

第6章

1) 気体の分子運動論より、圧力が同じであれば分子1個の持つ平均エネルギーは同じである。また、一定の体積中に存在する分子の数は同じである。これより、理想気体の状態方程式は $PV=nRT$ であり、気体の種類によらない。室温で1気圧付近では、気体分子間の相互作用や体積に対する分子の大きさ割合は小さいので、窒素や酸素などの通常の気体は理想気体に近い振る舞いをする。

2) 理想気体は、分子の大きさと、分子間の相互作用（引力など）を無視している。分子の大きさにより、分子が自由に動ける空間が小さくなるため理想気体の状態方程式からずれてくる。また、分子間の引力のため圧力に補正が必要になってくる。

よく用いられているのは、ファンデルワールズ式で

$$(P + a(n/V)^2)(V - nb) = nRT$$

$a(n/V)^2$ は分子間の引力（ファンデルワールズ力）による補正、 nb は分子の大きさによる補正。

3) 気体の比熱と分子の運動(例えば平均自由行程)に支配されている。

$$4) \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \text{ より}$$

$$2 \text{ 乗平均速度 } v^2 = 3kT/m = 3RT/(N_A m) = 3RT/M$$

H₂ の場合

$$0^\circ\text{C} \quad v^2 = 3 \times 8.314 \times 273.15 / (2.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) = 3406453.65 \text{ (m s}^{-1}\text{)}^2$$

$$\sqrt{v^2} = 1846 \text{ m s}^{-1}$$

$$25^\circ\text{C} \quad \sqrt{v^2} = 1928 \text{ m s}^{-1}$$

N₂ の場合

$$0^\circ\text{C} \quad v^2 = 3 \times 8.314 \times 273.15 / (28.0 \times 10^{-3} \text{ kg}) = 243318.1 \text{ (m s}^{-1}\text{)}^2$$

$$\sqrt{v^2} = 493.3 \text{ m s}^{-1}$$

$$25^\circ\text{C} \quad \sqrt{v^2} = 515.4 \text{ m s}^{-1}$$

O₂ の場合

$$0^\circ\text{C} \quad v^2 = 3 \times 8.314 \times 273.15 / (32.0 \times 10^{-3} \text{ kg}) = 212903.3 \text{ (m s}^{-1}\text{)}^2$$

$$\sqrt{v^2} = 461.4 \text{ m s}^{-1}$$

$$25^\circ\text{C} \quad \sqrt{v^2} = 482.1 \text{ m s}^{-1}$$

5) p89 の注 15)にあるように

根平均 2 乗速度 $\sqrt{v^2}$ と最大確率速度 v_{\max} との比は 1.225:1 である。25°C の酸素は

$$\sqrt{v^2} = 482.1 \text{ m s}^{-1}$$

であるので

$$v_{\max} = 482.1 / 1.225 = 393.6 \text{ m s}^{-1}$$

となる。

6) 理想気体の場合

$PV = nRT$ から

$$P = nRT/V = 1.0 \times 8.314 \times 273.15 / (70.3 \times 10^{-6}) = 3.23 \times 10^7 \text{ Pa} = 319 \text{ atm}$$

ファンデルワールス式では

$$\begin{aligned} P &= nRT/(V - nb) - a(n/V)^2 = 1.0 \times 8.314 \times 273.15 / (70.3 \times 10^{-6} - 1.0 \times 39.4 \times 10^{-6}) - \\ &1.38 \times 10^{-6} \times 1.01325 \times 10^5 \times (1.0 / (70.3 \times 10^{-6}))^2 \\ &= 7.349 \times 10^7 - 2.829 \times 10^7 \text{ Pa} = 4.610 \times 10^7 \text{ Pa} = 455 \text{ atm} \end{aligned}$$

7) ファンデルワールス式から

$$P = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$$

臨界点では図 6-4(p90)の K 点である。この点は、 P に対して V の 1 次微分と 2 次微分が 0 となる点である。 $n = 1 \text{ mol}$ として

$$dP/dV = -RT/(V - b)^2 + 2a(n/V)^3 = 0 \quad (1)$$

$$d^2P/dV^2 = 2RT/(V - b)^3 - 6a(n/V)^4 = 0 \quad (2)$$

この連立方程式を解くと

$$V = 3b$$

$$P = RT/(2b) - a/(9b^2) = a/(27b^2)$$

$$T = 8a/(27Rb)$$

となる。これが臨界モル体積、臨界圧力、臨界温度である。

8) 溶液の組成としては、

- 1) 熱力学的にはモル分率が用いられる。
- 2) 質量モル濃度
- 3) (体積)モル濃度
- 4) 質量パーセント
- 5) 体積パーセント

具体的には p95 を参照すること。

9) a) Clausius-Clapeyron の式から

$$dT/dP = T(V_1 - V_2)/\Delta H$$

である。

ΔH はモル融解熱であるので、常に正の値である。

融解に伴う体積変化 $V_1 - V_2$ は、多くの物質で正の値、つまり融解すると体積が増加する。しかし水の場合は、融解すると体積が減少し、 $V_1 - V_2$ は負の値となる。

従って $dT/dP < 0$ となり、圧力が増加すると融点は下がる。

融点付近で、氷に圧力をかけると一部が融解する。

b) P に対して融点の変化が小さいときは、上式は、

$$\Delta T = T(V_1 - V_2) / \Delta H \times \Delta P$$

と置くことができる。

$$\begin{aligned} \Delta T &= 273.15 \times (-1.62 \times 10^{-8}) / (6.01 \times 10^3) \times 20 \times 1.01325 \times 10^5 \\ &= 0.00149 \text{ K} \end{aligned}$$

10) 沸点上昇

Raoult の法則により、不揮発性の物質を溶かした場合、溶媒の蒸気圧は、溶媒のモル分率に比例する。純粋な溶媒の蒸気圧を P_0 、溶媒のモル分率を x_s 、それに溶けている溶質のモル分率を x_1 とすると、蒸気圧 P は

$$P = P_0 x_s$$

蒸気圧の変化 ΔP は

$$\Delta P = P_0 - P = P_0 - P_0 x_s = P_0(1 - x_s) = P_0 x_1$$

一方 Clausius-Clapeyron の式から、 ΔT 、 ΔP が小さいときは

$$\Delta T = T(V_g - V_l) / \Delta H_v \times \Delta P$$

また、蒸発における体積変化は、 $V_l \ll V_g$ で液体の体積 V_l を無視すると

$$\Delta T = T V_g / \Delta H_v \times \Delta P = -T V_g / \Delta H_v \times P_0 x_1$$

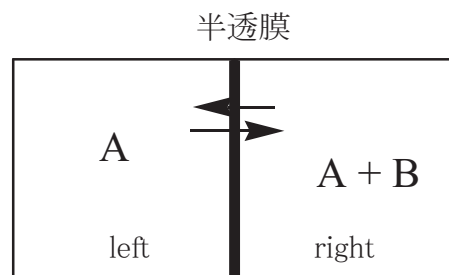
$V_g P_0 = RT$ なので

$$\Delta T = -RT^2 / \Delta H_v \times x_1$$

となり、溶質のモル分率にのみ沸点上昇 ΔT は依存する。

ファントホッフの式

右図は、左の入れ物に溶媒 A のみが、右の入れ物に溶質 B を溶かした溶媒 A を、半透膜で隔てて入れてある。この時、膜は溶媒 A のみが自由に行き来出来、B は膜を透過できない。



この時、A についてのケミカルポテンシャル (左のケミカルポテンシャル: $\mu_{A(\text{left})}$ 、右のケミカルポテンシャル: $\mu_{A(\text{right})}$) を見ると

$$\mu_{A(\text{left})} = \mu_A^\circ \quad (1)$$

$$\mu_{A(\text{right})} = \mu_A^\circ + RT \log_e x_A \quad (2)$$

(ただし x_A は右の入れ物における A のモル分率)

である。 x_A は 1 より小さいので

$$\mu_{A(\text{left})} > \mu_{A(\text{right})}$$

平衡になるためにはこの 2 つが等しくなる必要がある。

そこで、右の入れ物に圧力をかける事によりケミカルポテンシャルを増加($\Delta\mu$)させ

る必要がある。

圧力加える事によるケミカルポテンシャルの増加は、右の入れ物のエントロピー増加になるので

$$\Delta\mu = \int_{P_0}^P V_A dP = V_A (P - P_0) \quad (3)$$

となる。ここで P_0 は容器にかかっている大気圧であり、 V_A は溶媒 A のモル体積で圧力による体積変化は無視する。

したがって(1)(2)式から

$$\mu_{A(\text{right})} = \mu_A^\circ + RT \log_e x_A + \Delta\mu = \mu_{A(\text{left})} = \mu_A^\circ$$

となり、 $P - P_0$ を Π とおくと

$$\Delta\mu = -RT \log_e x_A = V_A (P - P_0) = \Pi V_A$$

一方、 $x_A = 1 - x_B$ より

$$\Pi V_A = -RT \log_e (1 - x_B) \cong RT x_B$$

$$\Pi = RT x_B / V_A$$

また、 $n_A \gg n_B$ のとき $x_B \cong n_B / n_A$ なので

$$\Pi = RT n_B / (n_A V_A)$$

$n_A V_A$ は容器の体積 V にほぼ等しいので

$$\Pi = RT n_B / V$$

n_B / V はモル濃度であるので c (mol m^{-3}) とおくと、

$$\Pi = c RT$$

となる。

注：(3)式は、次の様にして得られる。p104,p114 参照

$$G = H + TS = U + PV + TS$$

であるから、その変化について見てみる。液体の体積は圧力によってほぼ一定であるので $\Delta V = 0$ とし、温度も一定 $\Delta T = 0$ の条件では、 $\Delta U = 0$ なので

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) + \Delta(TS) = V\Delta P + T\Delta S$$

ここで、熱量の出入りはないので $\Delta S = 0$ である。従って、

$$\Delta G = V\Delta P$$

となり、 $\Delta\mu$ は同じ物である。

1 1) 血漿の凝固点降下を 0.56 K とすると

$$\Delta T = K_f c = 1.86 c = 0.56$$

より

$$c = 0.56 / 1.86 = 0.301 \text{ mol L}^{-1}$$

グルコースに換算すると、

$$c = 0.301 \times 180 \text{ g L}^{-1} = 54.2 \text{ g L}^{-1} = 5.42 \% \text{ (w/v)}$$

12) a) 分子運動論

気体の圧力、温度、体積の関係を、気体の分子の運動エネルギーや運動量から導き出す理論。圧力は、分子が単位時間に容器の壁に衝突したときの運動量の変化として与えられる。

b) グラハムの法則

気体の拡散は、分子量が大きい気体ほど小さくなる。

c) 平均自由行程

気体分子は互いに衝突を繰り返している。1つの分子が衝突してから次の衝突までに進む距離の平均値を気体の「平均自由行程」という。圧力が低いほどその距離は長くなる。また、分子の大きさが小さいほど衝突の回数が減るので長くなる。

d) ラウールの法則

混合液体（例えば A と B）の A 成分の蒸気圧 P_A は、構成する成分の飽和蒸気圧 p_A と、その液体中のモル分率 χ_A から $P_A = p_A \chi_A$ で与えられる。

全蒸気圧 P は

$$P = P_A + P_B = p_A \chi_A + p_B \chi_B$$

となる。

e) 水蒸気蒸留

1気圧では高沸点(>200°C)の物質に、水蒸気を通じると、水蒸気とともにこの物質が留出てくる。これを冷却し、水から分離すると、物質が得られる。一般に水に不溶な物質の蒸留法として用いられる。100°Cで蒸気圧が少しでもあれば蒸留する事が出来る。

f) 3重点

純粋な物質では、固相、液相、気相の3つの相が共存する温度と圧力は1つしか存在しない。3つの相が共存する温度と圧力を3重点という。水では、273.16 K、608 Paである。

g) 分配律

水とベンゼンの様にお互いに混ざらない溶媒に、ある物質が溶けているとき、それぞれの層の物質の濃度比は、温度が一定であれば一定となる。

h) 理想溶液

全ての濃度範囲でラウールの法則に従う溶液。

i) 相律

純物質や混合物の自由度 F (温度、圧力など、いくつの条件が変えられるか) は、相の数(P)と成分の数(C)から、

$$F = C - P + 2$$

となる。たとえば、1成分(水)が3つの相(固相、液相、気相)で平衡になっている場合は、

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

となり、自由度はない。つまり温度と圧力の組み合わせは1つしかない。

j) 臨界点

圧力を高くしていくと沸点は上昇するが、ある温度以上では、気体の密度と液体の密度が等しくなる。この温度、圧力以上では気体と液体の区別がなくなり沸騰は起こらなくなる。この温度、圧力を臨界点という。臨界点では、蒸発のエンタルピーは0となる。

k) アモルファス金属

固体の金属は普通微結晶の集まりであるが、製造の方法によっては、原子の規則的な配列がない、つまりアモルファス状の固体を作ることが出来る。強靱性、耐食性、軟磁性を持つことが知られている。

l) 束一的

溶液の性質が、溶けている溶質の性質ではなく、溶質の物質量と溶媒の性質だけできまること。

m) 液晶

よく知られている液晶の相としては

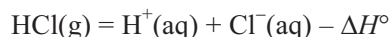
ネマティック：固体は3次元的な規則性があるが、この相は分子のある軸（長軸）の方向はそろっている（配向している）が、それに直角の方向の規則性がない。

スメクティック：分子が層状をつくって重なっているが、層内での分子の配列はランダムである。

コレステリック：熱力学的にはネマティック液晶と変わりが無いが、分子の配向方向にキラルなもの。

第7章

1) 塩化水素(HCl)の水に対する溶解の熱化学方程式は、HCl が水の中ではほとんど解離していることを考慮すると、



である。ここで ΔH^0 は溶解のエンタルピーである。したがって、

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta H_f^\circ(\text{HCl(g)}) \\ &= 0 + (-167.16) - (-92.31) = -74.85 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

すなわち $74.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ の発熱となる。

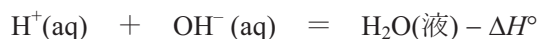
2) エントロピー変化 dS が実際に行われた過程 dQ/T よりも大きい方向に反応は進行する。このことより、ギブスの自由エネルギー(G)が減少する方向に進むことが導かれる。

NaCl の場合、表 7-3(p107)から、水に対する溶解の標準エンタルピー変化(ΔH°)は 3.86 kJ mol^{-1} の吸熱である。しかし、溶解の自由エネルギー変化(ΔG°)は $-8.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、水に溶解する方向に行く (1 mol L^{-1} の NaCl 溶液に対して)。これは、溶解のエントロピー変化(ΔS°)が $40.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるため、自由エネルギー変化が負になり、吸熱にも関わらず溶解する。

しかし、 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log_e[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$ であるので、 $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \cong 5.1 \text{ mol L}^{-1}$ で $\Delta G = 0$ となり、これ以上は溶解しない(飽和)。

3) 内部エネルギーは物質が持っているエネルギーであり、分子を見た場合、a) 並進(分子の運動)エネルギー、b) 分子の振動のエネルギー、c) 分子の回転のエネルギー、d) 化学結合のエネルギー(いわゆる化学エネルギー) 等がある。

4) 中和反応は、実質的に $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{OH}^-(\text{aq})$ が反応して水が生成する反応である。



従って、反応の標準エンタルピー変化は表 7-3(p107)から、

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - H_f^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) - H_f^\circ(\text{OH}^-(\text{aq})) \\ &= -285.83 - 0 - (-229.99) = -55.84 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる。通常中和熱($-\Delta H^\circ$)が 57 kJ mol^{-1} となっているのは、用いた酸とアルカリの希釈熱が含まれているためである。

5) a) 定積熱容量は、体積を一定にして物質 1 mol の温度を 1 K 上昇させるのに必要なエネルギー(熱量)である。このエネルギーは物質の内部エネルギー変化に使われる。一方、定圧熱容量は、一定の圧力下で、物質 1 mol の温度を 1 K 上昇させるのに必要なエネルギー(熱量)である。物質の内部エネルギー変化に加え、体積が増加する際外部に対して行う仕事量が含まれる。

b) 内部エネルギー(U)と圧力×体積(PV)の和をエンタルピー(H)という。エンタルピー

(H)は状態量である。定圧下でのエンタルピーの変化 ΔH は、発生する熱量 Q と符号が逆であるが絶対値は等しい。

c) エントロピー(S)は可逆変化において、加えた熱量 Q と絶対温度 T から次の式で定義される。

$$\Delta S = \int dQ/T$$

エントロピー(S)も状態量である。物質の乱雑さや、濃度などに関係する量である。

d) 標準生成エンタルピーは、標準状態（一般的には 25°C 、 1 気圧）で、最も安定な単体を 0 としたとき、それを原料として対象とする物質を生成した「反応のエンタルピー」である。状態量であるので、直接生成する反応がなくても、間接的に求める事が出来る。

第8章

1) 反応において、原料及び生成物の量(濃度)の時間変化を測定する。また原料の量(濃度)を変化させて測定する。このような測定から、反応速度の濃度依存性から、速度式を決定する。

一方、予想される反応機構を仮定し、この理論式から時間変化・濃度変化を予想し(時間に対して指数関数に従うか等)、色々な理論式の中で速度式が一致するものが、最も確からしい反応機構である。

2) 反応速度は $-\frac{d[A]}{dt}$ であるので

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^{2/3} \text{ となる。}$$

左辺の単位は $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、右辺の k 以外の単位は $\text{mol L}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{2/3}$ となるので

$$k \text{ の単位は } \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1} / (\text{mol L}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{2/3}) = \text{mol}^{-2/3} \text{L}^{2/3} \text{s}^{-1} \text{ となる。}$$

3) 一次の反応なので、ジアゾニウム塩の濃度を $[A]$ とすると、反応速度は

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

これより時間変化は

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

すなわち、

$$[A] / [A]_0 = e^{-kt} \text{ なので}$$

$$0.001/0.01 = e^{-0.071t}$$

$$t = -\log_e(0.001/0.01)/0.071 \text{ min} = 32.4 \text{ min} = 1950 \text{ s}$$

4) 反応の速度は、主に次の因子に支配される

温度、濃度、活性化エネルギー、頻度因子

また、複数の反応が寄与している反応では、律速となる反応の速度によって支配される。

5) 一次反応の場合は、反応は原料が単位時間に反応(分解)する割合(確率)で決まるので、原料が単位時間に反応(分解)する量(濃度)は、その時の濃度(の一次)に比例する。例えば、放射性的同位体が崩壊する場合は、その時の同位体の量に比例するため、指数関数的に減少して行く。

一方2次反応は、原料同士が衝突する割合(確率)で決まるので、単位時間に反応(分解)する量(濃度)は、2つの原料の濃度の積に比例する(2次の依存性)。

6) Arrhenius の式に従うとすれば、 E_a を活性化エネルギーとすると

$$\frac{d \log_e k}{dT} = E_a / (RT)$$

より

$$\log_e k = -E_a / (RT) + \log_e A$$

一般的に E_a は正の値なので、温度があがると反応速度定数も大きくなる。

7) N_2O の分解速度の Arrhenius プロットは右図のようになる。この傾きは、

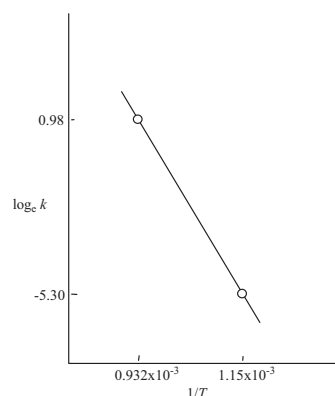
$$\begin{aligned} \text{Slope} &= (-5.30 - 0.98) / (1.15 \times 10^{-3} - 0.93 \times 10^{-3}) \\ &= -2.85 \times 10^4 \text{ K} \end{aligned}$$

から活性化エネルギーは

$$\begin{aligned} E_a &= -R \times \text{Slope} = 8.314 \times 2.85 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 2.37 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

頻度因子 A は 8-21 式から

$$\begin{aligned} A &= k / e^{-E_a / RT} \\ &= 4.97 \times 10^{-3} / e^{-\text{slope} / T} = 7.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



8) Arrhenius によれば、2 分子反応の気体の反応速度論では、Arrhenius の式から得られる活性化エネルギー (E_a) よりも大きい並進エネルギーを持つ分子が衝突したときに反応が起きると仮定している。衝突で得た活性化エネルギーは「活性化状態」という 2 つの分子が結合した状態になるために使われる。この状態を「活性複合体」と呼び、この状態を経て反応は進行する。

9)



(1) が速い平衡であるので、この反応の平衡定数を K とすると、

$$K = \frac{[\text{CCl}_3^-]}{[\text{CHCl}_3][\text{OH}^-]}$$

が成り立つ。

$$\text{よって} \quad [\text{CCl}_3^-] = K[\text{CHCl}_3][\text{OH}^-] \quad (3)$$

ここで、 K は大きくないので、 $[\text{CCl}_3^-]$ は中間体として考え、その量は無視する。

CCl_3^- が反応式(2)に従って反応すると CCl_2 が生成するが、これは直ちに分解して CO を生じるので、(2)の逆反応は存在しないので、 CHCl_3 の分解速度は CCl_2 の生成速度にほぼ等しい。

$$-d[\text{CHCl}_3]/dt = d[\text{CCl}_2]/dt = k_2[\text{CCl}_3^-]$$

従って、(3)式を代入すると

$$-d[\text{CHCl}_3]/dt = k_2 K[\text{CHCl}_3][\text{OH}^-]$$

となる。

10)

8-39 式から、中間体 ES に対する速度式を導くと

$$d[\text{ES}]/dt = k_1[\text{S}][\text{E}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}]$$

定常状態で ES の濃度が一定とすると $d[\text{ES}]/dt = 0$ なので

$$k_1[\text{S}][\text{E}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0$$

よって

$$[\text{ES}] = k_1[\text{S}][\text{E}] / (k_{-1} + k_2) \quad (4)$$

となる。

酵素 E の全量を $[\text{E}]_0$ とすると

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

また、酵素は基質 S に対して微量であるので、S の残量に対する ES の量は無視できる。

従って(4)式は

$$[\text{ES}] = k_1[\text{S}]([\text{E}]_0 - [\text{ES}]) / (k_{-1} + k_2)$$

なので

$$[\text{ES}] = k_1[\text{S}][\text{E}]_0 / (k_{-1} + k_2 + k_1[\text{S}])$$

生成物の生成速度は

$$\begin{aligned} d[\text{Product}]/dt &= k_2[\text{ES}] = k_2 k_1[\text{S}][\text{E}]_0 / (k_{-1} + k_2 + k_1[\text{S}]) \\ &= k_2[\text{S}][\text{E}]_0 / (k_{-1}/k_1 + k_2/k_1 + [\text{S}]) \end{aligned}$$

$K_M = k_{-1}/k_1 + k_2/k_1$ を Michaelis 定数として

$$d[\text{Product}]/dt = k_2[\text{S}][\text{E}]_0 / (K_M + [\text{S}])$$

となる。

11)

a) 半減期

物質が反応などによりその量、濃度が減少して行くとき、最初の量、濃度の 1/2 になるのに要する時間を半減期という。放射性同位体の崩壊の様に 1 次反応として減少する時には、寿命（減衰速度の逆数）の 0.693 倍となる。

b) 律速段階

反応が多段階で起きるとき、非常に速い反応は全体の速度に影響せず、最も遅い反応が、全体の速度を決めている。この最も遅い反応を律速段階という。

c) 素反応

反応が多段階のとき、その各段階の反応を素反応という。

d) アーレニウスプロット

速度定数の対数を絶対温度の逆数でプロットした物。傾きから活性化エネルギー、縦軸切片から頻度因子が求められる。(p124)

e) 反応次数

反応速度は反応する物質の濃度に依存する。濃度の一次に比例する場合を一次反応という。また、濃度の二次に比例する場合を二次反応という。このように、濃度依存性の次数を反応次数という。

f) 頻度因子

アーレニウスプロットにおいて

$$k = A e^{- (E_a/RT)}$$

係数 A を頻度因子といい、反応分子の時間あたりの衝突回数に相当する

g) 反応機構

反応によって、原料は生成物を与えるが、その反応は単純な反応で起こっている場合は少なく、色々な素反応から構成されている場合が多い。この原料は生成物を与える道筋（素反応の組み合わせ）を反応機構という。

h) 均一触媒

触媒は反応速度を変える能力を持つ物質の事を言うが、触媒が反応溶液に均一に溶けている物を均一触媒という。固体触媒や界面で働く触媒を不均一触媒という。

i) 酵素反応

酵素は触媒の一種であるが、8-39 式に示すように基質(原料)が酵素に一旦取り込まれ、酵素殿複合体をつくる。それから生成物が生じ、もとの酵素に戻る。これらは一般に、Michaelis-Menten の式に従う。

j) 定常状態法

逐次反応等の反応中間体を経由する反応では、反応中間体から生成物を生じる反応が速く、反応中間体の濃度が「常に小さく 0 と見なせる」場合がある。このときは反応中間体の生成速度と分解速度の合計（つまり反応中間体の反応速度）は、ほぼ 0 とおくことができる。つまり、定常状態と見なせるので、反応の解析が簡単になる。

第9章

- 1) 電気伝導率(κ): 電気伝導度は電気抵抗の逆数であり、単位は S である。電気伝導度は、導体の断面積(s)に比例し、導体の長さ(l)に反比例するので、電気伝導率(κ)は単位長($l=1\text{ cm}$)、単位断面積($s=1\text{ cm}^2$)の時の電気伝導度で表される。物質固有の値であり、物質がどれだけ電気を通しやすいかを示している。

モル電気伝導率(A): 導体が溶液の場合、電気伝導率は濃度に比例する。電気伝導度を測定するセルの長さ(導体の長さ)が 1 cm のとき、この電極間に物質が 1 mol 存在すると、濃度は $1/s \times 1000\text{ mol L}^{-1}$ となるので、電気伝導率は $s \times 1/s \times 1000$ に比例することになり、断面積に依存しない。この時の電気伝導率をモル電気伝導率(A)という。溶液のモル濃度を c とすると

$$A = 1000 \kappa / c$$

の関係がある。理想的な溶液の場合には、溶媒と温度で決まる物質固有の値である。

- 2) モル電気伝導率(A)は、理想的な溶液の場合には物質固有の値であるが、溶液の粘性や電解質のイオン間の相互作用が濃度に依存するので、一般的には濃度が高くなるとモル電気伝導率(A)は小さくなる傾向がある。測定値を濃度 0 に外挿することによって、これらの効果を除くことが出来る。これを無限希釈下のモル電気伝導率と呼び A_0 で表す。

- 3) Kohlrausch の法則:

無限希釈の電解質においては、陽イオンと陰イオンは独立して移動すると考えられる。従って、塩の無限希釈下のモル電気伝導率(A_0)は、それぞれのイオンのモル電気伝導率(A_0^+ 、 A_0^-)の和で与えられる。つまり

$$A_0 = A_0^+ + A_0^-$$

となる。

- 4) 各電解質のモル伝導率(単位は $\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ または $\text{S cm}^2\text{ mol}^{-1}$)は

$$A_0(\text{HCl}) = A_0(\text{H}^+) + A_0(\text{Cl}^-) = 349.81 + 76.35 = 426.16\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$$

$$A_0(\text{LiCl}) = A_0(\text{Li}^+) + A_0(\text{Cl}^-) = 38.68 + 76.35 = 115.03\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$$

$$A_0(\text{NaCl}) = A_0(\text{Na}^+) + A_0(\text{Cl}^-) = 50.10 + 76.35 = 126.45\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$$

濃度が同じであれば、電気伝導率は A_0 の順になるので、

$$\text{HCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$$

となる。

5) まず、電解質のモル伝導率を、電極の面積と電極間の距離がわかっている測定セルに濃度既知の電解質溶液を入れて、測定する。この電解質のイオンの輸率を p139 図 9-7 の装置で求める。

6) p138-139 の Hittorf の方法を参照

7) 例えば、ショ糖の様な非電解質の水溶液の沸点上昇は、モル沸点上昇とモル濃度の積に等しい。しかし、食塩水の沸点上昇の観測値は、モル沸点上昇とモル濃度の積の約 2 倍となる。凝固点降下度についても同様である。このようなことから、「塩」を水に溶解すると、2 つの物質に解離していると考えられる。また、「塩」の水溶液は電気をよく通す事から、電荷を持った粒子である。

8) 電解質の水溶液において、電解質の解離定数 K は、溶液の濃度 c 、モル伝導率 Λ と、無限希釈時のモル伝導率の和 Λ_0 から次の式で与えられる。

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

詳しくは 9-6 (p140) を参照。

9) 難溶な塩について、固体と溶液中のイオンとの間の溶解平衡定数に相当する。

詳しくは 9-7 (p142) を参照。

10) 例えば AgCl を水に溶解すると、以下の平衡が成り立っている。



この時、 Ag^+ を別の化学種、例えば銀アンミン錯体 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) に変換すると、ルシャトリエの法則に従って、平衡は右に進み固体の AgCl は溶解する。このためには多量のアンモニア (NH_3) を加える必要がある。KCN や $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の水溶液も、それぞれ銀イオンと錯体を作り AgCl を溶解することが出来る。

11) KCl や NaCl 等の強電解質は、水溶液中では完全に解離している。しかしモル伝導率は濃度によって変化し、濃くなるにつれ減少する。表 9-11 (p142) これはイオン間の引力やイオン雰囲気非対称性によるものと考えられる。

第10章

1) 酸・塩基の考え方は古代から錬金術の時代まで様々であったが、W.Lewis が初めて共通の考え方をまとめた(1764年)。(p144参照)その後、S.A.Arrhenius は電離説に基づいて、「電離して H^+ を出す物質を酸」、「電離して OH^- を出す物質を塩基」と定義した。

また、J.N.Brønsted や T.M.Lowry は 1932 年に、「他の物質に H^+ を与えるものを酸」、「 H^+ を受け取るものを塩基」と定義して、水溶液以外の系にも適用できるようにした。一方、G.N.Lewis は、それ以前に「非共有電子対を受け入れる事が出来るものを酸、それを供与するものを塩基」ということを提案し、この考え方は金属錯体や有機化学の分野で用いられている。

2) 酸の強さは、 H^+ の出しやすさであり、酸解離定数 K_a の大きさで決まる。

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a が大きいほど強い酸であり、小さいものは弱い酸である。

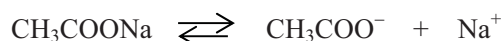
一方、塩基については、共役酸の解離定数 K_a で表すのが一般的である。

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[HB^+]}$$

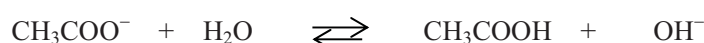
この場合、 K_a が大きいほど弱い塩基であり、小さいものは強い塩基である。

3) Brønsted-Lowry の酸塩基説では、弱酸の共役塩基は強い塩基である。

弱酸と強塩基から生成した塩、例えば酢酸ナトリウムの場合、水に溶解すると、次の様に解離する。



しかし、 CH_3COO^- は弱酸である酢酸の共役塩基なので、比較的強い塩基である。したがって、周りの水と次のように反応して OH^- を生じ、塩基性となる。



これを、塩の加水分解という。

逆に、強酸と弱塩基から生成した塩、例えば塩化アンモニウムの場合、周りの水と反応して H^+ を生じ、酸性となる。

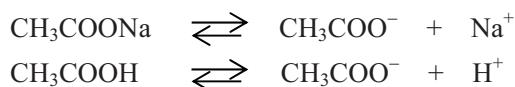
4) 塩酸や硝酸のように非常に強い酸であっても、水に溶解すると、すべてオキソニウムイオン(H_3O^+)となってしまう、これが最も強い酸として働く。



したがって、オキソニウムイオンより強い酸としては働くことができない。

強塩基についても同様で、水中では OH^- より強い塩基としては働くことができない。

- 5) 弱酸と強塩基からできた塩（たとえば酢酸ナトリウム）と弱酸（たとえば酢酸）を混合した水溶液では、次の平衡が考えられる。



酢酸ナトリウムは完全解離しているので水中には存在しない。また Na^+ は平衡には関与しないので酢酸の解離平衡だけを考えれば良い。この時の水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]$) は、酢酸の酸解離定数 K_a より

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

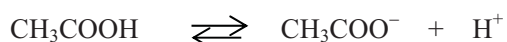
この $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は酸として加えた酢酸の濃度に、また $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は加えた酢酸ナトリウムの濃度にほぼ等しい。 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が同じ時の pH は $\text{p}K_a$ に等しい。ここに、 CH_3COOH や CH_3COO^- の濃度に対して微量の酸や塩基を加えても、その濃度はほとんど変化しないので pH も変わらない。また水を加えて濃度を薄くしても、 CH_3COOH と CH_3COO^- の相対濃度は変化しないので pH は変わらない。このような緩衝作用は CH_3COOH と CH_3COO^- の濃度が等しいときに最も効果的である。

- 6) 中和指示薬は酸解離基を持つ色素であり、HA とすると、その酸解離定数から

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

が成り立っている。色の変化は、HA と A^- の色の違いによるもので、人間の目で変化がわかるのが、それぞれ 10 % であると言われている。つまり、 $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ が 0.1 から 0.9 の間は変化が認識できる。これを上式に当てはめて $[\text{H}^+]$ を算出すると、認識範囲は pH として $\text{p}K_a - 1$ から $\text{p}K_a + 1$ となる。

- 7) 酢酸の酸解離を例にとると、酸解離平衡は以下ようになる。



Brønsted-Lowry の酸塩基の定義では、 H^+ を放出するのが酸であり、 CH_3COOH は上記平衡の右に進む反応から「酸」である。一方、 H^+ を受け取るのが塩基であることから、上記平衡の左に進む反応を見ると、 CH_3COO^- は塩基ということになる。つまり酸が解離してできる陰イオンは必ず塩基となるので、この塩基を「共役の塩基」という。また、この平衡の右を主體的にみると、塩基 (CH_3COO^-) が H^+ を受け取って酸 (CH_3COOH) ができたことになるので、これの酸を「共役の酸」という。

- 8) p146 の式 10-6 から 10-11 を参照せよ。

- 9) G.N.Lewis の酸・塩基の定義では「非共有電子対を受け入れる事が出来るものを酸、それを供与するものを塩基」である。Brønsted-Lowry の考え方では、 H^+ を基準として定義しているが、Lewis の定義では H^+ は「非共有電子対を受け入れる事が出来るもの」

であるので「酸」である。また、酸が解離してできる「共役の塩基」は、逆反応において、 H^+ に対して非共有電子対を提供しているので「塩基」である。しかし、酢酸のような酸は、Lewis の定義では酸にも塩基にも当てはまらない(一種の塩ということになる)。このことは、酸解離の逆反応において「酸と塩基が反応する」ことを言っている。

しかし、Lewis の定義は H^+ が関与しない反応に拡張することが出来、たとえばアンモニア分子の非共有電子対が Cu^{2+} に対して配位して銅アンミン錯体($Cu(NH_3)_4^{2+}$)を生成する反応などを酸塩基反応としてとらえることが出来る様になる。Lewis の定義は金属錯体や有機化学の分野で用いられている。

10) HASAB 説については 10-9(p156)を参照せよ。

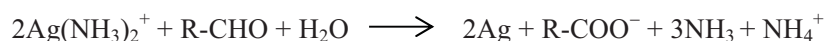
第 11 章

1) 酸化反応とは、物質（分子・原子）が電子を失う反応であり、還元反応とは、物質（分子・原子）が電子を受け取る反応である。単独でおこることはなく、必ず対となっておこるので、通常は酸化還元反応と呼ぶ。

2) a) 酸と塩基の中和反応は、 H^+ と OH^- から水が出来る反応であり、どの原子も酸化数が変わらないので、酸化還元反応ではない。

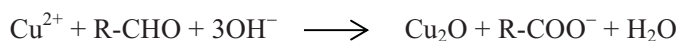


b) 銀鏡反応は、グルコースが還元剤となって Ag^+ を Ag に還元する酸化還元反応である。



酸化数 +1 0

c) フェーリング反応は、グルコースが還元剤となって $Cu(II)$ を $Cu(I)$ に還元する酸化還元反応である。実質的な反応は、



酸化数 +2 +1

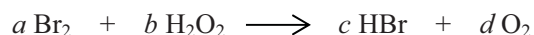
d) ニトログリセリンは、グリセリンの硝酸エステルである。エステル化反応は、一般的に酸化還元反応ではない。硝酸中の窒素原子(酸化数+5)や炭素に結合している原子の種類や個数は変化していない。

e) 生石灰と水から消石灰が出来る反応は、次式で表され、酸化還元反応ではない。



酸化数 +2 +2

3) a) 臭素と酸素原子の酸化数の変化を以下に示す。水素原子は常に+1である。

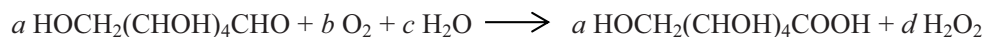


酸化数 0 -1 -1 0

従って、臭素原子 1 個に対して酸素原子 1 個の反応となる。

$a=1$ とすると $b=1$ となり、後は原子の数から $c=2$ 、 $d=1$ となる。

b) 反応に関与している炭素原子と酸素原子の酸化数を以下に示す。

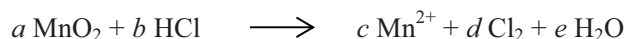


酸化数 +1 0 +3 -1

従って $a=1$ とすると、酸素原子が 2 個必要なので $b=1$ となる。

後は原子の数から $d=b=1$ 、 $c=1$

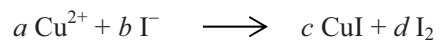
c) 反応に関与している Mn 原子と塩素原子の酸化数を以下に示す。



酸化数 +4 -1 +2 0

従って、Mn 1 原子に対して塩素原子が 2 個必要なので、 $a = 1$ とすると $b = 2$ となる。後は、原子の数から、 $c = 1$ 、 $d = 1$ 、 $e = 1$ となる

d) 反応に関与している Cu 原子とヨウ素原子の酸化数を以下に示す。



酸化数 +2 -1 +1,-1 0

従って、 Cu^{2+} 1 個に対して、 I^- が 1 個必要であるので、 $d = 1$ とすると $a = 2$ となり、同時に $c = 2$ となる。ヨウ素原子は合計で 4 個必要になるので、 $b = 4$ となる。

第12章

- 1) 電極物質 A の電極電位 E は、一般に次式で与えられる。(式 12-29)

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]}$$

ここで、 $[A_{\text{red}}]$ と $[A_{\text{ox}}]$ を標準状態、一般的には $[A_{\text{red}}] = [A_{\text{ox}}] = 1 \text{ mol/L}$ としたときの電極電位は $E = E_A^0$ となる。この E_A^0 を標準電極電位という。しかし、電位は単電極では測定できないので、標準水素電極を対極として測定したときの電位を標準電極電位 E_A^0 として定義する。

- 2) 単電極の表示方は次の様にする。



B は外部の溶液もしくは他の電極、 A_{ox} 、 A_{red} は対象とする酸化体、還元体である。どちらも溶液の場合は、電極として白金（酸化還元反応おこさないが電気を通す）を用いるのが通例である。|| は外部溶液との接続を示し、塩橋等を意味している。

また、 A_{red} が導電性の金属 A である場合は、金属 A を電極として用いるので、次のように表す。



また、起電力 E は、右に配置した電極の電位を E_R とし、左に配置した電極の電位を E_L とすると $E = E_R - E_L$ で定義する。

- 3) 電池の起電力の測定は、p165 図 12-2 のように 2 つの電極の間の電圧を測定するが、電池には内部抵抗（主として電解液中のイオンの移動による）が存在するので、流れる電流を内部抵抗が無視出来る範囲で測定する必要がある。このためには MOS-FET 入力型の電圧計を用いる。

- 4) この場合想定される酸化還元反応は、次の様になる。



酸素分圧 0.2 atm および中性(pH 7)では酸素の還元電位は

$$+0.401 - (\log_{10} [\text{OH}^-] \times 0.059) + \log_{10} 0.2^{1/4} \times 0.059 = +0.804 \text{ V}$$

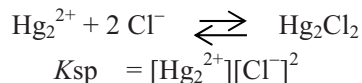
になると予想されるので、空気中の酸素によって一部の Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化されると考えられる。

一方、鉄の単体が存在すると、 Fe^{3+} の酸化力(+0.771 V)が Fe^{2+} の酸化力(-0.036 V)より勝るので、一旦、酸化されて生じた Fe^{3+} によって Fe が酸化されて Fe^{2+} となって溶出する。また、直接酸素によっても Fe は酸化される。従って、Fe が存在する限り、溶液中に Fe^{3+} はほとんど存在しない。

5) カロメル電極の真の電極電位(E)は、 $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$ で規定される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log_e [\text{Hg}_2^{2+}]$$

しかし、 Hg_2Cl_2 は難溶塩であるため溶解度積で規定される溶解平衡にある。



塩化物イオンの濃度 $[\text{Cl}^-]$ が一定であれば、 $[\text{Hg}_2^{2+}]$ も一定となり、カロメル電極の真の電極電位も一定となって、それは $[\text{Cl}^-]$ に依存する。

6) 例えば塩化銀を例にとる。少量の硝酸銀水溶液に濃度のわかっている KCl 水溶液を過剰加える。これに銀電極と、塩橋を介して標準電極をつないで電池を構成する。



この電池の起電力 E は銀の標準酸化還元電位 E_{Ag}^0 から(12-33 式参照)

$$E = E_{\text{Ag}}^0 + 0.059 \log_{10} [\text{Ag}^+]$$

一方、塩化銀の溶解度積から

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

なので

$$E = E_{\text{Ag}}^0 + 0.059 \log_{10} [\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}}^0 - 0.059 \log_{10} [\text{Cl}^-] + 0.059 \log_{10} K_{\text{sp}}$$

となり

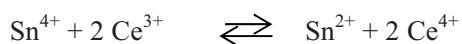
$$K_{\text{sp}} = [\text{Cl}^-] \times 10^{(E - E_{\text{Ag}}^0)/0.059}$$

で求める事が出来る。

標準電極のかわりに濃度既知の硝酸銀溶液に銀を電極とした電池を用いる事が出来る。1 mol/L の硝酸銀溶液を用いると $E_{\text{Ag}}^0 = 0 \text{ V}$ と置く事が出来る。



7) 12-6 と同様に計算すると



この平衡定数 K は

$$K = \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]^2}$$

ここで、溶液の電位を E とすると

$$E = E_{\text{Sn}}^0 - \frac{RT}{2F} \log_e \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$E = E_{\text{Ce}}^0 - \frac{RT}{F} \log_e \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

なので

$$\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = \exp((E_{\text{Sn}}^0 - E) \times 2 F / RT)$$

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = \exp((E_{\text{Ce}}^0 - E) \times F / RT)$$

より

$$\begin{aligned} K &= \exp((E_{\text{Sn}}^0 - E) \times 2 F / RT) / \exp(2 \times (E_{\text{Ce}}^0 - E) \times F / RT) \\ &= \exp(2 \times (E_{\text{Sn}}^0 - E_{\text{Ce}}^0) \times F / RT) \\ &= \exp(2 \times (0.15 - 1.61) \times 96480 / (8.314 \times 298.15)) = 4.38 \times 10^{-50} \end{aligned}$$

これは、上記の平衡がほとんど左にかたよっていることを示す。

- 8) 熱力学的な平衡電極電位と実際に電極反応を起こすための電位との差を過電圧という。金属表面が水や酸素によって腐蝕する場合、過電圧が大きいほど腐蝕がおこらなくなる。一方、電池においては、過電圧は実際に利用出来る電圧を低くなってしまいうので、エネルギーのロスを引き起こす。なるべく小さくすることが必要である。
- 9) 電気分解において陰極では、溶液中の金属イオンに電子を与えて還元して金属を析出させている。この順位はイオン化傾向の順、つまり標準酸化還元電位で決まる。つまり、この電位が正に大きいほど還元されやすく析出しやすい。

10)

a) 濃淡電池

2つの同じ種類の電極でも、電極が浸っている溶液のイオンの濃度が異なれば電極電位が異なる。例えば銀の電極の場合、



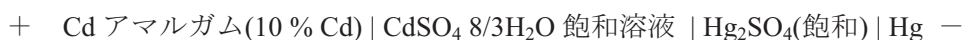
この電池の起電力(V単位)は以下の式のようになる。

$$E = 0.059 \log_{10} [\text{Ag}^+]_{\text{L}} / [\text{Ag}^+]_{\text{R}}$$

濃い溶液の銀電極が正極になる。この電池の場合、理想的には、短絡して放電すると、最終的には両溶液の濃度が等しくなる。

b) 標準電池

SI単位の定義通りに電位(例えば1V)を測定するのは困難である。そこで、電位差の基準として、起電力が正確にわかっている電池の電圧を元にして電位差を求める。この基準としては Weston 電池がある(図 12-3 ; p167)。



c) カロメル(甘コウ)電極

問題 5) に示すように、水銀電極に難溶塩 Hg_2Cl_2 を存在させると、 Cl^- の濃度を一定にする事により、安定した電極電位を得ることが出来る。カロメル(Hg_2Cl_2)を用いるのでカロメル電極という。

d) ネルンストの式

電極における酸化還元電位は、溶液の濃度に依存する(12-29 式)。

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]}$$

n は酸化還元反応に関与する電子の数である。 RT/F の値は室温で約 59 mV である。

e) 図 12-7(p175)のように、測定溶液と電極溶液を特殊なガラス薄膜で隔てると、ガラス薄膜の内と外との間に水素イオンの濃度差に起因する電位差が生じる。このようにして出来た電極をガラス電極といっている。pH の測定に利用される。

f) 塩化銀(銀)電極

カロメル(甘コウ)電極と同様に用いられる標準電極である。水銀の代わりに銀、カロメル(Hg_2Cl_2)の代わりに塩化銀を用いている。

問 6) の解答を参照せよ。



第13章

- 1) コロイド溶液は、可視光の波長より小さな直径を持つ粒子であり、その表面は正または負の電荷を持っていて、その回りをさらに逆の電化を帯びたイオンが取り巻いている。これがコロイド粒子同士が衝突する事を防ぎ、衝突によるコロイド粒子同士の凝集を防いでいる。
- 2) コロイド溶液に光を当てると散乱光が観測される（チンダル現象）。これはレイリー散乱によるもので、散乱強度は粒子径の6乗に比例する。従って、真の溶液の場合には粒子径が小さいのでほとんどレイリー散乱は観察されない。コロイド溶液のように粒子径が大きい場合に観測される。なお、観測光の波長より大きな径を持つ場合はミー散乱・幾何学的散乱となり、いわゆる「濁り」となる。
- 3) ナノサイズの非常に小さな孔をもつ薄膜（限外濾過膜）の袋にコロイド溶液を入れ、これを純水に浸すと、コロイドなどの径の大きな粒子は透過できず、イオンなどの小さな径を持つ物質は透過する。外の水を入れ替えながら長時間浸漬する事でコロイドのみを得ることが出来る。限外濾過法。ただし、離合集散が速くおこるミセルでは、ミセルを形成していない分子が透過してしまうので使用できない。
- 4) 蛍光は、芳香環を持つ分子などが光を吸収して励起状態になり、そこから基底状態に戻るときに発光する。したがって、光を吸収する発色団が存在することが必要である。また光を吸収してから発光するまでには時間がある（蛍光寿命）。これに対して、チンダル現象は基本的には、レイリー散乱によるものであり、光を吸収する発色団の有無には関係がない。また、光の照射と散乱との間には時間差はない。
- 5) コロイド粒子の表面に露出している原子団の性質による。たとえば、シリカコロイド(SiO_2)では、表面がシラノール(Si-OH)となっており、これが一部解離して Si-O^- となるので、負の電荷をもつことになる。
- 6) 長鎖カルボン酸のナトリウム塩などは、分子に疎水性部位と親水性部位を持つ両親媒性物質である。疎水性部位が親水性部位より大きいと、水には難溶となるが、数10分子から数100分子が集まって疎水部位を中心とし、親水部位を外側にした集合体を形成する。これをミセルという(図13-4; p180)。これもコロイドの一種である。
- 7) a) **ゾル** : 水中にコロイド粒子が分散していて、液体状となっているもの。
 ゲル : コロイド粒子同士が3次元的な網目構造を作って集合しているもの。
b) **ミセルコロイド** : 問題6) の解答を参照。

第14章

1) 光子の持つエネルギーは 150 kJ mol^{-1} から 300 kJ mol^{-1} である。これに対して熱エネルギーは数 kJ mol^{-1} に過ぎない。従って、室温では通常おこらない反応でも進行する。例えば2重結合の異性化や、ひずみの大きな分子の形成等。光エネルギーは熱エネルギーではないので、反応温度にはあまり影響されず、室温や -150°C でも進行する。

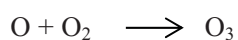
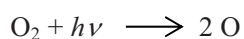
3) 量子収率は一般的には、「反応した分子の数」÷「吸収した光子の数」で与えられる。光子を吸収して生成した励起分子は全てが反応するわけではなく、かなりの部分が熱や蛍光・リン光となって失活して基底状態の分子に戻る。従って、通常は

$$\text{反応した分子の数} < \text{吸収した光子の数}$$

となるので、量子収率は1以下となる。連鎖反応が起こる場合は1を越える場合がある。

4) 光化学スモッグには、種々の原因があるが、その1つとして、 NO_x 等が紫外線を吸収して、最終的にはオゾンなどのオキシダントを形成する。これが光化学スモッグの一つと考えられている。オゾンはオゾン層にあるときは紫外線が地上に届くのを防いでくれる有用なものであるが、生物に対して毒性をもつので地表にあるときは有害である。

5) 酸素分子に紫外線が当たると



の反応により、オゾンを生成する。

このオゾンは、また、波長 300 nm 以下の紫外線を吸収して、これが地表に到達することを防いでいる。波長 300 nm 以下の紫外線は様々な光化学反応を誘起するので有害である。