練習問題の解答

第1章

1. (1) ○　(2) ○　(3) ○　(4) ×

(3) ナトリウムの安定同位体は ^{23}Na、カリウムの安定同位体は ^{39}K と ^{41}K

(4) 例外はヘリウム (helium)。また、セレンの英語名は selenium、テルルの英語名は tellurium。

2. 中性子数 ＝ 質量数 − 原子番号

(1) ^{29}Si : 29 − 14 ＝ 15, ^{30}Si : 30 − 14 ＝ 16, ^{31}P : 31 − 15 ＝ 16, ^{32}P : 32 − 15 ＝ 17, ^{32}S : 32 − 16 ＝ 16, ^{34}S : 34 − 16 ＝ 18
したがって中性子数の同じ核種 (同中性子体) は ^{30}Si, ^{31}P, ^{32}S

(2) ^{38}Ar : 38 − 18 ＝ 20, ^{39}Ar : 39 − 18 ＝ 21, ^{39}K : 39 − 19 ＝ 20, ^{40}K : 40 − 19 ＝ 21, ^{40}Ca : 40 − 20 ＝ 20, ^{42}Ca : 42 − 20 ＝ 22
したがって中性子数の同じ核種 (同中性子体) は (^{38}Ar, ^{39}K, ^{40}Ca) および (^{39}Ar, ^{40}K)

3. (1) 元素　(2) 単体　(3) 元素 (ただし、単体としても誤りではない)
(4) 単体

4. (1) ○　(2) ○　(3) ×　(4) × (フラーレンも単体)

5. $(35.97 \times 0.337/100) + (37.96 \times 0.063/100) + (39.96 \times 99.60/100)$
$= 39.95$

6. $(63 \times x/100) + [65 \times (100 - x)/100)] = 63.55$　73 %
(註) ここでは質量数を用いたが、原子質量を用いた正確な値は 69 % である。

7. $T = \ln 2/\lambda$ であるから、$\ln N = \ln N_0 - \ln 2\,(t/T)$, $N = N_0\,(1/2)^{t/T}$, $t = T$ より $N = N_0(1/2)$

第2章

1. 本文参照。

2. 電子軌道の長さが電子に付随する波の波長の整数倍でなければならないことによる。

3. q クーロン (C) の電荷を持つ物体 (質量 m) が E ボルト (V) の電場で加速されると $qE = (1/2)mv^2$ のエネルギーを得る。$v = (2qE/m)^{1/2}$。ド・ブロイの式 $\lambda = h/p = h/mv$ に入れると、$\lambda = h/(2qmE)^{1/2}$。これを電子に適用すれば、1000

V で加速された電子の速度は $v = (2qE/m)^{1/2} = \{2(1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}) \times 1000\,\mathrm{V}/9.110 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}\}^{1/2} = 1.88 \times 10^{7}\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$。一方、その電子の持つ波の波長は、$\lambda = h/(2qmE)^{1/2}$ より $3.88 \times 10^{-11}\,\mathrm{m} = 0.0387\,\mathrm{nm}$。nm（ナノメートル）は 10^{-9} m で原子の大きさに相当している（0.1 nm = 1 Å）。

光は、その波長より小さいものは識別することが出来ない。可視光を用いる光学顕微鏡では、可視光波長の数百 nm 以下の物体は見ることが出来ない。しかし、加速された電子の波の性質を利用すると、さらに小さいものを見ることが出来る。これが電子顕微鏡である。

4-1. 遠心力と静電気力の釣り合い：$mv^2/r = e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$（$\varepsilon_0$ は真空の誘電率）。したがって $v = \sqrt{\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 rm}}$。速度 v の電子の持つ波の波長は $\lambda = h/mv$。この 2 式から v を消去し、軌道が波長の整数倍（n）になる条件 $n\lambda = 2\pi r$ を入れれば（λ を消去する）、$r = n^2\varepsilon_0 h^2/\pi me^2$。軌道半径は n^2 すなわち 1, 4, 9, … の比で間隔がどんどん広がっていく。

4-2. 4-1 の最初の式 $mv^2/r = e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$ の両辺の r を約してしまうと $mv^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0 r$。左辺は運動エネルギーの 2 倍、右辺は静電エネルギーの符号が反対になったもの。すなわち、運動エネルギーは静電エネルギーの半分で符号を変えたもの。

4-3. 全エネルギー E は運動エネルギーと静電エネルギー V との和、$E = (1/2)\,mv^2 + V = (1/2)\,e^2/4\pi\varepsilon_0 r - e^2/4\pi\varepsilon_0 r = -(1/2)\,e^2/4\pi\varepsilon_0 r$（静電エネルギーにマイナスが付いていることに注意）。この式に 4-1 で求めた r を入れると、$E_n = (-me^4/8\varepsilon_0{}^2h^2) \times 1/n^2$。$r$ の場合と逆に、n が 1, 2, 3,… と増すにつれて n^2 に逆比例してエネルギー幅が狭くなっていく。

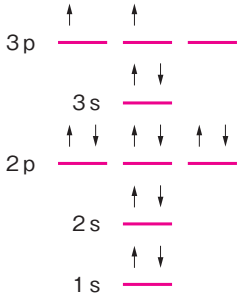
4-4. 問題 4-1 で中心の正電荷と電子との間に働く静電気力が $Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$ になる。後は同じ計算 $r_n = (1/Z) \times n^2\varepsilon_0 h^2/\pi me^2$。

5. 水素原子 1 個の質量は $1.0\,\mathrm{g}/(6 \times 10^{23}) = 1.7 \times 10^{-24}\,\mathrm{g}$。この質量が半径 1.4×10^{-15} m の球（体積 $(4/3) \times 3.1 \times (1.4 \times 10^{-15}\,\mathrm{m})^3 = 1.1 \times 10^{-44}\,\mathrm{m^3}$）に閉じ込められているので、密度は $1.7 \times 10^{-24}\,\mathrm{g}/1.1 \times 10^{-44}\,\mathrm{m^3} = 1.5 \times 10^{20}\,\mathrm{g \cdot m^{-3}}$。単位を身近な $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ に換算すると、$1.5 \times 10^{14}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$（$1\,\mathrm{cm^3}$ が 150 兆 g）という途方もない重さになる。

第 3 章

1. (1) ○　(2) ○　(3) ×　(4) ○

2. (1)



(2) 4 (最外殻は主量子数 3 の殻)

3.

周期	軌道	元素数
3	3s, 3p	2 + 6 = 8
4	3d, 4s, 4p	10 + 2 + 6 = 18
6	4f, 5d, 6s, 6p	14 + 10 + 2 + 6 = 32

4. (1) $_{12}\mathrm{Mg}$　$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2$

(2) $_{27}\mathrm{Co}$　$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^7\,4s^2$

(3) $_{53}\mathrm{I}$　$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^5$

5. 電子配置の点では、d 軌道は 10 個の電子を含み、満たされている。イオンは +2 価のものが主で、外側の s 電子が失われるので、この場合にも d 軌道は満たされており、その意味では遷移元素とは言い難い。水溶液中の +2 価イオンも無色である。単体の性質は典型元素の金属に似ている。一方、多くの遷移元素が +2 価のイオンになり、また種々の錯体を作る点など、遷移元素に似た性質も持つ。

6. $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^1$ で 1 個。遷移元素。

7. (1) テトラアンミン亜鉛イオン　(2) ヘキサシアニド鉄 (Ⅲ) 酸イオン

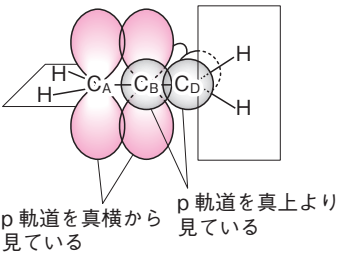
(3) ジシアニド銀 (I) 酸イオン

8. b, c, e

9. 同位体の組成を考えると、これらでは原子番号の低い元素の方が重い同位体の比率が多くなっている。

第 4 章

1. 本文参照。
2. 本文参照。
3. 2 個の電子が 2 つの原子の間をまわって、静電気力によって 2 つの原子を結び付けている点で本質的には同じ。しかし、配位結合では形式的には電子の 1 個が配位する側から配位される側に移ったうえ共有結合を作る形になっているので、配位する側が ＋ に、配位される側が − に大きく分極する。
4. (a) H(1s)シグマ H(1s) 分極なし (b) $H(1s)^{\delta+}$ シグマ $Cl(3p)^{\delta-}$ (c) $H(1s)^{\delta+}$ シグマ $N(2p)^{\delta-}$ (この場合 $N(sp^3)^{\delta-}$ と考えてもよい。N の軌道を sp^3 とし、その 3 個を H とのシグマ結合に使い、1 個に非共有電子対を収容する。N−N−H の結合角は 106.7° で、p から予測される 90° より正四面体角 109.3° に近い。実態は、p と sp^3 の中間である。同様なことは(d), (e)についてもいえる。) (d) O(2p または $sp^3)^{\delta-}$ シグマ $H(1s)^{\delta+}$ (e) $C(sp^3)^{\delta+}$ シグマ O(2p または $sp^3)^{\delta-}$ (f) H(1s) シグマ $C(sp^3)$ 分極ほとんどなし (g) H(1s) シグマ $C(sp^2)$ 分極ほとんどなし (h) 1 個の $C(sp^2)$ シグマ $C(sp^2)$、1 個の C(2p) パイ C(2p) いずれも分極なし (i) 1 個の C(sp) シグマ C(sp)、2 個の C(2p) パイ C(2p) いずれも分極なし (j) 1 個の $C(sp^2)^{\delta+}$ シグマ $O(2p)^{\delta-}$、1 個の $C(2p)^{\delta+}$ パイ $O(2p)^{\delta-}$。
5. p. 50 ～ 54 の考察を、C＝O を C＝N に、OR を $N(CH_3)_2$ に置き換えればよい。自分の手で図を描いて納得すること。
6. CH_2＝CH−CH＝CH_2 は p. 46 図 4·9 のように 2 番と 3 番 C の p 軌道が重なってパイ結合と同じ状態になっている。そこで、両端の炭素に Br が付いて、2 番と 3 番 C の p 軌道が本格的なパイ結合になる。
7. 中央の C が両側の C とパイ結合を作っている。中央の C の 2 つの p 軌道は別のもので、直交していて電子のやり取りをしていない。したがって、2 つのパイ結合は各々孤立していて不安定で反応性が高い。



アレン
C_AH_2＝C_B＝C_DH_2

8. 周期表で、Si は C の下に位置し、最外殻電子の環境はほとんど同じである。ただ、C より Si の方が原子半径が長い。C－C 結合の方が Si－Si 結合より短く、電子が原子核に近い。共有結合も、本質的には ＋ と － の電荷の引き合いなので、距離の短い方が強い引力を生む。ダイヤモンドは硬く傷つかないが、シリコンの結晶は弱く傷つきやすい。

9. C と O とは距離が短く、またそれぞれの 2p 軌道の広がりも同じようなところにあるので、p 軌道同士がうまく重なって安定なパイ結合を作る。しかし、Si と O との距離が長いので p 軌道の重なりが小さく、安定な結合を作ることが出来ない。そこで両者はパイ結合を開いて軌道の重なりが大きいシグマ結合の網を作る。

10. $HOCl < HOClO_2 < HOClO_3$ の順で、$HOClO_3$ が最も強い酸である。中央の Cl に O が配位結合すると、Cl の ＋ 電荷が増し H^+ を放ちやすくなる。

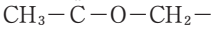
第 5 章

1. 本文参照。

2. 組成式 HO、分子式 H_2O_2、構造式 H－O－O－H（HOOH でもよい）

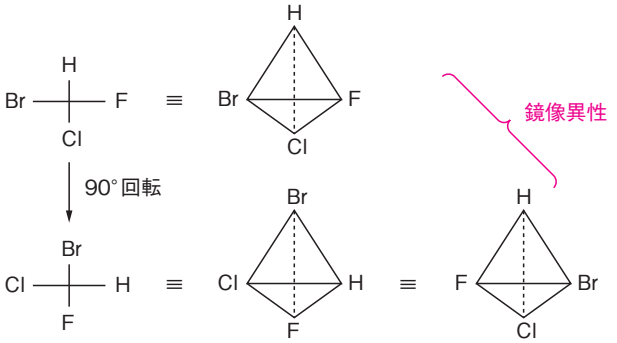
3. ^2H_2O；全ての水素が重水素である重水。$H_2{}^{18}O$；軽水素と ^{18}O から出来た重水。^2HHO；軽水素と重水素が半々に入った重水。

4. （1）Fe_3O_4 は全体の組成、$FeO{\cdot}Fe_2O_3$ は構成要素を明示。
（2）$Fe^{2+}(SO_4)^{2-}$ はイオンを明示。（3）分子式と構造式の違い。

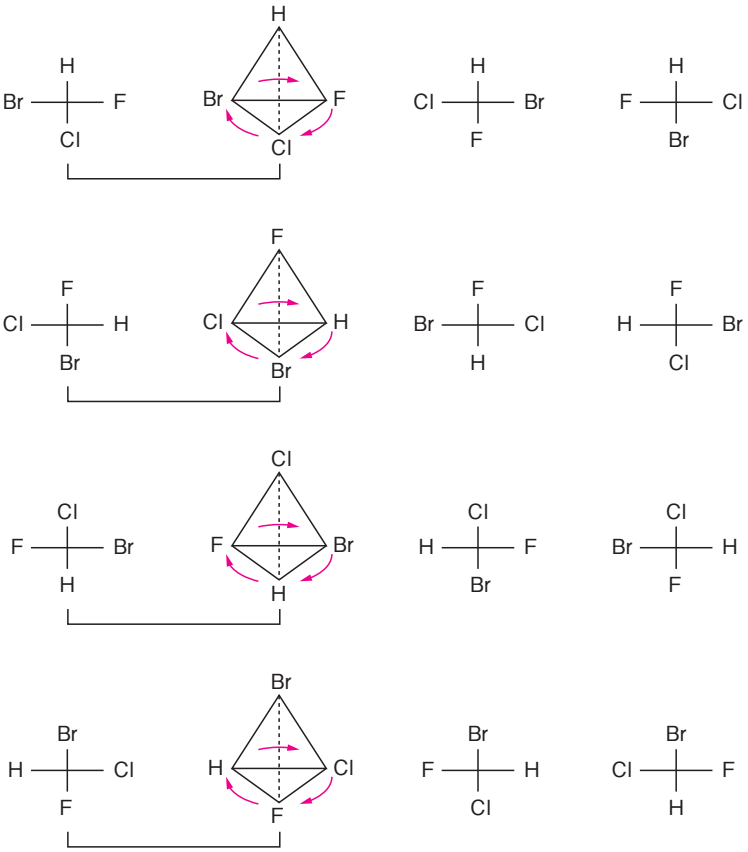
5. （1）NaCl　（2）$Fe^{2+}SO_4{}^{2-}$
（3）

$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$
（$CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$としても普通間違いは起こらない）

6. （1）酢酸のエチルエステル（酢酸とエタノールとで作られるエステル）とプロピオン酸のメチルエステル　（2）ニトロベンゼン（C と N とが結合している）と亜硝酸フェニル（亜硝酸とフェノールのエステル）　（3）ニトロメタンと硝酸のメチルエステル。爆薬のニトログリセリンはニトロ化合物ではなくて、硝酸とグリセロールとのエステル　（4）メタンスルホン酸と硫酸のメチルエステル。硫酸は 2 塩基酸なので、ジメチルエステル$CH_3-O-SO_2-O-CH_3$も存在する。

7. 下図の通り。

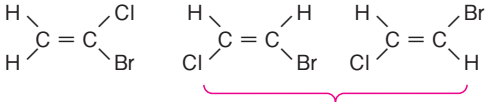


8. 下図の通り。

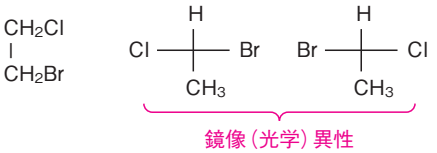


9. 下図の通り。

C_2H_2ClBr



C_2H_4ClBr



第 6 章

1. 本文参照。

2. 本文参照。

3. (1) 体積が減少する、圧力が小さくなる左方向。(2) 体積の増す右方向。
(3) 熱を出す左方向。

4. ル・シャトリエの法則を実感する問題である。計算の基本は化学平衡の法則と化学量論（反応の前後で各原子の総量が変わらない）の関係式を使う。本問は気体の問題なので、物質量（モル）が分圧に比例することを利用する。物質量は絶対量ではなく相対量で議論できる。

(1) 全圧 1 atm、NO_2 の分圧を p_{NO_2} とすれば、$p_{N_2O_4} = 1 - p_{NO_2}$。これを平衡の式に入れれば、$p_{NO_2}{}^2/(1 - p_{NO_2}) = 0.15$ atm。p_{NO_2} に関する 2 次方程式を解き、p_{NO_2} が負になる実際に合わない解を捨てると、$p_{NO_2} = 0.32$ atm、$p_{N_2O_4} = 0.68$ atm。

(2) 圧力が 2 倍になっても体積は 1/2 にならないことに注意。(1) と同様に、全圧を 2 として計算すると $p'_{NO_2} = 0.48$ atm（2 気圧の場合 p'_{NO_2} のように ′ を付けて表す）。$p'_{N_2O_4} = 1.52 \fallingdotseq 1.5$ atm。体積を求めるためには N 原子の総数（N についての物質量）が不変であることを示す式を使う。N_2O_4 は 2 個の N を含むので、化学量論の計算では $p_{N_2O_4}$ は 2 倍にする。すると (1) の条件下での N に関する物質量は $2p_{N_2O_4} + p_{NO_2} = 0.68 \times 2 + 0.32 = 1.68$。全圧が 2 atm で (1) の条件と同じ体積の中には $2p'_{N_2O_4} + p'_{NO_2} = 3.52$ の N が含まれる。したがって、1 atm の場合と同じ N を含む 2 atm 下の気体量 x は $3.52 \times x = 1.68$。$x = 0.477 \fallingdotseq 0.48$。すなわち、圧力が 2 倍になったとき体積は半分以下に止ま

る。$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ の方向に平衡がずれて圧力増加を緩和する。

(3) 体積が 2 倍になる場合には、全圧 P'' (この条件下の圧力は $''$ を付けて表す) が未知になる。N に関する物質量は、全圧 P'' を使って $2p''_{N_2O_4} + p''_{NO_2} = 2p''_{N_2O_4} + 2p''_{NO_2} - p''_{NO_2} = 2P'' - p''_{NO_2}$ と書き換えることができる (体積が 2 倍になったので上の 2 倍が N に関する物質量に相当する)。すなわち、$1.68 = 2(2P'' - p''_{NO_2})$。平衡の式 $p''_{NO_2}{}^2/(P'' - p''_{NO_2}) = 0.15$ と上式を組み合わせて $P'' = 0.53$ atm。体積が 2 倍になっても圧力は 1/2 にならず、それより大きい。$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ の解離が起こって圧力の減少を補う。

5-1. $k = Ae^{-\Delta E/RT}$ の式を使い、$T = 310$ K の k が $T = 300$ K の k の 2 倍になるときの ΔE を求める。$\ln 2 = (\Delta E/R)((1/300) - (1/310))$。$\Delta E = 53.6$ kJ·mol^{-1}。

5-2. 5-1 の式で、$\log 2$ を $\log 8 = 3\log 2$ にして ΔE を求めればよい。この場合の ΔE は 3×53.6 kJ·mol^{-1} ≒ 161 kJ mol^{-1}。活性化エネルギーの小さな反応は温度を上げてもそんなに速くならない。活性化エネルギーの大きな反応は温度を上げると急に速くなる。

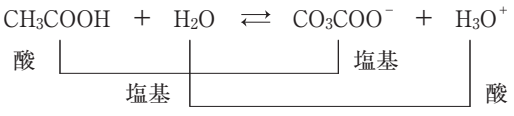
6. 半減期 $t_{1/2}$ は、$[R] = [R]_0e^{-kt}$ で $[R] = 1/2\,[R]_0$ となる時間。$t_{1/2} = \ln 2/k$。[R] が 1/2 から 1/4 になるときも全く同じ関係。

7. 半減期の何倍で放射線が 1/10000 になるかは $10000 = 2^x$ で計算される。$x = 13.3$。半減期の約 13 倍。^{137}Cs の場合 $30 \times 13 = 390$ 年。

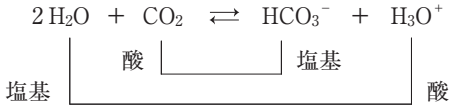
8. N を放射性セシウムの数とする。$dN/dt = -kN$。一方、$k \times$ 半減期 $= \ln 2$ の関係がある。半減期 30 年に対する k は、$k = \ln 2/(30 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60)\,s^{-1} = 0.693/(9.46 \times 10^8)\,s^{-1}$。 $N = 10^6 \times 9.46 \times 10^8/0.693 = 1.4 \times 10^{15}$。これはアボガドロ定数の数億分の 1、質量にしても百万分の 1 g にすぎない。

第 7 章

1. (1)



(2)



$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$

酸：HCO_3^-　塩基：H_2O　塩基：CO_3^{2-}　酸：H_3O^+

(3)

$HOAc + NH_3 \rightleftarrows OAc^- + NH_4^+$

酸：HOAc　塩基：NH_3　塩基：OAc^-　酸：NH_4^+

2. $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$

$$K = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{K_b} = \frac{K_W}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}}$$

$$= 5.747 \times 10^{-10}$$

$0.1\ mol \cdot L^{-1}$ NH_4Cl では $[NH_4^+] \fallingdotseq 0.1$, $[NH_3] \fallingdotseq [H_3O^+]$

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.1} = 5.747 \times 10^{-10},\quad [H_3O^+]^2 = 57.47 \times 10^{-12}$$

$$2\log[H_3O^+] = \log(57.47 \times 10^{-12}) = 1.7594 - 12 = -10.2406$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 5.12$$

3. (1) CH_3COO^- のモル濃度は $0.003 \times 1000/100 = 0.03\ mol \cdot L^{-1}$

（酢酸の解離による酢酸イオン濃度は無視できる）

$$pH = pK_a - \log\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = -\log(2.75 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.1}{0.03}$$

$$= 5 - 0.439 - 1 + 0.477 = 4.04$$

(2) 加えた塩酸は $1 \times 0.1/1000 = 1 \times 10^{-4}$ mol, モル濃度は

$1 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

この結果、緩衝溶液中の $[CH_3COO^-]$ は

$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$ の反応でほぼ

$0.03 - 0.001\ mol \cdot L^{-1}$ となり、$[CH_3COOH]$ は、ほぼ

$0.1 + 0.001\ mol \cdot L^{-1}$ となる。

$$pH = 5 - 0.439 - \log\frac{0.1 + 0.001}{0.03 - 0.001} = 4.02$$

4. 加水分解定数 $K_h = ([HA][OH^-])/[A^-] = K_W/K_a$、加水分解している弱酸の割合を h とすると、

$K_h = (ch \times ch)/(c(1-h)) \fallingdotseq ch^2$, $[OH^-] = ch = \sqrt{(cK_W/K_a)}$,

$[H^+] = K_w/[OH^-] = \sqrt{(K_aK_w/c)}$

5. pH = 1.7 = 2 − 0.3、$[H^+] = 2 \times 10^{-2}$ (mol·L^{-1})、滴下した NaOH 水溶液を x mL とすると、

$((0.100 \times 10.0/1000) - (0.100x/1000)) \times (1000/(10.0 + x))$

$= 2 \times 10^{-2}$　$x = 6.67$ mL。

6. (1) −1 (塩化物イオン) および +1 (次亜塩素酸イオン)

(2) 塩化物イオンの酸化数は変化しない。次亜塩素酸イオンは塩素 (単体) になった時点で酸化数 0、ヨウ素を酸化した後は −1 となる。すなわち +1 → 0 → −1。

硫黄に関しては平均では +2 → 5/2、構造の分かっている場合には酸化数 −2 のものが −1 になる。酸化数 +6 の硫黄の酸化数は変化しない。

7. (1) SO_2, S, +4 → 0　(2) $KMnO_4$, Mn, +7 → +2

8. この酸化還元反応は

$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ である。平衡定数が問題となる。

$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$　　$E = +0.771$ V　(25 ℃)　　(1)

$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$　　$E = +0.154$ V　(25 ℃)　　(2)

式 (1) から式 (2) を引くと

$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

標準電池の起電力は $+0.771 - 0.154 = +0.617$ V

$$0.617 = \frac{0.059}{2}\log K \qquad K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}$$

$\log K = 20.9$, $K = 10^{20.9}$

平衡は十分右に偏っており、還元剤として適切である。

9. 0.763 − (−0.799) = 1.562 (V)

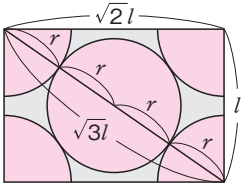
第 8 章

1. 図 8・3B の (c) で、立方体のカドから対角線方向に見たとき、123, 123 の重なりが立方最密格子と同じことが分かる。

2. 図から $l^2 + l^2 = (4r)^2$、$r = (\sqrt{2}/4) \cdot l$　単位格子あたりの原子数は 4 である。

充填率 $[4/3(\pi r^3) \times 4]/l^3 = 0.74$　　74 %。

3. $l^2 + (\sqrt{2}\cdot l)^2 = (4r)^2$　単位格子あたりの原子数は 2 である。充填率は 68 %。（右図参照）



4. 水のモル蒸発熱は $40.66\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

1 atm ＝ 760 mmHg で計算してみる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{PL_v}{RT^2} = \frac{(760\ \mathrm{mmHg})(40.66 \times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})}{(8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})(373.15\ \mathrm{K})^2}$$

$$= 26.69\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}}$$

すなわち、沸点の近傍では 1 K 変化するごとに 26.69 mmHg だけ変化する。99 ℃ で沸騰するには 760 − 26.7 ＝ 733.3 mmHg の下で、101 ℃ で沸騰するには 760 + 26.7 ＝ 786.7 mmHg の下でと計算される。

同様に、1 atm ＝ 101325 Pa で計算すれば、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{PL_v}{RT^2} = \frac{(1.01325 \times 10^5\ \mathrm{Pa})(40.66 \times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})}{(8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})(373.15\ \mathrm{K})^2}$$

$$= 3558.8\ \mathrm{Pa\cdot K^{-1}}$$

99 ℃ で沸騰するときの大気圧は

$$101325 - 3559 = 97766 \fallingdotseq 9.7766 \times 10^4\ \mathrm{Pa}$$

101 ℃ で沸騰するときの大気圧は

$$101325 + 3559 = 104894 \fallingdotseq 1.04894 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$$

5. $K_b = \dfrac{RT_0^{\,2}}{1000\,l_v}$ を用いる。

二硫化炭素　分子量 76.15　$l_v = \dfrac{26.78 \times 10^3}{76.15} = 351.67\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$

$$K_b = \frac{(8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})(319.5\ \mathrm{K})^2}{(1000 \times 351.67\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}})} \fallingdotseq 2.41\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

エタノール　分子量 46.068　$l_v = \dfrac{38.58 \times 10^3}{46.068} = 837.46\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$

$$K_b = \frac{(8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})(351.5\ \mathrm{K})^2}{(1000 \times 837.46\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}})} \fallingdotseq 1.23\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

ベンゼン　分子量 78.108　$l_v = \dfrac{30.76 \times 10^3}{78.108} = 393.81\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$

$$K_b = \frac{(8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})(353.3\ \mathrm{K})^2}{(1000 \times 393.81\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}})} \fallingdotseq 2.64\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

6. $K_f = \dfrac{8.314\,(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\,(273.15 + 5.53\,\mathrm{K})^2}{1000 \times (9840/78\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}})}$

$= 5.12\,\mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$

$\Delta T_f = K_f m = 5.12 \times 5/168 \times 1000/95 = 1.60$

凝固点 $5.53 - 1.60 = 3.93$

7. (1) $R = PV/T = (1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa} \times 22.4\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}})/273\,\mathrm{K}$

$= 8.31 \times 10^3\,[(\mathrm{Pa\cdot L})/(\mathrm{mol\cdot K})]$

(2) $R = PV/T = (1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa} \times 22.4 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})/273\,\mathrm{K}$

$= 8.31\,\mathrm{Pa\cdot m^3/(mol\cdot K)}$

(3) $R = PV/T = 8.31\,\mathrm{Pa\cdot m^3/(mol\cdot K)} = 8.31\,\mathrm{N\,m/(mol\cdot K)}$

$= 8.31\,\mathrm{J/(mol\cdot K)}$

(4) $R = PV/T = (1\,\mathrm{atm} \times 22.4\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}})/273\,\mathrm{K}$

$= 0.0821\,\mathrm{atm\cdot L/(mol\cdot K)}$

8. $P + \dfrac{n^2a}{V^2}(V - nb) = nRT \quad , \quad P = \dfrac{nRT}{V - nb} - \dfrac{n^2a}{V_2}$

上式に数値を入れると

$$P = -\frac{(7.00\,\mathrm{mol})\,(0.08205\,\mathrm{L\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\,(348\,\mathrm{K})}{11.3\,\mathrm{L} - (7.00\,\mathrm{mol})\,(3.71 \times 10^{-2}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}})} - \frac{(7.00\,\mathrm{mol})^2\,(4.17\,\mathrm{atm\cdot L^2\cdot mol^{-2}})}{(11.3\,\mathrm{L})^2}$$

$= 18.10 - 1.60 = 16.50\,\mathrm{atm} \fallingdotseq 16.5\,\mathrm{atm}$

理想気体と考えると

$P = \dfrac{nRT}{V} = \dfrac{7.00 \times 0.08205 \times 348}{11.3} = 17.69\ \mathrm{atm} \fallingdotseq 17.7\,\mathrm{atm}$

9. ブドウ糖 ($C_6H_{12}O_6$) の分子量 = 180　必要なブドウ糖を w g とする。

$n = w/180$

$\Pi V = nRT$

$7.5 \times 2 = (w/180) \times 0.082 \times (273 + 37)$、$w = 106\,\mathrm{g}$

第 9 章

1. 本文参照。

2. アルキル基が入る空間を作るのに多くの水素結合を切る必要があり、その後アルキル基は水分子と水素結合を作ることができないので、エネルギーの損失が大きい。

3. 求核種　　Br^-, CH_3CH_2MgBr, NH_3, $CH_3CH_2NH_2$

求電子種　　Br^+, SO_3（ベンゼンのスルホン化のとき働いている活性種であると考えられている O への配位結合によって S は強く ＋ に帯電している）, CH_3CO^+

ラジカル種　Br・, O_2（O_2 は ・O−O・ の性格を持ち弱いラジカルである。この性質が酸素存在下での酸化劣化の原因になる。）

4. 求核種：結合の電子が偏り、＋ に帯電した部位、C＝O の C、C−Cl の C など

求電子種：− に帯電しているか電子密度の高い部位、C＝C、ベンゼン環など

ラジカル種：弱い結合に作用。C＝C に付加、自分より結合力の弱い結合を切って原子を引き抜く。例；Cl・＋ CH_4 → H−Cl ＋・CH_3

5-1. $CH_3CH_2^- > CH_3CH_2O^- > CH_3COO^- > CH_3CH_2OH$

同じ陰イオン種である $CH_3CH_2^-$ と $CH_3CH_2O^-$ であるが、O は C より電気陰性度が高く、電子を引きつけ電子対を与えにくい。CH_3COO^- は、隣接の C＝O の方に電子が流れて電子密度が減り求核性が減る。− に帯電した CH_3COO^- は、あからさまには帯電していない CH_3CH_2OH より求核性が強い。

このように書くと、塩基性と求核性が並行しているように取られるかもしれないが、求核性には塩基性の強さだけでなく軟らかさも関係しているので、さらに勉強を進める読者はそれを念頭に置いていただきたい。

5-2. Cl・ ＞ Br・ ＞ I・

ラジカルは X−X（X ハロゲン）の結合を切って作られる。結合のエネルギーが大きいほど開裂で作られるラジカルのエネルギーは大きく、反応性は高い。I・ はほとんどラジカルとして働かない。

6. 端の NH_2 の N。ベンゼン環に付いた N の非共有電子対（p 軌道に入っている）はベンゼン環の方に流れ出している。それに対して末端の N の非共有電子対は局在している。

Ph−NH−NH_2 ＋ RCOR′ → Ph−NH−NH−C(OH)RR′ →

PhNH−N＝CRR′ ＋ H_2O

7. 電気陰性度が小さく、電子対を与えやすい N。最終生成物はオキシム。

$$R-CO-R' \rightarrow R-\underset{\underset{NHOH}{|}}{C(OH)}\,R' \rightarrow R-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-R'$$

8. ベンゼンジアゾニウム $C_6H_6N_2^+$ は ＋ 電荷を持ち、求電子種である。しかし、Br^+ のように強力な求電子種ではない。したがって、相手の物質は電子豊富なベンゼン環でなければならない。アルカリで $-O^-$ になったフェノールは、−OH のときより電子供与性が増し、$-O^-$ からベンゼン環の *o*-, *p*- 位により多くの電子が流れ込んで上の条件を満たす。

9. 2 個のラジカル種が出会ったとき、ラジカル同士が共有結合を作る場合（二量化）と、原子が移動して一方がアルケンに、一方がアルカンになる場合（不均化）がある。エチレンの重合末端を例にすると下図のようになる。これによって連鎖反応が止まる。