

化学はじめの一步シリーズ『化学基礎』

章末問題の例解と解説

1章

1. 定比例の法則, 倍数比例の法則, 物質質量, 価標, 電子式, 電気分解, 熱化学方程式など. ◆最初の二つは, 原子論につながった発見だとはいえ (1.4 節), 科学史の話題にすぎない. 物質質量は amount of substance の学術用語化 (日本だけ). 物質の「量」だから, 学術用語にする必要はない (海外は「モル数」). 価標は結合を示す棒線にすぎない. 電子式は「ルイス構造」が正式名. 電気分解は物質の「分解」にかぎらない (専門分野では「電解」). 熱化学方程式は日本に特有の表式だし, (海外ではまず通用しない) 反応熱と反応エンタルピーで符号が逆転するなどの不都合もある.

2. ①人が決めた ②観察でわかった ③人がきめた ④観察でわかった ◆①摂氏温度計の目盛の定義にかかわる. ②炎色反応の発見前にその色 (波長 589 nm の光) を黄色とよぶ文化があったかどうか. ③ ^{12}C のモル質量を $12.000 \text{ g mol}^{-1}$ と決めれば自動的に決まる. ④塩化銀という物質も「難溶」の概念も, この実験以前にあったといえる.

3. たとえばラボアジェは燃焼実験から, 燃焼後の質量増加分が周囲の空気の質量減少分と一致するのを突き止めた. ◆こうしたエピソードなら, 科学史書や Web で簡単に探せる. 後世の実験で確かめられたものや, 誤差や適用範囲が明らかにされたものもある.

4. 8.66768×10^{22} ◆1 オンスの金を含む金原子の数を計算すればよい. 人サイズの単位を基準にするかぎり, 原子・分子の世界を表す数とのあいだには 10^{23} 程度のちがいが出る.

5. ①ヒトの世界: 10^2 N , 化学の世界: 10^{-10} N ②ヒトの世界: 10^2 W , 化学の世界: 10^{-7} W ③ヒトの世界: 10^2 kg m^{-3} , 化学の世界: 10^4 kg m^{-3}

6. 外からの働きかけ = 気体 (揮発性溶質) の分圧, 系の応答 = 液体に溶けこむ気体の濃度. 比例係数の単位は $\text{mol dm}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ ◆濃度 c , 分圧 p , 比例定数 K を使い, $c = Kp$ と書ける (濃度が大きいとズレが大きくなる).

2章

1. 素材でいうと木材, 鉄, コンクリート, ガラス, プラスチックなど. たとえば木材は, セルロース, リグニンなどの純物質にわかる. ◆目に見えないところにも使われる断熱材や難燃剤などの化学組成を調べてみるのも意義深い.

2. 匂いを嗅ぐ, なめる, 何かを溶かしてみる, 火をつけてみる, 沸点・融点を測る, 比重を測るなど. ◆はじめの二つは生体を使う試験(バイオアッセイ), 次の二つは分子の相互作用や反応性など化学的性質, 最後の二つは物理的性質による分類だといえる.

3. 上位の5元素の原子数比(別格のHとOを除き, 1位の元素を100とした値)は, ①Si(100)・Al(33)・Ca(14)・Mg(14)・Fe(13) ②Cl(100)・Na(86)・S(15)・Mg(10)・K(2)・Ca(2) ③C(100)・N(10)・Ca(2)・P(2)・Na(0.3)・K(0.3)・S(0.3). 互いの組成はかなりちがう, たとえば人体の1位Cは, 地殻中で13位, 海水中で7位. ◆最初の生命は海で誕生したとはいえ, 生体をつくる炭素は海水中でも希少な元素.

4. 古典物理によると, 陽子のまわりを電子が回ると電磁波がでる. 電磁波の放射はエネルギーの損失だから, 電子は一瞬のうちに勢いを失って核と合体し, 原子は安定に存在できない. ボーアの定常波モデルがその矛盾を解消した.

5. アルカリ金属はs軌道に電子1個を, ハロゲンはp軌道に電子5個をもつ. 原子が貴ガスと同じ電子配置になろうとするなら, イオン化の傾向が説明できる. ◆なぜ貴ガスの電子配置になろうとするかという問題には, 量子力学がからむ(9~11章で一端に触れる).

6. 13~17族の低周期元素は, s, p軌道を使って共有結合する. 高周期になると, s, p軌道の広がりが増す一方, 結合軸上の電子密度は減る. 前者は核間距離を増やし, 後者は減らすように働くが, 核間距離に比べて価電子軌道の広がりが大きくなり, 金属性が増す.

3章

1. 人物相関図, 気圧配置や前線の図, 風向・風力を表す矢印, テレビの音量表示など. ◆どれも, 見えないものが見えるもの(等高線などなじみ深いもの)になぞらえて表す.

2. ①2 ②12 ③32 (構造式は略)

3. ◆C原子の結合が四面体型に伸びるため鏡像体ができるのを確かめよう. まず光学異性が見つかり, その説明のためルベルとファントホッフがほぼ同時に四面体モデルを発表した.

4. ◆一段階ずつ確かめる. 各段階での数比だけに注目すればパスカルの三角形と同じになり(二項分布), ある条件下での極限が正規分布に近づく.

5. 350 m s^{-1} ◆1 ns間に O_2 分子が進む距離を1 nsで割る. ある O_2 分子を1 nsずつ観測した平均値でもあり, O_2 分子集団としての平均値でもある. ボールが飛ぶときのような動きではないことに注意.

6. 0.1 ps ◆拡散係数から計算. 理想気体の状態方程式 (6章) を使うと気体分子の個数密度が 40 mol m^{-3} になり, その逆三乗根をおよその分子間距離とする.

4章

1. 10^7 J ◆(質量) \times (速度) $^2 \div$ (散逸する頻度) \times (1日の時間)を計算する(単位的一致を確認). 一日の所要熱量 $2500 \text{ kcal} = 10500 \text{ kJ}$ とほぼ合うため, 歩き続けるだけではなくても, 脳や臓器の活動が同程度のエネルギーを消費するとみてよい.

2. 802 kJ mol^{-1}

3. ◆完全燃焼を滑らかな下り坂で表すなら, 多段階代謝反応は凹凸の多い山道のような下り坂のイメージ. ただしスタートとゴールの高低差は共通.

4. 反応が進まない要因には以下の二つがある. ①反応自体がエネルギー的に上り坂. ②活性化エネルギーが大きすぎる. ◆原料の N_2 も O_2 も最安定の単体だから, 窒素酸化物の生成熱が勾配の大きさを決める. NO , NO_2 , N_2O の生成熱はそれぞれ 90.3 , 33.2 , 82.1 kJ mol^{-1} で, 反応は上り坂になる(8章で述べるエントロピーの効果もあるが, 寄与は小さい)ため, 反応は進まない. もっとも, 反応のどこかの段階で N_2 分子の三重結合(結合解離エネルギー 942 kJ mol^{-1})を切る必要があり, 活性化エネルギーもそれなりに高いだろう(高度な計算から, 1 mol のうち 1 分子の解離にも 2000 K 以上の高温を要するとわかる. それほどの高温条件なら逆反応の活性化の山も楽に越えてしまう).

5. ◆マクロな物体なら重いものは下に沈むが, 気体の場合は「すべての重い分子」が「すべての軽い分子」より下方にあるとはかぎらない. 二酸化炭素やプロパンガスも, 床を這わせるよう静かに出せばしばらくは下方に留まるものの, 時間がたつと拡散で図 4.7 のような分布に落ち着く.

6. 35% ◆例題 4.4 を参照. 簡単のため温度は 273 K で一定とした.

5章

1. 豆腐と豆乳, ガラスと砂, 砂糖と綿菓子など. ◆「ダイヤモンドと黒鉛」のような同素体をあげてもよい.

2. 分子を構成する原子, 結合の性質, 分子の形 ◆水もアンモニアも極性分子で, 分子内の電荷のかたよりが生む静電力が分子どうしを引きつける. 電荷のかたよりを表す双極子モーメントは水が 1.85 D , アンモニアが 1.47 D だから水が優勢. また, 水分子は水素結合で無限のネットワークをつくれるのに, アンモニア分子はそれができない. その結果, 1 分子あたりの分子間相互

作用は水のほうが大きい。分子の数密度（水 $0.056 \text{ mol cm}^{-3}$ ，アンモニア $0.038 \text{ mol cm}^{-3}$ ）からも、水分子のほうが密に詰まっているといえる。

3. $22.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

4. 8°C ◆図 5.8 を参照。海面の気圧を 0.101 MPa とし、沸点 (373 K) での体積から $\Delta_{\text{蒸発}} V = 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ となる。圧力が p_1 から p_2 に変わるとき、相転移点が T_1 から T_2 に変わったとすれば、その関係は、 $\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta_{\text{転移}} S}{\Delta_{\text{転移}} V}$ とまとめられる（左辺を微分 $\frac{\partial p}{\partial T}$ で書いたのがクラペイロン-クラウジウスの式）。この問題では圧力差が大きいため、微分を差分で置き換えると誤差が大きい。誤差を補正して求めた沸点の低下幅は 12°C になる。

5. ハチミツの成分が結晶化するのには、できる結晶と残る成分の相分離状態が「熱力学的に安定」だから。液体の状態は「速度論的に安定」だったにすぎない。◆ハチミツの主成分はブドウ糖と果糖（若干の水を含む）。水に溶けやすい果糖は結晶化しにくいので、ブドウ糖と果糖の混合物は液体状態（液糖）になれる。しかしいったんブドウ糖の微結晶（種結晶）ができると、その表面が活性化の山の抜け道となって結晶成長が始まる。

6. 水は氷より密度が高く、 4°C で密度が最大だから、 3000 m の海底に生じる 30 MPa という高圧下では 4°C の状態が保たれる。

6章

1. 2.3 倍 ◆ボイルの法則を使う。

2. 93% ◆シャルルの法則を使う。厳密には風船の伸びによる圧力変化を考える必要があるが、体積変化が小さいため圧力は一定とした。

3. 150 kJ ◆式 6.7 参照。圧力を 0.1 MPa とした。単位体積あたりのエネルギーは圧力だけで決まり、温度にはよらない。

4. 順に $298, 517, 943 \text{ m s}^{-1}$ ◆式 6.8 を参照。値は図 6.5 のピーク近くだが、ピークと一致するわけではない。

5. 気球の密度を下げて浮力を大きくするため。◆飛んでいる気球の圧力は大気圧と同じで、体積は一定と見てよい。火炎を強めると風船内の気体の温度が上がるから、理想気体の状態方程式よりモル数が減る（密度が下がる）。

6. 25 倍 ◆式 6.10 参照。

7章

1. 320 kJ ◆顕熱の計算.

2. 窒素 29 J, 二酸化炭素 38 J ◆定圧下を想定し, 表 7.1 を使う. 温度の上昇幅が同じでも, 蓄えられる熱量は物質の種類ごとにちがう.

3. 炭素数とともに熱容量は増す. ◆メタノール, エタノール, プロパノールの振動の自由度はそれぞれ 12, 21, 30 で, その順に熱容量への振動の寄与も増すと予想される. 実測値 (25 °C) はメタノール 81.6, エタノール 111.4, 1-プロパノール 143.8, 2-プロパノール 154.4 (単位 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

4. 330 kJ ◆潜熱の計算.

5. $43 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ◆例題 7.6 参照. 実測値は $72.1 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ で, 体積膨張の寄与が 6 割ほどを占める. 残る 4 割には, 回転や振動の自由度が効く.

6. $97.6 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

8章

1. 77.6 °C ◆蒸発エンタルピーは 33.6 kJ mol^{-1} , 蒸発エントロピーは $95.8 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ とわかるため, 式 8.4 と同様に計算できる. 実測値は 80.1 °C で, 絶対温度で表したときの誤差は 0.7%.

2. 溶けた状態のほうが 0.83 kJ mol^{-1} だけ安定 ◆例題 8.2 参照.

3. 融解よりも蒸発のとき, 相変化に伴うエントロピー変化がずっと大きいから. ◆温度に対する μ の傾きはエントロピーが決める. 融解時に比べ蒸発時の体積変化がずっと大きく, 相変化エントロピーも数倍~十倍ほどちがう.

4. ◆式 8.21 を例題 8.3 にならって変形すると, 弱酸の極限では濃度が 10 倍になっても pH が 0.5 しか下がらないとわかる. だから大半の弱酸で pH 低下は 1~0.5 となる.

5. 8.9×10^{-11} ◆例題 8.4 参照. 硫酸バリウム (式量 233.4) の $2.2 \times 10^{-4} \text{ g}$ は $9.4 \times 10^{-7} \text{ mol}$.

6. 溶液中の銀イオン濃度が減り, 溶液中の銅の化学ポテンシャルとつり合ったとき. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+] = 4.3 \times 10^{15}$ ◆式 8.37 の平衡があるため, 銀イオン濃度が 0 になることはない.

9章

1. ◆エネルギーの次元は $J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ なので、表 9.1 のなかから長さ、質量、時間の大きさを拾う。

2. 10^{-11} m , 10% ◆表 9.1 を使う。原子の波動性は、核の位置に 10% 程度のゆらぎを生む。そのゆらぎ（零点振動）があるため、分子の最安定状態でも振動エネルギーは 0 にならない。

3. 1.89 eV : $n=2 \rightarrow n=3$, 2.55 : $n=2 \rightarrow n=4$, 2.86 : $n=2 \rightarrow n=5$ ◆例題 9.2 の値がヒント。式にしたがって $n=5$ の場合も計算する。

4. $\text{kg m}^{-4} \text{s}^2$ ◆式 9.1 の厳密に書けば、 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi(x)$ となる。係数の次元を計算すると、やはり単位は $\text{kg m}^{-4} \text{s}^2$ 。

5. $5.293 \times 10^{-11} \text{ m}$ ◆誤差は各物理定数の桁を丸めたため。惑星モデルでは軌道半径に制約がなかったが、量子条件を入れたボーアのモデルでは最低軌道半径が a になる。正確な波動関数から得た電子の存在確率（動径分布）が最大になる半径も a に一致する。つまり惑星モデルによる電子の軌道は、円周より球面で考えたほうが量子力学的な解に近い。

6. 25% ◆例題 9.3 を参照。

10章

1. 問題点：電子の自転で磁気が生じるなら、電子の負電荷は中心から少しずれた場所に偏在している。しかし電子を極微小の球と考え、その赤道上に負電荷が存在するとみても、電子の磁気モーメントを説明できない。便利な点：回転する物体になぞらえ、角運動量ベクトルを使って状態を記述できる。

2. 5 eV ◆図 10.6 で考える。基底状態は 20 eV（軌道エネルギー）+ 10 eV + 5 eV × 5（反発エネルギー）= 55 eV，原子価状態は 30 eV（軌道エネルギー）+ 5 eV × 6（反発エネルギー）= 60 eV となる。

3. 陽子数の増加に伴い、クーロン引力が増して電子が安定化するため。

4. ◆sp, sp^2 , sp^3 のどの混成状態から出発しても水分子の形成が説明できるのを確かめよう。

5. 1.3 Å, 600 kJ mol^{-1} ◆C-C, C=C, C≡C の関係や、C-O, C=O, C≡O の関係をみると、C=N は C-N と C≡N の中間付近だと予想できる。

6. 誘電率, 粘度など.

11章

1. 2600 K ◆ウィーンの変位則 (式 11.1) を使う.

2. 1.9 倍 ◆光子のエネルギーは波長に反比例する.

3. 8×10^{36} 個 ◆ (電球の消費エネルギーの 10%) \div (光子 1 個のエネルギー)

4. 紫外領域の光子により何らかの反応を起こす物質を含むはず. 赤外線についても同様.

5. ◆C 原子 1 個あたり 3 個, H 原子 1 個あたり 1 個の軌道が結合性の σ 軌道をつくる (合計 $24 \div 2 = 12$ 個の軌道が電子 24 個を収納). 価電子の総数は 30.

6. 励起状態の電子エネルギーの一部が振動・回転・並進に分配されて熱に変わるため, 蛍光として出るエネルギーは吸収エネルギーより小さい. ◆吸収と発光の波長差をストークスシフトという.