

7月15日(2025)学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

四回生 一名

二回生 一名

計二名

質問内容

四回生

有機化学で不斉炭素について習ったが、演習問題で化合物二つについて、それぞれ不斉炭素原子を答える問題を与えられたが、不斉炭素原子がよくわからないので教えて欲しい。化合物の化学構造はメールの添付ファイルで送っておいたので、よろしくお願いします。

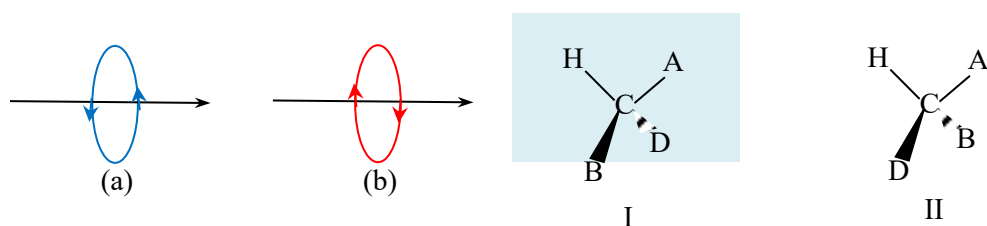
二回生

物理化学の問題で、放射性 ^{137}Cs の半減期が 30.1 年と与えられているときに、 ^{137}Cs が最初の量の 1/10、1/100、1/1000になる年数を求めよ、と言う問題について教えてほしい。

回答内容

四回生

炭素原子 1 個からなるメタンとその H の置換体である 4 つの化合物 CH_4 , $\text{CH}_3\text{X}_\text{A}$, $\text{CH}_2\text{X}_\text{A}\text{X}_\text{B}$, $\text{CHX}_\text{A}\text{X}_\text{B}\text{X}_\text{C}\text{X}_\text{D}$ についてそれらの立体構造を描き、下に示すように、 $\text{CHX}_\text{A}\text{X}_\text{B}\text{X}_\text{C}\text{X}_\text{D}$ には空間的に重なり合わない 2 つの構造 I、II があることを最初に説明し、



構造 I は、空色で示す鏡面で反映させると構造 II になる。また II についても同じことが言えることは I、II の構造から容易に分かる。この様に構造 I と II は鏡像関係にあるという。I と II は化学組成は同じであるが、重ね合わせるできない別の物質である。これらの物質は図の (a)、(b) に示した時計回りまたは反時計回りの円偏光に対して逆の効果(逆の旋光能)を示すことは、容易に見て取れる。

中心の炭素に結合する基が少なくとも二つ同じであれば、上の図では B と D を同じにすれば、異性体は生じないことはすぐにわかる。このように炭素原子を中心に見て、4 つの化学結合がすべて異なるとき、その炭素原子を不斉炭素と呼ぶ。

したがって、与えられた問題の解答としては、問題の化合物毎に、総ての炭素原子について 4 つの化学結合がすべて異なればその炭素原子は不斉炭素であるので、後は自分で解答するように言って私の回答とした。

二回生

はじめに、 ^{137}Cs が最初の量の $1/2$ 、 $1/4$ 、 $1/8$ になる年数を尋ね、それがわかれば、最も簡単な答え方は、 $1/2$ を何回繰り返したら、 ^{137}Cs が最初の量の $1/10$ 、 $1/100$ 、 $1/1000$ になるかを求めればよい。つまり、 n 回で到達したとして以下の式から n を求め、その n に半減期 30.1 年を掛ければ、必要な年数が求められる。

$$\left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{10}, \frac{1}{100}, \frac{1}{1000} \Rightarrow \ln n = \ln 10, \ln 100, \ln 1000$$

もう一つの解き方は、同位元素の崩壊の速度式を解いて、 t 時間後の ^{137}Cs の濃度を求めればよい。 $^{137}\text{Cs} \equiv A$ と置けば、崩壊の一次反応の速度式は式(1)で、その積分形は式(2)で、また速度定数と半減期の関係は式(3)で表される。

$$\frac{dA}{dt} = -kA \quad (1), \quad \ln \frac{A_0}{A} = kt \quad (2), \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

A の最初の量を A_0 とすると、それが最初の $1/10$ になる時間は、式(2)から求めることができる。

速度定数 k は式 (3) の半減期から求めればよい。

$$\ln 10 = kt \Rightarrow t = \frac{\ln 10}{k} \quad (3)$$

速度論を習っているので、この方法でも答が得られるようにすればよい、と回答。

7 月 17 日 (2025) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

二回生 六名

計六名

質問内容

二回生それぞれ 1) - 6) 別々の学生の質問

- 1) 与えられた化合物二つについて、不斉炭素原子を答える問題が出されたがわからないところがあるので教えてほしい。
- 2) ヨウ素の放射性同位元素 ^{131}I の半減期が 8.04 日と与えられているとき、 ^{131}I が最初の量の $1/10$ 、 $1/100$ 、 $1/1000$ になる日数を求めよ、と言う問題について教えてほしい。

3) *Langmuir* の吸着等温式に関する教科書の問題の解き方がわからないので教えてほしい。

4) 化学平衡が成立したところでは、A、B の濃度に次の関係が成り立つことを示せ、という問題がわからない。

$$[A]_0 - [A]_{eq} = [B]_{eq} - [B]_0 q_{\max}$$

5) 酢酸の電離速度を求めなさい、という問題にどう答えたらよいかわからない。

6) 平衡反応 $A + B \rightleftharpoons C + D$ で、平衡が右側に大きく偏っているときには、生成物の自由エネルギーは反応物の自由エネルギーより著しく小さいことを示せ、という問題にどう答えたらよいか。

回答内容

1) 7月15日の質問1)と同じであったので、同日の回答と同様の説明をした。

2) これについても7月15日の質問2)と同じであったので、同日の回答と同様の説明をした。

なお、学生から放射性同位元素の崩壊は一次反応なのか、と言う質問があったので、そうであること、またその速度定数は同位元素に固有で、環境によって全く変わらないので、反応条件をいろいろ変えて半減期を短くすることは出来ないこと、つまり一旦汚染されると、それは長時間続くことを説明しておいた。加えて、問題の解答では有効数字に注意して答を求めるように言った。

3) メールで送られてきた問題文に基づき、以下のメールで二通りの解法について説明した。

A 君

解答の仕方は幾つかありますが、ここでは二通りの解答の仕方を示しておきます。

参考にして下さい。

1. 問題にある等温吸着式は式(1)です。

$$q = q_{\max} \cdot \theta = q_{\max} \cdot \frac{bP}{1 + bP} \quad (1)$$

測定データを解析しやすいように式(1)の逆数をとって、式(1)を式(2)のように表します。

$$\begin{aligned} \frac{1}{q} &= \frac{1}{q_{\max} \cdot \theta} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot \frac{1 + bP}{bP} \\ &= \frac{1}{q_{\max}} \left(\frac{1}{bP} + 1 \right) \\ &= \frac{1}{q_{\max} \cdot b} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{q_{\max}} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、式(2)において、 q 、 P を式(3)のように y 、 x で置き換えると、

$$y = \frac{1}{q}, \quad x = \frac{1}{P} \quad (3)$$

式(4)が得られます。

$$y = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} \cdot x + \frac{1}{q_{\max}} \quad (4)$$

式(4)は y と x が直線関係にあることを示しているのです、この式に与えられたデーターを当てはめれば(直線の最小二乗法を用いる)、その直線の勾配から $1/q_{\max} \cdot b$ が、切片から $1/q_{\max}$ の値が求められます(下図参照)。切片から求めた $q_{\max}$ の値を用いれば、 $1/q_{\max} \cdot b$ の値から b の値が求められます。 b の単位は式(1)からすぐに分かりますが、圧力 P の逆数です。単位に注意してそれぞれの値を求めて下さい。線形最小二乗は Excel で実行できます。

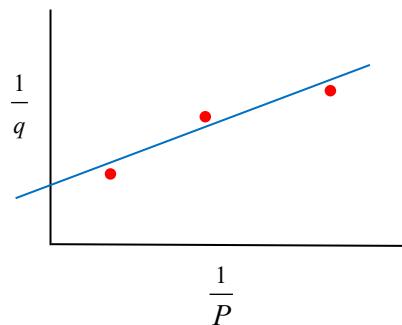


図1 等温吸着式の線形プロット

● : データー

2. 式 (1) を書き直さないでそのままプロットすると、図2のようになります。したがって、データーに最もよく合う曲線を求めると(非線形最小二乗法)、最適曲線から曲線の定数である $q_{\max}$ と b が求められます。これには Gnuplot などが用いられますが、この方法を知っていれば(学科では習います) 試してください。

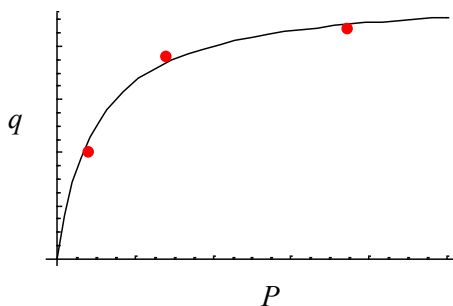
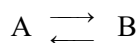


図2 等温吸着式のプロット

● : データー

- 4) 問題に即した最も簡単な平衡が下式で表されるとすると、



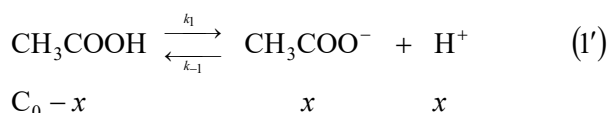
A、B の最初の量を $[A]_0$ 、 $[B]_0$ で表し、平衡が成立しているときのそれぞれの濃度を $[A]_{eq}$ 、 $[B]_{eq}$ とすると、平衡までに反応した(減少した)A の量を尋ね、それが $[A]_0 - [A]_{eq}$ であること、また同様に(増加した)B の量は $[B]_{eq} - [B]_0$ であることを答えてもらい、A がなくなった分だけ B が生成されたわけであるから、これらの量は等しいと置けば問題の証明すべき式 $[A]_0 - [A]_{eq} = [B]_{eq} - [B]_0$ が得られる、と回答。(物質の保存則を使ってもよい。)

5) 酢酸の解離反応は下式(1)で、またその平衡定数は式(2)表されるが、



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

電離速度定数を k_1 求めるには、プロトンが酢酸イオンと反応するイオン-イオン反応の速度定数 k_{-1} を測定し(あるいは計算値を用い)、その値と式(2)の平衡定数から k_1 を計算する方法がある。しかし、超高速のイオン再結合の速度を実測定するのは簡単ではない。それで、速度論の問題かどうか尋ねたところ、分析化学の問題だということだったので、それでは電離速度ではなくて電離度(または電離定数)の事ではないか、と尋ね、電離度の説明を式(1')に基づいてした。



電離度 α を式(3)で定義すると、平衡定数は式(2')のように、電離度 α と初濃度 C_0 を用いて表される。

$$\frac{x}{C_0} \equiv \alpha \Rightarrow x = \alpha \cdot C_0 \quad (3)$$

$$K = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)} \quad (2')$$

したがって初濃度 C_0 と平衡定数 K の値から電離度 α を求めることができる。注意しておくことは電離度は初濃度に依存し、濃度が低いほど電離は進む、と回答。

6) 自由エネルギー G と平衡定数 K の関係はどうなっているか尋ね、式(1)の左辺は ΔG° であって、 ΔG ではないことに注意するように言って、

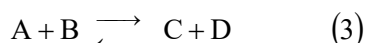
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

式(1)は、平衡反応による自由エネルギー変化を与える式(2)から、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2)$$

平衡時には $\Delta G = 0$ (つまり平衡反応は巨視的にはどちらにも進まない)が成り立つことを用いて導かれる。(式(2)の誘導はしなかった。)

平衡反応が式(3)で表される場合について考えてみると、



生成物である C と D の標準自由エネルギーの和が反応物 A と B の標準自由エネルギーの和より著しく小さいと、 ΔG° は大きな負の値をとるので、平衡定数は K も大きな値、つまり式(3)の平衡は大きく右側にずれることがわかる、と回答。

(以上)