

1. 分子の構造

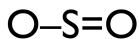
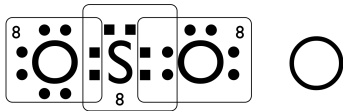
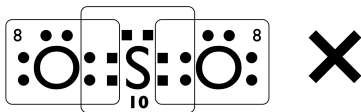
(a)SO₂, (b)SO₃, (c)SO₃²⁻, (d)SO₄²⁻の電子式を書き、VSEPRモデルの考え方にもとづいて、その形状を説明せよ。

SO₂の電子式の書き方:

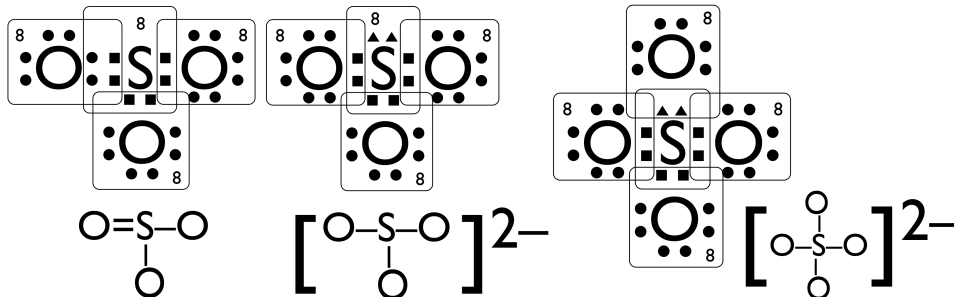
- まず、SとOの最外殻電子の個数を調べる。SもOも6族元素なので最外殻電子数は6。そこで、SとOの周囲に●を6つずつ書く。



- の位置をうまくアレンジして、1つの原子の周囲の電子数がすべて8個(オクテット則)になるようにする。



- 陰イオンの場合は、●を追加する。電子を追加する場所はどこでも構わない。



分子・イオンの立体構造を考える時には、非共有電子対も考慮する。ただし、分子の形状を問われた場合は、原子の配置だけを説明する。(例えば、水分子は、非共有電子対も考慮すれば四面体型の構造だが、水分子の形状は「への字」型である。)

SO₂: 非共有電子対と2本の結合で、平面三角形になる。分子の形状はへの字型。

SO₃: 3本の結合は等価とみなせる。分子の形状は平面三角形になる。

SO₃²⁻: 3本の結合と非共有電子対で、四面体型になる。分子の形状は三角錐型。

SO₄²⁻: 等価な4本の結合を持つので、分子の形状は正四面体型になる。

2. 水素結合

水1gを1度温めるのに必要な熱量は1calである。一方、1gの氷を融かして水に変えるのに必要な熱量(融解潜熱)は80cal、1gの水を蒸発させるのに必要な熱量(蒸発潜熱)は600cal近くにもなる。氷を完全にばらばらにして気体にするのに必要なエネルギー680cal/gは、氷の中の水分子の間の結合=水素結合の強さを示している。また、蒸発潜熱に比べて融解潜熱が小さいことは、氷が融けて水になる時に、少ししか水素結合が切れないことを意味する。

さて、お茶を淹れようと思って、100°Cのお湯を100g沸かしたのだが、日本茶はもう少しぬるめのお湯のほうがおいしいので、少し冷ましたいと思い、湯面をふうふうと吹いてみた。

- (1) 湯面に息をふきかけると、湯は冷めるが、どうして冷めるのか、理由をいくつか考えよ。
- (2) もし、湯の温度が100°Cで息の温度も100°Cだったとして、それでも息を吹きかけて湯の温度を下げることができるだろうか。
- (3) 湯が蒸発する際に蒸発熱が奪われることだけで湯温が下がるとすれば、100°Cのお湯を70°Cの適温まで下げるためには、100gの水のうち、何gを蒸発させればいいのか。

- (1) 理由は2つ考えられる。(a)息の温度は、体内温度を反映して35°Cだろうから、湯の温度よりもかなり低い。湯の表面で熱交換が起こり、温度が下がる。(b)息はおそらく体内の湿った環境で、飽和蒸気圧まで湿っていると思われるが、100°Cでの飽和蒸気圧に比べると非常に低いため、100°Cの液面に(相対的に)乾燥した息を吹きかけると、蒸発が促され、気化熱(蒸発熱)を奪われるために温度が下がる。どちらの寄与が大きいかは、例えば次のような方法で判断できる。湯の液面に密着するように、調理用ラップで覆った上で、息をふきかけてみるのである。すると、(b)の気化だけが妨げられる。おそらく、液面を覆うだけで、湯の温度低下は非常に遅くなる(保温性が良い)ので、湯の温度を下げるのは気化熱であることがわかる。
- (2) 上と同じ理由で、もし吹きかける空気中の水蒸気圧が1気圧(100°Cでの飽和蒸気圧)よりも低ければ、気化がおこるので、湯の温度は下がる。空気が極度に乾燥している場合は、湯の温度よりも、湯面にあてる風のほうが高温であっても、温度を下げることができる。実際、砂漠で、直射日光の当たらない風通しのよい場所で、素焼きの瓶に入った水に風を送り続けると、空気に全く水分が含まれていないために、水は気化し続けて温度が下がりがつづけ、ついには水が凍ると言われている。
- (3) 水100gを30°C下げるには、3000calの熱を奪う必要がある。気化熱は600calなので、5g蒸発させれば十分である。なお、計算の便宜のため、蒸発するにつれて水の総量が減ることは無視した。

3. 電子軌道と周期的性質

次の性質を持つ元素Xを予想せよ。(答は複数あるかもしれない)

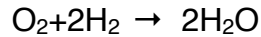
- (1) Xは一価陽イオン X^+ になりやすい。原子量が大きく、陽イオンの大きさはKrに近い。
- (2) Xはd軌道の電子が5つで、亜閉殻構造となっている。
- (3) Xの単体は、常温常圧で液体である。
- (4) Xの単体は、閉殻構造で反応性に乏しく、気体の比重は空気よりも小さい。

- (1) 電子を取り去ると、軌道半径がKrに近くなるということで、アルカリ金属のRbが正解。教科書の図5.3で見ると、実はCsイオンの大きさも近いので、正解とする。
- (2) d軌道に5つの電子が入っている元素は、教科書の表5.4を見ると、Cr、Mn、Mo、Reなどがある。軌道に電子が入る順序から推測すると、Tcもd軌道の電子が5個になると考えられる。
- (3) 常温で液体なのは臭素 Br_2 とHg。ほかに、CsやRbも室温よりすこし高温で融解する。Frは常温で液体になると考えられるが、非常に不安定な放射性元素であるため、融点を測定できるほどの量が手に入らない。
- (4) 問題が不適切。 O_2 も共有結合を作っていて、それぞれの原子は閉殻構造じゃないか。出題者の意図は、希ガス元素を答えてもらうつもりだった。大気成分は、分子量28の窒素が80%、分子量32の酸素が20%なので、平均分子量は28.8。これよりも分子量の小さい希ガス元素はHeとNeのみ。なお、Heを吸いこむと、声が高くなるが、これはHeの分子量が大気の1/7しかないため。音速がおおよそ分子量の平方根に比例する一方、喉の共鳴周波数が音速に比例するため、軽い気体を吸うと、声が高くなる。同じ理屈で、もしXe(原子量131、大気分子量の4倍)のような分子量の非常に大きいガスを吸うと、声は1オクターブ低くなる。(麻醉ガスなので、やってみないように!)¹

¹ <http://www.youtube.com/watch?v=d-XbjFn3aqE> に実演映像あり。

4. 気体の性質

酸素と水素を1:2で混合した気体は、点火すると大きな音をたてて爆発するので水素爆鳴気と呼ばれる。



常温(300K)で250cm³のペットボトルに1気圧の水素爆鳴気を入れて密閉し、あらかじめ仕込んでおいた電極で電気火花を発生させると、ボトル内で爆発が起こるが、ペットボトルは破裂しない。この時、気体の温度は瞬間的に約3000Kに達する。

- (1) 爆発で生じた高温の水蒸気の圧力はどれぐらいか。ペットボトルは膨張しないものとする。
 - (2) しばらくするとペットボトル内は常温に戻る。このときに、どんな変化が起こるだろうか。
- (1) 上の反応が起こると、気体分子数が2/3になると同時に、反応熱が発生する。熱がまず発生してから、気体分子が減ることはありえないので、内圧は $1 \times (3000/300) \times (2/3) = 6.7$ 気圧になる。なお、炭酸飲料用のペットボトルは常温で6気圧程度には耐えられるようにできている。発生する水は0.12gにすぎない。水蒸気の比熱は2J/g/K、プラスチックの比熱もほぼ同じぐらいである。0.12g、3000Kの水蒸気の熱がすべてペットボトル(質量24gとしよう)を温めたとしても、15°Cほど温度が上がるにすぎないので、破裂しないと思われる。
 - (2) 反応が終わると、ペットボトル内は高温の水蒸気で満たされ、それはすぐにペットボトルに熱を伝えて温度が100°C以下に下がる。100°Cより低温の水蒸気の蒸気圧は1気圧未満であるため、ペットボトルは収縮する。しかし、収縮すると水蒸気は凝結して液体になり、蒸気圧自体は1気圧未満のままになるため、ペットボトルは大気圧に押しされてどこまでもペチャンコになり、ついには水蒸気がすべて液体の水に変わる。