

問 1 古典力学の限界について、典型的な例をあげ、要点を説明せよ。

解答

(1) 物体から放射される電磁波の波長分布

加熱された物体は光（電磁波）を發し、その色（波長分布）は温度に依存する。放射される電磁波の波長分布を理論的に説明することは、電磁波が連続的なエネルギーをもつ波として扱う限りできなかつた。電磁波のエネルギーが波長（あるいは振動数）に依存し、非連続的であるという発想が、古典力学ではなかつた。

(2) 光電効果

光電効果とは、金属の表面から光によって電子が放出される現象である。光の振動数がある閾値より小さいと、光の強度をどれだけ強くしても電子の放出がみられない特徴がある。光を波として扱う限り、この現象を説明できない。

問 2 光電効果から、なぜ光の粒子性が導かれたかを説明せよ。

解答

金属に光を照射したとき、ある振動数以上の照射光であれば、どんなに弱い光でも光電子は放出される。放出された電子のエネルギーは、照射光の振動数に比例するが、光の強度には無関係である。

光が波であるとする、このような現象は説明できない。光子 1 個のエネルギーを  $h\nu$  と定義することで、この金属内の電子は光子のエネルギーを受け取って、ある閾値（仕事関数）以上であれば金属の外に放出される。

問 3 赤色のレーザーポインターの光の波長は 650 nm である。この光子 1 個のエネルギーは何 J か。

解答 式 (1-3) より、 $E = h\nu = hc/\lambda$

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{650 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.06 \times 10^{-19} \text{ J}$$

問 4 青色発光ダイオードの光の波長は 465 nm である。この光子は、赤色発光ダイオードの光子の何倍のエネルギーをもつか。

解答  $E_R$ : 赤色 (650 nm) 光子のエネルギー、 $E_B$ : 青色 (465 nm) 光子のエネルギーとおく。

$$\frac{E_B}{E_R} = \frac{\frac{hc}{\lambda_B}}{\frac{hc}{\lambda_R}} = \frac{\lambda_R}{\lambda_B} = \frac{650 \text{ nm}}{465 \text{ nm}} = 1.40$$

問5 量子論の特徴を3つあげて、古典力学と比較して説明せよ。

解答

(1) エネルギーの量子化

古典力学では、エネルギーの大きさは連続的に変化すると考えられてきたが、とびとびの値を持つことが Planck によって提案され、量子論の幕開けとなった。

(2) 粒子と波動の二重性

古典力学では、粒子は質量と速度（運動量）で定義され、波は波長（または振動数）で定義されるまったく別の性質と考えられていたが、両者は de Broglie の関係式で結びつけられることが、量子論によって示された。

(3) 不確定性原理

粒子と波動の二重性から、動く粒子の位置の決定には限界（不確定性）があることが導かれる。

問6 次のものについて de Broglie 波長を求めよ。

解答

(1) 電位差 10 kV で加速された電子。

質量  $m$ 、速度  $v$  の粒子の運動エネルギー ( $E_k$ ) は次式で示される。

$$E_k = \frac{(mv)^2}{2m}$$

単位電荷をもつ電子 ( $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) が 1 V の電圧で加速されたときの運動エネルギーは、 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$  であり、したがって、 $10^4 \text{ V}$  で加速された電子の運動量は

$$\begin{aligned} mv &= (2mE_k)^{1/2} = (2 \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^4 \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ J})^{1/2} \\ &= (29.15 \times 10^{-46} \text{ kgJ})^{1/2} = 5.40 \times 10^{-23} \text{ J}^{1/2} \text{ kg}^{1/2} \end{aligned}$$

よって、de Broglie 波長は

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{5.40 \times 10^{-23} \text{ J}^{1/2} \text{ kg}^{1/2}} = 1.23 \times 10^{-11} \text{ m} = 12.3 \text{ pm}$$

ここで、単位の変換、 $\text{J} = \text{m}^2 \text{ kg s}^{-2}$  を用いた。

(2)  $160 \text{ km h}^{-1}$  の速度の野球のボール (145 g)。

ボールの速度は  $v = (160 \times 10^3 / 3600) \text{ m s}^{-1} = 44.4 \text{ m s}^{-1}$  であるから

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{0.145 \text{ kg} \times 44.4 \text{ m s}^{-1}} = 1.03 \times 10^{-34} \text{ m}$$

問7 次の運動する物体の運動中における位置の不確定性（ぼやけ）を計算せよ。

解答

(1) 電位差 10 kV で加速された電子に、 $\pm 0.01 \text{ kV}$  の不確定さがあるとき。

$$\Delta x > \frac{h}{4\pi\Delta p_x}$$

問 6 より,  $p_x = 5.40 \times 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}$

0.1 % の精度で測定するので,  $\Delta p_x = 5.40 \times 10^{-26} \text{ kg m s}^{-1}$

したがって

$$\Delta x > \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi} \times \frac{1}{5.40 \times 10^{-26} \text{ kg ms}^{-1}} = 0.978 \times 10^{-9} \text{ m} = 0.978 \text{ nm}$$

(2) 野球のボール (145 g) が  $160 \text{ km h}^{-1}$  の速度で,  $\pm 1 \text{ km h}^{-1}$  の不確定さがあるとき.

ボールの運動量:  $p_x = (0.145 \text{ kg}) \times (160 \times 10^3 \text{ m h}^{-1}) / (3600 \text{ s h}^{-1}) = 6.44 \text{ kg m s}^{-1}$

0.625% の不確定性:  $\Delta p_x = 4.03 \times 10^{-2} \text{ kg m s}^{-1}$

したがって

$$\Delta x > \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi} \times \frac{1}{4.03 \times 10^{-2} \text{ kg ms}^{-1}} = 1.31 \times 10^{-33} \text{ m}$$

問 8 1 辺が  $1.0 \text{ nm}$  の箱に閉じ込められた電子の速度の不確定性を求めよ. また, 同じ箱の中の陽子では, 速度の不確定性はいくらか.

解答

電子の質量:  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , 速度:  $v$  とおく.

ここで, 電子の質量は運動中も一定であるとする

運動量の不確定性:  $\Delta p = \Delta(m_e v) = m_e \Delta v$

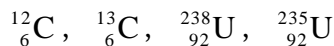
したがって, 電子の速度の不確定さは

$$\Delta v > \frac{h}{4\pi m_e \Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.00 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.79 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$$

陽子の質量:  $m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  であるから, 陽子の速度の不確定さは

$$\Delta v > \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 1.00 \times 10^{-9} \text{ m}} = 31.6 \text{ ms}^{-1}$$

問 9 次の元素の原子番号と質量数を示し, 陽子, 中性子, 電子の数を求めよ.



解答

	原子番号	質量数	陽子の数	中性子の数	電子の数
${}^1_6\text{C}$	6	12	6	6	6
${}^{13}_6\text{C}$	6	13	6	7	6
${}^{238}_{92}\text{U}$	92	238	92	146	92
${}^{235}_{92}\text{U}$	92	235	92	143	92

問 10 天然には、塩素は  $^{35}\text{Cl}$  が 75.8 % と  $^{37}\text{Cl}$  が 24.2 % が存在する。これらの同位体の質量の値が質量数に等しいと仮定して、塩素の原子量を求めよ。

解答

$$35 \times 0.758 + 37 \times 0.242 = 35.5$$

問 11 式 (1-9) と式 (1-11) とから式 (1-12) を誘導せよ。また、得られた結果を式 (1-10) に代入して、式 (1-13) を確認せよ。

解答

$$\text{式 (1-9) より, } mv^2 = Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$$

$$\text{したがって, } (rmv)^2 = mZe^2 r/4\pi\epsilon_0$$

$$\text{左辺に式 (1-11) を代入, } (nh/2\pi)^2 = mZe^2 r/4\pi\epsilon_0$$

$$\therefore r = (nh/2\pi)^2 \cdot (4\pi\epsilon_0/mZe^2) = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m Ze^2$$

式 (1-10) より

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

問 12 次の問いに答えよ。

解答

(1) Rydberg 定数を振動数 ( $\nu$ ) で表せ。

Rydberg 定数は、式 (1-8) に示されるように、一般に波長の逆数で表される ( $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ )。したがって、振動数  $\nu$  は、

$$\nu = c/\lambda = cR = (3.000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) \times (1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) = 3.291 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

(2) Paschen 系列および Balmer 系列のそれぞれについて、もっとも振動数の小さな輝線の振動数を求め、波長に換算せよ。

Paschen 系列のもっとも振動数の小さな輝線は、 $n_1 = 3$  と  $n_2 = 4$  との状態間の遷移に相当する。

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 3.291 \times 10^{15} \times (0.1111 - 0.0625) = 1.600 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

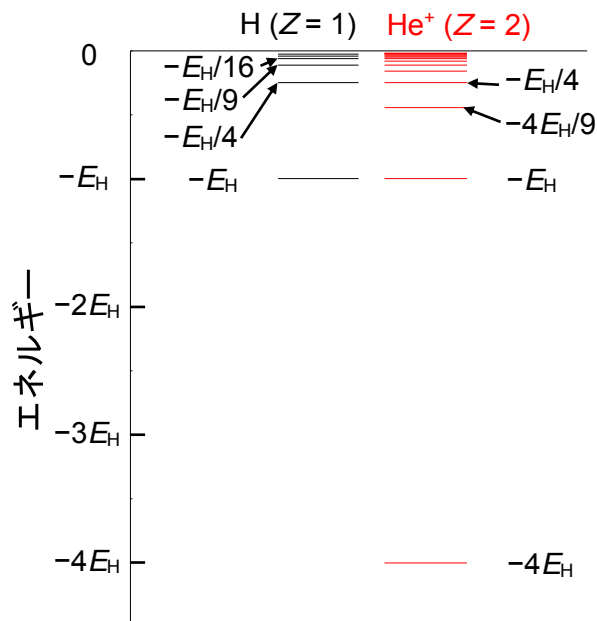
Balmer 系列のもっとも振動数の小さな輝線は、 $n_1 = 2$  と  $n_2 = 3$  との状態間の遷移に相当する。

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 3.291 \times 10^{15} \times (0.2500 - 0.1111) = 4.571 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

問 13 ヘリウムイオン ( $\text{He}^+$ ) は水素型原子として扱うことができる。原子軌道のエネルギー準位が水素原子と比べてどのようにになっているか、図で示せ。

解答

式 (1-39) より,  $E_n = -E_H \frac{Z^2}{n^2}$ ,  $E_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$



問 14 水素放電管の中で生成した高エネルギー状態の水素原子内の電子が, 主量子数  $n = 3$ , 方位量子数  $l = 2$  の原子軌道にある. この軌道の名称を示し, 基底状態に戻るときに放出する光の波長を求めよ.

解答

主量子数  $n = 3$ , 方位量子数  $l = 2$  の軌道 : 3d 軌道

$n_1 = 1$  と  $n_2 = 3$  との状態間の遷移であるから

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( 1 - \frac{1}{3^2} \right) = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times 0.8889 = 0.9751 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\therefore \lambda = 1.026 \times 10^{-7} \text{ m} = 102.6 \text{ nm}$$

問 15 式  $y(x) = A \cos x + B \sin x$  が, 次の微分方程式の解であることを証明せよ.

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + y(x) = 0$$

なお,  $A, B$  は定数である.

解答

$$\frac{dy(x)}{dx} = \frac{d(A \cos x + B \sin x)}{dx} = -A \sin x + B \cos x$$

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} = \frac{d(-A \sin x + B \cos x)}{dx} = -A \cos x - B \sin x$$

$$\therefore \frac{d^2 y(x)}{dx^2} + y(x) = 0$$

問 16 アルカリ金属，アルカリ土類金属，ハロゲン，および希ガスの最外殻の電子配置を書きなさい。これらの電子配置から，元素の一般的性質を説明せよ。

解答

アルカリ金属： $ns^1$ ，1つの価電子を失って1価の陽イオンになりやすい。

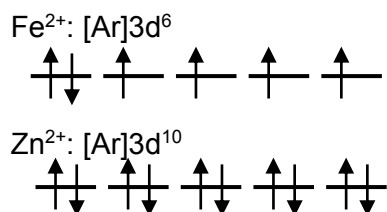
アルカリ土類金属： $ns^2$ ，2つの価電子を失って2価の陽イオンになりやすい。

ハロゲン： $ns^2np^5$ ，1個の電子を受け取って，1価の陰イオンになりやすい。電子親和力  
が大きい。

希ガス： $ns^2np^6$ ，安定で，大きなイオン化エネルギーをもつ。不活性で，他の原子と結合  
形成しにくい。

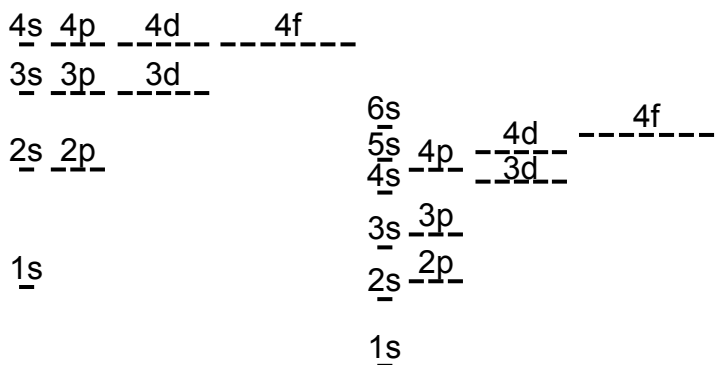
問 17  $Fe^{2+}$ および $Zn^{2+}$ の最外殻の電子配置を図で示せ。

解答



問 18 水素型電子と多電子原子の軌道エネルギー準位について，相違点を図を用いて説明せよ。

解答



(a) 水素型原子

(b) 多電子原子

図に示すように，水素原子の軌道エネルギー準位は，主量子数のみに依存するが，多電子原子では，同じ主量子数でも方位量子数が異なるとエネルギーが異なる。これは，電子間の相互作用のためである。方位量子数が異なると，空間分布が異なり，電子間の相互作用が違ってくる。主量子数が4以上の軌道ではこれらのエネルギーが接近していて，図に示すように，相対的な準位は主量子数のみで知ることはできない。

問 19 周期表について、原子軌道と電子配置から次の問いに答えよ。

解答

(1) 典型元素の特徴について述べよ。

典型元素は、周期表の 1 族、2 族および 12 族から 18 族までの元素である。典型元素では、価電子の数が周期的に変化し、同じ族の元素は等しい数の価電子をもっている。このために性質が似ている。

(2) 遷移元素の特徴について述べよ。

遷移元素は、不完全な d 殻、あるいは f 殻をもつものである。しかし、これらがすべて満たされた元素も遷移元素に入れる場合がある。これら d 軌道および f 軌道は、最外殻の内側にある。

問 20 周期表の一つの族のなかで、原子番号が大きくなるほど、原子の第一イオン化エネルギーは小さくなる傾向をもつ。その理由を説明せよ。

解答

同族元素において、原子番号が大きくなるにつれ、最外殻電子が核から離れ、核の引力が小さいためである。

問 21 水素原子の一番下の軌道 ( $n=1$ ) にある電子を無限の準位 ( $n=\infty$ ) に励起するのに必要なエネルギーは、水素原子のイオン化エネルギーに相当する。以下の問いに答えよ。

解答

(1) Rydberg の式 (1-8) から、水素原子のイオン化エネルギーに相当する光の振動数  $\nu$  を求め、J 単位に換算せよ。

式 (1-8) は、イオン化を行うための光の波長の逆数を示している。イオン化エネルギーは、基底状態 ( $n_1=1$ ) にある電子を無限遠 ( $n_2=\infty$ ) に移動させるために必要なエネルギーである。

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

したがって、その光の振動数は次式から求められる。

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3.000 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 3.291 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 3.291 \times 10^{15} = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(2) イオン化エネルギーを eV 単位に換算せよ。ただし、 $1 \text{ J} = 6.242 \times 10^{18} \text{ eV}$  とする。

$$E = 2.181 \times 10^{-18} \times 6.242 \times 10^{18} = 13.61 \text{ eV}$$

## 第2章 演習問題 解答 本文 50 ページ

問1 次の文章の空欄に適切な語句を入れよ。

解答

分子軌道法は[ 原子 ]軌道の[ 線形結合 ]によりつくられ, [ 結合性軌道 ]および[ 反結合性軌道 ]が対でできる. 電子は, できた分子軌道のエネルギーの[ 低い ]順から入り, 一つの分子軌道には最大[ 2つ ]の電子が入ることができる.

問2 次の文章の空欄に適切な語句を入れよ。

解答

水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) における電子と核間の相互作用は[ クーロン ]相互作用として扱われ, 陽子間には[ 反発 ], 陽子と電子の間には[ 引力 ]が働らく.

問3 結合性分子軌道と反結合性分子軌道のそれぞれの特徴を述べよ。

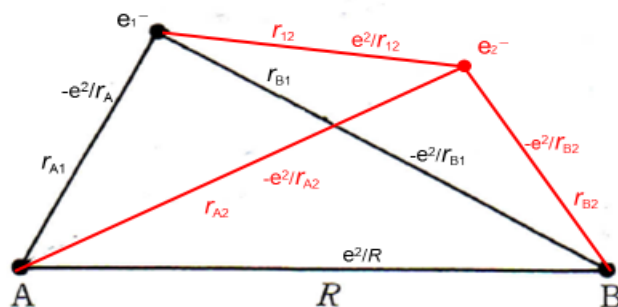
解答

結合性分子軌道では, 2つの核の中間部分では電子密度が増え, クーロン力により核を互いに引きつける傾向が強くなり, エネルギー的に安定化する.

一方, 反結合性分子軌道では, 2つの核の間に節面が存在し, 電子密度は低下し, エネルギー的に不安定化する.

問4 図2・2に示される  $\text{H}_2^+$  の座標と電子・核相互作用を参考にして,  $\text{H}_2$  についての座標を描き, すべての相互作用を書き入れよ。

解答



問5 2電子系のスピンの組み合わせ方の可能なものをすべて上げよ。

解答

2電子系のスピンの組み合わせには, 次の4つがある.



$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \alpha(1)\beta(2), \quad \beta(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2)$$

実際には、それぞれの電子を区別することができないので、2つの電子の交換に対して、数学的に対称 (symmetric) か反対称 (antisymmetric) かで状態を表す。

$$\text{対称: } \phi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\phi_2 = \beta(1)\beta(2)$$

$$\phi_3 = (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}$$

$$\text{反対称: } \phi_4 = (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

問6 2電子系の一重項状態と三重項状態の電子スピン波動関数を書いて、2つの電子の交換に対してスピン波動関数の符号がどのようになるか確認せよ。

解答

① 三重項状態の電子スピン波動関数

$$\cdot \phi_1 = \alpha(1)\alpha(2), \quad \text{および} \quad \phi_2 = \beta(1)\beta(2)$$

電子の交換を行ってもスピン関数は不変である。

$$\cdot \phi_3 = (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}$$

電子の番号を交換すると、

$$\begin{aligned} (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} &\rightarrow (1/\sqrt{2})\{\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)\} \\ &= (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \end{aligned}$$

電子の交換に対してスピン関数は不変である。すなわち、対称である。

② 一重項状態の電子スピン波動関数

$$\begin{aligned} \cdot \phi_4 = (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} &\rightarrow (1/\sqrt{2})\{\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)\} \\ &= -(1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \end{aligned}$$

電子の交換によってスピン関数の符号が反転した。すなわち、反対称である。

問7  $H_2$ の結合に関与する電子の数は  $H_2^+$ の2倍であるが、表2・1に示すように、 $H_2$ の結合エネルギーは  $H_2^+$ の結合エネルギーの2倍ではない。その理由について考察せよ。

解答

$H_2$ では結合性分子軌道に入った2つの電子が結合に関与するが、2つの電子の間にはクーロン反発が働くので、結合エネルギーは2倍にはならない。

問8 全波動関数を2電子系の軌道波動関数と電子スピン波動関数の積で表し、Pauliの原理に従って許容される組み合わせを選べ。

解答

結合性分子軌道 (対称,  $\psi_+$ ) と反結合性分子軌道 (反対称,  $\psi_-$ ) を次のように表す。

$$\psi_+ = C_+ (\phi_{1sA} + \phi_{1sB})$$

$$\psi_- = C_- (\phi_{1sA} - \phi_{1sB})$$

Pauliの原理から、軌道波動関数と電子スピン波動関数の積が反対称である状態が許容される。したがって、3つの対称性スピン関数とは  $\psi_-$ 、1つの反対称性スピン関数とは  $\psi_+$  との組

み合わせが許容である.

$$\phi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\phi_2 = \beta(1)\beta(2)$$

$$\phi_3 = (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}$$

$$\phi_4 = (1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

許容される組み合わせは次の4つである.

①  $\psi_- \times \phi_1$ ,  $\psi_- \times \phi_2$ ,  $\psi_- \times \phi_3$  ... 3重項状態

②  $\psi_+ \times \phi_4$  ... 1重項状態

問9 次の分子について、基底状態の価電子の電子配置を記し、結合次数を求めよ.

$N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ .

解答

$N_2$ :  $2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2$ : 結合次数 3

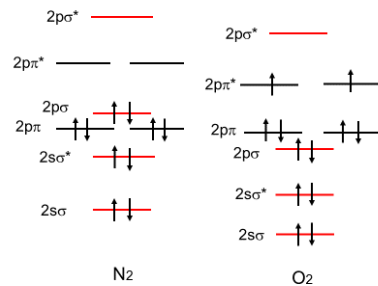
$O_2$ :  $2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi_x^* 2p\pi_y^*$ : 結合次数 2

$F_2$ :  $2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi_x^{*2} 2p\pi_y^{*2}$ : 結合次数 1

問10 空気には  $N_2$  が 78.1%,  $O_2$  が 20.9% 含まれ、反応性が著しく異なる。以下の問いに答えよ.

解答

(1) 図 2・9 を用いて、両者の電子配置を書きなさい.



(2) 2つの分子の反応性の違いについて説明しなさい.

$N_2$ : 前問で示された電子配置から明らかのように、 $N_2$ は3重結合をもつので、その結合を切るには高いエネルギーが必要である。すなわち、高い安定性を持ち、反応性が低い。

$O_2$ : 反結合性軌道の  $2p\pi_x^* 2p\pi_y^*$  に1つずつ不対電子をもつので、結合次数を下げる。このために、結合はほぼ2重結合に相当する。2つの不対電子が反応性の原因となる。

問11 (1) 次の分子・イオンについて、基底状態の価電子の電子配置を記し、結合次数を求めよ.

解答

①  $N_2^+$ ,  $N_2$ ,  $N_2^-$

$N_2^+ : 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^1$ , 結合次数 : 2.5  
 $N_2 : 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2$ , 結合次数 : 3  
 $N_2^- : 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2 2p\pi_y^*$ , 結合次数 : 2.5

②  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$

$O_2^+ : 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi_x^*$ , 結合次数 : 2.5  
 $O_2 : 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi_x^* 2p\pi_y^*$ , 結合次数 : 2  
 $O_2^- : 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\sigma^2 2p\pi^4 2p\pi_x^{*2} 2p\pi_y^*$ , 結合次数 : 1.5

(2) これらの分子について、得られた結合次数から解離エネルギーの相対的大きさを予想せよ.

解離エネルギーの順 :  $N_2^+$ ,  $N_2^- < N_2$ ,  
 解離エネルギーの順 :  $O_2^+ > O_2 > O_2^-$

(3) 上記の窒素分子系と酸素分子系では、電子の数が増える傾向と結合強度の変化傾向が異なる理由を述べよ.

窒素分子系では、最高被占軌道まで電子が満たされているので、カチオンでは結合性軌道から電子が失われ、アニオンでは反結合性軌道に電子が入って、いずれも、結合エネルギーの低下が生ずる.

一方、酸素分子系では、基底状態で反結合性軌道に電子が2つあり、カチオンではこの反結合性軌道から電子が失われて結合エネルギーが増大する。アニオンでは、反結合性軌道電子が増大するので結合エネルギーは低下する.

問 12 異核二原子分子における結合の極性は、一般の多原子分子における結合についても拡張できる。次の結合の極性を予想し、部分正電荷を  $\delta+$ 、部分負電荷を  $\delta-$  で表せ。また、これらについて極性の大きい順序を、元素の電気陰性度から予想せよ。

C-H, N-H, O-H

解答

$C^{\delta-}-H^{\delta+}$ ,  $N^{\delta-}-H^{\delta+}$ ,  $O^{\delta-}-H^{\delta+}$

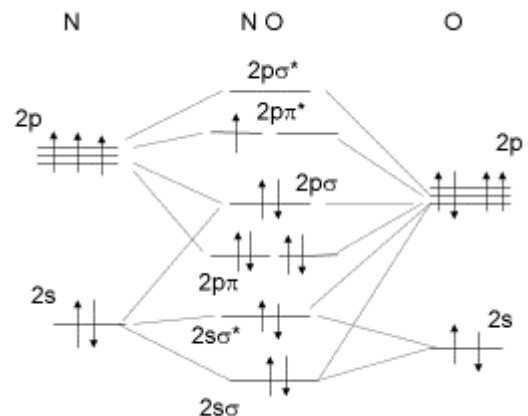
問 13 CO と NO 分子について、結合次数を求めよ。

解答

CO : 3, NO : 2.5

問 14 NO 分子について 図 2・13 を参考にして、電子配置を示せ。

解答



問 15 LiH 分子の結合距離は 0.1595 nm である。以下の問に答えよ。

解答

(1) LiH が純粋なイオン結合であるとしたときの双極子モーメントを計算せよ。

$$\mu = (0.1595 \times 10^{-9} \text{ m}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) = 25.55 \times 10^{-30} \text{ C m} = 7.659 \text{ D}$$

(2) LiH の双極子モーメントの実測値は 5.882 D である。結合のイオン性を求めよ。

結合のイオン性 (x) は、100% のイオン性の場合と実測の双極子モーメントとの比から求められる。

$$\frac{\mu(x)}{\mu(100)} = \frac{rx_e}{re} = \frac{5.882 \text{ D}}{7.659 \text{ D}} = 0.7680$$

∴ イオン性 : 76.8 %

問 16 式 (2-14) で示される sp<sup>2</sup> 混成軌道の係数が規格化されていることを証明せよ。

解答

$$\psi_1^2 = \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \phi_{px} \right\}^2 = \frac{1}{3} \phi_s^2 + \frac{2\sqrt{2}}{3} \phi_s \phi_{px} + \frac{2}{3} \phi_{px}^2 = 1$$

$$\psi_2^2 = \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{py} \right\}^2 = \frac{1}{3} \phi_s^2 + \frac{1}{6} \phi_{px}^2 + \frac{1}{2} \phi_{py}^2 - \frac{2}{\sqrt{18}} \phi_s \phi_{px} - \frac{2}{\sqrt{12}} \phi_{px} \phi_{py} + \frac{2}{\sqrt{6}} \phi_s \phi_{py} = 1$$

$$\psi_3^2 = \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{py} \right\}^2 = \frac{1}{3} \phi_s^2 + \frac{1}{6} \phi_{px}^2 + \frac{1}{2} \phi_{py}^2 - \frac{2}{\sqrt{18}} \phi_s \phi_{px} + \frac{2}{\sqrt{12}} \phi_{px} \phi_{py} - \frac{2}{\sqrt{6}} \phi_s \phi_{py} = 1$$

ここで、それぞれの原子軌道は規格化されており、また異なる原子軌道は直交していることを利用した。

問 17 NH<sub>3</sub><sup>+</sup> は、NH<sub>3</sub> の孤立電子対から電子が一つ失われたカチオンラジカルである。また、メチルラジカル (·CH<sub>3</sub>) は CH<sub>4</sub> の一本の結合が切れて不対電子となったフリーラジカルである。これらの分子の構造を予測せよ。

解答

NH<sub>3</sub> の分子構造は非平面で H—N—H 角は CH<sub>4</sub> の結合角にかなり近い。これは、NH<sub>3</sub> の孤立電子対と 3 つの H との電子的反発の効果のためである。電子が一つ失われた NH<sub>3</sub><sup>+</sup> カチオンラジカルでは、この反発が小さくなり、平面構造に近くなると予想できる。

同様に、メチルラジカル (·CH<sub>3</sub>) では、CH<sub>4</sub> の一本の結合が切れて不対電子が残り、電子反発が小さくなり、平面構造に近づくと予想される。

NH<sub>3</sub><sup>+</sup> およびメチルラジカル (·CH<sub>3</sub>) は、いずれも実験から平面構造をとることが明らかにされている。

問 18  $\text{BF}_3$  分子は平面三角形構造をもつ。この分子の混成軌道について述べ、 $\text{NH}_3$  分子との構造の違いについて考察せよ。

解答

$\text{BF}_3$  は B の 3 本の  $sp^2$  混成軌道と、F の p 軌道とから 3 本の  $\sigma$  結合を形成する。非共有電子対をもたないので、 $\text{NH}_3$  分子とは異なり、平面構造をとる。

問 19 配位結合について、具体例を上げて共有結合、イオン結合と比較してその特徴を説明せよ。

解答

(1) 典型元素の配位化合物の例としては、次のようなものがあげられる。

オキソニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) :  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$  の孤立電子対に  $\text{H}^+$  が付加し、結合を形成する。生成した C—H, N—H は他の結合と等価である。部分的に電荷分極した共有結合である。

(2) 遷移金属元素、あるいはそのイオンのつくる配位化合物は多くある。たとえば、 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  は、 $\text{Cu}^{2+}$  の空の d 軌道と、1 つの 4s 軌道、2 つの 4p 軌道が混成軌道をつくり ( $dsp^2$  混成軌道)、この 4 本の軌道に  $\text{NH}_3$  が配位して、正方形の分子構造をとる。

配位結合は、結合を形成する電子が一方の原子から供給される結合をいい、形成された結合は共有結合やイオン結合と本質的な相違はない。部分的に分極した共有結合とみることができる。

第3章 演習問題 解答 本文 68 ページ

問1 次の文章の空欄に適切な語句を入れよ.

解答

(1) 1 atm = 760 Torr を SI 単位に変換せよ.

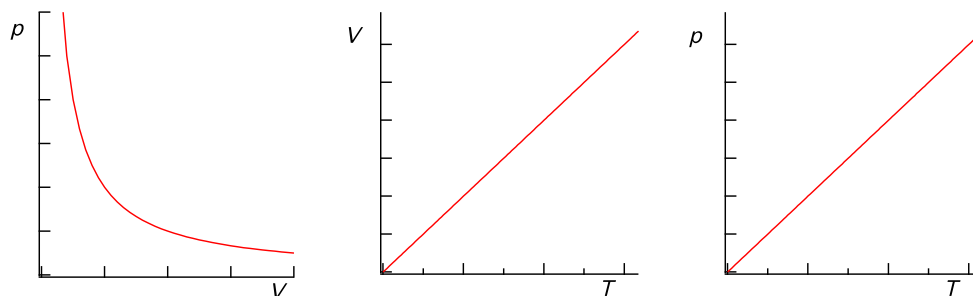
$$1.013 \times 10^5 \text{ Pa (N m}^{-2}\text{)}$$

(2) 次の4種類の圧力単位間の換算表を作成せよ

	Pa	bar	atm	Torr
Pa	1	$1 \times 10^{-5}$	$9.87 \times 10^{-6}$	$7.50 \times 10^{-3}$
bar	$1 \times 10^5$	1	0.987	750
atm	101325	1.013	1	760
Torr	133.3	$1.333 \times 10^{-3}$	$1.316 \times 10^{-3}$	1

問2 理想気体について、圧力と体積との関係、温度と体積との関係、温度と圧力との関係をグラフで示せ.

解答



問3 300 K, 1 atm で  $1 \text{ dm}^3$  (L) の理想気体を 400 K で 5 atm にすると体積はいくらになるか.

解答

$$\frac{1}{300} = \frac{5V}{400}, V = 0.27 \text{ dm}^3$$

問4 ドライアイス ( $\text{CO}_2$ ) 5.5 g を  $87^\circ\text{C}$ ,  $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  のもとで昇華させたときの体積を求めよ.

解答

$$\text{CO}_2 = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \text{より} \quad V = \frac{5.5 \text{ g} / 44 \text{ g mol}^{-1} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273 + 87) \text{ K}}{5.0 \times 10^4 \text{ Pa}} \\ = 7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

問5 1 mol の気体がもつ内部エネルギーの大きさは  $(3/2) RT$  である。

解答

(1) 300 K での内部エネルギーを求めよ。

$$U = \frac{3}{2} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \\ = 3.74 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

(2) 求めた内部エネルギーの値を Avogadro 定数で割って、1 分子あたりの内部エネルギーへ換算し、Boltzmann 定数と比較せよ。

$$3.74 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

300 K での気体 1 分子のエネルギーとなるので、 $U = (3/2)kT$  と比較する。

$$U = \frac{3}{2} \times k \times 300 \text{ K} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad k = \frac{2}{3 \times 300} \times 6.21 \times 10^{-21} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

となり、Boltzmann 定数と一致することが確かめられる。

問6 ヘリウムの原子量は 4.00, アルゴンの原子量は 39.9 である。300 K において、ヘリウム原子の根平均二乗速度はアルゴン原子の何倍になるか求めよ。

解答

$$\text{根平均二乗速度} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

つまり、原子量の逆比を考えればいいので、ヘリウム原子とアルゴン原子の根平均二乗速度をそれぞれ、 $v_1$ ,  $v_2$  とすると

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{39.9}{4.00}} = 3.16$$

となる。

問7 下図は、気体分子の速さの分布を模式的に表したものである。図中の A, B, C の分布のうち、(1) 最も温度の低い状態、(2) 最も分子量の小さい気体に対応する分布はどれか。

解答 (1) A, (2) C

問8 400 K で  $0.300 \text{ dm}^3$  の容器に  $1.00 \text{ mol}$  のアルゴンが入っているとす。

### 解答

- (1) アルゴンを理想気体としたときの圧力はいくらになるか.

$$p = \frac{nRT}{V} \text{ より} \quad p = \frac{1.00 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K}}{0.300 \text{ dm}^3} \\ = 1.11 \times 10^7 \text{ Pa}$$

- (2) van der Waals の状態方程式が成り立つとしたときの圧力を求めよ.

アルゴンについて,  $a = 13.7 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 3.22 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  より,

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \\ = \frac{1.00 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K}}{0.300 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1.00 \text{ mol} \times 3.22 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{(1.00 \text{ mol})^2 \times 13.7 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0.300 \times 10^{-3} \text{ m}^3)^2} \\ = 10890026$$

よって,  $1.09 \times 10^7 \text{ Pa}$

- 問 9 van der Waals の状態方程式について以下の問いに答えよ.

### 解答

- (1) 理想気体の圧縮因子 ( $Z$ ) はつねに 1.0 になることを示せ.

理想気体の状態方程式  $pV = nRT$  が成立しているので,  $\frac{pV}{nRT} = 1$  であり, つねに 1.0 になる.

- (2)  $Z$  因子の圧力依存性 (図 3・11) は,  $\text{O}_2$  や  $\text{CO}_2$  で極小値をもっている, この理由を説明せよ.

圧縮していくと, まず分子間距離の減少により, 分子間力 (引力) が大きくなるため, 気体の体積が減少する効果として現れる. その後さらに圧縮すると, 今度は分子自体の体積の効果が現れてくる. 以上 2 つの効果より, 極小値をもつことになる.

- (3) 一方,  $\text{H}_2$  や  $\text{N}_2$  では極小値をもたず  $Z$  は 1.0 以下にならない. この理由を説明せよ.

$\text{H}_2$  や  $\text{N}_2$  は無極性分子でかつ低分子量なので, 分子間力 (引力) の効果はほとんどない. そのため, 分子自体の体積のみ影響を与えることになる. 理想気体では体積を無視しているので, 同じ圧力下での理想気体の体積に対する実在気体の体積の比が 1.0 以下になることはない.



#### 第4章 演習問題 解答 本文 90 ページ

問1 力学的エネルギーから電磁エネルギーへの変換の例をあげよ.

解答

例えば, 発電機があげられる.

問2 身近な現象で, 運動エネルギーが熱エネルギーに変換されている例と熱エネルギーが運動エネルギーに変換されている例をそれぞれ挙げよ.

解答

運動エネルギーが熱エネルギーに変換されている例

例えば, 摩擦熱があげられる.

熱エネルギーが運動エネルギーに変換されている例

例えば, 蒸気機関, お風呂の対流があげられる.

問3 身の回りのもので, 孤立系, 閉鎖系, 開放系の例を1つずつ挙げよ.

解答

例えば, 以下のようなものがあげられる.

孤立系: 断熱性の高い発泡スチロール箱. 密閉したお湯を入れるポット (魔法瓶)

閉鎖系: ふたをした瓶, 袋.

開放系: 人間の身体, 地球, ふたをしていない瓶.

問4 以下の物理量を示強性物理量と示量性物理量にわけよ.

圧力, 温度, 体積, 物質質量, 質量, 密度, 屈折率, 内部エネルギー

解答

示強性物理量 圧力, 温度, 密度, 屈折率

示量性物理量 体積, 物質質量, 質量, 内部エネルギー

問5 以下の空欄を埋めよ.

解答

系に熱  $q$  が加わるとき, 熱  $q$  の符号は (正) である. 系に外部から加えられる仕事の符号は (正) である. このとき, 熱力学第一法則より, 系の内部エネルギー変化は (増加) するため, 系の温度は (上昇) する.

問6 Joule の自由 (真空) 膨張の実験でなぜ理想気体が膨張しても温度が変わらないのか, 説明せよ. また実在気体のとき, 温度はとなると予想されるか.

解答

理想気体では気体分子間に分子間力が作用しないため, 分子間距離が変化しても, 衝

突頻度が変わるだけで、運動エネルギーは変化しない。

実在気体のときは、分子間力があるため、真空中に急激に（断熱的に）気体が広がるときは、分子間力の大きさの分、熱エネルギーの供給が必要なため温度が下がる。

問7 Joule の自由（真空）膨張の実験で理想気体が膨張する前と後で気体分子の根平均二乗速さはどのように変化するか、説明せよ。

解答

膨張前後で温度が変わらないので、理想気体の運動エネルギーも変わらない。すなわち、根平均二乗速さは変わらない。体積が膨張することにより、壁への衝突頻度が減少するため、圧力は低下する。

問8 大気圧（ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）のもとで、理想気体からなる系に  $1000 \text{ J}$  の熱  $q$  を加えたところ、体積が  $1 \text{ dm}^3$  から  $5 \text{ dm}^3$  に膨張した。

(1) このときの仕事  $w$  はどれだけか。

(2) この時の内部エネルギー変化  $\Delta U$  はどれだけか。

解答

(1) 式(4-8)を用いて、仕事  $w$  を求める。単位に注意して計算する必要がある。

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -\int_{1 \times 10^{-3}}^{5 \times 10^{-3}} (1.013 \times 10^5) dV \\ &= -4.052 \times 10^2 \end{aligned}$$

答  $-4.052 \times 10^2 \text{ J}$

(2) 式(4-1)より

$$\begin{aligned} \Delta U &= q + w \\ &= 1000 - 4.052 \times 10^2 \\ &= 5.95 \times 10^2 \end{aligned}$$

答  $5.95 \times 10^2 \text{ J}$

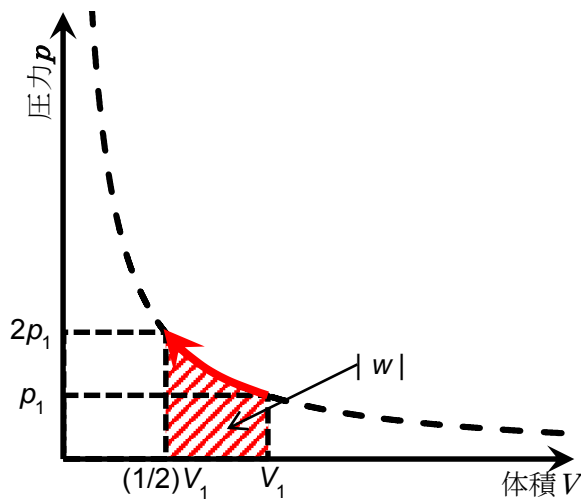
問9 以下の問いに答えよ。

(1) 圧力  $p_1$ 、体積  $V_1$  から  $2p_1$ 、 $(1/2)V_1$  まで準静的に圧縮させる過程について、 $p - V$  図に、圧力変化と体積変化の矢印および仕事  $w$  の領域を示せ。次に、圧力  $2p_1$ 、体積  $(1/2)V_1$  から  $p_1$ 、 $V_1$  まで準静的に膨張させる逆過程について、 $p - V$  図に、圧力変化と体積変化の矢印および仕事  $w$  の領域を示せ。

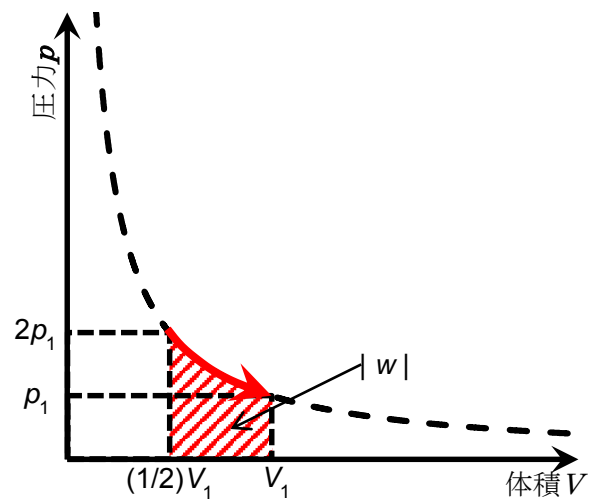
(2) 前述のそれぞれの準静的過程について、仕事  $w$  と熱  $q$  を求めよ。

解答

(1)  $p-V$ 図は、以下のようになる。



圧力  $p_1$ , 体積  $V_1$  から  $2p_1$ ,  $(1/2)V_1$  まで  
準静的に圧縮させる過程



圧力  $2p_1$ , 体積  $(1/2)V_1$  から  $p_1$ ,  $V_1$  まで  
準静的に圧縮させる過程

仕事  $w$  の面積は同じだが、符号が異なることに注意してほしい。圧縮過程は、系のエネルギーが増大するので、仕事の符号は正である。それに対し、膨張過程の仕事の符号は負になる。

(2) 圧縮過程について、式(4-10)を用いて、仕事  $w$  を求める。

$$w = -\int_{V_1}^{\frac{1}{2}V_1} p dV = -p_1 V_1 \ln \frac{(1/2)V_1}{V_1}$$

$$= p_1 V_1 \ln 2$$

仕事  $w$  の符号が正であることがわかる。熱  $q$  について、閉鎖系では系の温度が一定なら、理想気体の圧力と体積に変化があっても、内部エネルギーは一定であるから、以下の式を用いて得られる (式(4-11))。

$$q = -w$$

$$= -p_1 V_1 \ln 2$$

膨張過程についても同様に、仕事  $w$  と熱  $q$  が求められる。

$$w = -\int_{\frac{1}{2}V_1}^{V_1} p dV = -p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{(1/2)V_1}$$

$$= -p_1 V_1 \ln 2$$

$$q = -w$$

$$= p_1 V_1 \ln 2$$

膨張過程では、仕事  $w$  の符号が負であることがわかる。また、図からもわかるように、仕事の絶対値は圧縮過程と同じである。

問 10 定容下で 1 mol の理想気体を 20 °C から 100 °C に上げたときの内部エネルギー変化  $\Delta U$  を求めよ。

解答

式(4-13)を用いて、定容過程の内部エネルギー変化  $\Delta U$  を求める。

$$\begin{aligned}\Delta U &= \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) \\ &= \frac{3}{2} \times 1 \times 8.314 \times 80 \\ &= 9.97 \times 10^2 \text{ J}\end{aligned}$$

問 11 以下の問いに答えよ。

(1) 式(4-15)  $pV^\gamma = \text{一定}$  から、断熱過程における温度  $T$  と体積  $V$  の関係式を導け。

(2) 25 °C の理想気体を断熱過程で体積を半分にしたときの温度  $T$  を求めよ。

解答

(1)

$$pV^\gamma = \text{一定} \quad (4-15)$$

状態方程式から、圧力は

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \textcircled{1}$$

である。式①を式(4-15)に代入すると

$$nRTV^{\gamma-1} = \text{一定}$$

ゆえに

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}$$

の関係式が得られる。

(2) 前問で得られた関係式に代入する。絶対温度で  $T = 298.15 \text{ K}$ 、 $V_1 = (1/2)V$  とすると

$$\begin{aligned}298.15 \times V^{\gamma-1} &= T_1 \left( \frac{V}{2} \right)^{\gamma-1} \\ T_1 &= 298.15 \times 2^{\gamma-1}\end{aligned}$$

となる。  $\gamma = \frac{5}{3}$  を代入すると

$$T_1 = 298.15 \times 2^{\frac{2}{3}}$$

$$= 473.28 \text{ K}$$

問 12 以下の問いに答えよ.

(1) 式(4-21)を導け.

$$C_{V,\text{mol}} = \frac{3}{2}R$$

(2) 式(4-25)を導け.

$$C_p - C_v = nR$$

解答

(1) 内部エネルギーは式(3-20)

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (3-20)$$

で与えられる. 定容熱容量  $C_v$  は式(4-20)で与えられる.

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (4-20)$$

式(3-20)を温度  $T$  で偏微分すると

$$C_v = \frac{3}{2}nR$$

となる. 物質質量  $n$  が 1 mol のときの定容熱容量がモル定容熱容量であるから

$$C_{v,\text{mol}} = \frac{3}{2}R$$

となる.

(2) 定圧熱容量  $C_p$  は式(4-31)で表されるから, 圧力  $p$  一定で温度  $T$  で式(4-28)を偏微分すると

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4-31)$$

$$H = U + pV \quad (4-28)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-24)$$

となる. 第1項は  $C_v$  である. 第2項は状態方程式より, 体積  $V = nRT/p$  を、圧力一定条件下で温度により微分すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR$$

となり

$$C_p = C_V + nR$$

$$C_p - C_V = nR$$

が得られる.

問 13 定圧条件下での熱  $q$  が状態量であることを説明せよ.

解答

熱力学第一法則より

$$q_p = \Delta U - w \quad (4-22)$$

と表される. 外界から熱  $q_p$  を系に加えて, 一定の外圧  $p_{\text{ex}}$  で  $\Delta V$  膨張したとする. このときの仕事  $w$  は式(4-6)から求められる.

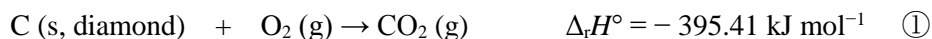
$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V \quad (4-6)$$

式(4-6)を式(4-22)に代入すると

$$q_p = \Delta U + p_{\text{ex}}\Delta V$$

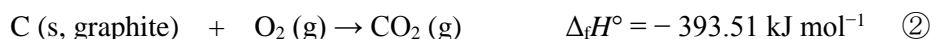
が得られる. 右辺の内部エネルギー変化は状態量である. また, 右辺の仕事  $w$  の項は, 定圧変化の条件下では, 体積変化に伴う仕事の量が一義的に決められるので, 状態量である.

問 14 表 4・4 には黒鉛からダイヤモンドが生成する反応の標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  を示してあるが, この反応の  $\Delta_f H^\circ$  を直接決めることは実験的に不可能である. 次の反応で求めた標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ$  および  $\text{CO}_2$  の  $\Delta_f H^\circ$  と表 4・4 から, ダイヤモンドの標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  を求め, 表 4・4 の値と比較せよ.

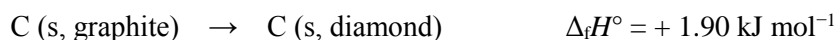


解答

表 4・4 より

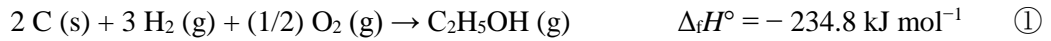


である. ② - ①より



となり, 表 4・4 の値と一致する.

問 15 表 4・4 の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ の値および以下の反応の  $\Delta_f H^\circ$ の値を使って、(1)～(3)の蒸発過程のエンタルピー変化  $\Delta H$ を求めよ（このエンタルピー変化を蒸発エンタルピー（enthalpy of vaporization） $\Delta_{\text{vap}}H$ とよぶ）。



- (1)  $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$   
 (2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH (g)}$   
 (3)  $\text{C}_6\text{H}_6 \text{(l)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \text{(g)}$

### 解答

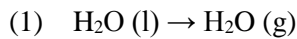


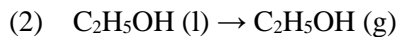
表 4・4 より



である。③ - ④より



となる。



①（化学便覧）より

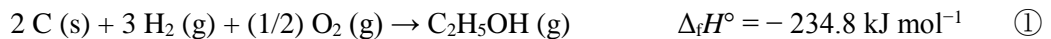
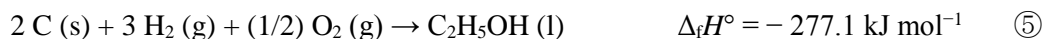


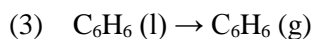
表 4・4 より



である。① - ⑤より



となる。



②（化学便覧）より



表 4・4 より



である。② - ⑥より



となる。

いずれの蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ も吸熱過程であることがわかる。

問 16 表 4・4 の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ の値を使って、以下の燃焼反応のエンタルピー変化  $\Delta H$  を求めよ（このエンタルピー変化を燃焼エンタルピー（enthalpy of combustion） $\Delta_c H$ とよぶ）。また、発熱反応か、吸熱反応か答えよ。

- (1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (2)  $\text{NH}_3(\text{g}) + (7/4) \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + (3/2) \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (3)  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + (15/2) \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

解答

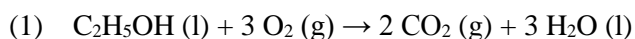
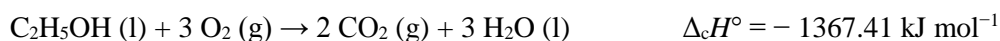


表 4・4 より



である。  $2 \times \textcircled{1} + 3 \times \textcircled{2} - \textcircled{3}$  より



となり、発熱反応である。

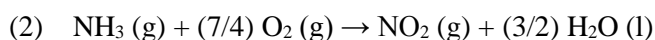
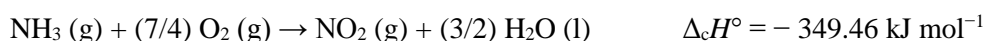


表 4・4 より



である。  $\textcircled{4} + 3/2 \times \textcircled{2} - \textcircled{5}$  より、



となり、発熱反応である。

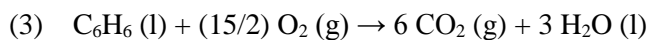
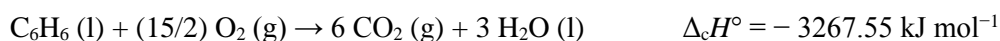


表 4・4 より



である。  $6 \times \textcircled{1} + 3 \times \textcircled{2} - \textcircled{6}$  より、

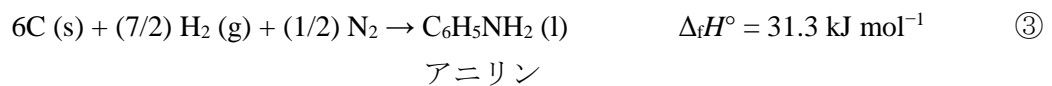
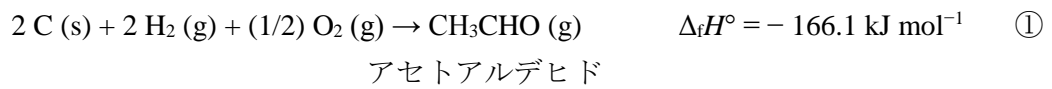


となり、発熱反応である。

いずれの燃焼エンタルピー $\Delta_c H$ も、発熱反応であることがわかる。



問 17 表 4・4 の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ の値および以下の反応の  $\Delta_r H^\circ$ の値を使って、(1)～(3)の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ を求めよ。また、発熱反応か、吸熱反応か答えよ。



- (1)  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$   
 (2)  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$   
 (3)  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$

### 解答

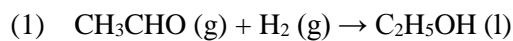
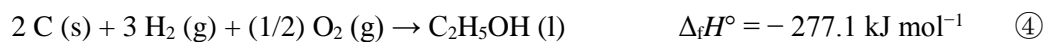


表 4・4 と①（化学便覧）より



である。④ - ①より、



となり、発熱反応である。

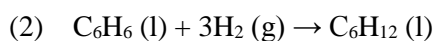
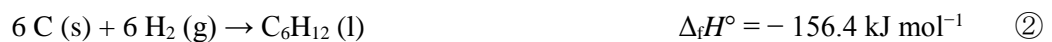


表 4・4 と②（化学便覧）より



である。② - ⑤より、



となり、発熱反応である。

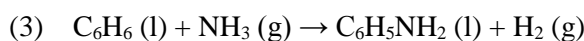
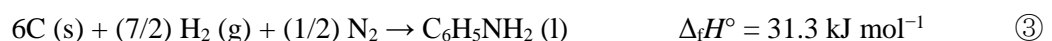
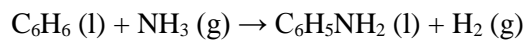


表 4・4 と③（化学便覧）より



である。③ - ⑥ - ⑤より、



$$\Delta_r H^\circ = 28.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

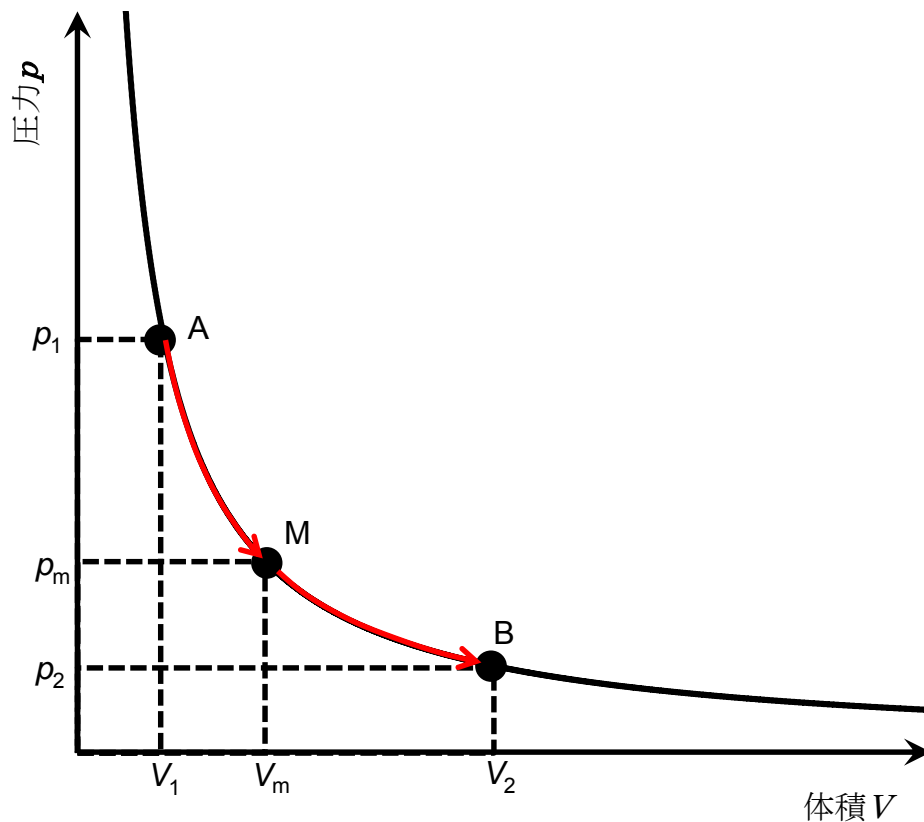
となり，吸熱反応である。

問1 身の回りの現象で、発熱・吸熱過程ではないが、一方向にしか進行しない例をあげよ。

解答

例えば、水の中のインクの拡散、気体の拡散、気体の混合があげられる。

問2 図に示すように、等温可逆過程で A ( $p_1, V_1$ ) から M ( $p_m, V_m$ ) へ準静的に変化させ、次に M から B ( $p_2, V_2$ ) へ準静的に変化させたときのそれぞれの過程におけるエントロピー変化と全エントロピー変化を求めよ。A から B まで途中で止まらないで準静的に変化させたときのエントロピー変化と比較せよ。



解答

温度を  $T$  とおく。

A( $p_1, V_1$ )から M( $p_m, V_m$ )への等温膨張過程について、式(5-3)より、系の熱  $q$  は

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_m}{V_1} \quad \text{①}$$

となる。式①を式(5.1)に代入すると、系のエントロピー変化  $\Delta S$  が得られる。

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{q_{\text{rev}}}{T} \\ &= nR \ln \frac{V_m}{V_1}\end{aligned}\quad \textcircled{2}$$

外界のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{surr}}$  は、式①を式(5-37)に代入すると得られる。

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{surr}} &= \frac{-q}{T} \\ &= -nR \ln \frac{V_m}{V_1}\end{aligned}\quad \textcircled{3}$$

よって、全エントロピー変化  $\Delta S_{\text{total}}$  は、式(5-38)より、式②と③の和で表される。

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{total}} &= \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} \\ &= nR \ln \frac{V_m}{V_1} - nR \ln \frac{V_m}{V_1} = 0\end{aligned}$$

$M(p_m, V_m)$  から  $B(p_2, V_2)$  への等温膨張過程についても同様に求められる。

$$\text{系のエントロピー変化} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_m}$$

$$\text{外界のエントロピー変化} \quad \Delta S_{\text{surr}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_m}$$

$$\text{全エントロピー変化} \quad \Delta S_{\text{total}} = 0$$

$A(p_1, V_1)$  から  $M(p_m, V_m)$  への過程、 $M(p_m, V_m)$  から  $B(p_2, V_2)$  への両過程を合わせた結果は、以下の通りになる。

$$\begin{aligned}\text{系のエントロピー変化} \quad \Delta S &= nR \ln \frac{V_m}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_m} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{外界のエントロピー変化} \quad \Delta S_{\text{surr}} &= -nR \ln \frac{V_m}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_m} \\ &= -nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

$$\text{全エントロピー変化} \quad \Delta S_{\text{total}} = 0$$

$A(p_1, V_1)$  から  $B(p_2, V_2)$  への等温膨張過程への等温膨張過程について同様の計算を行うと、以下のような結果が得られる。

$$\text{系のエントロピー変化} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

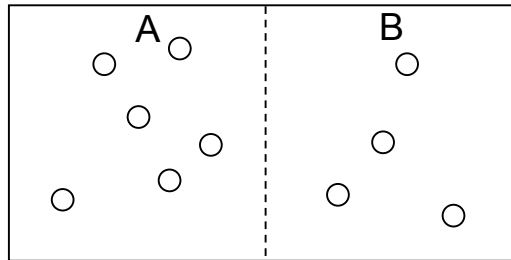
$$\text{外界のエントロピー変化} \quad \Delta S_{\text{surr}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{全エントロピー変化} \quad \Delta S_{\text{total}} = 0$$

これらの結果は、 $A(p_1, V_1)$ から $M(p_m, V_m)$ 、 $M(p_m, V_m)$ から $B(p_2, V_2)$ へと二つに分けた場合と同じである。また、可逆過程のため、いずれの過程においても全エントロピー変化 $\Delta S_{\text{total}}$ は0である。

問3 全粒子数が100のとき、容器内のAとBの領域について、以下に示す状態になる確率を求めよ。ただし、AとBは同じ体積であるとする。

(a) AまたはBの一方の領域が真空になる状態、(b) A、Bに50個ずつ粒子がある状態



解答

(a) Aの領域が0になる組み合わせの数は ${}_{100}C_0 = 1$ より1通りである。同様にBの領域が0になる組み合わせの数も1通りで、合わせて2通りである。全組み合わせの数は $2^{100}$ となるため、確率は、

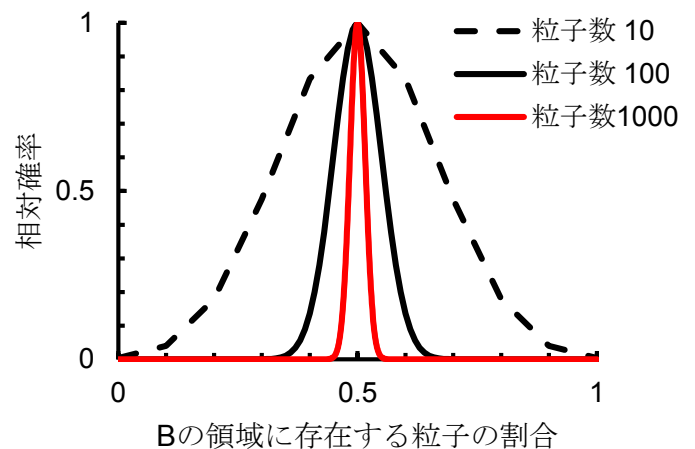
$$\frac{2}{2^{100}} \approx 1.6 \times 10^{-30}$$

となる。ちなみに、粒子数10の場合、一方の領域が0になる確率は $2/2^{10} \sim 0.002$ であるから、粒子数の増大とともに著しく確率が小さくなっていることがわかる。

(b) 上と同様の方法を行うとAの領域、Bの領域が50になる確率は、以下のようになる。

$$\frac{{}_{100}C_{50}}{2^{100}} \approx 0.08$$

(a)の値と比べて、著しく大きくなっていることがわかる。最大値を1とした相対確率をBの領域に存在する粒子の割合に対してプロットした結果を図に示す。AとBに同数ずつ分布する確率が最も高いこと、また粒子数が大きい系の方が、確率分布が鋭くなって、AとBに同数ずつ分布しやすいことがわかる。すなわち、実際の系はアボガドロ定数オーダーの粒子数なので、AとBにはほぼ同数ずつ分布している状態のみ観測されないことがわかる。



問4 以下の問に答えよ.

(1) 1 mol のエタノールの融解に伴う系のエントロピー変化を求めよ. エタノールの融点は 158.6 K であり, 融点における融解エンタルピーは  $5.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  である.

(2) 1 mol のベンゼンの融解に伴う系のエントロピー変化を求めよ. ベンゼンの融点は 278.69 K であり, 融点における融解エンタルピーは  $9.837 \text{ kJ mol}^{-1}$  である.

解答

式(5-8)を用いると, 融解に伴う系のエントロピー変化  $\Delta_{\text{fus}}S$  が求められる.

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m} \quad (5-8)$$

(1) 1 mol のエタノールの融解エンタルピーは  $1 \text{ mol} \times 5.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるから

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{1 \times 5.02 \times 10^3}{158.6} = 31.7 \text{ J K}^{-1}$$

となる.

(2) 同様に計算をすると

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{1 \times 9.837 \times 10^3}{278.69} = 35.3 \text{ J K}^{-1}$$

となる. いずれも融解に伴う系のエントロピー変化は正になることがわかる. すなわち, 融解により系のエントロピーは増大する.

問5 以下の問に答えよ.

(1) 1 mol のエタノールの蒸発に伴う系のエントロピー変化を求めよ. エタノールの沸点は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 351.7 K であり, 沸点における蒸発エンタルピーは  $38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  である.

(2) 1 mol のベンゼンの蒸発に伴う系のエントロピー変化を求めよ. ベンゼンの沸点は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 353.25 K であり, 沸点における蒸発エンタルピーは  $30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  である.

解答

式(5-9)を用いると, 蒸発に伴う系のエントロピー変化  $\Delta_{\text{vap}}S$  が求められる.

$$\Delta_{\text{vap}}S: \quad \Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} \quad (5-9)$$

(1) 1 mol のエタノールの蒸発エンタルピーは  $1 \text{ mol} \times 38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるから

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{1 \times 38.6 \times 10^3}{351.7} = 110 \text{ J K}^{-1}$$

となる.

(2) 同様に計算をすると

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{1 \times 30.8 \times 10^3}{353.25} = 87.2 \text{ J K}^{-1}$$

となる。いずれも蒸発に伴う系のエントロピー変化は正であり、融解に伴う系のエントロピー変化よりも大きいことがわかる。

問6 圧力  $p_1$ 、体積  $V_1$ 、温度  $T_1$  であるヘリウム気体と圧力  $p_1$ 、体積  $V_2$ 、温度  $T_1$  であるアルゴン気体を圧力一定で等温で混合させたときのエントロピー変化を求めよ。

解答

ヘリウム気体の物質量を  $n_{\text{He}}$ 、アルゴン気体の物質量を  $n_{\text{Ar}}$  とおくと、状態方程式から

$$n_{\text{He}} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} \quad \text{①}$$

$$n_{\text{Ar}} = \frac{p_1 V_2}{RT_1} \quad \text{②}$$

となる。圧力一定で等温で混合させるので、混合後の体積は  $V_1 + V_2$  である。

ヘリウム気体のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{He}}$  は式(5-11)と式①を使うと

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{He}} &= n_{\text{He}} R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) \\ &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) \end{aligned} \quad \text{③}$$

となる。アルゴン気体のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{Ar}}$  についても同様に式(5-11)と式②を使うと、次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Ar}} &= n_{\text{Ar}} R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \\ &= \frac{p_1 V_2}{T_1} \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \end{aligned} \quad \text{④}$$

よって、気体の混合による系のエントロピー変化  $\Delta S$  は、式③、④より

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{Ar}} \\ &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + \frac{p_1 V_2}{T_1} \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \end{aligned}$$

となる。

問7 2.5 mol の 150 K の酸素気体からなる系を定圧下で 600 K まで温度を上げたときの系のエントロピー変化を求めよ。ただし、酸素気体の定圧モル熱容量  $C_{p, \text{mol}}$  は  $29.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり、この温度領域で一定の値をとるものとする。

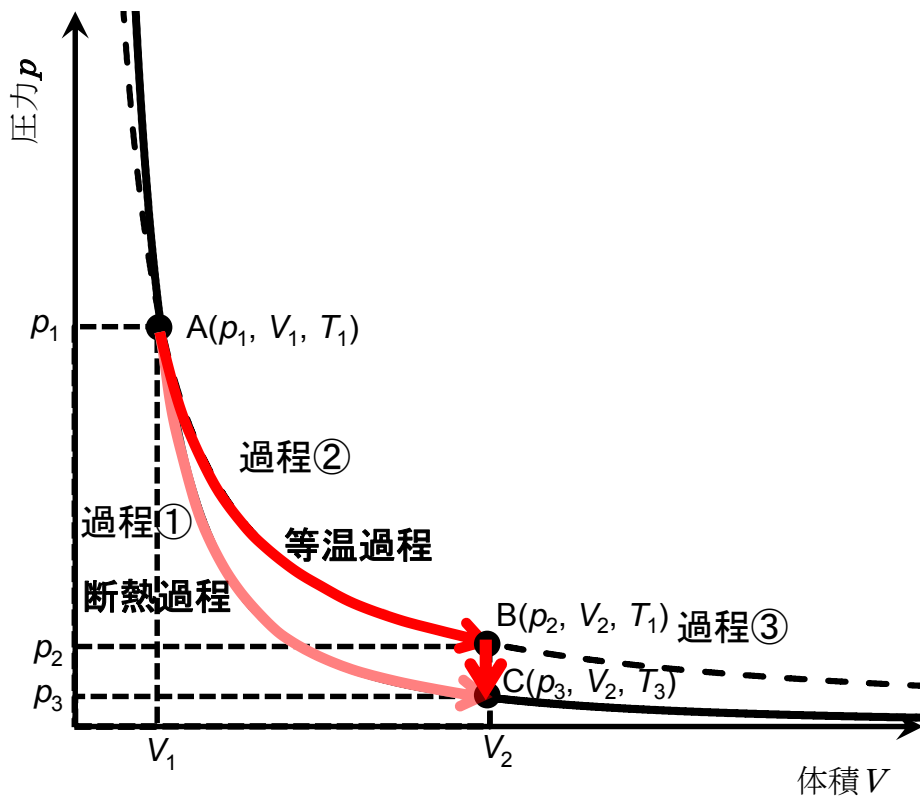
解答

この温度範囲では、酸素気体の定圧モル熱容量  $C_{p, \text{mol}}$  は一定であるので、式(5-20)より、

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \times C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = 2.5 \times 29.36 \times \int_{150}^{600} \frac{dT}{T} \\ &= 73.40 \times \ln \frac{600}{150} \\ &= 101.8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

となる。

問 8



図に示すように  $n$  mol の理想気体からなる系が状態 A ( $p_1, V_1, T_1$ ) から状態 C ( $p_3, V_2, T_3$ ) へ断熱過程で変化する膨張過程 (過程①) と、等温条件で状態 A ( $p_1, V_1, T_1$ ) から状態 B ( $p_2, V_2, T_1$ ) に準静的に変化 (過程②) したのち、定容条件で状態 C ( $p_3, V_2, T_3$ ) に変化する過程 (過程③) による系のエントロピー変化  $\Delta S$  を比較せよ。

解答

状態 A ( $p_1, V_1, T_1$ ) から状態 C ( $p_3, V_2, T_3$ ) へ断熱過程で準静的に変化する膨張過程 (過程①)

断熱過程で熱の出入りがなく ( $q = 0$ )、準静的に変化させれば、可逆的に圧力と体積を変えることができる過程である。このとき、系のエントロピー変化  $\Delta S$  は式(5-1)より



$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = 0 \quad \text{①}$$

となる。

等温条件で状態 A ( $p_1, V_1, T_1$ ) から状態 B ( $p_2, V_2, T_1$ ) に準静的に変化 (過程②) 式(5-4)より系のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{②}}$ は

$$\Delta S_{\text{②}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{②}$$

となる。

定容条件で状態 B ( $p_2, V_2, T_1$ ) から状態 C ( $p_3, V_2, T_3$ ) に変化する過程 (過程③) 式(5-23)より系のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{③}}$ は

$$\Delta S_{\text{③}} = C_V \ln \frac{T_3}{T_1} \quad \text{③}$$

となる。第4章の式(4-16)および問11より、断熱過程では、次の関係式が得られる。

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \quad \text{④}$$

ここで  $\gamma = \frac{5}{3}$  であるから

$$\frac{T_3}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{⑤}$$

となる。第4章の式(4-20)および問12より、定容熱容量  $C_V$ は、

$$C_V = \frac{3}{2} nR \quad \text{⑥}$$

である。式⑤、⑥を式③に代入すると

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{③}} &= \frac{3}{2} nR \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= nR \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{⑦} \end{aligned}$$

が得られる。よって過程② + 過程③の系のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{②+③}}$ は、式② + 式⑦であるから

$$\Delta S_{\text{②+③}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_1}{V_2} = 0$$

が得られる。この結果は過程①の結果 (式①) と一致している。系のエントロピー変化は経路に依存しない状態量であることがわかる。

問9 W. Thomsonの原理と R. J. E. Clausiusの原理が同じ内容であることを証明せよ.

解答

- ・低温の物体から高温の物体へ熱がひとりでに移動することはない(Clausiusの原理).
- ・一つの熱源から熱をうばい, 自然界に何の影響も残さず, これをすべて仕事に変えることはできない (Thomsonの原理).

これらの原理は熱機関の効率向上を考えるうえで出された原理である. そこで, 熱を仕事に変換する熱機関を考えてみよう. 以下に熱機関の概念図を示した (図1).

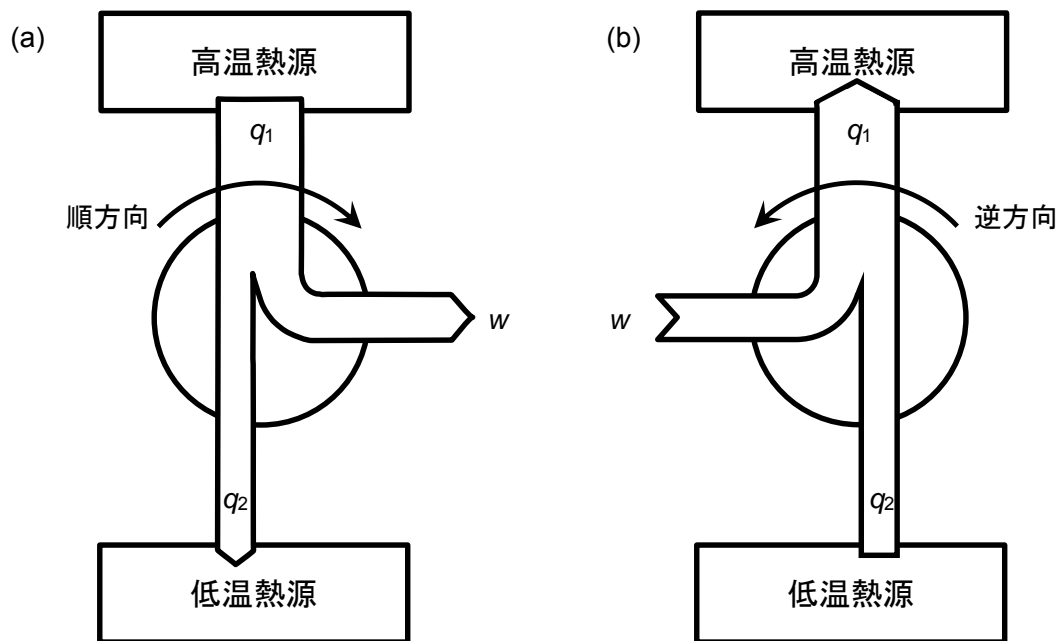


図1 熱機関の概念図

図1(a)の熱機関は, 高温熱源から熱  $q_1$  を受け取り, 一部を仕事  $w$  として使い, 残りを熱  $q_2$  として低温熱源に渡すものである. 円は, 水車の回転のような循環過程の仕事を表したものである. この概念図は, 熱の流れを水の流に例えたものであり, 高いところにある水が流れて, 水車を回す仕事をして, 水の一部は他のところへ流れ, 残りの水は低いところへ流れ落ちる様子を示している. このときの水車の回転方向を順方向としている. ここで, 高いところにある水をすべて水車を回す仕事に使うのではなく, 一部を低いところに流さないで水車が回り続けられないことに注意してほしい. 熱も水の流と同様に考えて, 熱機関のような循環過程 (熱サイクルという) の仕事をするには, 熱の一部を低温熱源に流す必要がある (例えば, 等温可逆過程は, 熱をすべて仕事にすることができるが, それだけでは仕事を生み出す循環過程にはならない). Thomsonの原理はこのことを表している. これを最初に見出したのは, N. L. S. Carnot (カルノー) であり, Carnot サイクルとよばれる可逆的な熱サイクルを提案した (Appendix 4, 問 13

を参照のこと).

水車を逆方向にまわすように仕事をすると、水は低いところから高いところへあげられる。熱も同様に熱サイクルを逆に回す仕事をすると低温熱源から高温熱源に熱が移動することができる (図 1(b)). Clausius の原理は、熱サイクルを逆に回す仕事をしないと低温熱源から高温熱源に熱が移動しないことを示している。

このような熱サイクルを使って、Thomson の原理と Clausius の原理が同等であることを証明する。そこで、図 2 に示すように Thomson の原理に反する熱サイクル (図 2 左側) と、逆回転の熱サイクル (図 2 右側) を組み合わせ、Thomson の原理の否定は Clausius の原理の否定であることを示す。

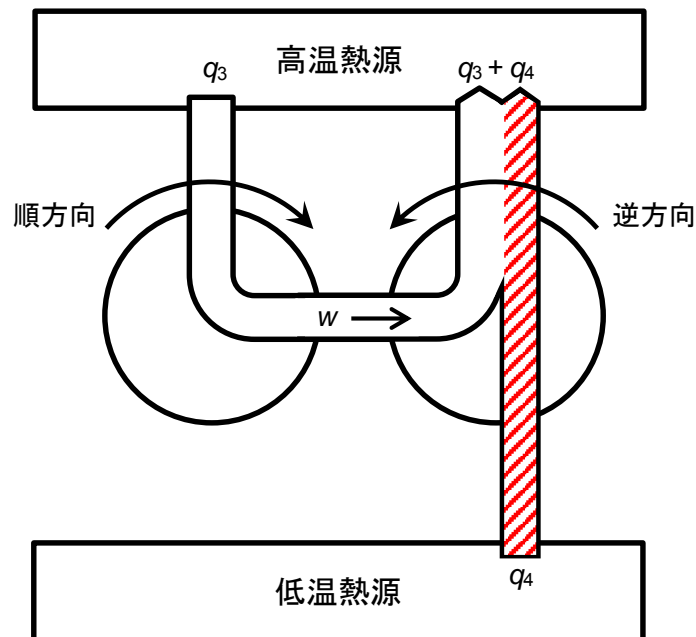


図 2 Thomson の原理に反する熱サイクルと逆回転の熱サイクルとの組み合わせ

Thomson の原理に反する熱サイクルは、熱  $q_3$  をすべて仕事  $w$  にすることができる。その仕事  $w$  を使って、他方の熱サイクルを逆方向に回すと、低温熱源から熱  $q_4$  が高温熱源へ移動する。そうすると、熱  $q_4$  が低温熱源から高温熱源へひとりで移動しており、Clausius の原理に反していることがわかる。よって、W. Thomson の原理と R. J. E. Clausius の原理は同じ内容である。

問 10 固体、液体、気体の順に標準エントロピーが大きくなるのはなぜか。

解答

固体、液体、気体の相変化に伴って、分子の配列はとりうる状態の数が少ない、規則性のある状態 (固体) からやや乱れた状態 (液体)、とりうる状態の数が多、完全に不規則な状態 (気体) になることから、エントロピーもこの順に大きくなる。

問 11 表 5・2 の標準エントロピー $S^\circ$ の値を使って、以下の(1)～(3)の物質の標準生成エントロピー $\Delta_f S^\circ$ を求めよ。

- (1) メタン (g)
- (2) ベンゼン (l)
- (3) メタノール (l)

解答

(1) メタン (g)

表 5・2 より、25 °C におけるメタン、水素、炭素の標準エントロピー $S^\circ$ は、186.38, 130.68, 5.74 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>である。式(5-33)を用いると、以下の値が得られる。

$$\begin{aligned}\Delta_f S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_4) - \{S^\circ(\text{C}) + 2S^\circ(\text{H}_2)\} \\ &= -80.72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) ベンゼン (l)

同様の方法で求められる。

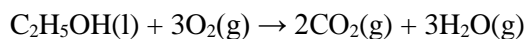
$$\begin{aligned}\Delta_f S^\circ &= S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) - \{6S^\circ(\text{C}) + 3S^\circ(\text{H}_2)\} \\ &= -253.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) メタノール (l)

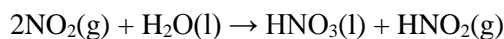
$$\begin{aligned}\Delta_f S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \left\{S^\circ(\text{C}) + 2S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2)\right\} \\ &= -242.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

問 12 以下の問に答えよ。

(1) 表 5・2 の標準エントロピー $S^\circ$ の値を使って、エタノール (l) の酸化反応の標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を求めよ。



(2) 表 5・2 の標準エントロピー $S^\circ$ の値を使って、以下の反応の標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を求めよ。ただし、硝酸 (l) と亜硝酸 (g) の標準エントロピー $S^\circ$ は、それぞれ 155.60 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, 254.1 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> とする。



(3) 前述の2つの問いで求めた反応エントロピーは、一方が正で他方が負となり、符号が異なる。なぜ異なるのか説明せよ。

解答

(1)

表5・2より、25℃におけるエタノール、酸素、二酸化炭素、および水蒸気の標準エントロピー $S^\circ$ は、159.86, 205.14, 213.74, 188.83 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>である。式(5-34)を用いると、以下の値が得られる。

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \{S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3S^\circ(\text{O}_2)\} \\ &= 218.69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2)

同様の方法で求められる。

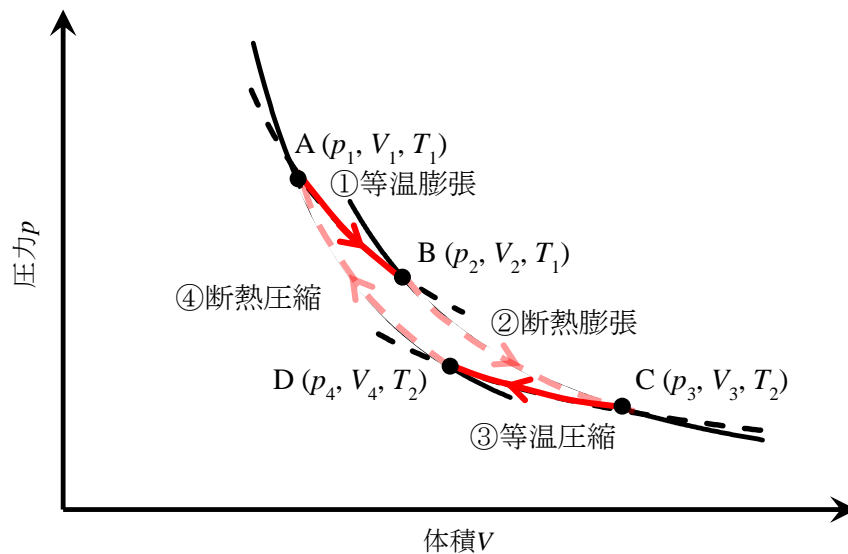
$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{HNO}_3) + S^\circ(\text{HNO}_2) - \{2S^\circ(\text{NO}_2) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))\} \\ &= -140.33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3)

(1)のエタノールの酸化反応は、反応するにつれて、総分子数が増えること、液体分子が減って気体分子になることから、問10で述べたように、気体の方が液体よりエントロピーが大きいから、反応エントロピーは正になる。

これに対し、(2)の二酸化窒素の反応は、逆に総分子数が減ること、液体分子が増えて気体分子になることから、反応エントロピーは負になる。

### 問 13



図のように、A の条件から始めて、①等温膨張、②断熱膨張、③等温圧縮、④断熱圧縮を経て A→B→C→D→A と循環する過程を Carnot (カルノー) サイクルという。それぞれの点における圧力、体積、温度の条件は図の通りとする。以下の問いに答えよ。

(1) B→C と D→A は断熱過程である。断熱過程における圧力  $p$ 、温度  $T$  と体積  $V$  の関係式から、次の関係式を求めよ。

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

(2) Carnot サイクルを A→B→C→D→A と 1 回循環するときの系のエントロピー変化、外界のエントロピー変化、全エントロピー変化を求めよ。

解答

(1) 断熱過程では、第 4 章の式(4-16)および問 11 より次の関係式が得られる。

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{①}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad \text{②}$$

式① / 式②より、

$$\frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}}$$

よって

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

が得られる。

(2) 「Appendix 3 Carnot サイクル」で、各過程での熱  $q$  が求められている。いずれの過程も準静的に変化させることで可逆過程になる。

① A→B 過程、等温膨張。

$$q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{③}$$

② B→C 過程、断熱膨張。断熱過程より

$$q_2 = 0 \quad \text{④}$$

③ C→D 過程、等温圧縮。

$$q_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \text{⑤}$$

④ D→A 過程、断熱圧縮。

$$q_4 = 0 \quad \text{⑥}$$

よって、式(5-1), (5-37), (5-38)から、系のエントロピー変化  $\Delta S$ , 外界のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{surr}}$ , および全エントロピー変化  $\Delta S_{\text{total}}$  が求められる。

① A→B 過程, 等温膨張.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta S_{\text{surr}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta S_{\text{total}} = 0 \quad \text{⑦}$$

② B→C 過程, 断熱膨張.

$$\Delta S = 0, \quad \Delta S_{\text{surr}} = 0, \quad \Delta S_{\text{total}} = 0 \quad \text{⑧}$$

③ C→D 過程, 等温圧縮.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad \Delta S_{\text{surr}} = -nR \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad \Delta S_{\text{total}} = 0 \quad \text{⑨}$$

④ D→A 過程, 断熱圧縮.

$$\Delta S = 0, \quad \Delta S_{\text{surr}} = 0, \quad \Delta S_{\text{total}} = 0 \quad \text{⑩}$$

いずれの過程においても全エントロピー変化  $\Delta S_{\text{total}}$  が 0 であることから、可逆過程であることがわかる。以上の結果から、1 回循環したとき、(1)で得られた関係式  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$  を

用いると

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_4}{V_3} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= 0 \\ \Delta S_{\text{surr}} &= -nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_4}{V_3} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= 0 \\ \Delta S_{\text{total}} &= 0 \end{aligned}$$

となる。系のエントロピー変化  $\Delta S$ , 外界のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{surr}}$ , および全エントロピー変化  $\Delta S_{\text{total}}$  は 0 である。このサイクルは可逆サイクルであり、循環すると、系、外界ともに最初の状態に戻っていることがわかる。これに対し、不可逆サイクルでは、全エントロピー変化  $\Delta S_{\text{total}}$  は正になる。

問 14 表 4・4 と表 5・2 を使って、以下の(1) ~ (3)の物質の標準生成 Gibbs エネルギー  $-\Delta_f G^\circ$  を計算し、表 5・3 の値と比較せよ。

- (1) メタン (g)
- (2) ベンゼン (l)
- (3) メタノール (l)

解答

(1) メタン (g)

表 5・2 を使って、25 °C におけるメタンの標準生成エントロピー  $-\Delta_f S^\circ$  が求められる (問

11 より,  $-80.72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). 表 4・4 より, メタンの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は,  $-74.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である. 式(5-52)を用いると, 以下の値が得られる.

$$\begin{aligned}\Delta_f G^\circ &= \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ \\ &= -74.4 - 298.15 \times (-80.72 \times 10^{-3}) \\ &= -50.33 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) ベンゼン (1)

同様の方法で求められる. 問 11 よりベンゼンの標準生成エントロピー $\Delta_f S^\circ$ は,  $-253.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である. 表 4・4 より, ベンゼンの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は,  $49.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である. 式(5-52)を用いると, 以下の値が得られる.

$$\Delta_f G^\circ = 124.50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

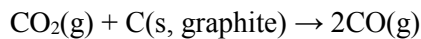
(3) メタノール (1)

問 11 よりメタノールの標準生成エントロピー $\Delta_f S^\circ$ は,  $-242.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である. 表 4・4 より, メタノールの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は,  $-239.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ である. 式(5-52)を用いると, 以下の値が得られる.

$$\Delta_f G^\circ = -166.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

いずれの結果も表 5・3 の値と一致していることがわかる.

問 15 表 4・4 と表 5・2 を用いて次の反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ を計算せよ. この反応は自発的に進行するだろうか.



解答

表 4・4 より標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ を求められる.  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{s, graphite})$ , および  $\text{CO}(\text{g})$ の  $\Delta_f H^\circ$ は, それぞれ,  $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-110.53 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから, 標準反応エンタルピーは

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2 \times (-110.53) - \{(-393.51) + (0)\} \\ &= 172.45 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

となる.

同様にして, 表 5・2 より標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を求められる.  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{s, graphite})$ , および  $\text{CO}(\text{g})$ の  $\Delta_f S^\circ$ は, それぞれ,  $213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $5.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $197.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるから, 標準反応エントロピーは

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2 \times 197.67 - (213.74 + 5.74) \\ &= 175.86 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$



となる。よって、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ は

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 172.45 - 298.15 \times (175.86 \times 10^{-3}) \\ &= 120.02 \text{ kJ}\end{aligned}$$

となり、正の値になる。この反応は自発的に進行しないと推測される。