# 『教養としての基礎化学　～身につけておきたい基本の考え方』

## 練習問題の解答と解説

**問題 1-1**　ダイヤモンドは炭素の単体（１つの元素からできた物質）であり，C 原子だけからできている．C 原子の原子量は 12.01 で，これは 1 モル(1 mol = $6 \times 10^{23}$ 個)の原子の重さが 12.01g であることを示している．したがって，1g の C 原子は

$$1/12.01 = 0.083 \text{ mol}$$

になり，C 原子の個数は

$$0.083 \times 6 \times 10^{23} = 5.0 \times 10^{22} \text{ 個}$$

と求められる．

**問題 1-2**　原子核の電荷は$+Ze$($Z$ は原子番号､$e$ は電気素量)であり,電子の電荷は$-e$である．したがって，その間のクーロンの静電引力の大きさは

$$F_C = -\frac{Ze^2}{r}$$

で表される．もし，原子核と電子の間の距離 $r$ が一定であれば，クーロンの静電引力の大きさは原子番号に比例する．H 原子の原子番号は１，Li 原子の原子番号は３なので，Li 原子のクーロンの静電引力は H 原子の３倍強い．

**問題 1-3**　Na 原子の D 線の波長（光が 1 回振動する間に進む距離）は 589 nm ($\lambda = 589 \times 10^{-9}$ m)である．光の進む速さ（光速 $c$）は常に一定で

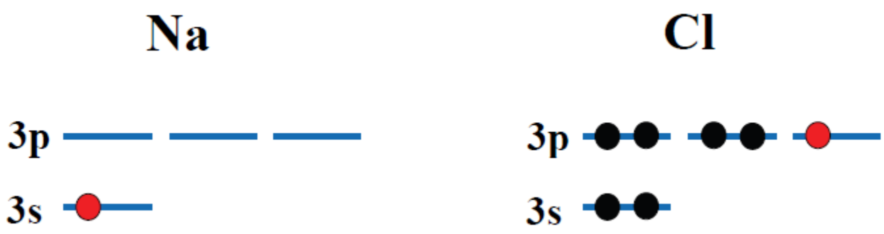
$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

である（秒速３０万 km、１秒間に地球を 7 周半する速さ）．したがって，その光の周波数 $\nu$ は光速 $c$ を波長 $\lambda$ で割ると求められ，

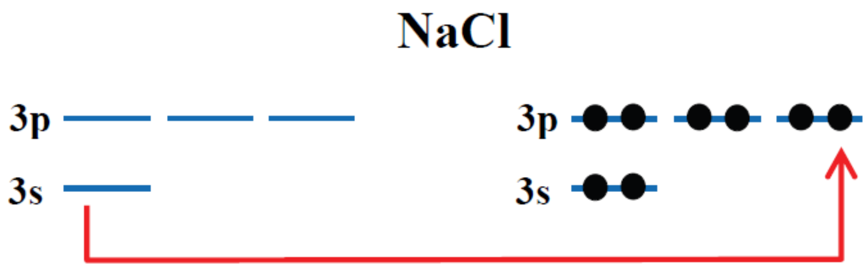
$$\nu = c / \lambda = (3 \times 10^8) / (589 \times 10^{-9}) = 5.1 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

になる．

**問題 2-1**　Na 原子と Cl 原子の最外殻（M殻）電子配置は次のようになる（3d 軌道は省略してある．赤で示したのは不対電子である）.



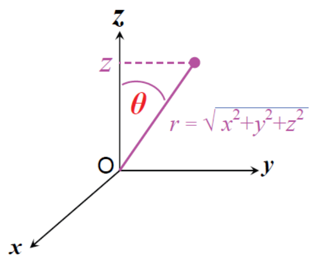

この２つの原子が結合して NaCl になると，イオン化ポテンシャルの小さい Na 原子から電子親和力の大きい Cl 原子へ電子が移り，両方の原子とも閉殻構造となってとても安定になる.




**問題 2-2**　周期律表の右から２番目の欄には F, Cl, Br, H とのハロゲン原子が並び，これらの性質は似かよっている．したがって，HCl（塩酸）の Cl が置換された HF（フッ酸）, HBr（臭酸）, HI（ヨウ酸）はやはり似かよった性質をもち，いずれも塩酸と同じ強酸である．また，周期律表の下には Na, K, Rb, Cs のアルカリ金属の原子が並ぶが，H だけは性質がかなり異なっていて，NaCl のように H を置換した分子の性質はあまり似かよっていない.

同じように，NaOH と似かよった性質をもつ分子としては LiOH, KOH, RbOH, CsOH などが考えられ，すべてが強アルカリである.

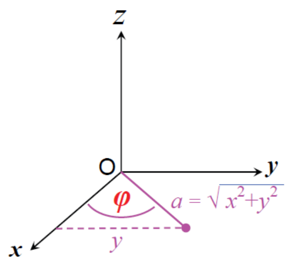
**問題 3-1**




$\sin\theta$ は $r$ と $z$ の比であり，

$$\sin\theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

と表される．




$\sin\varphi$ は $a$ と $y$ の比であり，

$$\sin\varphi = \frac{y}{a} = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}$$

と表される．

**問題 3-2**　$y = 10^{-\frac{t}{0.3\tau}}$ の減少で，最初の量の５０％になる時間が半減期である．ここでは，最初の量の１０％になるのに１８分かかっているので，

$$y = 10^{-\frac{18}{0.3\tau}} = 0.1 \qquad (1)$$

と表される．これが，

$$1\ \mathrm{ppm} = 0.000001 = 0.1^6$$

になればいいので，(1)式の両辺を６乗して

$$y^6 = 10^{\left(-\frac{18\times 6}{0.3\tau}\right)} = 0.1^6$$

の式が成り立ち，18 × 6 = 108 min，１時間４８分かかることになる．この場合も１８分ごとに１０分の１に減少していくので６倍の時間をかけたら１万分の１になるということである．

**問題 4-1**　　この$\phi^*$は，右側の H 原子の符号が－なので，波動関数の値も－になる．したがって，この場合は波動関数の打ち消しが起こり，２つの H 原子の中間でその値は０になる．すると，その領域に電子はまったく居られないことになり，この軌道は結合していない原子の軌道よりもさらに不安定であると考えられる．

**問題 4-2**　　$\sigma$ 結合は結合軸に平行に並んだ２つの 2pz 軌道の線形結合で

$$\phi_\sigma = \psi_{2pz}(\mathrm{N_A}) + \psi_{2pz}(\mathrm{N_B})$$

と表される．また，$\pi$ 軌道は２つあって，結合軸に垂直な 2p$x$ 軌道と 2p$y$ 軌道の線形結合で，次のように表される．

$$\phi_{\pi x} = \psi_{2px}(\mathrm{N_A}) + \psi_{2px}(\mathrm{N_B}),\ \phi_{\pi y} = \psi_{2py}(\mathrm{N_A}) + \psi_{2py}(\mathrm{N_B})\,.$$

**問題 4-3**　　ホルムアルデヒド分子($H_2C=O$)は，C 原子が $sp^2$ 混成軌道をとった平面分子で左右対称になる．C 原子の $sp^2$ 混成軌道と O 原子の 2pz 軌道および H 原子の 1s 軌道で３つの $\sigma$ 軌道ができ，その波動関数は次のように表される（$z$ 軸は C=O 結合に平行にとる）．

$$\phi_{\sigma 1} = \psi^1_{\mathrm{sp^2}}(\mathrm{C}) + \psi_{2pz}(\mathrm{O})$$
$$\phi_{\sigma 2} = \psi^2_{\mathrm{sp^2}}(\mathrm{C}) + \psi_{1s}(\mathrm{H_A})$$
$$\phi_{\sigma 3} = \psi^3_{\mathrm{sp^2}}(\mathrm{C}) + \psi_{1s}(\mathrm{H_B})$$

このそれぞれに，２つの原子の不対電子が１個ずつ入り、３つの安定な共有結合をつくる．

さらに，C 原子の 2p$x$ 軌道と O 原子の 2p$x$ 軌道で $\pi$ 軌道ができ，その波動関数は次のように表され，２つの不対電子が入って安定な $\pi$ 結合をつくる．

$$\phi_\pi = \psi_{2px}(\mathrm{C}) + \psi_{2px}(\mathrm{O})$$

**問題 5-1**　アンモニア分子($NH_3$)の３つの N−H 結合は，N 原子の 2p 軌道と H 原子の 1s 軌道からできており，それぞれの波動関数は

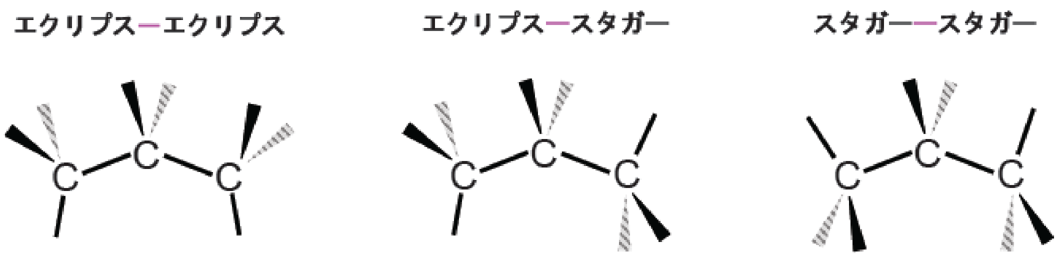
$$\phi_1 = \psi_{2px}(\mathrm{N}) + \psi_{1s}(\mathrm{A}),\quad \phi_2 = \psi_{2py}(\mathrm{N}) + \psi_{1s}(\mathrm{B}),\quad \phi_3 = \psi_{2pz}(\mathrm{N}) + \psi_{1s}(\mathrm{C})$$

と表すことができる．したがって，分子全体の波動関数（分子軌道）は

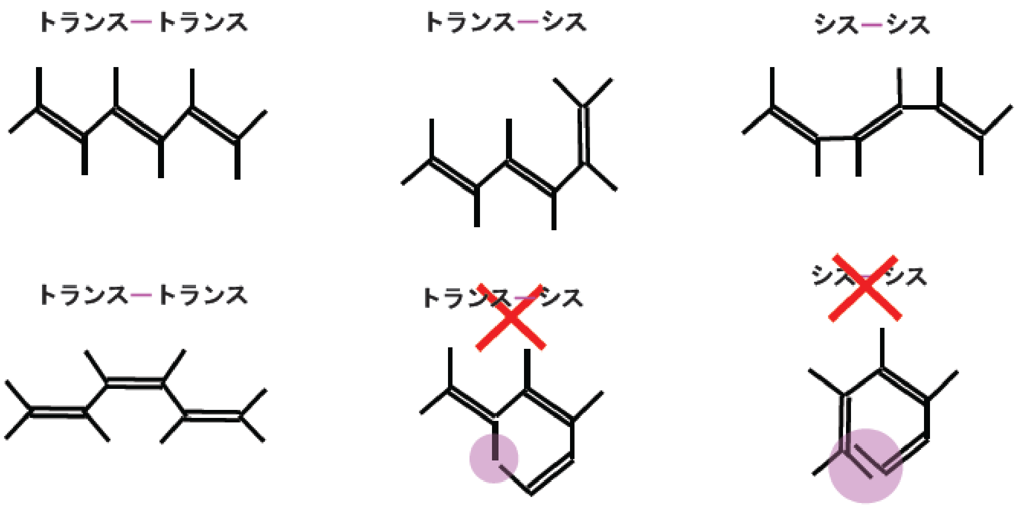
$$\phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = \psi_{2px}(\mathrm{N}) + \psi_{1s}(\mathrm{A}) + \psi_{2py}(\mathrm{N}) + \psi_{1s}(\mathrm{B}) + \psi_{2pz}(\mathrm{N}) + \psi_{1s}(\mathrm{C})$$

になる．

**問題 5-2**　メチル基の結合の方向によって、次に示すような３つが考えられる．




**問題 5-3**　下に示したトランス－トランス，トランス－シス，シス－シス（２種類）の４つがある．組み合わせとしては６種類考えられるが，×印をつけた２つはほとんど同じ位置に２つの H 原子が重なるので実際には存在しない．



**問題 6-1**　気体分子の平均速度は，

$$\bar{\upsilon} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

で計算できる．$H_2$ 分子の分子量は 2 なので，１つの分子の質量は

$$m_{H_2} = (2\times10^{-3})/(6\times10^{23}) = 3.3\times10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

ボルツマン定数の値は，　$k = 1.4\times10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$

したがって，

$$\bar{\upsilon}_{H_2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3\times1.4\times10^{-23}\times T}{3.3\times10^{-27}}} = 112\sqrt{T}\quad \mathrm{m/sec}$$

の式が得られ，室温の 300K では 1940 m/sec になる．

**問題 6-2**　分子の振動数は

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

で表され，分子の換算質量の平方根に反比例する．

H 原子は質量数 1 で，$H_2$ 分子の換算質量は

$$\mu(H_2) = \frac{1\times1}{1+1}\Big/(6\times10^{23}) = \frac{1}{2}\Big/(6\times10^{23})\mathrm{kg}$$

D 原子は質量数 2 で，$D_2$ 分子の換算質量は

$$\mu(D_2) = \frac{2\times2}{2+2}\Big/(6\times10^{23}) = 1/(6\times10^{23})\mathrm{kg}$$

したがって，$D_2$ 分子の振動数は $H_2$ 分子振動数の $1/\sqrt{2}$ になるので，$147/\sqrt{2} = 104\ \mathrm{THz}$ と求められる．

**問題 6-3**　エチレン分子の１２の基準振動のうち，点対称の位置にある原子が反対称に動くモードは，② ③ ⑦ ⑧ ⑩ ⑫の６つである．ただし，⑫のひねり振動モードはブランコのように揺れているわけではないので，赤外線を吸収しない．

したがって，エチレン分子で赤外線を吸収するモードは

② ③ ⑦ ⑧ ⑩

の５つである．

**問題 7-1**　ボイルーシャルルの法則は、$PV = nRT$ の式で表され，これから圧力は

$$P = \frac{nRT}{V}$$

で計算できる．ドライアイスは $CO_2$ の気体であるが，$CO_2$ の分子量は 44 なので，22 g は $n = 22/44 = 0.5$ mol になる．$R$ は気体定数で $R = 0.082$ L atm K$^{-1}$ mol$^{-1}$ である．いま，温度は 300 K，体積は 2 L である．これを上の式に代入して，

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.5 \times 0.082 \times 300}{2} = 6.2$$

したがって，6.2 気圧になる．

**問題 7-2**　原子の衝突時間（原子が衝突して次に衝突するまでに平均としてどれくらいの時間がかかるか）は，分子の 1 秒間での衝突回数を Z とすると，

$$t_{\mathrm{col}} = 1/Z = 1/\pi r^2 \bar{\upsilon} \rho$$

で計算できる．いま，

$$r = 0.1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-10} \text{m}$$
$$\bar{\upsilon} = 1000 \text{ ms}^{-1}$$
$$\rho = 1 \text{ m}^{-3}$$

であるので，

$$\begin{aligned} t_{\mathrm{col}} &= 1/Z = 1/\pi r^2 \bar{\upsilon} \rho \\ &= 1/\left[3.14 \times (1 \times 10^{-10})^2 \times 1000 \times 1\right] \\ &= 3 \times 10^{16} \text{ sec} \end{aligned}$$

すなわち，$3 \times 10^{16}$ 秒 ≈ 10 億年に 1 回衝突する．

**問題 7-3**　分子の衝突回数は，

$$Z = \pi r^2 \overline{\upsilon} \rho$$

で計算できる．いま，

$$r = 0.2 \ \text{nm} = 2 \times 10^{-10} \ \text{m}$$
$$\overline{\upsilon} = 480 \ \text{ms}^{-1}$$

である．1 atm では 1 mol の分子が 25 L の体積なので（ここでは室温 300 K を考える），その密度は

$$\rho = (6 \times 10^{23})/(25 \times 10^{-3}) = 2.4 \times 10^{26} \ \text{m}^{-3}$$

になる．これらを使って，衝突回数は

$$Z = \pi r^2 \overline{\upsilon} \rho = 3.14 \times (2 \times 10^{-10})^2 \times 480 \times 2.4 \times 10^{20}$$
$$= 1.4 \times 10^{-9} \ \text{s}$$

となり，これから平均自由行程は

$$L = 480/(1.4 \times 10^{-9}) = 3.4 \times 10^{-7} = 340 \, \text{nm}$$

と計算される．

**問題 8-1**　エチルアルコール（$C_2H_5OH$）の分子量は

$$12.01\times 2+1.008\times 6+16.0\times 1\approx 46$$

である．1 g のエチルアルコールの体積は

$$1/46=0.0217\,\mathrm{mol}$$

なので，その体積は

$$1/0.85=1.176\,\mathrm{mL}$$

になる．したがって，1 $m^3$ あたりの分子数は

$$(0.0217\times 6\times 10^{23})/(1.176\times 10^{-6})=1.1\times 10^{28}$$

になり，１個の分子の占める体積は

$$1/(1.1\times 10^{28})=9.1\times 10^{-29}\,\mathrm{m}^3$$

である．

**問題 8-2**　NaCl の分子量は

$$23.0+35.5=58.5$$

であるので，600 mol の質量は

$$58.5\times 600=35{,}000\,\mathrm{g}$$

になる．NaCl は 100℃では蒸発しないので，海水を煮詰めるとそこに溶けている NaCl がすべて固体として析出する．したがって，　35100 g = 35.1 kg　の食塩が得られる．

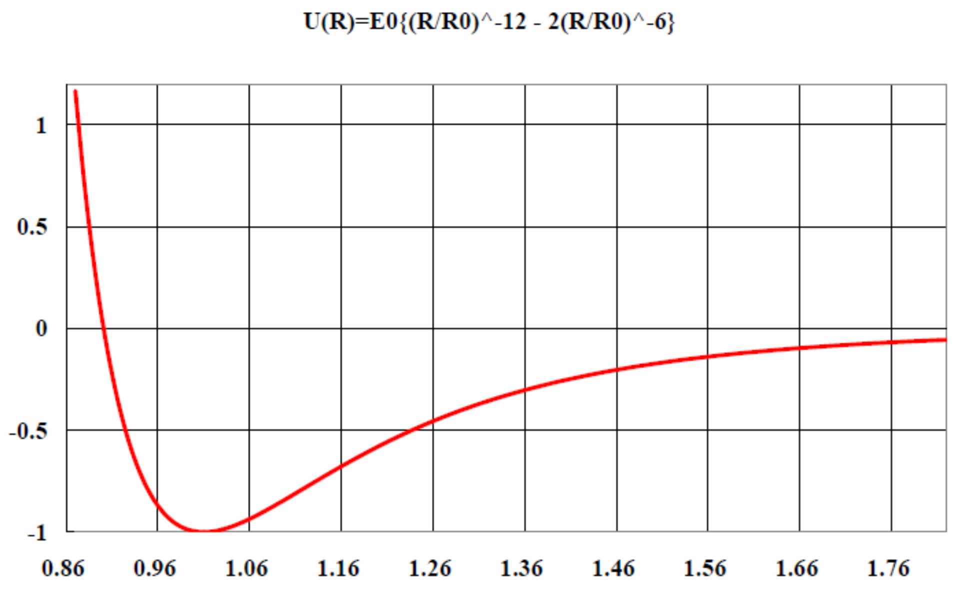
**問題 8-3**　分子間のポテンシャルエネルギーはレナード－ジョーンズポテンシャルで表され，

$$U(R)=E_0\left\{\left(\frac{R}{R_0}\right)^{-12}-2\left(\frac{R}{R_0}\right)^{-6}\right\}$$

の式で計算できる．これに $R_0=10^{-9}$ m を代入し，エネルギーを $10^{-22}$ J 単位で数値計算する。表計算ソフト（たとえばマイクロソフト社のエクセル）を使って，下のような計算を行い，

| Number | R(10−9m) | U(R)=E0{(B1^−12) − 2*(B1^−6)} |
|---|---|---|
| 1 | 0.86 | 1.166127634 |
| 2 | 0.87 | 0.70598527 |
| 3 | 0.88 | 0.330094333 |
| 4 | 0.89 | 0.024443938 |
| 5 | 0.9 | −0.222646685 |
| 6 | 0.91 | −0.42092658 |
| 7 | 0.92 | −0.578540791 |
| 8 | 0.93 | −0.702300447 |
| 9 | 0.94 | −0.797905763 |
| 10 | 0.95 | −0.870130478 |
| 11 | 0.96 | −0.922974659 |
| 12 | 0.97 | −0.959791514 |

グラフ作成機能をうまく使ってこれをグラフにすると次のようになる．



**問題 9-1**　金の結晶は面心立方格子（単位格子に４個の原子を含む）であり，その単位格子の体積は

$$V_{\mathrm{fcc}} = a^3 = (4.08\times10^{-9})^3\ \mathrm{m}^3$$

になる．金の原子量は 197 なので，１個の原子の質量は

$$m_{\mathrm{Au}} = \frac{197}{6\times10^{23}}\ \mathrm{g}$$

である．したがって，$1\mathrm{cm}^3 = 10^{-6}\ \mathrm{m}^3$ あたりの Au 原子の重さは

$$\frac{4m_{\mathrm{Au}}}{V_{\mathrm{fcc}}}\times10^{-6} = \frac{4\times197\times10^{-6}}{(4.08\times10^{-9})^3\times6\times10^{23}} = 19.3\ \mathrm{g}$$

と予測される．実測値はこれとまったく同じ 19.3g である．

**問題 9-2**　ヒーターの発熱量は

電力(W:ワット) = 電圧(V:ボルト) × 電流(A:アンペア)

に正比例する．同じ電圧をかけたときの電流の大きさは，ヒーター線の断面積

$$S = \pi r^2$$

に正比例するので，発熱量は半径 $r$ の２乗に正比例する．したがって，直径 1.0 mm のヒーターのほうが４倍発熱量が大きい．

**問題 9-3**　磁場の力は, 鉄板の厚さが 1 mm 増すごとに半分になるので(実際とは少し異なる), $x$ mm の厚さで $(1/2)^x$ になる．したがって，2 mm で $1/4$，3 mm で $1/8$，4 mm で $1/16$，…, 8 mm で $1/256$，9 mm で $1/512$，10 mm で $1/1024$ になる.

これを式を使って解いてみる．指数関数

$$y = 10^{-a\,x}$$

で，$x = 1$ のときに $y$ は 1/2 になるから，

$$\frac{1}{2} = 10^{-a}$$

両辺の対数をとると，

$$\log\frac{1}{2} = -a$$

となる．したがって，

$$a = -\log\frac{1}{2} = -\log(2^{-1}) = +\log 2 = 0.301$$

この値を使うと $y = 1/1000$ のときには

$$\frac{1}{1000} = 10^{-0.3x}$$

また両辺の対数をとると

$$\log\frac{1}{1000} = -0.3x$$

$$\therefore \log 10^{-3} = -3 = -0.301x$$

$$\therefore x = 9.9 \approx 10\,\mathrm{mm}$$

が導かれる.

**問題 10-1**　水($H_2O$)の分子量は

$$1.008\times 2+16.0\times 1\approx 18$$

であり，100g の水は

$$100/18=5.6\ \text{mol}$$

になる．0 ℃，1 mol の氷を解かす融解熱は 6.0 J であり、1 J = 1/4.2 kcal なので，100g の水を解かすには

$$(6.0/4.2)\times 5.6=8.0\ \text{kcal}$$

の熱量が必要になる．

水の比熱は 1 なので，100g の水の温度を 0 ℃から 100 ℃へ上げるには

$$100\times 100=10.0\ \text{kcal}$$

の熱量が必要になる．

さらに，100 ℃，1 mol の水を蒸発させる気化熱は 41.0 J であり、100g の水を蒸発させるには

$$(41.0/4.2)\times 5.6=54.6\ \text{kcal}$$

の熱量が必要になる．

これらをすべて足し合わせると，全部で

$$8.0+10.0+54.6=72.6\ \text{kcal}$$

の熱量になる．

**問題 10-2**　1 個の分子を移す場合の数は

$$(6\times 10^{23})^2=3.6\times 10^{47}$$

通り，また，2 個の分子を移す場合の数は

$$\{(6\times 10^{23})\times(6\times 10^{23}-1)/2\}^2\approx 3.2\times 10^{96}$$

通りがある．

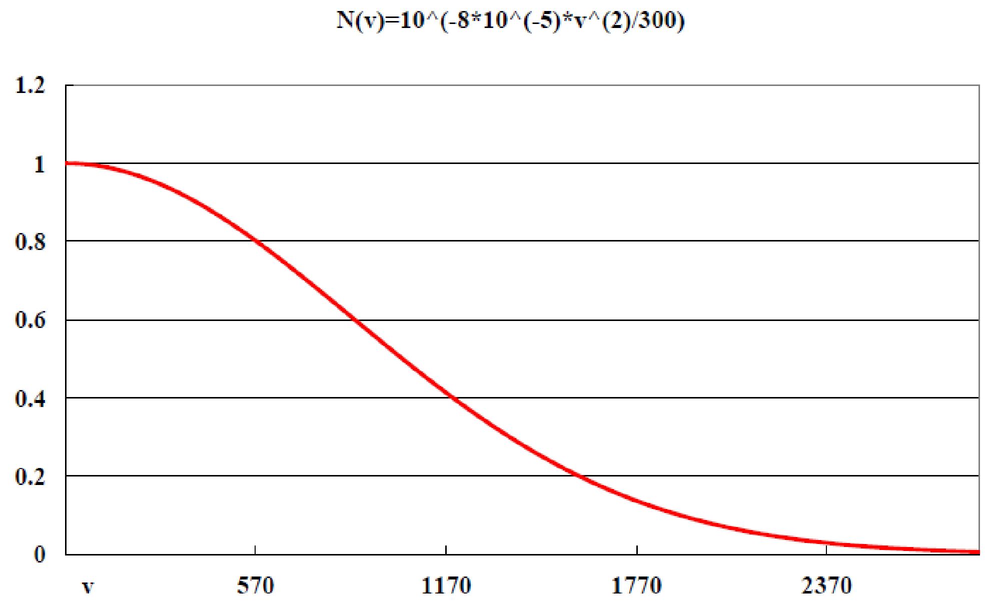
問題 10-3　　ボルツマン分布の式

$$N(\upsilon) = 10^{-8\times10^{-5}(\upsilon^2/300)}$$

を，表計算ソフトのエクセルを使って次のように計算する．

| Number | v | N(v)=10^(-8*10^(-5)*B1^(2)/300) |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 |
| 1 | 30 | 0.999447532 |
| 2 | 60 | 0.99779196 |
| 3 | 90 | 0.995038764 |
| 4 | 120 | 0.991197048 |
| 5 | 150 | 0.986279486 |
| 6 | 180 | 0.980302251 |
| 7 | 210 | 0.973284932 |
| 8 | 240 | 0.965250422 |
| 9 | 270 | 0.956224793 |
| 10 | 300 | 0.946237161 |
| 11 | 330 | 0.935319524 |
| 12 | 360 | 0.923506592 |

これをグラフにすると，次のようになる．



**問題 11-1**　ボルツマン分布の式

$$N(E) = a\,10^{-0.052\,(E/T)}$$

で，温度 $T = 300\,\mathrm{K}$ で，　エネルギーが 450 kJ と 20 kJ のときの値の比($x$)をとると，

$$x = \frac{N(450\,\mathrm{kJ})}{N(20\,\mathrm{kJ})} = \frac{a\,10^{-0.052\,(450000/300)}}{a\,10^{-0.052\,(20000/300)}}$$

指数関数の公式

$$\frac{10^a}{10^b} = 10^{a-b}$$

を使うと，

$$x = 10^{-0.052(430000/300)} = 10^{-74.5} = 3.2\times10^{-75}$$

が得られる．

**問題 11-2**　$H_2 \;+\; \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \;+286\ \mathrm{kJ/mol}$

の反応で，1 mol の $H_2$ を燃やすと 286 kJ のエネルギーが得られる．ボイルーシャルルの法則より，300 K，1 atm では 1 mol の $H_2$ 分子の体積は 25 L なので，1 L の $H_2$ ガスは 1/25 mol になる．したがって，１分間に 1 L の $H_2$ ガスを燃やすと

$$286/(1/25) = 11.4\ \mathrm{kJ}$$

のエネルギーが得られ，１秒間には

$$11.4/60 = 0.19\ \mathrm{kJ} = 190\ \mathrm{J}$$

になる．１秒間に 1 J のエネルギーを出すのが１ワット(1 W)の電力なので，これは 190 W の電力になる．50 W のけい光灯が 4 つくらい灯せる電力である．

**問題 11-3**　反応の確率を与えるアレニウスの式は

$$a = 10^{-0.052\,(E_a/T)}$$

で表される．300K で X 触媒を使ったときと使わないときの反応確率の比($x$(300))をとると，

$$x(300) = \frac{10^{-0.052\,(23000/300)}}{10^{-0.052\,(30000/300)}} = 10^{-0.052(-7000/300)}$$
$$= 10^{1.2} \approx 16$$

したがって, X 触媒を使うと反応の確率は 300K で 16 倍になり, Y 触媒の１０倍より大きい.
　同じように，400K で計算すると，

$$x(400) = \frac{10^{-0.052\,(23000/400)}}{10^{-0.052\,(30000/400)}} = 10^{-0.052(-7000/400)}$$
$$= 10^{0.9} \approx 8$$

になり，400K では Y 触媒のほうが少しよいということになる.

**問題 12-1**　異性化反応は可逆過程で

$$\text{ブタジエン（トランス）} \rightleftarrows \text{ブタジエン（シス）}$$

と表すことができる．充分長い時間が経って熱平衡に達したとすると，この２つの異性体の量の比（平衡定数）はボルツマン分布

$$K = \frac{[cis]}{[trans]} = 10^{-0.052(E/T)}$$

で表すことができる．いま，この２つの異性体のエネルギー差は 15 kJ で，平衡定数が 0.1 とすると，

$$K = 10^{-0.052(15000/T)} = 0.1$$

となり，両辺の対数をとって

$$-0.052(15000/T) = \log 0.1 = -1$$

$$\therefore T = 780\,\mathrm{K}$$

が得られる．

**問題 12-2**　酢酸の解離は

$$\mathbf{CH_3COOH} \rightleftarrows \mathbf{H^+} \;+\; \mathbf{CH_3COO^-}$$

と表すことができ，平衡定数の値は

$$K = \frac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{e}[\mathrm{CH_3COO^-}]_\mathrm{e}}{[\mathrm{CH_3COOH}]_\mathrm{e}} = \frac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{e}[\mathrm{CH_3COO^-}]_\mathrm{e}}{1}$$
$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

である．1 mol の $CH_3COOH$ を 1 L の水に溶かすと，その濃度は

$$[\mathrm{CH_3COOH}]_\mathrm{e} = 0.1\,\mathrm{mol/L}$$

になる．解離によって生成するとの量は同じなので，

$$[CH_3COO^-]_e = [H^+]_e = x$$

とおくと，

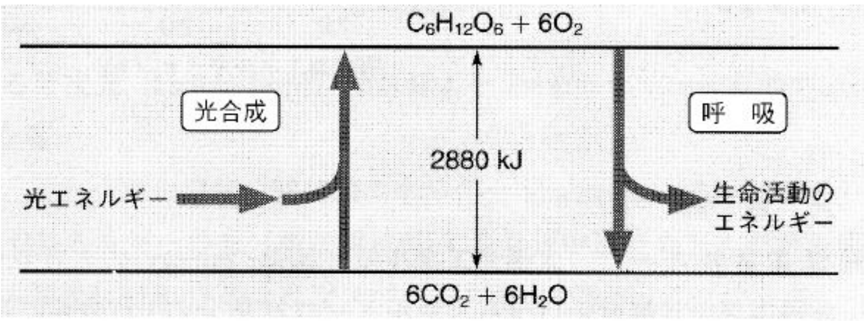
$$K = \frac{x^2}{0.1} = 1.8\times10^{-5}$$

$$\therefore x^2 = 1.8\times10^{-6}$$

$$\therefore x = 0.0013 \text{ mol/L}$$

したがって，元の 0.1mol/L のうち 1.3 % が解離している．

**問題 12-3**　地表での酸素と二酸化炭素の平衡は，主に下図の化学反応の速度で決まっている．




酸素を生成する反応は植物による光合成で，二酸化炭素を生成する反応は主に動物の呼吸である．長い間この２つの反応の速度はほぼ同じで，地表の熱平衡はうまく保たれてきた．ところが近年この平衡が移動し，二酸化炭素の量が増加している．これは植物の数が減少して酸素の生成反応の速度が小さくなったことと，化石燃料の燃焼によって二酸化炭素を生成する反応速度が大きくなったことが原因だと考えられる．したがって，この平衡を元に戻すには，まず植物の数を増やすこと，次に化石燃料の燃焼量を減らすことが必要である．二酸化炭素の増加については，ほかにも地球温暖化による海中，海底からの気化の分も考えられ，その対策も必要である．