無機化学　宿題 その１　　　　石田

略解

[1]　(i)　$^{14}N + {}^{4}He \rightarrow {}^{17}O + ({}^{1}H)$　　(ii)　$^{9}Be + {}^{4}He \rightarrow {}^{12}C + (n)$

(iii)　$^{27}Al\ (n, (p))\ {}^{27}Mg$　　(iv)　$^{9}Be(p, \alpha)\ ({}^{6}Li)$　　(v)　$^{14}N\ (p, (\alpha))\ {}^{11}C$

[2]　$N/N_0 = \exp(-\lambda t)$; $1/2 = \exp(-\lambda \tau)$ の連立から、$\tau = 1.70$ d.

[3]　この種の素粒子物理学上のエネルギーは eV 単位で。

(3) a ［解答例］

$$^{212}_{84}Po \longrightarrow {}^{208}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$$

$^{212}_{84}Po$ の結合エネルギーが与えられているので Pb と He の結合エネルギーを求める。

原子の質量 m_0 を求める式は、

$$m_0 = \underbrace{Z}_{\text{原子番号}} \underbrace{m_p}_{\text{陽子の質量}} + (\underbrace{A}_{\text{質量数}} - Z) \underbrace{m_n}_{\text{中性子の質量}} + Z \underbrace{m_e}_{\text{電子の質量}} \qquad (1)$$

実際測定した原子の質量 m は、m_0 よりも若干小さいので

$$\underbrace{\Delta m}_{\text{質量欠損}} = |m - m_0| \qquad (2)$$

エネルギーとの間に次の関係式が成り立つ。

$$\Delta E = \Delta m c^2 \quad (\text{ただし } c\text{：光速度}) \qquad (3)$$

(1)～(3)式を用いて結合エネルギー ΔE を求める。

(i) Pb について

$$m_0 = 82 \times 1.007276 + (208-82) \times 1.008665 + 82 \times 0.000549$$
$$= 209.73344 \text{ amu}$$

$\boxed{1\text{amu} = 1.660540 \times 10^{-27} \text{kg}}$

$$\Delta E = |207.976641 - 209.7344|_{\text{amu}} \times 1.660540 \times 10^{-27} \text{kg} \times (2.998 \times 10^{8})^2 \text{m}^2/\text{s}^2 = 26.220 \times 10^{-11} \text{J} = \underline{1636.7 \text{ MeV}}$$

(ii) He について

$$m_0 = 2 \times 1.007276 + (4-2) \times 1.008665 + 2 \times 0.000549$$
$$= 4.03298 \text{ amu}$$

$$\Delta E = |4.0026036 - 4.03298|_{\text{amu}} \times 1.660540 \times 10^{-27} \text{kg} \times (2.998 \times 10^{8})^2 \text{m}^2/\text{s}^2 = 4.5336 \times 10^{-12} \text{J} = \underline{28.3 \text{ MeV}}$$

よって、Pb と He の結合エネルギーの和は、1636.7 MeV + 28.3 MeV = 1665.0 MeV

$$|1655.8 - 1665.0| \text{ MeV} = \underline{9.2 \text{ MeV}}$$

つまり、^{212}Po は 9.2 MeV のエネルギーをもったα粒子を放出して ^{208}Pb となる。

[4]　^{14}C は成層圏でつくられ、自然界に大気循環して崩壊する。生物が活きている間は炭素固定や食物連鎖のため一定の自然含有量となる。死ぬと崩壊だけ進む。

$\lambda = 1.210 \times 10^{-4}\ \text{yr}^{-1}$ と求めてから、題意により、$t = 1364$ yr となる。

（λ を求めずに、[2] のように消去して求めても構わない）

[5]　すべて水素類似型原子になる。

軌道エネルギーは、n^2 に反比例、Z^2 に比例。

軌道半径は、n^2 に比例、Z に反比例。

(1) R　　(2) $-4R$　　(3) $4R$　　(4) $R/4$　　(5) $4a_0$　　(6) $a_0/2$

[6] 動径分布関数 $f = r^2 \phi^2$ である（煩雑のため、4π は落とした）。
次に、$df/dr = 0$ を解く。計算は慎重に。増減表を作成して、極大か極小かを言い当てる。
1s 軌道について、極小 $r = 0$, 極大 $r = a_0/Z$.
2s 軌道について、極小 $r = 0$, 極大 $r = (3-\sqrt{5})\, a_0/Z$, 極小 $r = 2\, a_0/Z$, 極大（最大） $r = (3+\sqrt{5})\, a_0/Z$.
理工系のための化学基礎第五版、p.64、図 3.20 下半分を参照されたい。

[7] 成書を御覧下さい。
全部書け、とのことですから、2s, 3s, 3p などをお忘れなく。
位相について色分けしてください（山＝白、谷＝黒とか）。

[8]

(6) [解答例]

ボーアモデルでは、

$$\Delta E = h\nu = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) Z^2$$
$$= \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) Z^2$$

また $\Delta E = h\tilde{\nu}c$ より

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{me^4}{8c\varepsilon_0^2 h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) Z^2 = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) Z^2$$

しゃへい効果により $Z^2 = (Z-S)^2$ （Sは しゃへい定数）

よって $\sqrt{\nu} = \sqrt{R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}\,(Z-S)$

K系列のとき $n_1 = 1,\ n_2 = 2$, $Z-1 = Q_K$ を代入すると、

$$\sqrt{\nu} = Q_K\left(\frac{3}{4}R\right)^{1/2} \qquad (R = \nu_0)$$

L系列のとき $n_1 = 2,\ n_2 = 3$, $Z-7.4 = Q_L$ を代入すると、

$$\sqrt{\nu} = Q_L\left(\frac{5}{36}R\right)^{1/2} \qquad (R = \nu_0)$$

となるため Mosely の式と一致する。

[9] 電子配置（$1s^2\ 2s^2$…）を書いて下さい。
$_6C$, 2 個; $_{20}Ca$, 0 個; $_{25}Mn$, 5 個; $_{26}Fe^{3+}$, 5 個; $_{29}Cu^+$, ０個($3d^{10}$); $_{34}Se^{2-}$, 0 個; $_{64}Gd^{3+}$, 7 個

[10] 有効価電子数のカウントの仕方。
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ：Co から７個、配位子から１２個、計１９個、
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ：Co から６個、配位子から１２個、計１８個。１８個は閉殻となり安定化する。
（この閉殻構造は、$ns^2\ np^6\ (n\text{-}1)d^{10}$ を指す。価電子というと主量子数がまたがっているため誤解のおそれがある。有効原子番号 (EAN) という語が好まれる。）
有効原子番号は、$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ は３７（Rb）、$[Co(NH_3)_6]^{3+}$は３６（Kr で希ガス型）で、前者は１電子酸化されやすく、後者は安定。

なお、１８電子則（有効原子番号則）は、典型元素のオクテット則ほど安定性の判断に対して厳密ではないことにも注意されたし。