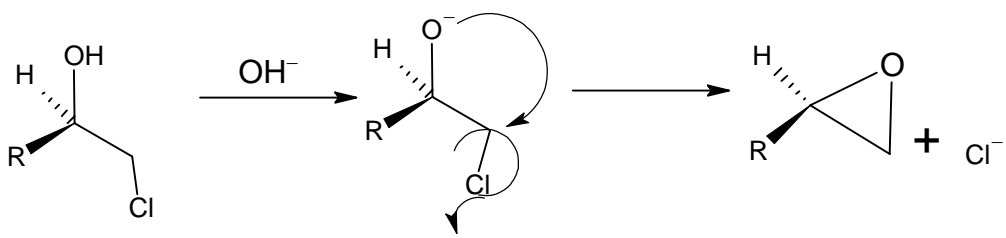
b)



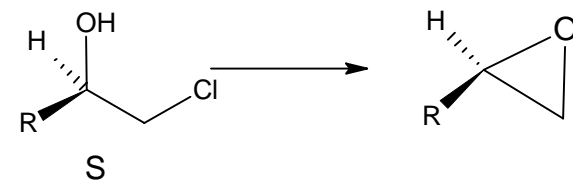
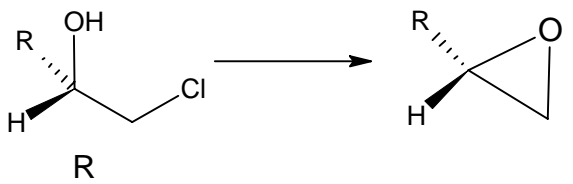
c)



閉環反応のメカニズムは：

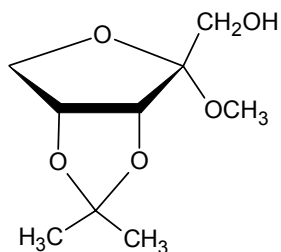


この反応により不斉炭素の絶対配置は変わらないので，生成物は次のようになる。



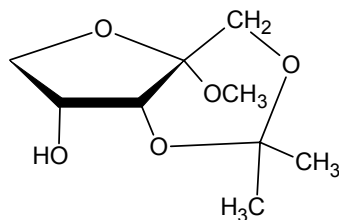
問題 21

a)



3,4-acetonide

3,4-アセトニド

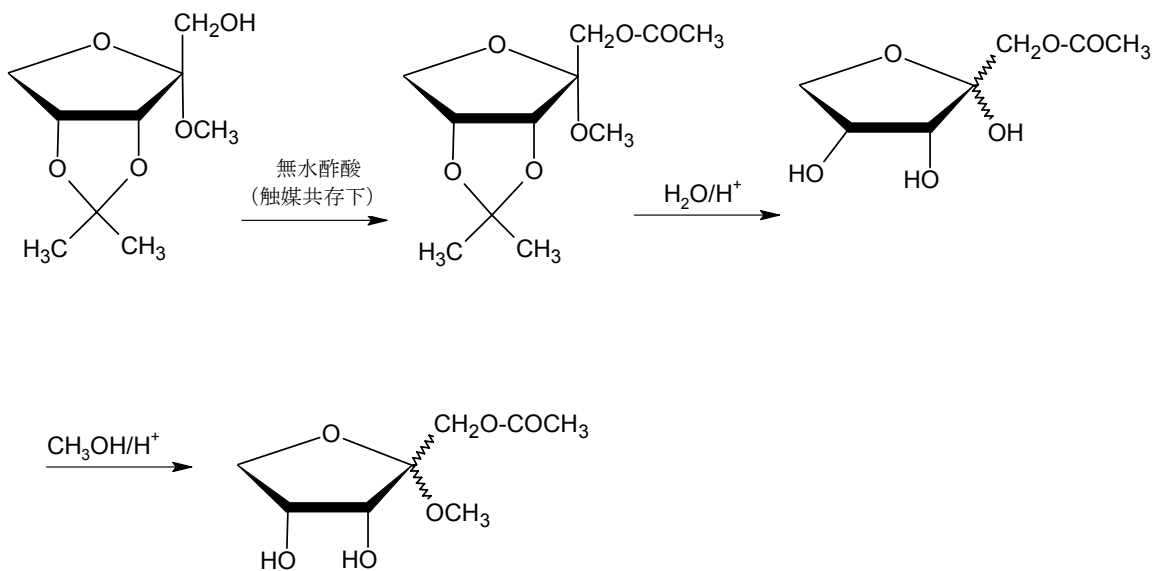


1,3-acetonide

1,3-アセトニド

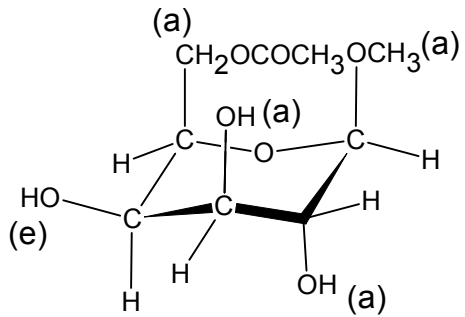
1,3-異性体の生成はあまりありそうにない（トランスに縮環した 5,6 員環ができることになるため）。主生成物は 3,4-アセトニドである。

b)



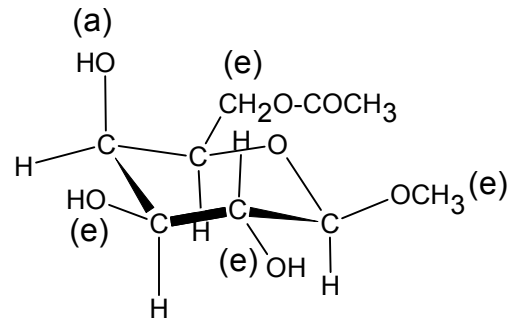
c) いいえ。D は保護されていないグリコシド OH 基をもっているので、E の合成の途中で、 α 及び β 異性体の双方が生成し得る。それぞれの比率は反応条件に依存する。

d)



4x(a), 1x(e)

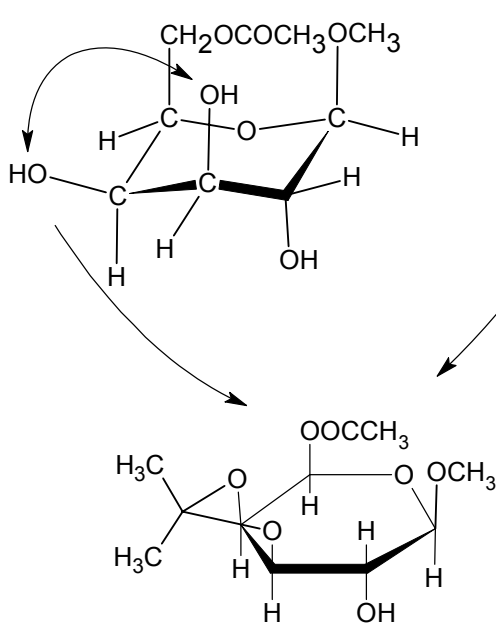
アキシシャルが 4, エクアトリアルが 1



4x(e), 1x(a)
more stable

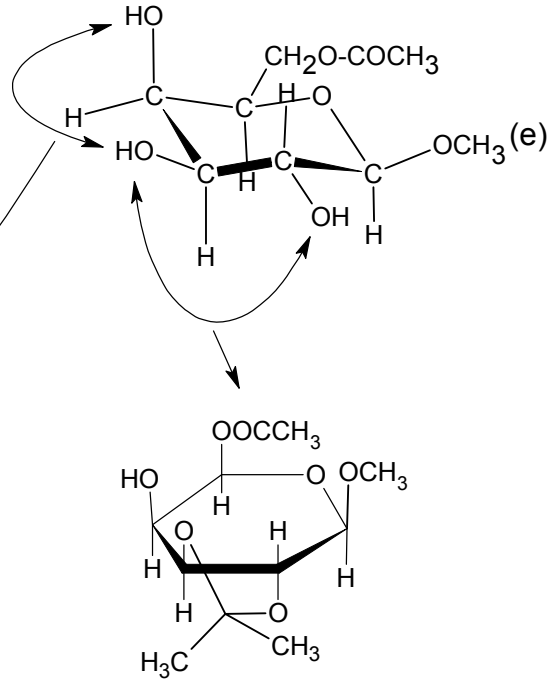
エクアトリアルが 4, アキシシャルが 1
より安定

e)



3,4-acetonide

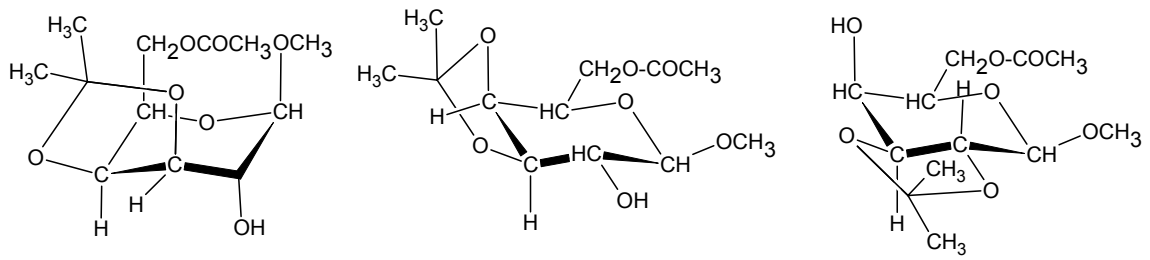
3,4-アセトニド



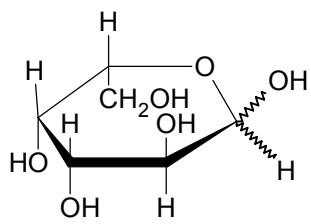
2,3-acetonide

2,3-アセトニド

3,4-アセトニドには2つの異なるいす型の配座異性体が存在する。2,3-アセトニドには1つしかない。

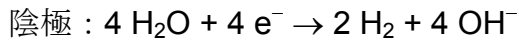
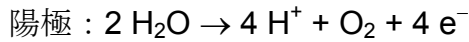


f)



問題 22 代替燃料としての水素とメタノール

a) 水の電気分解における電極反応は次のとおりである。



従って、2 molの水素を生成するためには4 molの電子に相当する電気量（電荷）が必要である。

1 kgの水素を生成するために必要な電子は、 $2 \times 1000 \text{ g} / M(\text{H}_2) = 992 \text{ mol}$ ($M(\text{H}_2)$ は水素分子の分子量) であるから、 $9.55 \times 10^7 \text{ C}$ の電気量が必要である。このとき、1.6 Vの電圧下に必要な仕事（エネルギー）は、

$$E = 1.6 \text{ V} \times 9.55 \times 10^7 \text{ C} = 1.5 \times 10^8 \text{ J}$$

となる。よって、収率を考慮したとき、必要な電力量は

$$1.5 \times 10^8 \text{ J} / (0.90 \times 3.6 \times 10^6 \text{ J/kWh}) = \underline{47 \text{ kWh}}$$

である。

従って、1 kgの水素を生成するために必要な電力の費用は、 $47 \text{ kWh} \times 0.10 \text{ ユーロ/kWh} = 4.7 \text{ ユーロ}$ である。これは、水素 1 kgに対する現在の工業価格（2 ユーロ）よりも高いので、電気分解は経済的とは思えない。

b) 298 Kにおいて、水素の燃焼 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ に伴う自由エネルギー変化は、

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - T(S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{H}_2) - 0.5 S^\circ(\text{O}_2)) = -237 \text{ kJ/mol}$$

である。

このとき、重量エネルギー密度は、 $237 \text{ kJ/mol} / 0.00202 \text{ kg/mol} = \underline{1.17 \times 10^5 \text{ kJ/kg}}$ である。

水素のモル体積は理想気体の法則より、次のように見積もることができる。

$$V_m = RT/p = R \times 298 \text{ K} / 101325 \text{ Pa} = 0.02445 \text{ m}^3/\text{mol}$$

従って、体積エネルギー密度は、 $237 \text{ kJ/mol} / 0.02445 \text{ m}^3/\text{mol} = \underline{9.69 \times 10^3 \text{ kJ/m}^3}$ となる。

c) ファンデルワールス方程式は次のように書き換えられる。

$$V_m = \left(b + \frac{RT}{p}\right) - \frac{a}{pV_m} + \frac{ab}{pV_m^2}$$

ここでは、温度 $T = 298 \text{ K}$ 、圧力 $p = 200 \text{ bar}$ における水素のモル体積 V_m を次の逐次代入式を用いて求めてみよう。

$$V_m(i+1) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - \frac{1.24 \times 10^{-9} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{V_m(i)} + \frac{3.30 \times 10^{-14} \text{ m}^9 \text{ mol}^{-3}}{V_m^2(i)}$$

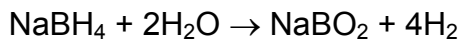
試しに $V_m(0) = 1 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ から始め、逐次代入してみると、

$$V_m(1) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}; V_m(2) = 1.43 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}; V_m(3) = 1.43 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

と一定値に収束する。従って、この条件において、 $V_m = 1.43 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ となることが分かる。ポンベの容積は 0.050 m^3 なので、ポンベに詰められた水素のモル数は、 $0.050 \text{ m}^3 / 1.43 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 350 \text{ mol}$ である。

ポンベの総重量は、 $93 \text{ kg} + 350 \text{ mol} \times 0.00202 \text{ kg/mol} = 93.7 \text{ kg}$ となるので、重量エネルギー密度は、 $350 \text{ mol} \times 237 \text{ kJ/mol} / 93.7 \text{ kg} = 8.85 \times 10^2 \text{ kJ/kg}$ である。内空を含むポンベの体積は、 $50 \text{ dm}^3 + 93 \text{ kg} / 7.8 \text{ kg/dm}^3 = 62 \text{ dm}^3$ であるから、体積エネルギー密度は、 $350 \text{ mol} \times 237 \text{ kJ/mol} / 0.062 \text{ m}^3 = 1.3 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$ となる。

- d) 1 mol の NaBH_4 から生成できる水素は 4 mol である。この反応の化学反応式を単純化して書くと次のようになる。



(実際には、ホウ酸塩はもっと複雑な化学形態をしている。)

- e) 重量エネルギー密度は、 $4 \text{ mol} \times 237 \text{ kJ/mol} / 0.03784 \text{ kg} = 2.51 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ である。体積エネルギー密度は、 $2.51 \times 10^4 \text{ kJ/kg} \times 1070 \text{ kg/m}^3 = 2.68 \times 10^7 \text{ kJ/m}^3$ である。

- f) i. 黒鉛の燃焼 $\text{C}(\text{s, gr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ に伴う自由エネルギー変化は、

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) = -394.4 \text{ kJ/mol}$$

である。

このとき、重量エネルギー密度は、 $394.4 \text{ kJ/mol} / 0.01201 \text{ kg/mol} = 3.28 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ である。

黒鉛は各層内で正六角形が並んだ構造をしている。六角形 1 つあたりの面積は、 $6 \times \sqrt{3} \times (1.456 \times 10^{-10} \text{ m})^2 / 4 = 5.508 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ である。よって、2 つの層の間にできる六角柱 1 つあたりの体積は、 $5.508 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \times 3.354 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.847 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ である。この格子 (このほうが考えやすいが、黒鉛の単位格子とは異なる) の各頂点に 1 つの炭素原子があり、その各頂点を 6 つの格子で共有している。よって、格子 1 つあたりに $12 \times 1/6 = 2$ 個の炭素原子が含まれる。従って、密度は、 $2 \times M(\text{C}) / (N_A \times 1.847 \times 10^{-29} \text{ m}^3) = 2160 \text{ kg/m}^3$ ($M(\text{C})$ は炭素の原子量、 N_A はアボガドロ数) となる。

よって、体積エネルギー密度は、 $3.28 \times 10^4 \text{ kJ/kg} \times 2160 \text{ kg/m}^3 = 7.08 \times 10^7 \text{ kJ/m}^3$ となる。

- ii. n-オクタンの燃焼 $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 12.5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{ CO}_2(\text{g}) + 9 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ に伴う自由エネルギー変化は、

$$\Delta_r G^\circ = 8 \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) + 9 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5295 \text{ kJ/mol}$$

である。

よって、重量エネルギー密度は、 $5295 \text{ kJ/mol} / 0.11426 \text{ kg/mol} = 4.63 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ 、
体積エネルギー密度は、 $4.63 \times 10^4 \text{ kJ/kg} \times 700 \text{ kg/m}^3 = 3.24 \times 10^7 \text{ kJ/m}^3$ である。

iii. メタノールの燃焼 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 1.5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ に伴う自由エネルギー変化は、

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -702 \text{ kJ/mol}$$

である。

よって、重量エネルギー密度は、 $702 \text{ kJ/mol} / 0.03205 \text{ kg/mol} = 2.19 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ 、
体積エネルギー密度は、 $2.19 \times 10^4 \text{ kJ/kg} \times 790 \text{ kg/m}^3 = 1.73 \times 10^7 \text{ kJ/m}^3$ である。

iv. この電池のエネルギーは、 $E = 1.9 \text{ A} \times 3600 \text{ s} \times 1.3 \text{ V} = 8.9 \times 10^3 \text{ J}$ である。

よって、重量エネルギー密度は、 $8.9 \text{ kJ} / 0.02658 \text{ kg} = 3.3 \times 10^2 \text{ kJ/kg}$ である。

この電池の体積は、 $(7.05 \text{ mm})^2 \times \pi \times 47.3 \text{ mm} = 7386 \text{ mm}^3$ であるから、

体積エネルギー密度は、 $8.9 \text{ kJ} / 7.386 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 1.2 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$ となる。

v. この核反応に伴う質量の変化は、

$$\Delta m = 4 \times 1.00782 - 4.00260 = 0.02868 \text{ g/mol}$$

であるから、そのエネルギー変化は、

$$\Delta E = \Delta mc^2 = 2.868 \times 10^{-5} \text{ kg/mol} \times (3.000 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = 2.581 \times 10^{12} \text{ J/mol}$$

となる。

水 1 分子あたり 2 つの水素の原子核が含まれることを考慮すると、

重量エネルギー密度は、 $2.578 \times 10^{12} \text{ J/mol} / (2 \times 0.01802 \text{ kg/mol}) = 7.15 \times 10^{10} \text{ kJ/kg}$ 、

体積エネルギー密度は、 $7.15 \times 10^{10} \text{ kJ/kg} \times 1000 \text{ kg/m}^3 = 7.15 \times 10^{13} \text{ kJ/m}^3$ となる。

g) 液体水素の重量エネルギー密度は、気体の水素と同じ $1.17 \times 10^8 \text{ J/kg}$ である。

体積エネルギー密度は、 $1.17 \times 10^8 \text{ J/kg} \times 71 \text{ kg/m}^3 = 8.3 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ である。

しかし、水素を冷却する過程で、ここで求めたエネルギー密度には直接含まれない余分のエネルギーがかなり必要になることには注意が必要である。

h) メタノールは高い重量エネルギー密度と体積エネルギー密度を持つ。しかも、液化する必要がない。

i) 陽極： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$

陰極： $1.5 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O}$

j) 電池反応に伴う自由エネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ は、電位差 E° の電極間を $z \text{ mol}$ の電子が移動するときのエネルギーに等しい。

$$\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ \quad (F \text{はファラデー定数})$$

今、 $\Delta_r G^\circ = -702 \text{ kJ/mol}$ 、 $z = 6$ より、この電池の起電力（電極の電位差）は、

$$E^\circ_{\text{cell}} = \underline{1.213 \text{ V}}$$

となる。

- k)** 実質的には同じである。しかし、温度が高いほど燃料電池の効率は高くなる。

問題 23 アルカリ金属の酸化物

- a) これらの原子の価電子は類似の電子配置をとっている。それゆえ、イオンのサイズが大きくなるにつれて、イオン化エネルギーは減少する。
- b) 電荷のない分子（酸素分子）に電子を一つ加えると超酸化物イオンは容易に（しかも発熱的に）生成する。過酸化物イオンが生成するには、この負のイオンにもう一つの電子を加えなくてはならず、これにはかなりの大きなエネルギーを必要とする。酸化物イオンでは、一つの原子に二つの電子を収容させなくてはならない。その上、O-O結合を切らなくてはならない。（このため、酸化物イオンの生成エンタルピーは非常に大きい。）
- c) 以下の表に計算結果をまとめる。単位はすべてkJ/molである。

（訳注：金属イオンの生成エンタルピーは、蒸発エンタルピー＋イオン化エネルギーである。各酸化物の反応エンタルピーは、金属イオンの生成エンタルピー＋酸素イオンの生成エンタルピー＋格子エネルギーで求められる。）

生成物	生成するのに必要なエネルギー			格子 エネルギー	$\Delta_r H$ (反応エンタルピー)
	金属イオン	酸素イオン	合計		
Li ₂ O	1336	904	2240	-2972	-732
Li ₂ O ₂	1336	553	1889	-2578	-689
2 LiO ₂	1336	-86	1250	-1829	-579
Na ₂ O	1190	904	2094	-2653	-559
Na ₂ O ₂	1190	553	1743	-2335	-592
2 NaO ₂	1190	-86	1104	-1646	-542
K ₂ O	996	904	1900	-2309	-409
K ₂ O ₂	996	553	1549	-2064	-515
2 KO ₂	996	-86	910	-1446	-536

- d) Li₂O, Na₂O₂, KO₂.

（訳注：それぞれのアルカリ金属について、それぞれ3つの酸化物のうち、最も反応エンタルピーが小さいものである。）

- e) O₂から酸素イオンが生成するために必要なエネルギーはO₂⁻ → O₂²⁻ → O²⁻の順に急激に増加する。また、それぞれに対応するイオン化合物を生成する際に放出される格子エネルギーも同じ順に急激に増加する。（過酸化物は超酸化物よりも（負の）電荷が大きく、酸化物は過酸化物よりもサイズが小さい。）小さいアルカリ金属イオンほど、格子エネルギーが大きくなり、また、酸化物、過酸化物、超酸化物の間の格子エネルギーの差も大きくなる。Liの場合、格子エネルギーの差が十分大きく、酸化物イ

オン生成するための大きなエネルギーを埋め合わせることができる。このため、 Li_2O が最も安定な生成物である。大きなアルカリ金属イオンでは、格子エネルギーの差が小さくなり、Liのときのように酸化物イオン生成するためのエネルギーを埋め合わせることができなくなる。そのため、次第に低い生成エネルギーを持った酸素イオンが生成されるようになってくる。

Kにもまして (Kが酸素と反応すると超酸化物になったが、それにもまして)、RbまたはCsが酸素と反応したときの生成物は超酸化物であろう。確かに実際そのとおりである。

- f) もちろん違う。我々の計算は酸素が過剰のときの最も安定な生成物を同定した。1 molの酸素に対し様々な量の金属を反応させたとき、それらの反応で得られる主要な生成物は酸化物である。カリウムの過酸化物および超酸化物は過剰の金属カリウムによって容易に還元される。例えば (以下のように。)



- g) アルカリ金属が陽イオン M^{2+} を生成するには、内殻の電子をとる必要がある。これには異常に大きなエネルギーが必要とする (ほぼ3000 から 5000 kJ/molである)。
- h) MO : (Mの酸化物では) -3567 kJ/mol, MO_2 : (Mの過酸化物では) -3136 kJ/mol。この (格子エネルギーの) 差はLiの場合より大きい。明らかに酸化物が有利な生成物である。
- i) バリウムである。これは最も大きな陽イオンである。我々のモデルによると、 O^{2-} と O_2^{2-} の生成エンタルピーの差、すなわち 351 kJ/molよりも、酸化物と過酸化物の格子エネルギーの差が小さければ、過酸化物が安定である。

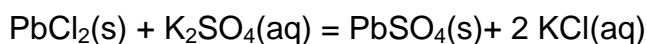
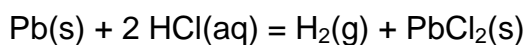
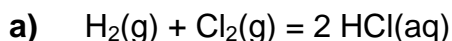
$$107000 \frac{8}{r_+ + 140} - 107000 \frac{8}{r_+ + 173} < 351$$

$$107000 \frac{8}{r_+ + 140} - 107000 \frac{8}{r_+ + 173} < 351$$

したがって (上の式より)、 $r_+ > 127.7$ pmが導かれる。これは実験事実によく一致している。すなわち、 Sr^{2+} のイオン半径は 118 pmであり、 Ba^{2+} のイオン半径は 135 pmである。

- j) 最外殻電子 (価電子) はアルカリ金属の原子核からの比較的弱い引力を受ける。このため、一方では (アルカリ金属の) イオン化エネルギーが低いということになり、一方では陽イオンのサイズが大きいということになる。我々が示したように、対イオン (アルカリ金属の陽イオン) が十分に大きければ過酸化物と超酸化物が生成する。

問題 24 ガルバニ電池



b) 一番目の電池については、

$$\Delta_r H^\circ = -334.4 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S^\circ = -240.8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -262.6 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = -\Delta_r G^\circ / (n \cdot F) = 1.361 \text{ V}$$

二番目の電池については、

$$\Delta_r H^\circ = -25 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S^\circ = 127.3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -62.9 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.326 \text{ V}$$

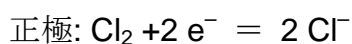
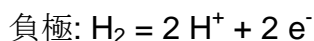
三番目の電池については、

$$\Delta_r H^\circ = 14.4 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S^\circ = 105.4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -17.0 \text{ kJ/mol}$$

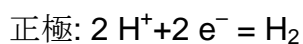
$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.088 \text{ V}$$

となる。

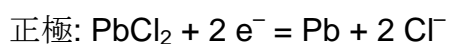
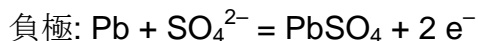
c) 一番目の電池については



二番目の電池については



三番目の電池については



d)
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

一番目の電池について: $K = 1.02 \cdot 10^{46}$

二番目の電池について: $K = 1.05 \cdot 10^{11}$

三番目の電池について: $K = 952$

- e) 熱化学データ自体は、ある限られた範囲内で温度によらず変化しない仮定すると、次の式

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r H}{nF} + \frac{\Delta_r S}{nF} T$$

は、電池の起電力が、反応のエントロピー変化 ($\Delta_r S$) によって異なる温度依存性を示すことを意味する。一番目の電池では、この項 ($\Delta_r S$) が負であるので、温度が上昇すると起電力は低下する。二番目、三番目の電池については、温度が上昇すると起電力は増加する。

f)
$$\eta_{\text{max}} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$$

一番目の電池について: $\eta_{\text{max}} = 78.5 \%$

二番目の電池について: $\eta_{\text{max}} = 252 \%$

三番目の電池について: $\eta_{\text{max}} = -118 \%$

一番目の電池では、気体が消失するためにエントロピーはかなり減少するが、発熱量が大きいので反応が進行する。反応中におけるこのエントロピーの減少は、エネルギーが消失し、効率が **100%**以下であることを必然的に意味する。

残りの二つの電池では、反応でエントロピーが増加する（気体が生成するか、溶解しているイオンの数が増加する）。このため、最大の仕事量は、反応のエンタルピーよりも大きくなる。この差は周囲から受け取る、つまり、これらの電池は周りから熱を受け取り、電気的な仕事に変換できることを意味する。

三番目の電池は、吸熱的な反応であるが、エントロピーの増加によって進行する。ガルバニ電池を動かすために、周囲から受け取る熱エネルギーが反応のエンタルピーを超えている。したがって、この場合は熱効率パラメーターが正しく定義できない。

Problem 25 問題 25 化学反応速度論

- a) データを積分形反応速度式（反応速度式を積分したもの）に代入する事で以下の方程式を得る：

$$0.13 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{13}}$$

$$t = -13 \text{ 時間} \cdot \ln(0.13) / \ln(2) = 38.3 \text{ 時間}$$

- b) データを検討すると、どちらかの濃度を2倍にすると、反応速度が2倍になっている事が分かる。したがって、各成分の反応次数は共に1である。つまり、反応速度式は：

$$r = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-]$$

反応速度定数は、表のいずれの行からでも計算できて：

$$k = 0.00109 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} / (0.045 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot 0.300 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) = 0.081 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

- c) 得られる2つのアレニウス式の数値定数を自然対数の形で表すと、次式を得る：

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

整理してデータを代入すると、 $E_A = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られる。

d)

- i. 速度は4倍に増える。
- ii. 速度は $4^2 = 16$ 倍に増える。
- iii. 速度は $2^2 = 4$ 倍に減る。
- iv. 速度は $4^2/2 = 8$ 倍に増える。
- v. $(1/2)^2 \cdot 4 = 1$ なので、速度は変化しない。

- e) 全体の反応次数は3なので、全ての濃度を半分にすると、反応速度式中の濃度項の積は、 $2^3=8$ 分の1に小さくなる。反応速度を変化させないためには、 k は同じ定数倍（8倍）で増加しなければならない。

$$E_A = \frac{\ln(k_2/k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} R = 79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

f)

i. $t = 0$ での吸光度から、 $\epsilon = 0.138 / (0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0.99 \text{ cm})$
 $= 9.29 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

ii. 0 s から 25 s までの変化量から :

$$r = \frac{0.138 - 0.102}{0.138} \cdot \frac{0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{25 \text{ s}} = 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \ln(0.138/0.102)/25 \text{ s} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

iii. $t_{1/2} = \ln(2)/k = 57 \text{ s}$

iv. 見積もった半減期とプロットは矛盾しない。吸光度（つまり濃度）は半減期ごとにおよそ半分に減っている事が、プロットから見てとれるからである。

v. $t(99 \%) = \ln(1 - 0.99)/k = 381 \text{ s}$

$$t(99.99 \%) = \ln(1 - 0.9999)/k = 762 \text{ s}$$

問題 26 光化学スモッグの化学反応速度論

- a) 生成が消滅よりずっと遅いという準定常状態である条件を満たすので、酸素原子 (O) である。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2] = 0 \quad \text{より} \quad [\text{O}] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_2[\text{O}_2]}$$

(訳注) 誘導期 (反応開始から準定常状態に達するまでの極めて短い時期) の間、 $d[\text{O}]/dt = 0$ は成立せず、 $[\text{O}]$ は解答の量まで増え続ける。

- b) 微分形は以下の様になる。

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2]$$

酸素原子 (O) は準定常状態にあるので、問題は 0 次の微分方程式様に簡略化される (酸素分子の濃度はほぼ一定であり、ごく一部しか反応に関わらない)。反応開始直後には、オゾン存在しないので、 $[\text{O}_3]_0 = 0$ である。

積分形は以下の様になる。

$$[\text{O}_3] = k_2[\text{O}][\text{O}_2]t$$

- c) オゾン濃度の積分形の式に酸素原子の濃度の式を代入して、以下の関係を得る。

$$[\text{O}_3] = k_2 \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_2[\text{O}_2]} [\text{O}_2]t = k_1[\text{NO}_2]t$$

そして NO_2 は一次反応の過程として減少するので、

$$[\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_0 \exp(-k_1 t) = 1.64 \cdot 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$$

最初の反応で生成した酸素原子は事実上すべてオゾンになる。

$$[\text{O}_3] = [\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2]_t = 8.6 \cdot 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$$

- d) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 99 \text{ s}$

- e) オゾンの濃度は NO_2 濃度と k_1 の関数になることが示された。光分解反応速度 (k_1 など) は、熱的な過程 (反応 (2) の様な 2 分子反応) ほど温度に対して敏感ではなく、オゾン濃度はごく僅かな変化しか期待できない。

- f) 平衡状態では反応に関わるあらゆる化学種の生成も消滅も見かけ上起こらないので、以下の関係を得る。

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}][\text{O}_3] = 0$$

$$k_1[\text{NO}_2] = k_3[\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{k_1}{k_3[\text{O}_3]} = 0.432$$

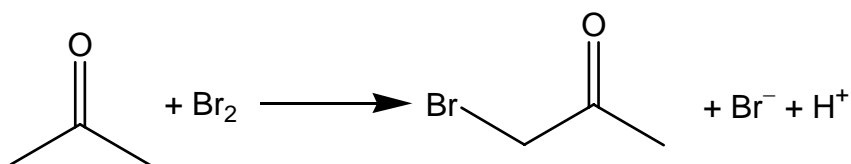
- g) アレニウスの式によると k_3 は温度とともに増加するので、以下の式から比は減少することが解る。

$$\frac{k_3(T_2)}{k_3(T_1)} = \frac{A \exp(-E_A / (RT_2))}{A \exp(-E_A / (RT_1))} = \exp\left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = 1.26$$

温度上昇後の濃度比は $1/1.26 = 0.79$ を前問の式に掛ける事により、**0.342** になる。

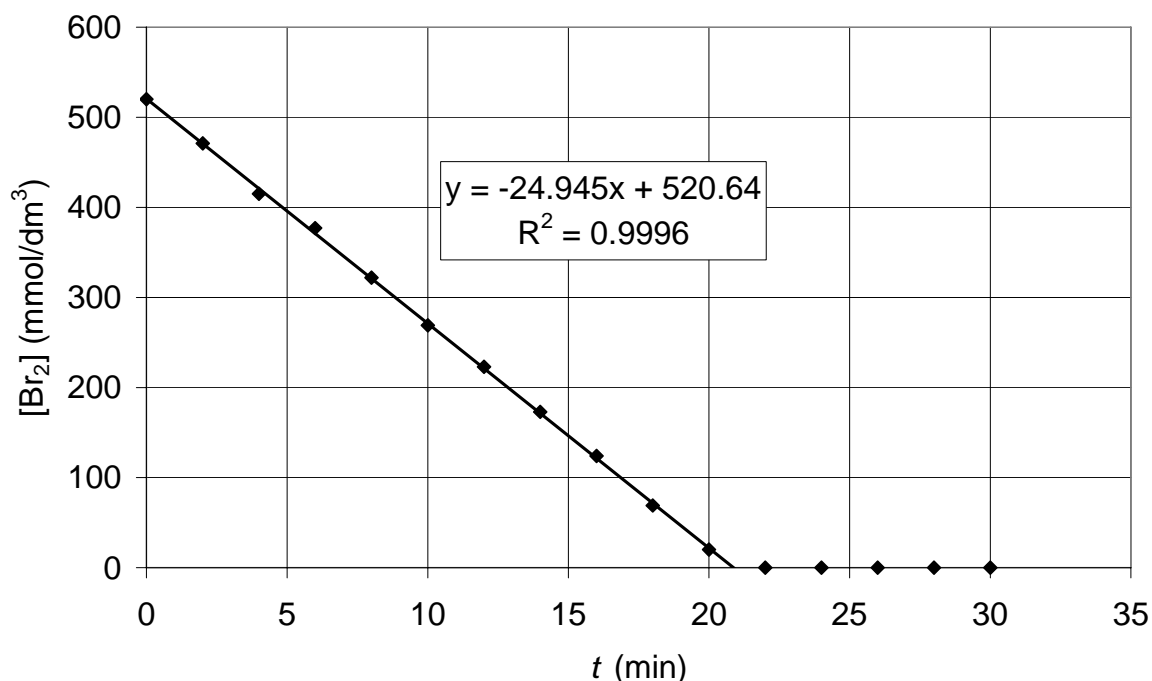
問題 27 反応速度論：アセトンの臭素化反応

a)



b) Br_2 が制限物質である。

c) 経時変化をプロットすると下図が得られる。

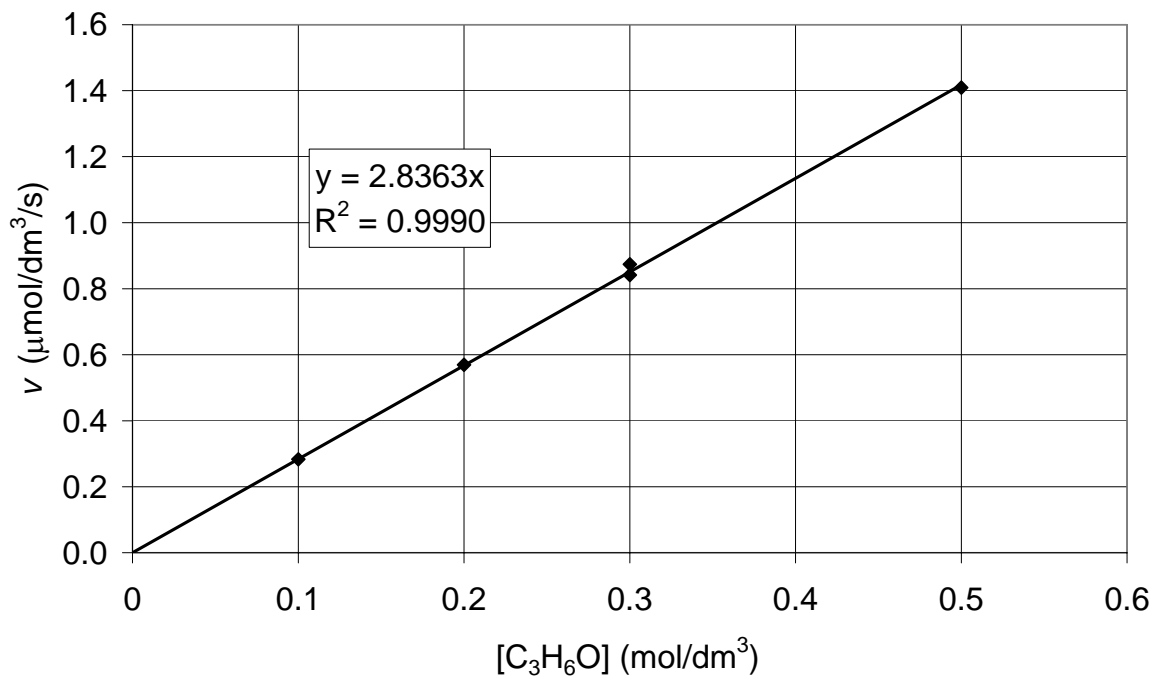


経時変化のプロットが直線になるので、この反応は Br_2 に対して0（ゼロ）次である。

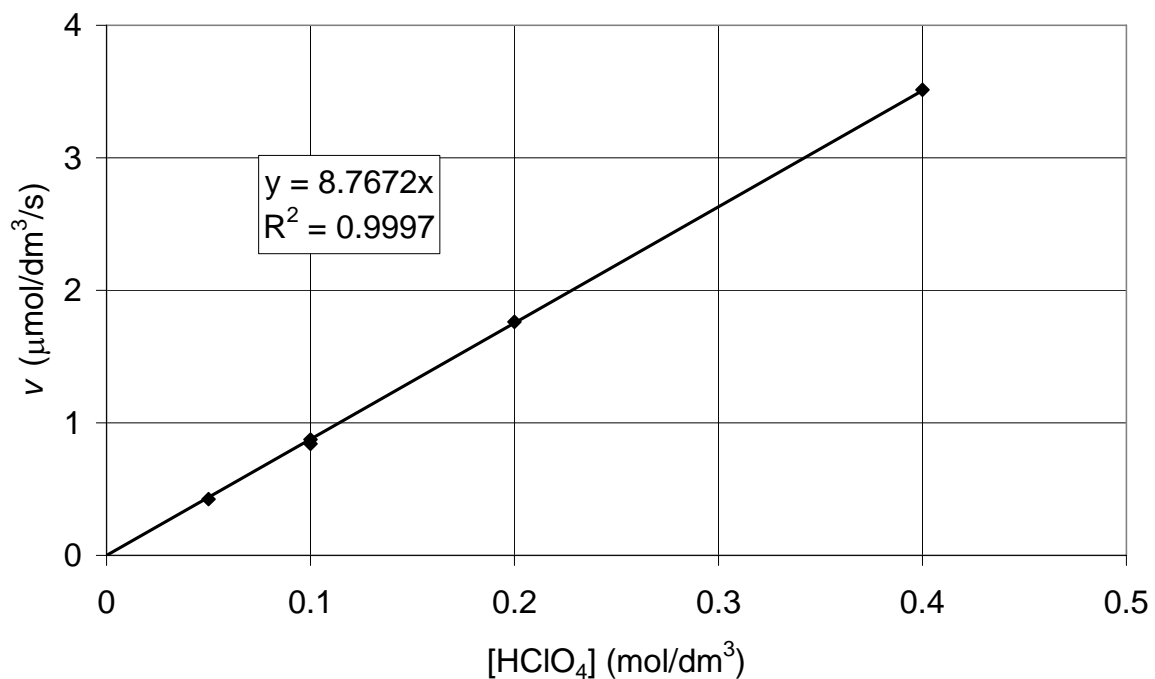
d) 反応は Br_2 に対してゼロ次であり、他の全ての反応物は大過剰に存在するので、どの実験でも反応速度は一定である。反応速度は次の式で表される。

$$v = [\text{Br}_2]_0 / t_{\text{break}}$$

ここで、 t_{break} は反応時間である。他の反応物濃度に対する反応速度の依存性は、この式を用いて直接求めることができる。酸 (HClO_4) の濃度が一定 (0.100 mol/dm^3) の時に、反応速度をアセトンの濃度に対してプロットすると、下図が得られる。



プロットが直線になるので、この反応はアセトン (C₃H₆O) に対して1次である。アセトンの濃度が一定 (0.300 mol/dm³) の時に、反応速度を酸 (HClO₄) の濃度に対してプロットすると、下図が得られる。



プロットが直線になるので、この反応はH⁺ (HClO₄) に対して1次である。

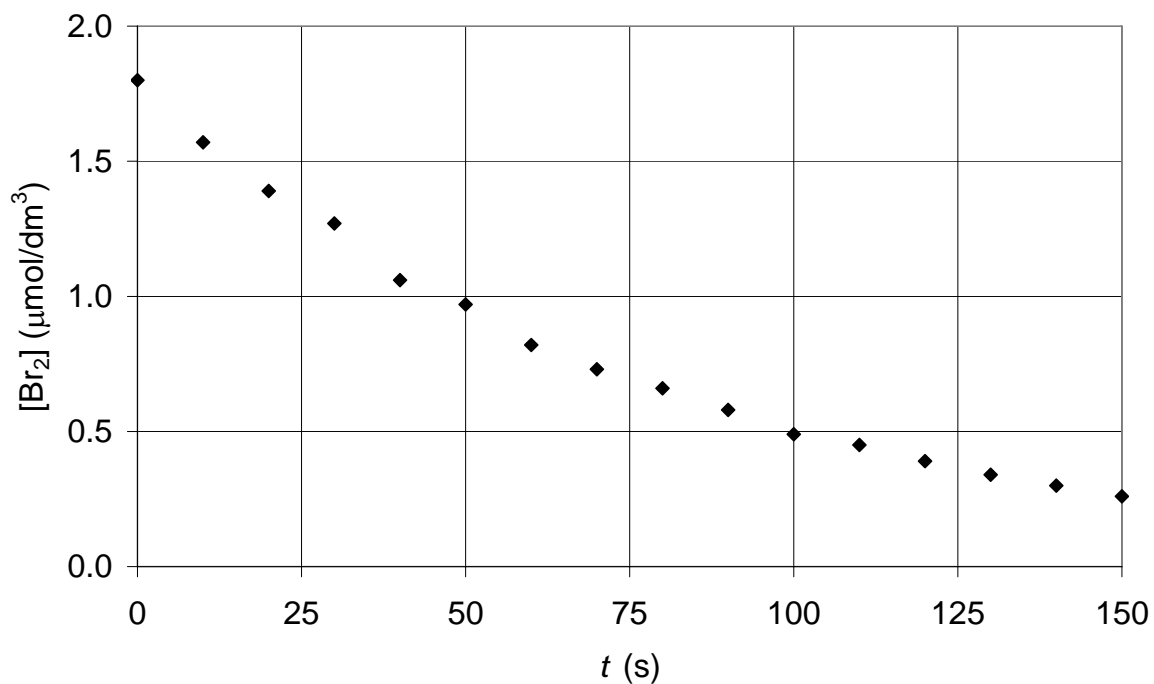
e) $v = k_a[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}][\text{H}^+]$

- f) 速度定数は、各実験の反応速度をアセトンの濃度と酸の濃度の両方で割り算すれば求められる。表に示された8個の測定値から求めた値を平均すると解答が得られる。

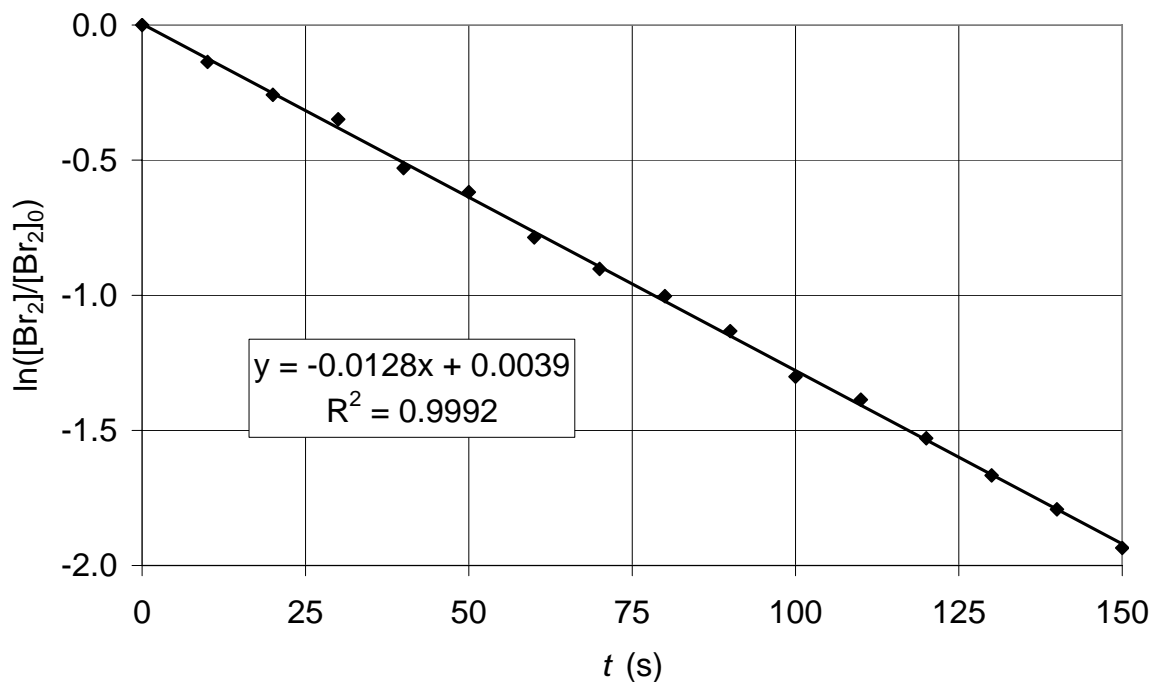
$$k_a = 2.86 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{二次反応の速度定数の単位})$$

- g) Br_2 が制限物質である。

- h) 経時変化をプロットすると下図が得られる。



プロットは直線ではないので、この反応はゼロ次ではない。片対数グラフ（訳者註：一方の軸（ここでは縦軸）だけが対数目盛になっているグラフ）を作れば、一次反応かどうかを確かめることができる。プロットすると次のようになる。

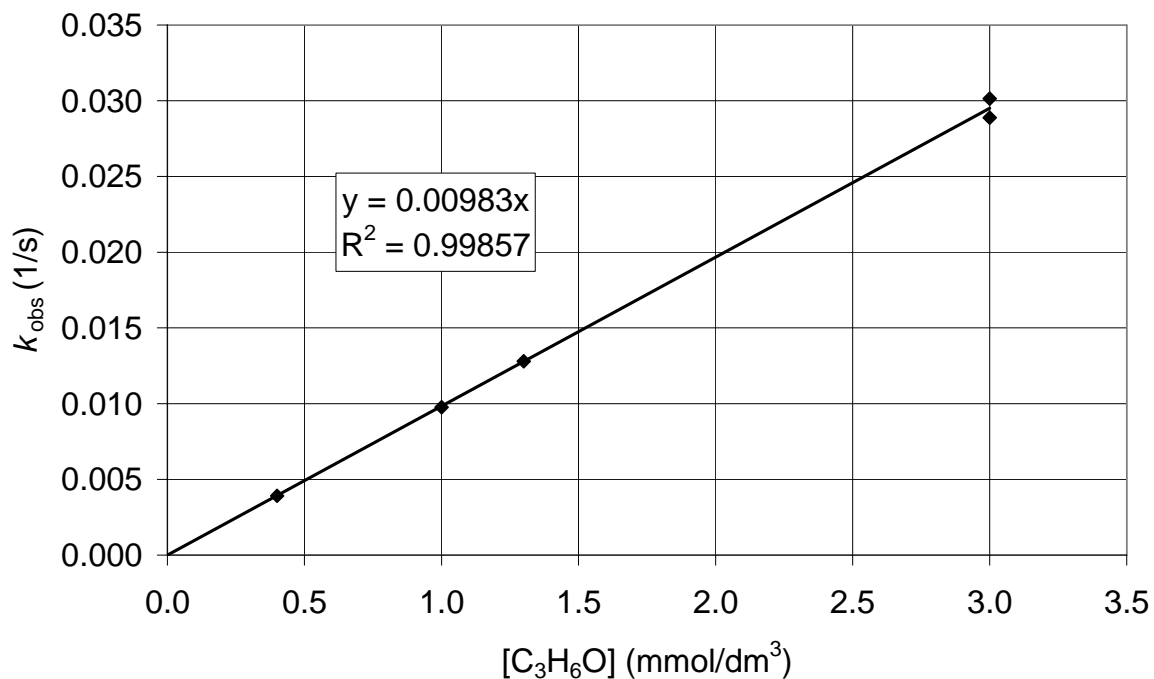


プロットは十分に直線に乗っている。したがって、この反応は Br_2 に対して1次である。
 別解：データから適当な濃度の組み合わせを選び、半減期を推定すると、一定の値になる。したがって、 Br_2 の分解は一次反応の速度式に従う。

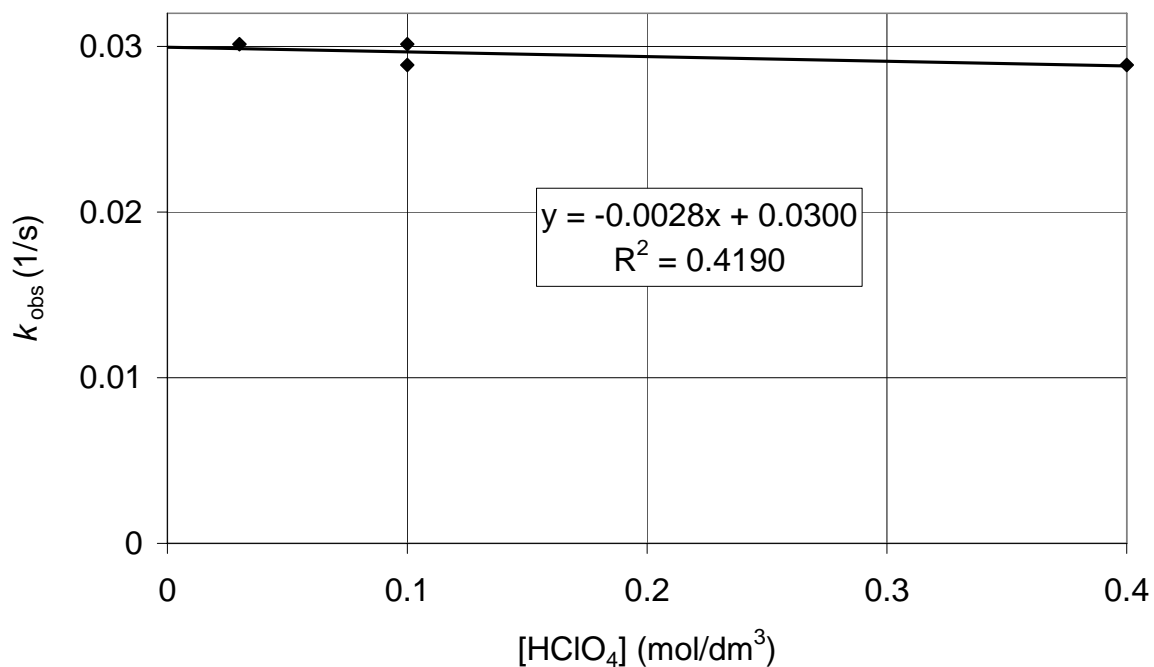
- i) 反応は制限物質である Br_2 に対して一次である。一次反応プロットの半減期から、次の式で擬一次反応速度定数 (k_{obs}) を求めることができる。

$$k_{\text{obs}} = \ln 2 / t_{1/2}$$

大過剰にある物質の濃度に対する k_{obs} の依存性から、残る2つの物質に対する反応次数を求めることができる。酸の濃度が一定 (0.100 mol/dm^3) の時のアセトン濃度に対する依存性は下図のようになる。



プロットは直線なので、反応はアセトン ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) に対して1次である。アセトン濃度が一定 (3.0 mmol/dm^3) の時の $[\text{H}^+]$ ($[\text{HClO}_4]$) に対する依存性から下の図が得られる。



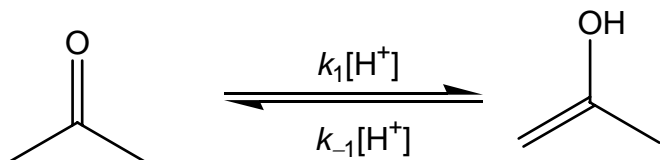
擬一次速度定数 k_{obs} は酸の濃度によってほとんど変化しないので、反応は $[\text{H}^+]$ ($[\text{HClO}_4]$) に対して0 (ゼロ) 次である。

j) $v = k_b[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}][\text{Br}_2]$

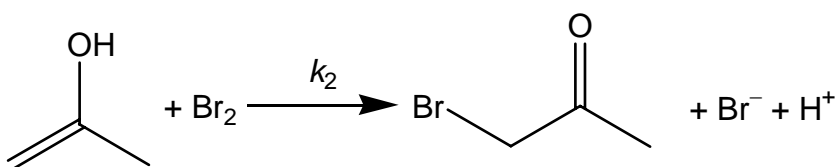
- k) 速度定数は、各実験から求めた擬一次速度定数をアセトン濃度で割れば求められる。
6個の測定値から求めた値を平均すると解答が得られる。

$$k_b = \underline{9.82 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \quad (\text{秒単位の二次反応の速度定数})$$

- l) Step 1:



- Step 2:



臭素分子の初濃度が大きいときは、 k_1 が律速である。したがって、

$$k_a = k_1$$

臭素分子の初濃度が小さいときは、**step 1**は速く、前駆平衡（訳注）になっている。
したがって、

$$k_b = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

となる。

（訳注）前駆平衡（pre-equilibrium）：この反応系のように、律速段階（step 2）の手前の速い反応（step 1）が可逆反応の場合には、step 1は速やかに化学平衡に極めて近い状態になる（厳密には、step 1の生成物の一部がstep 2の反応で消費されるので、その分だけ右向きの反応のほうがわずかに速い）。そのため、step 1が平衡状態であると近似して差し支えない。このような場合に、step 1のような段階を「前駆平衡」と呼んでいる。

（訳者補足）臭素分子の初濃度が小さい場合は、 k_2 が律速なので、反応速度は

$$v = k_2[\text{enol}][\text{Br}_2] \quad (\text{enol : } \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)$$

で表される。

Step 1は前駆平衡にあるので、右向きの反応速度と左向きの反応速度は等しいとみなしてよい。
すなわち、

$$k_1[\text{H}^+][\text{Acetone}] = k_{-1}[\text{H}^+][\text{enol}] \quad \text{より}$$

$$[\text{enol}] = (k_1 / k_{-1}) [\text{Acetone}]$$

これをvの式に代入すると、

$$v = k_2(k_1 / k_{-1}) [\text{Acetone}][\text{Br}_2]$$

$$= (k_2 k_1 / k_{-1}) [\text{Acetone}][\text{Br}_2]$$

よって、 $k_b = k_2 k_1 / k_{-1}$ となる。

(注) 最後の問い 1) は文章による回答が必要なので、このままの形式で出題されることはないだろう。しかし、自分の考えをまとめて、論理的な文章で表現する力を身につけると、文章を論理的に解釈する判断力も自然に身につくはずである。

(参考) シラバスの対応する分野

7.2. 速度式のすべての項目 (レベル 3)

7.3.2. 律速段階 (レベル 3) (前駆平衡を含む)

9.2.7.4. ケト・エノール互変異性 (レベル 3)

9.2.7.?. α 水素での求電子置換反応 (ハロホルム反応) (レベル 3 に準ずる)

1.00 cm のセル中での溶液の吸光度は、1.41 である。光反応器は 5.00 cm の長さの光路長を持つ。したがって、吸光度は 7.05 であると予想される。これは溶液が光の $(1 - 10^{-7.05}) \cdot 100 = 100.00\%$ (実質的に全ての光) を吸収する事を意味する。これと照射時間から求められる光強度は、 $3.88 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1800 \text{ s} = 2.16 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s}$ である。

460 nm の光子のエネルギーは、 $h\nu$ である。ここで h は Planck 定数であり、光子の振動数は光の速度 c を使って $\nu = c/\lambda$ として計算され得る：

$$I = 2.16 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s} \cdot N_A \cdot h \cdot c / \lambda = 5.62 \cdot 10^{-4} \text{ J/s} = 0.562 \text{ mW}.$$

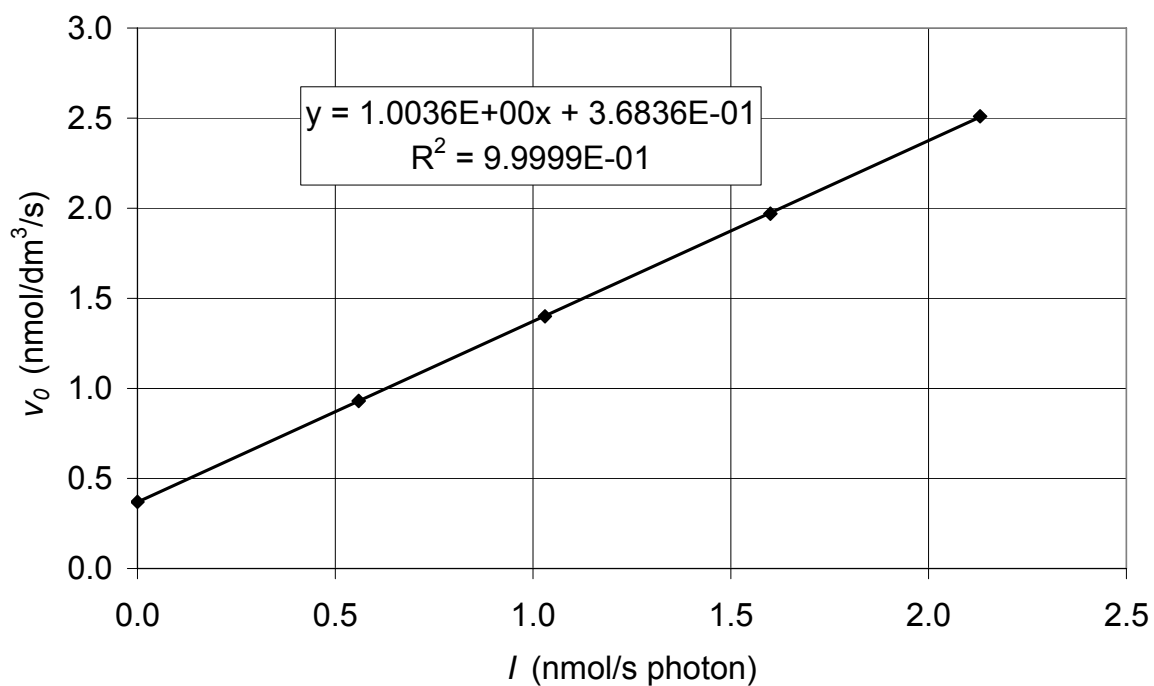
- k) フィルタ通過後の光強度は、 $10^{-A \cdot l}$ として計算され得る。光反応器内のヨウ素の吸光度は

$$5.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 740 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 5.00 \text{ cm} = 1.887$$

であるので、したがって 460 nm における光の $(1 - 10^{-1.887}) \cdot 100 = 98.7\%$ は、この溶媒によって吸収される。

	フィルタ 無し	フィルタ 1	フィルタ 2	フィルタ 3	鋼鉄の シート
フィルタ吸収度	0	0.125	0.316	0.582	∞
フィルタ通過後の光 強度	$2.16 \cdot 10^{-9}$	$1.62 \cdot 10^{-9}$	$1.04 \cdot 10^{-9}$	$5.66 \cdot 10^{-10}$	0
ヨウ素による吸収	$2.13 \cdot 10^{-9}$	$1.60 \cdot 10^{-9}$	$1.03 \cdot 10^{-9}$	$5.59 \cdot 10^{-10}$	0
v_0 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	$2.51 \cdot 10^{-9}$	$1.97 \cdot 10^{-9}$	$1.40 \cdot 10^{-9}$	$9.3 \cdot 10^{-10}$	$3.7 \cdot 10^{-10}$

光強度の関数としての反応初速度のプロット：



このプロットの傾きは、 ClO_2 (1.00) の消失に対する量子収量である。切片は、暗反応の反応初速度である。化学量論を考慮に入れる事により得られるヨウ素の消失に対する量子収量は、 $1.00 / 2.30 = 0.43$ である。

問題 29 二原子間のイオン対形成

- a) NaとClが近づいて、ある距離 R でNaからClへ電子が乗り移るとする。そのためには、この位置で、Na原子から電子を奪うのに必要なエネルギー（Na原子のイオン化エネルギー）が、その距離での Na^+ と Cl^- の間に働く静電相互エネルギーとCl原子の電子親和力の和にちょうど等しくなる。すなわち

$$E_i = EA + \frac{kq^2}{R}$$

である。問題の表から $EA = 348 \text{ kJ/mol} = 5.78 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $E_i = 496 \text{ kJ/mol} = 8.24 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ である。これらを用いて、方程式を解くと $R = 939 \text{ pm}$ が得られる。

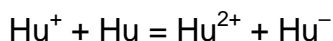
- b) 励起によってNa原子から電子を奪うのに必要なエネルギーは小さくなるので、距離は伸びる。a)の式でイオン化エネルギー E_i を $E_i - E_{\text{ex}} = 445 \text{ kJ/mol}$ で置き換える。距離は $R = 1432 \text{ pm}$ となる。

- c) a)の式の変形から、電子移動が起こるための距離に関する方程式は次のようになる。

$$R = \frac{kq^2}{E_i - EA}$$

R は $E_i - EA$ が減少するにともなって大きくなる。しかし、電子親和力は常にイオン化エネルギーよりも小さいため、 $E_i - EA$ は全ての元素に対して常に正である。したがって、全ての（イオン結合性の）二原子分子を引き離していくと、ある距離 R を越えれば、必ず、イオン対として解離するよりも、2個の中性原子に解離する方が安定になる。

- d) 次の酸化還元反応を仮定する。



表より第二イオン化エネルギー $E_{II}(\text{Hu}) = 500 \text{ kJ/mol} = 8.30 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ 、電子親和力 $EA(\text{Hu}) = 250 \text{ kJ/mol} = 4.15 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ 、二価イオンの電荷は $q_1 = 2 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ なので、反応距離は計算できて $R = 1110 \text{ pm}$ である。よってこの反応は起こりえる。