

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。

物質化学の基礎 解答編

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

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

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

$$x=0, L \text{ で } \psi(0)=0, \psi(L)=0$$

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

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

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

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

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: $1s^2 2s^2 2p^3$

Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Fe²⁺: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Fe³⁺: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

b) 不対電子 Fe²⁺: 4個 Fe³⁺: 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

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

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)違っていると、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。電子親和力とは違う事に注意

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とき、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：放射性的原子は、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。

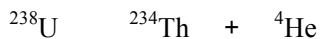
β 線：運動エネルギーを持った電子であり、物質に対する透過力は比較的大きい。負の電荷を持っているため、電場や磁場でその進行方向が曲げられる。

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 $4.00260 \text{ g mol}^{-1}$



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 ^{40}K 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) 1 kg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。

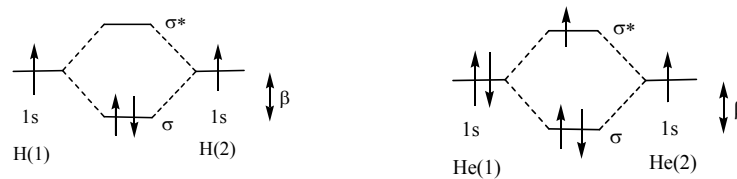
2つの軌道がともにp軌道の場合、2つのp軌道(p_x, p_y)の軸は 90° の角度となるので、結合角は 90° となる。 H_2S や H_2Se 等がこれに近い結合角を持っている。

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

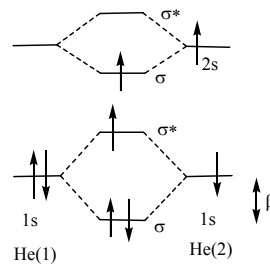
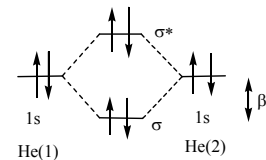
ためである。このとき、結合角は約 109.5° となる。

4)

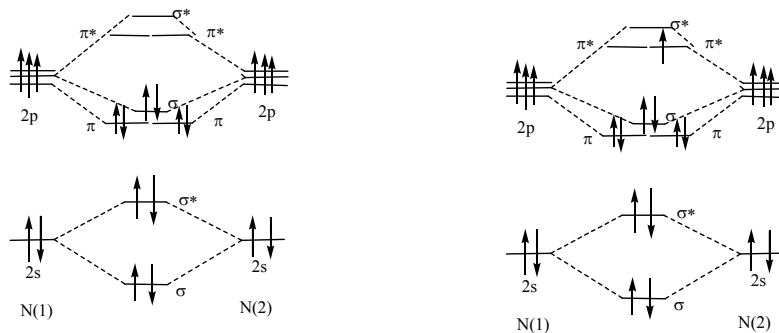
a) H_2 と He_2^+ の結合軌道のエネルギー準位は下図のようになる。結合軌道(σ)の安定化エネルギーを β とすると、 H_2 の場合は 2β の安定化エネルギーが得られるのに対し、 He_2^+ では反結合軌道(σ^*)に電子が 1 個存在するので、差し引き、 β しか安定化エネルギーは得られない。



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 Li₂ は水素分子(H₂)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) BeCl₂ は分子軌道法の考え方からすると、

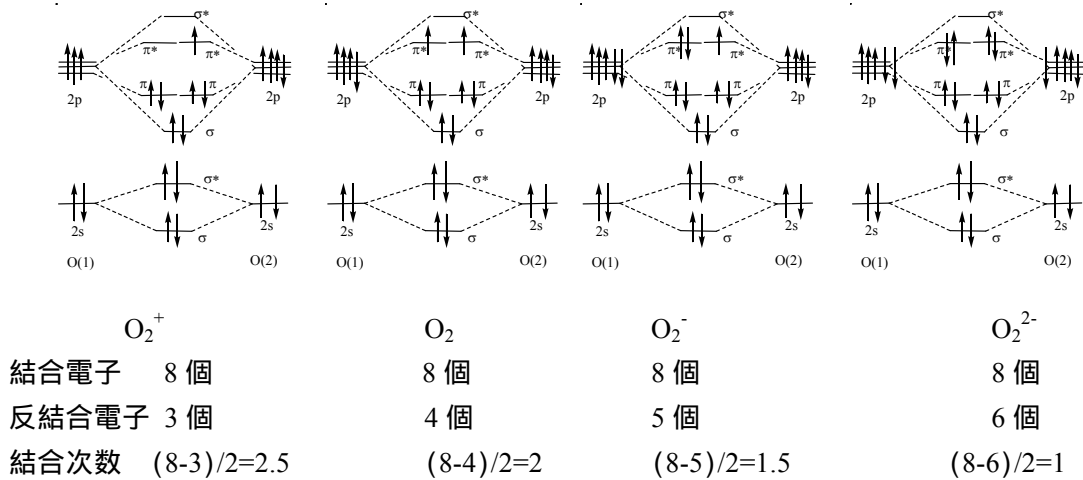
2s 軌道に電子が 2 個入っているため、そのままでは結合が出来ない。そのため 1 個の電子を 2p 軌道にあげて (若干のエネルギーが必要である)、残った 2s 軌道の電子と Cl 原子の p 軌道で 1 つのσ結合を形成する。残った 2p 軌道の電子と Cl 原子の p 軌道でもう一つのσ結合を形成する。ただし、この考え方では結合の方向は自由となる。しかし、BeCl₂ は直線分子であるので、現実とは合わない。

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。BeCl₂ が直線分子である事と一致する。(p56 を参照)

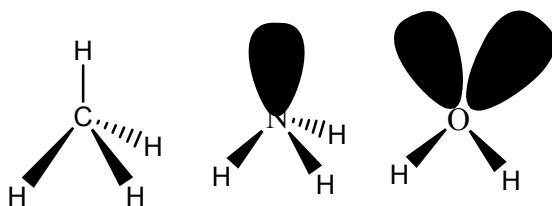
6) 酸素分子の結合距離

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。O₂²⁻ 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。

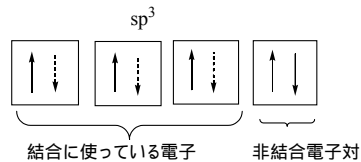
PCl_5 : P は窒素と同じ 5 個の価電子を持っているので、3 つの結合を作るときは sp^3 混成軌道のアンモニア型になるが、3d 軌道も使えるので dsp^3 混成軌道を使って 5 個の原子と結合を作ることが出来る。この場合、両三角錐型の構造をとる。

XeF₂: 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 dsp³ 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。

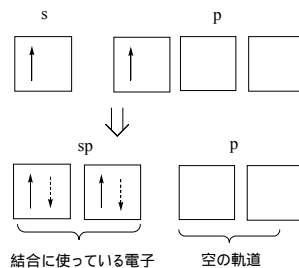
XeF₄: XeF₂ と同様に最外殻の電子は 5s と 5p に計 8 個あり、これを使って結合を作る。このうち 4 個が F と結合を作り、残り 4 個の電子は 2 つの非結合電子対となる。5s と 5p だけでは軌道が不足するので 5d 軌道も使い d²sp³ 混成軌道を作る。この混成軌道は正八面体構造であり、非結合電子対と F 原子の反発が最も少ない配置は、正八面体型の構造の上下の頂点に非結合電子対が、4 つの F 原子が残りの頂点に正方形型に配置される。

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 (H₂O や NH₃ 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 NH₃ の場合を示す。

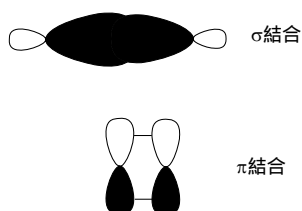


- c) sp 混成軌道: 原子軌道の内、s 軌道と p 軌道を合体させて新しく 2 つの軌道を作ることが出来る。Be の場合を下図に示す。



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。

$$\Psi = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2$$

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。

$$\Psi^+ = (\varphi_1 + \varphi_2) / \sqrt{2} \quad \Psi^- = (\varphi_1 - \varphi_2) / \sqrt{2}$$

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。

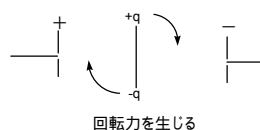
後者は、原子軌道よりも不安定な軌道であり、反結合性軌道と呼ぶ。ここに電子が入ると結合を弱める事になる。

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）。つまり途中に極小値が存在し、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。

| | | | |
|------------|----------|--|-------------------------|
| 1 0) HF : | 1.98 D = | $6.604 \times 10^{-30} \text{ C m}$ | $r = 0.0917 \text{ nm}$ |
| | HCl | 1.03 D = $3.436 \times 10^{-30} \text{ C m}$ | $r = 0.127 \text{ nm}$ |
| | HBr | 0.79 D = $2.635 \times 10^{-30} \text{ C m}$ | $r = 0.141 \text{ nm}$ |
| | HI | 0.38 D = $1.268 \times 10^{-30} \text{ C m}$ | $r = 0.160 \text{ nm}$ |
| | NaCl | 9.00 D = $3.002 \times 10^{-29} \text{ C m}$ | $r = 0.236 \text{ nm}$ |

HF を例にして、**重なり積分を無視すると**

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

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 $\lambda / (1 + \lambda^2)$ 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。

1 1)

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。

物質化学の基礎 解答編

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を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

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

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

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

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

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

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() | 沸点() |
|----------------|-------|-------|
| 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() | 沸点() |
|-----------------|-------|-------|
| 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定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不対電子は残らない。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 :

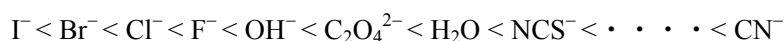
結晶面に X 線を入射したとき 2 つの隣接する面からの反射が干渉して強め合う角度が存在する。この条件を Bragg の反射条件という。図 5-13 の場合

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

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、これをキレートといっている。

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、 $\pi-\pi^*$ 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。