

Physical Chemistry

Selected Problems
&
their Comprehensive Solutions

Satoshi Hirayama

Part I

Physical Chemistry

Selected Problems
&
their Comprehensive Solutions

Satoshi Hirayama

Part II

Physical Chemistry

Selected
Problems
&
their
Comprehensive
Solutions

Satoshi Hirayama

Part I

Physical Chemistry

Selected
Problems
&
their
Comprehensive
Solutions

Satoshi Hirayama

Part II



著者 (2013 年 12 月 於: 甲南大学学修相談室)



R.Steer 教授と(2000.9 カナダ Prince Albert 公園にて)

著者略歴

1964.3 京都大学理学部化学科卒

1969.5 京都工芸繊維大学繊維学部 助手

1972.3 京都大学理学博士

1983.4 京都工芸繊維大学教授

2006.4 京都工芸繊維大学名誉教授

この間英国 サウサンプトン大学化学科(British Council の Scholar)、オーストラリア メルボルン大学化学科、スコットランド ストラスクライド大学応用物理学科、カナダ サスカチュワン大学化学科等で客員教授または研究員として研究、岡崎分子科学研究所客員教授(2年)

2009- 甲南大学理工学部非常勤講師、学修相談担当

現在 同学部機能分子化学科 学修相談担当

物理化学 問題・解答集

問題を解いて深く考える物理化学

はじめに

目に見える化学現象の奥に潜む真理に迫りたくて、理学部化学科のいろいろな化学の分野から「物理化学」を選びました。学び始めてから、物理化学の巨人と称される化学者が、それまで未解決の化学現象をまるで掌で自由に操るように次々に解き明かしていく姿にあこがれ、将来物理化学の研究者になることを目指しました。「Physical Chemist」という言葉の響きは当時の私にとってとても心地よくカッコよいものでした。物理化学を学ぶようになってから既に半世紀が経ちました。この間ずっと、光化学の研究に携わってきましたが、研究手法の進歩はとても速く、研究はいよいよ細分化し、嘗て憧れた物理化学の巨人の境地からは程遠く、ごく限られた分野の専門家にならざるを得ませんでした。

しかしながら、対象がより精緻に、研究手法が想像を絶するほど高度になったとしても、化学現象を理解する上で、その理論的基礎をなす物理化学自体が大きく変わったわけではありません。むしろ「基礎は変わっていない」といえるでしょう。

一方、大きく変わったのは、理論式や実験結果を解析するコンピューターソフトとインターネット上に公開される膨大な科学情報でしょう。本書でもたびたび用いますが計算ソフトマテマティカや無料公開授業の1つMIT OCWは物理化学のみならず自然科学の理解に大きく資するものとなっています。講義のみならず模擬実験や問題とその解答など、世界のトップ大学の授業が居ながらにして楽しめます。世界の学問に触れるには留学しかない、と思いつめた昔と隔世の感があります。本書では必要に応じてこれらを取り入れました。

物理化学の良書は数多く出版されていますが、その多くは洋書です。特に日本語で書かれた網羅的な物理化学の問題と解答集はほとんどありません。私が大学に入学した昭和36年に出版された越山著、物理化学演習と解法を、私はたまたま甲南大学の機能分子化学科で見つけました。内容は網羅的で、物理化学全般を、演習を通して理解させようとする意欲的な試みに驚くと共に、それから半世紀以上を経た今、基礎は変わらないけれども、より新しいアプローチで物理化学の問題・解答集を作成したいという思いに駆られ、出来上がったのが本書です。

問題は章ごとに分類してありますが、章内の問題の配置は秩序立ててはいません。それは、実際に会おう「問」は必ずしも順序立て出てくるとは限らず、突如出会った問題にどのように答えられるのかを確かめた方が、物理化学をより深く捉えられるようになるのではないかと考えたからです。その代わり、問題の所在は索引で確かめられるよう索引を充実しました。索引を活用して頂きたいと思います。

研究と違って、教育上のさまざまな努力や試みは、なかなか引き継がれていきません。とてももったいなく残念なことです。本書で試みた問題へのアプローチが、敢えて言う誤りも含めて、物理化学を学ぼうとする人や、それを教えようとする人たちの役に立てば望外の喜びです。

2019 5月 著者

目次

I 問題編	1-28
1. 原子および簡単な分子の電子構造と性質	29-50
2. 気体分子の運動と状態方程式	51-84
3. 熱力学	85-109
4. 溶液および界面の平衡	110-140
5. 化学統計熱力学—ミクロからマクロへ	141-184
6. 化学反応速度論	185-224
7. 分子構造と光化学	
II 付録 (問題編の前に配置)	1-2
1. 単位	3-7
2. 物理化学でよく用いられる重要な式	8-18
3. 線形および非線形最小自乗法	19-42
4. 役に立つ数式	
III 解答編	1-118
1. 原子および簡単な分子の電子構造と性質	119-198
2. 気体分子の運動と状態方程式	199-328
3. 熱力学	329-450
4. 溶液および界面の平衡	451-594
5. 化学統計熱力学—ミクロからマクロへ	595-748
6. 化学反応速度論	749-906
7. 分子構造と光化学	
IV 索引	907-942
V 参考図書・文献	943-944
VI 謝辞	945

す。(水素原子の d_{zz} -軌道では、例えば $r=9a_0$ 、 $\theta=\pi/4$ 、 $\phi=0$ のところで) (解答 [24] の図 1 参照。)

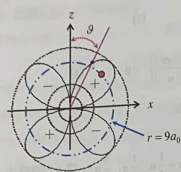


図 1 d_{zz} -軌道の描き方

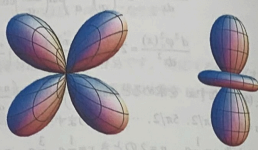


図 2 d_{zz} -軌道(左)と d_{zx} -軌道(右)

答 本文

「参考」新倉らによって、アト秒レーザーを用いた実験装置で、電子軌道の形(p -軌道)が初めて像として観測されました(*Science*, 356, 1150 (2017))。

1-28

それぞれの軌道を運動する粒子のエネルギーは運動エネルギーだけだとすると、式(1)から

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

式(2)で表わされます。

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (2)$$

つまり、波長が最も長いときにエネルギーが最低になるので、A、B の場合、それぞれ、 $\lambda=2\pi a$ 、 $4\pi a$ です。

それぞれのエネルギーは、 $\frac{h^2}{8\pi^2ma^2}$ 、 $\frac{h^2}{32\pi^2ma^2}$ となります。したがって比率は 4 : 1 になります。

答 最低エネルギーの比: 4 : 1

「参考 1」もちろん正しくは Schrödinger の波動方程式を解いて固有エネルギーを求めなければなりませんが、固有エネルギーの値については上と同じ結果が得られ、量子数を n 、半径を R とすると、固有エネルギーは $E_n = n^2 h^2 / 8\pi^2 m R^2$ 、 $n=1, 2, 3, \dots$ で与えられます。ただし、固有状態は運動に右回りと左回りがあること(角運動量の正負)に対応して、2 重に縮重しています。

「参考 2」円形軌道上を運動する電子のエネルギー状態は、芳香族炭化水素やポルフィリンの電子状態を記述するのに近似として用いられることがあります。具体例については「分子構造と光化学」の章を参照してください。

1-29

(a) Lennard-Jones potential の式(問題の式(1))から、ポテンシャルエネルギーは $r=\sigma$ でゼロになることが直ぐにわかります。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = 0 \Rightarrow r = \sigma \quad (1)$$

ポテンシャルエネルギーが最小となる r の値を求めるには、変数を $\sigma/r=x$ において、式(2)のように

Lennard-Jones potential を書き直しておくとう便利です。

$$\frac{\sigma}{r} = x \Rightarrow u(x) = 4\epsilon(x^{12} - x^6) \quad (2)$$

$u(x)$ が極値をとる条件式(3)から、 x の値として式(4)が得られ、

$$\frac{du(x)}{dx} = \frac{du(x)}{dx} \cdot \frac{dx}{dr} = 4\epsilon(12x^{11} - 6x^5) \times \left(-\frac{\sigma}{r^2} \right) = 0 \quad (3)$$

$$(12x^{11} - 6x^5) = 6x^5(2x^6 - 1) = 0 \Rightarrow x = 2^{-1/6} \quad (4)$$

この値を式(2)に代入して、式(5)から極小値が $-\epsilon$ と求められ、それは式(1)の係数 ϵ に負号を付したものです。

$$u(x = 2^{-1/6}) = 4\epsilon \left((2^{-1/6})^{12} - (2^{-1/6})^6 \right) = 4\epsilon \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = -\epsilon \quad (5)$$

He について与えられた値を用いると、 $r = \sigma \times 2^{1/6} = 2.56 \times 2^{1/6} = 2.87 \times 10^{-10} \text{ m}$ で最小値 $-84.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ をとります。図 1 に He の Lennard-Jones potential 曲線を示しておきます。

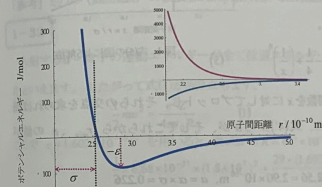


図 1 He の Lennard-Jones potential 曲線

挿入図で r の大きいところでは、第 2 項の引力項 (—) が、小さいところでは、第 1 項の斥力項 (---) が優勢になることを示します。

答 ポテンシャルの深さ $\epsilon = 84.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(b) He₂ は共有結合を形成しません。2 つの He 原子を近づけていったとき、最初は Lennard-Jones potential 関数の第 2 項が優勢で、2 原子間には $-1/r^6$ に比例する引力が働きますが、更に近づけると極小値を経て、 $1/r^{12}$ に比例する斥力に転じます。2 つの He 原子を引き付ける位置エネルギーは、最大で $84.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ で、H-H の化学結合エネルギー $440 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と比べると、ゼロに等しいくらい小さな値です。さらに室温における熱エネルギー $RT = 8.31 \times 298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ と比べても、遥かに小さいエネルギーといえます。

答 本文 エネルギー比: 2.0×10^{-4} 以下

1-30

(a) $r=\sigma$ でポテンシャルエネルギーがゼロなので式(1)で $u(\sigma)=0$ と置いて $b=\sigma$ が得られます。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\exp\left(-\frac{r-\sigma}{a} \right) - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

次に $b=\sigma$ と置いて式(1)が $r=r_{\min}$ で最小値 $-\epsilon$ をとる条件を求めて、それぞれ式(2)、(3)が得られます。

$$\frac{du(r)}{dr} = 4\epsilon \left(-\frac{1}{a} \exp\left(-\frac{r-\sigma}{a} \right) + \frac{6}{\sigma} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right) = 0 \Rightarrow \exp\left(-\frac{r_{\min}-\sigma}{a} \right) = \frac{6a}{\sigma} \left(\frac{\sigma}{r_{\min}} \right)^7 \quad (2)$$