

# 目 次

## 第 1 章 原子の電子構造

1・1	量子論は 20 世紀に誕生した新しい学問である	2
1・1・1	Planck はエネルギーがとびとびの値をもつと考えた	2
1・1・2	Einstein は光量子説により光電効果を説明した	4
1・1・3	de Broglie は電子にも粒子と波の二重性があることを提唱した	5
1・1・4	Hisenberg は不確定性原理を提唱した	5
1・2	原子は中心にある重い正電荷の原子核を軽い電子が取り囲んでいる	6
1・2・1	原子の構造が実験によって明らかにされた	7
1・2・2	原子が発する線スペクトルには規則性がある	8
1・2・3	Bohr は素朴なモデルから離散的な電子の軌道を導き、スペクトルを説明した	9
1・3	Schrödinger は電子の運動を波動方程式で表した	11
1・3・1	定常波の波動方程式から Schrödinger 方程式が導かれる	11
1・3・2	波動関数の 2 乗は確率密度を与える	13
1・3・3	粒子は箱の中でとびとびのエネルギーをもつ	14
1・4	水素型原子の Schrödinger 方程式を求める	16
1・4・1	水素型原子は 1 個の電子と正電荷 $Z$ をもつ	16
1・4・2	原子の中の電子の軌道が量子数で分類される	18
1・4・3	Schrödinger 方程式の解である波動関数が、電子の軌道の形を表す	19
1・4・4	原子軌道のエネルギー準位が Schrödinger 方程式から求められる	20
1・4・5	電子スピンは第 4 の量子数である	22
1・5	多電子原子の電子が原子軌道に配置される方法には規則性がある	23
1・5・1	多電子原子では、原子軌道のエネルギー準位に主量子数と方位量子数依存性がある	23
1・5・2	周期表は電子が原子軌道に入る規則と関連する	24
1・5・3	元素の性質は最外殻の電子の配置を反映している	26
1・6	原子の性質は、イオン化エネルギー・電子親和力・電気陰性度から理解できる	26
1・6・1	イオン化エネルギーは、原子から 1 個の電子を取り去るために必要なエネルギーである	26
1・6・2	電子親和力は、原子が電子を 1 個受け取って陰イオンになるときに放出されるエネルギーである	27
1・6・3	電気陰性度は、電子が結合をつくる際にそれぞれが電子を引き付けようとする傾向を表す	28
演習問題		29

## 第2章 化学結合

2・1 分子軌道は原子軌道の足し合わせでつくられる	33
2・1・1 化学結合は核の間に分布する電子のはたらきによる	33
2・1・2 水素分子イオンは電子1個で結合をつくっている	34
2・1・3 水素分子は2個の電子が結合をつくっている	36
2・2 化学結合は電子スピンを含めた波動関数を考える必要がある	37
2・3 分子軌道は多電子原子の結合をつくるときにも適用できる	38
2・3・1 同じ原子どうしからの2原子分子の分子軌道の電子配置を考える	38
2・3・2 異なる原子間でつくられる2原子分子では電子の偏りが生じる	43
2・4 混成軌道の考え方を使得分子構造を理解する	46
2・4・1 s軌道とp軌道とからつくられる混成軌道を使うと分子の構造を予測できる	46
2・4・2 d軌道が加わる混成軌道ではより複雑な分子構造を予測できる	50
演習問題	50

## 第3章 物質の状態

3・1 物質の状態は原子・分子の運動から考えることができる	54
3・1・1 原子・分子の運動は熱や温度と関連づけられる	54
3・1・2 気体の圧力は分子の衝突に由来する	54
3・1・3 気体分子の運動から圧力を求める考え方を気体の分子運動論という	55
3・2 気体の法則から状態方程式を導くことができる	57
3・2・1 Boyle-Charlesの法則は気体の圧力や体積の温度依存性を示している	58
3・2・2 気体の基本的な性質をまとめると理想気体の状態方程式になる	58
3・3 気体の分子運動論と状態方程式を関係づけることができる	60
3・3・1 Boltzmann定数は気体1分子の気体定数である	60
3・3・2 分子の運動エネルギーと速度分布は絶対温度のみに依存する	60
3・3・3 系のもっているエネルギーの和(内部エネルギー)は温度のみに依存する	61
3・4 実在気体には分子の大きさや分子間の相互作用がある	62
3・4・1 物質の三態と状態変化は粒子の運動と関連づけられる	62
3・4・2 理想気体の状態方程式から実在気体の状態方程式を導く	63
3・4・3 分子間にはたらく相互作用は電気的な引力に基づいて考えることができる	66
演習問題	68

## 第4章 熱力学第一法則

4・1 熱や仕事は移動するエネルギーである	71
4・1・1 エネルギーはいろいろな形態に変換できる	71
4・1・2 Joule は仕事と熱の定量的互換性を証明した	72
4・1・3 系は注目する部分であり、系と外界との関係で3種類に分類される	73
4・2 熱力学第一法則とはエネルギー保存則である	74
4・2・1 変化の経路に依存しない物理量は状態量である	74
4・2・2 熱力学第一法則は系の内部エネルギーは保存されることを表している	74
4・3 理想気体の状態変化に伴う仕事, 熱, 内部エネルギー変化を求める	75
4・3・1 自由 (真空) 膨張過程では, 仕事 $w$ はゼロで内部エネルギー $U$ も変わらない	75
4・3・2 定圧過程における膨張・収縮は温度変化を伴う	76
4・3・3 等温可逆 (準静的) 過程は, 圧力と体積を無限小ずつ変化させる過程である	78
4・3・4 定容過程では, 出入りする熱 $q$ が内部エネルギー変化 $\Delta U$ に等しい	80
4・3・5 断熱過程では, 仕事 $w$ が内部エネルギー変化 $\Delta U$ に等しい	81
4・4 熱容量は熱力学的基本量の1つである	83
4・4・1 熱容量は物質の温度を1K上昇するのに必要な熱量である	83
4・4・2 定容熱容量 $C_V$ は定容条件下の熱容量である	83
4・4・3 定圧熱容量 $C_p$ は定圧条件下の熱容量である	84
4・4・4 熱容量と分子構造には関係がある	85
4・5 新しい状態量であるエンタルピーを導入する	87
4・5・1 エンタルピー $H$ は定圧過程で出入りする熱 $q$ に等しい	87
4・5・2 エンタルピー変化は一定圧力下での反応熱から決められる	87
4・5・3 標準生成エンタルピーは単体からのエンタルピー変化である	88
4・5・4 化学方程式のエンタルピー変化には加成性がある	89
演習問題	90

## 第5章 変化の方向と Gibbs エネルギー

5・1 エントロピーという新しい状態量を導入する	94
5・1・1 熱力学的エントロピーと統計力学的エントロピーの2種類の表現がある	94
5・1・2 熱力学的エントロピーを使って体積変化に伴うエントロピー変化を求める	95
5・1・3 統計力学的エントロピーを使って体積変化に伴うエントロピー変化を求める	96
5・2 系のエントロピー変化を求める	98
5・2・1 相転移に伴うエントロピー変化を計算する	98
5・2・2 気体の混合により系のエントロピーは増大する	99
5・2・3 温度変化に伴う系のエントロピー変化を求める	101

5・2・4 異なる経路での状態変化を比較する	103
5・3 熱力学第二法則は自然現象の方向を, 第三法則はエントロピーの原点を教える	105
5・3・1 熱力学第二法則は自発変化の方向を表す	105
5・3・2 エントロピーは絶対値が決められる熱力学的基本量である	106
5・3・3 化学反応に伴うエントロピー変化を反応エントロピーとよぶ	109
5・4 系と外界を考慮したエントロピー変化を求める	109
5・5 Gibbs エネルギー変化は自発的变化の方向を決める	114
演習問題	117

## 第6章 物質の相平衡 ( $\Delta G$ の応用 1)

6・1 純物質の三態と状態変化は Gibbs エネルギーの観点から説明することができる	122
6・1・1 状態図は物質の三態のふるまいをまとめたものである	122
6・1・2 相転移と相の安定性は, Gibbs エネルギーの温度依存性から説明される	123
6・1・3 物質の蒸気圧の温度依存性は Clausius-Clapeyron の式で表される	125
6・2 混合系における熱力学状態を考える	127
6・2・1 混合気体中の気体の分圧は全圧とモル分率から求めることができる	127
6・2・2 混合物の各成分の蒸気圧は Raoult の法則にしたがう	128
6・2・3 希薄溶液における揮発性溶質の蒸気圧は Henry の法則で表される	131
6・2・4 化学ポテンシャルは物質量 (粒子数) の変化にともなう Gibbs エネルギー変化と捉えることができる	132
6・2・5 任意の圧力における化学ポテンシャルは標準化学ポテンシャルを用いて計算できる	133
6・3 束一的性質は溶質分子の濃度 (数密度) のみに依存する溶液の性質である	134
6・3・1 溶液の化学ポテンシャルを求めるためにはその溶液と平衡状態にある気相の化学ポテンシャルを知る必要がある	134
6・3・2 実在する溶液での有効的な濃度は活量として表される	136
6・3・3 化学ポテンシャルから沸点上昇・凝固点降下の式を導くことができる	137
6・3・4 浸透圧は理想気体の状態方程式と同じ形をした式で表される	140
6・4 混合物の相図を使うとある温度での物質の状態や混合割合がわかる	142
6・4・1 気-液組成図から蒸留の原理を知ることができる	142
6・4・2 液体どうしの混合状態は温度や組成によって変化する	145
6・4・3 固体どうしの混合状態は固-液組成図によって表現できる	145
演習問題	146

## 第7章 化学平衡 ( $\Delta G$ の応用 2)

7・1 平衡定数を用いると化学反応の進む向きを予測できる	150
7・1・1 化学反応式から平衡定数を導く	150
7・1・2 化学反応は Gibbs エネルギーが極小となるように進行する	151
7・2 Gibbs エネルギーや化学ポテンシャルは化学平衡と関係する	154
7・2・1 化学変化にともなう組成変化は化学ポテンシャルと結びつけられる	154
7・2・2 平衡状態では反応 Gibbs エネルギー差はゼロとなる	155
7・2・3 熱力学的平衡定数は活量を使って表す	156
7・2・4 平衡定数は濃度を使って表すと実用的である	157
7・2・5 熱力学的平衡定数と活量から実際の平衡定数を求めることができる	160
7・3 化学平衡は温度や圧力に依存する	160
7・3・1 平衡定数の温度依存性は vant'Hoff の式で与えられる	160
7・3・2 平衡定数の圧力依存性は Dalton の法則で説明できる	162
演習問題	162

## 第8章 化学エネルギーと電気エネルギー

8・1 電気化学の基本は電子の動きにある	165
8・1・1 電子のエネルギーは電位に依存する	165
8・1・2 電極反応は酸化還元反応である	166
8・2 Gibbs エネルギーから電気的工作や標準電極電位が導かれる	168
8・2・1 Gibbs エネルギーとは有効に使えるエネルギーである	168
8・2・2 電気的工作は Gibbs エネルギー変化に等しい	170
8・2・3 標準生成 Gibbs エネルギーから標準電極電位が導かれる	171
8・3 化学電池には様々な型がある	174
8・3・1 鉛蓄電池は充電可能な電池として広く使われている	174
8・3・2 リチウムイオン電池は軽量で起電力が高い	175
8・3・3 電力貯蔵電池は酸化還元反応のエネルギーを蓄える	176
8・3・4 燃料電池は酸化還元反応により発電を行う	177
演習問題	179

## 第9章 反応速度

9・1 反応速度とは化学反応に伴う濃度の時間変化を示したものである	182
9・1・1 化学反応式から化学量論の変化を知ることができる	182
9・1・2 反応速度は濃度の時間変化として表される	182

9・2 反応速度定数を用いて物質の濃度の関数として反応速度を表す	184
9・2・1 一次反応では反応物の濃度は指数関数的に減少する	184
9・2・2 二次反応では反応物の濃度は反比例的な減少を示す	186
9・2・3 二次反応は擬一次反応として扱うことができる	187
9・2・4 化学反応における各種反応の速度式を示す	188
9・2・5 速度式と化学平衡は関連づけられる	188
9・3 反応速度定数は実験的に決定することができる	190
9・4 化学反応は素反応から構成され律速段階が全体の反応速度を決定する	191
9・5 化学反応はエネルギーの高い状態を経由して進行する	192
9・5・1 遷移状態や活性化エネルギーは反応座標図で示される	192
9・5・2 Arrhenius の式は反応速度定数の温度依存性を示している	194
9・6 触媒や酵素は反応速度に影響を与える	195
9・6・1 触媒は化学反応を促進することができる	195
9・6・2 固体表面の関与する反応は Langmuir の吸着等温式によって説明できる	196
9・6・3 生体内反応の触媒は酵素とよばれる	198
9・6・4 Michaelis-Menten の式によって酵素反応をモデル化できる	198
演習問題	200
ループリック表	202
学習目標対照表	203
Appendix 1 偏微分	205
Appendix 2 数学公式	208
Appendix 3 Carnot サイクル	210
Appendix 4 各熱力学的基本量の間関係式	214
Appendix 5 部分モル量	217
さらに理解を深めるために	220
付 表	221
索 引	223