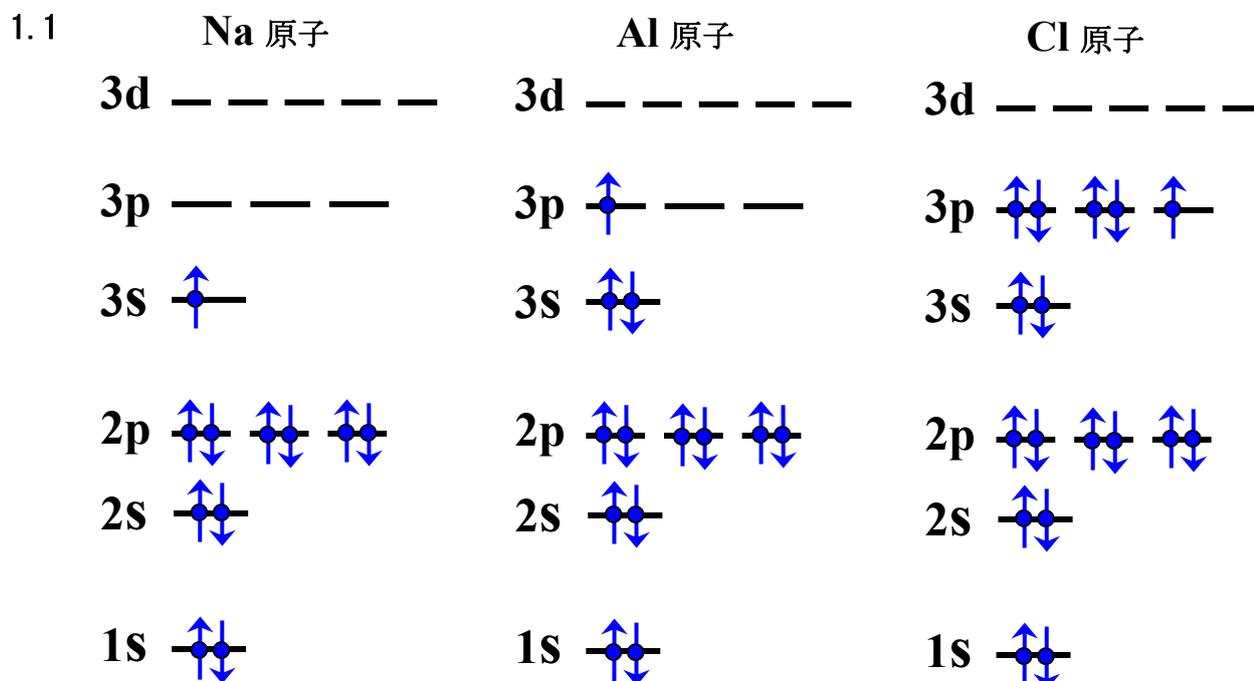


新基礎化学 —物質と分子を学ぼう—

問題の解答

第1章

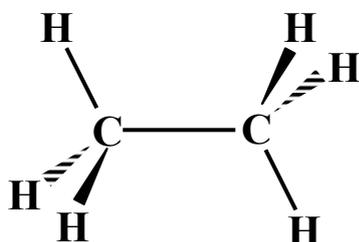


1.2



${}^9\text{F}$  原子には 2p 軌道に一つ不対電子があり、それと  ${}^1\text{H}$  原子の 1s 電子が共有結合して閉殻構造をとり、安定な HF 分子を形成する。

1.3



エタンの C 原子は  $sp^3$  混成軌道を取っており、近似的に六つの C-H 結合は等価になる。C-C 結合も  $sp^3$  混成軌道どうしの結合になっている。H 原子どうしの相互作用は小さく、C-H 結合は C-C 結合の回りに自由に回転している。

#### 1.4



対称性を考えると、ジクロロメタン ( $CH_2Cl_2$ ) とフロロクロロメタン ( $CH_2FCl$ ) にも異性体は一つしかない。

1.5 たとえば、第2章で学ぶ理想気体の状態方程式を用いて計算すると、1 l 中の空気  
のモル数は

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ l}}{0.082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 0.041 \text{ mol}$$

になる。したがって、1 l 中の空気には  $0.041 \times 6.02 \times 10^{23} = 2.46 \times 10^{22}$  個の分子が存在する。  
そのうち 80% が  $N_2$ 、20% が  $O_2$  分子である。

1.6 クラウジウス-クラペイロンの式から

$$P = P_0 \exp \left[ \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

という (1.2) 式が導かれるが、これから

$$\frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \therefore \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \frac{R}{\Delta H_v} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

したがって、沸点は

$$T_b = 1 / \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta H_v} \ln \left( \frac{1}{P_0} \right) \right\}$$

で表わされる。これに、 $T_0 = 285 \text{ K}$ ,  $P_0 = 0.08 \text{ atm}$ ,  $\Delta H_v = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を代

入すると、

$$\begin{aligned} T_b &= 1 / \left\{ \frac{1}{285} - \frac{8.31}{30,000} \ln \left( \frac{1}{0.08} \right) \right\} \\ &= 1 / (0.00351 - 0.000277 \times 2.526) = 1 / 0.00281 \\ &= 355.8 \text{ K} \quad (82.7 \text{ }^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

がえられる。

1.7 アントインの式 (1.3) から、
$$T = \frac{B}{A - \log(P/\text{mmHg})} - C$$

したがって、沸点は

$$\begin{aligned} T_b &= \frac{1600}{7.4 - \log(760)} - 230 \\ &= 124 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

になる。

## 第2章

2.1 分子が1個移ると、状態の数は  $(1 \times 10^{23} - 1)^2 \approx 1 \times 10^{46}$

分子が2個移ると、状態の数は  $(1 \times 10^{23} - 1)^2 (1 \times 10^{23} - 2)^2 \approx 1 \times 10^{92}$

分子が3個移ると、状態の数は  $(1 \times 10^{23} - 1)^2 (1 \times 10^{23} - 2)^2 (1 \times 10^{23} - 3)^2 \approx 1 \times 10^{138}$

になる。

2.2 ボルツマン分布での原子数  $N(E)$  は  $N(E) = N(0) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$  で表わされる。

したがって、

$$\left(\frac{N(3p)}{N(3s) + N(3p)}\right) = \exp\left(-\frac{3 \times 10^{-18} \text{ (J)}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ (JK}^{-1}) \times 300 \text{ (K)}}\right) \\ \approx 10^{-3150} \%$$

になる。限りなく0に近い。

2.3 ジュールの法則により、理想気体の等温変化では内部エネルギーは変化しないので、外部から加えられる熱量は仕事量に等しくなる。したがって、

$$w = q = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

の(2.26)式が成り立つ。(2.13)式より、このときのエントロピー変化は

$$\Delta S = \frac{q}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

になる。

2.4 ファンデルワールスの状態方程式(2.22)より

$$PV - Pnb + n^2 a/V - n^3 ab/V - nRT = 0$$

$n = 1, P = 1 \text{ atm}, T = 273.13 \text{ K}$  を用いると

$$V^3 - (b + 273.15 \times 0.082)V^2 + aV - ab = 0$$

となり、 $\text{He} : a = 0.034, b = 0.024, \text{H}_2\text{O} : a = 0.034, b = 0.024$  から、三次方程式を数値的に解いて 22.4 l に近い解を求めると、

He では  $V = 22.42 \text{ l}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  では  $V = 22.18 \text{ l}$  になる。

2.5 たとえば、**300K, 1 atm** での理想気体の密度は、例題 2-9 にもあるように

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{N}{V} = \frac{N_A P}{RT} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 1}{0.082 \times 300} \\ &= 2.45 \times 10^{22} \ell^{-1} = 2.45 \times 10^{25} (\text{m}^3)^{-1}\end{aligned}$$

になる。理想気体の剛体球の平均衝突回数は(2.28)式より

$$Z = 17.8 r^2 \sqrt{\frac{2550 RT}{M}} \rho$$

これに、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $M = 2$ 、 $r = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$  を代入すると、

$$\begin{aligned}Z &= 17.8 \times (1 \times 10^{-10})^2 \times \sqrt{\frac{2550 \times 8.31 \times 300}{2}} \times 2.45 \times 10^{25} \\ &= 1.78 \times 10^{-20} \times 1780 \times 2.45 \times 10^{25} \\ &= 7.76 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

が得られる。また、平均自由行程は(2.29)式より

$$\begin{aligned}L &= \frac{1}{17.8 r^2 \rho} = \frac{1}{17.8 \times (1 \times 10^{-10})^2 \times 2.45 \times 10^{25}} \\ &= 229 \text{ nm}\end{aligned}$$

になる。平均衝突回数は圧力に比例するので、これを毎秒 1 回以下にするためには圧力を

$$P_{(Z \leq 1)} = \frac{1}{7.76 \times 10^8} = 1.29 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

以下にすればいい。

### 第3章

3.1 (3.1)式は、

$$E(r) = 4E_0 \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

である。これに、 $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ を代入すると

$$\begin{aligned} E(r) &= 4E_0 \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \\ &= E_0 \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \end{aligned}$$

の(3.2)式が導かれる。

3.2  $1 \text{ mol l}^{-1}$ のHCl水溶液では、水の解離による分を無視すると

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 1 \text{ mol l}^{-1} \\ \therefore \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] = 0 \end{aligned}$$

また、HCl水溶液では

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 1 \text{ mol l}^{-1} \\ \therefore [\text{H}^+] &= 1 \times 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ mol l}^{-1} \\ \therefore \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] = 14 \end{aligned}$$

になる。

3.3 COは、完全結晶でもC=OとO=Cの2通りの向きが可能であり、 $1 \text{ mol}$ での状態の数は $2^{N_A}$ 通りある。したがって、 $0 \text{ K}$ でのエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \ln(2^{N_A}) \\ &= k N_A \ln 2 = R \ln 2 = 8.31 \times 0.693 \\ &= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

だと予測される。実測値は $S = 5.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

3.4  $1 \text{ l}$ の水の中で解離している $\text{H}_2\text{O}$ 分子の数は

$$\begin{aligned} N &= N_A \times 10^{-7} = 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-7} \\ &= 6.02 \times 10^{16} \end{aligned}$$

になる。

3.5 純粋な水では  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ 、したがって、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 7$  になる。酸性の水溶液では  $[\text{H}^+]$  の値が大きくなるので、 $\text{pH}$  の値は小さくなる。

3.6 二つの隣り合う格子面（面間隔  $d$ ）で反射される X 線の光路の差  $\Delta$  は、散乱角を  $\theta$  とすると、

$$\Delta = 2d \sin\theta$$

になる。これが波長( $\lambda$ )の整数倍になるときに波が強め合い散乱強度が大きくなるので、その条件は

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

になる。

3.7 (3.9) 式から、
$$d_{200} = \frac{0.629 \times 10^{-9}}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = 3.15 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$d_{222} = \frac{0.629 \times 10^{-9}}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}} = 2.57 \times 10^{-10} \text{ m}$$

になる。ブラッグの反射条件より、

$$2\theta = 2 \left\{ \sin \left( \frac{\lambda}{2d} \right) \right\}^{-1}$$

したがって、

$$2\theta_{200} = 2 \left\{ \sin \left( \frac{2.29 \times 10^{-9}}{2 \times 3.15 \times 10^{-10}} \right) \right\}^{-1} = 42.6^\circ$$

$$2\theta_{222} = 2 \left\{ \sin \left( \frac{2.29 \times 10^{-9}}{2 \times 2.57 \times 10^{-10}} \right) \right\}^{-1} = 120.6^\circ$$

が得られる。

3.8  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  は水に難溶で、溶解度積は

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^-] = 1.9 \times 10^{-12} (\text{mol l}^{-1})^3 \quad (1)$$

である。したがって、過剰な固体を加えて飽和溶液にすると、

$$\begin{aligned}[\text{CrO}_4^-] &= 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \\ [\text{Ag}^+] &= 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}\end{aligned}$$

になる。これに  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  を  $0.1 \text{ mol}$  を溶かすと、 $[\text{CrO}_4^-] \approx 0.1 \text{ mol l}^{-1}$

となり、(1)式より  $\text{Ag}^+$  の濃度は

$$[\text{Ag}^+] = (9.5 \times 10^{-12})^{1/2} \text{ mol l}^{-1} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$$

まで減少する。これが共通イオン効果であり、このように同じ種類の対イオンを含む塩を加え、特定の金属イオンの溶解度を小さくして析出させることができる。

## 第4章

4.1 ジュールの法則から、理想気体の内部エネルギーは体積に依存しない。したがって、温度一定での体積変化では内部エネルギーは変化しない。

4.2 (4.25) 式より、 $dU = TdS - PdV$

微分の順序を変えても結果は変わらないから、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{dU}{dS}\right)_V\right)_S &= \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{dU}{dV}\right)_S\right)_V \\ \therefore \frac{\partial}{\partial V}\left\{T - P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V\right\}_S &= \frac{\partial}{\partial S}\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_S - P\right\}_V \\ \therefore -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\end{aligned}$$

で、(4.29)式が導かれる。他の式も同様である。

4.3 熱力学的状態方程式(4.33)より、 $\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

マクスウェルの式(4.31)より、 $\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$   
 $\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

理想気体の状態方程式より、 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{nRT}\right)\right\}_V = -\frac{V}{nR} \frac{1}{T^2} = \frac{P}{T}$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{P}{T} - P = 0$$

したがって、理想気体では温度一定で体積を変化させても内部エネルギーは変化しない。これは、4.1の証明になっている。

4.4  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

ルシャトリエの法則より、圧力を高くするとモル数が減少してそれを打ち消すように、平衡は右側へ移動する。体積を大きくすると圧力が減少するので、逆に平衡は左側へ移動する。

4.5 全体で

$$\begin{aligned}[\text{Ca}^+] &= 0.10 + 0.20 = 0.30 \text{ mol } l^{-1}, \\[\text{Cl}^-] &= 0.10 + 2 \times 0.20 = 0.50 \text{ mol } l^{-1}, \\[\text{H}^+] &= 0.10 \text{ mol } l^{-1},\end{aligned}$$

したがって、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1$   
になる。

4.6 酢酸の解離平衡定数は

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol } l^{-1}$$

である。したがって 0.1 mol の酢酸水溶液では

$$\begin{aligned}[\text{H}^+] &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0.10 \times 1.8 \times 10^{-5})^{1/2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol } l^{-1} \\ \text{pH} &= -\log [1.3 \times 10^{-3}] = 2.9\end{aligned}$$

になる。

4.7 (3.9) 式から、ダニエル電池では電極は陽極が Zn 陰極が Cu である。標準電位はそれぞれ -0.76 V、+0.34 V なので、起電力は  $V = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$  になる。

## 第5章

5.1  $3\ \mu\text{m}$  の波長の光の波数は、 $\tilde{\nu} = 1/\lambda = 1/3 \times 10^{-6}\ \text{m} = 3333\ \text{cm}^{-1}$

また、その周波数は、 $\nu = c/\lambda = 3 \times 10^8\ \text{ms}^{-1}/3 \times 10^{-6}\ \text{m} = 1 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 100\ \text{THz}$  (テラヘルツ)

$300\ \text{nm}$  の波長の光の波数は、 $\tilde{\nu} = 1/\lambda = 1/300 \times 10^{-9}\ \text{m} = 33333\ \text{cm}^{-1}$

また、その周波数は、 $\nu = c/\lambda = 3 \times 10^8\ \text{ms}^{-1}/3 \times 10^{-7}\ \text{m} = 1 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1} = 1\ \text{PHz}$  (ペタヘルツ) になる。

5.2 規格化より、 $\int_0^a \psi^2(x) dx = 1$  にならなければならない。

$$\begin{aligned} \therefore A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx &= A^2 \int_0^a \frac{1 - \cos(2n\pi x/a)}{2} dx \\ &= A^2 \left[ \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \frac{\sin(2n\pi x/a)}{2n\pi/a} \right]_0^a = A^2 \frac{a}{2} = 1 \\ \therefore A &= \sqrt{\frac{2}{a}} \end{aligned}$$

が得られる。

5.3 H 原子の準位のエネルギーは、 $E_n = -hcR_\infty \frac{1}{n^2}$

である。 $E_{n_1}$  のエネルギー準位から  $E_{n_2}$  のエネルギー準位へ電子を励起するとき吸収する光のエネルギーはその差に等しくなるから、

$$\begin{aligned} E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_{n_2} - E_{n_1} &= -hcR_\infty \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ \therefore \lambda &= 1 / \left\{ R_\infty \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \right\} \end{aligned}$$

の(5.11)式が導かれる。

5.4 H 原子の 2s 軌道は、

$$\psi_{2s} = 2^{-5/2} (a_0)^{-3/2} (4\pi)^{-1/2} (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0}$$

である。節面とは波動関数の値が0になるところであり、

$$2 - r/a_0 = 0 \quad \therefore r = 2a_0$$

の球面が 2s 軌道の節面になる。

5.5 (5.18)および(5.21)式より、

$$E = \frac{c_1^2 \int \psi_{1s}(1) \hat{H} \psi_{1s}(1) d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_{1s}(1) \hat{H} \psi_{1s}(2) d\tau + c_2^2 \int \psi_{1s}(2) \hat{H} \psi_{1s}(2) d\tau}{c_1^2 \int \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(1) d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) d\tau + c_2^2 \int \psi_{1s}(2) \psi_{1s}(2) d\tau} \quad (1)$$

$$= \frac{c_1^2 \alpha + c_1c_2 \beta + c_2^2 \alpha}{c_1^2 + c_1c_2 S + c_2^2} = \frac{f}{g}$$

$$\therefore gE = f \quad (2)$$

これを  $c_1$  で微分すると

$$\frac{\partial g}{\partial c_1} E + g \frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial f}{\partial c_1}$$

変分原理より  $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$  だから  $\frac{\partial g}{\partial c_1} E = \frac{\partial f}{\partial c_1}$

(1)式より、  $\frac{\partial g}{\partial c_1} = 2c_1 + 2c_2S, \quad \frac{\partial f}{\partial c_1} = 2c_1\alpha + 2c_2\beta$

したがって、

$$(2c_1 + 2c_2S)E = 2c_1\alpha + 2c_2\beta \\ \therefore c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - ES) = 0$$

同様に (2) 式を  $c_2$  で微分すると

$$c_1(\beta - ES) + c_2(\alpha - E) = 0$$

が得られる。

5.6 規格化の式(5.24)より  $c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2 = 1$  (1)

(5.25)式に示したように、エネルギー固有値は  $\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$  になる。

$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$  を (5.23)式に代入すると、 $c_1 = c_2$  の関係が得られるので、(1)式から

$$2c_1^2 + 2c_1^2S = 1 \quad \therefore c_1^2 = \frac{1}{2(1+S)} \quad \therefore c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

が得られる。

同様に、 $\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$  を (5.23)式に代入すると、 $c_1 = -c_2$  の関係が得られるので、

(1)式から

$$c_1^2 = \frac{1}{2(1-S)} \quad \therefore c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

が導かれる。

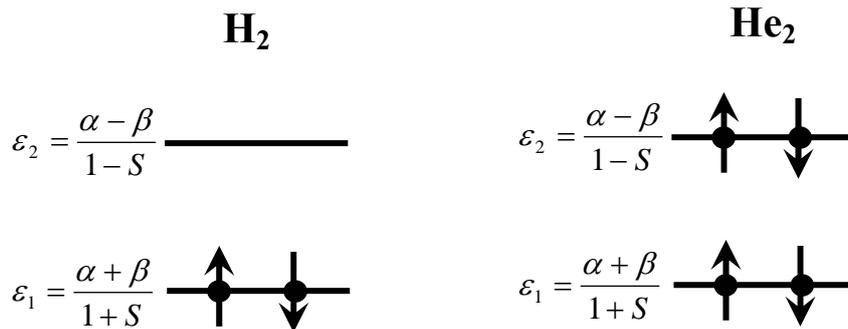
5.7 規格化とは、波動関数の二乗の全空間積分の値を1にすることである。したがって、

$$\begin{aligned} \int \phi^2 d\tau &= \int \{c_1\psi_{1s}(1) + c_2\psi_{1s}(2)\}^2 d\tau \\ &= c_1^2 \int \psi_{1s}^2(1) d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) d\tau + c_2^2 \int \psi_{1s}^2(2) d\tau \\ &= c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2 = 1 \end{aligned}$$

が得られる。

5.8  $\text{H}_2$ 分子のエネルギー準位は下図のようになっており、電子は $\epsilon_1$ の準位に2個入っている。 $\beta$ は負の値をもち、この準位は結合していない2個のH原子の準位より低くなるので、 $\text{H}_2$ 分子ではこの2個分の電子のエネルギーだけ安定である。

これに対し、 $\text{He}_2$ 分子では電子が全部で4個あり、不安定な $\epsilon_2$ の準位にも2個の電子が入ることになる。これでは、4個全部の電子のエネルギーは結合していない2個のHe原子よりも大きくなる。したがって、 $\text{He}_2$ 分子は安定でないと考えられる。実際、Heは単原子気体である。



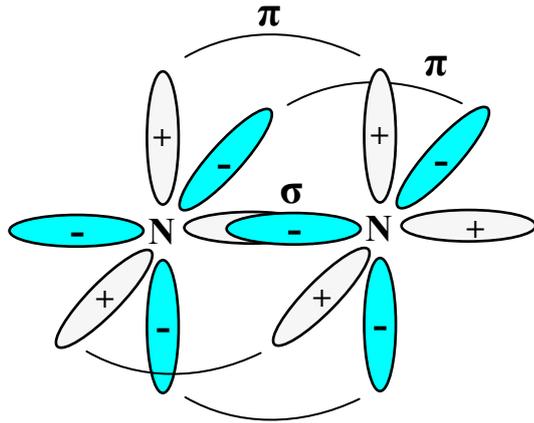
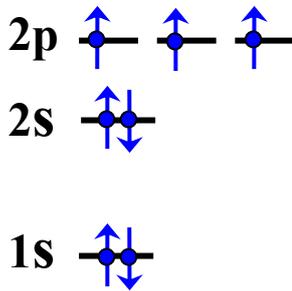
5.9 問題5.7と同じように

$$\begin{aligned} \int \phi^2 d\tau &= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^2 d\tau \\ &= c_1^2 \int \psi_1^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1\psi_2 d\tau + c_2^2 \int \psi_2^2 d\tau \\ &= c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2 = c_1^2 + c_2^2 = 1 \end{aligned}$$

になる。ヒュッケル近似では、 $\int \psi_1\psi_2 d\tau = S = 1$ である。

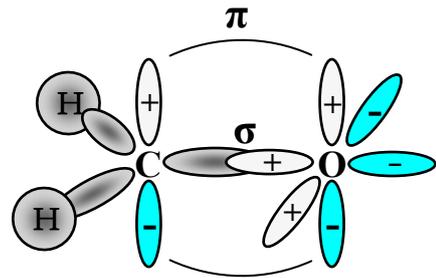
## 第6章

### 6.1 ${}_{7}\text{N}$ 原子



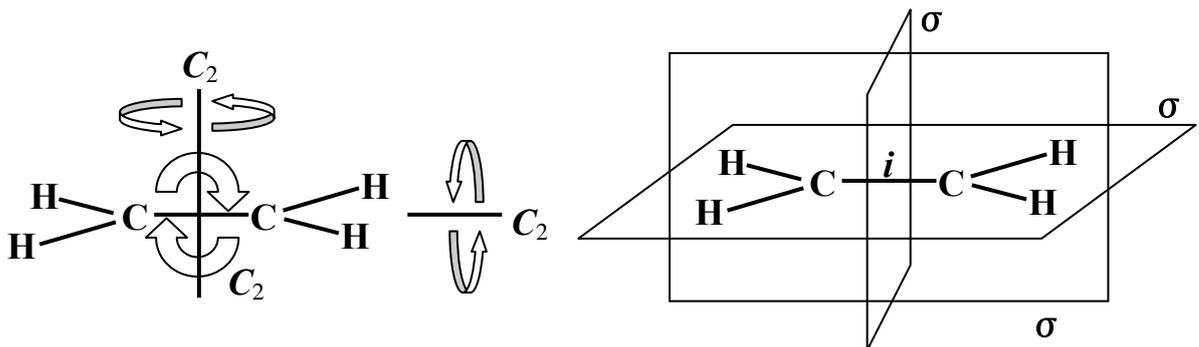
${}_{7}\text{N}$  原子は三つの  $2p$  軌道に不対電子をそれぞれ1個ずつ持つ。これが図のように1つの  $\sigma$  結合と2つの  $\pi$  結合を作っていると考えられる。

6.2 ホルムアルデヒド( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ )の  $\text{C}$  原子は  $sp^2$  混成軌道を取り、図のようにその1つが  $\text{O}$  原子の  $2p$  軌道と  $\sigma$  結合をしている。さらに、混成に参加していない  $\text{C}$  原子の  $2p$  軌道と  $\text{O}$  原子の  $2p$  軌道が  $\pi$  結合を作って  $\text{C}=\text{O}$  二重結合ができる。そのため、 $\text{C}$  原子の三つの  $\sigma$  結合は平面内に並び、したがって  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  分子は平面分子である。



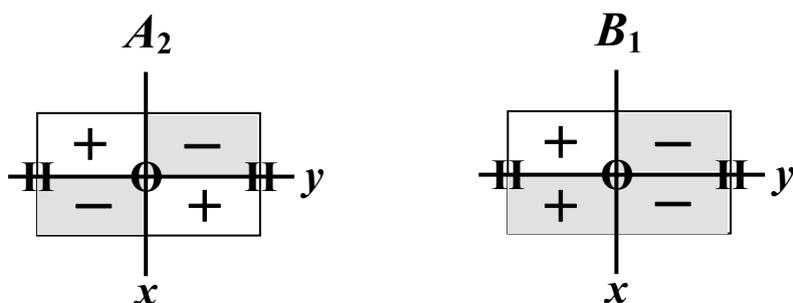
6.3  $230\text{nm}$  の光の波数は、 $\tilde{\nu} = 43500\text{ cm}^{-1}$  である。ブタジエンの最長吸収波長の光のエネルギーは **HOMO** と **LUMO** のエネルギー差に対応し、 $\Delta E = 1.236\beta$  になる。したがって、 $\beta = \Delta E / 1.236 = 35900\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 4.5\text{ eV}$ ) と推定される。よく用いられる  $\beta$  の値は、ベンゼンを基準とした  $\beta = 20000\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 2.5\text{ eV}$ ) である。

### 6.4



エチレン( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ )分子では、三つの2回回転軸  $C_2$  と三つの鏡映面  $\sigma$  がある。また、点対称性もある。このような分子は、 $D_{2h}$  の点群に属するという。

6.5 水( $\text{H}_2\text{O}$ )分子には **O** 原子の **1s**, **2p** 軌道、**H** 原子の **1s** 軌道しかなく、図のように  $A_2$  の対称性に属するものはない。また、 $B_1$  は図のような対称性を持っており、**H** 原子の **1s** 軌道はこれを満たさない。 $B_1$  の対称性軌道は **O** 原子の **2p<sub>x</sub>** 軌道だけである。



6.6  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子の換算質量は、

$$\mu(\text{H}^{35}\text{Cl}) = \frac{m_{\text{H}}m_{35\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{35\text{Cl}}} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} \frac{10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.61 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

と求められる。また

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

$$\therefore k = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \mu = 4 \times (3.14)^2 \times (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})^2 \times (2900 \times 100 \text{ m}^{-1})^2 \times (1.61 \times 10^{-27} \text{ kg})$$

$$= 481 \text{ Nm}^{-1} \quad (1 \text{ N} = 1 \text{ kg ms}^{-2})$$

がえられる。さらに、 $\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$  なので、

$$\frac{\omega(\text{H}^{37}\text{Cl})}{\omega(\text{H}^{35}\text{Cl})} = \sqrt{\frac{\mu(\text{H}^{35}\text{Cl})}{\mu(\text{H}^{37}\text{Cl})}} = \sqrt{\frac{35/37}{36/38}} = 0.9993$$

$$\therefore \omega(\text{H}^{37}\text{Cl}) = 2900 \times 0.9993 = 2898 \text{ cm}^{-1}$$

になる。 $\text{H}^{37}\text{Cl}$  分子のスペクトルは  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子より  $2 \text{ cm}^{-1}$  小さくずれて観測される。

6.7  $\text{H}^{79}\text{Br}$  分子の換算質量は、

$$\mu(\text{H}^{79}\text{Br}) = \frac{m_{\text{H}}m_{79\text{Br}}}{m_{\text{H}} + m_{79\text{Br}}} = \frac{1 \times 79}{1 + 79} \frac{10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.64 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

と求められる。(6.8)式より

$$B = \frac{h}{4\pi^2 c \mu R^2} \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \therefore R &= \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 c \mu B}} = \sqrt{\frac{6.6 \times 10^{-34}}{4 \times (3.14)^2 \times (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})^2 \times (1.64 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (8.5 \times 100 \text{ m}^{-1})}} \\ &= \sqrt{3.998 \times 10^{-20}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.20 \text{ nm} \end{aligned}$$

が得られる。

## 第7章

### 7.1 $A + B \leftrightarrow C + D$

$$k_2 t = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)}$$

半減期とは反応物の濃度が半分になる時間なので、これに  $x = \frac{[B]_0}{2}$  を代入すると

$$k_2 t_{1/2}(B) = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0 \left( [A]_0 - \frac{[B]_0}{2} \right)}{[A]_0 \left( [B]_0 - \frac{[B]_0}{2} \right)}$$

$$\therefore t_{1/2}(B) = \frac{1}{k_2 ([A]_0 - [B]_0)} \ln \left( 2 - \frac{[B]_0}{[A]_0} \right)$$

の(7.24)式が導かれる。

### 7.2 $2C$ (固体) + $3H_2$ (気体) + $\frac{1}{2}O_2$ (気体) $\rightarrow$ $C_2H_5OH$ (液体)

各物質の標準生成熱は

$$\Delta H_f^0 [C(\text{固体})] = 715.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [H_2(\text{気体})] = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [O_2(\text{気体})] = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [C_2H_5OH(\text{液体})] = -277.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

である。したがって、上の反応の反応熱は

$$2 \times 715.0 - (-277.7) = 1708 \text{ kJ}$$

になる。

### 7.3 $CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$

この反応には塩酸を触媒として用いるが、擬似的に一次反応として取り扱うことができる。反応液を各時間ごとに少量取り出して  $NaOH$  水溶液で滴定し、生成する酢酸の量を測ってその増加量をグラフにしてやれば、適当な解析をすることによってこの反応速度を決定することができる。

7.4 一次反応では、(7.17)式より、 $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$  になる。

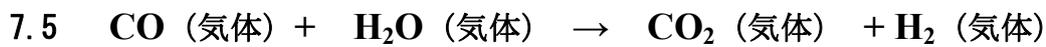
$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \text{ になるとき、} \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\therefore e^{-k_1 t} = \frac{1}{2}$$

$$\therefore k_1 t = -\ln 2$$

$$\therefore t = -\ln 2 / k_1 = 0.69 / (1 \times 10^{-3}) = 690 \text{ sec.}$$

で、11分30秒になる。



各物質の標準生成エンタルピーは

$$\Delta H_f^0 [\text{CO(気体)}] = -110.54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [\text{H}_2\text{O(気体)}] = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

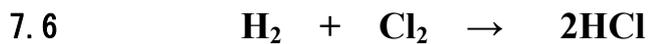
$$\Delta H_f^0 [\text{CO}_2 \text{ (気体)}] = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 [\text{H}_2 \text{ (気体)}] = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

である。したがって、上の反応の反応熱は

$$-110.54 - 241.82 - (-393.5) = 41.14 \text{ kJ}$$

となり、この反応は発熱反応である。



結合エネルギーは、 $\Delta(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta(\text{Cl-Cl}) = 249 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta(\text{H-Cl}) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

したがって、この反応熱は

$$-(436 + 249 - 2 \times 432) = +179 \text{ kJ}$$

と予測される。

## 第8章

8.1  $667\text{ cm}^{-1}$  の波数の光を  $1\text{ mol}$  の分子が吸収すると、そのエネルギーは

$$\begin{aligned} E(667\text{ cm}^{-1}) &= \tilde{\nu}hcN_A = 667 \times 10^2\text{ m}^{-1} \times 6.6 \times 10^{-34}\text{ Js} \times 3 \times 10^8\text{ ms}^{-1} \times 6.02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1} \\ &= 7.94\text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

熱の仕事等量は  $1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$  だから、このエネルギーは  $1900\text{ cal}$  の熱量に相当する。したがって、 $100\text{ ml}$  の水は  $19^\circ\text{C}$  上がることになる。

8.2  $100\text{ W m}^{-2}$  の太陽光と変換効率  $20\%$  の太陽電池  $10\text{ m}^2$  では  $1$  秒間に、

$$0.20 \times 10 \times 100 = 200\text{ W}$$

の電力が得られる。したがって、 $1$  時間では

$$200 \times 3600 = 7.2 \times 10^5\text{ Wh}$$

の電力が得られ、 $1$  日  $24$  時間ではでは

$$7.2 \times 10^5 \times 24 = 1.7 \times 10^7\text{ Wh} = 6.1 \times 10^{10}\text{ J}$$

になる。これは約  $1.5 \times 10^{10}\text{ cal}$  の熱量に相当し、 $20^\circ\text{C}$  の水  $190\text{ m}^3$  を沸騰させることができる。

8.3 石油  $100\text{ kg}$  を燃焼すると

$$100\text{ kg} \times 50\text{ MJ kg}^{-1} \times 0.50 = 2500\text{ MJ} = 690\text{ kWh}$$

の電力量あるいはエネルギーが得られる。電気料を  $20\text{ 円 kW}^{-1}\text{ h}^{-1}$  すると

$$690 \times 20 = 13800\text{ 円}$$

になる。

8.4  $0^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$  の  $\text{CH}_4$   $1\text{ m}^3$  は

$$1 \times 10^3\text{ l} / 22.4\text{ l mol}^{-1} = 44.6\text{ mol}^{-1}$$

である。 $\text{CH}_4$   $1\text{ mol}$  の出すエネルギーは  $891\text{ kJ}$  なので、

$$891\text{ kJ mol}^{-1} \times 44.6\text{ mol} = 39700\text{ kJ}$$

になる。これは約  $9.5 \times 10^6\text{ cal}$  の熱量に相当し、 $20^\circ\text{C}$  の水、約  $110\text{ l}$  を沸騰させることができる。