

物理化学 問題解答

第1章

練習問題 1.1

波数 $1.54 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$

振動数 $4.61 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

エネルギー $3.06 \times 10^{-19} \text{ J}$

練習問題 1.2

運動エネルギー $8.01 \times 10^{-19} \text{ J}$

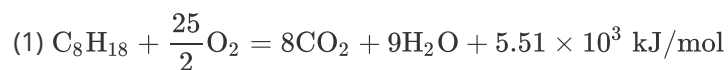
練習問題 1.3

光子数 $2.77 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$

練習問題 1.4

0.918 atm, 698 Torr

発展問題 1.1

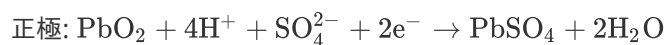
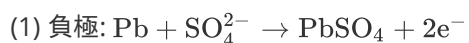


(2) 熱量 $3.38 \times 10^7 \text{ J}$

(3) 必要なエネルギー $3.18 \times 10^5 \text{ J}$.

(4) 0.940 %.

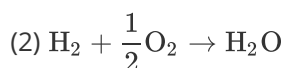
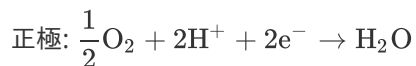
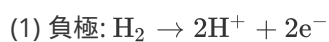
発展問題 1.2



(2) 得られるエネルギー $3.86 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

(3) エネルギー密度 $8.64 \times 10^2 \text{ J g}^{-1}$

発展問題 1.3



(3) 水素 H_2 の燃焼 (酸化) エネルギー

(4) 得られるエネルギー $2.37 \times 10^5 \text{ J}$

(5) エネルギー変換効率 83.0 %

第2章

練習問題 2.1

太陽の表面温度 $5.80 \times 10^3 \text{ K}$

練習問題 2.2

電子の運動エネルギー $2.18 \times 10^{-14} \text{ J}$

ド・ブROI波長 3.33 pm

練習問題 2.3

電子の運動エネルギー $1.39 \times 10^{-19} \text{ s}^{-1}$

練習問題 2.4

(1) $3.33 \times 10^{-11} \text{ m} = 33.3 \text{ pm}$

(2) $2.02 \times 10^{-14} \text{ m} = 20.2 \text{ fm}$

発展問題 2.1

(1) (略)

(2) $\langle E \rangle = k_B T$

(3) $\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}$

(4) (略)

(5) (略)

(6) (略)

発展問題 2.2

(1) (略)

(2) $\tilde{U}(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/k_B \lambda) - 1}$

(3) (略)

発展問題 2.3

(1) $h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}m_e v^2$

(2) $p = p' \cos \theta + m_e v \cos \phi, \quad p' \sin \theta = m_e v \sin \phi.$

ただし, $p = h/\lambda, \quad p' = h/\lambda'.$

(3) (略)

発展問題 2.4

(1) $\frac{m_e v_n^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$

(2) $r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e Z e^2}$

(3) (略)

(4) (略)

(5) (略)

第3章

練習問題 3.1

(略)

発展問題 3.1

$$(1) E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} + V(x)$$

(2) (略)

発展問題 3.2

$$(1) r_{1s}^{\max} = a_0$$

$$r_{2s}^{\max} = (3 + \sqrt{5})a_0 \simeq 5.24a_0$$

$$(2) r_{1s}^{\text{ave}} = 6a_0$$

発展問題 3.3

(1) 角運動量の z 成分 -1 (原子単位)

(2) 磁気量子数 $m = -1$

(3) 角運動量 $\sqrt{2}$ (原子単位), 安定化する, ゼーマン効果.

(4) $l = 1$, p軌道.

(5) エネルギー $-\frac{1}{8}$ (原子単位)

(6) $n = 2$, L殻.

発展問題 3.4

$$(1) \bar{T} = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e a_0^2}$$

$$(2) \lambda = 2\pi a_0$$

第4章

練習問題 4.1

図4.8参照.

練習問題 4.2

(1) 結合解離エネルギーの大きい順 N_2 (3) $>$ O_2 (2) $>$ B_2 (1)

(2) 平衡核間距離の長い順 C_2^+ (1.5) $>$ C_2 (2) $>$ C_2^- (2.5)

(3) 伸縮振動数の大きい順 O_2^+ (2.5) $>$ O_2 (2) $>$ O_2^- (1.5)

(ただし, 括弧内はそれぞれの結合次数)

発展問題 4.1

$$(1) E_1 = \alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta, E_2 = \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta, E_3 = \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta, E_4 = \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta.$$

E_1, E_2 の占有数 各々2, E_3, E_4 の占有数 各々0.

(2) 全エネルギー $E_{\text{tot}} = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta$.

共鳴エネルギー $E_{\text{res}} = 2(\sqrt{5} - 2)\beta$.

(3) $E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_2 = \alpha$, $E_3 = \alpha$, $E_4 = \alpha - 2\beta$.

E_1 の占有数 2, E_2, E_3 の占有数 各々1, E_4 の占有数 0.

(4) 全エネルギー $E_{\text{tot}} = 4\alpha + 4\beta$.

共鳴エネルギー $E_{\text{res}} = 0$.

発展問題 4.2

(1) 永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_2 = \alpha + \beta$, $E_3 = \alpha + \beta$, $E_4 = \alpha - \beta$, $E_5 = \alpha - \beta$, $E_6 = \alpha - 2\beta$.

(2) E_1, E_2, E_3 に2つずつ占有.

(3) 全エネルギー $E_{\text{tot}} = 6\alpha + 8\beta$.

共鳴エネルギー $E_{\text{res}} = 2\beta$.

(4) イオン化エネルギー $= -E_{\text{HOMO}} = -\alpha - \beta$,

電子親和力 $= -E_{\text{LUMO}} = -\alpha + \beta$.

発展問題 4.3

(1) 永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$, $E_2 = \alpha$, $E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$

(2) 永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E' & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E' & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E' \end{vmatrix} = 0$$

$E'_1 = \alpha + 2\beta$, $E'_2 = \alpha - \beta$, $E'_3 = \alpha - \beta$

(3) 直線形の全エネルギー $E_{\text{tot}} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$,

正三角形の全エネルギー $E'_{\text{tot}} = 2\alpha + 4\beta$.

安定構造は正三角形.

(4) 直線形の全エネルギーは $E_{\text{tot}} = 5\alpha + \sqrt{2}\beta$,

正三角形の全エネルギーは $E'_{\text{tot}} = 5\alpha + \beta$.

安定構造は直線形.

第5章

練習問題 5.1

(1) 零点振動エネルギー 3.76×10^{-21} J

(2) 回転定数 4.33×10^{-24} J.

(波数単位では, 2.18×10^{-1} cm⁻¹)

練習問題 5.2

(1)

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = \left(\frac{3}{4\pi}\right) (2\pi) \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{3}{2} \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \theta\right]_0^\pi = 1$$

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{1,1}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi &= \left(\frac{3}{8\pi}\right) (2\pi) \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{3}{16} \int_0^\pi (3 \sin \theta - \sin 3\theta) d\theta \\ &= \frac{3}{16} \left[-3 \cos \theta + \frac{1}{3} \cos 3\theta\right]_0^\pi = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{1,0}(\theta, \phi) Y_{1,1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi &= \frac{3}{4\sqrt{2}\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos \theta \sin^2 \theta e^{i\phi} d\theta d\phi \\ &= \frac{3}{4\sqrt{2}\pi} \left[\frac{1}{3} \sin^3 \theta\right]_0^\pi \left[\frac{1}{i} e^{i\phi}\right]_0^{2\pi} = 0 \end{aligned}$$

発展問題 5.1

(1) $E_{\text{HOMO}} = 6.69 \times 10^{-19}$ J, $E_{\text{LUMO}} = 1.51 \times 10^{-18}$ J

(2) 吸収光のエネルギー $\Delta E = 8.37 \times 10^{-19}$ J, 波長 $\lambda = 2.37 \times 10^{-7}$ m = 237 nm.

(3)

k	L / nm	ΔE	λ / nm
1	0.850	$E_4 - E_3$	340
2	1.100	$E_5 - E_4$	443
3	1.350	$E_6 - E_5$	546

鎖長 k が1増すごとに吸収光波長は約100 nmずつ長くなるという実験結果を再現する.

発展問題 5.2

(1) (略)

(2) HOMO $(n_x, n_y) = (2, 4), (4, 2)$ (縮重), LUMO $(n_x, n_y) = (3, 4), (4, 3)$ (縮重).

(3) エネルギー $\Delta E = 3.01 \times 10^{-19}$ J, 波長 $\lambda = 659$ nm.

発展問題 5.3

$$(1) \text{振動数 } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 6.987 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

(2) $E = h\nu = 4.629 \times 10^{-20}$ J. 対応する波長 $\lambda = 4.291 \mu\text{m}$, 赤外線 (780 nm $\sim$ 1000 μm).

(3) ゼロ点振動状態

(4) カチオン N_2^+ の力の定数は力の定数は N_2 よりも小さくなる.

(5) $B = 4.026 \times 10^{-23}$ J.

(6) 最小の遷移エネルギー $E_1 - E_0 = 2B = 8.053 \times 10^{-23}$ J. 対応する波長 $\lambda = 2.467 \times 10^{-3}$ m, マイクロ波 (1000 $\mu\text{m} \sim$ 1 m)

(7) アニオン N_2^- の結合距離は N_2 よりも長くなる.

第6章

練習問題 6.1

92ページ7行目: $1 \text{ mol} \rightarrow n \text{ mol}$

同8行目: $N_A v_x / (2L) \rightarrow n N_A v_x / (2L)$ 式(6.2) $\rightarrow P = 2m v_x \times \frac{n N_A v_x}{2L} \times \frac{1}{L^2}$

その次の無番号式 $\rightarrow PV = n N_A m v_x^2$

式(6.3) $\rightarrow n N_A m v_x^2 = nRT$.

練習問題 6.2

(1) 体積 $= 2.47 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

一辺の長さ $= 2.91 \times 10^{-1} \text{ m}$

(2) 時間 $= 6.11 \times 10^{-4} \text{ s}$

練習問題 6.3

$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$ となって式(6.6)と同じ形 $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$.

練習問題 6.4

$\sqrt{\overline{v^2}} = 4.84 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$

$\bar{v} = 4.46 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$

練習問題 6.5

$D = 2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

発展問題 6.1

$C = (m/2\pi k_B T)^{3/2}$

発展問題 6.2

(略)

発展問題 6.3

(略)

第7章

練習問題 7.1

$$2.49 \times 10^3 \text{ J}$$

練習問題 7.2

$$\text{エンタルピー変化} = 40.7 \text{ kJ}$$

$$\text{内部エネルギー変化} = 37.6 \text{ kJ}$$

練習問題 7.3

水の場合は 26 s

ガラスの場合は 5.0 s.

練習問題 7.4

$$1.00 \times 10^3 \text{ K}$$

発展問題 7.1

(略)

発展問題 7.2

(略)

第8章

練習問題 8.1

$$22.0 \text{ J K}^{-1}$$

練習問題 8.2

$$154 \text{ J K}^{-1}$$

練習問題 8.3

$$9.13 \text{ J K}^{-1}$$

練習問題 8.4

$\Delta G^\circ = -28.6 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$ なので反応は自発的に進む.

$\Delta S^\circ < 0$ なのでエントロピー的には不利な反応だが, $\Delta H^\circ < 0$ の寄与が支配的となって, 298 Kでは $\Delta G^\circ < 0$ となり反応が進行する.

発展問題 8.1

$dF = -SdT - PdV$ のように dF は dT と dV で表される.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$dG = -SdT + VdP$ より, G は T と P の関数とみなすことができる.

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad P = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

発展問題 8.2

(略)

発展問題 8.3

(略)

第9章

練習問題 9.1

(略)

練習問題 9.2

逆反応が進む.

練習問題 9.3

$$1.85 \times 10^{-1} \text{ K}$$

練習問題 9.4

分子量が既知の物質の溶液を用いて, ΔT と溶質モル分率 $1 - x_s$ の間の比例係数をあらかじめ測っておく. 未知物質の分子量を M とする. w g 計り取れば w/M mol であり, N mol の溶媒に溶かせば

$$1 - x_s = \frac{w/M}{w/M + N} \text{ となる. } \Delta T \text{ の測定から } 1 - x_s \text{ の数値を得たら, 未知数 } M \text{ が求まる.}$$

発展問題 9.1

$$G(T, P, aN_1, aN_2, \dots) = aG(T, P, N_1, N_2, \dots) \text{ より } G = \sum_i \mu_i N_i \text{ が導かれる.}$$

発展問題 9.2

$$x_s - 1 = \frac{\Delta H_{s,m}^{*(\text{vp})} - T_b \Delta S_{s,m}^{*(\text{vp})}}{RT_b}$$

第10章

練習問題 10.1

(略)

練習問題 10.2

式(10.19)の和は $J = 5$ までで収束し, $q^{\text{rot}} = 1.89$.

式(10.20)を用いると $q^{\text{rot}} = 1.72$.

練習問題 10.3

(1) 小さくなる.

(2) 大きくなる.

(3) 大きくなる.

発展問題 10.1

(略)

発展問題 10.2

(略)

発展問題 10.3

(略)

発展問題 10.4

(略)

発展問題 10.5

$$\Delta S = Nk_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$Nk_B = NR/N_A = nR$ なので, 式(8.4)と一致.

第11章

練習問題 11.1

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[C]}{dt}$$

練習問題 11.2

$$E_a = 8.56 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = 3.71 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

練習問題 11.3

$$\frac{d}{dt} \left([A] + \frac{1}{2} [B] \right) = 0$$

練習問題 11.4

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_b}$$

発展問題 11.1

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\tau = \ln 2 / k$$

発展問題 11.2

$$[A]_t = [A]_0 / ([A]_0 kt + 1)$$

$$\tau = 1 / [A]_0 k$$

発展問題 11.3

$$(1) [A]_{\infty} = \frac{k_b [A]_0}{k_f + k_b}$$

(2) $[A]_t$ の対数グラフの傾きから $k_f + k_b$ の値を求める. グラフの漸近値から $[A]_{\infty}$ の値を読み取り, $[B]_{\infty} = [A]_0 - [A]_{\infty}$ を求めると, $K = [B]_{\infty} / [A]_{\infty} = k_f / k_b$ の値が求まる. 連立すれば k_f と k_b の値が求まる.

第12章

練習問題 12.1

$$(1) \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B], \quad \frac{d[C]}{dt} = 2k[A][B]$$

$$(2) \frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] + k_b[B] - k_c[A] + k_d[C], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_c[A] - k_d[C]$$

練習問題 12.2

$$\frac{d}{dt}[\text{CH}_4] = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

練習問題 12.3

$$[\text{S}] = K_{\text{M}}$$

練習問題 12.4

全酵素分子数の保存を表す $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}]$ と $K_{\text{I}} = [\text{E}][\text{I}]/[\text{EI}]$ から $[\text{EI}]$ を消去する.

発展問題 12.1

(略)

発展問題 12.2

(略)