

問題 20 : 熱力学における仕事 <解答および解説>

20-1 等温可逆膨張

理想気体の物質量は, $100/22.41 = 4.461$ モルである. また, 最終的な体積は

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{10 \times 10}{1} = 100 \text{ L.} \quad (1)$$

気体によってなされた仕事は,

$$\begin{aligned} -w = q &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 4.461 \times 8.3144 \times 273.2 \ln 10 \\ &= 23335 \text{ J.} \end{aligned} \quad (2)$$

20-2 断熱可逆膨張

γ は次のようになる.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{R} = \frac{5}{3} \quad (3)$$

したがって,

$$\begin{aligned} V_2 &= \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1 = (10)^{\frac{5}{3}} \times 10 \\ &= 39.8 \text{ L.} \end{aligned} \quad (4)$$

最終的な温度は次式より得られる.

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 39.81}{4.461 \times 0.08205} \\ &= 108.8^\circ \text{K.} \end{aligned} \quad (5)$$

断熱過程では, $q = 0$ なので, $\Delta E = q + w = w$ の関係が成り立つ. すなわち,

$$w = \Delta E = n\bar{C}_v \Delta T = -9141 \text{ J.} \quad (6)$$

20-3 断熱不可逆膨張

$q = 0$ なので, 次の関係が成り立つ.

$$\Delta E = w = n\bar{C}_v (T_2 - T_1) \quad (7)$$

$$w = -P_2 (V_2 - V_1) \quad (8)$$

なので,

$$-\frac{3}{2}nR(T_2 - 273.2) = \left(\frac{nRT_2}{1} - \frac{nR \times 273.2}{10} \right) \quad (9)$$

これより,

$$T_2 = 174.8^\circ\text{K}. \quad (10)$$

また,

$$\begin{aligned} \Delta E = w &= \frac{3}{2}nR(174.8 - 273.2) \\ &= -5474 \text{ J}. \end{aligned} \quad (11)$$

<解説>

高校の化学・物理の範囲を超えた熱力学に関する問題である。熱力学の体系はほとんど完成されたものであるが、この問題で使われている式の背景についてすべて説明すると膨大な量になってしまうので、下記の解説を参考に、専門書（最近ではかなり簡単に書かれた大学1, 2年生向けの教科書も多い）を読んでもほしい。

キーポイントになっているのは、熱力学の第一法則である。これはエネルギー保存則と解釈することもできる。気体の内部エネルギーの変化量を ΔE 、気体に外部から与えられる熱量を q 、気体に外部からなされる仕事を w とすると、熱力学第一法則の式は(12)式のようになる。

$$\Delta E = q + w \quad (12)$$

この問題での他のキーワードは、「等温」と「断熱」、「可逆」と「不可逆」である。等温過程では、温度変化がないので、内部エネルギーの変化がない。すなわち、 $\Delta E = 0$ となる。一方、断熱過程では外部との熱量の授受がないので $q = 0$ となり、どちらも(12)式を簡略化させることができる。可逆過程では気体がエネルギーを仕事として外部に放出するので、再度同じだけの仕事を外部からなされれば元の状態に戻ることが可能である。不可逆過程では、エネルギーを熱として放出するか、気体自身の温度を上げるような変化になり、元の状態に戻すことはできない（可逆過程、不可逆過程についての詳細については熱力学第二法則とエントロピーの概念を学ぶ必要がある）。

さらにこの問題では、気体の状態方程式や気体定数などが使われており、単位系も異なったものが使われていることに注意しよう。常にどの単位が使われているのかに心に留めておくことがポイントである。

さて、各問題について眺めてみよう。

20-1 等温可逆膨張

理想気体の物質量, 「4.461 モル」を求めるのに, 0°C , 1 気圧の理想気体の体積が 22.41 L であることを用いている. 分子の 100 という数字は 10 気圧の気体が 10 L あることからきている.

(1)式はボイルの法則, $P_1V_1 = P_2V_2$ を変形したものである.

さらに, (12)式において, 等温過程を考慮すると $\Delta E = 0$ である. さらに仕事, w を求めるための(13)式に気体の状態方程式 ($PV = nRT$) を適用し, T が一定であるので, (2)式が得られる.

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

(2)式を解く際に, R の単位系として SI 単位系(この場合, $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$)を用いていることに注意する.

20-2 断熱可逆膨張

長くなるので, 式の誘導については省略するが, 断熱可逆過程では(14)式が成り立つ.

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \quad (14)$$

ただし, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

また, $C_P - C_V = R$ という関係があり, 問題より $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$ と与えられているので,

(3)および(4)式を導くことができる. 問題文では定容モル比熱として \bar{C}_V と表記されているが, これは本来温度の関数である C_V が問題中の温度範囲では平均値で代用できることを示している. (5)式は気体の状態方程式である. ここで用いている R の単位系が $[\text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ であることに注意する.

断熱過程であることと, C_V の定義より(6)式が得られ, 仕事を計算できる.

20-3 断熱不可逆膨張

(7)式は(6)式と同等のものであり, (8)式は仕事の定義式である. (7), (8)式より,

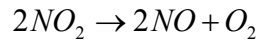
$$\begin{aligned} n\bar{C}_V(T_2 - T_1) &= -P_2(V_2 - V_1) \\ -\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) &= P_2\left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

となり, (9)式を得る.

(11)式は(6), (7)式と同等の式である.

問題 21: 反応速度論—大気の化学

次の二次反応は、大気汚染における重要な反応である。



21-1 純粋な NO_2 の入った反応容器がある。反応開始前の全圧 ($P_{NO_2}^0$) と、時間 t における全圧 ($P_{NO_2}^t$) を結びつける関係式を導きなさい。

21-2 反応容器に NO_2 が満たされている。初めの NO_2 の圧力が 600mmHg、温度が $600^\circ C$ の時、反応は 3 分後に 50% 進行する。速度定数を計算せよ。

解答：

21-1

$$\frac{dP_{NO_2}}{dt} = -kP_{NO_2}^2$$
$$\frac{1}{P_{NO_2}} = \frac{1}{P_{NO_2}^0} + kt$$

ここで、 $P_{NO_2}^0$ は反応開始前の NO_2 の圧力を示す。

21-2

$$t = t_{1/2} \quad \text{で、} \quad P_{NO_2} = \frac{1}{2} P_{NO_2}^0$$

$$k = \frac{1}{P_{NO_2}^0 t_{1/2}}$$

21-1 より

よって、

$$k = \frac{1}{3 \times \frac{600}{760}} = 0.422 \text{ l/atm} \cdot \text{min}$$

「解説」

21-1

2分子のNO₂から、2分子のNOと1分子のO₂が生成する。この反応は高温では右方向に進行する。反応開始前の圧力をP⁰_{NO₂}、時間tにおける圧力をP^t_{NO₂}、速度定数をkとすると、この二次反応は

$$dP_{NO_2}/dt = -kP_{NO_2}^2 \text{ で表される。}$$

両辺を変数分離すると、 $dP_{NO_2}/P_{NO_2}^2 = -kdt$ になる。両辺を時間0からtまで積分すると、

$$1/P_{NO_2}^t = 1/P_{NO_2}^0 + kt \quad (1) \text{ の関係式が得られる。}$$

21-2

$t=t_{1/2}$ では、 $P_{NO_2}^t = P_{NO_2}^0/2$ なので、この関係式を(1)に代入すると、

$$k = 1/(P_{NO_2}^0 t_{1/2}) \quad (2) \text{ になる。}$$

(2)式に、 $t_{1/2}=3$ 分、 $P_{NO_2}^0=600/760=0.789$ atm を代入すると、

$$k = 1/(3 \times 0.789) = 0.422 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ になる。}$$

式(1)にkを代入して得られた $1/P_{NO_2}^t = 1/P_{NO_2}^0 + 0.422t$ 式に $t(\text{min})$ を代入して、 $P_{NO_2}^t$ と $t(\text{min})$ の関係を求めた。下の表と図に結果を示す。二次反応の場合には、 $P_{NO_2}^t$ が $P_{NO_2}^0$ の 1/2 から 1/4 になる時間は、 $t_{1/2}$ の 2 倍になることが分かる。

表 P^t_{NO₂}と時間の関係

t(min)	P ^t _{NO₂} (mmHg)	P ^t _{NO₂} (atm)
0	600	0.789
1	450	0.592
2	360	0.474
3	300	0.395
4	257	0.338
5	225	0.296
6	200	0.263
7	180	0.237
8	164	0.215
9	150	0.197
10	139	0.182

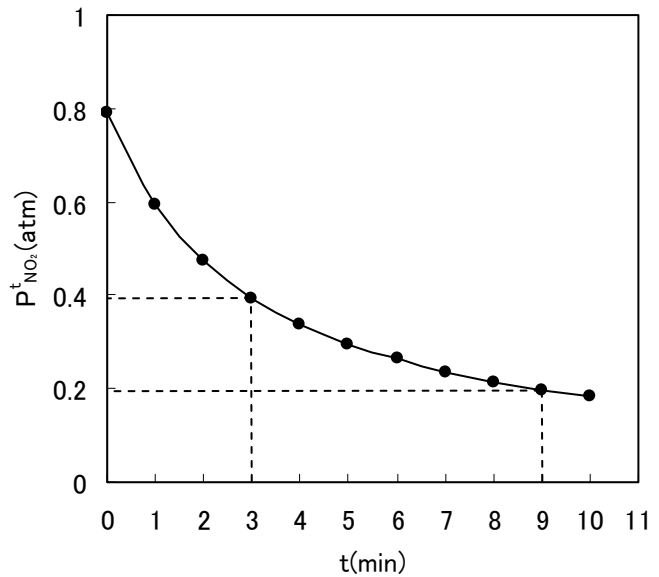


図 P^t_{NO₂}と時間の関係

問 2 2

22-1

反応開始 4 分後

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (2)$$

(1) 割る (2) 式より

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{1}{0.1} = 10$$

22-2

時間がたち反応が十分に進むと反応系は平衡状態に達する。

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

$$\frac{[C]}{[A]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1 * 0.0005}{0.1 * 0.01} = 0.5$$

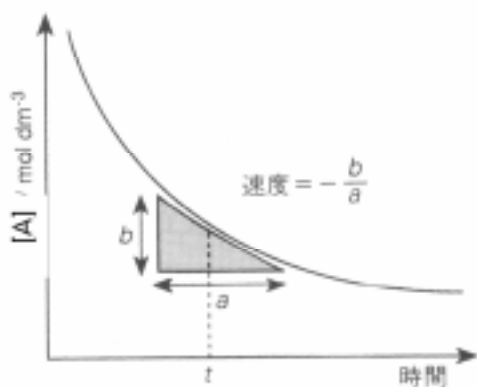
22-3

温度を上げると熱力学支配過程の A から C への反応が有利になる。反応は速やかに平衡に達する。

解説

反応速度に関する一般論

反応速度は化学種のうちのどれかの濃度が変化する速さとして表される。



時間に対する反応物濃度の減少



$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

反応速度は速度であるから符号は正

従って、原料は時間経過と共に減少するから速度を表すときにマイナスを付ける。

つまり、上の式では $d[A]/dt$, $d[B]/dt$ にはマイナスを付ける。

一方、生成物は時間と共に増加するからそのまま、つまり、 $d[p]/dt$ とあらわす。

また、上の式で減った原料の分だけ生成物が出るから生成物が減少する速度と生成物が出る速度は等しくなる。つまり、 $d[p]/dt = -d[A]/dt = -d[B]/dt$ が成り立つ。

実測の反応速度は多くの場合、反応物のモル濃度に比例することが良くある
一般的には速度定数 k × 反応物の濃度

例えば、上の反応では

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$$

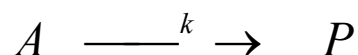
と表すことが出来る場合がある

ここで k はその反応に固有なもので速度定数という。
 k は温度には依存するが反応物の濃度には依存しない（厳密にはそうでないが）

【反応の次数】

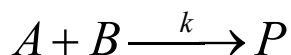
一次反応、二次反応、三次反応等の次数は反応速度式の特定の化学種の濃度のべき乗を言う。

例



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]$$

A に対して一次式、全体で一次式



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$$

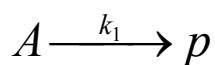
A に対して一次式、B に対して一次式全体で二次式



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B][C]$$

A に対して一次式、B に対して一次式、C に対して一次式、全体で三次式

【一次反応速度式】



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{1}{[A]} d[A] = \int_0^t k_1 dt$$

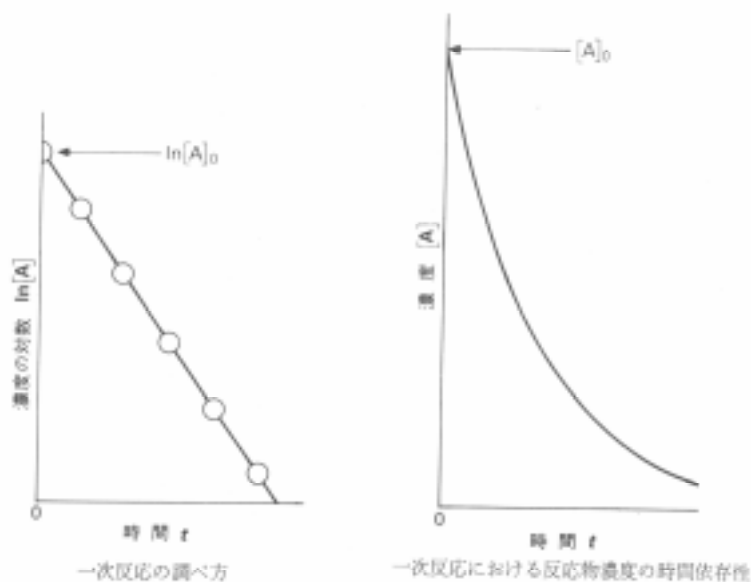
$$-(\ln[A]_t - \ln[A]_0) = k_1 t$$

従って、

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -k_1 t$$

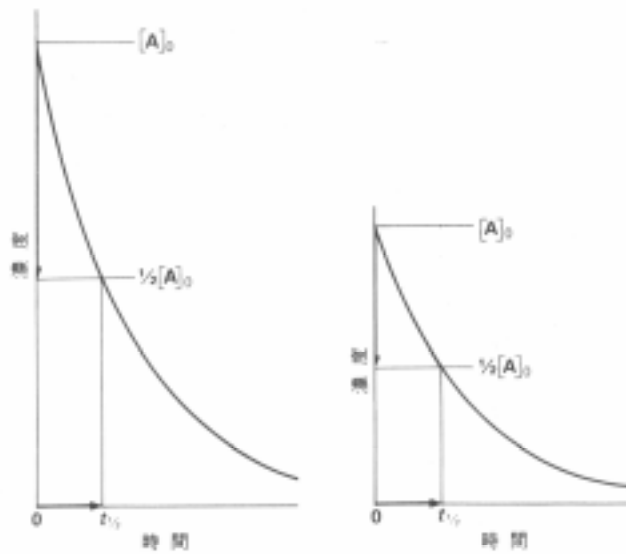
$$[A]_t = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

この結果、反応が一次であれば時間 t で残っている反応物の量を最初に入れた反応物の量で割り、対数を取ったものを時間に対してプロットすると直線となりその傾きが反応速度定数となることを示している。



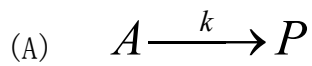
【半減期】

初期値の $[A]_0$ が半分つまり $1/2$ になるまでの時間

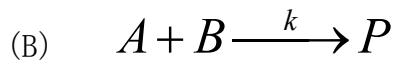


一次反応の半減期は初期濃度に無関係である

【二次反応速度式】



反応物はAだけだが反応がAの濃度の2乗に比例する場合



(A) について

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{1}{[A]^2} d[A] = \int_0^t k_2 dt$$

従って、

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$$

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + k_2 t [A]_0}$$

(B)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A][B]$$

変化量を x とすると

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 ([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d([A]_0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

従って、

$$\frac{dx}{dt} = k_2 ([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$k_2 t = \int_0^{xt} \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} dx$$

$$k_2 t = \int_0^{xt} \left(\frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \right) \left(\frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right) dx$$

$$k_2 t = \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \left\{ \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\}$$

$$k_2 t = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} \right)$$

【擬一次反応】

一つの反応物が他方に比べて大過剰に存在すれば、反応の進行中にみかけ上変化しない。

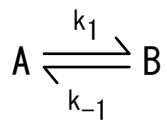
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A][B]$$

で B が大過剰にあれば [B] は実質的に一定で $[B] \approx [B]_0$ となり、これは速度定数に吸収されて新しい速度定数 $k_1' = k_2 [B]_0$ を与える。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1' [A]$$

同様の事が三次式以上でも条件により言える。

【平衡反応】



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

$[A]_0 = [A] + [B]$ より $[B] = [A]_0 - [A]$ となる。従って、

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 [A] + k_{-1} ([A]_0 - [A]) = -(k_1 + k_{-1}) [A] + k_{-1} [A]_0$$

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

ここで、時間が無限大、つまり平衡に達したとき

$$[A]_{\infty} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B]_{\infty} = [A]_0 - [A]_{\infty} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

平衡状態では濃度の比が平衡定数 K になるから

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

【反応速度に対する温度の影響】

反応速度に対する影響は Arrhenius により次のような一般式が与えられている。

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (E_a \text{ は活性化エネルギー})$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

($\ln A$ は積分定数)

ここで、 E_a は活性化エネルギー、 A は頻度因子で2つ合わせてアレニウスパラメーターと言う。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

従って、反応速度定数を各温度で決め、 $\ln k$ を $1/T$ に対してプロットすればその傾きから E_a を求めることが出来る。また、 E_a が分かっているならば任意の温度での反応速度定数が求められることになる。

温度が T_1 の時の反応速度定数を k_1 、 T_2 の時の反応速度定数を k_2 とすると

アレニウスの式 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ より

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A$$

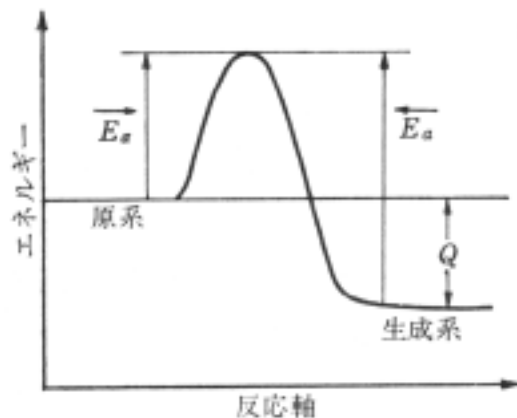
$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

となり、この2つの式を差を取ると

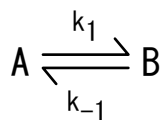
$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

となる。

従って、 E_a が正であれば温度が上昇すれば速度定数も増加し、反応がより早く進むことになる。



このことを上の式の原系と生成系が平衡にあるような反応を見てみる。



A : 原系、 B : 生成系

AがBになるために必要なエネルギー、活性化エネルギーは $E_a(\rightarrow)$ 、逆反応のBがAになるために必要なエネルギー、活性化エネルギーは $E_a(\leftarrow)$ と表されている。

この差を考えてみる。つまり、平衡反応が成り立っている場合にAからBに向かう方向の反応が温度と共に増加するか減少するかを考える。

つまり、AからBに向かう反応を見ているわけだから最初がA、最後がBと考えると全体の活性化エネルギーは $E_a = E_a(\leftarrow) - E_a(\rightarrow)$ と表すことが出来る。

そしてこの E_a が正ならば反応速度定数が増加するから今考えている方向の反応がより進むことになる。

従って、今の場合にはAからBへの反応が増加し、BからAへの反応は逆に減少すると言える。

もし、 E_a が負ならばBからAへの反応が増加する。

平衡反応において左から右への反応が温度上昇に伴ってより進む（平衡が右に傾く）かどうかは反応全体の活性化エネルギーを求め、それが正なら進む負になれば逆の反応が進む（平衡が左に傾く）と考えればよい。

全体の活性化エネルギーは今の場合、右から左への反応の活性化エネルギーから左から右への反応の活性化エネルギーを引けばよい。

問 22 の解答および解説

この問題はまともに考えると非常に難しく高度な数学が必要である。

そこで、まず、全部の問題を読んでみる。そのヒントが隠されている。

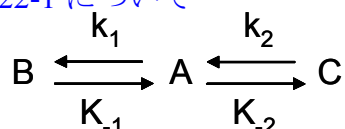
22-1 と 22-2 で反応開始後 4 分後と 4 日以上と書いてある。

つまり、反応開始直後と十分時間が経過後を考えればよいことになる。

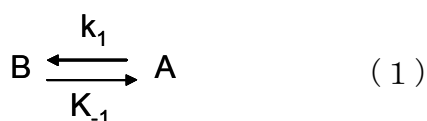
この反応は 2 つの平衡反応の組み合わせになっている。

平衡反応において十分時間が経過後あるいは無限時間を考えると平衡状態に達したと解釈しろという意味

22-1 について



次の二つに分けて考える



(1) において B に注目すると速度定数 k_1 で A から B になり出来た B が速度定数 k_{-1} で A になる。従って、B の反応速度は

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (3)$$

ここで問題の条件を見してみる

$k_1=1, k_{-1}=0.01, k_2=0.1, K_{-2}=0.0005$ である。

(1) に関する k は $k_1=1, k_{-1}=0.01$ である。

(a) ここで注意 $k_1=1 \gg k_{-1}=0.01$ である。 2桁違う。

(b) また、4分後=反応が始まってすぐ=Bはほとんど無い状態である

(a), (b) から $k_1[A] \gg k_{-1}[B]$ と仮定できる

一般に、2桁、3桁以上ではほぼ間違いなく大きい方に比べて小さい方は無視することが出来る。

つまり、(3)式は(4)式に書き換えることが出来る。

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (4)$$

一方、(2)式においても同様の仮定が出来、

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] - k_{-2}[C] = k_2[A] \quad (5)$$

と書き表される。

従って(4)/(5)をすると

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1[A]}{k_2[B]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{0.1} = 10 \quad (7)$$

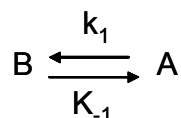
となる。

22-2 について

この問題のポイントは4日以上経過後で平衡状態を仮定することが出来る点である

22-1と同様に2つに分ける

まず(1)について



この平衡の平衡定数は一般論の平衡反応から導かれるように

$$K = \frac{[A]}{[B]} = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (8)$$

と表すことが出来る。

また、同様に (2) について

$$K = \frac{[C]}{[A]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (9)$$

(8)、(9) 式より

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1 * 0.0005}{0.1 * 0.01} = 0.5$$

となる。

22-3 について

平衡反応において左から右への反応が温度上昇に伴ってより進む（平衡が右に傾く）かどうかは反応全体の活性化エネルギーを求め、それが正なら進む負になれば逆の反応が進む（平衡が左に傾く）と考えればよい。

全体の活性化エネルギーは今の場合、右から左への反応の活性化エネルギーから左から右への反応の活性化エネルギーを引けばよい。

詳しくは反応速度の一般論の反応速度の温度変化の項を参照

左から右への反応を考える。つまり B が A になる反応
全体の活性化エネルギーは次ページの図から分かるように

$$E_a = E_a(\text{AB}) + E_a(\text{CA}) - E_a(\text{BA}) - E_a(\text{AC})$$

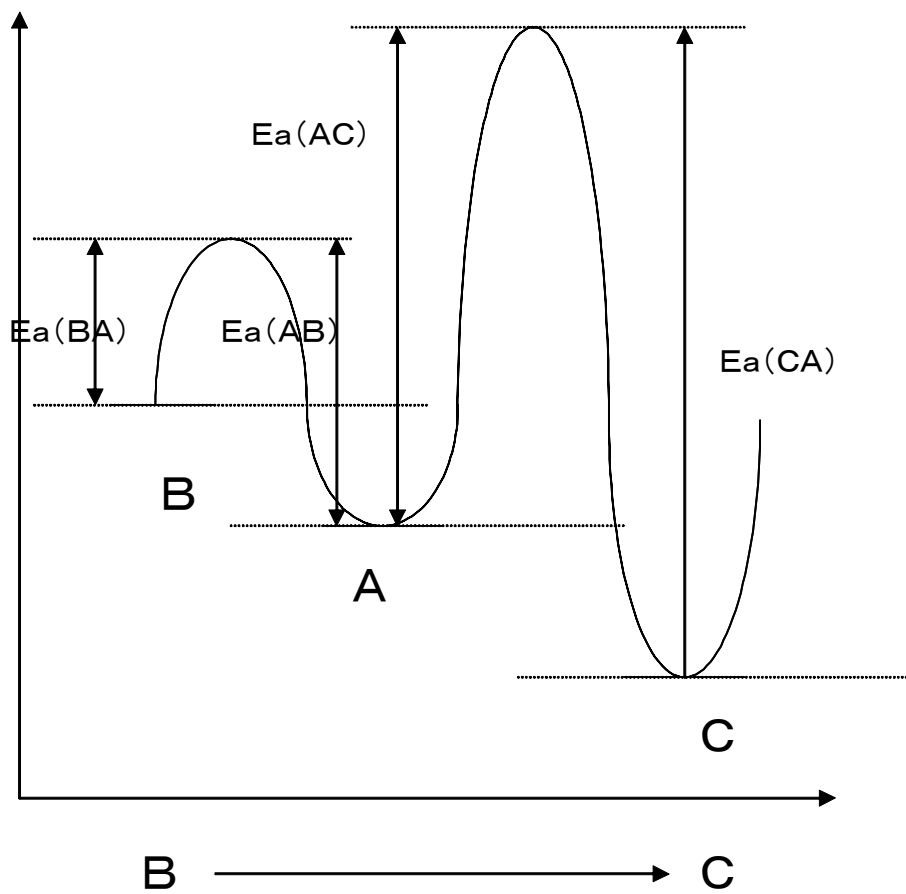
となる。

ずから大きさを読み取ると

E_a は正となる。

つまり平衡は C が増加する方向に傾く。

A から C への反応が有利になる。

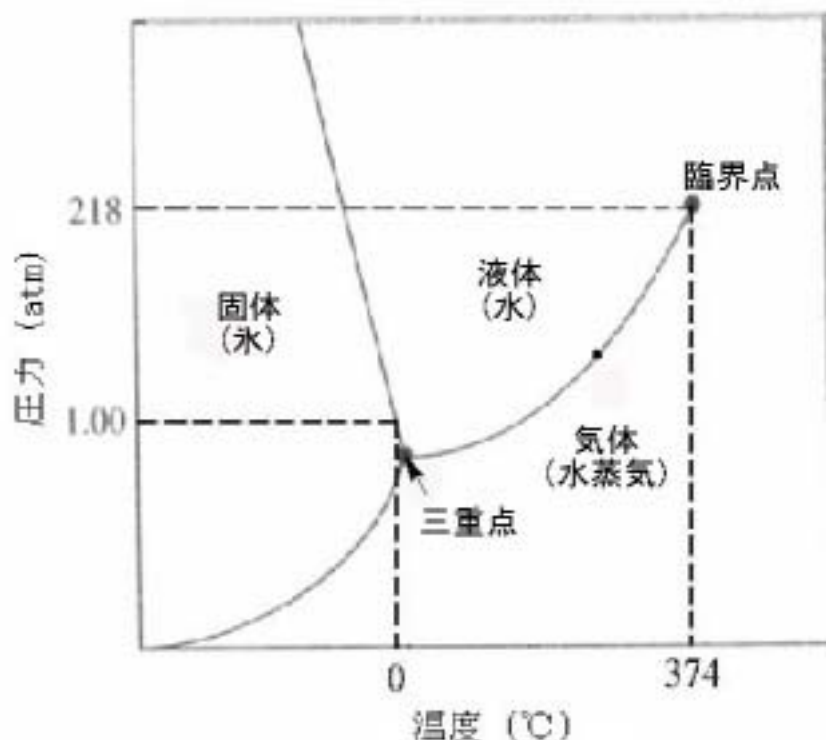


問題 23 : 相図

解答

- 23-1 A : 固体、B : 固体、液体、気体が共存する、C : 液体、気体が共存する。
- 23-2 相図から、固-液相境界線が負の勾配を示すので、液体の水は同じ温度の氷よりも密であるといえる。従って、氷は水に浮かぶ。
- 23-3 固-液相境界線は負の勾配を示し($dP/dT < 0$)、さらに、水が氷に変化するときのエンタルピー変化は負である($\Delta H < 0$)。従って、クラペイロンの式より水が氷に変化するとき体積変化は正になる($\Delta V > 0$)。水は氷になると体積が増加する。
- 23-4 相図から、温度一定下で圧力が減少すると液体は気体に変化し、水は蒸発する。水が水蒸気になるときのエンタルピー変化は正であるので、周囲から熱を奪って温度が低下し、残存する水は氷になる。真空ポンプをつけたままにすると、いずれ氷は完全に蒸発してしまう(昇華)。
- 23-5 0°C において氷が一気圧以上の圧力にさらされると、融解して水になる。

解説



三重点：固相、液相、気相が平衡で共存する点(水：ほぼ0°C、 6.0×10^{-3} atm)

臨界点：液体と気体の間の境界が消滅する点(水：374°C、218 atm)

固-液相境界線、気-液相境界線は、それぞれ、融点、沸点が圧力で変化する様子を示す

これらの問題を解くにあたり、上に示した相図を理解するとともに、水の融解及び蒸発エンタルピーが正であるという知識が必要である(標準融解エンタルピー：6.008 kJ/mol, 標準蒸発エンタルピー：40.656 kJ/mol)。23-2 と 23-3 は相図、融解エンタルピーとクラペイロンの式を用いて、液体の水と氷の間の体積変化を問う問題である。23-4 で注意すべき点は、蒸発エンタルピーが正であるので、周囲から熱を奪う(吸熱的)ことである。

補足として、水以外のほとんどの物質は固-液相境界線の勾配が正であり、固体になると体積は減少する。水→氷における体積増加は、氷の結晶格子中で水分子同士が水素結合することにより、隙間の多い構造をとるためである。水のこのような性質のため、23-5 に示した“氷上のスケート”が可能となる。

問題 24 : 量子力学における標準偏差

解答(翻訳)

24-1 $\langle v \rangle$ は、 v と v の確率分布関数($F(v)$)の積の積分により計算される

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT} \right) v^3 dv \\ &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 300}{3.14 \times 0.032}} = 4.45 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}\end{aligned}$$

$\langle v \rangle$ と同様にして $\langle v^2 \rangle$ を計算し、標準偏差 σ_v を計算する

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v^2 F(v) dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT} \right) v^4 dv \\ &= \frac{3RT}{M} = \frac{3 \times 8.31 \times 300}{0.032} = 2.33 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}\end{aligned}$$

$$\sigma_v = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2} = \sqrt{2.33 \times 10^5 - (4.45 \times 10^2)^2} = 1.87 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$$

24-2 x の期待値($\langle x \rangle$)は、以下の式のように計算される

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* x \varphi dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx = 0$$

$\langle x \rangle$ と同様にして $\langle x^2 \rangle$ を計算し、標準偏差 σ_x を計算する

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* x^2 \varphi dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx = 1$$

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = 1.$$

$$24-3 \quad \langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \left(-i \frac{\hbar \partial}{2\pi \partial x}\right) \varphi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i\hbar x e^{-x^2/2}}{4\pi \sqrt{2\pi}} dx = 0$$

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \left(-\frac{\hbar^2 \partial^2}{4\pi^2 \partial x^2}\right) \varphi dx = \frac{\hbar^2}{16\pi^2}$$

$$\sigma_p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \frac{\hbar}{4\pi}$$

$$24-4 \quad \sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar}{4\pi}$$

(注釈)

3行目： $\langle v \rangle = \dots$

$$= 4.455 \dots \times 10^2 \text{ ms}^{-1} = 4.46 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$$

四捨五入するのであれば $4.46 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$ になる。

5行目： $\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 F(v) dv = \dots$

2乗の抜け。

6行目： $\langle v^2 \rangle = \dots$

$$= 2.337 \dots \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} = 2.34 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

四捨五入するのであれば $2.34 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ になる。

7行目： $\sigma_v = \dots = \sqrt{2.337 \times 10^5 - (4.455 \times 10^2)^2} = 1.876 \dots \times 10^2 \text{ ms}^{-1} = 1.88 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$

四捨五入するのであれば $1.88 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$ になる。

解説

解答にあるとおり、与えられた式に沿ってすなおに計算を行えば、特に気体分子運動論や量子力学の知識がなくとも、解が求まる。

本文中の量子力学に関する用語の説明を以下にまとめた。

- ・ 波動関数 ϕ は、ある粒子の点 x における振幅 ϕ を示し、その粒子を x と $x + dx$ の間に見出す確率は $\phi^* \phi dx$ である (ϕ^* は ϕ と複素共役)。
- ・ 多数の観測後の x の期待値は $\langle x \rangle = \int \phi^* x \phi dx$ である ($\int \phi^* \phi dx = 1$: ϕ は規格化されている)。
→ 問題本文中で述べているように、ある物理量の期待値(平均値)は、物理量と確率分布関数の積の積分である。
- ・ 不確定性原理

例えば、一次元方向に運動量 $k\hbar$ で運動する粒子の波動関数 ϕ は Ae^{ikx} である。この粒子の確率分布は、 $\phi^* \phi = A^2(e^{-ikx})(e^{ikx}) = A^2$ である。従って、粒子の確率分布は一定で x に依存せず、粒子は全範囲で等しい確率で見出される。これは、運動量が厳密に指定されるならば、その粒子の位置を予測することは不可能であるということである。

「ある粒子の運動量と位置の両方を同時に任意の精度で決定できない」

これを定量的に示すと、 $\sigma_p \sigma_x > 1/2 \hbar$ となる (Heisenberg の不確定性原理)

問題 25:

この問題に関する基本事項

- (1) 原子や分子の構造をごく簡単なモデルで表すことにすれば、原子と分子は原子核とその周りを特定の軌道を描いて飛び回る電子から構成されるとみなすことが出来る。
- (2) 電子は軌道によって決まるとびとびのエネルギーしか持つことが出来ず、その各エネルギー値は量子数と呼ばれる数(整数か半整数)を用いて表される。
- (3) 電子は自転(スピン)していて、その回転軸は2つの方向しか向くことが出来ない。(例えば、上と下)
- (4) 電子はスピンすることで磁性を持つ(電磁石のように電荷が円運動すると磁場が発生する)。
- (5) パウリの原理:1つの軌道に電子は2個までしか入ることが出来ない。1つの軌道に電子が2個入る場合、電子のスピンは逆方向を向く。
- (6) フントの規則:電子は平行スピンでいるほうが反対スピンでいるよりもエネルギーが低い。
- (7) 原子や分子の磁性は、電子の軌道のそろい方と各電子のスピンのそろい方で決まる。電子が1個だけ入っている軌道を持たない原子は反磁性を示す。
- (8) 波長 λ の光の強度 (I) は、光の周波数 ($\nu = c/\lambda$, c は光速) と比例定数(プランク定数 (h)) の積 $h\nu$ をエネルギーの最小単位として、その整数倍 ($I = Nh\nu$) になる。すなわち、光は波とみなすことも出来るが、エネルギー $h\nu$ を持った“粒”(この粒のことを“光子 (photon)”と呼ぶ) の集まりとみなすことも出来る。このことから光強度の増減は、 $h\nu$ ずつ変化する。
- (9) 光の吸収は、光子の持つエネルギーがエネルギーの低い軌道にある電子が高い軌道へ押し上げるのに使われることで生じる。

25-1] エネルギーを決める量子数は n_x と n_y の2つであるが、どちらも同じ2乗の形で入っているので (n_x, n_y) の値が (1, 2) と (2, 1) とでは同じエネルギーを持つ。これは、正方形の箱の中の粒子が、同じ速さ(同じ運動エネルギー)で左右に運動する場合と前後に運動する場合に相当する。同じエネルギーを持つ場合(「縮重」とか「縮退」と呼ばれる)があることを考慮して n_x と n_y に1から順に数字を入れてエネルギーの大きさを比べていけばよい。考えやすくするために縦に n_x 、横に n_y の値をとって表を作成すると以下のようなになる。

	1	2	3	4	5	6
1	2	5	10	17	26	37
2	5	8	13	20	29	40
3	10	13	18	25	34	45
4	17	20	25	32	41	52
5	26	29	34	41	50	61
6	37	40	45	52	61	72

表が、対角線を中心に 対称的であり、そのため対角線上に無い値は反対側にも同じ値がある(縮重している)ことを考慮して、小さい順にエネルギーを並べていく。簡単のために $E_0 = \frac{h^2}{8m_e L^2}$ とおいて、

(n_x, n_y)	Energy	軌道の数
(1,1)	$2E_0$	1
(1,2), (2,1)	$5E_0, 5E_0$	2
(2,2)	$8E_0$	1
(1,3), (3,1)	$10 E_0, 10 E_0$	2

(2,3), (3,2)	13 E ₀ , 13 E ₀	2
(1,4), (4,1)	17 E ₀ , 17 E ₀	2
(3,3)	18 E ₀	1
(2,4), (4,2)	20 E ₀ , 20 E ₀	2
(3,4), (4,3)	25 E ₀ , 25 E ₀	2
(1,5), (5,1)	26 E ₀ , 26 E ₀	2

25-2] 前問の結果を参考にして、エネルギーの低い軌道から順にパウリの原理に従って2個ずつ電子を詰めていく。電子は26個あるので、下から13番目の軌道まで電子が入ることになる。前問の結果から、下から12番目と13番目の軌道は(2,4)と(4,2)であり縮重しているため、電子に占有される軌道のうち最もエネルギーの高い軌道はこの2つである。そこに入っている電子の数は4個。

25-3] 電子が1個だけの軌道は無いので、この分子は反磁性を示す。

25-4] 光子1個のもつエネルギーは周波数に比例し波長に反比例するので、「波長が最も長い」は「エネルギーが最も低い」ということになる。[25-1]で書いた表と[25-2]の結果から、電子の詰まっている最上位の(2,4)または(4,2)の状態から電子が詰まっていない最下位の(3,4)または(4,3)の状態への励起が最もエネルギー差が小さい。よって、

$$\Delta E = 25E_0 - 20E_0 = 5E_0$$

$$5E_0 = 5 \times \frac{h^2}{8m_e L^2} = 5 \times 6.02 \times 10^{-20} J = 3.01 \times 10^{-19} J$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{(\Delta E/h)} = 6.6 \times 10^{-7} m = 660 nm$$

問題 26:

この問題に関する基本事項

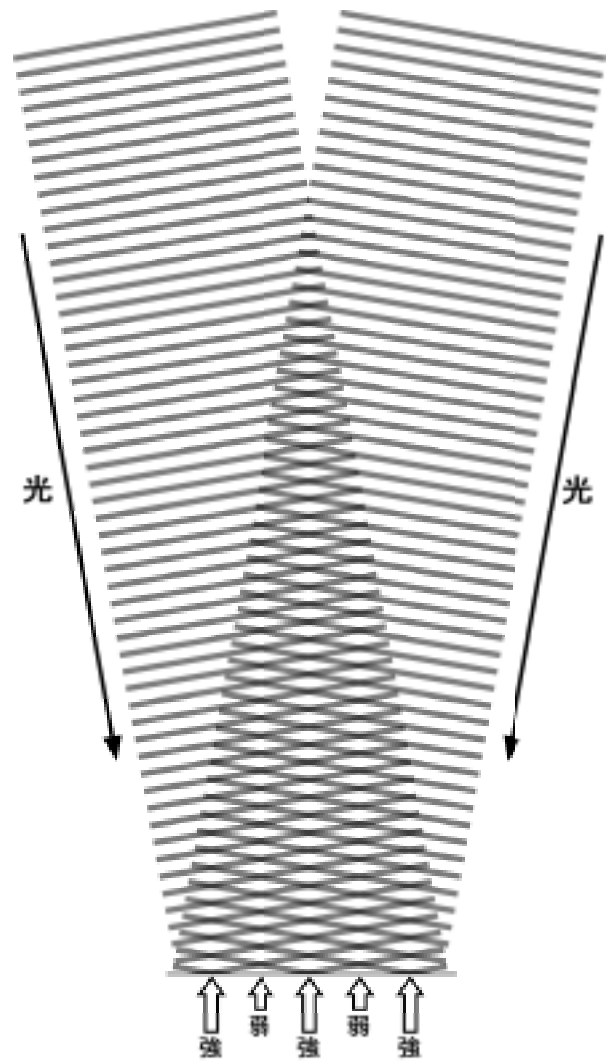
- (1) 二つの光(波)が重なり合うと光は干渉を起こし、スクリーン上に縞模様(干渉縞)を呈する。
- (2) 縞の間隔が与えられた式で求められる。
- (3) 縞の間隔と一致する波長の光が、共振器内で選択的に強められる。

一見、難しそうに見える問題であるが、与えられた式(下式)に与えられた値(入射角 $\theta = 60.00$ 度、屈折率 $n=1.40$)を代入すればよい。

$$\lambda_{DFDL} = 2n\Lambda$$

$$\Lambda = \lambda_p / 2 \sin \theta$$

その結果、 $\lambda_{DFDL} = 574\text{nm}$ 。



問題 27 解答と解説

質量分析法は、分子をイオン化すると、そのイオンの電磁気学的挙動が質量(m)と電荷(z)の比によって決まることを利用してイオンを分離する技術である。 z が決まれば(多くの場合1である)、 m 、すなわち質量が求められるため、今日、未知物質の分子量の測定などになくはならない手法となっている。

質量分析法では、対象とする分子をイオン化しなければ測定ができない。このため、いかに分子をイオン化するかが問題であった。1970年頃までは分子量数百の分子しかイオン化できなかったが、その後、様々なイオン化法が考案され、分子量数千の分子のイオン化も可能になった。そして、1987年には、田中耕一氏が、今日 MALDI 法と呼ばれるイオン化法のもととなる技術を発表する。この方法により、ついに分子量数万のタンパク質などの生体高分子のイオン化が可能になったのである。この功績により、田中氏は2002年度のノーベル化学賞を受賞した。

MALDI 法により分子量数万のタンパク質がイオン化できるようになったが、そのような m/z (質量電荷比) の大きいイオンを分離する手法としては、この問題で取り上げられている飛行時間型(TOF)質量分析計が代表的なものである。

27-1

イオンは電場内で加速されるが、その時、イオンが得る運動エネルギー KE は：

$KE = z e V$ である。問題から、シトクロム(タンパク質の一種)のプロトン付加イオン(MH^+)は、電荷 $z = 1$ であるから、得るエネルギーは

$$KE = 1 \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \times 20000 \text{ V} = 3.204 \times 10^{-15} \text{ J}$$

このイオンの質量は 12361 amu であり、その速度が v とすると、運動エネルギーは、

$$KE = \frac{1}{2} m v^2 \\ = \frac{1}{2} \times 12361 \text{ amu} \times 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg/amu} \times v^2 = 1.026 \times 10^{-23} \text{ kg} \times v^2$$

この2つの式から、

$$v = (3.204 \times 10^{-15} \text{ J} / 1.026 \times 10^{-23} \text{ kg})^{1/2} = 1.77 \times 10^4 \text{ m/s}$$

つまり、正解は(a)の 18000 m/s

27-2

前問の速度で 1.00 m を飛ぶ時、所要時間 t は、

$$t = L / v \\ = 1.00 \text{ m} / 1.77 \times 10^4 \text{ m/s} \\ = 5.65 \times 10^{-5} \text{ s}$$

正解は(c) の 60 μ s

飛行時間型質量分析計では、同じ電圧で加速した場合、 m/z が大きくなるほど、速度 v は小さくなり、検出器に到達するまでの時間 t は長くなる。このため、理論的にはどのように大きい m/z のイオンでも到達に要する時間 t が大きくなるだけで、測定は可能ということになる。