

問題の解答と解き方

2022.8作成 化学同人

1 章

◆チャレンジ問題

- 1・1 光電効果の実験結果によると、光の波長(λ)が金属に特有のある値よりも小さくなったときに電子が飛び出し、その運動エネルギーは光の波長とともに変化する。また、光を強くしても電子の運動エネルギーは変化せず、飛び出す電子の数が増えるだけである。もし、光を波だと考えると、エネルギーは波の振幅に比例し、波長によって電子のエネルギーが変わることはない。そこで、光を粒子だと考え(光子)、その1個のエネルギーが $E = h\nu = hc/\lambda$ と仮定する。金属内の電子が引き止められているエネルギー(仕事関数)を E_0 とすると、飛び出す電子のエネルギーは $E = hc/\lambda - E_0$ となり、実験結果をうまく説明できる。また、光の強さはエネルギーではなく光子の個数に比例するので、光の強さと飛び出す電子の数が比例するという実験結果とも合っている。

- 1・2 規格化の式は

$$\int_0^a \psi(x)^2 dx = \int_0^a A^2 \sin^2 \frac{2\pi}{a} x dx = 1$$

となる。公式を使ってこの定積分を計算すると

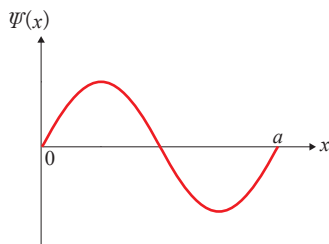
$$\begin{aligned} A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx &= \frac{A^2}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) dx \\ &= \frac{A^2}{2} \left[x - \left(\frac{a}{2n\pi}\right) \sin \frac{2n\pi x}{a} \right]_0^a = \frac{A^2 a}{2} = 1 \\ \therefore A &= \sqrt{\frac{2}{a}} \end{aligned}$$

が得られる。

- 1・3 この波動関数は、一次元箱の中の粒子の $n=2$ のエネルギー準位のもので、エネルギー固有値は

$$E_2 = 2^2 \hbar^2 / 8ma^2 = \hbar^2 / 2ma^2$$

になる。



◆確認問題

- 1・1 ボーアの原子模型では、量子条件から $mrv = n\hbar$ が成り立つので、 $n=1$ での速度は

$$v = \frac{\hbar}{ma_0}$$

で与えられる。

- 1・2 水素原子のスペクトル線で、波長の一番短いもの(90 nm)は、 $n=\infty$ と $n=1$ のエネルギー準位間の遷移なので

$$\begin{aligned} E = h\nu &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{90 \text{ nm}} \\ &= -hcR_\infty \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = hcR_\infty \end{aligned}$$

が成り立つ。121 nm はこの 4/3 倍であり

$$\begin{aligned} E = h\nu &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{121 \text{ nm}} \\ &= -hcR_\infty \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3}{4} hcR_\infty \end{aligned}$$

であるから、 $n=1 \rightarrow n=2$ のエネルギー準位間の遷移に対応すると考えられる。

- 1・3 ド・ブロイ波の式(1.8)より

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.624 \times 10^{-34} \text{ Js}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^5 \text{ m/s}} = 7.27 \text{ nm}$$

が得られる。

- 1・4 波動関数は有限、一価、連続でなければならないので無限大の値をとる(a)はふさわしくない。また、(b)は x の値によらず一定なので、全空間積分が無限大になり、これも波動関数としてふさわしくない。

- 1・5 運動量演算子の式(1.29)を使って

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + U \\ &= -\frac{1}{2m} \left\{ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right\} + U \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z, t) \end{aligned}$$

で式(1.30)が導かれる。

- 1・6 この波動関数を式(1.33)に代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = E \cdot A(e^{ikx} + e^{-ikx})$$

$$\begin{aligned}\therefore -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (ik)^2 A(e^{ikx} + e^{-ikx}) &= E \cdot A(e^{ikx} + e^{-ikx}) \\ \therefore E &= -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\end{aligned}$$

の固有値が得られる。

◆実戦問題

- 1・7 A 【ア】 等速円運動では、遠心力($m\omega^2$)とクーロン引力(e^2/r^2)が釣り合っているので

$$m\omega^2 = \frac{e^2}{r^2} \quad \therefore \omega = e/\sqrt{mr^3}$$

が得られる。

- 【イ】 運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2$$

- 【ウ】 ポテンシャルエネルギーは【ア】から

$$U = -\frac{e^2}{r} = -m r^2 \omega^2$$

したがって、全エネルギーは

$$\begin{aligned}E &= E_k + U = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 - m r^2 \omega^2 \\ &= \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} m r^2 \omega^2\end{aligned}$$

となる。

- 【エ】 【ウ】の結果から、エネルギーが小さくなると r は短くなる。

- B 遠心力とクーロン引力が釣り合っているという式は

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{①}$$

ボーアの量子条件は

$$\oint p dq = 2\pi mrv = nh \quad \text{②}$$

①と②から

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \quad \text{③}$$

が得られ、全エネルギーは

$$\begin{aligned}E &= T + U = -\frac{1}{2} m r^2 \omega^2 = -\frac{e^2}{2r} \\ &= -\frac{e^2}{2} \left(\frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \right)^{-1} = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}\end{aligned}$$

と求まる。

- C ③で $n=1$ のときの r がボーア半径 a_0 になるので

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

と求まる。

- 1・8 A 存在確率は、波動関数の2乗の $[x_1, x_2]$ にお

ける定積分で与えられるので

$$\int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx$$

と表される。

- B 物理量の期待値は、対応する演算子を波動関数で挟んだものの全空間積分(行列要素)で与えられるので

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) x \Psi(x) dx$$

と表される。

- C Bと同じく次のように表せる。

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) x^2 \Psi(x) dx$$

また、 x のゆらぎは2乗偏差を含ませて

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

で与えられる。

- D 本文の式(1.29) (1.30)を参考にして

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \hat{p}^2/2m$$

と表すことができる。

- E 不確定性原理の式(1.18)より

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{4\pi} \quad \therefore \Delta p \geq \frac{\hbar}{4\pi \Delta x} = \frac{\hbar}{4\pi d}$$

Cより

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle \quad \langle p^2 \rangle \geq \left(\frac{\hbar}{4\pi d} \right)^2$$

したがって

$$\langle \hat{H}_{\text{kin}} \rangle \geq \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{4\pi d} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{32\pi^2 m d^2} = \frac{\hbar^2}{8md^2}$$

が得られる。

- 1・9 規格化定数 A は、補章の式(S5.31)より

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2ax^2} dx = A^2 \frac{1}{2} \times 2 \times \left(\frac{\pi}{2a} \right)^{\frac{1}{2}} = 1$$

$$\therefore A = \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}}$$

と求められる。粒子の存在確率分布関数は波動関数の2乗で与えられるので

$$|\Psi(x)|^2 = \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-2ax^2}$$

となる。

2章

◆チャレンジ問題

- 2・1 波動関数の2乗が粒子の存在確率を表すので

$$P_n(x) = |\Psi_n(x)|^2 = \frac{1 - \cos(2n\pi x/a)}{a}$$

この式に、 $n = 1, 2, 3, 4$ を代入して

$$P_1(x) = |\Psi_1(x)|^2 = \frac{1 - \cos(2\pi x/a)}{a}$$

$$P_2(x) = |\Psi_2(x)|^2 = \frac{1 - \cos(4\pi x/a)}{a}$$

$$P_3(x) = |\Psi_3(x)|^2 = \frac{1 - \cos(6\pi x/a)}{a}$$

$$P_4(x) = |\Psi_4(x)|^2 = \frac{1 - \cos(8\pi x/a)}{a}$$

が得られる。グラフは図2-2のようになる。

2・2 波動関数の2乗が粒子の存在確率を表すので、

$$P_n(\xi) = |\Psi_n(\xi)|^2 = N_n^2 \{H_n(\xi)\}^2 e^{-\xi^2}$$

この式に、 $n = 0, 1, 2, 3$ を代入して

$$P_0(\xi) = |\Psi_0(\xi)|^2 = N_0^2 e^{-\xi^2}$$

$$P_1(\xi) = |\Psi_1(\xi)|^2 = N_1^2 (2\xi)^2 e^{-\xi^2}$$

$$P_2(\xi) = |\Psi_2(\xi)|^2 = N_2^2 (4\xi^2 - 2)^2 e^{-\xi^2}$$

$$P_3(\xi) = |\Psi_3(\xi)|^2 = N_3^2 (8\xi^3 - 12\xi)^2 e^{-\xi^2}$$

が得られる。グラフは図2-4のようになる。

2・3 xy面内の運動なので、 $z=0$, $p_z=0$ である。したがって、式(2.18)より

$$L = (xp_y - yp_x)\mathbf{k}$$

となり、 z 方向を向いていることがわかる。その大きさを求めるために次の計算をする。

$$(xp_y - yp_x)^2 = x^2 p_y^2 + y^2 p_x^2 - 2xyp_x p_y$$

$$= (x^2 + y^2)(p_x^2 + p_y^2) - (xp_x + yp_y)^2$$

補章の式(S3.4)より、第2項は $\mathbf{r}$ と $\mathbf{p}$ の内積になるが、 $\mathbf{r}$ と $\mathbf{p}$ は円運動では常に垂直なので、その値は0になる。したがって

$$(xp_y - yp_x) = \sqrt{(x^2 + y^2)}\sqrt{(p_x^2 + p_y^2)} = rmv$$

になる。

2・4 $-L'_z = +L''_z = \frac{1}{2}n\hbar$ で $\frac{1}{2}n = l$ とおくと $L'_z = -l\hbar$, $L''_z = +l\hbar$ となり、式(I)からその間の $\hbar$ 間隔の値がすべて固有値になるので、これを $m\hbar$ で表すと

$$A_z = m\hbar \quad (m = -l, -l+1, \dots, l-1, l)$$

が得られる。

2・5 換算質量は

$$\mu_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{1.7 \times 10^{-27} \times 5.8 \times 10^{-26}}{1.7 \times 10^{-27} + 5.8 \times 10^{-26}}$$

$$= 1.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

になる。また、慣性モーメントは

$$I_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}} r^2 = 1.65 \times 10^{-27} \times (1.3 \times 10^{-10})^2$$

$$= 2.79 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

になる。

◆確認問題

2・1

$$\int_0^a \Psi_1(x) \Psi_2(x) dx = \int_0^a A^2 \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx$$

$$= -\frac{A^2}{2} \int_0^a \left(\cos \frac{3\pi x}{a} - \cos \frac{\pi x}{a} \right) dx$$

$$= 0$$

となり、直交性が示される。ここで、三角関数の加法定理

$$\sin \alpha \sin \beta = -\frac{1}{2} \{ \cos(\alpha + \beta) - \cos(\alpha - \beta) \}$$

を用いた。

2・2 波動関数を $\Psi(x) = Ae^{ikx}$ と表すと、境界条件は

$$\Psi(x) = \Psi(x+a) \quad \therefore ka = 2n\pi$$

となり、固有値と固有関数は

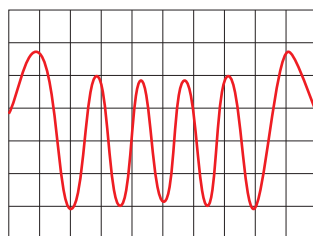
$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \Psi_n(x) = A_n e^{i2n\pi x/a}$$

と求まる。

2・3 式(2.13)に $n=10$ を代入すると

$$\Psi_{10}(\xi) = N_{10} (1024\xi^{10} - 23040\xi^8 - 161280\xi^6 - 403200\xi^4 - 302400\xi^2 - 30240) e^{-\xi^2/2}$$

が得られる。グラフは下図のようになる。



2・4

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0(\xi) \Psi_1(\xi) d\xi = N_0 N_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} (2\xi) d\xi = 0$$

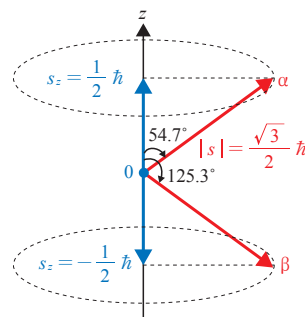
となり、直交性が示される。

2・5 z 軸とのなす角度を θ とすると

$$\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

が成り立ち、角度は、 45° , 90° , 135° になる。

2・6 下図のようになる。



2・7 水素分子の換算質量は

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{H}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{H}}} = \frac{1.6 \times 10^{-27} \times 1.6 \times 10^{-27}}{1.6 \times 10^{-27} + 1.6 \times 10^{-27}} \\ = 8.0 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

である。したがって

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1.055 \times 10^{-34})^2}{2 \times 8.0 \times 10^{-28} \times (10^{-10})^2} = 6.96 \times 10^{-22}$$

となり、 $J = 2$ のエネルギー固有値は

$$E(J=2) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{3\hbar^2}{I} = 4.2 \times 10^{-21} \text{ J}$$

と求められる。

◆実戦問題

2・8 規格化定数は、 $n' = n = 2$ を積分公式に適用して

$$N_2^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_2 H_2 e^{-\xi^2} d\xi = N_2^2 \sqrt{64\pi} = 1 \\ \therefore N_2 = (64\pi)^{-1/4}$$

と求められる。

2・9 $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \theta}$ の項は 0 になるので、式(2.32)を使って、 L_z の極座標変換は

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ = -i\hbar \left(x \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} - y \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ = -i\hbar \left(r \sin \theta \cos \varphi \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right. \\ \left. + r \sin \theta \sin \varphi \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

となる。

2・10 $n = 1$ で波動関数の極値をとるところを計算すると次のようになる。

$$\frac{d}{d\xi} \Psi_1(\xi) = \frac{d}{d\xi} N_1 (2\xi) e^{-\xi^2/2} = 2e^{-\xi^2/2} + 2\xi(-\xi) e^{-\xi^2/2} \\ = (2 - 2\xi^2) e^{-\xi^2/2} = 0 \\ \therefore \xi_1^{\text{max}} = 1$$

$n = 0$ でエネルギー固有値がポテンシャルエネルギーと同じになるところでは

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} kx^2 \\ \therefore x_0^{\text{eq}} = \pm \hbar^{1/2} \left(\frac{1}{mk} \right)^{1/4} \\ \therefore \xi_0^{\text{eq}} = \pm \sqrt{\frac{mk}{\hbar}} \hbar^{1/2} \left(\frac{1}{mk} \right)^{1/4} = \pm (mk)^{1/4}$$

が成り立つ。 $n = 1$ では、その値が $9^{1/4}$ 倍になる。

$$\xi_0^{\text{max}} = 0 \quad \xi_1^{\text{max}} = 1 \\ \xi_0^{\text{eq}} = \pm (mk)^{1/4} \quad \xi_1^{\text{eq}} = \pm (9mk)^{1/4}$$

2・11 Morse 関数を r_e を中心に $V(r) = -\frac{1}{2} k(r - r_e)^2$ でテ

イラー展開して、係数を比較すると

$$\nu = (a/2\pi) (2D_e/\mu)^{1/2}$$

が求まる。

2・12 波動関数を $\Psi(\theta) = A e^{ikr\theta}$ と表すと、境界条件は

$$\Psi(\theta) = \Psi(\theta + 2\pi) \quad \therefore rk = n$$

となり、固有値と固有関数は

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mr^2} \quad \Psi_n(\theta) = A_n e^{-in\theta}$$

と求まる。

3 章

◆チャレンジ問題

3・1 He^+ では原子番号は 2 なので、H 原子の 4 倍になる。
 $\therefore 54.4 \text{ eV}$ 3・2 表 3-1 の 2s 軌道の波動関数に $4\pi r$ をかけて

$$\rho_{2s}(r) = (1/8a_0^3) (2 - r/a_0)^2 e^{-r/a_0}$$

3・3 N 原子の原子価は 3 で、同じ最外殻電子配置をとっているのは、図 3-12 から P 原子であることがわかる。

3・4 d 軌道は $l = 2$ なので、 $j = l + s$ で、3.5.1 節を参考にすると、 j と m_j のとりうる値は

$$^2D_{5/2} \quad j = 5/2 \quad m_j = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$$

$$^2D_{3/2} \quad j = 3/2 \quad m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$$

となる。

◆確認問題

3・1 各 l に対して $2l + 1$ の準位があり、主量子数に対しては $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ が存在するので、全体の準位数は

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \times \frac{1}{2} n(n-1) + n = n^2$$

で与えられる。

3・2 2s 軌道の動径分布関数は

$$\rho_{2s}(r) = 4\pi r^2 N_{2s} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0}$$

と表されるので、極値をとるのは

$$\frac{d}{dr} \rho_{2s}(r) = 4\pi N_{2s} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} \right\} \\ \propto \left(\frac{4r^3}{a_0^2} - \frac{12r^2}{a_0} + 8r \right) e^{-r/a_0} \\ + \left(\frac{r^4}{a_0^2} - \frac{4r^3}{a_0} + 4r^2 \right) \left(-\frac{1}{a_0} \right) e^{-r/a_0} \\ = -\frac{r}{a_0^3} (r^3 - 8a_0 r^2 + 16a_0^2 r - 8a_0^3) e^{-r/a_0} \\ = -\frac{r}{a_0^3} (r - 2a_0)(r^2 - 6a_0 r + 4a_0^2) e^{-r/a_0} \\ \therefore r_{\text{max}} = (3 + \sqrt{5})a_0, (3 - \sqrt{5})a_0$$

のところになる。

$$r_{\text{max}} = 0.76a_0 \quad r_{\text{max}} = 5.23a_0$$

3・3 ライマン α 線では

$$-\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) = -\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2}\right) = \frac{3}{4}$$

となる。 $n = 3 \rightarrow n = 2$ の遷移では、これが

$$-\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) = -\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{5}{36}$$

になるので、波長は 27/5 倍になる、したがって

$$121 \text{ nm} \times 27/5 = 653 \text{ nm}$$

と予測される。

3・4 H 原子と F 原子の電気陰性度は、それぞれ 2.2 と 4.0 である。式 (3.23) を用いると

$$\begin{aligned} (2.2 - 4.0)^2 &= a \left[D(\text{H-F}) - \frac{1}{2} \{ D(\text{H-H}) + D(\text{F-F}) \} \right] \\ &= 0.012 \left\{ D(\text{H-F}) - \frac{1}{2} (436 + 158) \right\} \\ \therefore D(\text{H-F}) &= 565 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

が得られる。

3・5 H 原子と D 原子の原子量の平均は

$$1.0078 \times 1 + 2.041 \times 0.00015 = 1.0081$$

になる。

3・6 ^8O 原子は 2p 軌道に 4 個の電子をもち、そのうち 2 つは不対電子である。同じ最外殻電子配置をとるためには、2p 軌道に 2 個、3s 軌道に 2 個、3p 軌道に 4 個の電子が加わらなければならないので、 ^{16}S が周期律表の下にくる。同様に ^{11}Na の下には ^{19}K がくる。 ^{13}Al の下には、3d 軌道の 10 個の電子も考慮すると ^{31}Ga がくることになる。

3・7 項の記号のルールから、 $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{S}_0$ 状態が存在する。

◆実戦問題

$$\begin{aligned} 3\cdot8 \quad E_{\text{IP}} &= E(n = \infty) - E(n = 1) = hcR_{\infty} \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8 \times 1.097 \times 10^7 \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

3・9 a のとりうる値は

$$a = a_1 + a_2, a_1 + a_2 - 1, a_1 + a_2 - 2, \dots, |a_1 - a_2|$$

それぞれの a に対して m_a のとりうる値は

$$m_a = a, -1, a-2, \dots, -a$$

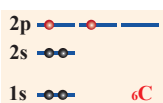
したがって、その状態の数は

$$\begin{aligned} W &= \sum_{a=a_1+a_2}^{|a_1-a_2|} (2a+1) = 4a_1 a_2 + 2(a_1 + a_2) + 1 \\ &= (2a_1 + 1)(2a_2 + 1) \end{aligned}$$

となり、合成によって変化しない。

3・10 C 原子の電子配置は、右図のようになり、存在する状態の項の記号は ($^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{S}_0$) で表される。

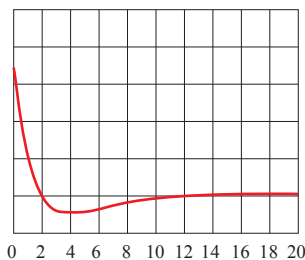
したがって、それぞれの最小値は $S = 0, L = 0, J = 0$ になる。



3・11 A 角度部分が定数なので、波動関数の値が球面上で同じになり、空間的には球対称となる。

$$B \quad \Psi_{2s}(r) = N \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

グラフは下図のようになる。



C 波動関数の 2 乗に $4\pi r^2$ をかけて

$$P(r) = \frac{r^2}{8a_0^3} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0}$$

3・12 A 波動関数の 2 乗の全空間積分が 1 になるように規格化定数を定める。

$$\int_0^\infty N^2 e^{-2r} dr = -2N^2 [e^{-2r}]_0^\infty = 1 \quad \therefore N = 1/\sqrt{\pi}$$

B 運動エネルギーの期待値は

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] \text{Ne}^{-r} = \langle T \rangle \text{Ne}^{-r} \quad \therefore \langle T \rangle = \frac{1}{2}$$

になる。実際には

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2a_0} = -\frac{1}{2} E_{1s}$$

であるが、ここでは、 $a_0 = 1$ としている。

ポテンシャルエネルギーの期待値は

$$\langle V \rangle = -1 = 2 E_{1s}$$

となり

$$\therefore 2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$$

が示される。全エネルギーは

$$E_{1s} = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -1/2$$

3・13 A 図 3-16 から

$$(a) \text{C} > \text{N} \quad (b) \text{N} < \text{O} \quad (c) \text{O} < \text{F}$$

$$(d) \text{Cl} > \text{F} \quad (e) \text{F} > \text{I}$$

B 図 3-16 から、電子親和力の値が負になるのは N 原子だけである。

C Si はその原子サイズが O に比べるとかなり大きく、そのため混成軌道をつくりにくい。また、O 原子との二重結合の結合エネルギーが小さいため、Si-O-O-Si という鎖結合をつくって網目構造をとるほうが安定になる。したがって、 SiO_2 は固体である。

4 章

◆チャレンジ問題

- 4・1 固有関数の 2 乗の全空間積分が 1 になるように規格化定数を定める.

$$\int_{-\infty}^{\infty} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^2 d\tau = c_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 \psi_2 d\tau + c_2^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^2 d\tau = 1$$

$$\therefore c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S = 1$$

- 4・2 エネルギー固有値は, 式(4.12)から

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = -\frac{16.4}{1.2} = -13.7 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = -\frac{10.8}{0.8} = -13.5 \text{ eV}$$

固有関数は, これも式(4.12)から

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_1 + \psi_2) = 0.645 (\psi_1 + \psi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_1 - \psi_2) = 0.791 (\psi_1 - \psi_2)$$

と求められる.

- 4・3 $\delta(\text{HCl}) = \frac{1.03 \div 3.3356 \times 10^{-30}}{0.13} = 2.64 \times 10^{-20} \text{ C}$
- $$\therefore \Lambda_{\text{ion}}(\text{HCl}) = \frac{\delta}{e} = \frac{2.64 \times 10^{-20}}{1.6022 \times 10^{-19}} = 0.16$$

λ を求めるには, 式(4.25)から

$$0.16(1 + \lambda^2) = \lambda^2$$

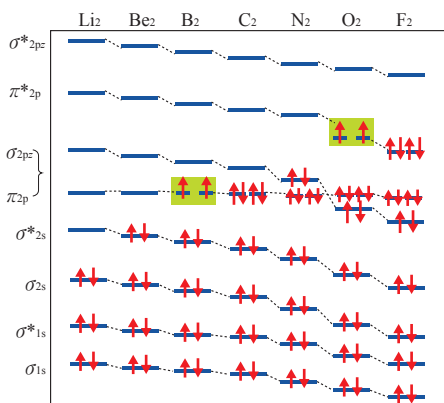
$$\lambda^2 = \frac{0.16}{0.84} = 0.19 \quad \therefore \lambda = 0.44$$

- 4・4 N 原子の 3 つの 2p 軌道に, H 原子が 2 つ, Cl 原子が 1 つ結合した分子軌道になる.
- したがって, NH_3 分子は三角錐の形をとる.
- $$\psi(\text{NH}_2\text{Cl}) = c_1 \psi_{\text{pz}}(\text{N}) + c_2 [\psi_{\text{py}}(\text{N}) + \psi_{\text{pz}}(\text{N})] + c_3 \psi_{\text{pz}}(\text{Cl}) + c_4 [\psi_{1s}(\text{H}_1) + \psi_{1s}(\text{H}_2)]$$

◆確認問題

- 4・1 H 原子の 1s, 2p_z 軌道, Li 原子の 2s, 2p_z 軌道の組み合わせが考えられる
- $$c_1 \psi_{1s}(\text{H}) + c_2 \psi_{2s}(\text{Li}) \quad c_1 \psi_{1s}(\text{H}) + c_2 \psi_{2p_z}(\text{Li})$$
- $$c_1 \psi_{2p_z}(\text{H}) + c_2 \psi_{2s}(\text{Li}) \quad c_1 \psi_{2p_z}(\text{H}) + c_2 \psi_{2p_z}(\text{Li})$$

- 4・2 下図は, 周期律表 2 列目の等核二原子分子のエネルギー準位と電子配置を示したものである. Li_2 では結合性の σ_{2s} に電子が 2 個入っているが, Be_2 ではさらに反結合性の σ_{2s}^* にも 2 個電子が入っている. そのため全体として結合エネルギーが小さくなるので, Li_2 のほうが結合エネルギーは大きいと予想される.

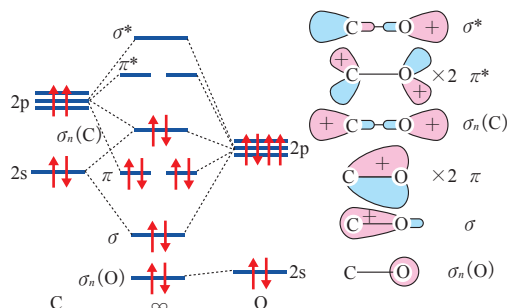


- 4・3 $\psi(\text{H}_2\text{O}_2) = c_1 [\psi_{2p_z}(\text{O}_1) - \psi_{2p_z}(\text{O}_2)] + c_2 [\psi_{2p_x}(\text{O}_1) + \psi_{2p_x}(\text{O}_2)] + c_3 [\psi_{1s}(\text{H}_1) + \psi_{1s}(\text{H}_2)]$

- 4・4 $\psi(\text{CH}_3\text{OH}) = c_1 [\psi_{1s}^{\text{sp}^3}(\text{C}) + \psi_{2s}^{\text{sp}^3}(\text{C}) + \psi_{3s}^{\text{sp}^3}(\text{C})] + c_2 [\psi_{1s}(\text{H}_1) + \psi_{1s}(\text{H}_2) + \psi_{1s}(\text{H}_3)] + c_3 \psi_{2p_z}(\text{O}) + c_4 \psi_{1s}(\text{H}_4)$

分子の形は, 10 章の図 10-18 のメチルアルコール分子の形を参照.

- 4・5 下図参照.



◆実戦問題

- 4・6 $\int |\psi|^2 d\tau = \int N^2 (\psi_A + \lambda \psi_B)^2 d\tau$
- $$= N^2 \left[\int \psi_A^2 d\tau + 2\lambda \int \psi_A \psi_B d\tau + \lambda^2 \int \psi_B^2 d\tau \right]$$
- $$= N^2 [1 + 2\lambda S + \lambda^2] = 1$$
- $$\therefore N = (2\lambda S + 1 + \lambda^2)^{-1/2}$$

- 4・7 永年行列式を展開すると, 次のようになる.

$$(\alpha_H - E)(\alpha_F - E) - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E^2 - (\alpha_H + \alpha_F)E + \alpha_H \alpha_F - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E = \frac{(\alpha_H + \alpha_F) \pm \sqrt{(\alpha_H + \alpha_F)^2 - 4(\alpha_H \alpha_F - \beta^2)}}{2}$$

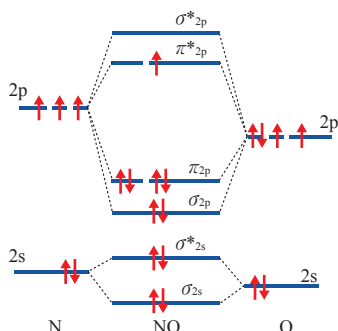
- 4・8 O_2 分子のエネルギー準位と電子配置は, 図 4-10 を参照. O_2^+ は, $1\pi^*$ 軌道の電子を 1 個取り去った電子配置になっている.

- 4・9 ψ_i と ψ_j の規格直交化の条件から

$$\begin{aligned}\int \psi_i \psi_j d\tau &= \int (\psi_s + \lambda \psi_{pi})(\psi_s + \nu \psi_{pj}) d\tau \\ &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}\sqrt{1+\nu^2}} \left[\int \psi_s^2 d\tau + \lambda \nu \int \psi_{pi} \psi_{pj} d\tau \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}\sqrt{1+\nu^2}} [1 + \lambda \nu \cos \theta_{ij}] = 0 \\ \therefore A &= \cos \theta_{ij}\end{aligned}$$

メタン分子では, $\cos \theta_{ij} = -1/3$, $\lambda = \nu$ なので
 $1 + (-1/3)\lambda^2 = 0 \quad \therefore \lambda = \sqrt{3}$

- 4・10 NO 分子のエネルギー準位と電子配置は, 下図のようになっている. 不対電子が入っているのは π_{2p}^* 軌道であり, これは N と O の 2p 軌道が平行に並んだ反結合性軌道である.



5 章

◆チャレンジ問題

- 5・1 原点 O を中心に, $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ の頂点をもつ立方体を考え, 互い違いの方向の頂点へ向かうベクトルを考える. その 4 つの方向が sp^3 軌道が伸びる方向なので, それぞれのベクトルの成分が, 線形結合における係数になっている.

- 5・2 エチレンの $\pi\pi^*$ 遷移では

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \alpha - \beta - (\alpha + \beta) = 2\beta = 40,000 \text{ cm}^{-1}$$

波長はその逆数で与えられ

$$\lambda = 1/40,000 \text{ cm}^{-1} = 250 \times 10^{-9} \text{ m} = 250 \text{ nm}$$

- 5・3 プタジエン分子のエネルギー固有値の差をとると, 1.236β , 2.236β , 3.236β になり, これを波数単位にすると, 24720 cm^{-1} , 44720 cm^{-1} , 64720 cm^{-1} である. さらに光の波長に直すと, 404 nm , 224 nm , 155 nm になる.

- 5・4 1 と 2 の C 原子の間の π 結合次数を求めると,

$$\begin{aligned}N_\pi(1-2) &= \sum_{n=1}^6 [c_n(1) \times c_n(1)] \\ &= 2 \times (1/\sqrt{6} \times 1/\sqrt{6}) + 2 \times \\ &\quad (2/\sqrt{12} \times 1/\sqrt{12}) + 2 \times (0 \times 0/2) = 2/3\end{aligned}$$

となる. 同様に, 他の結合次数もすべて $2/3$ になる.

◆確認問題

- 5・1 規格化の式から

$$\int \left(\sum_{i=1}^n c_i \psi_i \right)^2 d\tau = \int \left(\sum_{i=1}^n c_i^2 \psi_i^2 + \sum_{i \neq j} 2c_i c_j \psi_i \psi_j \right) d\tau = \sum_{i=1}^n c_i^2$$

が得られる.

- 5・2 重なり積分が 0 でない場合には, ヒュッケル法の永年方程式は, 水素分子イオンと同じになる. したがって, エネルギー固有値は, 式(4.12)から

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{\alpha + \beta}{1.1}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \frac{\alpha - \beta}{0.9}$$

固有関数は, これも式(4.12)から

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_1 + \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2.2}} (\psi_1 + \psi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_1 - \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{1.8}} (\psi_1 - \psi_2)$$

よって次のようになる.

$$\varepsilon_1 = (\alpha + \beta) / 1.1 \quad \varepsilon_2 = (\alpha - \beta) / 0.9$$

$$\psi_1 = (\psi_1 + \psi_2) / 1.48 \quad \psi_2 = (\psi_1 - \psi_2) / 1.34$$

- 5・3 プタジエンの π 軌道のエネルギー固有値の β の係数は, エネルギーの小さい順に

$$+\sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}, +\sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}, -\sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}},$$

$$-\sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}$$

黄金比は

$$\frac{1+\sqrt{5}}{2} = \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}$$

なので, 1 番目の単位になる.

- 5・4 ベンゼン分子の π 軌道のエネルギー固有値は

$$\begin{aligned}E_n &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{N} = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} n \\ &= \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta\end{aligned}$$

- 5・5 実戦問題 5・12 の図を参考にして

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & x \end{bmatrix} = 0$$

- 5・6 プタジエンでは

$$\rho_\pi(1) = \sum_{n=1}^4 c_n^2(1) = 2 \times (0.3717)^2 + 2 \times (0.6715)^2 = 1$$

$$\rho_\pi(2) = \sum_{n=1}^4 c_n^2(2) = 2 \times (0.6715)^2 + 2 \times (0.3717)^2 = 1$$

ベンゼンでは

$$\begin{aligned}\rho_{\pi}(1) &= \sum_{n=1}^6 c_n^2(1) = 2 \times (1/\sqrt{6})^2 + 2 \times (2/\sqrt{12})^2 \\ &\quad + 2 \times (0)^2 = 1 \\ \rho_{\pi}(2) &= \sum_{n=1}^6 c_n^2(2) = 2 \times (1/\sqrt{6})^2 + 2 \times (1/\sqrt{12})^2 \\ &\quad + 2 \times (1/4) = 1\end{aligned}$$

◆実戦問題

5・7 図5-13を見ると，結合性の軌道は反転に対して符号が逆転するが，反結合性の軌道は反転に対して符号が変わらないことがわかる。

5・8 プタジエンの π 軌道のエネルギー固有値は

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi n}{5} = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$$

になる。図5-16を参照すると，非局在化エネルギーは 0.472β ，最小の電子遷移エネルギーは 1.236β になる。

5・9 永年行列式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 2x = 0 \quad \therefore x = \sqrt{2}, 0, -\sqrt{2}$$

したがって，エネルギー固有値は

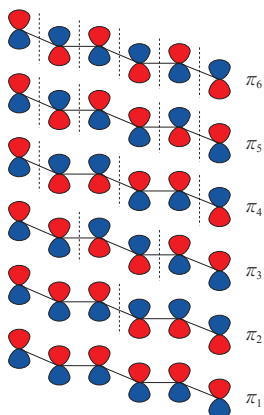
$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \varepsilon_2 = \alpha \quad \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

で与えられる。紫外領域の吸収は $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_3$ の電子遷移に対応し，その遷移エネルギーは

$$\begin{aligned}\sqrt{2}\beta &= 1.414\beta = 1.414 \times 20,000 \text{ cm}^{-1} \\ &= 28,280 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

波長は354 nmになる。

5・10



5・11 シクロプタジエンの π 軌道の永年行列式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 4x^2 = 0 \quad \therefore x = 2, 0, 0, -2$$

したがって，

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \quad \varepsilon_2 = \alpha \quad \varepsilon_3 = \alpha \quad \varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

π 電子エネルギーは $4\alpha + 4\beta$ となり，局在化モデルと同じなので

$$E_{\text{deloc}} = 0$$

5・12 HOMOとLUMOの両方で，1, 4, 5, 8の位置のC原子の π 電子密度が大きい($0.4253^2 = 0.18$)。

第6章

◆チャレンジ問題

6・1 (1) $n = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{0.9} = 1.1$

(2) $c_0 = \nu\lambda_0 \quad c = \nu\lambda$
辺々の比をとると

$$\frac{c_0}{c} = \frac{\lambda_0}{\lambda} = n$$

よって

$$\lambda = \lambda_0/n = 589/1.333 = 442 \text{ nm}$$

6・2 半径 r をもつ底面 A ，長さ ct の円筒の体積 V は

$$V = Act = \pi r^2 ct$$

したがって，この円筒の中にある光のエネルギー密度 u は

$$\begin{aligned}u &= \frac{(\text{power})(t)}{(\pi r^2)(ct)} = \frac{(1.0 \times 10^{-3})}{\pi(1.0 \times 10^{-3})^2(3.0 \times 10^8)} \\ &= \frac{10^{-5}}{3.0\pi} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ J m}^{-3}\end{aligned}$$

6・3 光における周波数領域と時間領域は互いにフーリエ変換で関係づけられていることに注意する。このことから，この両者には

$$\Delta\nu\Delta t \approx 1$$

の関係が成り立つ。

すなわち，パルス幅 Δt をもつパルス光は $\Delta\nu \approx 1/\Delta t$ 程度の幅をもった周波数成分から成り立っている（一般にはパルス光はこれよりも広い周波数成分をもち得る。パルス幅と周波数広がり $\Delta\omega\Delta t \approx 1$ を満たすとき，このパルス光はフーリエ変換限界にあるという）。そこで，分光器の入射スリットにこのパルス光を集光して分光器内に入射させると，パルス光はプリズムや回折格子などの分散素子により，その周波数成分に応じて空間的に広げられる（分散される）。こうして分散された光は出射スリットのところで像を結ぶが，出射スリットによりその周波数成分の一部のみ（広がり $\Delta\nu' < \Delta\nu$ ）が取り出され検出される。したがって，再び上式の関係により，出射された光パルスは入射パルスに比べてより長いパルス幅（ $\Delta t' = 1/\Delta\nu' > \Delta t = 1/\Delta\nu$ ）になることが予想される。

6・4 ピークでの出力を $I(W)$ とすると

$$I \times (150 \times 10^{-15}) \times (80 \times 10^6) = 1.0$$

したがって

$$I = \frac{1.0}{(150 \times 10^{-15}) \times (80 \times 10^6)} \\ = 0.833 \times 10^6 \\ = 83 \text{ kW}$$

波長 800 nm の光子 1 個のエネルギーは

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{800 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ = 2.48 \times 10^{-19} \text{ J/photon}$$

したがって、ピークでの瞬間的な光子数は

$$n = \frac{I}{h\nu} = \frac{(8.33 \times 10^4 \text{ J/s})}{2.48 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ = 3.4 \times 10^{23} \text{ photons/s}$$

◆確認問題

6・1 Ψ_1 : (a) $\omega = 2\pi\nu = 2\pi \times 3$. したがって, $\nu = 3.0 \text{ Hz}$

(b) $k = 2\pi/\lambda = 2\pi \times 0.2$. したがって,

$$\lambda = 1/0.2 = 5.0 \text{ m}$$

(c) $T = 1/\nu = 1/3 = 0.33 \text{ s}$

(d) 4.0 V m^{-1}

(e) $\omega/k = \nu \times \lambda = 3.0 \times 5.0 = 15 \text{ m s}^{-1}$

Ψ_2 : (a) $\omega = 2\pi\nu = 3.5$. したがって,

$$\nu = 3.5/(2\pi) = 0.56 \text{ Hz}$$

(b) $k = 2\pi/\lambda = 7$. したがって, $\lambda = 2\pi/7 = 0.90 \text{ m}$

(c) $T = 1/\nu = 1/0.56 = 1.8 \text{ s}$

(d) $1/2.5 = 0.40 \text{ V m}^{-1}$

(e) $\omega/k = \nu \times \lambda = 0.56 \times 0.9 = 0.50 \text{ m s}^{-1}$

6・2 物質中でのこの光の波長 λ は

$$\lambda = \frac{580}{3.00} = 193.3 = 193 \text{ nm}$$

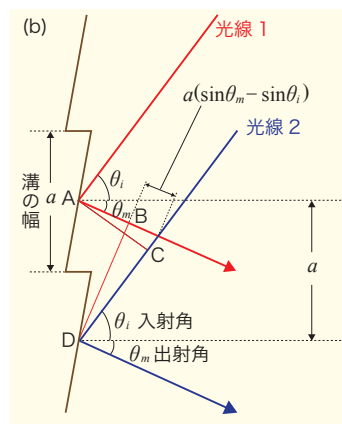
したがって, 薄膜内での周期の数は

$$\frac{3.00 \times 10^{-6}}{193.3 \times 10^{-9}} = 15.5$$

6・3 光線 1 と光線 2 の同一波面がそれぞれ点 A, C まで到達するまでは光路差はない. また, 回折格子で反射されてきたそれぞれの光線が強め合うためには点 B, D で同一波面をもつ必要があり, それ以降は光路差は生じない. したがって, 2 つの光線の光路差としては, それぞれの光線が点 A, C から点 B, D に至るまでの光路長, すなわち AB と CD の差を考えればよい. $\angle ADC = \frac{\pi}{2} - \theta_i$, $\angle BAD = \frac{\pi}{2} - \theta_m$ であることに注意すると

$$\overline{AB} - \overline{CD} = \alpha \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_m\right) - \alpha \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_i\right) \\ = \alpha(\sin \theta_m - \sin \theta_i)$$

この光路差が波長の整数倍であれば光は強め合う.



6・4 マクスウェルの方程式の辺々に $\nabla \times$ を作用させると左辺は

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} + \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E})$$

ここで, $\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ を用いると

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E}$$

である. 一方, 右辺は空間微分と時間微分を入れ替えると

$$-\nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B})$$

ここで, $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ を用いると

$$-\nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial^2 t}$$

したがって

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial^2 t}$$

を得る.

6・5 (1) 両成分は同位相なので, 直線偏光

(2) 両成分の位相差は $\frac{\pi}{2}$ なので, 円偏光

6・6 このパルス光は, 周波数領域で

$$\Delta\nu = 5.0 \text{ cm}^{-1} = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s} \times 5 \text{ cm}^{-1} \\ = 1.5 \times 10^{11} \text{ Hz}$$

の広がりをもっている. フーリエ変換限界にあるので, $\Delta\nu \Delta t = 1$ より

$$\Delta t = \frac{1}{1.5 \times 10^{11}} = 6.7 \times 10^{-12} = 6.7 \text{ ps}$$

6・7 6.4 節の原理よりフーリエ変換赤外分光器では移動鏡の移動距離 Δx と波数分解能 $\Delta\tilde{\nu}$ の間に $\Delta x \Delta k = \Delta x 2\pi \Delta\tilde{\nu} = 2\pi$ の関係がある. したがって, $d = 25 \text{ cm}$ の場合は $\Delta x = 2d = 50 \text{ cm}$ なので, $\Delta\tilde{\nu} = 1/50 = 0.02 \text{ cm}^{-1}$ の分解能である.

逆に $\Delta\tilde{\nu} = 0.004 \text{ cm}^{-1}$ の分解能を得るためには, $\Delta x = 1/0.004 = 250 \text{ cm}$ なので $d = \Delta x/2 = 125 \text{ cm}$ の移動距離が必要である.

◆実戦問題

6・8 まず, 最初の直線偏光子により自然光から取り出し

れる直線偏光成分の電場ベクトルの振幅を E とする。この振動方向が第2の直線偏光子の透過軸と θ の角だけずれているのでこれを透過する直線偏光の振動成分は $E \cos \theta$ となる。

光の強度は振動振幅の絶対値の2乗に比例するため $S(\theta) = S(0) \cos^2 \theta$ となる。

$$6 \cdot 9 \quad A \quad \overline{AO} = \sqrt{x^2 + a^2} \\ \overline{OB} = \sqrt{(c-x)^2 + b^2}$$

なので、A から B までの光学距離は

$$L(x) = n_1 \sqrt{x^2 + a^2} + n_2 \sqrt{(c-x)^2 + b^2}$$

である。

B フェルマーの原理では光学距離を最小とする経路が選ばれるので

$$\frac{dL(x)}{dx} = \frac{2n_1 x}{\sqrt{x^2 + a^2}} - \frac{2n_2(c-x)}{\sqrt{(c-x)^2 + b^2}}$$

がゼロとなる x_0 が存在する。ここで

$$\sin \theta_1 = \frac{x_0}{\sqrt{x_0^2 + a^2}} \quad \sin \theta_2 = \frac{c-x_0}{\sqrt{(c-x_0)^2 + b^2}}$$

なので

$$\frac{dL(x)}{dx} = 2n_1 \sin \theta_1 - 2n_2 \sin \theta_2 = 0$$

より

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

を得る。

6・10 A 電場、および磁場の接線成分は界面において連続でなくてはならない。まず、電場に関する連続性から

$$E_I \cos \theta_I + E_R \cos \theta_R = E_T \cos \theta_T$$

$$B_I + B_R = B_T$$

ここで、 $\mathbf{k} \times \mathbf{E} = v \mathbf{B}$, $v = 1/\sqrt{\epsilon\eta} = c_0/n$, また $\cos \theta_R = \cos(\pi - \theta_I) = -\cos \theta_I$, $\theta_I = 0$, $\theta_T = 0$ に留意すると

$$E_I - E_R = E_T$$

$$\frac{E_I}{v_1} + \frac{E_R}{v_1} = \frac{E_T}{v_2}$$

この両式から E_T を消去すると

$$E_I \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) = E_R \left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right)$$

ゆえに

$$\frac{E_R}{E_I} = \frac{\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}}{\frac{1}{v_2} + \frac{1}{v_1}} = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2}$$

したがって

$$R = \left| \frac{E_R}{E_I} \right|^2 = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \right|^2$$

$$B \quad R = \left| \frac{1.5 - 1.0}{1.5 + 1.0} \right|^2 = 0.04$$

したがって、4% が反射される。

第7章

◆チャレンジ問題

7・1 ワイヤーグリッドを通過した光はワイヤーの方向とは垂直の x 方向に偏光している。その理由は以下のとおり。まず、ワイヤーに入射する前の光がどのような偏光状態にあったとしてもこの光は x と y 方向に直線偏光した成分に分けることができることに注意する。そこでこの2つの成分を別々に考える。ワイヤーは y 軸方向には光の波長にくらべて十分に長いので、 y 軸方向に偏光した光はワイヤーの伝導電子を励起することができる。そのため光の一部は吸収され、ワイヤー内には y 軸方向に交流の電流が生じる。この電流はワイヤー内の電子や格子と衝突することによりエネルギーを失うため光のエネルギーは熱として散逸されてしまう。また、光吸収によって運動する電子は再び y 軸方向に偏光した光を放出することができるが、入射光とくらべて位相がずれるため、これは透過する入射光と破壊的 (destructive) に干渉する。そのため、透過成分強度は小さい。一方、入射光の進行方向とは逆に放射される光はそのような干渉はないが、これは単にワイヤーに反射された光なのでワイヤーを透過してこない。以上の理由から y 軸方向に偏光した光の透過成分強度は激減する。

これに対して、ワイヤーは x 軸方向の厚さは光の波長にくらべて十分に長くないため x 軸方向に偏光した光は伝導電子を十分励起することはできない。したがって、上記のようなことは起き難く、ワイヤーを透過することができる。

7・2 水素原子の $1s$, $2p_i$ ($i = x, y, z$), $2s$ 状態の波動関数をそれぞれ、 ψ_{1s} , ψ_{2p} , ψ_{2s} とすると、 $1s$ 状態から $2p$, $2s$ 状態への遷移に関する遷移行列要素は、

$$\langle \psi_{2p} | er | \psi_{1s} \rangle \quad \langle \psi_{2s} | er | \psi_{1s} \rangle$$

である。これらの行列要素は全空間にわたる積分であるため、実際に積分しなくてもそれぞれの被積分関数の対称性を検討すれば、ゼロかそうでないかを判断することができる。

そこで、原子の中心に関する座標反転 ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) に対して符号が変化するかどうか (偶, 奇) を考える。すなわち、 ψ_{1s} と ψ_{2s} は球対称性をもつため、反転に関して符号を変えない (偶) であるのに対して、 ψ_{2p} と er は符号を変える (奇)。

したがって、 $\langle \psi_{2s} | er | \psi_{1s} \rangle$ における被積分関数は全体として奇となり、積分の結果、必ずゼロとなる。すなわち、この遷移は禁制となる。これに対して、 $\langle \psi_{2p} | er | \psi_{1s} \rangle$ の被積分関数は偶となり、ゼロでない値を取り得る。したがって、この遷移は許容となる。

7・3 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$

であるので

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = 8\pi h \tilde{\nu}^3$$

である。したがって

$$\begin{aligned} \frac{A}{B} &= 8\pi \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times \\ &\quad [3000 \text{ cm}^{-1} \times (10^2 \text{ m}^{-1} / 1 \text{ cm}^{-1})]^3 \\ &= 4.496 \times 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{ s} \end{aligned}$$

7・4 式 (7.36) と式 (7.37) より

$$\begin{aligned} \log \frac{I}{I_0} &= -A = -\epsilon n l \\ \log \frac{I}{I_0} &= -(855 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times \\ &\quad (3.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \times (0.25 \text{ cm}) \\ &= -0.695 \end{aligned}$$

したがって、吸光度は 0.695 である。また

$$\frac{I}{I_0} = 0.202$$

なので透過光強度は入射光強度の 20.2% まで減少する。

7・5 ローレンツ型のスペクトルの半値全幅と励起寿命との間には

$$\Delta E \times \tau = \hbar$$

の関係がある。したがって

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar / \tau = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js} / 16.0 \text{ ns} \\ &= 6.56_2 \times 10^{-27} \text{ J} \\ &= 6.56_2 \times 10^{-27} \text{ J} \times 1.51 \times 10^{27} \text{ MHz J}^{-1} \\ &= 9.91 \text{ MHz} \end{aligned}$$

一方、ドップラー拡がり $\omega = 2\pi\nu$, $\nu_0/c_0 = 1/\lambda$ に注意し、アボガドロ定数を N_A とすると

$$\begin{aligned} \Delta\nu_D &= 2 \times \frac{1}{\lambda} \left(\frac{k_B N_A T}{M N_A} 2 \ln 2 \right)^{1/2} \\ &= \frac{2}{\lambda} \left(\frac{RT}{M N_A} 2 \ln 2 \right)^{1/2} \\ &= \frac{2}{589.6 \times 10^{-9} \text{ m}} \times \\ &\quad \left(\frac{8.314 \text{ J/K} \times 1000 \text{ K}}{23.0 \times 10^{-3} \text{ kg}} \times 2 \times 0.693_1 \right)^{1/2} \\ &= \frac{2}{589.6 \times 10^{-9} \text{ m}} \times (0.501_0 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2)^{1/2} \\ &= \frac{2 \times 0.707_8 \times 10^3 \text{ m/s}}{5.896 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 2.40 \times 10^9 \text{ Hz} \end{aligned}$$

◆確認問題

7・1 (a) $\mu_e = e r$ [C m = A s m]

(b) $F = Q |E|$ で、 F は力 [N = kg m/s²], Q は電荷 (charge) [C = A s] である。したがって
 $|E| = F/Q$ [N/C = kg m s⁻³ A⁻¹] または [V/m]

(c) Γ [s⁻¹]

$$\begin{aligned} \text{(d)} \quad \epsilon_0 &= \left[\frac{\text{C}}{\text{Vm}} = \frac{\text{C}}{\text{J C}^{-1} \text{m}} = \frac{\text{C}^2}{\text{J m}} \right. \\ &= \left. \frac{(\text{As})^2}{(\text{Nm}) \text{m}} = \frac{\text{A}^2 \text{s}^2}{(\text{m kg s}^{-2}) \text{m}^2} = \frac{\text{A}^2 \text{s}^4}{\text{kg m}^3} \right] \end{aligned}$$

(e) $\mu_e |E|$ [(A s m) (kg m s⁻³ A⁻¹) = m² kg s⁻²] または [CV]

(f) $\hbar \Gamma$ [(J s) s⁻¹ = J = m² kg s⁻²]. したがって、 $\mu_e |E|$ と $\hbar \Gamma$ はともにエネルギーの次元をもつ。

(g) $\epsilon_0 |E|^2$ [(A² s⁴ kg⁻¹ m⁻³) (kg m s⁻³ A⁻¹)² = kg m⁻¹ s⁻²]. ここで [kg m⁻¹ s⁻² = (kg m² s⁻²) m⁻³ = J m⁻³] は単位体積あたりのエネルギーであることに注意。

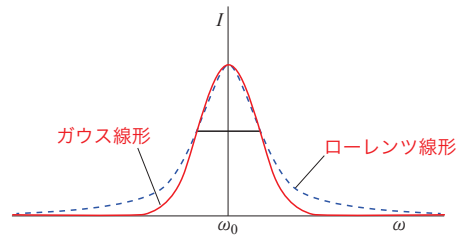
7・2 光の吸収確率 $W \propto \cos^2 \theta$

7・3 吸収断面積は 1 分子あたりの吸収係数なので

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{6.0 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} \\ &= \frac{1.5 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} \\ &= 2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molecule} \\ &= 2.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2/\text{molecule} \end{aligned}$$

(参考: これは、0.25 Å² に相当する。)

7・4



◆実戦問題

7・5 ア. (通電)加熱, イ. 短い, ウ. 増幅, エ. 反転, オ. 利得, カ. 損失, キ. 連続, ク. パルス, ケ. 可干渉性(コヒーレンス)

7・6 A 周期 T は

$$T = \lambda/c_0 = \frac{8.00 \times 10^{-7} \text{ m}}{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}} = 2.66_7 \times 10^{15} \text{ s}$$

光子 1 個あたりのエネルギーは

$$\begin{aligned} h\nu &= h \frac{c_0}{\lambda} = \frac{6.62_6 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{8.00 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 2.48_4 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

したがって、1 周期のあいだに放出される光子数は

$$\begin{aligned} &\frac{1.00 \times 10^3 \text{ J/s}}{2.48_4 \times 10^{-19} \text{ J}} \times 2.66_7 \times 10^{15} \text{ s} \\ &= 1.07 \times 10^7 \text{ photons} \end{aligned}$$

B 速度 v で向かってくる分子の共鳴周波数は

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + v/c_0}$$

なので、その波長は

$$\lambda' = \frac{c_0}{\nu'} = \lambda \left(1 - \frac{v}{c_0} \right)$$

したがって、波長のシフト量は

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = -\lambda \frac{v}{c_0}$$

- C** エネルギーの保存則から、光放出の際の反跳を考慮すると反跳により原子が得る並進エネルギー、 $\frac{1}{2} M v^2$ だけ放出される光のエネルギーが小さくなる。すなわち

$$\Delta E = h\nu + \frac{1}{2} M v^2$$

したがって

$$v = \sqrt{\frac{2}{M} \left(\Delta E - h \frac{c_0}{\lambda} \right)}$$

7・7 $\frac{I}{I_0} = 0.75 \quad \log(0.75) = -\varepsilon c l$

より

$$c = \frac{-\log(0.75)}{\varepsilon l} = \frac{0.125}{(5.5 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}) \times 2.4 \text{ cm}} \\ = 9.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$$

7・8 式(7.48)より

$$\Delta E = \frac{h}{\tau} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{1.0 \times 10^{-12} \text{ s}} = 6.63 \times 10^{-22} \text{ J} \\ = 33 \text{ cm}^{-1}$$

8 章

◆チャレンジ問題

- 8・1** (a) ベンゼン (C_6H_6): $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', I, 2S_6, 2S_6, 3\sigma_v, 3\sigma_d$
(b) アレン (C_3H_4): $E, C_2, 2C_2', 2S_4, 2\sigma_d$

- 8・2** (a) C_{2v} (b) C_{2h} (c) D_{6h} (d) C_1 (e) D_{3h} (f) C_{3h}

8・3

$$D(\hat{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D(\hat{\sigma}_x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{\sigma}_y) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- 8・4** sp^2 混成: 3つの σ 結合からなる C_{2v} の対称性の分子を考えると、この点群の対称操作に対して

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ	3	1	1	3

となるので、 $\Gamma = A_1 + B_1 + B_2$ である。したがって、この3本の σ 結合は A_1 対称性をもつ 2s 軌道とそれぞれ B_1, B_2 対称性をもつ $2p_x, 2p_y$ 軌道からなる。

sp 混成: 直線状に並んだ2つの結合からなる $C_{\infty v}$ 対称性の分子を考えると、この点群の対称操作に対して

$C_{\infty v}$	E	C_{∞}^{ϕ}	$\cdots$	$\infty \sigma_v$
Γ	2	2	$\cdots$	2

となるので、 $\Gamma = A_1 + A_1$ である。したがって、この2本の σ 結合は A_1 対称性をもつ 2s 軌道と $2p_z$ 軌道からなる。

- 8・5** ψ_2 は $\hat{C}_6$ に関して反対称なので B

$\hat{C}_2'$ に関して反対称なので B_2

$\hat{I}$ に関して対称なので B_{2g}

- 8・6** 点群 C_{4v} の指標表より d_{xy} は B_2 , $d_{x^2-y^2}$ は B_1 対称性をもつ。一方、 $\hat{z}, \hat{t}_z$ はそれぞれ A_1, A_2 対称性。したがって、 $\hat{z}$ についての行列要素は

$$B_2 \times A_1 \times B_1 = B_2 \times B_1 = A_2$$

であるためゼロである。一方、 $\hat{t}_z$ については

$$B_2 \times A_2 \times B_1 = B_1 \times B_1 = A_1$$

となるため行列要素はゼロでない値をとり得る。

◆確認問題

- 8・1** 以下の C_{3v} における群表において単位元と逆元の存在は明らかであり、またこの表を用いると結合律も成立していることがわかる。

第一の操作	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
第二の操作	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

- 8・2** (a) $D_{\infty h}$ (b) $C_{\infty v}$ (c) C_{2v} (d) C_{3v} (e) D_{2h}

(f) C_s (g) D_{3d} (h) C_{2v} (i) T_d (j) D_{2h} (k) $D_{\infty h}$

- 8・3** C_{3v} において N_{2p} 軌道は $A_1(p_z)$, $E(p_x, p_y)$ の対称性をもつ。直積表から $A_1 \times A_1 = A_1$, $E \times E = A_1 + A_2 + E$ なので、 p_z は s_1 と、 p_x, p_y は s_2, s_3 とゼロでない重なり積分をもち得る。

- 8・4** 励起状態の電子配置は $1a_1^2 2a_1^1 1b_1^3 a_1$ となり、その対称性は 1T_2 である。 T_d では (x, y, z) はすべて T_2 の対称性をもつから、この遷移はすべて許容遷移。

- 8・5** 分子のハミルトニアン演算子 $\hat{H}$ は分子のエネルギーを表す演算子である。したがって、その分子が属する点群のあらゆる対称操作をおこなってもそのエネルギーの大きさやその符号が変化しないことからわかるように、この演算子は全対称である。したがって、 ψ と ψ' が異なる対称種に属するならば $\psi' \hat{H} \psi$ は必ず全対称ではないので、その積分値はゼロとなる。

◆実戦問題

- 8・6** $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi = ab\psi$

なので

$$\hat{C}\psi = -i[\hat{A}, \hat{B}]\psi = -i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = (ab - ba)\psi = 0$$

8・7 A $\mathbf{D}(\hat{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{D}\{\hat{C}_2(z)\} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

$\mathbf{D}\{\hat{\sigma}_v(xz)\} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $\mathbf{D}\{\hat{\sigma}_v(yz)\} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

B $\hat{P}_{A_2}\psi_1 = \frac{1}{4} [\hat{E} + \hat{C}_2 - \hat{\sigma}(xz) - \hat{\sigma}(yz)] \psi_1$

$$= \frac{1}{4} (\psi_1 - \psi_3 - \psi_3 + \psi_1)$$

$$= \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_3)$$

$$\hat{P}_{B_1}\psi_1 = \frac{1}{4} [\hat{E} - \hat{C}_2 + \hat{\sigma}(xz) - \hat{\sigma}(yz)] \psi_1$$

$$= \frac{1}{4} (\psi_1 + \psi_3 + \psi_3 + \psi_1)$$

$$= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_3)$$

$$\hat{P}_{B_1}\psi_2 = \frac{1}{4} [\hat{E} - \hat{C}_2 + \hat{\sigma}(xz) - \hat{\sigma}(yz)] \psi_2$$

$$= \frac{1}{4} (\psi_2 + \psi_2 + \psi_2 + \psi_2)$$

$$= \psi_2$$

したがって、規格化した新しい基底は

$$\psi_A = \psi_2 \quad \psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_3)$$

$$\psi_C = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_3)$$

C 新しい基底のもとではハミルトニアンはブロック化され

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

8・8 A $\psi_1: A_1 \quad \psi_2, \psi_3: E$

B x_{2s}, x_{2p_z} は A_1 , x_{2p_x}, x_{2p_y} は E の対称種である。線形結合により分子軌道を形成できるのは同じ対称種のものに限られるので、 ψ_1 は x_{2s}, x_{2p_z} と、一方、 ψ_2, ψ_3 は x_{2p_x}, x_{2p_y} と分子軌道を形成できる。

8・9 それぞれの炭素原子の p 軌道（紙面に垂直）を ψ_i ($i=1,2,3,4$) とすると分子軌道は

$$\mathcal{W}_1 = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4$$

$$\mathcal{W}_2 = \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4$$

$$\mathcal{W}_3 = \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4$$

$$\mathcal{W}_4 = \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4$$

である。シス体は C_{2v} 、トランス体は C_{2h} の対称性をもっている。したがって、シス体では $\mathcal{W}_1, \mathcal{W}_2, \mathcal{W}_3$, $\mathcal{W}_4$ はそれぞれ B_1, A_2, B_1, A_2 、トランス体は $A_u, B_g, A_u,$

B_g という既約表現をもつ。

9 章

◆チャレンジ問題

9・1 この分子の換算質量は

$$\mu = \frac{(12.00\text{u})(15.99\text{u})}{(12.00 + 15.99)\text{u}} (1.661 \times 10^{-27} \text{ kg u}^{-1})$$

$$= 1.138_7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

なので

$$k = (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu$$

$$= [2\pi(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) (2170 \text{ cm}^{-1})$$

$$(100 \text{ cm m}^{-1})]^2 (1.138_7 \times 10^{-26} \text{ kg})$$

$$= 1.903 \times 10^3 \text{ kg s}^{-2} = 1.903 \times 10^3 \text{ N m}^{-1}$$

9・2 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ と $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ の換算質量は、それぞれ 7.200, 7.548 である。振動の波数は換算質量の平方根に反比例するので

$$\tilde{\nu} = 2710 \times \sqrt{\frac{7.200}{7.548}} = 2119 \text{ cm}^{-1}$$

9・3 この分子の換算質量は

$$\mu = \frac{12.00 \times 15.99}{(12.00 + 15.99)N_A} = \frac{191.88}{27.99 \times 6.022 \times 10^{23}}$$

$$= 1.138 \times 10^{-23} \text{ g} = 1.138 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

である。この分子の慣性モーメントは

$$I = \mu r^2 = 1.138 \times 10^{-26} \times (112.8 \times 10^{-12})^2$$

$$= 1.448 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

したがって、回転定数は

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1.054 \times 10^{-34})^2}{2 \times 1.448 \times 10^{-46}} = 0.3836 \times 10^{-22} \text{ J}$$

$$= 0.5789 \times 10^5 \text{ MHz}$$

$J=0 \rightarrow 1$ の遷移周波数は

$$E(1) - E(0) = B[1 \times (1+1) - 0 \times (0+1)] = 2B$$

$$= 2 \times 0.5789 \times 10^5 = 1.158 \times 10^{11} \text{ Hz}$$

$J=1 \rightarrow 2$ の遷移周波数は

$$E(2) - E(1) = B[2 \times (2+1) - 1 \times (1+1)] = 4B$$

$$= 4 \times 0.5789 \times 10^5 = 2.316 \times 10^{11} \text{ Hz}$$

9・4 漸化式を使うと

$$x|v\rangle = (1/2)\{|v+1\rangle + 2v|v-1\rangle\}$$

$$x^2|v\rangle = x\{x|v\rangle\}$$

$$= (1/2)\{x|v+1\rangle + 2vx|v-1\rangle\}$$

$$= (1/2)\{(1/2)\{|v+2\rangle + 2(v+1)|v\rangle\} +$$

$$2v(1/2)\{|v\rangle + 2(v-1)|v-2\rangle\}\}$$

$$= (1/4)\{|v+2\rangle + 2(v+1)|v\rangle +$$

$$v|v\rangle + 2v(v-1)|v-2\rangle\}$$

$$= \frac{1}{4}|v+2\rangle + \frac{1}{2}(3v+1)|v\rangle + 2v(v-1)|v-2\rangle$$

となる。したがって

$$\langle v'|x^2|v\rangle = (1/4)\langle v'|v+2\rangle + (1/2)(3v+1)\langle v'|v\rangle +$$

$$2v(v-1)\langle v'|v-2\rangle$$

$$= (1/4)\delta_{v',v+2} + (1/2)(3v+1)\delta_{v',v} + 2v(v-1)\delta_{v',v-2}$$

より、第1, 3項から $\Delta v = v' - v = \pm 2$ の遷移が許容となる。

- 9・5** $\tilde{B}' > \tilde{B}''$ なので、 J'' が増加するにつれて $\tilde{\nu}^0(J'')$ は低下する。したがって、Q 枝は周波数の低い方向にばらけていく。また、式 (9.37), (9.39) において $\tilde{B}' + \tilde{B}'' > 0$, $\tilde{B}' - \tilde{B}'' > 0$, $3\tilde{B}' - \tilde{B}'' > 0$ なので、P 枝では J'' に依存する第2, 3項が異符号、R 枝では同符号となり、P 枝にバンドヘッドが現れる。バンドヘッドでは

$$\frac{d\tilde{\nu}^0(J'')}{dJ''} = -(\tilde{B}' + \tilde{B}'') + 2(\tilde{B}' - \tilde{B}'')J'' = 0$$

となる。したがって

$$J'' = \frac{\tilde{B}' + \tilde{B}''}{2(\tilde{B}' - \tilde{B}'')}$$

これを、式 (9.37) に代入すると

$$\tilde{\nu}^0(J'') = \tilde{\nu}_0 - \frac{(\tilde{B}' + \tilde{B}'')^2}{4(\tilde{B}' - \tilde{B}'')}$$

- 9・6** (1) ν_3 モードでは、対称操作 $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v(xz)$, $\hat{\sigma}_v(yz)$ に関して、対称、反対称、対称、反対称なのでその行列表現における指標は、1, -1, 1, -1 である。したがって、これは B_1 対称種である。
(2) CO_2 の ν_2 モード：赤外活性、ラマン不活性
 H_2O の各振動モード：すべて赤外、ラマンとも活性

- 9・7** (010): A_1
(001): B_1
(100): A_1
(110): $A_1 \times A_1 = A_1$
(120): $A_1 \times A_1 \times A_1 = A_1$
(101): $A_1 \times B_1 = B_1$

◆確認問題

- 9・1** $J = 4 \leftarrow 3$ の遷移なので
 $\Delta E = 2B(3+1) = 8B = 408 \text{ GHz}$
したがって、回転定数は
 $B = 408/8 = 51.0 \text{ GHz} = 3.38_6 \times 10^{-23} \text{ J}$
 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ の換算質量は
$$\mu = \frac{14.0 \times 16.0}{14.0 + 16.0} \times \frac{1}{6.022 \times 10^{26}} = 1.24 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

したがって
$$r = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu B}} = \sqrt{\frac{(1.054 \times 10^{-34})^2}{2 \times 1.24 \times 10^{-26} \times 3.38_6 \times 10^{-23}}} = 1.15 \times 10^{-10} \text{ m} = 115 \text{ pm}$$

- 9・2** 遷移波数は

$$\nu = 1.50 \times 10^{12} \text{ Hz}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_0} = \frac{1.50 \times 10^{12}}{2.998 \times 10^8} = 50.0 \text{ cm}^{-1}$$

また、エネルギーは

$$h\nu = 6.62_6 \times 10^{-34} \times 1.50 \times 10^{12} = 9.94 \times 10^{-4} \text{ aJ}$$

- 9・3** 調和振動子のエネルギー準位は

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar c \tilde{\nu}$$

である。一方、モースポテンシャルにしたがう非調和振動子の場合、

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega \chi_e$$

$$= \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar c \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar c \tilde{\nu} \chi_e$$

したがって、この分子の振動状態 $v = 1 \sim 5$ のエネルギーは以下のとおり。

v	Harmonic	Morse
0	—	—
1	2,990	2,886
2	5,980	5,668
3	8,970	8,346
4	11,960	10,920
5	14,950	13,390

* 単位は cm^{-1}

- 9・4** (a) $3 \times 6 - 6 = 12$ (b) $3 \times 12 - 6 = 30$
(c) $3 \times 4 - 5 = 7$

- 9・5** 換算質量は $\mu = m_c m_o / (m_c + m_o)$ である。そこで、それぞれの CO の換算質量は $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$: 7.17, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: 7.55, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$: 7.2, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$: 6.86 なので、波数の高い順から並べると、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ となる。

◆実戦問題

- 9・6** 遷移行列要素の J 依存性を無視できるとすると、吸収線の強度は下準位の占有数に比例する。そこで、回転状態のボルツマン分布は

$$f(J) = \frac{N_J}{N} = \frac{(2J+1)}{q} \exp[-hcBJ(J+1)/k_B T]$$

である。ここで、 q は回転の分配関数、また一つの回転状態には $-M_J, \dots, +M_J$ までの $2J+1$ の縮重度があることに注意する。そこで、 $f(J)$ を J に関して微分し、その微係数が 0、すなわち

$$\frac{\partial f(J)}{\partial J} = 0$$

となる条件を満たす J を求めると問題の式を導くことができる。

- 9・7** メタンは4つの水素原子を正四面体の頂点にもっている。そこで、隣り合う2つの C-H 結合を含む面において $\tan \theta = 1/\sqrt{2}$ である。したがって、 $\cos^2 \theta = 1/(1+\tan^2 \theta) = 2/3$ となる。水素原子の質量を m_H 、C-H 間の結合距離を r とすると、軸の周りの慣性モーメントは

$$I = 4 \times m_H (r \cos \theta)^2 = 4m_H r^2 \cos^2 \theta$$

$$= 4m_H r^2 \times \frac{2}{3} = \frac{8}{3} m_H r^2$$

である。

$$R(J'') = \tilde{\nu} + 2\bar{B}(J'' + 1)$$

より

$$R(0) = \tilde{\nu} + 2\bar{B} = 3029.12 \text{ cm}^{-1}$$

$$R(1) = \tilde{\nu} + 4\bar{B} = 3038.87 \text{ cm}^{-1}$$

となり、 $\bar{B} = 4.88 \text{ cm}^{-1}$ である。そして

$$m = m_{\text{H}} = \frac{1.01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23}} \\ = 1.677 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} \quad I = \frac{8}{3} m r^2$$

より、C-H間の結合距離は次のように求められる。

$$r^2 = \frac{3h}{64\pi^2 c_0 m B} \\ = \frac{3 \times (6.626 \times 10^{-34})}{64\pi^2 \times (2.998 \times 10^8) \times (1.677 \times 10^{-27}) \times (4.875 \times 10^2)} \\ = 1.264 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \\ r = 1.12 \times 10^{-10} \text{ m} = 112 \text{ pm}$$

9・8 $\omega_i = \sqrt{\kappa_i}$ なので、 κ_2 と κ_3 を比べる。

$$\kappa_2 = \frac{\kappa}{m_{\text{B}}} \quad \kappa_3 = \frac{km}{m_{\text{A}} m_{\text{B}}} = \frac{k(m_{\text{A}} + 2m_{\text{B}})}{m_{\text{A}} m_{\text{B}}}$$

なので

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2} = \frac{k(m_{\text{A}} + 2m_{\text{B}})}{m_{\text{A}} m_{\text{B}}} \cdot \frac{m_{\text{B}}}{k} \\ = 1 + 2 \frac{m_{\text{B}}}{m_{\text{A}}} > 1$$

である。したがって、反対称伸縮振動のほうが対称伸縮振動より高波数である。

9・9 z 軸、 y 軸に沿った吸収強度を I_z 、 I_y とすると

$$I_z \propto \cos^2 \theta \quad I_y \propto \sin^2 \theta$$

よって

$$\frac{I_z}{I_y} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2 = 0.6$$

なので

$$\tan \theta = \sqrt{1/0.6} = 1.29 \quad \theta = 52.2 \text{ 度}$$

10 章

◆チャレンジ問題

$$10\cdot1 \quad E_I(\pm 1/2) = g_N \mu_N H I_z \\ = \frac{8.407 \times 10^9 \times 5.585}{2.003 \times 1836} = 12.77 \text{ MHz}$$

10・2 プタジエン分子は4つの等価なH原子(a)と2つの等価なH原子(b)をもっている。

したがって、 m_a が 2, 1, 0, -1, -2 で 1:4:6:4:1 の比率、さらに m_b が 1, 0, -1 で 1:2:1 の比率で状態の数が決まっている。

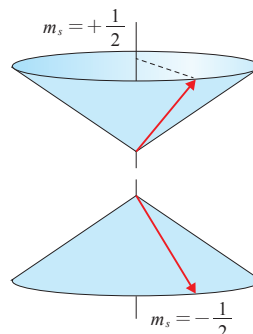
10・3 エチルラジカルの ESR スペクトルでは、 CH_3 の 1:3:3:1 パターンが、さらに CH_2 の 1:2:1 パターンに分裂している。

10・4 パスカルの三角形より、1:6:15:20:15:6:1 パターンの等間隔のスペクトル線が予想される。

10・5 エチルアルコールのグループ a とグループ b と同様のスペクトル線が観測される。

◆確認問題

10・1 下図参照。



10・2 $m_l = 1, 0, -1$ で、パスカルの三角形と同様な操作をすると、強度比が、1:3:6:7:6:3:1 の等間隔のスペクトル線が予測される。

$$10\cdot3 \quad \frac{90 \text{ MHz}}{12.77 \text{ MHz}} = \frac{x}{0.3 \text{ T}} \quad \therefore x = 2.35 \text{ T}$$

10・4 酢酸エチルでは、カルボキシル基にメチル基とエチル基が結合しており、それぞれのH原子がNMR スペクトルを与える。その2つの間の相互作用は大きくないので、エチル基の CH_2 の 1:2:1 パターン、 CH_3 の 1:3:3:1 パターン、そしてカルボキシル基に隣接する CH_3 の1本のスペクトル線が予測される。

10・5 化学シフト 6 付近に見られる 1:3:3:1 パターンは CH_3 によるもので、化学シフト 2 付近に見られる 2 本線は単独のH原子によるものであると考えられる。したがって、 $\text{CH}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ だと同定できる。

◆実戦問題

$$10\cdot6 \quad \text{Focus 10.1 より} \\ {}^3\text{P}_2 < {}^3\text{P}_1 (150 \text{ cm}^{-1}) < {}^3\text{P}_0 (225 \text{ cm}^{-1})$$

10・7 1, 4, 5, 8 の位置のC原子に結合している4つの等価なH原子によって 1:4:6:4:1 のパターンに分裂し、それがさらに 2, 3, 6, 7 の位置のC原子に結合している4つの等価なH原子によって 1:4:6:4:1 のパターンに分裂している。

10・8 $m_l = 1, 0, -1$ で、パスカルの三角形と同様な操作をすると、強度比が、1:4:10:16:19:16:10:4:1 の等間隔のスペクトル線が予測される。

10・9 両方とも CH_3 と単独のH原子が予測されるが、それぞれの化学シフトの値から、A: アセトアルデヒド、B: 酢酸、と同定される。

11 章

◆チャレンジ問題

11.1 CO_2 の 1 モルあたりの質量は $0.044 \text{ kg mol}^{-1}$ である.

$$300\text{K}: u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{0.044}} = 412 \text{ m s}^{-1}$$

$$500\text{K}: u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 500}{0.044}} = 532 \text{ m s}^{-1}$$

11.2 $\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 77}{3.14 \times 0.028}} = 241 \text{ m s}^{-1}$

$$\sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times T}{3.14 \times 0.028}} = 700 \text{ より } T = 648 \text{ K}$$

11.3 $8.9 \times 10^{34} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$

11.4 $6Dt = (0.1\text{m})^2$
 $t = \frac{10^{-2}}{6 \times 7.1 \times 10^{-5}} = 2.3 \times 10 \text{ s}$

◆確認問題

11.1 A a: 分子間力を反映する定数

b: 分子体積を反映する定数

B 式(11.52)とその説明

C 式(11.57)

D 図 11-15 参照

11.2 ・理想気体

$$\begin{aligned} 20 \text{ L の容器}: P &= nRT/V \\ &= 2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K} / 0.02 \text{ m}^3 \\ &= 2.27 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.227 \text{ MPa} = 0.23 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0.20 \text{ L の容器}: P &= nRT/V \\ &= 2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K} / 0.0002 \text{ m}^3 \\ &= 2.27 \times 10^7 \text{ Pa} = 22.7 \text{ MPa} = 23 \text{ MPa} \end{aligned}$$

・ファンデルワールス気体

$$\begin{aligned} 20 \text{ L の容器}: P &= \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} \\ &= \frac{2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}}{0.02 \text{ m}^3 - 2 \text{ mol} \times 0.04 \text{ L mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}} - \frac{4 \text{ mol}^2 \times 2.0 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2} \times 10^5 \text{ Pa bar}^{-1} \times 10^{-6} \text{ m}^6 \text{ L}^{-2}}{(0.02 \text{ m}^3)^2} \\ &= \frac{4539}{0.02} - \frac{8 \times 10^{-1}}{4 \times 10^{-4}} \\ &= (2.27 - 0.02) \times 10^5 \text{ Pa} = 0.225 \text{ MPa} \\ &= 0.23 \text{ MPa} \end{aligned}$$

これは、ほとんど理想気体であることがわかる.

0.20 L の容器:

$$\begin{aligned} P &= \frac{4539}{2.0 \times 10^{-4} - 0.8 \times 10^{-4}} - \frac{8 \times 10^{-1}}{4 \times 10^{-8}} \\ &= (3.78 - 2) \times 10^7 \text{ Pa} = 17.8 \text{ MPa} \end{aligned}$$

11.3 A Z の正のずれは分子体積の効果で、負のずれは分子間相互作用を表す. A はほとんど分子間相互作用が働いていないので、水素. B がその次に分子間相互作用が小さいと考えられる酸素で、C がその次に分子相互作用の小さいオゾン.

D は水素結合で一番分子間相互作用の強い水.

B Z つまり体積が急に小さくなっているので凝縮

C 凝集するときの圧力なので飽和蒸気圧

D 飽和蒸気圧が 1 気圧よりも小さいので 90°C

◆実戦問題

11.4 A $u_{\text{rms}} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$

B $u_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 4}{0.002}} = 223 \text{ m s}^{-1}$

C この速さの水素分子の運動量は

$$\begin{aligned} p &= Mu_{\text{rms}} = \sqrt{3RTM} = 0.4467 \text{ kg m s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 7.418 \times 10^{-25} \text{ kg m s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= h/p = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} / 7.418 \times 10^{-25} \text{ kg m s}^{-1} \\ &= 8.93 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

11.5 まず小さくて分子間相互作用の小さい (1) と (2) の 2 つが希ガス. より小さくて相互作用の弱い (1) がヘリウムで (2) がアルゴン. 水とベンゼンではベンゼンの方が圧倒的に大きいので (3) がベンゼンで、(4) が水. よって、
 (1)ヘリウム (2)アルゴン (3)ベンゼン (4)水

11.6 A T_c

B V から V_b までは圧力が増加する. V_b から V_a までは圧力一定で、液体部分が増える.

C $V_m^3 - 3V_{c,m}V_m^2 + 3V_{c,m}^2V_m - V_{c,m}^3 = 0$
 と比較して

$$V_{c,m} = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

11.7 A $Z \geq 1$ ゆえ ①の第 2 項と第 3 項の和が正でないといけない.

$$\frac{bV}{1-(b/V)} \geq \frac{1}{RT} \left(\frac{a}{V} \right)$$

両辺に V/b をかけて

$$\frac{1}{1-(b/V)} \geq \frac{1}{RT} \left(\frac{a}{b} \right)$$

B $\frac{1}{RT} \left(\frac{a}{b} \right) = \frac{1}{X}$

とおいて、 $Z \leq 1$ より

$$\frac{1}{1-(b/V)} \leq \frac{1}{X}$$

となるので

$$1-(b/V) \geq X \quad 1-X \geq \frac{b}{V} \quad V \geq \frac{b}{1-X} \quad (RT \leq a/b \text{ より } X \leq 1)$$

C A: $a/b = 113 \text{ atm L mol}^{-1}$

B: $a/b = 9.07 \text{ atm L mol}^{-1}$

$$RT = 0.08205 \times 273 \text{ K} = 22.4 \text{ atm L mol}^{-1}$$

A は $\frac{RT}{(a/b)} = X < 1$ になるので NH_3 , よって B

は H_2 .

D 式①の両辺に $V(V-b)$ をかけて

$$\frac{PV^2(V-b)}{RT} = V(V-b) + bV - \frac{a}{RT}(V-b)$$

$$(V-b)\left(\frac{PV^2}{RT} - V + \frac{a}{RT}\right) - bV = 0$$

展開して V でまとめて

$$\frac{PV^3}{RT} - \left(\frac{bP}{RT} + 1\right)V^2 + \left(\frac{a}{RT}\right)V - \frac{ab}{RT} = 0$$

T_c と P_c を代入して

$$\left(\frac{1}{8b}\right)V_c^3 - \left(\frac{9}{8}\right)V_c^2 + \left(\frac{27b}{8}\right)V_c - \frac{27b^2}{8} = 0$$

$$V_c^3 - 9bV_c^2 + 27b^2V_c - 27b^3 = 0$$

$$V_c = 3b$$

12 章

◆チャレンジ問題

12・1 可逆では

$$w = -\int_1^2 PdV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= -(2\text{mol})(8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K}) \ln\left(\frac{10}{20}\right)$$

$$= 3.46 \text{ kJ}$$

一定圧力では

$$w = -10 \text{ MPa}(0.01 \text{ m}^3 - 0.02 \text{ m}^3) = 100 \text{ kJ}$$

12・2 明らかに液体ベンゼンの体積は無視できる。気体の体積は

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(353 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(1.013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})}$$

$$= 2.90 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$P\Delta V_m = RT = (8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(353 \text{ K})$$

$$= 2.94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U_m = \Delta H_m - P\Delta V_m = 30.7 \text{ kJ mol}^{-1} - 2.94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

これからわかるように水よりも内部エネルギーの増加は少ない。これは、水は水素結合があるためである。

12・3 等温では 12 L, 断熱では 8.6 L

◆確認問題

12・1 定温可逆なので

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}\right) dV$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2-nb}{V_1-nb} - n^2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

12・2 定圧では $PdV = nRdT$ ゆえ

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nR \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$= -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (400 - 300) \text{ K}$$

$$= -1.66 \text{ kJ} = -1.7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = q = 2 \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 2 \times \left(\int_{T_1}^{T_2} 30 dT + 0.1 \int_{T_1}^{T_2} T dT \right)$$

$$= 2 \times 30 \times (400 - 300) + 2 \times 0.1 \times (400^2 - 300^2) / 2$$

$$= 6 \text{ kJ} + 7 \text{ kJ} = 13 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w = 13 - 1.7 = 11.3 \text{ kJ}$$

12・3 定積可逆過程では $w = 0$ である。

$H = U + nRT$ より理想気体では $C_p = C_v + R$ だから

$$q = 2 \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = 2 \times \left(\int_{T_1}^{T_2} C_p dT - R \int_{T_1}^{T_2} dT \right)$$

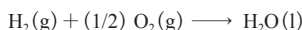
$$= 13 - 1.7 = 11.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q = 11.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = 13 \text{ kJ}$$

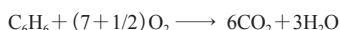
12・4 C(黒鉛) + $O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

$$\Delta_c H^\circ = -394 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (a)$$



$$\Delta_c H^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (b)$$

ベンゼンの燃焼は

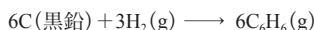


$$\Delta_c H^\circ = -3139 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (c)$$

ゆえに, $6(a) + 3(b) - (c)$ で

$$-394 \times 6 - 286 \times 3 + 3139 = -83$$

よって



$$\Delta_r H^\circ = -83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

◆実戦問題

12・5 A ア:3 イ:0 ウ:3/2 エ:3 オ:2 カ:5/2

$$B \quad C_v = \frac{3}{2} R \text{ ゆえ, } 1.00 \text{ mol} \left(\frac{3}{2}\right) 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 12.5 \text{ J}$$

$$C_p = \frac{5}{2} R \text{ ゆえ, } 1.00 \text{ mol} \left(\frac{5}{2}\right) 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 20.8 \text{ J}$$

$$PV^{5/3} = \text{一定} \text{ ゆえ } P_2 = 100 \text{ kPa} (2)^{5/3} = 317 \text{ kPa}$$

$$C \quad \left(\frac{5}{2}\right) 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.547 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} (\text{M g mol}^{-1})$$

$$M = 38 \text{ gmol}^{-1}$$

12・6 A $PV = RT$

B(1) 与式を T_1, V_1 から T_2, V_2 へ積分して

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (1-\gamma) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

よって

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}$$

$$T = PV/R \text{ を代入して}$$

$$PV^\gamma = \text{一定}$$

(2) 断熱状態では $\gamma > 1$ ゆえボイルの法則の

$PV = \text{一定}$ より傾きが大きくなるはず。よって A.

(3) 単原子分子では $\gamma = 5/3$, 2 原子分子では $\gamma = 7/5 = 1.4$ ゆえ N_2 .

13 章

◆チャレンジ問題

13.1 それぞれの過程での S を計算する.

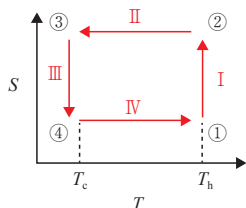
過程 I : 状態 1 から状態 2 へ等温可逆膨張させる (状態 1 : $T_h, P_1, V_1 \rightarrow$ 状態 2 : T_h, P_2, V_2). 熱の移動量を q_h とする. $\Delta S = q_h/T_h, \Delta T = 0$

過程 II : 状態 2 から状態 3 へ断熱可逆膨張させる (状態 2 : $T_h, P_2, V_2 \rightarrow$ 状態 3 : T_c, P_3, V_3). 熱の移動は $q = 0$ である. $\Delta S = 0, \Delta T = T_c - T_h$

過程 III : 状態 3 から状態 4 へ等温可逆圧縮させる (状態 3 : $T_c, P_3, V_3 \rightarrow$ 状態 4 : T_c, P_4, V_4). 熱の移動量を q_c とする. $\Delta S = q_c/T_c, \Delta T = 0$

過程 IV : 状態 4 から断熱可逆圧縮して元の状態に戻る (状態 4 : $T_c, P_4, V_4 \rightarrow$ 状態 1 : T_h, P_1, V_1). 熱の移動は $q = 0$ である. $\Delta S = 0, \Delta T = T_h - T_c$

よって下のような長方形になる.



13.2 S は状態関数なので, 断熱可逆圧縮を考えればよい. 断熱過程なので $\delta q = 0$ であり, よって全体として $\Delta S = 0$ である. これを分離して考えてみる.

$$(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_2)$$

たしかに等温可逆的に圧縮すれば, 体積による S の変化分は $nR \ln(V_2/V_1)$ であり, これは負になる. しかし断熱圧縮によって温度が上昇し, そのエネルギーの上昇分は熱力学第一法則によって仕事分と等しく, $-nR \ln(V_2/V_1)$ である. この過程では

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = -nR \ln(V_2/V_1)$$

なので, 足したら 0 になる.

13.3 S は状態関数なので $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ と変化させたときを考えればよい.

最初の過程は $nC_V \ln(T_2/T_1)$ であり, 次の過程は $nR \ln(V_2/V_1)$ である. よって, これらを足せばよい.

$$nC_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

◆確認問題

13.1 A 理想気体なので

$$\delta q = -\delta w = PdV = nRTdV/V$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln\left(\frac{30}{20}\right) \\ &= 6.73 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$B \quad \delta q = -\delta w = PdV = Pd\left(\frac{nRT}{P}\right) = -\left(\frac{nRT}{P}\right)dP$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= -2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln\left(\frac{0.5}{2}\right) \\ &= 23.0 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

C 可逆過程なので全体のエントロピー変化はない. よって外界のエントロピー変化は -23.0 J K^{-1}

$$13.2 \quad \Delta S = \frac{5 \text{ mol} \times 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 546 \text{ J K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} 13.3 \quad \Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 0.3R \ln(4) = 3.5 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

◆実戦問題

13.4 最大効率 η はカルノーサイクルで $\eta = 1 - \left(\frac{T_c}{T_h}\right)$ なので, $\eta = 1 - \left(\frac{373}{773}\right) = 0.517$

13.5 A 単原子理想気体では並進運動に関して 3 つの自由度があるので, エネルギーの等分配則から $U = (3/2)RT$ をもつ. この温度微分が C_V であるので, 1 モルの単原子理想気体の場合の C_V は $3R/2$ であることがわかる.

B 式(12.20)の導出参照.

$$\begin{aligned} C \quad \Delta S &= C_P \ln(T_2/T_1) = (5/2)R \ln(590/293) \\ &= 1.73R = 14.4 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

13.6 A ア : $P_A V_A$ イ : $-P_B V_B$ ウ : 逆転温度

$$B \quad TdS = dH - VdP$$

で $dH = 0$ なので

$$TdS = -VdP$$

ΔS は $-(V/T)dP$ の積分であり, 理想気体なら $-(nR/P)dP$ の積分となるので

$$\Delta S = nR \ln(P_A/P_B)$$

C (1) ジュール-トムソン膨張

理想気体ではジュール-トムソン係数は 0 なので温度変化はない(12.7 節参照).

$$\frac{T_2}{T_1} = 1$$

(2) 可逆断熱膨張

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_V}$$

D ジュール-トムソン係数は理想気体の場合は $\alpha = 1/T$ なので常に $\mu = 0$ であり, 膨張に伴って温度は変化しない.

1 モルのファンデルワールス気体では V を P についてビリアル展開すると, 式(11.61)と式(11.62), 式(11.63)を使って

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{RT}{P}\right) \left\{1 + B_P P + \dots\right\} \\ &\approx (RT/P) + \left\{b - \left(\frac{a}{RT}\right)\right\} P \end{aligned}$$

とかける。ジュール・トムソン係数は

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right\}$$

なので (p.253 Assist 参照), 分子に V の展開式を代入して

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V &= \left(\frac{RT}{P} \right) + \left(\frac{a}{RT} \right) - \left[\left(\frac{RT}{P} \right) + \left\{ b - \left(\frac{a}{RT} \right) \right\} \right] \\ &= \left(\frac{2a}{RT} \right) - b \end{aligned}$$

となる。逆転温度はこれが 0 になる温度なので

$$T = \frac{2a}{bR}$$

- E ジュール・トムソン効果は分子間距離が増大する際、分子間力に対して仕事をするために起こる。

13・7 A 過程 1: 理想気体なので $\Delta U = 0$

過程 2: $\Delta U = C_V(T_c - T_h)$

過程 3: 理想気体なので $\Delta U = 0$

過程 4: $\Delta U = C_V(T_h - T_c)$

- B 定温, 可逆膨張なので

$$w_1 = -RT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$w_3 = -RT_c \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$w_2 = w_4 = 0$$

合計は

$$w = R(T_c - T_h) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

- C 過程 1: 定温, 可逆膨張なので $R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

$$\text{過程 2: } C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

14 章

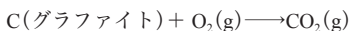
◆チャレンジ問題

- 14・1 $T = 373.15 \text{ K}$ では, $\Delta_{\text{vap}} G_m = 0$ なので平衡にある。

$T = 380 \text{ K}$ では, $\Delta_{\text{vap}} G_m = -0.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ なので自発過程である。

- 14・3 $\text{C(ダイヤモンド)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta H^\circ = -395.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -393.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ より}$$

$$1.9 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-3.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \frac{10^{-3} \text{ kJ}}{1 \text{ J}}$$

$$= 2.9 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

よって, グラファイトはダイヤモンドより熱力学的に安定といえる。

- 14・4 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} H_m}{T \Delta_{\text{trs}} V_m}$ から

$$\frac{dP}{dT} = \frac{9950 \text{ J mol}^{-1}}{(278.7 \text{ K})(10.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})} \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ Pa}} \right) = 34.7 \text{ bar K}^{-1}$$

となる。

この逆数をとると,

$$dT/dP = 0.0288 \text{ K bar}^{-1}$$

- 14・5 式 (14.53) に $P_1 = 1013 \text{ hPa}$, $T_1 = 353 \text{ K}$, $T_2 = 400 \text{ K}$ を代入すると,

$$\begin{aligned} \ln \frac{P}{1.013 \times 10^5} &= \left(\frac{30800 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \right) \left\{ \frac{47 \text{ K}}{(353 \text{ K})(400 \text{ K})} \right\} \\ &= 1.233 \end{aligned}$$

すなわち $P = 3.48 \times 10^5 \text{ Pa}$ が得られる。

◆確認問題

$$\begin{aligned} 14・1 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= \frac{R}{V_m - b} \\ \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P &= \frac{R}{P} \end{aligned}$$

ゆえに

$$C_{P,m} - C_{V,m} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P$$

を用いて

$$C_{P,m} - C_{V,m} = \left(\frac{R}{P} \right) \left(-\frac{RT}{V_m - b} \right) = R$$

- 14・2 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$

より

$$\int \frac{dT}{T} = \int \left(\frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \right) dP$$

$$\ln \left(\frac{T}{273.15} \right) = \left(\frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \right) \times 99 \times 1.013 \times 10^5$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{(V_{\text{liq}} - V_{\text{solid}})}{\Delta H_m} &= \frac{\left(\frac{18.015}{0.99984} - \frac{18.015}{0.91680} \right)}{6006.8} \times \frac{1}{1000000 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}} \\ &= -0.27169 \times 10^{-9} \times \exp(-0.00272469) \\ &= 0.99728 \end{aligned}$$

よって $T = 272.4 \text{ K}$

- 14・3 $\text{CH}_3\text{OH} + (3/2)\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta H^\circ = -286 \times 2 - 394 - (-239) = -727 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 70 \times 2 + 214 - 127 - 206(3/2) = -82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -727 + 298 \times 0.082 \\ &= -702.5 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

◆実践問題

- 14.4 表からわかるように、多くの特別な相互作用をしていない液体では蒸発モルエントロピーは、ほぼ $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と一定の値を示す(トルーソンの法則)。しかしギ酸は気相で二量体を形成するのでベンゼンよりもエントロピー変化が小さいであろう。また、アルコールは液相での水素結合により大きなエントロピー変化を示すと考えられる。よって、次のように考えられる。

(a) エタノール (b) ベンゼン (c) ギ酸

$$14.5 \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

気体を理想気体として扱うと、固相-気相共存線および液相-気相共存線において

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

が成り立つ。三重点においては、固相と液相の蒸気圧は等しいので

$$\frac{dP^s/dT}{dP^l/dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{\Delta_{\text{vap}} H_m}$$

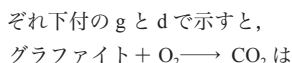
が成り立つ。エンタルピーは状態関数なので

$$\Delta_{\text{sub}} H_m = \Delta_{\text{fus}} H_m + \Delta_{\text{vap}} H_m$$

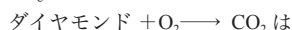
したがって

$$\frac{dP^s/dT}{dP^l/dT} = 1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{\Delta_{\text{vap}} H_m} > 1$$

- 14.6 A グラファイトとダイヤモンドの熱力学量をそれぞれ下付の g と d で示すと、



$$\Delta H_g = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_d = -395.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と書けるゆえ

$$\Delta H = H_d - H_g = 395.4 - 393.5 = 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = S_d - S_g = 0.0024 - 0.0057$$

$$= -0.0033 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

よって

$$\Delta G = G_d - G_g = \Delta H - T\Delta S$$

$$= 1.9 - 300 \times (-0.0033)$$

$$= 2.89 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

- B 圧力を変えると

$$\Delta G = \Delta G(P_1) + \Delta V\Delta P$$

で $V_d - V_g = 3.4 - 5.3 = -1.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ なので

$$= \Delta G(1 \text{ atm}) +$$

$$(-1.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) (P - 1.01 \times 10^5 \text{ Pa})$$

- C $\Delta G = \Delta G(298 \text{ K}) - T\Delta S$ なので T をいくらあげても $\Delta G < 0$ になることはない。

圧力を変えると B の結果から転移が起こることがわかる。

平衡では

$$\Delta G = \Delta G(1 \text{ atm}) + (-1.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$$

$$(P_1 - 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) = 0 \text{ となるので}$$

$$P_1 = 1.54 \times 10^9 \text{ Pa}$$

- 14.7 A 定温なので

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} + \frac{n^2 RTB}{V^2} \right) dV$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + n^2 RTB \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

理想気体は第1項のみなので、差は第2項目になる。

- B T が小さいときには相対的に a/RT の項の寄与で B は小さいあるいは負の値になるが、 T が大きいとき(高温)では b の項が効いて $B > 0$ になる。

- C(a) (1) (2) $dU = TdS - PdV$

$$(3) (4) dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right\} dV$$

$$(5) T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

- 14.8 A 4.40 グラムの窒素は $4.40/28.0$ モル。蒸発のために $(4.40/28.0) \times 55.8 \times 10^3 = 8.77 \text{ kJ}$ 必要で、さらに、膨張のために

$$P \times \Delta V = P \frac{nRT}{P} = nRT$$

$$= \frac{4.40}{28.0} \times 1.381 \times 10^{-23} \times 6.022 \times 10^{23} \times 77.4$$

$$= 101.2 \text{ J 必要。}$$

よって、合計で $8.77 + 0.10 = 8.87 \text{ kJ}$ 必要。

- B 気相と液相の平衡を考えると

$$V_{\text{liq}} dP - S_{\text{liq}} dT = V_{\text{gas}} dP - S_{\text{gas}} dT$$

$$(V_{\text{liq}} - V_{\text{gas}}) dP = (S_{\text{liq}} - S_{\text{gas}}) dT$$

$$\Delta V dP = \Delta S dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

1 モルあたりにすると、問題にある式になる。

$$C \quad \frac{\Delta H}{T\Delta V} \approx \frac{\Delta H}{T \left(\frac{RT}{P} \right)}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$P_2 = P_1 \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$= P_1 \times \exp \left[-\frac{5.58 \times 10^3}{1.381 \times 6.022} \left(\frac{77.4 - 79.0}{77.4 \times 79.0} \right) \right]$$

$$= 1.207 \times 10^5$$

有効数字を考えると $1.21 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

D 断熱で可逆の場合

$$C_V(T)dT = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$\int_1^2 C_V(T) \frac{dT}{T} = -\int_1^2 \frac{nR}{V} dV$$

$$\frac{5}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{よって} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{5/2} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$X = 5/2$$

15 章

◆チャレンジ問題

15・1 ギブズ-デュエムの式より

$$dV_B = \left(\frac{n_A}{n_B} \right) dV_A \quad \frac{dV_A}{dx_1} = -18(1-x_1)$$

よって

$$V_B = V_B^* + 18 \int_0^{x_1} \frac{(1-x_1)x_1}{(1-x_1)} dx_1$$

$$= 18 + 18 \left(\frac{x_1^2}{2} \right) \text{ mL mol}^{-1}$$

15・2 活量 $a_R = 80/200 = 0.4$

活量係数 $0.4/0.1 = 4.0$

◆確認問題

15・1 $\Delta G = RT \times 2 \times \ln(0.5) = 3450 \text{ J}$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = -\Delta G$$

15・2 混合エントロピーは

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right) = -n_1 R \ln \left(\frac{P_1}{P} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{P_2}{P} \right)$$

$$= -n_1 R \ln(x_1) - n_2 R \ln(x_2)$$

で与えられるので

$$-0.3R \ln \left(\frac{3}{7} \right) - 0.4R \ln \left(\frac{4}{7} \right)$$

$$= (0.3 \times 0.847 + 0.4 \times 0.559) R$$

$$= 3.97 \text{ J K}^{-1} = 4.0 \text{ J K}^{-1}$$

15・3 分子量は、1-プロパノール: 60 g mol^{-1} ,

水: 18 g mol^{-1} である.

1.0 kg の中の全物質量を x とすると,

$$0.4x \times 60 + 0.6x \times 18 = 1000 \quad x = 28.7$$

よって、1-プロパノールの体積

$$28.7 \times 0.40 \times 74 = 850 \text{ mL}$$

水の体積 310 mL

全部で 1160 mL

15・4 A トルエンのモル分率を x として

$$P = 0.130(1-x) + 0.03x = 0.130 - 0.1x = 0.06$$

$$x = 0.70$$

B 求めるトルエンのモル分率を y_1 とすると

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^*}{x_1 P_1^* + x_2 P_2^*}$$

$$= 0.4 \times \frac{0.030}{0.6 \times 0.130 + 0.4 \times 0.03} = 0.133$$

◆実戦問題

15・5 A $x_1 \rightarrow 1$ で $x_2 \rightarrow 0$ なので $P_1 \rightarrow P_1^* = 200 \text{ torr}$

$x_1 \rightarrow 0$ で $x_2 \rightarrow 1$ なので

$$k_{H,1} = 200 \exp(1.5) = 896$$

B 上の溶液の $x_1 = 0.1$ のときは $P_1 = 64.7$ なので,

ラウール則標準状態では

$$a_1 = 64.7/200 = 0.324$$

$$\gamma_1 = 0.324/0.1 = 3.24$$

ヘンリー則標準状態では

$$a_1 = 64.7/900 = 0.0719$$

$$\gamma_1 = 0.0719/0.1 = 0.719$$

C 上の溶液の $x_1 = 0.01$ のときは $P_1 = 8.66$ なので,

ラウール則標準状態では

$$a_1 = 8.66/200 = 0.0433$$

$$\gamma_1 = 0.0433/0.01 = 4.33$$

ヘンリー則標準状態では

$$a_1 = 8.66/900 = 0.0096$$

$$\gamma_1 = 0.0096/0.01 = 0.96$$

15・6 A $\Delta H = 0$ で $\Delta G = -T\Delta S$ である溶液

$$B \quad \Delta_{\text{mix}} S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

C 液体表面から分子が気体へ抜け出す速度と、気体から液体へ入る速度が等しくなる.

液体と気体のギブズエネルギーが等しくなる.

$$D \quad P_{\text{MeOH}}^* = 0.280 \text{ bar}$$

$$P_{\text{MeOH}}(0.9) = 0.280 \times 0.9 = 0.252 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CCl}_4}^* = 0.228 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CCl}_4}(0.1) = 0.228 \times 0.1 = 0.0228 \text{ bar}$$

15・7 液体中でのモル分率を x_{liq} として

$$P = 26x_{\text{liq}} + 9(1-x_{\text{liq}}) = 9 + 17x_{\text{liq}} = 15$$

$$x_{\text{liq}} = 0.353$$

$$x_{\text{gas}} = \frac{P_a}{P} = \frac{x_{\text{liq}} P_a^*}{x_{\text{liq}} P_a^* + (1-x_{\text{liq}}) P_b^*} = 0.353 \times \frac{26}{15}$$

$$= 0.612$$

16 章

◆チャレンジ問題

16・1 分子量を M とすると質量モル濃度は

$$\frac{(5/M) \text{ mol} \times 1000 \text{ g/kg}}{100 \text{ g}}$$

なので

$$0.46 = 1.86 \times 50/M = 202$$

$$\text{よって } M = 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$$

16・2 NaCl の分子量は $23 + 35.5 = 58.5 \text{ g mol}^{-1}$. よって電

離した Na と Cl のモル濃度は

$$2 \times [0.035 \times (1000 \text{ g/l g}) / 58.5 \text{ g mol}^{-1}] = 1.2 \text{ mol L}^{-1}$$

よって

$$\Pi = 1.2 \text{ mol L}^{-1} (1 \text{ L} / 10^{-3} \text{ m}^3) \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K} = 2.92 \times 10^6 \text{ Pa} = 29 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} 16.3 \quad \ln \gamma_{\pm} &= -|q_+ q_-| \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T r_D} \\ &= \frac{-2 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{8 \times 3.14 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot 78.5 \cdot 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \cdot 3.9 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= -0.182 \\ \gamma &= 0.833 \end{aligned}$$

16.4 濃度勾配は

$$\frac{2 \times 1 \text{ mm}}{4 \text{ mm}^2} \times c_0 \exp(-1/4)$$

よって力は

$$\begin{aligned} \frac{RT}{2 \text{ mm}} &= \frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 353 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ m}} \\ &= 1.5 \times 10^3 \text{ kN mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 16.5 \quad r &= \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \\ &= \frac{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6 \times 3.14 \times 0.89 \times 10^{-3} \text{ Pas} \times 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} \\ &= 2.4 \times 10^{-9} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 16.6 \quad r &= \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \\ &= \frac{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6 \times 3.14 \times 0.89 \times 10^{-3} \text{ Pas} \times 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} \\ &= 0.12 \times 10^{-9} \text{ m} \end{aligned}$$

r はイオン半径より小さい。すなわち、拡散係数はイオン半径とストークス-アインシュタインの関係式から予想されるよりも大きい。

◆確認問題

$$16.1 \quad I = \frac{1}{2} (2^2 \times 1.0 \times 10^{-5} + 2^2 \times 1.0 \times 10^{-5}) = 4.0 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} r_D^2 &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2\rho N_A e^2 I} \\ &= \frac{8.854 \cdot 10^{-12} \times 78.5 \times 1.3806 \cdot 10^{-23} \times 293}{2 \times 1000 \times 6.022 \cdot 10^{23} \times (1.602 \cdot 10^{-19})^2 \times I} \\ &= \frac{91.1 \times 10^{-21}}{I} = 22.7 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$r_D = 47.6 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= -|q_+ q_-| \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T r_D} \\ &= \frac{-4 \times (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{8 \times 3.14 \times 8.854 \cdot 10^{-12} \times 78.5 \times 1.3806 \cdot 10^{-23} \times 293 \times 47.6 \cdot 10^{-9}} \\ &= -0.0304 \\ \gamma_{\pm} &= 0.970 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 16.2 \quad a_2 &= a_{\pm}^{\nu} = m_{\pm}^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} \text{ で } m_{\pm}^{\nu} = m_{\pm}^{\nu+} m_{\pm}^{\nu-} \text{ であり, } \nu = 2 \text{ ゆえ} \\ \Delta G^0 &= -RT \ln a_2 = -RT \ln [(1.0 \times 10^{-5} \times 0.970)^2] \\ &= -RT \ln (0.941 \times 10^{-10}) = 56.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 16.3 \quad r_D^2 &= \frac{8.854 \times 10^{-12} \times 78 \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 298}{2 \times 1000 \times 6.022 \times 10^{23} \times (1.602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}} \\ &= 91.92 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

$$r_D = 0.96 \text{ nm}$$

濃度が 10^{-4} になると κ^{-1} は 10^2 倍になるので、
96 nm,

ϵ が変わると $(\epsilon_{\text{エタノール}} / \epsilon_{\text{水}})^{1/2} = (50/78)^{1/2} = 0.80$ 倍
に小さくなるので、

$$96 \text{ nm} \times 0.80 = 77 \text{ nm},$$

$$16.4 \quad \text{A} \quad (1) m_2 = 10A/M_2 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$(2) x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2}{m_2 + 1000/M_1}$$

$$(3) P_1 = x_1 P_1^*$$

$$(4) x_2 = \frac{P_1^* - P_1}{P_1^*}$$

$$(5) \frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = \frac{10A/M_2}{1000/M_1} \text{ より}$$

$$M_2 = \frac{10AP_1^*}{(1000/M_1)(P_1^* - P_1)}$$

B モル濃度は、ファン・ト・ホッフの式より

$$\begin{aligned} c &= \Pi/RT = \frac{2000}{8.31 \times 293} = 0.82 \text{ mol m}^{-3} \\ &= 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

分子量を M_0 とすると、調整の溶液の濃度は
 $5 \text{ g} / (M_0 \times 0.2 \text{ L}) = 25/M_0$

よって

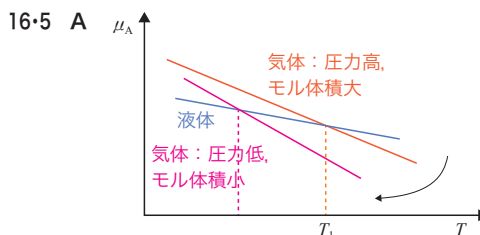
$$M_0 = 25 / 8.2 \times 10^{-4} = 3.0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

C (a) 水は $V_m = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ で一定なので

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= V_m \int dP = V_m (P_2 - P_1) \\ &= 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 1 \times 10^5 \text{ Pa} \\ &= 1.8 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) 理想気体では

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2 &= \int V dP = \int (RT/P) dP = RT \ln(P_2/P_1) \\ &= 8.31 \times 400 \text{ kJ mol}^{-1} \times \ln 2 \\ &= 2.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



B 相平衡では $\mu_A^L = \mu_A^G$ である。

T と P を変数として両辺の全微分をとると

$$\left(\frac{\partial \mu_A^L}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_A^L}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_A^G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_A^G}{\partial T}\right)_P dP$$

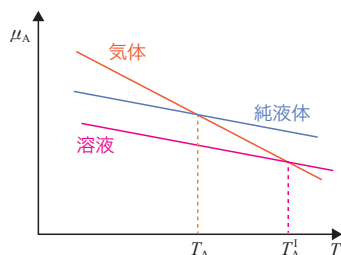
$$V_A^L dP - S_A^L dT = V_A^G dP - S_A^G dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S_A}{\Delta_{\text{trs}} V_A}$$

C 理想溶液なので、溶液の化学ポテンシャルは

$$\mu_A^1 = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

となつて、 $RT \ln x_A$ だけ下がるため高くなる。



17 章

◆チャレンジ問題

17・1 9.24×10^{-13}

pH $[H^+] = 9.6 \times 10^{-7}$ pH ≈ 6.0

17・3 $a_{Zn^{2+}} = \gamma_{\pm} m_{Zn^{2+}} = (0.1)(0.2) = 0.02$

$a_{Cu^{2+}} = \gamma_{\pm} m_{Cu^{2+}} = (0.2)(0.1) = 0.02$

よつて

$E = 1.10 - 0.0128 \ln(1) = 1.10 \text{ V}$

◆確認問題

17・1 この希薄溶液では、活量は濃度とほぼ等しいとしてよいので

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

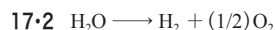
解離度が十分に 1 より小さいとしてよくて、さらに水の電離も無視できるので $[CH_3COO^-] = [H^+]$ であり

$$[H^+] = \sqrt{2.75 \times 10^{-5} \times 0.01} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

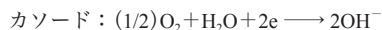
よつて pH = 3.3

水の $[H^+][OH^-] = 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$ より

$$[OH^-] = 1.9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

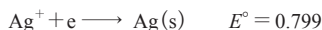
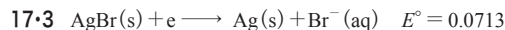


では 2 電子が関与しているので



$n = 2$ を $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ に代入して

$$E = 237 \times 10^3 \text{ J} / (2 \times 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) = 1.23 \text{ V}$$



$$E^\circ = \{RT/(zF)\} \cdot \ln \{a(Ag^+) \cdot a(Br^-)\} / a(AgBr)$$

ここで、 $a(AgBr) = 1$. AgBr は難溶性であるから

Ag^+ も Br^- も濃度は極めて低く、活量は濃度に等しいと見なせるので、

$$a(Ag^+) \cdot a(Br^-) = [Ag^+][Br^-]$$

とできる。

$[Ag^+] = [Br^-]$ であるから、今の場合、 $E^\circ = -0.7277 \text{ V}$ で、

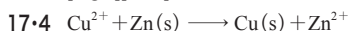
$$RT/(zF) = 8.3145 \cdot 298 / 96485 = 0.02568$$

を代入して

$$\ln \{[Ag^+][Cl^-]\} = -0.7277 / 0.02568 = -28.34$$

よつて

$$[Ag^+][Br^-] = 4.9 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$



$$RT/(zF) = 8.3145 \times 298 / (2 \times 96485) = 0.01284$$

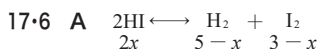
$$E^\circ = \{RT/(zF)\} \times \ln K$$

$$\ln K = 1.10 / 0.01284 = 85.7$$

$$\text{よつて } K = 1.66 \times 10^{37}$$

17・5 1.2×10^6 (17.3.2 節参照)

◆実戦問題



として

$$K_p = [H_2][I_2]/[HI]^2 = (5-x)(3-x)/4x^2$$

一方で

$$\ln K_p(1000 \text{ K})$$

$$= -1.75 - 1590 \times 10^{-3} + 660 \times 10^2 \times 10^{-6}$$

$$= -3.274$$

$$K_p = 0.03785$$

したがつて

$$x^2 - 8x + 15 = 4 \times 0.03785$$

$$0.8486x^2 - 8x + 15 = 0$$

これを解いて

$$x = \frac{4 \pm \sqrt{16 - 0.8486 \times 15}}{0.8486} = 2.582$$

$$HI = 5.2 \text{ kPa} \quad I_2 = 0.4 \text{ kPa} \quad H_2 = 2.4 \text{ kPa}$$

B $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{\partial G}{T}\right)_P \frac{1}{T} - \frac{G}{T^2}$

一方で $dG = -SdT + VdP$ なので $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

ゆえに

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

C $\Delta G = -RT \ln K_p$

$$\Delta G(1000 \text{ K}) = -8.31 \times 10^3 \times (-3.274)$$

$$= 27.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

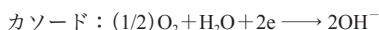
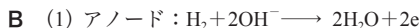
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P$$

$$= -1.590 \times \left(-\frac{1}{T^2}\right) + 660 \times 10^2 \times \left(-\frac{2}{T^3}\right)$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \\ &= 8.31 \times 10^6 \times (1590 \times 10^{-6} - 660 \\ &\quad \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-9}) \\ &= 12.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S &= -(27.2 - 12.1) \times 10^{-3} = -15.1 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

17・7 A $dU = TdS - PdV$

$$dG = dU - TdS + PdV$$



(2) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
 $= -286 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $-298 \text{ K} (-163 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \left(\frac{10^{-3} \text{ kJ}}{1 \text{ J}} \right)$
 $= -237 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -nFE$
 $= -2 \times 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \times 0.87 \text{ V}$
 $= -168 \text{ kJ mol}^{-1}$

最大効率は可逆的に働いたときで、それが ΔG° なので

$$168/237 = 0.709$$

17・8 A 反応進行度が ξ のとき、A の物質量は $1 - \xi$ で、B の物質量は $n\xi$ である。よってモル分率は

$$\frac{1 - \xi}{1 + (n - 1)\xi}$$

B $\frac{\partial \Delta S_m}{\partial x} = -R[\ln x - \ln(1 - x)] = 0$ より
 $x = 0.5$

C $\frac{1 - \xi}{1 + (n - 1)\xi} = 0.5$
 $(1 - \xi) = 0.5 \times [1 + (n - 1)\xi]$
 $= 0.5 + 0.5 \times (n - 1)\xi$
 $\frac{\xi(n + 1)}{2} = \frac{1}{2} \quad \xi = \frac{1}{n + 1}$

D $K_p = \frac{(P_{\text{C,eq}}/P^\circ)^{\nu_{\text{C}}}(P_{\text{D,eq}}/P^\circ)^{\nu_{\text{D}}}}{(P_{\text{A,eq}}/P^\circ)^{\nu_{\text{A}}}(P_{\text{B,eq}}/P^\circ)^{\nu_{\text{B}}}}$
 $= \frac{\left(\frac{n_{\text{C}}RT}{VP^\circ} \right)^{\nu_{\text{C}}} \left(\frac{n_{\text{D}}RT}{VP^\circ} \right)^{\nu_{\text{D}}}}{\left(\frac{n_{\text{A}}RT}{VP^\circ} \right)^{\nu_{\text{A}}} \left(\frac{n_{\text{B}}RT}{VP^\circ} \right)^{\nu_{\text{B}}}}$
 $K_p = K_x \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu}$

$$\Delta \nu = n - 1$$

E K_p は温度だけの関数なので変わらず、 P を小さくすると上の関係から ($n > 1$), K_x は大きくなる。

17・9 A $0.7 \times 3.06 \text{ atm} = 2.142 \text{ atm}$

B $K_p = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2)}$

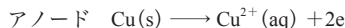
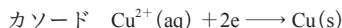
C $K_p = \frac{(0.7 \times 3.06)^2}{0.3 \times 3.06} = 5$

D $K_p = K_x \left(\frac{c_0 RT}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu}$

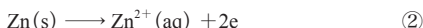
$$K_p = K_x \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu}$$

$\Delta \nu > 0$ で K_p は温度一定なら一定なので P_0 を大きくすると K_x は減る。

17・10 A 濃度の高い溶液の方が Cu(s) になるので

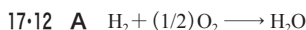


B $E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln Q = -\left(\frac{RT}{nF} \right) \ln Q$
 $= -\left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{a_{\text{Cu}(m_1)}}{a_{\text{Cu}(m_2)}} \right]$



$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -nFE = -2 \times 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \times 1.100 \text{ V} \\ &= -212 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p \\ &= -2 \times 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \\ &\quad \times 2.012 \times 10^{-4} \text{ V} \\ &= -38.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}H(T_2) &= H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \\ &= -242 + \frac{\{34 - 28 - (30/2)\}(1300 - 300)}{1000} \\ &= -251 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

B まず 300 K の ΔS を求める。

$$\begin{aligned}\Delta S(300 \text{ K}) &= \frac{-\Delta_r G + \Delta_r H}{T} \\ &= \frac{(230 - 242) \times 1000}{300} \\ &= -40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

ΔS の温度依存性より

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln(T_2/T_1)$$

に代入して、

$$\begin{aligned}\Delta S(1300 \text{ K}) &= -40 + \{34 - 28 - (30/2)\} \ln \left(\frac{1300}{300} \right) \\ &= -53.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

C $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$
 $= -251 + 58.0 \times 1300/1000$
 $= -175.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

◆チャレンジ問題

- 18・1 $n_i/n_j = \exp(-2\Delta\varepsilon/k_B T) : \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T) : 1$
 $= 0.20 : 0.45 : 1 = 0.121 : 0.273 : 0.606$
 よって上から順に 0.121 モル, 0.273 モル, 0.606 モル

18・2 $U = N_A \left[\frac{\partial \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})}{\partial \beta} \right]_V = \frac{N_A \varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$

を T で微分すればよい.

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \\ &= - \left(\frac{N_A \varepsilon}{k_B T^2} \right) \left[- \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} - \frac{\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} \right] \\ &= N_A k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \left[\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} \right] \\ &= R \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \left[\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} \right] \end{aligned}$$

- 18・3 振動エネルギーは $4160 \text{ cm}^{-1} = 49.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ゆえ,
 基底状態と第一振動励起状態の占有数比は
 $e^{-\beta h\nu} = e^{-49.7/2.48} = e^{-20.0} = 2.1 \times 10^{-9}$

- 18・4 アルゴンとネオンの質量比は
 $39.95/20.2 = 1.978 \quad (1.978)^{3/2} = 2.78$
 よって, 対数の中が 9.84×10^6 になって
 $S = R[(5/2) + 16.1] = 18.6R = 155 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

◆確認問題

- 18・1 調和振動子の分配関数は

$$q = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right)}$$

ゆえに

$$N_0 = N/q$$

- 18・2 A $q = \exp\left(\frac{-\varepsilon}{2k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right)$

B $E = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{\left(\frac{N\varepsilon}{2} \right) \left[1 - \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$

- C エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= \frac{E}{T} + N k_B \ln q \\ &= \frac{-N\varepsilon}{T[1 + \exp(\varepsilon/k_B T)]} + N k_B \ln \left[1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) \right] \end{aligned}$$

最大エネルギーは $T = \infty$ のときゆえ

$$S_m = N k_B \ln 2$$

- 18・3 $q = 1 + \exp(-\varepsilon\beta)$
 $U = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V = \frac{\varepsilon \exp(-\varepsilon\beta)}{1 + \exp(-\varepsilon\beta)}$

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \\ &= - \left(\frac{\varepsilon}{k_B T^2} \right) \left[\frac{\partial \exp(-\varepsilon\beta)/\{1 + \exp(-\varepsilon\beta)\}}{\partial \beta} \right]_V \\ &= \left(\frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \right) \left[\frac{\exp(-\varepsilon\beta)}{1 + \exp(-\varepsilon\beta)} + \frac{\exp(-2\varepsilon\beta)}{\{1 + \exp(-\varepsilon\beta)\}^2} \right] \\ &= \left(\frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \right) \left[\frac{\exp(-\varepsilon\beta) + 2\exp(-2\varepsilon\beta)}{\{1 + \exp(-\varepsilon\beta)\}^2} \right] \end{aligned}$$

◆実戦問題

- 18・4 A N 個の中からエネルギーが ε_1 である n 個の原子を選び出す場合の数ゆえ

$$W = \frac{n!}{n!(N-n)!}$$

- B ε_0 のエネルギーの原子が $N-n$ 個, ε_1 のエネルギーの原子が n 個なので

$$(N-n)\varepsilon_0 + n\varepsilon_1$$

C $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_1} \right)_V = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial \sum_i W e^{-\beta \varepsilon_i}}{\partial \varepsilon_1} \right)_V$
 $= \frac{-\sum_i \frac{n}{k_B T} W e^{-\beta \varepsilon_i}}{Q}$

$$k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_1} \right)_V = \frac{-\sum_i n W e^{-\beta \varepsilon_i}}{Q}$$

よって, 関係式は示された.

D $\langle n \rangle = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_1} \right)$
 $= -k_B T N \frac{-\exp(-\varepsilon_1/k_B T)}{\{\exp(-\varepsilon_0/k_B T) + \exp(-\varepsilon_1/k_B T)\} k_B T}$
 $= \frac{N \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}{\exp(-\varepsilon_0/k_B T) + \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}$

- 18.5 A これはエネルギー間隔 $\varepsilon = h\nu$ の調和振動子の熱容量であり, 三次元なので, $1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1/(1-x)$ を使って

$$q = \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \right]^3$$

にゼロ点エネルギーの寄与を掛けて答えになる.

- B 原子は格子点に固定されているので, 系の分配関数を $N!$ で割る必要はなく, 分子分配関数の N 乗でよい. 区別できる N 個の原子からなる系全体の振動分配関数は $Q = q^N$

- C 三次元なので例題 18.2 の答えに $3N$ を掛けて, ゼロ点エネルギーの寄与を加えて

$$\begin{aligned} U &= -3N \left[\frac{\partial \ln e^{-\beta\varepsilon/2}}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})}{\partial \beta} \right]_V \\ &= 3N \left(\frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \right) \end{aligned}$$

熱容量は, U を T で微分して答えに $\varepsilon = h\nu$ を

代入すればよい.

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial B} \right)_V \\ &= - \left(\frac{N_A \varepsilon}{k_B T^2} \right) \left[\frac{-\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} - \frac{\varepsilon e^{-2\beta \varepsilon}}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^2} \right] \\ &= N k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \left[\frac{e^{-\beta \varepsilon}}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^2} \right] \\ &= N k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \left[\frac{e^{-\beta \varepsilon}}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^2} \right] \end{aligned}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \left[\frac{e^{-\beta h\nu}}{(1 - e^{-\beta h\nu})^2} \right]$$

D T が大きいとき, $e^{-\beta h\nu} \approx 1 - h\nu\beta$ と近似できるので,

$$C_V \approx 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \left[\frac{1}{(h\nu\beta)^2} \right] = 3R$$

これはデュロン-プティの法則として知られている.

18.6 A すべての準位に等確率で分布するので

- (a) $U = 2\varepsilon/3$ $S = k_B \ln 3$
 (b) $U = \varepsilon/3 + 2\varepsilon/3 = \varepsilon$ $S = k_B \ln 3$
 (c) $U = 2(2\varepsilon/3) = 4\varepsilon/3$ $S = k_B \ln 3$

B (a) $q = 2 + \exp(-2\varepsilon/k_B T)$
 (b) $q = 1 + \exp(-\varepsilon/k_B T) + \exp(-2\varepsilon/k_B T)$
 (c) $q = 1 + 2\exp(-2\varepsilon/k_B T)$

C エネルギーの高い準位が 1 つである (a) が, 熱容量の小さい (3) に対応する. エネルギー準位が離れた状態が多い (c) の場合が, 熱容量が最大になる温度の高い (1) に対応する. 残りの (b) が (2) に対応する.

D $2\varepsilon/k_B T_{\text{us}} = 1$ の温度において

- (a) $U = 2N_A \varepsilon \exp(-2\varepsilon/k_B T_{\text{us}}) / [2 + \exp(-2\varepsilon/k_B T_{\text{us}})]$
 $= 2N_A \varepsilon \exp(-1) / [2 + \exp(-1)]$
 $= 0.311 \varepsilon N_A$
 (c) $U = 4N_A \varepsilon \exp(-2\varepsilon/k_B T_{\text{us}}) / [1 + 2\exp(-2\varepsilon/k_B T_{\text{us}})]$
 $= 4N_A \varepsilon \exp(-1) / [1 + 2\exp(-1)]$
 $= 0.848 \varepsilon N_A$

$$\Delta U = 0.537 \varepsilon$$

$$S = k_B \beta U + k_B \ln q$$

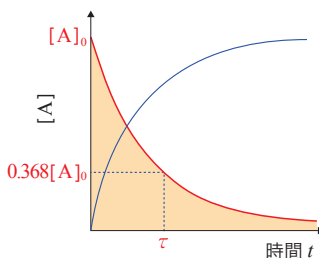
- (a) $S = N_A k_B [\beta U + \ln \{2 + \exp(-2\varepsilon/k_B T_{\text{us}})\}]$
 $= R [0.311 \varepsilon \beta + \ln \{2 + \exp(-1)\}]$
 $= R [(0.311/2) + \ln(2.368)] = 1.017 R$
 (c) $S = N_A k_B [\beta U + \ln \{1 + 2\exp(-2\varepsilon/k_B T_{\text{us}})\}]$
 $= R [0.848 \varepsilon \beta + \ln \{1 + 2\exp(-1)\}]$
 $= R [(0.848/2) + \ln(1.736)] = 0.976 R$

$$\Delta S = -0.04 R$$

19 章

◆チャレンジ問題

19.1 $[B] = [A_0](1 - e^{-k_1 t})$. グラフは下図.



19.2 積分速度式に $x = (1/2)[A_0]$ を代入すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \left[\frac{[B]_0 \{ [A]_0 - (1/2)[A]_0 \}}{[A]_0 \{ [B]_0 - (1/2)[A]_0 \}} \right] &= -k_2 t_{1/2} (A) \\ \therefore t_{1/2} (A) &= \frac{1}{k_2 ([A]_0 - [B]_0)} \ln \left(\frac{[B]_0}{2[B]_0 - [A]_0} \right) \end{aligned}$$

が導かれる.

19.3 アレニウスの式(19.17)から

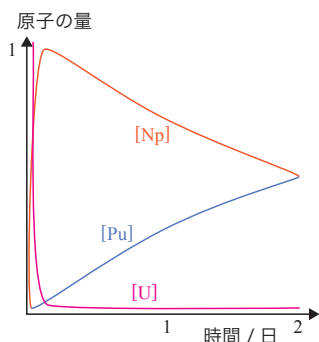
$$\begin{aligned} k &= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{120 \text{ kJ}}{R \cdot 500}\right) \\ k' &= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right) = A \exp\left(-\frac{120 \text{ kJ}}{R \cdot 510}\right) \\ &= A \exp\left[-\frac{120 \text{ kJ}}{R \cdot 500} \left(\frac{500}{510}\right)\right] \\ t_{1/2} &= 0.693/k = 100 \quad \therefore k = 0.00693 \\ \therefore t'_{1/2} &= 0.693/k' = 0.693/0.00693^{0.9804} = 91 \text{ s} \end{aligned}$$

19.4 $U \rightarrow Np$ については, $t_{1/2} = 0.693/k = 2.3$

$$\therefore k = 0.30 \text{ day}^{-1}$$

$Np \rightarrow Pu$ については, $t_{1/2} = 0.693/k = 2.3/1440$

$$\therefore k = 0.0016 \text{ day}^{-1}$$



19.5 式(19.35)～式(19.38)で示したリンデマン機構の場合と同じように, 定常状態近似を用いるとこの式が導かれる.

◆確認問題

19.1 式(19.13)で, 大過剰のとき, $[B]$ は一定としてよいので

$$v' = -k_2[A][B] \approx -k'[A]$$

となる.

19.2 $E \geq E_a$ で定積分を計算すると

$$\int_{E_a}^{\infty} N(0) \exp(-E/RT) d\tau \propto -[\exp(-E/RT)]_{E_a}^{\infty} \\ = \exp(-E_a/RT)$$

19・3 式(19.31)に式(19.33)を代入して積分すると

$$[C] = -\frac{k_b k_c [A]_0}{k_c - k_b} \int_0^t (e^{-k_b t} - e^{-k_c t}) dt \\ = -\frac{k_b k_c [A]_0}{k_c - k_b} \left[-\frac{1}{k_b} e^{-k_b t} - \frac{1}{k_c} e^{-k_c t} \right]_0^t \\ = [A]_0 + \frac{[A]_0}{k_c - k_b} (k_b e^{-k_c t} - k_c e^{-k_b t})$$

が導かれる。

19・4 化学反応式から、反応速度式は

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

と表される。時間が無限大経ったときには平衡が成り立つので

$$-k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty} \quad \therefore [A]_{\infty} = \frac{k_{-1}}{k_1}[B]_{\infty}$$

19・5 $[\text{NO}_2]$ と $[\text{NO}_3]$ に定常状態近似を用いて、式(19.41)(19.42)から、式(19.43)が導かれる。

$$\int_{E_a}^{\infty} N(0) \exp(-E/RT) d\tau \propto -[\exp(-E/RT)]_{E_a}^{\infty} \\ = \exp(-E_a/RT)$$

◆実戦問題

19・6 $\exp(-E_a/RT)$ が 0.001 のとき

$$-E_a/RT = \ln 0.001 = -6.91 \quad \therefore RT = 80/6.91 = 11.6$$

これが、0.010 に変化すると

$$-E_a/RT = \ln 0.01 = -4.61 \quad \therefore RT = E_a'/4.61 = 11.6$$

したがって、 $E_a' = 53 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。

$$19・7 \quad \frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] + k_{-1}[I] \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}[I] = k_1[A] - k_{-1}[I] - k_2[I] \quad (2)$$

②で定常状態近似を適用すると、

$$k_1[A] = -k_{-1}[I] + k_2[I] = 0$$

$$\therefore k_1[A] = (k_{-1} + k_2)[I]$$

$$\therefore [I] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

これを①に代入すると

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

$$= \left(-k_1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) [A]$$

$$\therefore \ln[A] = \left(-k_1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) t$$

$$\therefore [A] = [A]_0 \exp \left[\left(-k_1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) t \right]$$

$$19・8 \quad \frac{d}{dt}[\text{CH}_3\text{COCH}_3] \\ = -k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3] + k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

$$\frac{d}{dt}[\text{CH}_3] \\ = -2k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{COCH}_3] \\ + k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_2] - k_4[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{COCH}_2]$$

$$\frac{d}{dt}[\text{CH}_3\text{COCH}_2] \\ = -k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{COCH}_2] - k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_2] \\ - k_4[\text{CH}_3\text{COCH}_2] - k_4[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{COCH}_2]$$

この $[\text{CH}_3]$ と $[\text{CH}_3\text{COCH}_2]$ に定常状態近似を適用して、 $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ を求める。

20 章

◆チャレンジ問題

20・1 $52,000 \text{ cm}^{-1}$ の逆数をとって波長に直すと、192 nm になる。

◆確認問題

$$20・1 \quad E = 1.5 \text{ eV} = 1.5 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} \\ = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \times v^2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\therefore v^2 = \frac{2 \times 1.5 \times 1.6022 \times 10^{-19}}{9.109 \times 10^{-31}} = 5.28 \times 10^{11}$$

$$\therefore v = 7.26 \times 10^5 \text{ ms}$$

$$\lambda = h/p = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.109 \times 10^{-31} \times 7.26 \times 10^5} \\ = 1.00 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.00 \text{ nm}$$

20・2 4 eV のエネルギーをもつ光の波長は

$$4 \text{ eV} = 4 \times 8.0655 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 1/4 \times 8.0655 \times 10^5 \text{ m} = 310 \text{ nm}$$

で与えられる。

20・3 けい光寿命は

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

で定義される。したがって、けい光量子収率は

$$\phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau_f}{\tau_r} = \tau_f \cdot k_r = 150 \times 10^{-9} \times 10^{-6} \\ = 0.15$$

と求められる。

20・4 ピラジンでは ISC は有効に起こるが、 S_1 および T_1 での無輻射遷移は速くなく、そのためけい光もりん光も観測される。これに対してピリジンでは、 S_1 および T_1 での無輻射遷移が非常に速く、けい光もりん光も観測されない。

20・5 光吸収強度は k_t に比例し、けい光量子収率に逆比例する。したがって、ナフタレン：アントラセン：ピレンでは

$$\frac{0.3}{250 \times 10^{-9}} : \frac{0.67}{18 \times 10^{-9}} : \frac{0.9}{1400 \times 10^{-9}} \\ = 1 : 31 : 0.54$$

になる。

20・6

$$\Delta E = \frac{h}{4\pi\Delta t} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.1416 \times 10^{-15}} \\ = 0.527 \times 10^{19} \text{ J} = 2650 \text{ cm}^{-1} \\ \therefore \frac{2650}{3000} = 0.88$$

振動数は 2650 cm^{-1} で、およそ 0.9 回振動する。

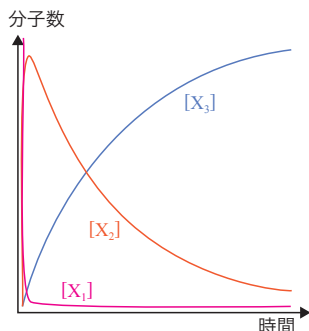
◆実戦問題

20・7 A 逐次反応と同じになり

$$\frac{d}{dt} X_1(t) = -k_1 X_1(t) \\ \frac{d}{dt} X_2(t) = k_1 X_1(t) - k_2 X_2(t) \\ \frac{d}{dt} X_3(t) = k_2 X_2(t)$$

と表される。

B 下図は、 k_2 が k_1 の 20 倍のときのグラフである。



C

$$X_1(t) = X_1(0)e^{-k_1 t} \\ X_2(t) = X_1(0) \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ X_3(t) = X_1(0) \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right]$$

20・8 A 微分速度式は

$$-\frac{d}{dt} [\text{NH}] = -k[\text{NH}][\text{C}_3\text{H}_8]$$

B $[\text{C}_3\text{H}_8]$ は一定として、 $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}}$ とすると

$$-\frac{d}{dt} [\text{NH}] = -k[\text{NH}][\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}} \\ \therefore \ln[\text{NH}] = k[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}} t + c \\ \therefore \ln[\text{NH}] = [\text{NH}]_0 \exp(-k[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}} t + c)$$

半減期では

$$\exp(-k[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}} t + c) = 1/2 = \exp(-\ln 2)$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}}}$$

C 図より

$$t_{1/2} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ s}$$

$$\therefore k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{const}}} = \frac{0.693}{5.0 \times 10^{-5} \times 1.33 \text{ Pa}} \\ = \frac{0.693}{5.0 \times 10^{-5} \times 5.37 \times 10^7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ = 2.7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

21 章

◆チャレンジ問題

21・1 最初の平衡を 1,eq, 新たな平衡を 2,eq で表し

$$\Delta[A] = [A]_{2,\text{eq}} - [A], \Delta A_0 = [A]_{2,\text{eq}} - [A]_{1,\text{eq}} \text{ とすると}$$

$$\Delta[A] = \Delta A_0 e^{-t/\tau}$$

となる。ここで緩和時間 τ は次のように表される(解き方は確認問題 21.2 を参照)。

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{2,\text{eq}} + [B]_{2,\text{eq}}) + k_{-1}}$$

◆確認問題

21・1 油分子が水に入ると水分子のエントロピーが増加するため、その増加をなるべく少なくしようと表面積を小さくしようと集合体を作り、分離する。

$$21 \cdot 2 \text{ A } \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.005 \text{ mol L}^{-1} - [\text{H}^+]} \\ \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{0.005 \text{ mol L}^{-1}} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

B 120 ns

C (イ) $k_1([A]_{2e} - x)([B]_{2e} - x) - k_{-1}([C]_{2e} + x)$

(ロ) $\sim$ (ニ) $k_1[A]_{2e}[B]_{2e} - k_{-1}[C]_{2e} -$

$$\{k_1([A]_{2e} + [B]_{2e}) + k_{-1}\}x + k_1x^2$$

(ホ) $k_1[A]_{2e}[B]_{2e} = k_{-1}[C]_{2e}$

(ヘ) $x = x_0 \exp[-\{k_1([A]_{2e} + [B]_{2e}) + k_{-1}\}t]$

(ト) $k_1([A]_{2e} + [B]_{2e}) + k_{-1}$

D 120 ns は $8.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$

$$k_1(6.0 \times 10^{-4}) + k_{-1} = 8.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[A]_{2e}[B]_{2e}}{[C]_{2e}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$k_1 = \frac{k_{-1}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^4 k_{-1}$$

を代入して

$$35.2 k_{-1} = 8.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 2.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 = 1.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

21・3 A 正反応についても逆反応についても速度はそれぞれの反応物について一次であると仮定したので、反応速度は

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$t = 0$ で $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$ なので、 $[B] = [A]_0$

$-[A]$ となるので

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0$$

$$[A] = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-(k_1 + k_{-1})t} + [A]_{eq}$$

$$[A]_{eq} = [A]_0/4 \text{ なので}$$

$$[A] = [A]_0 \times [(3/4)\exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} + 1/4]$$

$$[B] = [A]_0 \times [-(3/4)\exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} + 3/4]$$

よって

300 nm では

$$\begin{aligned} OD &= \{50 \times [A] + 300 \times [B]\} 10^{-2} \\ &= 0.5 \times [(3/4)\exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} + 1/4] + \\ &\quad 3 \times [-(3/4)\exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} + 3/4] \\ &= \frac{19 - 15 \times \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\}}{8} \end{aligned}$$

350 nm では変化なし

$$OD = 1.0$$

B $\ln\{[A]/[A]_0\} = -kt$, $[A] = [A]_0/3$ を代入して

$$\ln 3 = kt_{1/3}, \quad k = \ln 3/t_{1/3}$$

1/3 になるのが 30 秒なので, 速度定数は 0.0366 s^{-1} .

平衡状態で $[A]$ は 1/4 になるので

$$K = (3/4)/(1/4) = 3$$

$$k_1 + k_{-1} = 0.0366$$

$$K = k_1/k_{-1} = 3$$

$$4k_{-1} = 0.0366 \quad k_{-1} = 0.00915$$

$$k_1 = 0.027$$

C $d \ln K/dT = \Delta_r H^\circ/RT^2$ より 2 つの温度で

$$\ln(K_2/K_1) = -(1/T_2 - 1/T_1) \times \Delta_r H^\circ/R$$

$$0.916 = 4.76 \times 10^{-4} \times \Delta_r H^\circ/R$$

$$\Delta_r H^\circ = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

D $\Delta_r H^\circ > 0$ なので $\Delta T < 0$ で B は減るし A は増える.

よって吸光度は増える.

T_2 における平衡濃度を $[A]_{2,eq}$, $[B]_{2,eq}$ と書く

新しい平衡状態に向かっていくような摂動が加わった直後の系で

$$[A] = [A]_{2,eq} + \Delta[A]$$

$$[B] = [B]_{2,eq} + \Delta[B]$$

とおく. これらを問 A の式に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta[B]}{dt} &= k_1[A]_{2,eq} + k_1\Delta[A] - k_{-1}[B]_{2,eq} \\ &\quad - k_{-1}\Delta[B] \end{aligned}$$

A と B の濃度の和が実験中は一定なので

$$\Delta([A] + [B]) = \Delta[A] + \Delta[B] = 0$$

である. さらに, $[A]_{2,eq}$ と $[B]_{2,eq}$ は $k_1[A]_{2,eq} = k_{-1}[B]_{2,eq}$ を満たすので, 上式は

$$\frac{d\Delta[B]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})\Delta[B]$$

となる. $t=0$ で $[B] = [B]_{1,eq}$ すなわち $t=0$

で $\Delta[B]$ が $\Delta[B]_0 = [B]_{1,eq} - [B]_{2,eq}$ であるという条件の下で, 積分すると

$$\Delta[B] = [B]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t} = \Delta[B]_0 e^{-t/\tau}$$

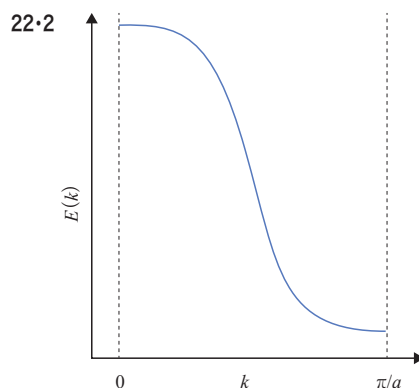
$\Delta[A] = -\Delta[B]$ なので 400 nm での OD の時間変化は

$$OD(t) = OD_2 + (OD_1 - OD_2)\exp\{-(k_1 + k_{-1})t\}$$

22 章

◆チャレンジ問題

22.1 $p=3, q=4, r=2$ なので $(1/p, 1/q, 1/r) = (1/3, 1/4, 1/2)$. それぞれに 12 を乗じて (4 3 6).



22.3 A, B 分子の被覆率に関する速度式はそれぞれ

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a^A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d^A \theta_A = 0$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_a^B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d^B \theta_B = 0$$

ここで, k_a^i, k_d^i ($i=A, B$) は A, B 分子の吸着, 脱離速度定数である. 吸着脱離平衡にあるので

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = 0$$

である. 上式の連立方程式において θ_B を消去することにより

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

また, θ_A を消去することにより

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

を得る.

◆確認問題

22.1 (a) $1/p=1, 1/q=2, 1/r=0$ より, これらに 2 をかけて整数化することにより, $p=2, q=1, r=\infty$

(b) $1/p=9, 1/q=9, 1/r=7$ より, これらに 9×7 をかけて整数化することにより, $p=7, q=7, r=9$

(c) $1/p=3, 1/q=3, 1/r=5$ より, これらに 3×5 を

かけて整数化することにより, $p=5, q=5, r=3$

22.2 (ア) エントロピー (イ) $\Delta H - T\Delta S$ (ウ) $<$

(エ) $<$ (オ) $<$ (カ) 発熱 (キ) T (ク) ΔS

22.3 (2×2) 構造の単位格子の中に含まれる吸着原子の数は $4 \times (1/4) = 1$ 個. これに対して下地の原子の数は $4 \times (1/4) + 4 \times (1/2) + 1 = 4$ 個. したがって, 相対被覆率は $1/4$.

22.4 束縛回転振動, 束縛並進振動はともに表面平行 (x, y) 方向, 分子内 CO 伸縮振動と CO と表面間の伸縮振動は表面法線 (z) 方向に電気双極子モーメントをもつ.

22.5 $\Delta E = 3.2 \text{ eV} = 3.2 \times 8065.5 = 25809.6 \text{ cm}^{-1}$

したがって, 波長は 387 nm .

◆実戦問題

22.6 水素 (重水素) は Ni 表面上で解離吸着する. エチレンは Ni 表面上で C-C 間の 1 つの π 結合を切断して C-Ni 間の結合を形成して分子状に吸着するとすると, エタンを生成する際に重水素が両方の炭素原子に付加するだけなので, すべての水素が重水素に置換されることはない. したがって, エチレンはこの表面上で $\text{C}_2(\text{a}) + 4\text{H}(\text{a})$ のように解離吸着し, これが再結合してエタンを生成する際に水素と重水素がランダムに C_2 と結合する. そのため $\text{C}_2\text{H}_{6-x}\text{D}_x$ ($x = 0 \sim 6$) を生成する.

22.7 式 (22.9) より

$$-\frac{d\theta}{dt} = A_n \theta \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{k_B T}\right)$$

温度を $T = T_0 + \beta t$ と時間とともに増加させる場合,

$$\begin{aligned} \frac{d(-d\theta/dt)}{dT} \\ = A_n \beta \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{k_B T}\right) + A_n \theta \frac{E_{\text{ad}}}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

脱離のピーク温度を T_m とすると $T = T_m$ において

$$\frac{d(-d\theta/dt)}{dT} = 0$$

であるので, 上式を整理すると

$$\frac{E_{\text{ad}}}{k_B T_m^2} = \frac{A_n}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{k_B T_m}\right)$$

したがって, A_n, θ_m が既知であると上式から E_{ad} を求めることができる.

22.8 A $\theta = V/V_0$

B ラングミュアの等温吸着線の式より

$$\frac{V}{V_0} = \frac{KP}{1+KP} = \frac{K(P/V)}{1/V + K(P/V)}$$

上式を P/V について解くと

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K(V-V_0)}$$

C 表にある 2 つのデータセットをそれぞれ P_1/V_1 ,

P_2/V_2 とすると

$$\frac{P_1}{V_1} = \frac{1}{K(V_1 - V_0)}$$

$$\frac{P_2}{V_2} = \frac{1}{K(V_2 - V_0)}$$

が得られる. 辺々を割ることにより K を消去して変形すると

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{(P_2/V_2)V_2 - (P_1/V_1)V_1}{(P_2/V_2) - (P_1/V_1)} = \frac{P_2 - P_1}{(P_2/V_2) - (P_1/V_1)} \\ &= \frac{6.0 - 1.0}{6.0/(6.0 \times 10^{-5}) - 1.0/(2.0 \times 10^{-5})} \\ &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$