章末問題の解答　第 1 章

1）自然界に起こる現象を観察したり，実験を積み重ねることによって多くの事実を知る。これらの事実に共通する事柄を抽出し記述することによってその法則が確立される。例えばラボアジェは，すべての物質を閉じ込めたまま化学反応を起こし，反応の前後で変化に関係する物質の質量を天秤で測定し，その総和は変らないことを多くの実験から確かめた。この実験事実から質量保存の法則が確立された。

2）化学の基本法則には，次のものがある。質量保存の法則，定比例の法則，原子説, 倍数比例の法則, 気体反応の法則, 分子説である。これらの法則は，物質が原子および分子から構成されているという化学の基本的な考え方を構築するうえで非常に重要な法則であることから，化学の基本法則となっている。

3）元素の相互変換の考えやそれに基づく錬金術を否定し，物質の本質を固有で不変の粒子である原子の集合体と考える近代的，科学的学問としての化学の基礎を築いた。

4）錬金術の目指した卑金属を貴金属に変えることや，不老長寿の薬を発明することには失敗したが, それらの研究を進める過程で, 濾過や蒸留など様々な化学的手法や酸，塩基などの試薬類，また化学の実験に欠かせない実験器具やガラス器具などを生み出し，実験科学としての化学の基礎を築くことに寄与した。

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，どこに行ったのかは，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}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}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。

d）ベクレルとシーベルト：ベクレル（Bq）は放射能の量を表す単位の 1 つであり，1 秒間に 1 つの原子核が崩壊して放射線を放つ放射能の量を 1 ベクレル（Bq）と言い，s^{-1} の次元を有する。
一方，シーベルト（Sv）は放射能の生体への影響を表す単位であり，物質 1kg が 1 ジュールの放射能を吸収した時の線量である 1 グレイ (Gy) に生体への影響の度合いを示す放射線加重係数をかけたもので J/kg の次元をもつ。

2）^{238}U の原子核の質量は　238.05078 g・mol^{-1}
^{234}Th の原子核の質量は　234.04359 g・mol^{-1}
^{4}He の原子核の質量は　4.00260 g・mol^{-1}
$^{238}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{234}\mathrm{Th} + {}^{4}\mathrm{He}$
の崩壊で減少する質量 ΔM は原子量単位で
$$\Delta M = 238.05078 - 234.04359 - 4.00260 = 0.00459 \text{ g·mol}^{-1}$$
したがって放出されるエネルギー E は
$$E = \Delta M c^2 = 0.00000459 \times (2.998 \times 10^8) = 4.13 \times 10^{11} \text{ J·mol}^{-1}$$
$$= 4.28 \text{ MeV}$$
となる。

3）^{226}Ra の崩壊定数は $\lambda=1.372\times10^{-11}\ s^{-1}$ である。式 (3-8) より

寿命 T は

$$T=\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{1.372\times10^{-11}}=0.729\times10^{11}\ s=843750\ day=2310\ y$$

4）^{137}Cs の半減期が 30 年であることから，この時の崩壊乗数 λ は，

$\lambda=\dfrac{0.6931}{t_{1/2}}$　より求めることができる。一方，$\dfrac{N}{N_0}=e^{-\lambda t}$

より，$\dfrac{100}{10000}=e^{-\lambda t}$，　対数をとると，$-\ln\left(\dfrac{1}{100}\right)=\lambda t$

$$t=\ln100\cdot\frac{1}{\lambda}=-4.605\ x\ \frac{30}{0.6931}=199.3$$

199.3 年，ほぼ 200 年かかることになる。

5）$^{14}C/^{12}C$ の減少割合 (N/N_0) は

$$\frac{N}{N_0}=\frac{2\times10^{-14}}{1\times10^{-12}}=2\times10^{-2}$$

一方，式 (3-6) より

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

^{14}C の崩壊定数 λ は $1.2449\times10^{-4}\ y^{-1}$ （半減期 5568 年）であるので切り倒

されてからの経過時間は

$$t=-\frac{1}{\lambda}\cdot\ln\frac{N}{N_0}=\frac{1}{1.2449\times10^{-4}}\cdot3.912=3.14\times10^{4}\ y$$

章末問題の解答　　第３章

1）

a)　$\lambda = 600\ \mathrm{nm} = 6.00 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}$

振動数 ν は，$\nu = \dfrac{c}{\lambda} = \dfrac{2.998 \times 10^{8}}{6.00 \times 10^{-7}} = 5.00 \times 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$

波数 $\tilde{\nu}$ は波長の逆数なので，$\tilde{\nu} = \dfrac{1}{\lambda} = \dfrac{1}{6.00 \times 10^{-7}} = 1.67 \times 10^{6}\ \mathrm{m}^{-1}$

エネルギー E は，$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}) \times (5.00 \times 10^{14})$

$= 3.30 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$

また，1 eV $= 1.602 \times 10^{-19}$ J なので，光のエネルギーを eV に換算すると，$E = 3.3 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 2.06\ \mathrm{eV}$

b)　$\nu = 1.2 \times 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$

波長 λ は，$\lambda = \dfrac{c}{\nu} = \dfrac{2.998 \times 10^{8}}{1.2 \times 10^{15}} = 2.50 \times 10^{-7}\ \mathrm{m} = 250\ \mathrm{nm}$

エネルギー E は，$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}) \times (1.2 \times 10^{15})$

$= 8.00 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 5.00\ \mathrm{eV}$

c)　振動数 $1.2 \times 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$ の光のエネルギーは 8.00×10^{-19} J である。金属タングステンの仕事関数は 7.4×10^{-19} J なので，光電子のエネルギー E は $E = h\nu - W = (8.0 \times 10^{-19}) - (7.4 \times 10^{-19}) = 6.0 \times 10^{-20}\ \mathrm{J}$

2）速度 v で運動する質量 m の物体が伴う物質波の波長 λ は，$\lambda = \dfrac{h}{mv}$ で計算できる。

a)　$\lambda = \dfrac{h}{mv} = \dfrac{6.626 \times 10^{-34}}{(9.109 \times 10^{-31}) \times (1.1 \times 10^{7})} = 6.6 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$

b)　$\lambda = \dfrac{h}{mv} = \dfrac{6.626 \times 10^{-34}}{0.01 \times 100} = 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{m}$

3）リュードベリーの式に，$\lambda = 656\ \mathrm{nm} = 6.56 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}$，リュードベリー定数 $R_{\mathrm{H}} = 1.0973 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}^{-1}$，$n_2 = 3$ を代入して n_1 を求めるが，発光であるため $n_1 < n_2$ である。ゆえに，n_1 の候補は 1 もしくは 2 である。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{6.56 \times 10^{-7}} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 1.0973 \times 10^{-7}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$n_1 = 2$ の場合に，上式を満たすので，$x = 2$ が答えである。

4）

量子仮説：原子核のまわりを運動する電子は，その角運動量（L）が $h/2\pi$ の整数倍となる円軌道の上しか運動できない。

定常状態の仮説：量子仮説で許された軌道上を運動する電子は，電磁波を発しないで定常的に運動を続けることができる。

遷移仮説：電子がある軌道から別の軌道に移るとき，軌道間のエネルギーに等しいエネルギーを持つ光子 1 つを放出したり，吸収したりする。

5）ボーア理論から導かれる水素型原子の軌道のエネルギーは

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

である（Z は原子番号）。基底状態（$n = 1$）にある電子を，自由電子（$E = 0$）にするために必要なエネルギー（E）を求める。水素原子の場合は

$$E = \frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18}\,\mathrm{J}$$ である。

Li^{2+} の場合は，

$$E = \frac{2^2 m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 8.72 \times 10^{-18}\,\mathrm{J}$$ である。

6）$\psi(x) = A\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$ を x で 1 階微分すると，$\frac{d\psi(x)}{dx} = -A\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$ が得られる。さらに，もう 1 階微分すると，$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -A\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$ が得られる。この式にはもとの波動関数 $\psi(x) = A\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$ が含まれているので，これを使って整理すると $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\psi(x)$ となる。この式は，まさに一次元の波動方程式そのものである。

7）長さ 10 nm の箱の中を運動する基底状態にある電子の波動関数は，$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{10}}\sin\left(\frac{\pi}{10}x\right) = \sqrt{\frac{1}{5}}\sin\left(\frac{\pi}{10}x\right)$ である。ゆえに，確率密度 $|\psi(x)|^2$ は $|\psi(x)|^2 = \frac{1}{5}\sin^2\left(\frac{\pi}{10}x\right)$ である。箱の中心は $x = 5$ nm

なので，$4 \leq x \leq 6$ の範囲に電子が見いだされる確率（P）を求めればよい。

この範囲で $|\psi(x)|^2$ を積分して P を求めると

$$P = \int_4^6 |\psi(x)|^2 dx = \int_4^6 \frac{1}{5} \sin^2\left(\frac{\pi}{10} x\right) dx$$

$$= \frac{1}{10} \int_4^6 \left(1 - \cos\frac{\pi}{5} x\right) dx = 0.1 \left[x - \frac{5}{\pi} \sin\frac{\pi}{5} x\right]_4^6$$

$$= 0.1 \left\{\left(6 - \frac{5}{\pi} \sin\frac{6\pi}{5}\right) - \left(4 - \frac{5}{\pi} \sin\frac{4\pi}{5}\right)\right\} = 0.197$$

よって $4 \leq x \leq 6$ の範囲に電子が見いだされる確率は，およそ 20% である。

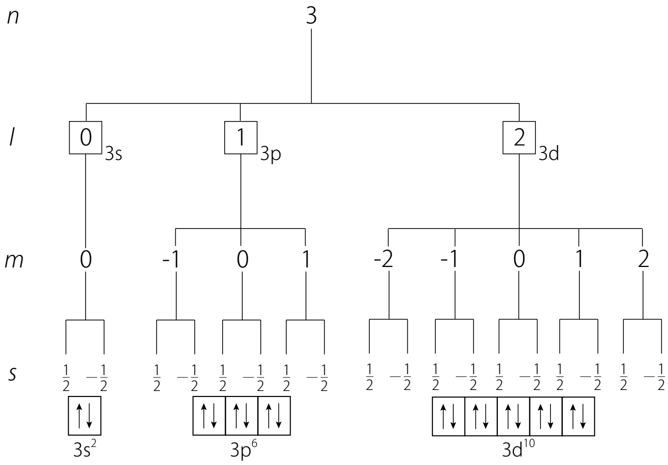
8）主量子数，方位量子数，磁気量子数

主量子数は，軌道の大きさとエネルギーを決める。

方位量子数は，軌道の形を決める。

磁気量子数は，軌道の空間での配向を決める。

9）



10）オービットとは，古典力学によって記述されるような質点として電子が運動する，はっきりと場所が決まっている軌道のことを指す。電子の運動を波として記述する量子論では，空間内において電子の存在確率を表す関数によって電子の軌道を記述する。量子論がえがくこのような軌道をオービタルという。電子は原子核のまわりを電子雲として取り囲み，空間的に広がりをもったものと見なされる。

11）1s 軌道の動径分布関数は $D_{1s}(r) = \dfrac{4}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\dfrac{2r}{a_0}\right)$ である。極値は

$\dfrac{dD_{1s}(r)}{dr} = 0$ の時にとるので

$$\frac{dD_{1s}(r)}{dr} = \frac{4}{a_0{}^3}\frac{d}{dr} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

$$= \frac{4}{a_0{}^3}\left(2r\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) - r^2\frac{2}{a_0}\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\right)$$

$$= \frac{8}{a_0{}^3}\left(r - \frac{r^2}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) = 0$$

$\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \neq 0$ なので，上式より $\left(r - \frac{r^2}{a_0}\right) = 0$ である。ゆえに，$r = 0$, a_0 で極値をとる。ただし，$r = 0$ は原子核上なのでこの場合，物理的な意味をもたない。

12）

Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
O^{2-}	$1s^2 2s^2 2p^6$
Cl^-	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
K^+	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

13）

典型元素：すべての内殻軌道が電子で満たされている。原子番号の増大とともに，最外殻に電子が 1 個づつ規則的に増えていく元素群。

遷移元素：電子で満たされていない内殻軌道が存在する。最外殻は s 軌道。原子番号の増大とともに，内殻軌道に電子が充填されていく。一般に最外殻よりも主量子数が 1 つ小さい d 軌道に電子が充填されていくが，主量子数が 2 つ小さい f 軌道に電子が充填される元素群は，特にランタノイド，アクチノイドと呼ばれる。

14）

a）　物体の位置と運動量を同時に正確に求めることはできないことを示す原理。電子，原子のような微視的世界に対してのみ重要な意味を持つ。位置の誤差（Δx）と運動量の誤差（Δp）の積は，必ずプランク定数 h よりも大きくなる。

b）　運動する物体が必然的に伴う波動性のこと。物体の運動量 p と物質波の波長 λ の間には，次の関係がある。

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

c）　電子は 4 つの量子数（主量子数，方位量子数，磁気量子数，スピン

量子数）によって規定される１つの状態には，１個の電子しか存在できないことを示す原理。この原理によれば，主量子数，方位量子数，磁気量子数の３つの量子数によって規定される１つの原子軌道には，スピンの方向が反対の２つの電子しか入れない。

d）　エネルギーが縮退した複数の軌道に電子が収容される際は，できるかぎり方位量子数が異なった軌道にスピンの向きを揃えて電子は配置しようとする傾向にあることを示す規則。

e）　電子の運動を波動として記述した場合，電子が伴う物質波の振幅を位置の関数で表したものを波動関数という。波動関数そのものに物理的な意味はない。

f）　波動関数を２乗したもの（複素関数の場合は共役関数をかけたもの）を確率密度という。確率密度は,ある位置での電子の存在確率を表す（ボルンの解釈）。

g）　金属に光を照射したときに，金属から電子（光電子）が飛び出してくる現象。光を振動数に比例したエネルギーを持つ粒子（光子）と考えることで，光電効果が合理的に解釈される。

h）　原子核から距離 r だけ離れた場所のどこかに電子を見いだす確率を表す関数。

15）

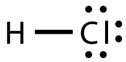
a）　中性の原子が１個の電子を受け取り１価の陰イオンになる際に放出されるエネルギーのこと。これが大きいほど，陰イオンになりやすい傾向にある。ハロゲンの値が大きい。

b）　化学結合を形成した際に，電子が電子を引きつける能力を相対的に数値化したもの。電気陰性度が大きいほど，電子を引きつける能力が高い。第一イオン化エネルギーと電子親和力の算術平均を電気陰性度とするマリケンの定義とマリケンの定義を元に実験事実に合うよう改良されたポーリングの定義がある。

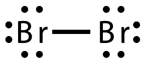
章末問題の解答　　第４章

1）

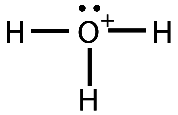
a）ア）



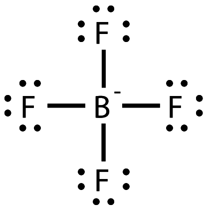
イ）



ウ）

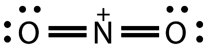


エ）

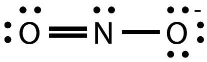


オ）

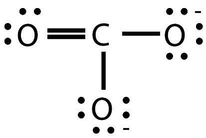
カ）



キ）



ク）



b）ウ）　三角錐形

エ）　四面体形

オ）　直線形

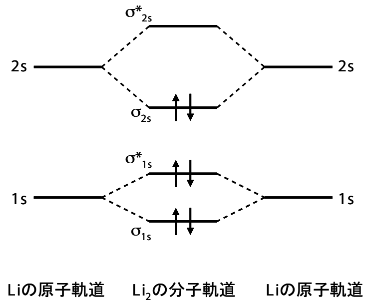
カ）　直線形

キ）　折れ線形

ク）　平面三角形

２）

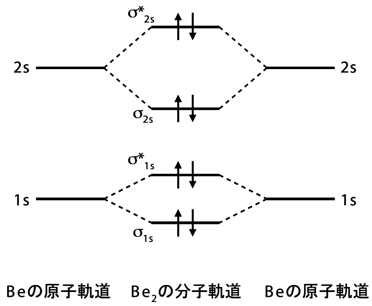
a)　Li_2



結合次数 1

二原子分子を生成する

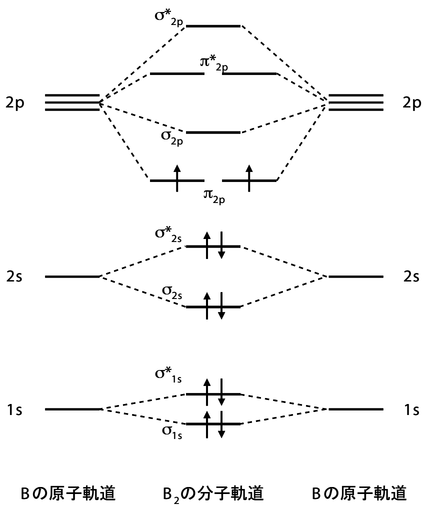
Be_2



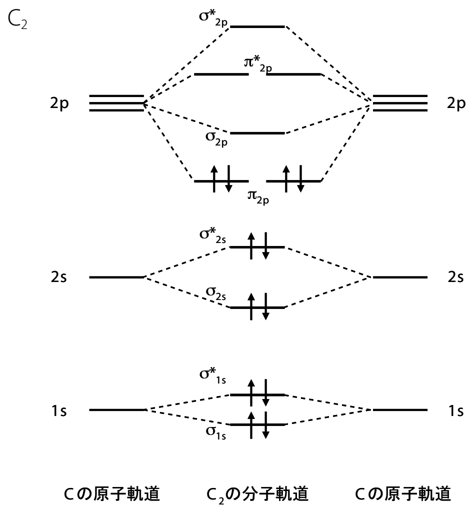
結合次数 0

二原子分子を生成しない

b)　B_2



結合次数 1



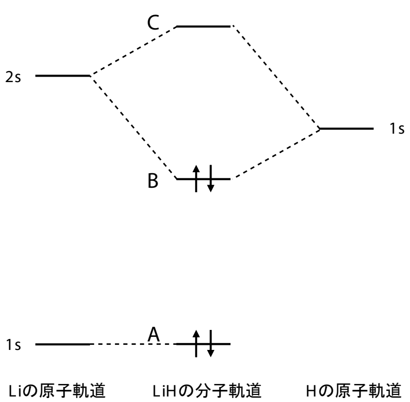
結合次数 2

c） F_2 の電子配置は図 4-23（a）に示すようになり，結合次数は 1 である。これに対し F_2^- では，反結合性の σ_{2p}* に電子が 1 個加わるため，結合次数が 0.5 になる。一方 F_2^+ では，F_2 の電子配置から π_{2p}* の電子が 1 個取り除かれるために，結合次数は 1.5 となる。以上より，結合次数は，F_2^-，F_2，F_2^+ の順に高くなり，それに対応して結合解離エネルギーも大きくなる。

3）

a）　A　非結合性
　　 B　結合性
　　 C　反結合性

b）



結合次数 1

c）

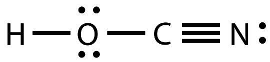
$$\frac{5.88 \times (3.336 \times 10^{-30})}{0.160 \times 10^{-9}} = 1.23 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$$

Li 原子　1.23×10^{-19} C

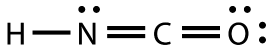
H 原子　-1.23×10^{-19} C

4）

a）シアン酸



イソシアン酸



b）シアン酸

∠ HOC　109.4°

∠ OCN　180°

イソシアン酸

∠ HNC　120°

∠ NCO　180°

c）シアン酸

酸素原子　sp^3 混成軌道

炭素原子　sp 混成軌道

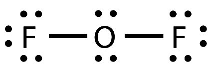
イソシアン酸

窒素原子　sp^2 混成軌道

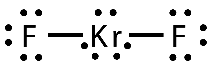
炭素原子　sp 混成軌道

5）

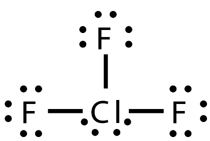
a）ア）



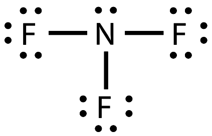
イ）



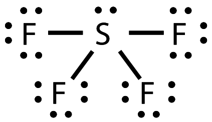
ウ）



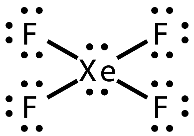
エ）



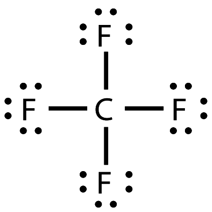
オ）



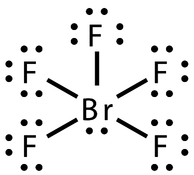
カ）



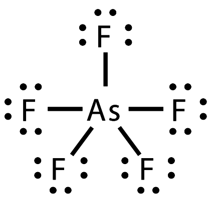
キ）



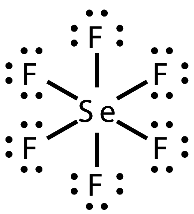
ク）



ケ）



コ）



b） イ），ウ），オ），カ），ク），ケ），コ）

c） ア）折れ線形

イ）直線形

ウ）T 字形

エ）三方錐形

オ）シーソー形

カ）平面四角形

キ）四面体形

ク）四方錐形

ケ）三方両錐形

コ）八面体形

d） ア），ウ），エ），オ），ク）

6）

a） 不対電子

第 3 章で学んだように，原子軌道には電子が 2 個まで入る。原子軌道に電子が 2 個入るとき，これが電子対をなす。原子軌道に 1 個しか電子が入っていない場合，この電子は対をつくらない。これを**不対電子**という。分子軌道の場合も同様に，軌道に 1 個しか電子が入っていない場合，これを不対電子という。

b） 非共有電子対

共有結合は，2 個の原子が不対電子を出し合って，電子対（結合電子対）を形成することでつくられる。共有結合で結びつけられている原子は，共有結合に関わらない電子対をもともと持っている場合がある。このような電子対を**非共有電子対**という。

c） 結合性分子軌道，反結合性分子軌道

分子軌道法では，一般的に，分子を構成する原子の原子軌道をもとにして分子軌道を構築する。元の原子軌道に比べエネルギーの低くなった分子軌道を**結合性分子軌道**，高くなった分子軌道を**反結合性分子軌道**という。

d） 永久双極子モーメント

分子を構成している原子の電気陰性度に差がある場合，分子内の電荷分布に偏りが生じる。その結果，分子に双極子モーメントが生じる場合がある。この双極子モーメントは，分子の立体構造や電荷の偏り方に依存した，その分子固有の量であり，**永久双極子モーメント**という。

e）σ結合，π結合

原子価結合法では，不対電子の入った 2 つの原子軌道の重なりによって共有結合が形成されると考える。軌道の重なりが結合軸上にあり，結合軸に対して対称的となっている結合を**σ結合**という。一方，結合軸と垂直方向を向いた p 軌道同士の重なりのように，軌道の重なりが結合軸に対して対称的でないような結合を**π結合**という。

f）昇　位

ベリリウム，ホウ素，炭素原子の原子価はそれぞれ 2，3，4 であるのに対し，これらの原子は基底状態でそれぞれ 0 個，1 個，2 個の不対電子しか持たない。この違いを解消するために，これらの原子では，分子をつくるときに，基底状態とは別の原子価状態に移っていると考える。この原子価状態は，基底状態で電子対をつくっている電子の 1 個が，よりエネルギーの高い軌道に移ることで，基底状態に比べ 2 個多い不対電子をもつ。このように原子が基底状態から原子価状態に移ることを**昇位**という。

g）共　鳴

分子軌道法によれば，多原子分子の結合に関わる電子は分子を構成する 3 個以上の原子にわたって非局在化する。しかし原子価論やそれに立脚した原子価結合法では，2 個の原子間で共有結合が形成する，という前提をおいているために，実際の結合を正しく表現できない場合がある。このような場合，原子価に基づいて描いた複数の構造式（極限構造式）を用いて表現する。これを**共鳴**という。実際の構造は，これら極限構造式を平均したものであると考えられる。

h）分散力

無極性分子は永久双極子モーメントを持たないが，原子核と電子の位置の違いに起因して一時的な双極子が生じている。この一時的な双極子によって隣接する無極性分子に双極子が誘起される。その結果，無極性分子の間にも，一時的な双極子とそれにより誘起される双極子の間で弱いながら引力がはたらく。この引力を**分散力**という。

章末問題の解答　第５章

1）^{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}）は式（5–8）より

$$\nu_{J\to J+1} = \frac{h}{(4\pi^2 cI)}(J+1)$$

$J+1$ から $J+2$ への遷移は

$$\nu_{J+1\to J+2} = \frac{h}{(4\pi^2 cI)}(J+2)$$

であるので、スペクトルの間隔 ν は、その差であり

$$\nu = \frac{h}{(4\pi^2 cI)}\,[cm^{-1}]$$

となる。したがって分子の回転モーメント I は

$$I = \frac{h}{(4\pi^2 c\nu)} = \frac{6.626\times10^{-34}}{(4\times3.1415^2\times2.998\times10^{10}\,(cm\,s^{-1})\times3.85\,(cm^{-1}))}$$

$$= 1.454\times10^{-46}\,kg\,m^2$$

一方原子の換算質量 μ は

$$\mu = 12.0\times\frac{16.0/(12.0+16.0)}{(6.02\times10^{-23})}\,g = 1.139\times10^{-23}\,g = 1.139\times10^{-26}\,kg$$

よって

$$r^2 = \frac{I}{\mu} = \frac{1.454\times10^{-46}}{(1.139\times10^{-26})} = 1.277\times10^{-20}\,m^2$$

原子間距離 $r = 1.13\times10^{-10}\,m = 0.113\,nm$

2）各分子の振動スペクトルの位置を振動数に直すと

H_2： $4160\,cm^{-1}$ $\nu_0 = 4160\times2.998\times10^{10}\,(cm\,s^{-1})$

$= 1.2471\times10^{14}\,Hz$

HD：$3632\,cm^{-1}$ $\nu_0 = 3632\times2.998\times10^{10}\,(cm\,s^{-1})$

$= 1.0888\times10^{14}\,Hz$

D_2： $2994\,cm^{-1}$ $\nu_0 = 2994\times2.998\times10^{10}\,(cm\,s^{-1})$

$= 8.976\times10^{13}\,Hz$

である。

それぞれの分子の換算質量は

H_2　$$\mu = 1.00\times\frac{1.00/(1.00+1.00)}{(6.02\times10^{-23})} = 8.303\times10^{-25}\,g$$

$$= 8.303\times10^{-28}\,kg$$

HD　$$\mu = 2.00\times\frac{1.00/(2.00+1.00)}{(6.02\times10^{-23})} = 1.107\times10^{-24}\,g$$

$$= 1.139\times10^{-26}\,kg$$

$D_2\quad \mu = 2.00 \times \dfrac{2.00/(2.00+2.00)}{(6.02\times 10^{-23})} = 1.661\times 10^{-24}$ g

$= 1.661\times 10^{-27}$ kg

式（5–7）より

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

H_2：$k = (2\times 3.1415\times 1.2471\times 10^{14})^2\times 8.303\times 10^{-28}$ N m^{-1}

$= 5.10\times 102$ N m^{-1}

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

$= 5.33\times 102$ N m^{-1}

D2：$k = (2\times 3.1415\times 8.976\times 10^{13})^2\times 1.661\times 10^{-27}$ N m^{-1}

$= 5.28\times 102$ N m^{-1}

3）

	イオン結晶	分子結晶	金属結晶	共有結合結晶
構成粒子	陽イオンと陰イオン	分子	陽イオンと自由電子	原子
粒子間力	静電引力	ファンデルワールス力	金属結合	共有結合
融　点	高い	低い	比較的高い	高い
沸　点	高い	低い	高い	高い
電気伝導	低い	低い	高い	低い
硬　さ	硬い	軟らかい	延性展性がある	硬い
溶解性	極性溶媒に溶ける	非極性溶媒に溶ける	溶けない	溶けない
例	NaCl, KCl $CuSO_4$	CO_2, I_2	Cu 等金属全般	ダイヤモンド, SiO_2

4）微小な光路長 dx を持つ溶液 A に、光強度 I の光を入射したとき，この溶液によって吸収される光の量 $-dI$ は，入射光強度 I，光路長 dx，濃度 c に比例するので

$dI = k\times I\times c\times dx$

となる。ただし，k は溶質に固有の係数で光の波長に依存する。

この式を積分型に直すと

$$\int_{I_0}^{I}\frac{dI}{I} = -kc\int_{X=0}^{X=l} dx$$

したがって

$$\log_e I - \log_e I_0 = \log_e\frac{I}{I_0} = -kcl$$

これより

$$I = I_0 \exp(-kcl) = I_0\, 10^{-kcl/2.303} = I_0\, 10^{-\varepsilon cl}$$

となる。ただし，$\varepsilon = k / 2.303$ であり，吸光係数である。

5）NaCl は図 5-17（a）の立体構造を持つ結晶である。隣り合う Na イオンと Cl イオンとの距離を a（cm）とする。
図 5-17（a）のユニットには Na イオンと Cl イオンがそれぞれ 4 個分含まれる。その質量は

$$\frac{58.44 \times 4}{6.022 \times 10^{23}} = 3.882 \times 10^{-22}\ \mathrm{g}$$

である。また，その体積は 8a3 なので，密度は

$$\frac{3.882 \times 10^{-22}}{8a^3\ \mathrm{g/cm^3}} = 2.18\ \mathrm{g/cm^3}$$

これより

$$a = 2.81 \times 10^{-8}\ \mathrm{cm} = 0.281\ \mathrm{nm}$$

もっとも近い Na イオン間の距離は

$$0.281 \times \sqrt{2} = 0.397\ \mathrm{nm}$$

となる。Cl 同士も同じ距離である。

1）　Na と Cl のイオン半径の和は

$$r_{\mathrm{Na}} + r_{\mathrm{Cl}} = 0.102 + 0.181 = 0.283\ \mathrm{nm}$$

a と比較すると、ほぼ同じとなるので，Na と Cl イオンは接していると考えられる。

2）　Cl のイオン半径の 2 倍は

$0.181 \times 2 = 0.362$ nm となり Cl イオン間の距離のほうが少し大きいので、**少し離れて**いる。

3）　Na のイオン半径の 2 倍は

$0.102 \times 2 = 0.204$ nm となり Na イオン間の距離より小さいので，**かなり離れて**いる。

図 5-16（a）のような配置である。

章末問題の解答　　第６章

1 ）式（6–11）より分子の持つ運動エネルギーは

$$E = \frac{3}{2} RT$$

なので

a）　$T = 0$ ℃ $= 273.15$ K では

$$E = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 273.15\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = 3406\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = 3.406\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

分子 1 個では

$$E = \frac{3406}{(6.022 \times 10^{23})}\ \mathrm{J} \times 5.655 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

b）　$T = 25$ ℃ $= 298.15$ K では

$$E = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 298.15\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = 3718\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = 3.718\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

分子 1 個では

$$E = \frac{3718}{(6.022 \times 10^{23})} \times 6.174 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

1 ）ファンデルワールス定数は表 6–1 より

酸素：　　$a = 1.36 \times 10^{-1}$，$b = 3.18 \times 10^{-5}$

二酸化炭素：$a = 3.59 \times 10^{-1}$，$b = 4.27 \times 10^{-5}$

式（6–14）より

臨界温度は

酸素：

$$T_C = \frac{8 \times a}{(27 \times bR)} = \frac{8 \times 1.36 \times 10^{-1}}{(27 \times 3.18 \times 10^{-5} \times 8.314)} = 152.4\ \mathrm{K}$$

二酸化炭素：

$$T_C = \frac{8 \times a}{(27 \times bR)} = \frac{8 \times 3.59 \times 10^{-1}}{(27 \times 4.27 \times 10^{-5} \times 8.314)} = 299.6\ \mathrm{K}$$

臨界圧は

酸素：

$$P_C = \frac{a}{(27 \times b^2)} = \frac{1.36 \times 10^{-1}}{(27 \times (3.18 \times 10^{-5})^2)} = 4.98 \times 10^6\ \mathrm{Pa}$$

二酸化炭素：

$$P_C = \frac{a}{(27 \times b^2)} = \frac{3.59 \times 10^{-1}}{(27 \times (4.27 \times 10^{-5})^2)} = 7.29 \times 10^6\ \mathrm{Pa}$$

3）式（6-17）より，圧力による融点変化は小さいと仮定すると，近似的に

$$\Delta T = (V_l - V_s) \times T \times \frac{\Delta P}{\Delta H_{fus}}$$

となる。$(V_l - V_s) = -1.62 \times 10^{-6}\ m^3\ mol^{-1}$

$T = 273.15\ K$

$\Delta P = 20 \times 1.01325 \times 10^5\ Pa$

$\Delta H_{fus} = 6.01 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$

を代入すると

$$\Delta T = -1.62 \times 10^{-6} \times 273.15 \times 20 \times 1.01325 \times \frac{10^5}{6.01} \times 10^3\ K$$

$$= 0.149\ K$$

4）水の飽和蒸気圧が 0.001 気圧である温度は約－20℃なので，－10℃の氷を 0.001 気圧に保てる容器内に置くと，直ちに昇華が起こり－20℃まで温度が下がる。この後，0.001 気圧を保つ限り，氷に熱を加えても昇華熱によって熱が奪われ，氷の温度は－20℃から変化する事はなく，最後はすべて昇華してしまう。水の三重点の圧力よりも低い気圧下では，氷は融解する事なく，昇華してしまう。これは凍結乾燥の原理である。