

真船 文隆・渡辺 正 著

化学はじめの一步シリーズ『物理化学』

章末問題の例解と解説

【1章】

1. 塩素原子 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ は、17 個の陽子と 18 個の中性子からなる。おおまかに見積もるために、量子欠損や電子の質量を無視する。 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ の原子量は

$$m_{35} = (1.673 \times 10^{-27} \times 17 + 1.675 \times 10^{-27} \times 18) \times 6.023 \times 10^{23} = 35.29$$

である。また、 ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ の原子量は

$$m_{37} = (1.673 \times 10^{-27} \times 17 + 1.675 \times 10^{-27} \times 20) \times 6.023 \times 10^{23} = 37.31$$

であるので、存在比にしたがって、

$$\bar{m} = 35.29 \times 0.758 + 37.31 \times 0.242 = 35.8$$

となる。

2. ボーアモデルによると、 $n=1$ のときの全エネルギーは、 $E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ である。また

このときの、ポテンシャルエネルギーは、 $n=1$ のときの軌道半径 $r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$ を用いて、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{4\epsilon_0^2 h^2}$$

なので、運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} - \left(-\frac{me^4}{4\epsilon_0^2 h^2}\right) = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

になる。電子の速度は、

$$v = \sqrt{\frac{e^4}{4\epsilon_0^2 h^2}} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} = \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2}{2 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 6.63 \times 10^{-34}} = 0.02187 \times 10^8 \text{ [m]}$$

つまり、光速の 2% 程度で運動していることになる。

3. 式(1.4)に代入する。 $n=2$ より、

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = 0.75R = 0.75 \times 1.10 \times 10^7 \approx 8.25 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \quad (1.8)$$

よって、波長 λ は、

$$\lambda = \frac{1}{8.25 \times 10^6} = 1.21 \times 10^{-7} \text{ [m]} = 121 \text{ [nm]} \quad (1.9)$$

となる。

4. 光速の1%の速度で飛ぶ電子のド・ブローイ波長は、

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})}{(9.11 \times 10^{-31}) \times (3.00 \times 10^6)} = 2.43 \times 10^{-10} \text{ [m]} = 0.243 \text{ [nm]} \quad (1.32)$$

となる。これは前章で説明したボーア半径の4~5倍の値に相当する。

【2章】

1. イオン化エネルギーは最も安定な状態から、電子を無限に遠くまで引き離すのに必要なエネルギーである。つまり、 $n=1$ から $n=\infty$ にするのに必要なエネルギーなので

$$\text{イオン化エネルギー} = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13.6 \frac{1}{1^2}) = 13.6 \text{ [eV]}$$

となる。

2. 水素原子の波動関数の節の数は、主量子数 n を用いて、 $n-1$ で与えられる。一方、水素原子のエネルギーは、主量子数のみに依存し n の増加とともに上昇する。一般的に、節の数が増加すると、エネルギーも上昇する。

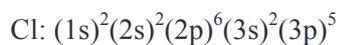
3. 式(2.45)より、

$$\frac{13.6 \times 1.602 \times 10^{19}}{3.00 \times 10^8 \times 6.63 \times 10^{-34}} = 1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

となる。

【3章】

1. 17番元素の塩素の基底状態の電子配置は、



である。

【5章】

1. 双極子モーメントと結合距離より

$$q = \frac{1.82 \times 3.336 \times 10^{-30} \text{ (Cm)}}{0.092 \times 10^{-9} \text{ (m)}} = 6.6 \times 10^{-20} \text{ (C)}$$

となる。これを用いて、

$$q = \frac{6.6 \times 10^{-20} \text{ (C)}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ (C)}} = 0.41$$

なので、0.41個分の電子が移動していることになる。

2. マクスウェル・ボルツマン分布の式 (5.9)

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}\right)$$

を v で微分して、0になればよい。最大確率速度は $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ になる。

3. 実在気体の状態方程式 (5.21) から計算する。

$$\begin{aligned} P &= \frac{1 \text{ (mol)} \times 8.3145 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times 273.15 \text{ (K)}}{0.022414 \text{ (m}^3\text{)} - 1 \text{ (mol)} \times 0.0429 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{mol}^{-1})} - 3.658 \times 0.1 \times (\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}) \times \left(\frac{1 \text{ (mol)}}{0.022414 \text{ (m}^3\text{)}}\right)^2 \\ &= \frac{2271.1 \text{ (J)}}{(0.022414 - 0.000043) \text{ (m}^3\text{)}} - 729 \text{ (Pa)} = \frac{2271.1 \text{ (J)}}{0.022371 \text{ (m}^3\text{)}} - 729.0 \text{ (Pa)} = 101520 \text{ (Pa)} - 729 \text{ (Pa)} = 100791 \text{ (Pa)} \end{aligned} \quad (5.27)$$

となる。理想気体であれば、101325 Paとなる。実在気体のほうが、圧力が下がる。

【6章】

1. 容器のなかの気体が、外に対してする仕事 W は、

$$W = p\Delta V$$

である。これを計算すると、

$$W = p\Delta V = 1.00 \times 10^5 \text{ (Pa)} \times 100 \text{ (cm}^3\text{)} = 1.00 \times 10^5 \text{ (Pa)} \times 10^{-4} \text{ (m}^3\text{)} = 10 \text{ (J)}$$

である。

2. 蒸発熱は 1 mol あたりの値なので、エンタルピー変化は

$$\Delta H = 0.20 \times 25.5 \text{ (kJ)} = 5.1 \text{ (kJ)}$$

となる。また内部エネルギーの変化は、蒸発による体積変化を考える。

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 5100 - \Delta nRT = 5100 \text{ (J)} - 0.20 \text{ (mol)} \times 300 \text{ (K)} \times 8.314 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \approx 4.6 \text{ (kJ)}$$

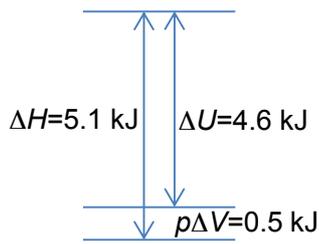
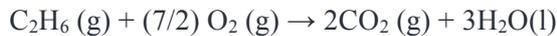


図 蒸発に伴うエンタルピー変化と仕事の関係

つまり、0.2 mol の液体の蒸発には の熱が必要だが、そのうち は内部エネルギーの増加に、 は体積の増加で外部に対する仕事に使われる。

3. エタンの燃焼反応



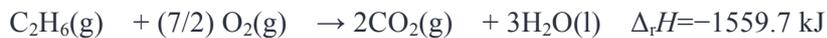
で、左辺の標準生成エンタルピーの合計は、

$$\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}) + (7/2) \Delta_f H^\circ (\text{O}_2\text{(g)}) = -84.7 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

となる。また、右辺の合計は、

$$2 \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2\text{(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O(l)}) = (-393.5) \times 2 + (-285.8) \times 3 \\ = -1644.4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

である。よって、両辺の差 $-1559.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ から、



である。反応エンタルピーは $\Delta_r H = -1559.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

4. 熱を加えたときに温度が上昇しやすいのはどちらかを考える。体積増加を伴う場合は、加えた熱が仕事として消費されるので、温度上昇は少ない。同じ熱を加えた場合、温度上昇が高いのは定積の場合なので $C_{v,m}$ のほうが大きい。

【7章】

1. エントロピーの定義より、次のようになる。

$$\Delta S = Q / T = 100 \text{ J} / 300 \text{ K} = 0.33 \text{ J K}^{-1}$$

2. 反応によるエントロピーの変化を計算する。

左辺の標準エントロピーの合計

$$= S_m^\circ (\text{C(s, 黒鉛)}) + S_m^\circ (\text{O}_2\text{(g)}) = 5.74 + 205.14 = 210.9 \text{ JK}^{-1}$$

$$\text{右辺のエントロピーの合計} = S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 213.74 \text{ JK}^{-1}$$

より、標準反応エントロピーは

$$\Delta_r S^\circ = 213.74 - 210.9 = 2.8 \text{ JK}^{-1}$$

となる。

3. 反応に関係する物質の標準生成ギブスエネルギーの値から計算する。

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})) - 3\Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 124.3 - 3 \times 209.2 = -503.3 \text{ kJ}$$

三つのアセチレン分子からベンゼンを生成する反応では、ギブスエネルギーが減少する。

【8章】

1. 生成する水素の濃度は、HIの初濃度から x を引いたものの半分なので

$$[\text{H}_2] = \frac{1}{2}([\text{HI}]_0 - x)$$

となる。

$$x = \frac{1}{kt + \frac{1}{[\text{HI}]_0}} = \frac{[\text{HI}]_0}{kt[\text{HI}]_0 + 1}$$

なので、これを代入すると

$$[\text{H}_2] = \frac{1}{2}([\text{HI}]_0 - \frac{[\text{HI}]_0}{kt[\text{HI}]_0 + 1}) = \frac{1}{2}[\text{HI}]_0 \left(1 - \frac{1}{kt[\text{HI}]_0 + 1}\right) = \frac{1}{2}[\text{HI}]_0 \left(\frac{kt[\text{HI}]_0}{kt[\text{HI}]_0 + 1}\right) = \frac{1}{2} \frac{kt[\text{HI}]_0^2}{kt[\text{HI}]_0 + 1}$$

となる。

2. 上記の条件より、

$$\begin{aligned} k[\text{NO}][\text{O}_3] &= 1.8 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ 個}^{-1} \text{ s}^{-1}] \times 1.0 \times 10^{10} [\text{個 cm}^{-3}] \times 1.0 \times 10^{10} [\text{個 cm}^{-3}] \\ &= 1.8 \times 10^6 [\text{個 cm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \end{aligned}$$

となる。はじめの1秒間で、おおよそ 1.8×10^6 個が反応するので、0.018%が減少する。

同様にして、

$$\begin{aligned} k[\text{NO}][\text{O}_3] &= 1.8 \times 10^{-14} [\text{cm}^3 \text{ 個}^{-1} \text{ s}^{-1}] \times 1.0 \times 10^{11} [\text{個 cm}^{-3}] \times 1.0 \times 10^{11} [\text{個 cm}^{-3}] \\ &= 1.8 \times 10^8 [\text{個 cm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \end{aligned}$$

なので、はじめの1秒間で、おおよそ 1.8×10^8 個が反応する。つまり、0.18%が減少する。このように、分子の濃度変化も、より大きくなる。

3. 二次方程式の解の公式から、オゾンの濃度は次のようになる。

$$[\text{O}_3] = \frac{-k_1 k_4 [\text{O}_2] \pm \sqrt{k_1^2 k_4^2 [\text{O}_2]^2 + 4k_1 k_3 k_2 k_4 [\text{O}_2]^2 [\text{M}]}}{2k_3 k_4}$$

オゾンの濃度の値は正であり、また第三体の分子の数は圧倒的に多いので、次のようになる。

$$\begin{aligned} [\text{O}_3] &= \frac{\sqrt{k_1^2 k_4^2 [\text{O}_2]^2 + 4k_1 k_3 k_2 k_4 [\text{O}_2]^2 [\text{M}]} - k_1 k_4 [\text{O}_2]}{2k_3 k_4} \\ &\sim \frac{\sqrt{4k_1 k_3 k_2 k_4 [\text{O}_2]^2 [\text{M}]}}{2k_3 k_4} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_3 k_4}} [\text{O}_2] \propto \sqrt{k_1} [\text{O}_2] \end{aligned}$$

【9章】

1. 気相中の CO_2 の分圧は 10 bar, CO の分圧は 40 bar となる。一方, C(s) は固体なので無視してよい。したがって, 圧平衡定数は, 次のようになる。

$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = 40^2 / 10 = 160$$

2. この溶解平衡の標準反応ギブスエネルギーは 91.5 kJ mol^{-1} である。ヨウ化銀の溶解平衡と同様にして, 溶解度積を求めることができる。

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = e^{\frac{-\Delta_r G}{RT}} = e^{\frac{-91.5 \times 10^3}{8.31 \times 298}} = 9.0 \times 10^{-17}$$

これより, 溶解度は, $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ の順になる。

3. 平衡定数は次のようになる。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = e^{-\Delta_r G / RT}$$

この関係から, この反応の標準反応ギブスエネルギーを求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= -RT \log_e K \\ &= -8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \log_e (1.78 \times 10^{-5}) \\ &= 27.1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

したがって, CH_3COOH の標準生成ギブスエネルギーは, 次のようになる。

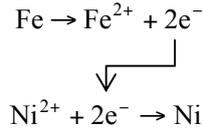
$$\begin{aligned} (-365.4 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) - \Delta G_r &= 27.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_f &= -27.1 \text{ kJ mol}^{-1} + (-365.4 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -392.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

【10章】

1. 銅の単体の標準生成ギブスエネルギーは 0 kJ mol^{-1} なので、次のようになる。

$$E = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{560.8 \times 10^3 \text{ J}}{2 \text{ mol} \times (96500 \text{ C mol}^{-1})} = +2.91 \text{ V}$$

2. 標準電極電位を考えて、電子は電位の低いほうから高いほうへ移動するので、Feが電子を放出し、 Ni^{2+} が電子を受け取る反応が起こる。



標準状態での起電力 E° は、標準電極電位から求める。

$$E^\circ = -0.26 - (-0.45) = 0.19 \text{ V}$$

上記反応をまとめると、 $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$ であるので、起電力は

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

で与えられる。ここで、鉄やニッケルの単体は活量を 1 とした。実際の起電力は、次の通りである。

$$E = 0.19 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} \ln 20 = 0.15 \text{ V}$$

3. ここでは、Znが電子を放出し Cu^{2+} が電子を受け取る。



この反応の標準状態の起電力 E° は 1.10 V である。

$$E^\circ = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$$

式 (10.34) に代入する。

$$\begin{aligned} \ln K_c &= \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) = E^\circ \frac{nF}{RT} \\ &= 1.10 \text{ V} \times \frac{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 85.6 \end{aligned}$$

これより平衡に達したときの濃度平衡定数は、次のようになる。

$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}} = 1.5 \times 10^{37}$$

【11章】

1. 波長からその光子のエネルギーを求める.

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times \frac{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{445 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.47 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.80 \text{ eV}$$

2. この分子の換算質量は次の通りである.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(79 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23}) \times (19 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23})}{(79 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23}) + (19 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23})} = 2.54 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

振動基底状態から励起状態に励起するのに必要なエネルギーは $\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

に等しい. したがって, 力の定数は, 次のようになる.

$$k = \left(\frac{2\pi\Delta E}{h} \right)^2 \mu = \left(\frac{2 \times 3.14 \times 0.0471 \times 1.602 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34}} \right)^2 \times 2.54 \times 10^{-26} = 129.9 \text{ N m}^{-1}$$

ここで, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ であることを用いた.

3. 慣性モーメントは次の通りである.

$$I = \frac{\hbar^2}{\Delta E}$$

実際の値を代入する.

$$I = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{(2 \times 3.14)^2 \times 4.2 \times 10^{-4} \times 1.602 \times 10^{-19}} = \frac{43.9 \times 10^{-68}}{265.4 \times 10^{-23}} = 1.65 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

となる. 一方, $\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ 分子の換算質量 μ は $1.24 \times 10^{-26} \text{ kg}$ であるので, 分子の結合長 r は, 代入して求められる.

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{1.65 \times 10^{-46}}{1.24 \times 10^{-26}}} = 1.15 \times 10^{-10} \text{ m}$$