

物質化学の基礎 解答編

第1章

- 1) 1-3 近世の化学と科学的思考の芽生え (p-2) を参照。
- 2) 「質量不変の法則」 (p-3) 等を参照
- 3) 1-4 ドルトンの原子説 (p-4) を参照。
- 4) 1-2 中世の化学と錬金術 (p-2) を参照。

第2章

1) 元素と原子の定義を、水素を例にとり説明せよ。

「原子」：物質を構成する最小の「粒子」であり、原子核と電子という素粒子から構成されているもので。「粒子」そのものを表す。 ^1H は原子である。

「元素」：同じ性質を示す「原子」の「集合体」を表すものであり、ある意味で抽象名詞である。 ^1H や ^2H を含めた「水素」を表す言葉である。

2) 長さ L の 1 次元の井戸の中に存在する 1 個の電子に対する波動方程式は 2-33 式から

$$-\hbar^2/(8\pi^2m) \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (1)$$

である。 $x=0 \sim L$ の範囲でポテンシャルエネルギーは 0 であり、 $V(x)=0$ である。この井戸の両端において電子は存在しないので境界条件として

$$x=0, L \quad \psi(0)=0, \psi(L)=0$$

2 次微分して同じ関数となるのは、sin 関数、cos 関数、指数関数である。しかし上記の境界条件を満たせるのは sin 関数だけであるので、境界条件を考慮すると、この解は $\psi = A \sin(n\pi x/L)$

である。 n は整数。A は任意の定数(0 を除く)。

これを(1)式に代入してみると

$$\hbar^2/(8\pi^2m) (n\pi/L)^2 A \sin(n\pi x/L) = E A \sin(n\pi x/L)$$

したがって、この式が成り立つためには

$$E = n^2 \hbar^2 / (8 L^2 m)$$

となる。

a) $L = 1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$, $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ を代入すると、 $n = 1$ の時

$$E = n^2 \hbar^2 / (8 L^2 m) = 1^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2 / (8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1 \times 10^{-10})^2) \text{ J} \\ = 6.02 \times 10^{-18} \text{ J} = 3.6 \times 10^6 \text{ J/mol} = 37.6 \text{ eV}$$

エネルギーの換算は p102 表 7-1 を参照のこと。

b) $L = 10 \text{ cm} = 1 \times 10^{-1} \text{ m}$, $m = 1 \text{ g} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ を代入すると、 $n = 1$ の時

$$E = n^2 \hbar^2 / (8 L^2 m) \\ = 1^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2 / (8 \times 1 \times 10^{-3} \times (1 \times 10^{-1})^2) \\ = 5.49 \times 10^{-62} \text{ J} = 3.3 \times 10^{-39} \text{ J mol}^{-1} = 3.4 \times 10^{-44} \text{ eV}$$

3) 波長と振動数の関係は

$$v \times \lambda = c$$

なので、

$$v = c / \lambda = 3 \times 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)} / (580 \times 10^{-9} \text{ (m)}) = 5.17 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$v(\text{波数}) = 1 \text{ (cm)} / \lambda = 1 \times 10^{-2} \text{ (m)} / (580 \times 10^{-9} \text{ (m)}) = 17200 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = hv = 6.626 \times 10^{-34} \text{ (J s)} \times 5.17 \times 10^{14} \text{ (Hz)} = 3.426 \times 10^{-19} \text{ J} = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4) 式 2-27 及び式 2-28 より

$$\begin{aligned} \Delta E &= m e^4 / (8 \epsilon_0^2 h^2) (1/n^2 - 1/n'^2) \\ &= 9.11 \times 10^{-31} (\text{kg}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2 / (8 \times (8.854 \times 10^{-12} (\text{F m}^{-1}))^2 \times (6.626 \times 10^{-34} (\text{J s}))^2) \\ &\quad \times (1/2^2 - 1/4^2) \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \times (1/2^2 - 1/4^2) \text{ J} = 4.08 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.55 \text{ eV} \\ \nu &= \Delta E / h = 4.08 \times 10^{-19} / 6.626 \times 10^{-34} \text{ Hz} = 6.16 \times 10^{14} \text{ Hz} \\ \nu(\text{波数}) &= 6.16 \times 10^{14} (\text{Hz}) / 3 \times 10^{10} (\text{cm s}^{-1}) = 2.05 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

5) ボーアの仮定

1) 定常状態での釣り合いは古典力学をつかって表現できる。電子は、原子核から静電引力を受けるが、核の周りを円運動することによって遠心力と釣り合っている (ニュートン力学)

一方、異なる状態へ変わる (遷移) ことは古典論では説明できない。古典論では、円運動する電子はエネルギーを放出してしまい、核に落ち込んでしまうので、状態間の遷移でのみ外部とエネルギーの出入りが出来るとしている。

2) 2つの定常状態間を遷移する際、一定の電磁波を放出する。この電磁波の周波数 (ν) と放出されるエネルギー (ΔE) との関係は、プランクの関係式で表される。

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$$

3) 定常状態がエネルギー的に連続に見える領域では、放出される電磁波の周波数は古典論で計算される値と一致する。

6) Schrödinger の波動方程式から得られる解は 3次元極座標系では、原点からの距離 r に依存する動径関数 ($R(r)$) と z 軸からの角度 θ に依存する関数 ($T(\theta)$)、 x 軸からの角度 ϕ に依存する関数 ($P(\phi)$)、に変数分離することが出来る。

$R(r)$ は軌道の大きさとエネルギーを決めている関数で、主量子数 n で規定される。

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$T(\theta)$ は軌道の形を決めている関数で、方位量子数 l で規定される

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

$P(\phi)$ は軌道の方向を決めている関数で、磁気量子数 m で規定される

$$m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$$

通常の Schrödinger の波動方程式では規定されないが、電子の自転に基づく量子数としてスピン量子数 (s) がある。自転の回転方向を規定している。

$$s = -1/2, 1/2$$

7) a) N: $1s^2 2s^2 2p^3$

$$\text{Ar: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$$\text{Fe: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$$

$$\text{Fe}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$$

$$\text{Fe}^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$$

b) 不対電子 Fe^{2+} : 4 個 Fe^{3+} : 5 個

8)

a)不確定性原理

位置と運動量を同時に正確に求めることは出来ない。例えば、位置を正確に求めようとすると、運動量(p)が不確定になる。

$$\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$$

エネルギーと時間に置き換えることも出来る。

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$$

となる。

b)Pauli の排他原理

1つの原子軌道には電子が2個しか存在できない。その電子も、お互いにスピンの向きを逆にして存在している。つまりスピン量子数(s)が異なる。このことは、原子軌道の量子数(n, l, m)を考慮すると、1つの原子中には、 n, l, m, s が同じ電子は存在しない事になる。

c)Hund の規則

2つの異なる原子軌道でエネルギーが等しい場合、2つの電子は、異なる軌道に1つずつ入る。その時スピンの向きは同じ方向に入る。

d)光電効果

金属の表面に光(光子)をあてると電子が飛び出してくる現象。電子が金属表面から飛び出すには、金属固有のエネルギー(W)が必要であり、そのエネルギーよりも光子の持つエネルギー($h\nu$)が大きければ電子が飛び出す。

$$\nu > W/h$$

このことは、 W/h より小さい振動数の光は、どんなに強度が大きくても光電効果が起らない。光が粒子としての性質を持つことによる。

e)コンプトン効果

短い波長のX線を物質にあてたとき、散乱してでてくる2次X線の波長が入射X線より長くなるという現象。X線が電子と衝突したとき、光子のエネルギーの一部が電子に移って光子のエネルギーが小さくなる現象である。

f)de Broglie の式

光が粒子と波の二重性をもつことから、粒子として考えられてきた電子についても波としての性質を持つとした。現在では、全ての粒子が粒子と波の二重性をもつことが知られている。速さ v で運動している電子の波長(λ)は

$$\lambda = h / (mv)$$

で与えられる。

g) Schrödinger の波動方程式

電子を波としてとらえた時、音や電磁波と同じ挙動をするとして得られた式。一次元の場合は次式で与えられる

$$-\hbar^2/(8\pi^2m) d^2\psi/dx^2 + V(x) \psi = E \psi$$

左辺第1項は運動エネルギー、第2項は位置(ポテンシャル)エネルギーを表し、右辺は全エネルギーを表している。

h) 波動関数

電子を波としたとき、電子の振幅を位置の関数で表した物を波動関数 ψ という。

ψ の意味を直接的には表せないが、 ψ^2 は、その位置での電子の存在確率を表す。

i) 動系分布関数

原子軌道の波動関数(軌道関数)を3次元極座標系で表した場合、電子を原点からの距離 $r \sim r+dr$ に見いだす確率を動系分布関数($D(r)$)という。

s 軌道の様に球対称の波動関数は、動径関数 $R(r)$ だけで表されるので

$$D(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 = 4\pi r^2 |R(r)|^2$$

となる。この関数は、原点では0となるが、ある距離で極大となる。

9) 電子が1個だけの原子のイオン化エネルギーは、1s 軌道の軌道エネルギーに等しい。

従って、2-39 式より、

水素原子の場合は、 $Z=1$ として 1s 軌道は $n=1$ なので

$$\Delta E = mZ^2 e^4 / (8 \epsilon_0^2 h^2) 1/1^2 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1^2 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2 / (8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2) \times 1/1^2 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.60 \text{ eV}$$

He^+ の場合は

$$\Delta E = mZ^2 e^4 / (8 \epsilon_0^2 h^2) 1/1^2 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2^2 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2 / (8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2) \times 1/1^2 = 8.72 \times 10^{-18} \text{ J} = 54.43 \text{ eV}$$

10)

a) 内部遷移元素

ランタノイド、アクチノイド系元素などの希土類元素は、原子番号の順に、最外殻から2つ下の軌道(例えばランタノイドでは最外殻は6sであるが、4f軌道)に電子が埋まって行く。これらの元素を「内部遷移元素」と呼ぶ。その他の遷移元素は1つ下の軌道(4sに対して3d)に電子が埋まって行く。これらの元素を「外部遷移元素」と呼ぶ。

b) 電気陰性度

「結合が」出来るときに両端の原子の種類が(正確には、結合を作る軌道の種類)違ふと、結合に使われている電子は、どちらかの原子に引き寄せられている。この、原子による結合電子を引き寄せる能力を「電気陰性度」という。電子親和力とは違ふ事に注意

する必要がある。

電気陰性度の大きな原子の方が電氣的に負の電荷を帯びることになる。Pauling による定義は、フッ素(F)の電気陰性度を 4.0 とし、結合エネルギーなどから算出した。一方、Mulliken は、電子親和力とイオン化エネルギーの平均値を電気陰性度と定義している。

c) 金属と非金属

固体において、金属結合を持つもの。つまり自由電子を持ち、その結果、電気伝導性をもつ、延性、展性を持つ物を「金属」という。一般に非金属は電気伝導性に乏しい。

d) 電子親和力

原子が電子を受け取ったとき、放出されるエネルギーを「電子親和力」という。これが大きいほど陰イオンになりやすい。

e) 電子ボルト

エネルギーの単位で、1 個の電子を、1 V の電位差の間を移動させるのに必要なエネルギーである。電位勾配や移動距離には依存しない

$$1 \text{ eV} = 1 \text{ V} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 96485.3 \text{ J mol}^{-1}$$

である。

f) 価電子

化学結合に関与する電子であり、一般には最外殻の電子が相当する。ただし、希ガス元素にあつてはこの数を 0 としている

g) ファンデルワールス半径

2つの原子が近づくと、イオン結合や共有結合が出来ない場合 (He 同士など) でもファンデルワールス力が働く。この力は、ある距離までは引力として働くが、途中から反発となり、これ以上近づけなくなる。つまり、最も安定な距離が存在する。この距離を各原子に割り振ったものをファンデルワールス半径という。原子の実質的な大きさと見なせる。

第3章

1) a) 標識化合物：分子中の特定の原子をその同位体で置き換えた化合物。

化学反応や生物の代謝などでの化学的な性質はほとんど変わらない。

元の分子が化学反応や代謝で、どこに行ったのかを、その同位体を追跡する事によってわかる。同位体を追跡するには、放射性同位体であれば、それより発する放射線を検出する。放射性でなければ、質量分析装置などを使う。

b) α 崩壊と β 崩壊：放射性の原子は、核が崩壊する時にヘリウムの原子核 (${}^4\text{He}$: α 線) を放出し、質量数が4減り、原子番号が2減る。これを α 崩壊という。

また、核が崩壊する時に電子 (β 線) を放出するものもある。この場合、質量数は変わらず、原子番号が1増加する。これを β 崩壊という。

c) α 線：ヘリウムの原子核 (${}^4\text{He}$) であり、物質に対する透過力は小さい。正の電荷を持っているため、電場や磁場でその進行方向が曲げられる。

β 線：運動エネルギーを持った電子であり、物質に対する透過力は比較的大きい。負の電荷を持っているため、電場や磁場でその進行方向が曲げられる。

γ 線：高エネルギーの電磁波である。物質に対する透過力は非常に大きい。電荷を持たないため、電場や磁場では進行方向は変わらない。

2) ${}^{238}\text{U}$ の原子核の質量は $238.05078 \text{ g mol}^{-1}$

${}^{234}\text{Th}$ の原子核の質量は $234.04359 \text{ g mol}^{-1}$

${}^4\text{He}$ の原子核の質量は $4.00260 \text{ g mol}^{-1}$

${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{234}\text{Th} + {}^4\text{He}$

の崩壊で減少する質量 ΔM は原子量単位で

$$\Delta M = 238.05078 - 234.04359 - 4.00260 = 0.00459 \text{ g mol}^{-1}$$

従って放出されるエネルギー E は

$$E = \Delta M c^2 = 0.00000459 \times (2.998 \times 10^8)^2 = 4.13 \times 10^{11} \text{ J mol}^{-1} \\ = 4.28 \text{ MeV}$$

となる。

3) ${}^{236}\text{Ra}$ の崩壊定数は $\lambda = 1.372 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ である。式 3-8 より、寿命 T は

$$T = 1/\lambda = 1/(1.372 \times 10^{-11}) = 0.729 \times 10^{11} \text{ s} = 843750 \text{ day} = 2310 \text{ y}$$

4) ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ の減少割合 (N/N_0) は

$$N/N_0 = 2 \times 10^{-14} / 1 \times 10^{-12} = 2 \times 10^{-2}$$

一方、式 3-6 より

$$N/N_0 = e^{-\lambda t}$$

${}^{14}\text{C}$ の崩壊定数 λ は $1.2449 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}$ (半減期 5568 年) であるので切り倒されてからの経過時間は

$$t = -1/\lambda \log_e N/N_0 = 1/(1.2449 \times 10^{-4}) \times 3.912 = 3.14 \times 10^4 \text{ y}$$

- 5)天然に存在するカリウムには放射性の⁴⁰Kが0.012%含まれている。主にβ崩壊するが、この放射線が半導体回路(メモリーなど)に当たると誤動作する。半減期は12億年と長いので、強い放射能ではない。ただ、カリウム1gあたり1秒間に30個の放射線(主にβ線とγ線)を出すので、微量でも、誤動作する事になるので、極力カリウム分が混入するのは避けなければならない。
- (塩化カリウム(KCl) 1kgからは、1秒間に約15,000個の放射線が出ている(15,000 Bq)。)

第4章

1) 化学結合の種類

a) **イオン結合** : NaCl の様に陽イオン (Na^+) と陰イオン (Cl^-) からなる結晶で、イオン同士の静電引力による安定化エネルギーで結合している。2つの原子の電気陰性度の差が大きい場合に出来る結合である。

b) **共有結合** : 2つの原子が互いに1つずつの電子 (合計2個) を出し合い、それを共有することによって安定化している。

この共有結合には2種あり、原子間の結合軸上に結合電子対が存在する σ 結合と p 軌道が側面で結合する π 結合がある。2重結合、3重結合の内一つは σ 結合であり、残りは π 結合である。 σ 結合の例はメタンの C-H 結合、 π 結合の例はエチレン、アセチレンなどの多重結合があげられる。

c) **配位結合** : 共有結合の1種で、結合電子を一方の原子が2個とも出している場合、これを配位結合という。 $\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$ の分子の O-B 結合は O 原子上の2個の電子で結合が出来ている。

2) イオン間の引力を支配する因子

イオン間の引力は基本的には静電引力であり、次式で表される

$$\text{引力} : F = Z^+ e Z^- e / (4\pi\epsilon_0 \epsilon' r^2)$$

$Z^+ e$ 、 $Z^- e$ はそれぞれ陽イオン、陰イオンの電荷、 r はイオン間の距離、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ' は比誘電率でイオンの周りが真空であれば1である。

尚、2つのイオンが無限に離れている時のエネルギーを0とすると、イオン間の距離が r の場合の静電エネルギーは

$$E = Z^+ e Z^- e / (4\pi\epsilon_0 \epsilon' r)$$

となる。

陽、陰両イオンが、水の様な媒体中に存在する時は、上式の ϵ' は媒体の比誘電率となり、例えば水では約80である。

したがって、イオンの持つ電荷、イオン間の距離、媒体の比誘電率に支配される。

3) 化学結合の方向性

例えば3原子で出来た分子の、中央の原子の結合に関与する2つの原子軌道関数の形によって、化学結合の方向性が決まる。原子軌道のうち、s軌道は電子の分布が球対称なので、この軌道を使った結合に方向性はない。一方、p軌道では電子の分布が軸対称なので、この軸に沿った方向に結合が出来、方向性を有する。

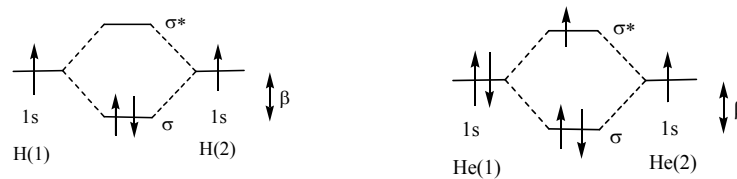
2つの軌道がともにp軌道の場合、2つのp軌道 (p_x, p_y) の軸は 90° の角度となるので、結合角は 90° となる。 H_2S や H_2Se 等がこれに近い結合角を持っている。

一方、メタンや水分子の様な化合物の結合角は $105 \sim 109.5^\circ$ である。これは、2s軌道と3つの2p軌道 (p_x, p_y, p_z) が方向が異なる4つの混成軌道を形成し、それと結合を作る

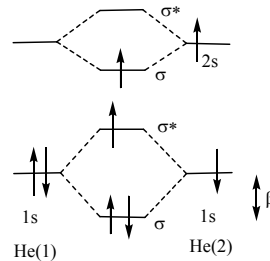
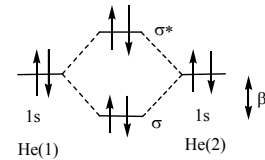
ためである。このとき、結合角は約 109.5° となる。

4)

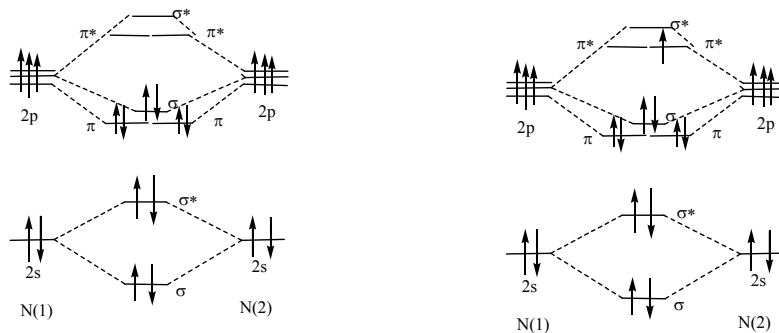
a) H_2 と He_2^+ の結合軌道のエネルギー準位は下図のようになる。結合軌道 (σ) の安定化エネルギーを β とすると、 H_2 の場合は 2β の安定化エネルギーが得られるのに対し、 He_2^+ では反結合軌道 (σ^*) に電子が 1 個存在するので、差し引き、 β しか安定化エネルギーは得られない。



b) He_2 が存在すると仮定すると右図のような電子配置になり、結合による安定化はない。しかし、放電のエネルギーにより一方の原子中の電子が $2s$ 軌道に励起されると、 He_2 は下図のような電子配置となり、安定化のエネルギーが生まれる。いくつかの希ガスは、放電中でハロゲン原子などと化合物（不安定ながらも）を作ることが知られている。



c) N_2 分子の電子配置は下左図のようになり、3 つの結合性軌道 (σ, π, π) が残っているため、3 重結合となっているが、 N_2 分子では、電子が 1 個 反結合性軌道 π^* に入るため結合が弱められる。(2.5 重結合となる)



5)

a) Li 原子は、2s 軌道に電子が 1 個入っている。従って Li_2 は水素分子 (H_2) と同様に σ 結合を形成する。一方 Be は 2s 軌道に電子が 2 個入っているため、そのままでは結合が出来ない。

b) BeCl_2 は分子軌道法の考え方からすると、

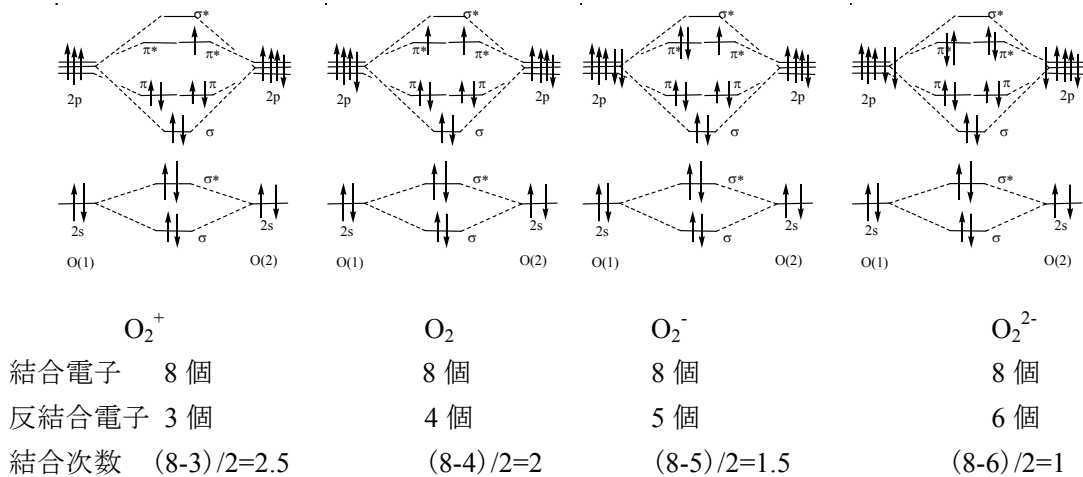
2s 軌道に電子が 2 個入っているため、そのままでは結合が出来ない。そのため 1 個の電子を 2p 軌道にあげて (若干のエネルギーが必要である)、残った 2s 軌道の電子と Cl 原子の p 軌道で 1 つの σ 結合を形成する。残った 2p 軌道の電子と Cl 原子の p 軌道でもう一つの σ 結合を形成する。ただし、この考え方では結合の方向は自由となる。しかし、 BeCl_2 は直線分子であるので、現実とは合わない。

混成軌道の考え方：

1 個の電子を 2p 軌道にあげて (若干のエネルギーが必要である) 残った 2s 軌道とで sp 混成軌道を作る。この 2 つの軌道と Cl 原子の 2p 軌道とで σ 結合を作る。この 2 つの軌道は等価であり、結合角は 180° である。 BeCl_2 が直線分子である事と一致する。(p56 を参照)

6) 酸素分子の結合距離

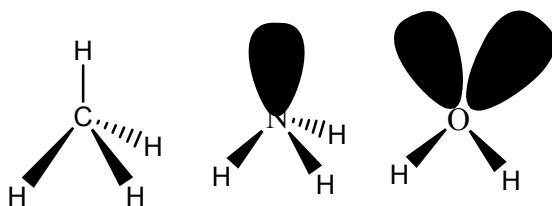
それぞれの分子の結合次数を算出する。



従って、左から右に向かって結合が弱くなっているため、結合距離も長くなる。

O_2^{2-} 以外は、不対電子をもっているため常磁性である。

7)



各分子の構造は上図の様になっている。炭素、窒素、酸素原子とも sp^3 の混成軌道を持っている。酸素、窒素原子にはそれぞれ 1 個、2 個の非結合(孤立)電子対があり、それと水素原子の反発を少なくするために、水素原子は、非結合(孤立)電子対の反対側に押されている。その結果、結合角が CH_4 、 NH_3 、 H_2O の順に小さくなっている。

8)

$BeCl_2$: Be は最外殻に 2 つの電子(価電子)を持っているので、混成軌道としては sp 混成を使う事になる。従って直線分子となる。($BeCl_2$ は非結合電子対をもたないので、2 つの Cl 原子の反発が最小になる配置は直線分子である。)

C_6H_6 : 不飽和(二重)結合の根元の炭素原子は、1 つの価電子は二重結合の π 電子として使っているので、残りの 3 つの価電子が sp^2 混成軌道を形成して、分子を形成する。これは 6 個の炭素原子とも同じである。従って平面分子となる。

CH_4 : 4 つの価電子が sp^3 混成軌道を作って分子を形成するので、四面体型構造になる。4 つの水素原子の反発が最小になるのが四面体型構造である。

H_2O : 価電子を 6 個もっているので、 sp^3 混成軌道のうち 2 つの軌道に非結合電子対が入り、2 つが水素原子と結合を作る。

NH_4^+ : 窒素原子は価電子が 5 個であるが、水素原子 3 個と水素イオン 1 個から合計 3 個の価電子が供給されるので、共有結合に使える電子は 8 個あり 4 つの結合が出来る。したがって、 sp^3 混成軌道を形成して、水素原子が四面体型構造に配置される。

NH_3 : 窒素原子は価電子を 5 個もっているので、 sp^3 混成軌道のうち 1 つの軌道に非結合電子対が入り、3 つが水素原子と結合を作る。

CO_2 : 不飽和(二重)結合の根元の炭素原子は、2 つの価電子は 2 つの二重結合の π 電子とそれぞれ使っているので、残りの 2 つの価電子が sp 混成軌道を形成して、分子を形成する。従って直線分子となる。

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: Cu^{2+} イオンは 3d 軌道に 9 個、4s、4p は空になっているが、4 つの結合を作るとき結合電子 8 個は全て窒素原子から供給される。4s 軌道 1 個、4p 軌道 2 個、4d 軌道を 1 個使った sp^2d 混成軌道を使って錯体が形成される。

PCl_5 : P は窒素と同じ 5 個の価電子を持っているので、3 つの結合を作るときは sp^3 混成軌道のアンモニア型になるが、3d 軌道も使えるので dsp^3 混成軌道を使って 5 個の原子と結合を作ることが出来る。この場合、両三角錐型の構造をとる。

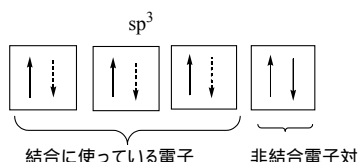
XeF_2 : Xe は希ガスであるにもかかわらず化合物を作る。最外殻の電子は 5s と 5p に計 8 個あり、これを使って結合を作る。このうち 2 個が F と結合を作り、残り 6 個の電子は 3 つの非結合電子対となる。5s と 5p だけでは軌道が不足するので 5d 軌道も使い dsp^3 混成軌道を作る。非結合電子対と F 原子の反発が最も少ない配置は両三角錐型の構造の上下の頂点に 2 つの F 原子が、残りの頂点に非結合電子対が配置される。

XeF_4 : XeF_2 と同様に最外殻の電子は 5s と 5p に計 8 個あり、これを使って結合を作る。このうち 4 個が F と結合を作り、残り 4 個の電子は 2 つの非結合電子対となる。5s と 5p だけでは軌道が不足するので 5d 軌道も使い d^2sp^3 混成軌道を作る。この混成軌道は正八面体構造であり、非結合電子対と F 原子の反発が最も少ない配置は、正八面体型の構造の上下の頂点に非結合電子対が、4 つの F 原子が残りの頂点に正方形型に配置される。

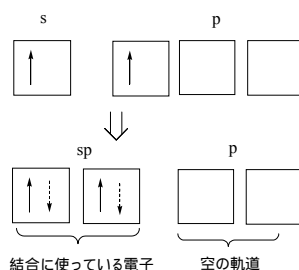
9)

a) **不対電子** : 電子はスピンをもち、磁性を有する。原子軌道、結合軌道等に電子は 2 個まで入る事が出来るが、このときスピンを互いに逆平行になるように入り、対をつくって磁性が打ち消し合っている。電子数が奇数の時は、対を作れない電子が最低で 1 個は存在する。これを不対電子という。不対電子があると原子や分子は常磁性となる。

b) **孤立電子対** : 非結合電子対とも呼ばれている。原子がいくつか集まって分子を形成するとき、電子は共有結合のために使われるが価電子が 5 個以上の原子の場合 (H_2O や NH_3 のように)、共有結合に使われない電子対が存在する。下図に NH_3 の場合を示す。

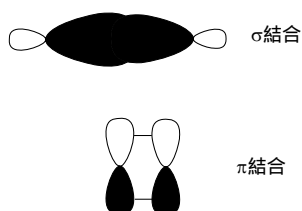


c) **sp 混成軌道** : 原子軌道の内、s 軌道と p 軌道を合体させて新しく 2 つの軌道を作ることが出来る。Be の場合を下図に示す。



d) σ, π 結合 : s 軌道同士 (H_2) や、 sp^3 混成軌道同士の場合、各軌道の電子雲の重なりが最大となるように、結合原子間の軸上に結合軌道ができる。結合電子の広がり、結合軸に対して軸対称となる。このような軌道を σ 結合という。

一方、p 軌道どうしは電子雲の側面で結合を作ることが出来る。この場合、結合電子の広がり、結合軸の上下に分布するようになる。このような軌道を π 結合という。



e) 結合性軌道と反結合性軌道 : 2 個の原子が近づくと、それぞれの原子の原子軌道 (ϕ) 同士に相互作用が起こり、新しい分子軌道 (Ψ) が出来る。 Ψ は 2 つの原子軌道の線形結合で近似される。

$$\Psi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2$$

Ψ のエネルギーが極小になるように C_1 、 C_2 を最適化すると、次の 2 つの軌道が得られる。

$$\Psi^+ = (\phi_1 + \phi_2) / \sqrt{2} \quad \Psi^- = (\phi_1 - \phi_2) / \sqrt{2}$$

前者は、原子軌道よりも安定な軌道であり、結合性軌道と呼ぶ。ここに電子が 2 個入ることにより共有結合が出来る。

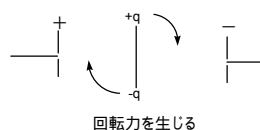
後者は、原子軌道よりも不安定な軌道であり、反結合性軌道と呼ぶ。ここに電子が入ると結合を弱める事になる。

f) 結合次数 : 結合性軌道に電子が 2 個入ると共有結合が 1 つ出来る。また、反結合性軌道に電子が 2 個入ると共有結合が 1 つ打ち消される。従って、結合性軌道の電子数と反結合性軌道の電子数から、次の様にして結合次数を定義する。結合次数は実質的な結合の数である。

$$\text{結合次数} = (\text{結合性軌道の電子数} - \text{反結合性軌道の電子数}) / 2$$

g) **双極子モーメント**：電荷を持たない中性の分子でも、電気陰性度の異なる原子の結合では電子の分布に偏りが生じる。対称性の良い（メタンなど）分子の場合では、分子全体としてはこの偏りが相殺され電荷の偏りが見かけ上無くなる。しかし、対称性の悪い分子（水分子など）では、分子全体としてみても部分的に正(+ q)と負(- q)の電荷を帯びる。この状態を双極子と呼ぶ。この双極子には、電場（電位勾配）や分子の振動などによって生じる**誘起双極子**と、電場をかけなくても分子として元々持っている**永久双極子**とがある。

このような分子を電位勾配中におくと、静電的な引力と反発力により分子は安定な配置に向かって回転しようとする。



単位電位勾配中(1 V/m)での回転力が双極子モーメントである。正(+ q)と負(- q)の電荷の距離を r とすると双極子モーメント (μ) は次式で定義される。

$$\mu = q \times r$$

h) **極性分子**：双極子モーメントを持つ分子は、適当な配置ではお互いに引力が働き、大きな分子間引力となる。また、金属イオンのような電荷を持つ物質とも引力が働き、分子間引力となる。双極子モーメントを持つ分子の事を極性分子と呼んでいる。

i) **非局在化エネルギー**：エチレンの様な二重結合もつ分子に対し、ブタジエンやベンゼンの様な分子は、複数の π 結合が隣あっていて、 π 結合同士に結合性の相互作用が生じる。この場合 π 結合に使われた電子は、1つの π 結合にとどまっているのではなく複数の π 結合に広く分布するようになる（非局在化）。この時の π 結合のエネルギーは、それぞれの π 結合エネルギーを単に足し合わせたものより、さらに安定となる。この余分の安定化エネルギーが非局在化エネルギーである。

j) **ポテンシャルエネルギー曲線**：2つの原子、もしくは分子が近づいたとき、結合性の相互作用やファンデルワールス相互作用により、引力が働き、原子間(分子間)距離の減少とともにエネルギーは減少して行く。しかし、ある程度近づくと、原子核の正電荷同士の反発や、結合に関与していない電子同士の反発によって、エネルギーは急激に上昇する（不安定になる）。つまり途中で極小値が存在し、ここが結合距離となる。このような原子間(分子間)距離とエネルギーの関係をプロットした物がポテンシャルエネルギー曲線である。

k) **原子価**：原子がいくつの原子と結合できるかを表す数で、一重結合が何個出来るかで表す。イオンの場合は、イオンの価数で表す場合が多い。

10)	HF	:	1.98 D	=	6.604×10^{-30} C m		$r = 0.0917$ nm
	HCl		1.03 D	=	3.436×10^{-30} C m		$r = 0.127$ nm
	HBr		0.79 D	=	2.635×10^{-30} C m		$r = 0.141$ nm
	HI		0.38 D	=	1.268×10^{-30} C m		$r = 0.160$ nm
	NaCl		9.00 D	=	3.002×10^{-29} C m		$r = 0.236$ nm

HF を例にして、**重なり積分を無視**すると

$$\text{F 原子上の電荷 } q \text{ は } q = -6.604 \times 10^{-30} / 0.0917 \times 10^{-9} = -7.20 \times 10^{-20} \text{ C}$$

$$\text{電子の電荷を基準にすると } Z = -7.20 \times 10^{-20} / 1.602 \times 10^{-19} = -0.449$$

である。およそ 0.45 だけのイオン性を持つことになる。

同様に他の分子も計算すると

HCl	0.169	HBr	0.117	HI	0.049	NaCl	0.794
-----	-------	-----	-------	----	-------	------	-------

注：式 4-27 のイオン結合性は $\lambda=1$ の時 0 となる (共有結合)。 ϕ_B の係数 $\lambda\sqrt{1+\lambda^2}$ から ϕ_B 上の電子密度を算出し、それから 1 を引いた物 (すなわち原子 B の電荷) をイオン結合性としている。

11)

SiO_4^{4-} のケイ素原子は最外殻に 4 つの電子をもつので sp^3 混成軌道を形成するので正四面体構造となる。 SO_4^{2-} については基本的には sp^3 混成軌道であり正四面体構造となっている。

第5章

1) 化学的方法:

- a) 一番の基本は、元素分析であり、物質を十分な酸素中で燃焼させ、生成した二酸化炭素、水の量から物質中に含まれるの元素の組成を得る。
- b) 官能基テスト: 物質に含まれる官能基に特有な反応を利用して、その官能基の存在を検証する。

物理的方法:

- a) 紫外可視の吸収スペクトル等により、電子遷移を測定し二重結合の情報を得る。
- b) 赤外分光法により、官能基特有の振動スペクトルを解析して官能基が存在するかを見る。
- c) 高分解能核磁気共鳴法: プロトンなどの核スピンの持つ原子の核磁気共鳴スペクトルより、メチルやメチレンなどの官能基の数、置換位置、隣のプロトンの配置などの情報を得る。
- d) X線回折; 単結晶があれば、それにX線をあて、回折パターンにより、分子中の原子の配置座標が直接的に求める事が出来る。

2) ^{12}CO :

回転スペクトルの J から $J+1$ への遷移の電磁波の波数(cm^{-1})は 5-8 式より

$$h/(4\pi^2 c I) (J+1)$$

$J+1$ から $J+2$ への遷移は

$$h/(4\pi^2 c I) (J+2)$$

であるので、スペクトルの間隔 ν は、その差であり

$$\nu = h/(4\pi^2 c I)$$

となる。したがって

$$I = h/(4\pi^2 c \nu) = 6.626 \times 10^{-34} / (4 \times 3.1415^2 \times 2.998 \times 10^{10} (\text{cm s}^{-1}) \times 3.85 (\text{cm}^{-1})) \\ = 1.454 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

一方原子の換算質量 μ は

$$\mu = 12.0 \times 16.0 / (12.0 + 16.0) / (6.02 \times 10^{-23}) \text{ g} = 1.139 \times 10^{-23} \text{ g} = 1.139 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

よって

$$r^2 = I / \mu = 1.454 \times 10^{-46} / (1.139 \times 10^{-26}) = 1.277 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\text{原子間距離 } r = 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.13 \text{ \AA}$$

$$3) \text{H}_2: 4160 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_0 = 4160 \times 2.998 \times 10^{10} (\text{cm s}^{-1}) = 1.2471 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{HD}: 3632 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_0 = 3632 \times 2.998 \times 10^{10} (\text{cm s}^{-1}) = 1.0888 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{D}_2: 2994 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_0 = 2994 \times 2.998 \times 10^{10} (\text{cm s}^{-1}) = 8.976 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

それぞれの分子の換算質量は

$$\text{H}_2 \quad \mu = 1.00 \times 1.00 / (1.00 + 1.00) / (6.02 \times 10^{-23}) = 8.303 \times 10^{-25} \text{ g} = 8.303 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

$$\text{HD} \quad \mu = 2.00 \times 1.00 / (2.00 + 1.00) / (6.02 \times 10^{-23}) = 1.107 \times 10^{-24} \text{ g} = 1.139 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{D}_2 \quad \mu = 2.00 \times 2.00 / (2.00 + 2.00) / (6.02 \times 10^{-23}) = 1.661 \times 10^{-24} \text{ g} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

5-10 式より,

$$k = (2\pi\nu_0)^2 \times \mu$$

$$\text{H}_2: k = (2 \times 3.1415 \times 1.2471 \times 10^{14})^2 \times 8.303 \times 10^{-28} \text{ N m}^{-1} = 5.10 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$$

$$\text{HD}: k = (2 \times 3.1415 \times 1.0888 \times 10^{14})^2 \times 1.139 \times 10^{-27} \text{ N m}^{-1} = 5.33 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$$

$$\text{D}_2: k = (2 \times 3.1415 \times 8.976 \times 10^{13})^2 \times 1.661 \times 10^{-27} \text{ N m}^{-1} = 5.28 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$$

4) 第 1 族の元素の単体の融点と沸点を示す。水素以外は金属である。

	融点(°C)	沸点(°C)
H ₂	-259	-253
Li	181	1347
Na	98	883
K	64	774
Rb	39	688
Cs	28	678

水素分子は非極性分子で、分子量が小さいので、水素分子同士の分子間力が小さく融点・沸点とも最も低い。金属では s 軌道の半径が大きくなると金属結合が弱くなる。そのためアルカリ金属は、原子番号が大きいが融点・沸点とも低くなる傾向がある。

第 17 族の元素

	融点(°C)	沸点(°C)
F ₂	-220	-188
Cl ₂	-101	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	114	184

ハロゲン元素の単体は 2 原子分子で、非極性である。従って、分子間力はファンデルワールス力が支配的である。ファンデルワールス力は分子量が大きくなるに従って強くなる傾向があるので、融点・沸点とも高くなる

5) 第 16 族元素の水素化物の融点等は p80 の表 5-5 に掲げてある。この表中で水を除くと、原子番号が大きくなるにつれて融点・沸点は上昇しているが、水は、分子量が小さいにも関わらず、融点・沸点とも最も高くなっている。また、原子番号が大きくなるにつれて蒸発熱や融解熱も増加するが、水の方が最も大きくなっている。

水分子は酸素原子に非結合電子対を 2 つ持つ。また水素原子は電気陰性度の大きな酸素原子と結合しているため、別の水分子の非結合電子対と水素結合を作る。従って水分子は別の水分子と水素結合を作り、三次元的ネットワークを形成する。このため、分子量が小さいにもかかわらず、比較的高い融点と沸点を示す。この水素結合のエネルギーが他の同族元素の水素化物に比べて大きい蒸発熱や融解熱も大きい。

6) ダイヤモンドは sp^3 混成軌道の炭素原子が単結合で三次元に結合した物であり、結晶が一つの分子となっている。そのため非常に硬い物質である。自由に動ける電子を持たないので、絶縁体である。

一方、グラファイト(黒鉛)はベンゼン環が平面に無限につながった構造を持つ「シート(層)」が何層も積み重なっている。この「シート」間に働く力はファンデルワールス力などの分子間力であり弱いため、比較的軟らかい物質である。また、「シート」内の原子は共役二重結合でつながっているため、電子が移動しやすく、電気の良い良導体である。

7) 金属は、これから供出された自由電子を持っていて、これが原子間を自由に移動することによって原子が結びついている(金属結合)。原子の配置がずれても、すぐに結合が復活する。そのため原子の配置をずらすためのエネルギーは小さく、変形しやすい。つまり延性・展性を示す。

一方、 $AgCl$ や $NaCl$ はイオン結合により結晶を構成している。結晶を変形させるためには、このイオン結合を切る必要がある。一度、原子間の結合が切れて配置がずれると復活が出来ず、壊れてしまうため、砕けやすくなる。

8) $NaCl$ と $AgCl$ は同じ形の結晶構造($NaCl$ 型)である。

$NaCl$ の結晶は、ほぼイオン結合で構成されているが、イオン結合は静電引力であるため、誘電率の大きい(極性の大きな)水のような極性の大きな溶媒中ではイオンに解離するエネルギーは小さくなり、結果的によく溶ける。 $AgCl$ においては、銀(I)イオンと Cl^- が配位結合を形成することから、ある程度の共有結合性を持っている。そのため、イオンに解離するためのエネルギーが大きいため、難溶となっている。

9) NH_3 分子には非結合(孤立)電子対が1つある。 H^+ は、その $1s$ 軌道は空となっている。従って、 NH_3 と H^+ が近づくと、非結合(孤立)電子対から H^+ の空の $1s$ 軌道に電子を供給して、共有結合が形成される。一方の原子から2個の電子を供給して出来る共有結合を配位結合と呼んでいる。但し、生成した NH_4^+ は対称的であり、4つの結合の内どれが配位結合でできたかを決めることは出来ない。

H_3O^+ についても同様に、 H_2O の非結合(孤立)電子対から H^+ の空の $1s$ 軌道に電子を供給して、共有結合が形成される。

10) Cl^- は弱い配位子であり CN^- は強い配位子である。P84 参照。

そのため Cl^- は Ni^{2+} の内部にある $3d$ 軌道とは配位結合が出来ず $4s$ と $4p$ から形成される sp^3 混成軌道と配位結合を形成する。そのため正四面体構造となる。また $3d$ 軌道には8個の電子があるが Hund 則により2つの不対電子が残る(High Spin 状態)。このため常磁性を示す。

一方、 CN^- は強い配位子であるため、空の $3d$ 軌道と $4s$ と $4p$ から形成される dsp^2 混成

軌道と配位結合を形成する。その結果 3d 軌道には 10 個の電子が存在するため未対電子は残らない。このため反磁性となる。

- 1 1) Ti^{3+} は d 軌道に 1 個の電子を持っている。配位子は水なので強い配位子ではない。この時 3d 軌道の縮退が解けて、1 個の電子の遷移が可能となる。この時の遷移エネルギーは $\Delta_0 = 19.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。波長に換算すると

$$\lambda = 1/(19.0 \times 10^3) \text{ cm} = 526 \text{ nm} \quad (\text{緑色})$$

となり、この緑色が吸収されるため溶液の色はその補色である紫色となる。

1 2)

a) 水素結合 :

酸素・窒素・フッ素原子などの様に電気陰性度の大きな原子に水素原子が結合している場合、結合に電荷の偏りが生じ、水素原子は性の電荷を持つ。これに非結合電子対が近づくことによって弱い結合が生じる。これを水素結合という。ファンデルワールス力より大きい。また方向性を持ち、非結合電子対の原子と水素と、それが結合している原子が直線上にあるときに強くなる。水は分子量が小さいにもかかわらず融点・沸点が高いのは、水素結合による

b) Bragg の反射条件 :

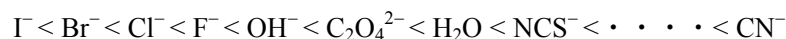
結晶面に X 線を入射したとき 2 つの隣接する面からの反射が干渉して強め合う角度が存在する。この条件を Bragg の反射条件という。図 5-13 の場合

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数})$$

である。

c) 分光化学系列 :

配位子を、遷移金属中の d 軌道電子のエネルギー準位を分裂させる能力の順に並べた物を言う。



など。この配位により、多くの遷移金属イオンの錯体は色を持っている。

- d) 中心金属イオンに配位した配位子の数を **配位数** という。例えば銅アンミン錯体 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ の配位数は 4 である。

H_2O や NH_3 などの配位子は、配位出来る原子が 1 分子につき 1 個である。これに対し、エチレンジアミン ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) などは、分子中に 2 個の配位出来る原子 (NH_2) を持っている。これを多座配位子という。多座配位子は、金属イオンと環状の錯体を形成し、これをキレートとっている。

e) スペクトル :

分子の持っている「電子状態(結合軌道・反結合軌道等の電子)」「振動」「回転」などは複数のエネルギー準位に分かれており、それらは電磁波と相互作用して、特定の波長(周波数)の電磁波(光)を吸収(又は発光)する。この吸収(発光)強度を電磁波の波長や振動数(周波数)でプロットした物が分子スペクトルである

f) 発色団 :

物質が色を呈するためには、可視領域の光を吸収する事が必要である。可視光の吸収は、 π - π^* などの電子準位間の遷移に相当する。従って、二重結合や、三重結合、ベンゼン環などの芳香環、ニトロ基などの官能基が、可視光の吸収に関係している。このような官能基を発色団という。

g) モル吸光係数 :

ある波長の光が、溶質濃度 $c(\text{mol L}^{-1})$ の溶液で吸収されるとき、入射光強度 I_0 と透過光強度 I の間には Lambert-Beer の法則に従うので、吸光度 A は濃度 c 、光路長 l 、係数 ϵ に比例する。

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon cl$$

係数 ϵ は溶質と波長に対して固有の値であり、モル吸光係数と呼ばれる。

h) 慣性モーメント :

加速トルク (T)に対する、角加速度($d\omega/dt$)の比例定数(I)である。

$$T = I \times d\omega/dt$$

(直線運動では力(F)に対する、加速度(dv/dt)の比例定数が質量(m)となるのに対応している。 $F = m \times dv/dt$)

i) NMR:核磁気共鳴法

^1H や ^{13}C の様に原子核には核スピンをもつ物がある。この核を強い磁場中に置くと磁気モーメントと磁場との相互作用により、エネルギーが異なるいくつかの状態に分裂する。このエネルギーの差に相当する電磁波を与えると吸収が起こる。これを核磁気共鳴という。 ^1H や ^{13}C では、この電磁波の周波数は、それぞれの原子の結合様式(分子中のどの原子かによって)により微妙に異なり、構造解析に役立てることが出来る。

j) IR: 赤外分光法 :

分子中の化学結合は、バネとして働いており、その振動数に相当する電磁波(赤外線)を吸収する。この結合の振動数は官能基や原子団によって決まっているため、赤外線の吸収スペクトルにより、

分子中の官能基($\text{C}=\text{O}$ など)や原子団 (CH_3 など) の存在を知ることが出来る。

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

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

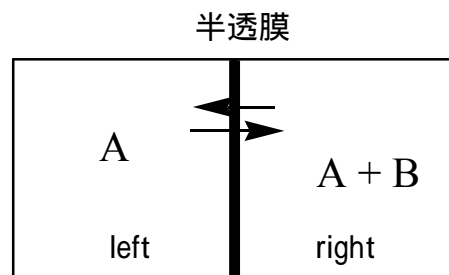
$V_g P_0 = RT$ なので

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

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

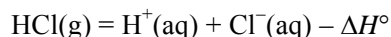
ネマティック：固体は3次元的な規則性があるが、この相は分子のある軸（長軸）の方向はそろっている（配向している）が、それに直角の方向の規則性がない。

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。

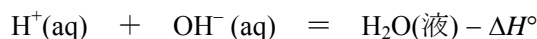
2) エントロピー変化 dS が実際に行われた過程 dQ/T よりも大きい方向に反応は進行する。このことより、ギブスの自由エネルギー(G)が減少する方向に進むことが導かれる。

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

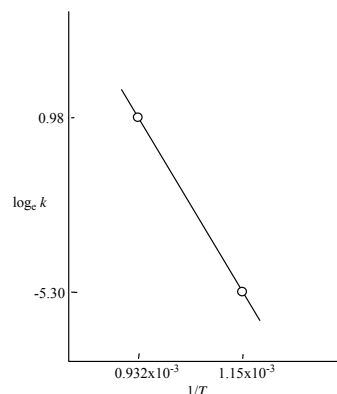
$$\begin{aligned} \text{Slope} &= (-5.30 - 0.98) / (1.15 \times 10^{-3} - 0.93 \times 10^{-3}) \\ &= -2.85 \times 10^4 \text{ K} \end{aligned}$$

から活性化エネルギーは

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

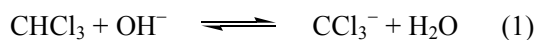
頻度因子 A は 8-21 式から

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



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 の大きさに決まる。

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

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。

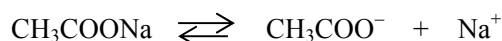
一方、塩基については、共役酸の解離定数 K_a で表すのが一般的である。

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

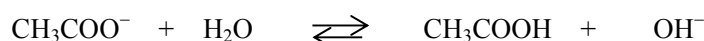
この場合、 K_a が大きいほど弱い塩基であり、小さいものは強い塩基である。

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。

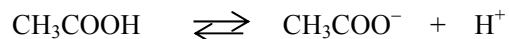
4) 塩酸や硝酸のように非常に強い酸であっても、水に溶解すると、すべてオキソニウムイオン(H_3O^+)となってしまう、これが最も強い酸として働く。



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。



Bronsted-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。Bronsted-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。

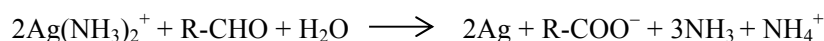
第11章

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。

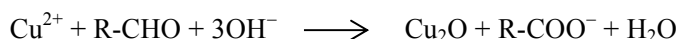


b) 銀鏡反応は、グルコースが還元剤となって Ag^+ を Ag に還元する酸化還元反応である。



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

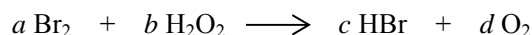
d) ニトログリセリンは、グリセリンの硝酸エステルである。エステル化反応は、一般的に酸化還元反応ではない。硝酸中の窒素原子(酸化数+5)や炭素に結合している原子の種類や個数は変化していない。

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。

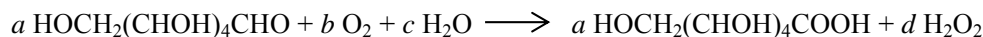


酸化数 0 -1 -1 0

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。

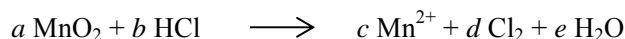


酸化数 +1 0 +3 -1

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 $d=b=1$ 、 $c=1$

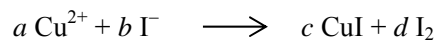
c) 反応に関与している Mn 原子と塩素原子の酸化数を以下に示す。



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。

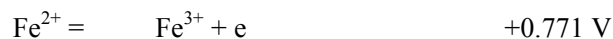
また、 A_{red} が導電性の金属 A である場合は、金属 A を電極として用いるので、次のように表す。



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

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

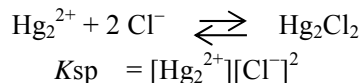
になると予想されるので、空気中の酸素によって一部の Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化されると考えられる。

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

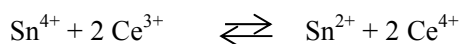
$$K_{\text{sp}} = [\text{Cl}^-] \times 10^{(E - E_{\text{Ag}}^0)/0.059}$$

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

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

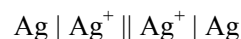
これは、上記の平衡がほとんど左にかたよっていることを示す。

- 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、



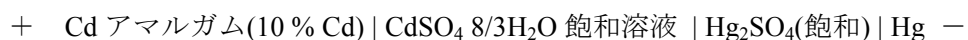
この電池の起電力(V単位)は以下の式のようにになる。

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

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。

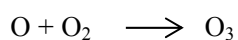
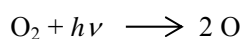
3) 量子収率は一般的には、「反応した分子の数」÷「吸収した光子の数」で与えられる。光子を吸収して生成した励起分子は全てが反応するわけではなく、かなりの部分が熱や蛍光・リン光となって失活して基底状態の分子に戻る。従って、通常は

$$\text{反応した分子の数} < \text{吸収した光子の数}$$

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。