

化学概論第一 補充問題 第3章 原子の構造

1. 水素原子の発光スペクトルに関するリュードベリの式

$$\frac{1}{\lambda} = 1.097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_1, n_2 \text{ は整数で、かつ } n_1 > n_2$$

各発光系列に対して固有の n_1 が対応する。バルマー系列ならば $n_2 = 2$ であり、 $n_1 = 3, 4, 5, \dots$ となる。

2. 水素原子の軌道エネルギー

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -2.18 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n^2} \text{ (J)} \quad n \text{ は主量子数}$$

$n = 1, 2, 3, 4$ はそれぞれ K, L, M, N 殻に対応している。

原子発光スペクトルは軌道間の電子の遷移による。主量子数の異なる電子殻間のエネルギーの差 ($E_m - E_n$) をとると、

$$E_m - E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

これが光子のエネルギー $E = h\nu = hc/\lambda$ に変換されるとして $1/\lambda$ について導くとリュードベリの式に一致する。

m_e : 電子の質量 e : 電気素量 ϵ_0 : 真空の誘電率 h : プランク定数

c_0 : 真空中の光速

ド・ブロイ波

速度 v で運動する粒子 (質量 m) は波長 $\lambda = h/mv$ の波動としての性質を示す。

演習問題 (必要な物理定数は教科書等から用いること。)

問1 波長 $6.00 \times 10^{-7} \text{ m}$ の光について以下の値を求めよ。

- (1) 振動数
- (2) 光子1個のエネルギー

問2 水素原子の発光スペクトルの波長 λ (単位 m) は、式 (i) に示すリュードベリの式で与えられる。 n, m は整数で $0 < n < m$ である。この式を用いて問に答えよ。

$$\frac{1}{\lambda} = 1.1 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{(i)}$$

- (1) パッシェン系列は、電子が主量子数 3 の軌道に遷移するときの発光である。パッシェン系列について n, m の値の条件を記せ。 n, m は 1 組とは限らない。
- (2) パッシェン系列の発光のうち、最も長い波長はいくらか。
- (3) パッシェン系列の発光のうち、2 番目に長い波長はいくらか。

ヒント

- (1) 式 (i)において m は電子の遷移前の状態、 n は遷移後の状態に対応する。
- (2) 式 (i)によれば、一つの系列において最も長い波長は n, m の状態のエネルギー差が最小の場合に相当する。

問 3 前問の式(i)において、ライマン系列、バルマー系列それぞれの最長波長を与える n, m の値を述べよ。

問 4 次の物体のド・ブローイ波の波長を求めよ。

- (1) 速度 10 m s^{-1} で運動する 1.0 g の物体
- (2) 水素原子内の基底状態（主量子数 $n=1$ ）の電子（速度は $2.2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ）

1. 水素原子のシュレーディンガー方程式

波動関数 ϕ 電子の状態や軌道を表現する。

原子内のある位置に電子が存在する確率は ϕ^2 で表される。

電子雲 電子が存在する確率を点の濃淡で表現したもの。

軌道の種類と量子数の関係

電子殻	軌道	n	l	m
K	1s	1	0	0
L	2s	2	0	0
	2p	2	1	-1, 0, +1
M	3s	3	0	0
	3p	3	1	-1, 0, +1
	3d	3	2	-2, -1, 0, +1, +2
N	4s	4	0	0
	4p	4	1	-1, 0, +1
	4d	4	2	-2, -1, 0, +1, +2
	4f	4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

n : 主量子数 ($n = 1, 2, 3, \dots$)

l : 方位量子数 ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$)

m : 磁気量子数 ($-l \leq m \leq l$)

(n, l, m) の1つの組み合わせに対して1つの軌道が対応する。

p 軌道はエネルギー準位が等しい3個の軌道からなる。(例えば 2p は $2p_x, 2p_y, 2p_z$)

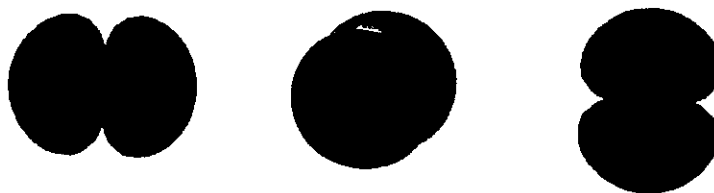
同様に d 軌道は5個、f 軌道は7個の軌道の組からなる。

軌道の種類や数、各量子数の間の関係 (取り得る値の範囲) をよく理解すること。

水素原子の軌道のエネルギー準位

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \text{ (J)} \quad n \text{ は主量子数 (ボーアの理論と同じ結果である。)}$$

原子軌道の例: 波動関数の等値曲面を描いている。



- 問 5 (1) 2p 軌道には量子数の異なる 3 種類の軌道がある。この量子数の名称を答えよ。
 (2) 2p 軌道には、最大いくつまで電子が配置されるか。
 (3) 2p 軌道にはどのような量子数の組(n, l, m)が可能か。 (n, l, m)の組をすべて記せ。

- 問 6 (1) 主量子数 $n=1, 2, 3, 4$ の軌道に入ることのできる電子の数は最大でそれぞれいくらか。
 (2) 主量子数 $n=3$ のとき、とりうる方位量子数 (副量子数) l と磁気量子数 m の組み合わせを、例にならってすべて書け。(例: $(l, m) = (0, 0), \dots$)
 (3) 方位量子数 (副量子数) $l=0, 1, 2, 3$ の軌道の名称をそれぞれ記せ。

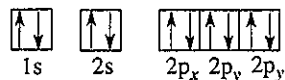
- 問 7 (1) 最外殻の電子が $(n, l, m) = (3, 0, 0)$ の軌道にのみ存在する原子の原子番号を記せ。1 つとは限らない。
 (2) 最外殻の電子配置が次のように表される原子は周期表のどの族に属するか。
 n は主量子数を、s, p は軌道を表す。



3.6 原子の電子配置と元素の周期律

多電子原子の電子配置の規則

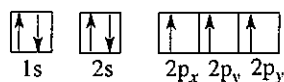
- 1) 「 n, l, m が同一の軌道に許される電子数は、スピンの異なる 2 個のみである。」(パウリの排他律) 例えば下図のように 1 つの軌道に入る電子の最大数は 2 であり、異なるスピンの対をつくる。



例：ネオンの電子配置

(注) 教科書では、スピンの異なる電子は異なる軌道にあるとしている。

- 2) 原子の電子はエネルギー準位の低い軌道から 1 個ずつ順に詰め込まれていく。
(おおむね低い順に $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$ である。)
- 3) n, l が同じで m が異なる軌道 (例えば $2p$ の $2p_x, 2p_y, 2p_z$) はエネルギー準位が同じで、下図のように電子はスピンを同じ向きにして別々に入っていく。(フントの規則)



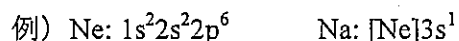
例：チツ素の電子配置

原子の電子配置の求め方

上記の規則に沿って原子の持つ電子 (原子番号と同数) を軌道に割り当てていく。教科書 67 ページ参照。ただし Cr や Cu のように規則に合わない例もある。

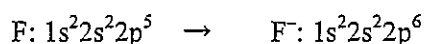
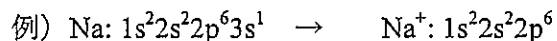
電子配置の表記法

軌道名とそれに属する電子数で表す。希ガス電子配置を [] で表すこともある。



イオンの電子配置

中性原子の電子配置を考えて、陽イオンの場合、イオンの価数分の電子をエネルギー準位の高い軌道から除く。陰イオンの場合は逆に電子を加える。

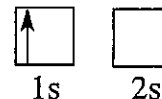


問 8 (1) 次の用語を説明せよ。

パウリの排他律

フントの規則

(2) C, N, O 各原子の電子配置を右の図にならって書け。軌道の名称と電子のスピンの向きも示すこと。



問 9 (1) Mg (原子番号 12)、Cl (原子番号 17)、K (原子番号 19) 各原子の電子配置を例にならって示せ。(例: Li $1s^2 2s^1$)

(2) Mg^{2+} 、 Cl^- 各イオンの電子配置を前問にならって示せ。また、これらは希ガスのどれと同じ電子配置か答えよ。

問 10 Fe, Co の原子番号はそれぞれ 26, 27 で、両方の原子において最外殻の 4s 軌道には 2 つの電子が配置されている。各原子の 3d 軌道の電子数を求めよ。

(ヒント)

問 8 (2) 問 9 (1) (2)

電子数を考え、電子配置の規則に沿って配置する。問 1 (2) ではフントの規則にも注意する。

問 10 総電子数のうち、18 個の電子は [Ar] 型の電子配置をなす。残りの電子を考える。

化学概論第一 補充問題 第4章 化学結合

1. 共有結合

2個の原子が1組あるいはそれ以上の電子を共有して安定な電子配置をとり、原子間にできる化学結合が共有結合である。

分子軌道理論では、原子の電子軌道（原子軌道；Atomic Orbital）の線形結合（Linear Combination）で近似することで新しい別の電子軌道、すなわち分子軌道（Molecular Orbital）が形成すると考える。この方法をLCAO-MO法とよぶ。分子軌道MOは ψ_+ と ψ_- の2つの軌道が形成され、前者を分子形成に寄与する結合性軌道、後者を分子形成を阻害する反結合性軌道という。

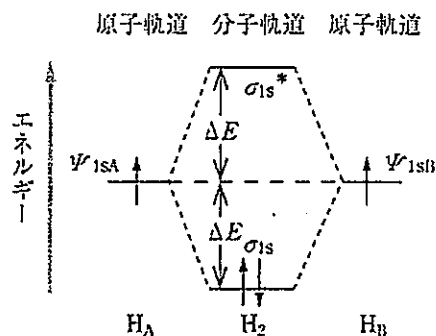


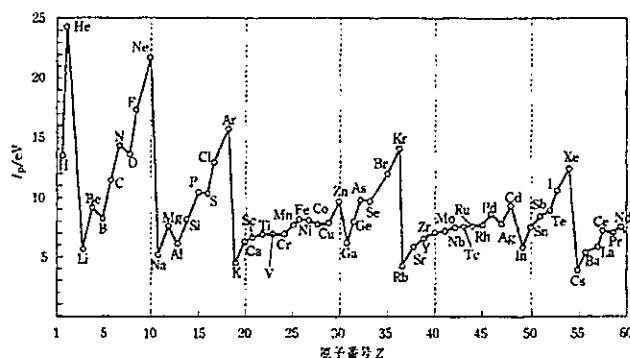
図4.8 水素分子の分子軌道のエネルギー

2. 結合次数

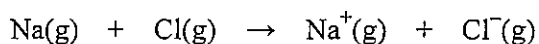
結合次数 = $\frac{1}{2}(n_B - n_A)$ である。 n_B は結合性軌道にある全電子数、 n_A は反結合性軌道にある全電子数。結合次数が0では分子は生成しない。結合次数が大きくなるほど、分子内の原子どうしが強固に結合している、すなわち結合エネルギーが大きいことを表わす。

問11 右図はイオン化エネルギー (I_p) を表した図である。次の問に対して「軌道」をキーワードとして説明せよ。

- (1) Ne と Na を比較すると、後者の I_p が小さい理由を述べよ。
- (2) 希ガスについて原子番号が大きいほど I_p が小さな値になる理由を述べよ。
- (3) Be と B を比較すると、後者の I_p が小さい理由を述べよ。



問 12 (1) Na 原子のイオン化エネルギーは 496 kJ/mol, Cl 原子の電子親和力は 349 kJ/mol である。次の反応の反応熱はいくらか。発熱か吸熱かも示すこと。(g) は気体状態を示す。



(2) 気相における NaCl 分子の結合距離は 2.36×10^{-10} m である。Na⁺と Cl⁻の 1 対のイオンが無限に離れた状態から、この距離まで近づいたとき、ポテンシャルエネルギーは NaCl 分子 1.0 mol あたりいくらか。

問 13 (1) 次の化学種の結合エネルギーはどちらが大きいか。



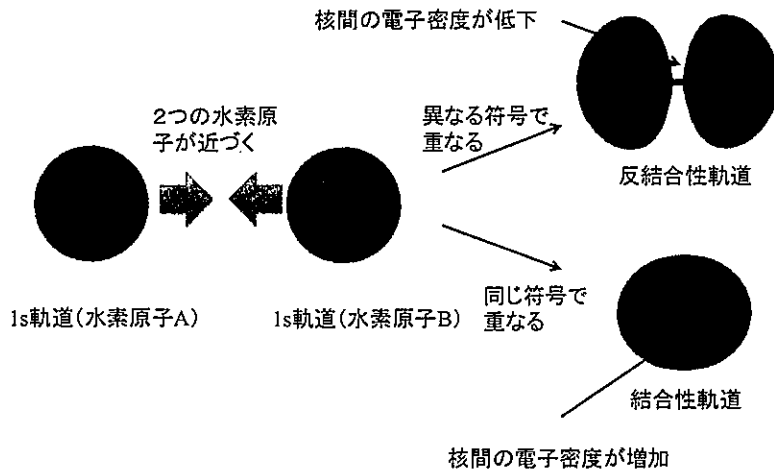
(2) 上記(1)の理由を分子軌道のエネルギー準位および結合次数に着目し、説明せよ。

問 14 前問にならい、二原子分子 He₂ の分子軌道、電子配置、結合次数を示し、安定性を予想せよ。

問 補 1 水素原子の定常状態のエネルギー準位は下式で表される。ここで、 n は主量子数、 R_{∞} はリュードベリ定数、 h はプランク定数、 c は真空中の光速である。基底状態 ($n = 1$) にある水素原子から電子を無限遠方 ($n = \infty$) に取り除くために必要な最小のエネルギー (水素原子のイオン化エネルギー) を eV 単位で求めよ。

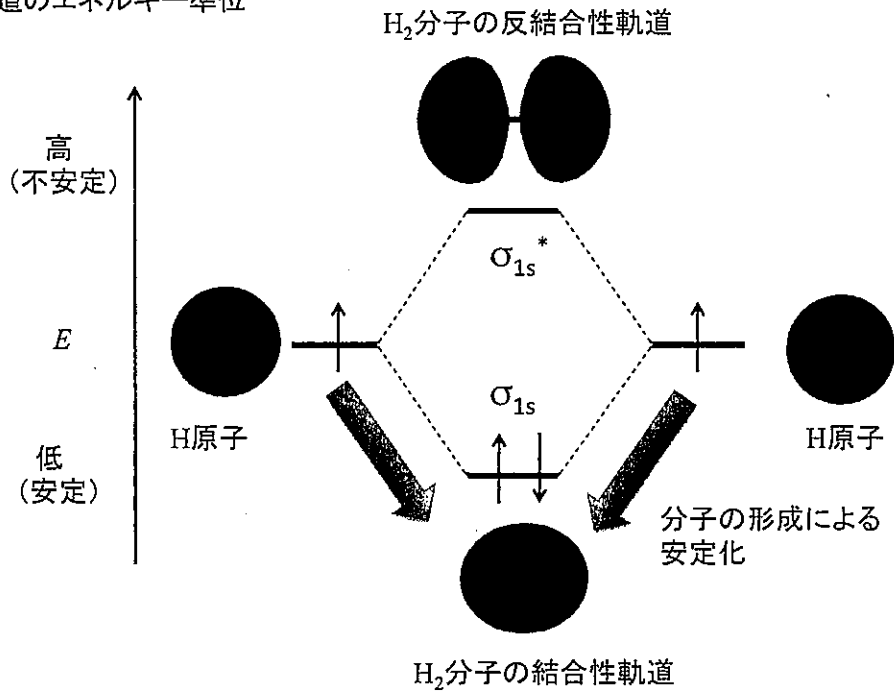
$$E_n = -\frac{R_{\infty}hc}{n^2}$$

水素分子の分子軌道



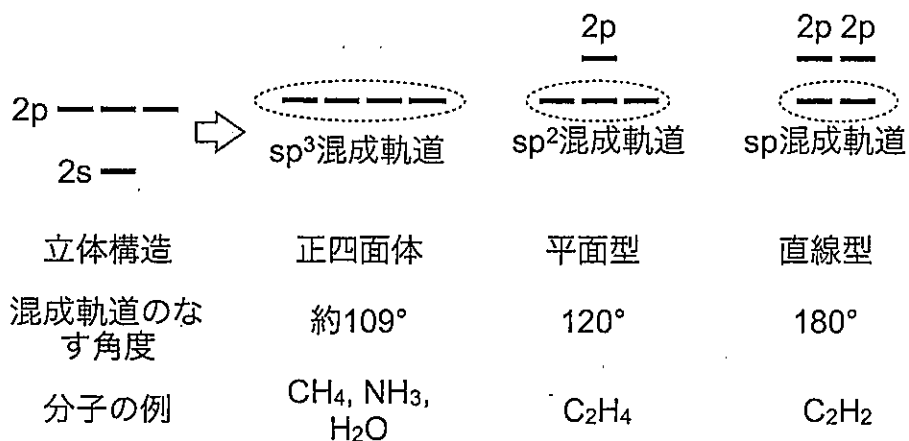
結合性軌道の電子は、原子核との引力により結合を形成させる。(共有結合)

分子軌道のエネルギー準位



1. 混成軌道

メタンやアンモニア、水の分子は正四面体型の3次元構造をとる。これは、s軌道とp軌道の価電子のエネルギーと軌道電子の方向性に起因する。2s軌道と2p軌道のエネルギーは小さいので、簡単に混ざり合って新しい軌道を作ることができる。これを混成軌道という。アンモニア NH_3 や水 H_2O では、結合に関わっていない孤立電子対 (または非共有電子対) が存在する。



問 15 (1) sp^3 混成軌道は (ア) 個の (イ) 軌道と (ウ) 個の (エ) 軌道を組み合わせて得られる (オ) 個の等価な軌道である。(ア) ~ (オ) に適当な数字または記号を入れよ。

(2) アンモニア分子の立体構造を混成軌道の考え方を用いて説明せよ。

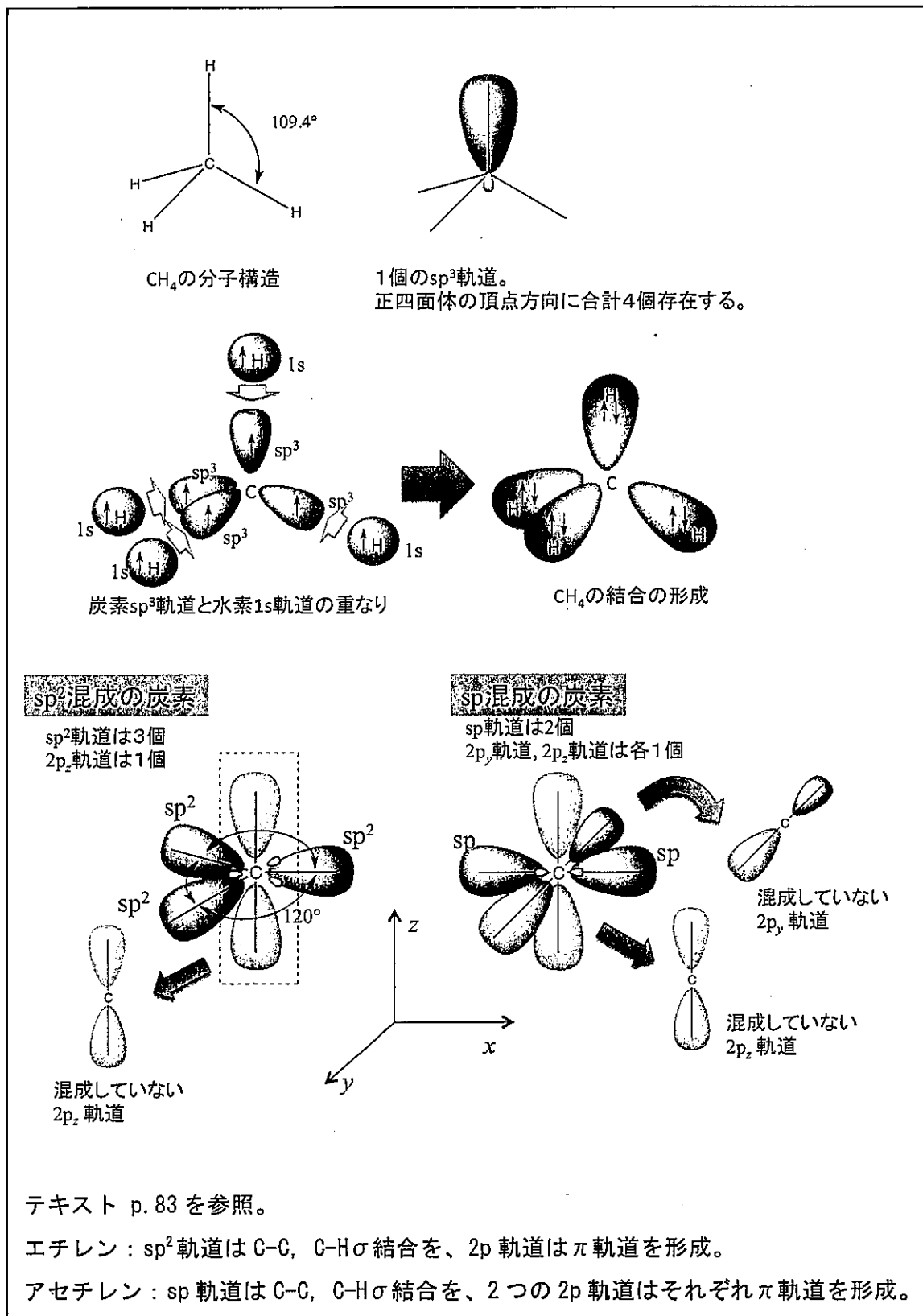
問 16 sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道の違いを2つ挙げて簡潔に説明せよ。図を併用してもよい。

問 17 (1) エチレンの C-H 結合および C=C 二重結合に含まれる σ 結合と π 結合の個数はそれぞれいくつか。

(2) エタンの CH_3 基は C-C 結合を軸として互いに回転することができるが、エチレンの CH_2 基は二重結合のまわりで回転することができない。この理由を述べよ。

問 18 次の分子中の□で囲んだ原子の混成軌道の名称をそれぞれ答えよ。

- (a) $\square C_2H_6$ (b) $CH_3\square H=CH_2$ (c) $\square C_2H_2$ (d) $\square CO_2$ (e) $\square NH_3$

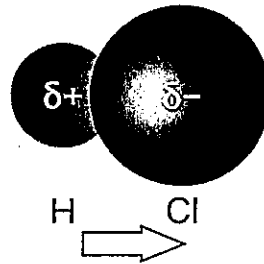


1. 電気陰性度

ポーリングは、分子内で原子が電子を引きつける力を電気陰性度とした。電気陰性度が最大の元素は、フッ素 F である。

AB 分子を考えると、A と B の電気陰性度の差が大きいほどイオン結合性が、小さいほど共有結合性が強い。

HCl では Cl 原子の方に
負電荷がかたよっている



2. 永久双極子モーメント

電場のない状態でも電子雲のかたよりがある（分極という）分子を極性分子とよぶ。分極の程度を表わす尺度として、永久双極子モーメント μ を用いる。

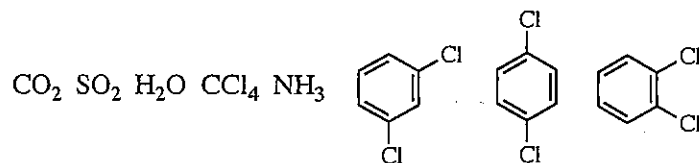
$$\mu = q \cdot \ell$$

q は電荷 1.602×10^{-19} [C], ℓ は原子間距離 [m] である。 3.336×10^{-30} C m を 1 D (デバイ; debye) を慣用的に用いる場合もある。

極性分子とは異なり、 CO_2 やメタン、ベンゼンなどは双極子モーメントのゼロの無極性分子である。

問 19 (1) 塩化水素の H-Cl 原子間距離は 1.3×10^{-10} m, 永久双極子モーメントは 3.7×10^{-30} C m である。塩化水素のイオン性はいくらか。電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C とする。

(2) 次の分子のうち、永久双極子モーメントがゼロであるものをすべて選べ。



1. 熱力学第一法則 (式 6.5.1) (エネルギー保存則)

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU 内部エネルギー変化

Q 吸熱量 (符号に注意)

W 系がされた仕事

2. 熱容量 (式 6.7.1~6.7.3)

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

物体の温度を 1 K 上げるのにどれだけの熱量 Q が必要かを表す。

1 mol あたりの熱容量: 定積モル熱容量 $C_{v,m}$, 定圧モル熱容量 $C_{p,m}$

単原子分子の理想気体では, $C_{v,m} = 3R/2$, $C_{p,m} = 5R/2$ (R は気体定数)

3 エンタルピー

$$H = U + PV$$

とくに一定圧力 P のとき (例えば標準状態),

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ となるから, 式(1)に代入すると,

$$\Delta H - P\Delta V = Q + W$$

$-P\Delta V$ はされた仕事 W に相当するから,

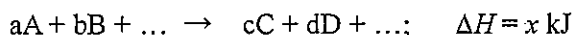
$$\Delta H = Q \text{ (吸熱量) となる。}$$

これは, 反応熱による熱の出入りは, 一定圧力のとき, U ではなく H を使うべきであることを示している。温度 T_1 から T_2 への定容変化または定圧変化では,

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

4 反応エンタルピー

エンタルピーによる反応熱の表し方



どれか 1 つの物質 1 mol あたりの値ならばそれを明示して係数を書き直す (ΔH の単位は kJmol^{-1})。 $\Delta H > 0$ は吸熱反応, $\Delta H < 0$ は発熱反応である。標準状態での反応エンタルピーを標準反応エンタルピー ($\Delta_r H^\circ$) と呼ぶ。

ヘスの法則 定圧および定容反応熱は, 原系と生成物の状態だけで決まり, 反応経路によらず, 反応熱の総和は不変である。

標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$

標準状態において, 化合物 1 mol がその成分元素の (最も安定な) 単体から生成するときの反応エンタルピー

任意の反応についての反応エンタルピーは $\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{生成系}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{原系})$

問 20 次の熱力学の概念を簡単に説明し、その具体例を1つずつ挙げよ。

(1) 状態量 (2) 熱容量

問 21 次の物理量の中でかけ合わせると仕事となる共役関係にある対をすべて選べ。

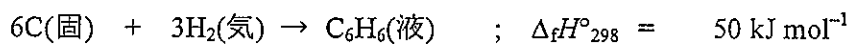
体積 力 電圧 距離 温度 圧力 電気量 エントロピー

問 22 ベンゼンの燃焼反応について次の問に答えよ。

(1) ベンゼンの完全燃焼の化学反応式を書け。

(2) 1 mol のベンゼン (液体) の完全燃焼の標準反応エンタルピーを求めよ。

生成する二酸化炭素と水はそれぞれ気体、液体とする。以下の標準生成エンタルピーの値を用いること。



問 23 単原子理想気体 n mol を一定容積の容器の中で温度を T_1 K から T_2 K まで上昇させた。このとき加えた熱量 Q と気体の内部エネルギー変化 ΔU を n, T_1, T_2 を用いて表せ。定積モル熱容量を $C_{v,m}$ とする。

ヒント: $\Delta U = Q + W$

問 24 単原子分子の理想気体 1.0 mol を一定圧力 P のもとで加熱し、温度を T_1 から T_2 まで上昇させた。このときの内部エネルギー変化 ΔU を $P, T_1, T_2, C_{p,m}$ を用いて表せ。

ヒント: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ $\Delta H = C_{p,m}\Delta T$ 定圧モル熱容量 $C_{p,m}$ は一定である。

問 25 水 1.0 mol が 100°C , 1.01×10^5 Pa で沸騰するときのエンタルピー変化 ΔH は 40.7 kJ である。このときの内部エネルギーの変化 ΔU を求めよ。水の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

(ヒント: 定圧では $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ である。 ΔV は気体と液体の状態の差をとるが、後者は前者に比べ著しく小さい。テキスト p.111, 例題 6.3 参照)

第7章 熱力学第二法則

1 熱力学第二法則

均一な温度にある物体から奪った熱の全てを、外部に何らの影響を与えないで仕事に変えることはできない。(テキスト p.119)

1つの系がある状態から別の状態に移り、その系のみならず、外界にもなんらの変化を引き起こすことなしに再び前の状態に戻ることができる過程を可逆過程といい、完全にもとの状態に戻せず、どこかに変化が残ってしまう過程を不可逆過程という。

2 気体の等温体積変化

n mol の理想気体が一定温度 T で体積 $V_1 \rightarrow V_2$ (圧力 $P_1 \rightarrow P_2$) へ可逆変化する場合

気体の行う仕事 $-W = nRT \ln(V_2/V_1)$ 式(7.7.2)

また、内部エネルギー変化 $\Delta U = 0$ なので吸収した熱 $Q = -W$ である。

3 気体の断熱体積変化

n mol の理想気体が断熱的な条件下で可逆膨張する場合

(温度 $T_1 \rightarrow T_2$, 体積 $V_1 \rightarrow V_2$, 圧力 $p_1 \rightarrow p_2$),

断熱条件下では $\delta Q = 0$ であるから, $\delta W = dU$ である。($dU = nC_{v,m} dT$ で求められる。)

$C_{v,m}$ が一定ならば $W = \Delta U = nC_{v,m} (T_2 - T_1)$

なお, $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ ($\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$) が成り立つ。(ポアッソンの式)

6 エントロピー

自然現象の不可逆性を数量的に表現する量としてエントロピー S が導入された。微小な可逆変化において、系に流入した熱を Q , 温度を T としてエントロピー変化は $dS \equiv \delta Q/T$ で定義される。定温可逆変化では $\Delta S = Q/T$ となる。

$dS \geq \delta Q/T$ (テキスト p.127)

等号は可逆過程のときのみ成り立ち、不可逆変化では不等号になる。

孤立系や断熱系では, $\delta Q = 0$ であるから $dS \geq 0$

自然に起こる変化 (不可逆変化) はエントロピーが増大する方向 ($dS > 0$) に起こる。

8 自由エネルギー

孤立系や断熱系の不可逆変化ではエントロピーは増大するが、系と外界との間で熱や仕事のやりとりがある系では系のエントロピー変化 (dS_{sys}) だけでなく、外界のエントロピー変化 (dS_{sur}) も含めて考える必要がある。一般に外界のすべてのエントロピー変化を計算することは難しいので、より使いやすい、系の変化の方向を知ることのできる状態量として自由エネルギーが考えられた。(テキスト p.132)

ギブスの自由エネルギーは次の式で定義される。(テキスト p.132)

$$G = H - TS$$

ただし、 H : エンタルピー, T : 絶対温度, S : エントロピー

定温, 定圧のもとでは,

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

(テキスト p.132)

微小な変化については $dG = dH - TdS$

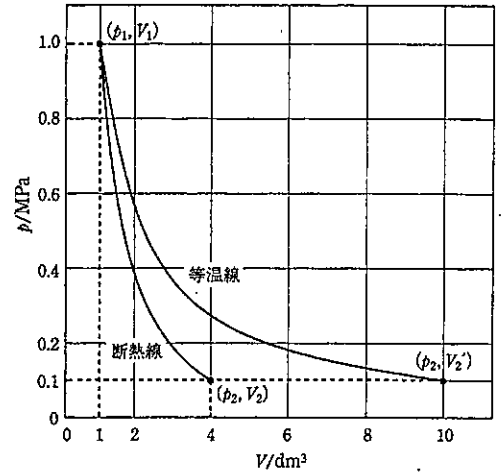
$\Delta H - T\Delta S$ の第1項, 第2項はそれぞれエネルギー的な寄与, エントロピー的な寄与を示している。一般に物質はエネルギーを放出する方が安定となるから発熱する方向 ($\Delta H < 0$) に傾く。一方, エントロピー的にはより乱雑な, 自由度の大きい方向 ($\Delta S > 0$) に進もうとする。これらの異なる寄与から構成される ΔG が < 0 となる変化は自発的に進む。平衡状態では $\Delta G = 0$ である。下の表は ΔH , ΔS の符号の組み合わせと ΔG の関係を示したものである。

ΔH	+	-	-	+
ΔS	-	+	-	+
ΔG	+	-	*	*

ΔH の+は吸熱反応, -は発熱反応を示す。 ΔS の+は乱雑さの増す方向、-は減少する方向を示す。
*の箇所は $|\Delta H|$ と $|T\Delta S|$ の大小関係により変わる。

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ の関係から, エンタルピー変化 ΔH のうち, $T\Delta S$ は熱として放出されて利用できないエネルギーとなることを示している。 ΔG は利用できるエネルギーととらえることができる。(テキスト p.134)

問 26 右図は 0.5 mol の理想気体 X について、等温変化と断熱変化の様子を表したものである。以下の間に答えよ。気体定数 $R = 8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\ln 10 = 2.3$, $\ln 2 = 0.69$ とする。1 MPa = 10^6 Pa , $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ である



- (1) 状態 (p_1, V_1) における気体の温度を求めよ。
- (2) 図中の (p_1, V_1) から (p_2, V_2') までの等温可逆変化で、気体 X のする仕事を求めよ。
- (3) 前問(2)の気体 X の変化におけるエントロピー変化 ΔS を求めよ。
- (4) 気体 X における γ ($\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$) を求めよ。

ヒント：(1) 気体の状態方程式 (2), (3) 気体の等温膨張による仕事とエントロピー変化
(4) ポアソンの式にグラフの断熱線をあてはめる。

問 27 右の図は理想気体 1 mol を可逆的に $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ に変化させる 2 つの経路 A, B を示したものである。 $V_1 = 10 \text{ m}^3$, $V_2 = 50 \text{ m}^3$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 500 \text{ K}$, 理想気体の定積モル熱容量 $C_{v,m} = 13 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とする。

経路 A $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_A, V_2, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

経路 B $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_B, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

- (1) 経路 A によるエントロピー変化 ΔS を求めよ。
- (2) $p_1/p_2 = V_B/V_1$ の比を求めよ。
- (3) 経路 B によるエントロピー変化 ΔS を求めよ。

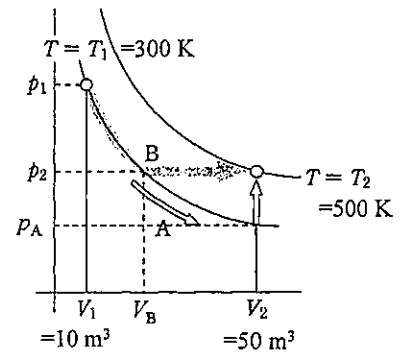


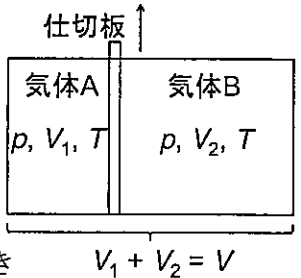
図 (p_1, V_1, T_1) から (p_2, V_2, T_2) への 2 つの経路

ヒント：それぞれの経路のエントロピー変化 ΔS は次のように与えられる。(テキスト p.129)

$$\text{経路 A: } \Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + C_{v,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\text{経路 B: } \Delta S = R \ln \left(\frac{V_B}{V_1} \right) + C_{v,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

(2) はボイル・シャルルの法則を用いて変化の始点と終点で比較する。この値は(3)で使用する。

- 問 28 右図のように、2種類の理想気体 A, B (それぞれ n_A, n_B mol) が体積 V の容器内で、仕切板で区切られた体積 V_1 と V_2 の2室に入っている。A, B の温度、圧力はそれぞれともに p, T である。温度を保ちながら仕切板を取り除いたところ気体は拡散し、均一な混合気体となった。気体定数を R とし、また仕切板の厚みは無視できるとする。
- 

- (1) 混合後の気体 A, B それぞれの分圧 p_A, p_B を p, n_A, n_B を用いてそれぞれ表せ。
- (2) 混合による気体 A のエントロピー変化 ΔS_A を n_A, n_B, R を用いて表せ。

- 問 29 300 K, 3.0×10^4 Pa, 1.0 mol の理想気体を、圧力を保ったまま可逆的に 600 K に変化させた。このときの(1)~(3)の値を求めよ。理想気体の定圧モル熱容量 $C_{p,m} = 21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。 $\ln 2 = 0.69$ とせよ。

- (1) 気体が外界に対して行った仕事
- (2) 気体のエンタルピー変化
- (3) 気体のエントロピー変化

ヒント：気体の定圧温度上昇 (1) $w = p\Delta V$ あるいは $p\Delta V = nR\Delta T$ から求める。

$$(2) \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1) \quad (3) \text{ 式(7.7.5)}$$

- 問 30 (1) ある一定圧力において、ある液体の沸点、蒸発熱、蒸発エントロピーをそれぞれ、 $T_v, \Delta_v H, \Delta_v S$ とする。沸点 T_v において液体から気体への相変化が可逆的に起こるときのギブス自由エネルギー変化 ΔG を $T_v, \Delta_v H, \Delta_v S$ を用いて表せ。また、その値はいくらか。
- (2) 0°C , 0.10 MPa にある氷 1.0 mol が、同温、同圧の液体の水に変わるときの、エントロピー変化およびギブスエネルギー変化を求めよ。0.10 MPa での氷の融解熱は $\Delta_{\text{fus}} H = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

- 問 31 定圧下において、ある熱源を用いて、100 g の水を 20°C から 77°C まで温度を変化させた。熱源の温度は 77°C 、水の比熱は $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 、それぞれ一定とする。
- (1) この変化における水のエントロピー変化を求めよ
 - (2) この変化における熱源のエントロピー変化を求めよ。
 - (3) 水と熱源のエントロピー変化の合計はいくらか。その符号から何が言えるか。

ヒント (1) 式(7.7.5)を参考。 $C_{p,m}$ のかわりに比熱を用いる。(2) 熱源の温度は一定。

問 32 次の文章を読み問に答えよ。

絶対温度 T における，化学反応や化学変化におけるエンタルピー変化 ΔH ，エントロピー変化 ΔS の符号の組み合わせを右の表に示す。ギブス自由エネルギー変化 ΔG 0 となるような変化は自発的に起こる。

ΔH	ΔS	ΔG
+	-	(i)
-	+	(ii)
-	-	(iii)
+	+	(iv)

右表の(i)では ΔG 0, (ii)では ΔG 0 となる。一方，(iii)では $|T\Delta S|$ $|\Delta H|$ のとき，(iv)では $T\Delta S$ ΔH のとき，それぞれ $\Delta G < 0$ となる。ただし $|$ は絶対値を示す。

(問) 空欄 (ア) ~ (オ) について適当な等号あるいは不等号 ($=, <, >, \leq, \geq$) をそれぞれ記せ。

問 33 温度 300 K, 圧力 1×10^5 Pa で 1 mol のカルシウムカーバイド CaC_2 に 2 mol の水を加えて，1 mol のアセチレン $\text{HC}\equiv\text{CH}$ を生成した。



この反応の前後でのエンタルピー変化，エントロピー変化はそれぞれ $\Delta_r H = -4.1 \times 10^5$ J, $\Delta_r S = 75$ J K⁻¹ とする。ギブス自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ を求めよ。また，この反応は自発的に進むか，理由とともに述べよ。

問 34 30 mol の理想気体が 500 K の状態で，体積が可逆的に膨張して 1.5 倍となるときの内部エネルギーの変化と，外界より系に流入した熱量を求めよ。

問 35 1.013×10^5 Pa におけるクロロホルム CHCl_3 の沸点 62°C における蒸発熱は 30 kJ mol⁻¹ である。1 mol のクロロホルムの蒸発にともなう内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。

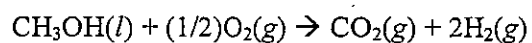
問 36 理想気体 1 mol が熱容量比 $\gamma = 1.40$ であるとき，定容圧熱容量 $C_{v,m}$ と定容モル熱容量 $C_{v,m}$ の関係式から定容モル熱容量 $C_{v,m}$ を求めよ。

問 37 体積 V ，温度 T ， n mol の理想気体のエントロピー S は次のように表されることを示せ。

$$S = C_v \ln T + nR \ln V + C \quad (C \text{ は定数})$$

問 38 1.013×10^5 Pa, 100°C で，水 5 kg がすべて蒸発して水蒸気になる変化について，水のエントロピー変化を求めよ。ただし水の蒸発エンタルピーは 41 kJ mol⁻¹ とする。

問 39 次のようなメタノールの改質により水素を製造することを考える。



(a) この反応の標準反応エンタルピーを求めよ。

ただし、標準生成エンタルピーを $\Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) = -239 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ(\text{CO}_2(g)) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

(b) 標準エントロピー S° について、 $S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = 127 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2(g)) = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^\circ(\text{CO}_2(g)) = 214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2(g)) = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。この反応のエントロピー変化を求めよ。

(c) この反応の自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。

テキスト p.152 例題 9.1 参照

化学平衡 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (a, b, c, d : 化学量論係数)

平衡定数
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

圧平衡定数
$$K_P = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

化学ポテンシャル μ 物質 1 mol あたりのギブズ自由エネルギー G のこと

平衡条件は $-a\mu_A - b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D = 0$

自由エネルギー変化 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D = \sum \mu_i dn_i$

反応進行度 ξ $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

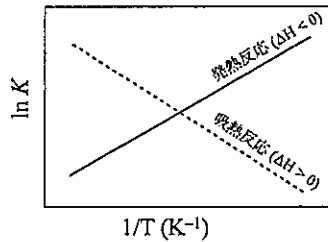
$$a(1-\xi) \quad b(1-\xi) \quad c\xi \quad d\xi$$

$$\therefore dG = (-a\mu_A - b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D) d\xi$$

平衡定数と G° との関係 $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$$\therefore \ln K = -\frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S}{R} \dots (1)$$



(1)式より、温度の逆数 $1/T$ と $\ln K$ のグラフの傾きから $\Delta_r H$ の符号がわかる。

問 40 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ の正反応について $\Delta G^\circ = 33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。気体定数を $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ として以下の間に答えよ。ただし系の全圧を 10^5 Pa とする。

(1) 298 K における圧平衡定数 K_P° を求めよ。

(2) 反応進行度 ξ とするとき、分圧 $P_{N_2}, P_{H_2}, P_{NH_3}$ を ξ で表せ。

(3) K_P° を ξ で表せ。

化学概論第一 補充問題 第10章 電池と起電力

活量

$$a_A = \gamma_A [A] \quad (0 \leq \gamma_A \leq 1 : \text{物質 A の活量係数})$$

一般に、希薄濃度の溶液では、 $\gamma_A = 1$ として $\therefore a_A = [A]$

ネルンストの式

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

(E : 電池反応の起電力, E° : 電池の標準起電力, a_A, a_B, a_C, a_D : 活量, R : 気体定数, n : 反応に関与する電子の数, F : ファラデー定数)

平衡状態では $E = 0$ より

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{RT}{nF} \ln K = -\frac{1}{nF} \Delta_r G^\circ$$

水素イオン指数

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

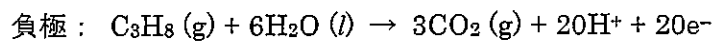
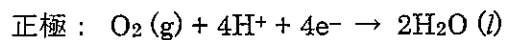
問 41 次の化学電池の正極はどちらか。各々について以下の標準電極電位から標準起電力を求めよ。

- (1) $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) | \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu}$
- (2) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$
- (3) $\text{Pt}, \text{O}_2 | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2, \text{Pt}$
- (4) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{HBr}(\text{aq}) | \text{AgBr}, \text{Ag}$

反応式	標準電極電位 E°/V
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.071
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.223
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.065
$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358

問補 1 問題 41(1)の電池で電解質溶液の亜鉛(II)イオンの活量を銅(II)イオンの活量の 100 倍にすると、298 K での起電力はいくらになるか。

問補2 プロパン C_3H_8 と酸素からなる燃料電池の正極と負極では以下の反応がおこる。

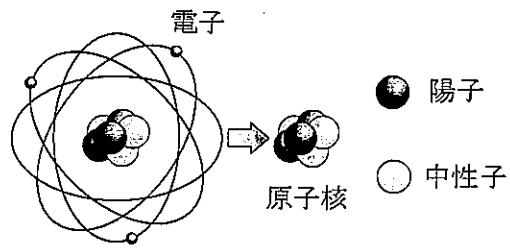


- (1) この燃料電池全体の反応の標準ギブス自由エネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ を下のデータをもとに求めよ。

標準生成ギブス自由エネルギー $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$



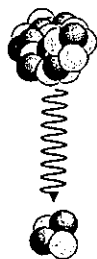
- (2) この燃料電池が標準状態で働いているときの起電力を求めよ。




原子核は、陽子 (proton) と中性子 (neutron) から構成される。陽子と中性子をまとめて核子という。エネルギー状態が高い不安定な放射性核種 (radionuclide) をもつ原子を放射性同位元素 (radioisotope) という。

原子核が自発的に壊れることを崩壊 (decay) または壊変という。


おもな崩壊様式には、α崩壊・β崩壊・γ崩壊がある。崩壊の結果として放出される放射線には、α線 (ヘリウム原子核 ${}^4\text{He}$)、β線 (電子または陽電子)、γ線 (高エネルギー光子) がある。



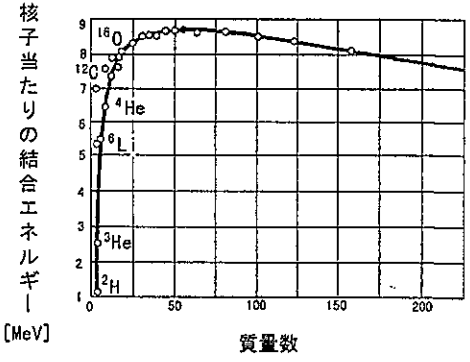
α崩壊
(${}^4\text{He}$)



β崩壊
(電子)



γ崩壊
(光子)



原子核とそれを構成する核子の質量の差を質量欠損という。

⇒ アインシュタインの特殊相対性理論 $\Delta E = \Delta mc^2$ 「質量」は「エネルギー」であるという考え

⇒ 重い原子核が分裂 (核分裂) または軽い原子核が融合する (核融合) する際に、相当する巨大なエネルギー **原子核エネルギー** が放出される。

問 42 原子核について説明した下の文章の①～⑧に適切な語句または式を入れよ。

原子核の構成成分は、正電荷をもつ (①) と電荷をもたない (②) であり、この2つを総称して (③) という。原子 X の原子核を構成する (①) の数を Z、(②) の数を N とする。Z + N = A となる A を (④) と呼ぶ。Z、N や (⑤) で区別される原子核の種類を (⑥) と言い、Z が等しく N または (⑤) が異なる (⑥) を (⑦) と呼ぶ。

問 43 次の原子核に含まれる陽子と中性子の数をそれぞれ答えよ。

(1) 原子番号 27 の ${}^{60}\text{Co}$ (2) ${}^{56}_{24}\text{Cr}$ (3) ${}^{14}\text{C}$ (4) ${}^4\text{He}$

問 44 原子核 ${}^4\text{He}$ (原子番号 2) の核子 1 個あたりの結合エネルギーを求めよ。陽子の質量 $m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.0073 \text{ u}$, 中性子の質量 $m_n = 1.6749 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.0087 \text{ u}$, 中性の ${}^4\text{He}$ 原子の質量 $m_{\text{He}} = 6.646 \times 10^{-27} \text{ kg} = 4.0026 \text{ u}$, 電子の質量 $m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg} = 5.486 \times 10^{-4} \text{ u}$, 真空中の光の速度 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ とする。

問 45 放射性崩壊様式は, 核種の原子番号や質量数に変化が生ずる場合がある。β⁺崩壊を参考にして下の表を完成せよ。

崩壊様式	原子番号の変化	質量数の変化
α 崩壊	①	②
β ⁻ 崩壊	③	④
β ⁺ 崩壊	-1	0
γ 崩壊	⑤	⑥

問 46 コバルト-60 (${}^{60}\text{Co}$) の半減期は 5.3 年である。1.000 mg の ${}^{60}\text{Co}$ は, 15.9 年後に何 mg に減少するか。

問 47 1.000 g のストロンチウム-90 (${}^{90}\text{Sr}$) が, その 2.00 年後には 0.953 g 残っていた。

- (1) ${}^{90}\text{Sr}$ の半減期を求めよ。
- (2) 5.00 年後の ${}^{90}\text{Sr}$ はいくらになっているか。
- (3) ${}^{90}\text{Sr}$ を体内に取り込んだ場合, どの部位に蓄積濃縮すると考えられるか? 理由も合わせて記せ。

問 48 人体の放射線障害に関する以下の問に答えよ。

- (1) 身体の外にある放射線源による被ばくを何というか。
- (2) 食物や煤塵に由来して極微量の放射性物質を摂取した被ばくを何というか。
- (3) 低線量ではあるが長い年月で被ばくした場合, 数年後に生じる放射線障害にはどのようなものが考えられるか。

化学概論補充問題 解答

第3章

- 問1 (1) $\nu = c/\lambda = 2.99 \times 10^8 / 6.00 \times 10^{-7} = 4.98 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$
 (2) $E = 6.63 \times 10^{-34} \times 4.98 \times 10^{14} = 3.30 \times 10^{-19} \text{ J}$
- 問2 (1) $n = 3, m = 4, 5, 6, \dots$
 (2) $n = 3, m = 4$ のときになる。式にあてはめて λ を求める。
 $\lambda = 1.9 \times 10^{-6} \text{ m}$
 (3) $n = 3, m = 5$ のときになる。 $\lambda = 1.3 \times 10^{-6} \text{ m}$
- 問3 ライマン系列: $n = 1, m = 2$ バルマー系列: $n = 2, m = 3$
- 問4 (1) $6.6 \times 10^{-34} / (1.0 \times 10^{-3} \times 10) = 6.6 \times 10^{-32} \text{ m}$
 (2) $6.6 \times 10^{-34} / (9.1 \times 10^{-31} \times 2.2 \times 10^6) = 3.3 \times 10^{-10} \text{ m}$
- 問5 (1) 磁気量子数
 (2) 6個 ($2p_x, 2p_y, 2p_z$ それぞれに2個)
 (3) $(2, 1, -1), (2, 1, 0), (2, 1, +1)$
- 問6 (1) $n = 1: 2$ 個 ($1s^2$) $n = 2: 8$ 個 ($2s^2 2p^6$) $n = 3: 18$ 個 ($3s^2 3p^6 3d^{10}$)
 $n = 4: 32$ 個 ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$) テキスト 67 ページ 表 3.3 参照
 (2) $(0, 0), (1, 0), (1, 1), (1, -1), (2, 0), (2, 1), (2, 2), (2, -1), (2, -2)$
 (3) $l = 0: s$ 軌道, $l = 1: p$ 軌道, $l = 2: d$ 軌道, $l = 3: f$ 軌道
- 問7 (1) 11, 12 (それぞれ Na, Mg 原子) $(3, 0, 0)$ は $3s$ 軌道を示す。
 (2) $ns^2 np^3$ 15 族 $ns^2 np^5$ 17 族
- 問8 (1) 略 (2) テキスト 66 ページ
- 問9 (1) Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 (2) $\text{Mg}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6$ ([Ne]と同じ) $\text{Cl}^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ([Ar]と同じ)
- 問10 Fe: $3d^6$ Co: $3d^7$ テキスト p. 67

第4章

- 問11 (1) Ne, Na 原子の電子配置はそれぞれ $1s^2 2s^2 2p^6, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ である。Na の最外殻電子である $3s$ 電子は $2s, 2p$ 電子に比べて束縛エネルギーが小さいから。
 (2) 主量子数の大きな軌道になるほど、軌道エネルギーが小さくなるから。
 (3) テキスト p. 73 参照
- 問12 (1) テキスト p.75 参照 147 kJ/mol (吸熱反応)
 (2) テキスト p.74 参照 式(4.3.1)を用いる。電荷は $q_1 = +e, q_2 = -e$ となる。
 1 分子あたり $-9.8 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。 1.0 mol に換算すると -588 kJ/mol
- 問13 および 14 テキスト p.79 を参照
- 問補1 $I_p = E_\infty - E_1 = 0 - (-R_\infty hc/1^2) = 1.10 \times 10^7 \times 6.63 \times 10^{-34} \times 2.99 \times 10^8 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$
 $= 13.6 \text{ eV}$

- 問 15 (1) ア 1 イ s ウ 3 エ p オ 4 (アイとウエは交換可)
 (2) 考え方: N 原子に sp^3 混成軌道を考える。結合角が約 110° の sp^3 軌道が 4 つできる。そのうち 3 つは H と結合し、1 つは非共有電子対となる。
- 問 16 sp^2 では 1 個の s 軌道と 2 個の p 軌道が混成し、 sp^3 では 1 個の s 軌道と 3 個の p 軌道が混成する。
 結合角を比較すると sp^2 は 120° 、 sp^3 は 109.4° である。など
- 問 17 (1) テキスト p.83 図 4.15 参照。σ結合は C-H 結合 4 個と C=C 二重結合に 1 個あり、あわせて 5 個。π結合は C=C 二重結合に 1 個ある。
 (2) π結合はエチレンの分子面の上下に分布している。二重結合を回転させるためには、π結合を開裂させなければならない。
- 問 18 (a) sp^3 (b) sp^2 (c) sp (d) sp (e) sp^3
- 問 19 (1) テキスト p.93 演習問題 2 参照
 (2) テキスト pp.86-87 参照。分子構造を考えて判断する。答えは表 4.2 から得られる。

第 6 章 第 7 章 解答

- 問 20 (1) 最初と終わりの状態のみによって決まり、経路によらない物理量のこと。
 例 内部エネルギー U
 (2) 温度を 1 K 上げるために必要な熱量のこと。
 例 定容モル熱容量 $C_{V,m}$
- 問 21 圧力 体積
 力 距離
 電気量 電圧
- 問 22 (1) 略
 (2) ヘスの法則を用いる。 $3 \times (-290) + 6 \times (-390) - 50 = -3260 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (ヘスの法則や反応熱の考え方は高校化学の熱化学と同様である。ただしエンタルピーの符号に注意すること。)

問 23 $\Delta U = Q = nC_{V,m} \times (T_2 - T_1)$

問 24 $\Delta U = \Delta H - P\Delta V = nC_{p,m} \times (T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$

$PV_1 = nRT_1$ $PV_2 = nRT_2$ より $P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$ さらに $n = 1.0$

$$\text{よって } \Delta U = C_{p,m} \times (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1) = (C_{p,m} - R) \times (T_2 - T_1) = 3/2 \times R(T_2 - T_1)$$

問 25 $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 40.7 \text{ kJ} - p(V(\text{気}) - V(\text{液}))$

$$\text{気体の体積 } V(\text{気}) = 22.4 \text{ L} \times (373/273) = 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\text{液体の体積 } V(\text{液}) = 18 \text{ mL} \quad \text{よって } V(\text{気}) - V(\text{液}) \approx V(\text{気})$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 40.7 \text{ kJ} - 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 40.7 \text{ kJ} - 3.10 \text{ kJ} = 37.6 \text{ kJ}$$

問 26 (1) 気体の状態方程式より $T = 240 \text{ K}$

(2) $-w = nRT \ln (V_B/V_A)$ より $w = 2.3 \text{ kJ}$

(3) $\Delta S = Q/T = w/T = nR \ln (V_2/V_1) = 9.6 \text{ JK}^{-1}$

(4) $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ より $1 \times 10^6 \times (1 \times 10^{-3})^\gamma = 0.1 \times 10^6 \times (1 \times 4 \times 10^{-3})^\gamma$

$$1 = 0.1 \times 4^\gamma \quad 2^\gamma \ln 2 = \ln 10 \quad \gamma = 1.66\dots$$

問 27 (1) 経路 A の式を用いて $\Delta S = 20 \text{ JK}^{-1}$

(2) $p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2$ より $p_1/p_2 = V_2 T_1/(V_1 T_2) = 3.0$

(3) 経路 B の式を用いる。 $C_{p,m} = C_{v,m} + R$, および(2)の結果も用いる。

$$\Delta S = 20 \text{ JK}^{-1} \quad (\text{経路が異なっても } \Delta S \text{ は同じ値となる。})$$

問 28 (1) $p_A = p n_A/(n_A + n_B) \quad p_B = p n_B/(n_A + n_B)$

(2) $\Delta S_A = n_A R \ln [(n_A + n_B)/n_A]$

問 29 (1) $p\Delta V = nR\Delta T = 3.0 \times 10^4 \times 8.3 \times 10^{-2} = 2.5 \times 10^3 \text{ J}$

(2) $\Delta H = \int_{300}^{600} n C_{p,m} dT = 1.0 \times 21 \times (600 - 300) = 6.3 \times 10^3 \text{ J}$

別解 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = 3/2 \times nR\Delta T + p\Delta V = 3.7 \times 10^3 + 2.5 \times 10^3 = 6.2 \times 10^3 \text{ J}$

(3) $\Delta S = n C_{p,m} \ln (T_2/T_1) = 1.0 \times 21 \times \ln (600/300) = 14.5\dots = 15 \text{ JK}^{-1}$

問 30 (1) $\Delta G = \Delta_v H - T_v \Delta_v S \quad \Delta G = 0$

(2) $\Delta S = 6.0 \times 10^3 / 273 = 22 \text{ JK}^{-1} \quad \Delta G = 0$

問 31 (1) $\Delta S_{\text{水}} = 4.2 \times 100 \times \ln (350/293) = 74.6 \text{ JK}^{-1}$

(2) $Q = -4.2 \times 100 \times (350 - 293) = -23940 \text{ J} \quad \Delta S_{\text{熱源}} = Q/T = -23940 / 350 = -68.4 \text{ JK}^{-1}$

(3) $\Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{熱源}} = 6.2 \text{ JK}^{-1} (> 0)$ この変化は不可逆過程である。

問 32 ア : < イ > ウ < エ < オ >

問 33 $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -4.1 \times 10^5 - 300 \times 75 = -4.3 \times 10^5 \text{ J}$ 。

$\Delta_r G$ の値が負なので自発的に進む。

問 34 理想気体だから内部エネルギーの変化はゼロ。第一法則より $\Delta U = 0 = Q + W$ 。

$\therefore Q = -W$ 可逆変化だから、 $p_{\text{int}} = p_{\text{ext}}$ であり、系が行った仕事 $-W$ は

$$\begin{aligned} -W &= \int_V^{1.5V} p_{\text{ext}} dV = \int_V^{1.5V} (30 \cdot R \cdot 500/V) dV \\ &= 15000 \cdot 8.31 \ln(1.5) = 50541 \text{ J} = Q \end{aligned}$$

問 35 第一法則より、 $\Delta U = Q + W = Q - p_{\text{ext}} \Delta V$ である。体積の増加分は 1 mol の気体
クロロホルムの体積に等しいと近似すると、

$$p_{\text{ext}} \Delta V = p_{\text{ext}} \Delta V = 1 \cdot R \cdot (62 + 273) = 2784 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta U = 30 \times 10^3 - 2784 = 2.7 \times 10^4 \text{ J}$$

問 36 $C_{v,m} / C_{v,m} = (C_{v,m} + R) / C_{v,m} = \gamma = 1.40 = 7/5$ から $C_{v,m} = (5/2)R$

問 37 標準状態のときの、この理想気体のエントロピー、体積をそれぞれ S_0 、 V_0 とす
ると、標準状態 $\rightarrow (T, V_0)$ の変化の ΔS_1 は $\Delta S_1 = \int_{T_0}^T (C_V / T) dT = C_V \ln(T/T_0)$ 、 $(\because \delta Q_V$
 $= \Delta U = C_V \Delta T)$ 、 $(T, V_0) \rightarrow (T, V)$ の変化の ΔS_2 は $\Delta S_2 = \int_{V_0}^V nRT / (TV) dV = nR \ln(V/V_0)$ 。
ゆえに $S = S_0 + \ln(T/T_0) + nR \ln(V/V_0) = \ln T + nR \ln V + C$

問 38 5 kg の水 = 278 mol。 $\Delta S = \Delta_{\text{vap}} H \div (273 + 100) \times n = 41 \times 278 / 373 = 30.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

問 39 (a) $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -394 + 239 = -155 \text{ kJ}$

(b) $\sum_{\text{右辺}} S^\circ - \sum_{\text{左辺}} S^\circ = 214 + 2 \times 131 - 127 - 0.5 \times 205 = 247 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(c) $\Delta G = \Delta_r H^\circ - T\Delta S = -155 \times 10^3 - 298 \times 247 = -2.29 \times 10^5 \text{ J}$

第 9 章 化学平衡 解答

問 40 (1) 次式が成り立つから

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{33.3 \times 10^3}{8.31 \times 298}\right) = 1.45 \times 10^{-6}$$

	N ₂	3H ₂	2NH ₃
平衡前 (mol)	n	3n	0
平衡時 (mol)	n(1-ξ)	3n(1-ξ)	2nξ

全圧は $4n - 2n\xi$ なので、分圧の法則より、

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n(1-\xi)}{4n-2n\xi} \times 10^5 = \frac{1-\xi}{4-2\xi} \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3-\xi}{4-2\xi} \times 10^5 \text{ Pa}$$

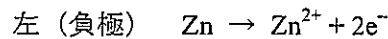
$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{4-2\xi} \times 10^5 \text{ Pa}$$

(3)

$$K_p^\circ = \frac{4(4-2\xi)^2 \xi^2}{(1-\xi)(3-\xi)^3}$$

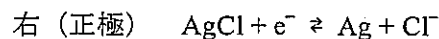
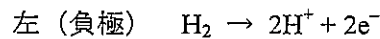
第 10 章 電気化学 解答

問 41 (1) 正極は電子を受け取る極なので右の Cu。



正 - 負 = $0.337 - (-0.763) = \underline{1.100 \text{ V}}$

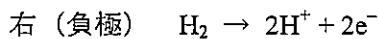
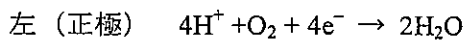
(2) 正極は右 (AgCl, Ag)。



正 - 負 = $0.223 - 0 = \underline{0.223 \text{ V}}$

(3) 正極は左 (Pt, O₂)。

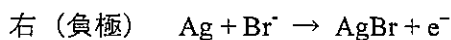
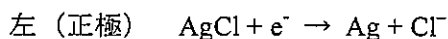
※正式には負極を左側に書く。



∴ 正 - 負 = $0 - (-1.229) = \underline{1.229 \text{ V}}$ (逆反応だから)

(4) 正極は左 (Ag, AgCl)。

※正式には負極を左側に書く。



$$\therefore \text{正} - \text{負} = 0.223 - 0.071 = \underline{0.152 \text{ V}}$$

問補 1 $E = E_0 - RT/(2F) \times \ln(100/1) = 1.100 - 8.3 \times 298 / (2 \times 9.6 \times 10^4) \times 2.3 \times 2$
 $= 1.100 - 0.057 = + 1.043 \text{ V}$

問補 2 (1) $\Delta_r G = 3 \times (-390) + 4 \times (-240) - (-24) = -2.1 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (2) $E = -\Delta_r G / nF = -(-2.1 \times 10^3 \times 10^3) / (20 \times 9.6 \times 10^4) = 1.094 \text{ V}$

第 14 章 放射線の科学 解答

問 42 ①陽子 ②中性子 ③核子 ④質量数 ⑤エネルギー状態 ⑥核種 ⑦同位体

問 43 (1) 陽子 27 個・中性子 33 個 (2) 陽子 24 個・中性子 32 個 (3) 陽子 6 個・
 中性子 8 個 (4) 陽子 2 個・中性子 2 個

問 44 {(2 個の陽子の質量)+(2 個の中性子の質量)} から {(He 原子の質量)+(2 個の電子
 の質量)}を差し引くと、質量欠損 $\Delta m = 0.0287 \text{ u}$ となる。アインシュタインの特殊相
 対性理論 $E = mc^2$ から、質量はエネルギーと考えられるので、 $0.0287 \text{ u} \times 931.5 \text{ MeV}$
 $= 26.7 \text{ MeV}$ 。核子 1 個あたりでは、 $26.7 \text{ MeV} / 4 = \underline{6.675 \text{ MeV}}$

問 45 ① -2 ② -4 ③ 1 ④ 0 ⑤ 0 ⑥ 0

問 46 15.9 年は (5.3×3) 年なので、3 半減期に相当する。 $(0.5)^3 \times 1 \text{ mg} = \underline{0.125 \text{ mg}}$

問 47 (1) 壊変定数 $\lambda = -1/t \cdot \{\ln(Nt/N_0)\} = -1/2.00 \cdot \ln(0.953/1.000) = 0.0241 \text{ y}^{-1}$
 $T(1/2) = 0.693/0.0241 = \underline{28.8 \text{ y}}$

(2) $-\lambda t = -(0.0241 \text{ y}^{-1}) \times 5.00 \text{ y} = -0.120 \quad \therefore e^{-0.120} = \underline{0.887 \text{ g}}$

(3) ストロンチウムはアルカリ土類金属で、カルシウムと同じ挙動をする。したがっ
 て、主に体内に取り込まれた場合は骨に蓄積する。

問 48 (1) 体外被ばく

(2) 内部被ばく

(3) 白血病や悪性腫瘍、ガンなどの確率的影響と胎児への影響という遺伝的影響が考
 えられる。

