

## 章末問題解答

### 3章

1. (ヒント) 原子量の値が決まっていないときに、実験結果からそれらを決定するという問題である。その際には、アボガドロの法則「**同温、同圧、同体積の気体に占める分子数は同じである**」を使う。まず、いくつかの化合物の同温、同圧、同体積の気体の質量とその元素分析値結果から個々の元素の質量を求める。すべての物質が理想気体として振る舞うと仮定した場合に、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.00\text{ atm}$ 、 $22.4\text{ dm}^3$ の気体（簡単のために、以下これを標準気体と呼ぶ）中の各元素の質量を算出し、それらから各原子の原子量を求める。

実験1. 純水の標準気体の質量は、密度×体積から  $18.0\text{ g}$  が得られる。 $18.0\text{ g}$  の純水から得られる軽い気体の質量は  $2.0\text{ g}$ 、重い気体の質量は  $16.0\text{ g}$  である。また、軽い気体の標準気体の質量は  $2.0\text{ g}$  であり、重い気体の標準気体の質量は  $32.0\text{ g}$  である。なお、実験2との比較から軽い気体は水素であることがわかる。

実験2. アンモニアの標準気体の質量は  $17.0\text{ g}$  で、これは  $14.0\text{ g}$  の窒素と  $3.0\text{ g}$  の水素からなることがわかった。また、窒素の標準気体の質量は  $28.0\text{ g}$  であり、水素の標準気体の質量は、 $2.0\text{ g}$  である。

実験3. クロロホルムの標準気体の質量は  $119.3\text{ g}$  で、 $119.3\text{ g}$  中にあるそれぞれの元素の質量は、元素分析から C ( $12.0\text{ g}$ )、Cl ( $106.3\text{ g}$ )、H ( $1.00\text{ g}$ )であった。

実験4. 塩化水素の標準気体の質量は  $36.4\text{ g}$  で、元素分析から  $36.4\text{ g}$  中にある元素の質量は、H ( $1.00\text{ g}$ )および Cl ( $35.4\text{ g}$ )であった。

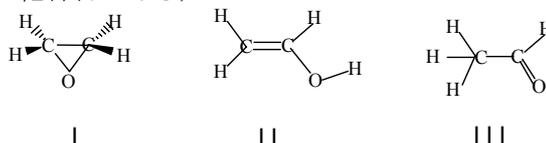
以上をまとめて、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.00\text{ atm}$ 、 $22.4\text{ dm}^3$ の標準気体と同数の元素の質量（化合物）を表にすると次表のようになる。なお、各元素の最小質量には下線をつけてある。

No	物質名	物質の質量(g)	成分元素	質量(g)	最小質量に対する比
1	純水	18.0	水素	2.0	2.0
			酸素	<u>16.0</u>	1
2	アンモニア	17.0	水素	3.0	3.0
			窒素	<u>14.0</u>	1
3	クロロホルム	119.3	炭素	<u>12.0</u>	1
			塩素	106.3	3.00
			水素	<u>1.0</u>	1
4	塩化水素	36.4	水素	<u>1.0</u>	1
			塩素	<u>35.4</u>	1

水素の1個の原子の質量を  $1.00\text{ u}$  と仮定したとき、酸素、窒素、炭素、塩素の1個の原子の質量はそれぞれ、 $16.0\text{ u}$ 、 $14.0\text{ u}$ 、 $12.0\text{ u}$ 、 $35.4\text{ u}$  となることがわかる。

(なお、上記の結果から、水、アンモニア、クロロホルム、塩化水素の分子式は、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{HCl}$  となる。この手順を知られているすべての純物質について行い、各元素の最小質量を求めて、その値から原子量を決定する)。

2.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の炭素、水素、酸素の原子価がそれぞれ 4、1、2 であることを考慮すると、二重結合を有するか、または環式化合物であるかのどちらかであることがわかる。環式化合物は、I のエチレンオキシドである。また、二重結合を有する化合物ならば、 $\text{C}=\text{C}$  または  $\text{C}=\text{O}$  二重結合を有する構造式 II のビニルアルコール、または構造式 III のアセトアルデヒドである（なお、実際には、ビニルアルコールは存在しない化合物である）。



3.  $0.74\text{ mol}$   
 4.  $32.0\text{ u}$   
 5. シクロブタンの元素分析の理論値は  
 $\text{H}: 8\text{ H} / (8\text{ H} + 4\text{ C}) = 2\text{ H} / (2\text{ H} + \text{C}) = 14.37\%$   
 $\text{C}: 4\text{ C} / (8\text{ H} + 4\text{ C}) = \text{C} / (2\text{ H} + \text{C}) = 85.63\%$   
 である。同様に、シクロペンタンの元素分析の理論値は、  
 $\text{H}: 10\text{ H} / (10\text{ H} + 5\text{ C}) = 2\text{ H} / (2\text{ H} + \text{C}) = 14.37\%$   
 $\text{C}: 5\text{ C} / (10\text{ H} + 5\text{ C}) = \text{C} / (2\text{ H} + \text{C}) = 85.63\%$   
 シクロブタンおよびシクロペンタン  $1.403\text{ g}$  の  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{ 気圧}$ における体積は、それぞれ  $0.766$ 、 $0.613\text{ dm}^3$  である。したがって、密度の違いから見分けることができる。  
 6. 省略。  
 7. [ヒント] ボイルの法則とシャルルの法則とを組み合わせたボイル-シャルルの法則のみからは、理想気体の状態方程式  $pV = nRT$  とはならない。アボガドロの法則を考慮して初めて理想気体の状態方程式が得られることに注意せよ。ただし、化学事典などには、ボイル-シャルルの法則と理想気体の状態方程式が同じものであると記述していることに注意せよ。  
 8. [ヒント] 反応の前後で、関与する原子数に変化がないように表す。また、ベンゼンの燃焼反応であるからベンゼンの係数を 1 となるようにする。  

$$\text{C}_6\text{H}_6 + (15/2)\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$
  
 9. 3.2 節参照。  
 10. [ヒント] 原子説の根拠は、ドルトンの倍数比例の法則が根拠となっている。3.3.2 および 3.3.3 項参照  
 11. 3.3.5 および 3.3.6 項参照  
 12. ドルトンやベルセーリウスが実験の結果、

提案した初期の原子量は、原子の相対的な質量であった。原子 1 個の質量を算出できる方法はまだ存在しなかった。

- ケクレの原子価理論が導入される以前には、分子中の原子は電気的な結合力で結合するという考えが主流であった。ところが、電気的な結合力で結合して分子ができると考えると、同一元素のみを含む酸素、水素、窒素、塩素を含む多くの化合物や、とくに炭素を含む有機化合物の結合様式を合理的に説明することができなかつた。ケクレは、各原子に、結合手の数である原子価を与えることによって、多くの化合物の結合様式を説明することができた。
- (a) H: +1, O: -2, (b) H: +1, O: -1, (c) H: +1, O: -2, N: +5, (d) K: +1, O: -2, Cl: +7, (e) Na: +1, O: -2, I: +3, (f) F: -1, S: +6, (g) F: -1, Xe: +2, (h) Na: +1, O: -2, S: +4.

#### 4 章

- 4.2 節参照。
- 省略。
- 放射線が電場や磁場によって曲げられる程度から判定した(4.8 節参照)。磁場または磁束密度が紙面手前から紙面の向こう側に向いているとき、フレミングの左手の法則より、左側にほんの少し曲がっているのが正電荷を有する重い粒子で、右に曲がっているのが負電荷を有する軽い粒子であると予想できる。磁場によって曲げられない(影響を受けない)粒子は、電磁波であると予想される。
- 荷電粒子(電子、陽子、各種のイオン)の質量  $m$  の電荷  $q$  に対する比を実験的に決定するのに必須であった(4.5 節, 4.6.2 および 4.6.3 項参照)。  $m/q$  の値と、ミリカンの電気素量  $e$  の決定によって、電子や各種イオンの質量が決定されたので、個々の原子の質量を決定することができるようになった。また、その結果、アボガドロ数も決定できた。
- 最も重要な点は、ガイガーとマースデンの実験の結果をラザフォードが解析した結果、原子が原子核と電子からなっていることが明らかになったことである。とくに、原子は、そのほとんどの質量をもち、しかもきわめて狭い空間を占める正電荷を帯びた原子核と、原子核のまわりを運動している負の電荷をもつ軽い電子からなるという原子の構造が明らかになった。

#### 5 章

- 光子の振動数  $\nu = 7.49 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。エネルギー =  $4.97 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.10 \text{ eV} = 299 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 光子のエネルギー  $E = 7.83 \times 10^{-19} \text{ J} = 4.89$

$\text{eV} = 472 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

$E > 432.07 \text{ kJ/mol}$  より、十分である。

- 500 nm の光子のエネルギー  $E = 3.97 \times 10^{-19} \text{ J} = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。  $nE \geq 2870 \text{ kJ mol}^{-1}$  とおいて必要個数  $n$  を求めると、  $n = 12$  個。
- $7.53 \times 10^3 \text{ J} \cdot h\nu$  ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ) =  $3.97 \times 10^{-19} \text{ J}$  より必要光子数  $n = 7.53 \times 10^3 \text{ J} \div (h\nu) = 1.90 \times 10^{22}$  個。  $3.15 \times 10^2 \text{ mol}$ 。 [問題訂正: 比熱の単位は、  $\text{cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とすること]
- 5.3 節参照。
- 5.4 節参照。
- 5.4.4 項参照。
- コンパクトディスク (CD) の記録面に白色光を当てると、反射光だけでなく虹のような縞が見える。シャボン球に虹の縞が見える。
- 通常、原子または分子ならびにそれらの正イオンから電子を無限遠まで引き離す現象をイオン化と定義する。炭素の原子核  $\text{C}^{6+}$  と一個の電子ができる。

水素原子のイオン化エネルギーの原子番号の自乗倍すなわち、  $36 \times 13.606 \text{ eV} = 489.8 \text{ eV}$ 。

限界波長 =  $2.531 \text{ nm}$ 。

- a)  $1.655 \times 10^{-15} \text{ J} = 10.33 \text{ keV}$ 。 b) ド・ブロイの式 [式(5.32)] から光の運動量  $p$  は、  $p = 5.52 \times 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$ 。 c)  $E = p^2/2m = 1.67 \times 10^{-17} \text{ J} = 104 \text{ eV}$ 。
- $2.42 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.51 \text{ eV} = 146 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。  $821 \text{ nm}$ 。
- 式(5.28)より、発光のエネルギーは  $6.540 \times 10^{-18} \text{ J} = 40.817 \text{ eV}$ 。  
Kr のイオン化エネルギーが、  $13.999 \text{ eV}$  であることより、光電子のエネルギーは  $26.82 \text{ eV}$ 。
- 5.5 節参照。重要な点は、波長  $\lambda$  の光が、  $p = h/\lambda$  の大きさの運動量  $p$  をもつことが明らかとなったことである。その結果を受けて、ド・ブロイは、すべての物質が粒子-波動の二重性をもつことを提案した。その結果、これまで粒子であると考えられていた電子やイオン、原子も波の性質をもっているとの提案があり、それが実験的に証明された。ド・ブロイが提案した、すべての物質がもつ粒子を特徴づける量である運動量  $p$  と、波動がもつ波長  $\lambda$  の間の関係  $\lambda = h/p$  関係を組み込んだシュレーディンガーの波動力学成立への端緒ともなった。

#### 6 章

- $8.8 \times 10^{-35} \text{ m}$ 。
- (a)  $3.82 \times 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$ 。 (b)  $4.82 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。 (c)  $173 \text{ pm}$ 。
- 方位量子数  $l$  に対する波動関数の数は  $(2l+1)$  個あるから  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 。
- 簡単のために式(6.76)の定数項を除く。被積分関数は、  $r$  の関数と  $\theta$  の関数だけの積である。よって、三重積分  $I$  は、それぞれの変数の関数

の定積分の積となる。すなわち、

$$I \equiv \iiint e^{-\frac{r}{a_0}} r \cos \theta e^{-\frac{r}{2a_0}} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{3r}{2a_0}} dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$r, \theta, \phi$  に関する積分値を、 $I_r, I_\theta, I_\phi$  とすると、 $I_r$  も  $I_\phi$  も 0 とはならない。しかし、 $I_\theta$  は、積分を実行してみると

$$I_\theta = \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin 2\theta d\theta$$

$$= \frac{1}{4} [-\cos 2\theta]_0^\pi = 0$$

となり天頂角  $\theta$  に関する積分  $I_\theta$  が 0 となることがわかる。

5. 6.2 節および 5 章の章末問題 13 の解答参照。
6. われわれが住んでいる世界（巨視的世界）では、多くの物体の運動は、古典力学的描像で説明できる。すなわち、ある時刻における質点の位置と速度（または運動量）が同時に正確に決定でき、その後の運動も粒子間にかかる力がわかっている限り正確に軌跡を決めることができるというものである。ところが、原子スケールの世界では、これまでに行われた数多くの実験の結果、物質が粒子性と波動性の両方をもっているということが事実となった。波動性とは、ある物質が空間的に広がった分布をしている場合に成り立つので、古典力学の考えとまったく相いれないことである。現在では、巨視的世界では波動性も実際にはあるが、問題 1 にあるように波長があまりにも短いので観測できない、すなわち粒子性だけで説明できると考えている。6.2 節参照。
7. 基底状態とは最もエネルギー固有値の低い状態で、1s 原子軌道のことである。この状態を規定する三つの量子数、すなわち(主量子数、方位量子数、磁気量子数)の組は、(1, 0, 0) であるから、方位量子数  $l=0$  である。方位量子数は、角運動量の大きさを式(6.66)にしたがって与えるが、これによると角運動量の大きさは 0 となる。これは、電子が円運動をしていると考えるボーアの原子模型では、説明できないことである。したがって、この状態に対応する古典的な運動をして考えるとすると、図 6.10 の  $l=0$  のときの図に示したような運動をしていると考えるのがよいであろう。ただし、電子の位置と原子核を結ぶ直線上を往復運動しているというようなものではなくて、どこから、運動を始めるかについてはいえない。電子が存在する確率密度関数は電子が無遠慮まで広がっており、図 6.19 のようになる。
8. 例題 6.3 (p. 93) 参照。電子の状態を規定する量子数の組は四つあって、主量子数  $n$ 、方位

量子数  $l$ 、磁気量子数  $m_l$  およびスピン状態を規定するスピン量子数の成分  $m_s$  も含めると、( $n, l, m_l, m_s$ ) となる〔ちなみに、1s 軌道で  $\alpha$  スピン状態を規定する量子数の組は、(1, 0, 0, +1/2) となる〕。

9. 箱の長さ  $a$ :  $a = \text{二重結合長} \times (\text{二重結合の数} + 1) + \text{単結合長} \times \text{単結合の数} = [1.349 \times 5 + 1.467 \times 3] \text{ \AA} = 11.146 \text{ \AA} = 1.1146 \text{ nm}$ . エネルギー準位:  $E_n = 4.849 \times 10^{-20} n^2 \text{ J}$  ( $n$  は量子数).  $E_1 = 4.849 \times 10^{-20} \text{ J}$ ,  $E_2 = 1.94 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $E_3 = 4.36 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $E_4 = 7.76 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $E_5 = 1.212 \times 10^{-18} \text{ J}$ . 8 個の  $\pi$  電子があるから、下から 4 番目の軌道まで、各 2 個ずつの電子が占有する。  $\Delta E = E_5 - E_4 = 4.36 \times 10^{-19} \text{ J}$  となり、このエネルギー差に対応する光量子の波長(理論値)  $\lambda$  は、 $\lambda = 455 \text{ nm}$ . 合わないといえる。
10. (a)  $E_n = 8.26 \times 10^{-40} n^2 \text{ J}$ . 零点エネルギー =  $8.26 \times 10^{-40} \text{ J}$ . (b)  $2.07 \times 10^{-21} \text{ J}$ . (c)  $n = 1.58 \times 10^9$ .
11. 水素原子は、 $+e$  の正電荷をもつ質量の大きい原子核(陽子)と、そのまわりを運動する  $-e$  の負電荷をもつ軽い電子からなる。原子の重心は、原子核のすぐそばにあり、陽子に比較して電子の速度のほうが速いので、電子はほぼ固定している原子核に引きつけられるクーロン引力のもとに運動していることとなる。したがって、量子力学を用いて得られる電子の運動状態を意味する。
12. (a) 6.5 節の図 6.9 参照。  
(b)  $R(r) = r \exp\{-r/(2a_0)\}$   
この関数形は、図 6.12 と同じ。  
 $\Theta(\theta) = \sin \theta$  の関数形(省略)。  $\theta$  の定義域は、 $0 \leq \theta \leq \pi$  で、 $\theta = \pi/2$  のとき最大値  $\Theta(\theta) = 1$  となる。  
 $\Phi(\phi) = \sin \phi$  (省略)。  $\phi$  の定義域は、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ . 方位角依存部分が最大となるのは、 $\phi = \pi/2$  のとき  $\sin \phi = 1$  となり、 $\phi = 3\pi/2$  のとき  $\sin \phi = -1$  となる。  
(c)  $2p_y$  原子軌道関数の値が最大となるのは、点  $(0, 2a_0, 0)$  で、最小となる点は、 $(0, -2a_0, 0)$  である。関数の空間分布は、 $2p_x$  関数(図 6.15)を  $z$  軸のまわりに  $\pi/2$  だけ回転したものである。  
(d) [こちらを参照](#) (PDF)
13.  $2p_y$  原子軌道関数は、 $xz$  面に関して反対称(この場合に、反対称とは p. 83 に述べたように、ある点 P の  $xz$  面に関して対称な点 Q をとると関数の符号が異なる時のことを言う)であるが、1s 原子軌道関数は  $xz$  面に関して対称である。したがって二つの関数の積は、 $xz$  面に関して反対称となる。この積の関数の値に体積要素を掛けて全空間で積分すると、ちょうど打ち消し合って 0 となる。
14. 例題 6.3 参照。主量子数  $n$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m_l$  の組( $n, l, m_l$ )で、(4, 0, 0)からはじまる 16 個の組〔6 章のまとめ (p. 106)参照〕。

## 7章

1. 式(7.1)より, 酸素: 16.004, 塩素: 35.48. 原子量の実測値は, それぞれ 15.997, 35.453 で, 計算値が実測値よりも大きい. そのおもな理由は, 同位体の質量が整数である質量数よりも実際には少し小さいからである.

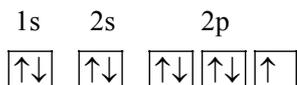
2. 6.7節および7.2.3項参照.

3. Heの原子番号は2であるから, 2個の価電子がある. 基底状態のヘリウム原子の電子配置は, 1s軌道を2個の電子が占有する配置をとっている. この場合, パウリの排他原理により, 2個の電子は, その成分が上向きのスピン↑と下向きのスピン↓をもって入る. その電子状態を模式的に示すと右のようになる.



4. 多電子原子であれ多電子分子であれ, 電子が存在するためには電子が入るべき軌道が必要である. パウリの排他原理によると, 1個の空間的な分布を有する軌道には最大2個の電子しか入らないし, 2個の電子が特定の軌道に占有する際には, 異なったスピン成分をもって入る.

5. 7.2.3項(とくに例題6.2)参照. フッ素の原子番号は,  $Z=9$ である. すなわち9個の電子をもつ. このとき, 存在する原子軌道関数は, エネルギー準位の低いものから順に, 1s, 2s, 2p, 3s, …となる. s軌道には1個, p軌道には3個の縮重する軌道がある. 1個の空間的な軌道には最大2個の電子が占有することができる. 9個の電子をエネルギー的に低い軌道から順に 1s, 2s, 2pの軌道に埋めていくと, それぞれ2, 2, 5個が入る. その電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^5$  となり, より詳しく描くと下記のようになる.

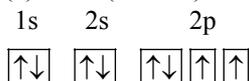


6. 遷移元素とは, 原子の基底状態においてd軌道およびf軌道が不完全に占有された元素. より厳密には $(n-1)f$ 軌道,  $nd$ 軌道,  $(n+1)s$ 軌道が不完全に電子で占有された電子配置をもつ元素. 典型元素は, それ以外の元素で, 最外殻電子がs軌道またはp軌道に占有されている電子配置をもつ元素と定義する.

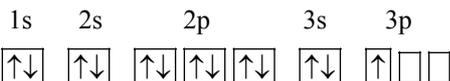
7. 6.4.1項(p.122)参照.

8. 6.4.2項(p.123)参照.

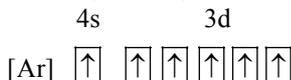
9. (1)  $Z=8$  (O原子). 電子配置:



(2)  $Z=13$  (Al原子). 電子配置:

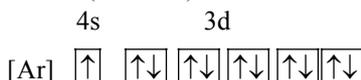


(3)  $Z=24$  (Cr原子). 電子配置:



(注)副殻のすべての軌道がちょうど半分または全部が満たされているときに電子配置は安定となる傾向がある.

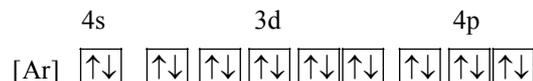
(4)  $Z=29$  (Cu原子). 電子配置:



(注) Cuの3d軌道は完全に満たされているが, 4s軌道が満たされていないので, 遷移金属に分類される.

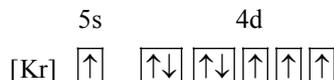
(5)  $Z=44$  (Ru原子).

Krの原子番号は,  $Z=36$ であり, その電子配置は次のようである.



$Z=44$ のRuにはさらに8個の電子が加わる. 次にくる軌道は, 5s, 4d, 5p, …である.

5s軌道から電子を占有させていくと,  $5s^2 4d^6$ となる(ここまで書ければ正解とする). ところが, 実験からRu原子の基底状態の電子配置は  $5s^1 4d^7$ となる. もっと詳しく最終の電子配置を描くと, 次のようになる.



10. 対数目盛で作成された図7.1から実際の値を読む方法を述べる. 図7.1には, エネルギー準位  $E$  を  $E_H$  で割った値の平方根  $\sqrt{E/E_H}$  を原子番号  $Z$  に対してプロットしてある. 縦軸および横軸の値は対数目盛で表されている. 対数目盛で1, 10, 100と目盛られた点の座標は, それぞれ,  $\log 1$ ,  $\log 10$ ,  $\log 100$ であるから, 0, 1, 2である. まず, 横軸で  $Z=14$  は,  $\log 14 = 1.146$  のところにある. 横軸の  $\log 10 = 1$  に相当する値は, 図7.1の横軸を物差しで測ってみると, 38.2 mmであるから,  $\log 14$  は  $\log 10 = 1$  よりも,  $0.146 \times 38.2 \text{ mm} = 5.6 \text{ mm}$  だけ右にある. この位置に縦の線を引き, 各軌道エネルギー準位の曲線との交点を見いだす.

1s軌道は, 縦軸の10の線よりも, 2.0 mmだけ下にある. 同様に, 2s, 2pの軌道は, 1.0の水平線よりも19.5, 16.3 mmだけ下にある. さらに, 3s, 3pの軌道は, 0.1の水平線から29.0, 35.5 mmだけ下にある. 縦軸の  $\log 10$  に相当する長さは, 物差しで測ってみると, 37.0 mmである.

したがって, 1s, 2s, 2p, 3s, 3pの値は,

$1.0 \times 10^{2.0/37.0}$ ,  $1.0 \times 10^{19.5/37.0}$ ,  $1.0 \times 10^{16.3/37.0}$ ,  $0.1 \times 10^{35.5/37.0}$ ,  $0.1 \times 10^{29.0/37.0}$ , すなわち, 11.325, 3.365, 2.758, 0.910, 0.608 となる. これらの値が,  $\sqrt{E/E_H}$  であるから,  $E/E_H$  は, それぞれ 128.3, 11.323, 7.607, 0.828, 0.370 となる. よって,  $E$  の値は

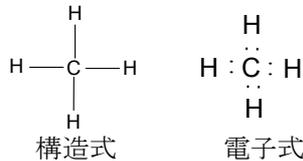
1746, 154.0, 103, 11.3, 5.03 eV

となる. これらを実測値: 1844, 154, 104, 13.46, および 8.151 eV と比較してみると, 一致は非常によいとはいえないが, これらの準位は, それぞれ 1s, 2s, 2p, 3s, 3p 電子の結合エネルギーと帰属できる.

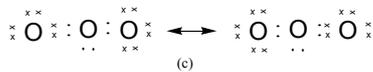
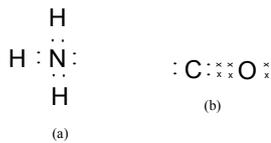
11. モーゼリーは, 特性 X 線の波長から原子番号  $Z$  を決定できる経験式を見だし, その理論的な根拠も与えた. その結果, 原子量や密度のような物理的な性質のほかに, その元素のつくる化合物の組成のような化学的な性質も考慮して決定していた原子番号を, 未知の元素の特性 X 線の波長を測定するという物理的な測定によって決定することができるようになった.
12. U の原子番号は 92 である. その 1s 電子のエネルギー準位は, 式(7.5)で与えられるから, イオン化エネルギーは,  $13.606 \times 91^2 \text{ eV} = 112.7 \text{ keV}$  となる.

## 8 章

1. メタンの構造式および電子式.



2. (a)アンモニア, (b)一酸化炭素, (c)オゾンの電子式



オゾンの O-O 結合は等価であることが実験から知られているので, 二つの電子式は共鳴していると説明する.

3. 8.2 節参照. 証拠: (a) 気相ハロゲン化アルカリ分子の双極子モーメントの測定値がイオン結合をしていると仮定した値と近似的に等しい. (b) 実験的に測定した気相分子の結合エネルギーやイオン結晶の生成エネルギーがイオンからなると仮定してほぼ説明できる.
4. NaCl の場合と同様に Li と F が無限遠にあるときのエネルギーを基準にして,  $\text{Li}^+\text{-F}^-$  イオン

対の位置エネルギー  $V(R)$  を表す式は, 次式で与えられる.

$$V(R) = I_p(\text{Li}) - E_A(\text{F}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + B_0 \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \quad (4-1)$$

この式で  $B_0$  は反発ポテンシャルの未知の係数である. この式の微分を求めて, その値を 0 とおくと, 位置エネルギーの極小の条件式が求まる. これを満足する核間距離を  $R_e$  とすると

$$\frac{d}{dR} V(R) = + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} - \frac{B_0}{\rho} \exp\left(-\frac{R_e}{\rho}\right) = 0 \quad (4-2)$$

が得られるが, この式から未知係数  $B_0$  を平衡核間距離  $R_e$  を用いて表すことができる.

$$B_0 = + \frac{e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 R_e^2} \exp\left(\frac{R_e}{\rho}\right) \quad (4-3)$$

これを元の位置エネルギーを表す式に代入すると, 最も安定な点 ( $R = R_e$ ) におけるエネルギーを求めることができる.

$$V(R_e) = I_p(\text{Li}) - E_A(\text{F}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \left(1 - \frac{\rho}{R_e}\right) \quad (4-4)$$

別の実験から求めた平衡核間距離  $R_e = 1.564 \text{ \AA}$  を採用し, 附表 A.1 (p. 205) の Li のイオン化エネルギーや F の電子親和力を代入すると,

$$V(R_e) = (-7.494 + 1.993) \text{ eV} = -5.501 \text{ eV}$$

(注)  $\text{Li}^+\text{-F}^- \rightarrow \text{Li} + \text{F}$  の反応の結合解離エネルギーは 5.501 eV と計算されるが, これは実験値 (表 8.1) の 5.970 eV よりも小さい.

5.  $1031 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

6. すべての原子が互いに無限遠にある位置エネルギーを基準にしたとき, 問題の図の四量体クラスターの位置エネルギーは,  $R_e = 2.82028 \text{ \AA}$  のとき次式で与えられる.

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \left(-12 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{4}{\sqrt{3}}\right) \text{ J} + 4 \times 1.522 \text{ eV}$$

これを計算すると,  $V = -4 \times (717.28 - 146.85) \text{ kJ mol}^{-1} = (-2869.1 + 587.4) \text{ kJ mol}^{-1} = -2281.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . すなわち,  $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$  の 1 mol あたりとして計算すると, 570.4 kJ だけ安定化する. また, 四量体を無限遠に離れたばらばらのイオンにするために必要なエネルギーは,  $4 \times 717.28 \text{ kJ mol}^{-1} = 2869.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  あるから,  $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$  の 1 対あたり,  $717.28 \text{ kJ mol}^{-1}$  となる. 1 mol の Na-Cl 結晶の結晶エネルギーの実測値は,  $764 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるから, NaCl が四量体になると, 安定化エネルギーは, NaCl 結晶の 93.9 % は説明できることとなる.

(注)  $\text{kJ mol}^{-1}$  の値は, 考える化学種の種類によって変わることを注意すること. NaCl の四量体の 1 mol には, 4 mol の NaCl がある.

7. 原子の中で電子が運動をするためには, 電子が入る“家”に相当する空間的な分布をもつ

た原子波動関数が電子ごとに必要である。ある軌道と 1 個の電子しか占有していないような孤立電子をもつ原子 (例: H, Cl 原子) どうしが近づくと, 正の電荷をもつ原子核の間の領域に電子が存在するときにはとくに, 電子は両方の原子核に引きつけられて系全体としては安定化する。すなわち, 電子は二つの原子に共有されて, 二つの原子が無限遠にあるよりは安定化する。これが共有結合と呼ばれる結合様式である。

8. 双極子モーメントは, 通常, 結合双極子モーメントをベクトル的に加算できる。CO<sub>2</sub> では, 酸素原子から炭素原子へ向かう二つのベクトルの大きさが等しく方向が互いに逆であるから, 分子全体の双極子モーメントは 0 となる。CO<sub>2</sub> 分子の構造を混成軌道の考え方で説明する。直線分子であるから, 真ん中の炭素原子は sp 混成をしていると考えられる。両端の酸素原子は sp<sup>2</sup> 混成をしている [図 8.34(b)参照] と考えると, 二酸化炭素では, 炭素と一方の酸素原子との結合は二重結合であることが予想される。
9. 結合のイオン性は, 異核二原子分子において電子が完全に一方の原子に移ったと仮定して予想される双極子モーメントに対する実験的に測定される双極子モーメントの大きさの比と定義される。アルカリ金属 M とハロゲン原子 X とが結合してできた M-X 分子の双極子モーメントは, 電荷が完全に移動したと仮定した場合の 70~85%程度である。
10. H<sub>2</sub>S 分子の S-H 結合の結合双極子モーメントを  $\mu$  とすると,
 
$$1.02 D = 2 \mu \cos 46.1^\circ \text{ より}$$

$$\mu = 0.681 D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m} \times 0.68$$

$$= 2.27 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

$$\mu = q \times R(\text{S-H}) \text{ より,}$$

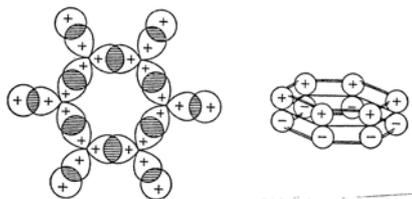
$$q = 1.71 \times 10^{-20} \text{ C} = 0.107 e$$

$$V = -q^2 / (4 \pi \epsilon_0 \times 2 \sin 46.1^\circ) = -0.093 \text{ eV.}$$
 この値は, S-H 結合の大きさ 364 kJ mol<sup>-1</sup> (3.77 eV) の数%であるからほとんど無視できる。したがって, 3s<sup>2</sup>3p<sub>x</sub><sup>1</sup>3p<sub>y</sub><sup>1</sup>3p<sub>z</sub><sup>2</sup> の電子配置をもった S 原子に, x および y 軸上の遠方から 2 個の H 原子が接近して, 二つの S-H 結合をつくると考えると, 直角に近い H-S-H 結合角が説明できる。
11. 2 個の 1s 軌道が接近すると, それぞれ 1 個の結合性分子軌道と反結合性分子軌道ができる。2 個の He 原子には 4 個の電子があるから, パウリの排他原理によって二つの軌道に 2 個ずつの電子が占有する。反結合性軌道に占有される 2 個の電子は, 結合性軌道に占有された 2 個の電子による結合を打ち消して, 安定な分子をつくらない。ところが, He<sub>2</sub><sup>+</sup>においては, 3

個の電子しかないから, 反結合性軌道に占有される電子は 1 個しかないのので, 結合性軌道に占有された 2 個の電子による結合性が打ち勝って安定な分子イオンができると説明される。p. 148-149 参照。

12. CO 分子の結合次数は 3 で, CO<sup>+</sup>イオンのそれは 2.5 である。この減少は結合性軌道に占有された電子の減少による。したがって, 前者の結合エネルギーは後者のそれよりも小さい。p. 154-155 参照。
13. (1) PO; B.O. = 2.5. 結合エネルギーは大きいと予想される (注: D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 6.15 eV. 価電子数は NO と同じ)。 (2) BN; B.O. = 2.0. 結合エネルギーは比較的に大きいと予想される。 (3) B<sub>2</sub>; B.O. = 1.0. 結合エネルギーは小さい (注: D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 3.02 eV)。 (4) OS; B.O. = 2.0. 結合エネルギーは比較的に大きい (注: D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 5.359 eV. 価電子数は O<sub>2</sub> 分子と同じ)。 (5) BO; B.O. = 2.5. 結合エネルギーは相当に大きい (注: D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 8.28 eV)。 (6) CF; 単純に結合次数を考えると B.O. = 2.5. しかし, イオン性は強いので一重結合程度であると予想される (参考: D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 5.67 eV)。
14. (a) CH<sub>3</sub> ラジカル: 真ん中の原子の混成は sp<sup>2</sup> であると考えられる。平面分子と予想される。2p<sub>z</sub> 軌道は 1 組の孤立電子対によって占有されている。 (b) BF<sub>3</sub>: この分子も同様に平面分子で, B 原子は sp<sup>2</sup> 混成している。B 上の 2p<sub>z</sub> 軌道は電子によって占有されていない。ところが, 実際には F 原子の 2p<sub>z</sub> 軌道上の電子が B 上の 2p<sub>z</sub> 軌道に部分的に移り, B-F 結合には  $\sigma$  結合性だけではなく,  $\pi$  結合性があるといわれている。
15. sp<sup>2</sup> 混成軌道をした C 原子 (図 8.30 参照) と sp<sup>2</sup> 混成軌道をした O 原子 [図 8.38(b)参照] が結合して C=O 二重結合をつくる。CH<sub>2</sub> 部分は, エチレンのそれと同じであると考えられる。また, O 原子には分子平面内で電子密度が最大となる二つの孤立電子対があると考えられる。
16. 6 個の C 原子上の sp<sup>2</sup> 混成軌道が  $\sigma$  結合によって下図のように結合し, さらに同じ面上にある 6 個の H 原子の 1s 軌道とが重なって 6 個の C-H 結合を形成する。分子面の上下の空間に広がる 6 個の 2p<sub>z</sub> 軌道が互いに相互作用して,  $\pi$  結合を形成する。もし, 隣り合う 2 個の炭素上の 2p<sub>z</sub> 軌道どうしが  $\pi$  結合を形成するならば, 図 3.4 (p. 28) に示したようなひずんだ六角形構造をとるはずである。ところが, 実際にはベンゼンは正六角形の構造をとることが知られているから, 隣り合う 2 個の炭素どうしだけが  $\pi$  結合するのではなくて, 六つの 2p<sub>z</sub> 原子軌道からできる分子軌道をつくり, これらに 6 個の  $\pi$  電子が占有されると考えると, ひずみのない等価な結合を説明することができるが, これ

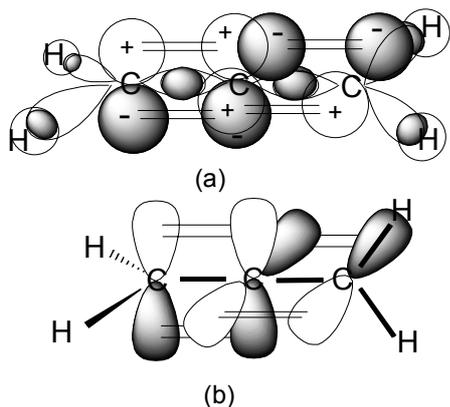
については述べない。



なお、ベンゼンの C-C 間の  $\pi$  結合は、単純に考えると 0.5 重であると考えられるので、ベンゼンの C-C 間の結合は、1.5 重であると考えることができる。実際に、エチレンの C=C 二重結合およびエタンの C-C 一重結合に対する原子間距離は、1.338, 1.536 Å で、その平均値は 1.437 Å である。ベンゼンの原子間距離は、1.399 Å であるから 1.5 重結合よりは少しだけ強い結合であるといえる。

17. p.159 参照。

18.  $C_a-C_b-C_c$  の両端の炭素は 3 個の原子と結合しているから  $sp^2$  混成していると考えられる。真中の炭素  $C_b$  は  $sp$  混成していると考え、 $H_2C_a$  および  $-C_bH_2$  の  $\sigma$  結合部分はエチレンのものと同等と考えられる。 $C_a-C_b-C_c$  の  $\sigma$  結合も同様に考えることができる。最後に  $C_a-C_b$  および  $C_b-C_c$  間の  $\pi$  結合がどのようなになっているかを考える。結合を生ずる前には、 $C_b$  の二つの  $2p$  軌道は互いに垂直方向に伸びており、それぞれを 1 個の電子が占有している。2 個の  $2p$  電子が  $\pi$  結合をつくるためには、したがって、 $H_2C_a-C_b$  面と  $C_b-C_bH_2$  面が互いに垂直であることが必要である。その構造は、下図のようになる。(a)ではすべての混成軌道、 $2p$  軌道、水素原子の  $1s$  軌道を書き入れた。(b)では、 $2p$  軌道のローブのみを書き入れた。



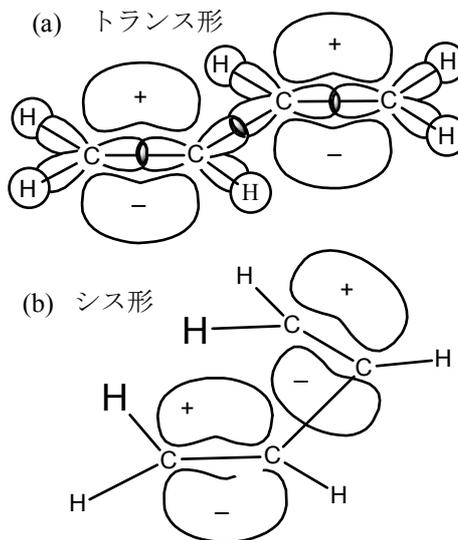
19. シス-およびトランス-1,2-ジクロロエチレンの  $C_a-C_a$  間の結合は、C 原子の混成が  $sp^2$  であると特徴づけられる。二つの炭素原子の  $sp^2$  混成軌道が重なって、 $\sigma$  結合を形成するだけではなく、 $2p$  軌道どうしの重なりが最も大きくなるように、すべての原子が同一平面に位置する。 $C_a-C_a$  結合軸のまわりの回転によ

て、 $C_a$  および  $C_a$  上の  $p$  軌道の重なりが小さくなると、エネルギー的に急速に高くなる。したがって、シス-およびトランス-1,2-ジクロロエチレンは別々の分子として分離できる。

それに対して、1,2-ジクロロエタン  $ClH_2C-CH_2Cl$  では、C 原子の混成は  $sp^3$  であるから C-C 間の化学結合は混成軌道どうしの重なりによる  $\sigma$  結合だけである。したがって、C-C 間の回転によるエネルギーの変化は大きくないので、室温程度ではほぼ自由回転をしている。

(注) 1,2-ジクロロエタンの分光学的な測定を行うと、Cl-Cl 間の距離が最も長くなるトランス形が最も安定で、それから  $60^\circ$  回転したゴーシュ形が次に安定であることがわかった [図 3.11 参照(p.32)]。

20.  $sp^2$  混成をもつ 4 個の炭素が結合するとき、三つの C-C 間の  $\sigma$  結合が  $sp^2$  混成間で作られる。また、六つの C-H 結合は C 上の  $sp^2$  混成軌道と H の  $1s$  軌道の間で  $\sigma$  結合によって得られる [下図(a)参照]。残った炭素上の  $2p$  軌道どうしが重なって、端の炭素間に  $\pi$  結合ができる。その結果、内側の二つの C 原子間には弱い  $\pi$  結合があるが、十分強くないので C-C 結合のまわりに回転できて、下図(b)のシス型の配置にもなることができる。ところが、(b)の配置は太字で描いた水素間の反発によって (a)のトランス形よりも不安定である、したがって、(a)のトランス形が安定であるといわれている。最も安定なトランス形の分子のすべての原子は同一平面内にある。



21. 8.3 節および 8.6 節参照。どちらの場合も分子や金属、巨大分子であるイオン結晶において電子が存在するためには、電子が入るべき軌道が必要である。金属結合にかかわっているのは結晶全体に広がっている軌道である。

## 9 章

1. (ヒント: 表 9.4 に示した双極子モーメントの実測値が 0 の場合には, 結合双極子モーメントのベクトル和が 0 となるような分子であることを示す). (a) 二等辺三角形, (b) 非直線形分子, (c) S=C=S 形直線分子, (d) 三角錐, (e) 点対称中心をもつ分子, (f) 点対称中心をもつ直線分子.

2. 結合解離エネルギーは, 弱い結合の  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (例: K-K) から強い結合の  $1075 \text{ kJ mol}^{-1}$  (例: CO 分子) までの範囲にある.

3. メタン液体の 1 分子あたりの体積は,  $6.26 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  である. この 0.7405 倍が球形のメタンの体積とすると, そのファンデルワールス半径は  $223 \text{ pm}$  となる. C-H 結合距離は  $109 \text{ pm}$  であるから, H 原子のファンデルワールス半径は  $114 \text{ pm}$ . ポーリングの提案した値は  $120 \text{ pm}$  であるから両者の一致はよいといえる.

4. 9.2 節参照

5. 9.4.6 項参照

6. 9.5 節参照

7. 9.4.6 項参照

8. 水分子が水分子と水素結合をしているほうが, 水素結合を切断してガソリンと完全に混ぜり合っている場合よりもエネルギー的に不安定となるから, ガソリンと水は分離する.

9. (a)  $6 \text{ C(s)} + 6 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} + 156.3 \text{ kJ}$   
(P9.9-1)

(b)  $6 \text{ C(s)} + 5 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10} \text{ (l)} + 38.1 \text{ kJ}$   
(P9.9-2)

(c)  $\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10} \text{ (l)} = \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} + 118.2 \text{ kJ}$   
(P9.9-3)

(d)  $118.2 \text{ kJ mol}^{-1}$   
ベンゼン生成の熱化学方程式は,  
 $6 \text{ C(s)} + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)} - 49.0 \text{ kJ}$   
(P9.9-4)

(P9.9-1)-(P9.9-4) より  
 $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)} + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} + 205.3 \text{ kJ}$   
(P9.9-5)

(e)  $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}_{\text{loc}} + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} + 118.2 \times 3 \text{ kJ}$   
(P9.9-6)

(f) (P9.9-5)-(P9.9-6) より  
 $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}_{\text{loc}} = \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)} + 149.3 \text{ kJ}$   
(P9.9-7)

したがって, 図 3.5 に示した局在化したベンゼンの  $\pi$  電子系が, 非局在化することによる安定化エネルギー, すなわち共鳴エネルギーは  $149.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  である.

10.  $136.2$  (エチレン),  $124.7$  (プロピレン), および  $126.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (1-ブテン).

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{H}_2 = \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{H}_2 + E$  (P9.10-1)

$\text{H}_2 = 2 \text{ H} - 436.0 \text{ kJ}$  (P9.10-2)

$2 \text{ H} + \text{H}_2\text{C}-\text{C}\text{H}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{C}\text{H}_3 + 2 \times 410.5 \text{ kJ}$   
(P9.10-3)

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{C}\text{H}_3 + 136.2 \text{ kJ}$   
(P9.10-4)

(P9.10-4)-(P9.10-3)-(P9.10-2) より

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{H}_2 = \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{H}_2 - 248.8 \text{ kJ}$  (P9.10-5)

よって,  $\pi$  結合を切断するに必要なエネルギー  $E$  は  $248.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  で, これは C-C の一重結合を切断するに必要なエネルギー  $354.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  の約 70% である.

11.  $2.54 \text{ kJ mol}^{-1}$  だけ安定化する. この 6 倍は,  $15.23 \text{ kJ mol}^{-1}$  である. HCl の蒸発熱は,  $16.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるから驚くほどの一致である.

12.

$6 \text{ C(s)} + (3/2) \text{ H}_2 + (3/2) \text{ N}_2 + 3 \text{ O}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 + 37.4 \text{ kJ}$   
(P9.12-1)

炭素が CO に変化する場合には,  $Q$  を反応熱とすると

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 = 6 \text{ CO} + (3/2) \text{ N}_2 + (3/2) \text{ H}_2 + Q$   
(P9.12-2)

$Q = 6 \times 110.57 - 37.4 = 626.02 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ .

(P9.12-3)

また, 炭素が  $\text{CO}_2$  に変化し, 残りは黒鉛になる場合に,  $Q'$  を反応熱とすると

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 = 6 \text{ CO} + (3/2) \text{ N}_2 + (3/2) \text{ H}_2 + Q'$   
(P9.12-4)

$Q' = 3 \times 393.51 - 37.4 = 1,143.13 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} > Q$

いずれの生成物が生ずる場合にも大きな発熱である.

13. RbCl, LiF, NaBr のイオン半径を用いて原子間隔を計算すると,  $333, 209, 298 \text{ pm}$  となる. 実験値と比較すると, それぞれ,  $1.2, 4.0, 0\%$  の誤差であるから正確に見積もることができる.