1.

中心原子の C を原点 (0, 0, 0) とする三次元直交座標で正四面体分子の原子位置を表記するとき, X を (a, a, a) に, また Y を $(a, -a, -a)$ に置けば, 2 つの水素原子の位置は H_1; $(-a, a, -a)$, H_2; $(-a, -a, a)$ となる. 与えられた条件から, 正電荷→負電荷向きの各要素ベクトルは

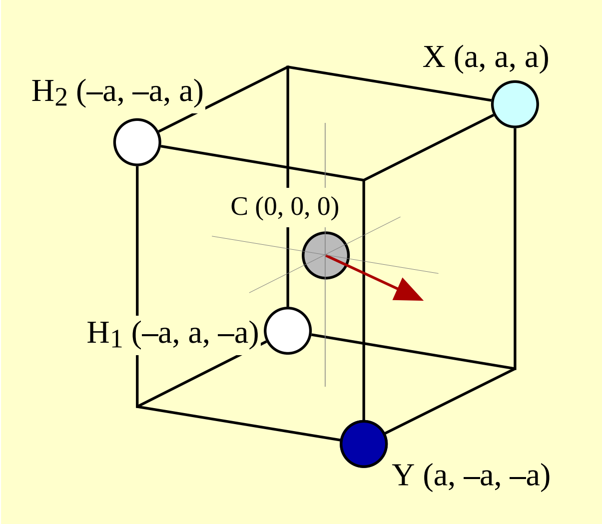
C→X; $(+0.1ae, +0.1ae, +0.1ae)$

C→Y; $(+0.2ae, -0.2ae, -0.2ae)$

H_1→C; $(+0.1ae, -0.1ae, +0.1ae)$

H_2→C; $(+0.1ae, +0.1ae, -0.1ae)$

である.



これら 4 つを合成した双極子モーメントベクトルは $(+0.5ae, -0.1ae, -0.1ae)$ で, おおよそ図中の赤矢印の方向をもち, その長さは $ae\sqrt{0.27}$ である. ここで, $a\sqrt{3}$ が 110 pm に等しく, (F/N_A) に相当する素電荷 e は 1.6022×10^{-19} C だから,

$$\mu_{CH_2XY}/\mathrm{C\cdot m} = \sqrt{0.27}\times\frac{110\times10^{-12}}{\sqrt{3}}\times(1.6022\times10^{-19})$$
$$= 5.28_7\times10^{-30}$$

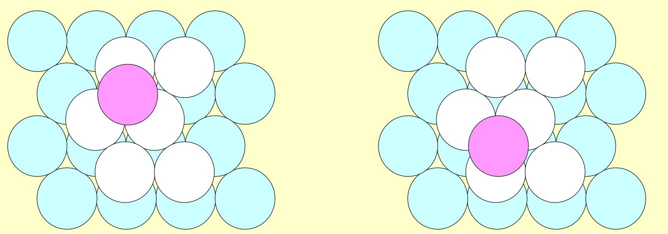
2.

2.1 等大球を最密充填した平面三枚の積層を垂直方向から見るとき, 第 2 段球 (白) の上にのる第 3 段球 (赤) が第 1 段球 (青) の真上に重なるか否かによって,

ABABAB 積層の六方最密充填

ABCABC 積層の立方最密充填

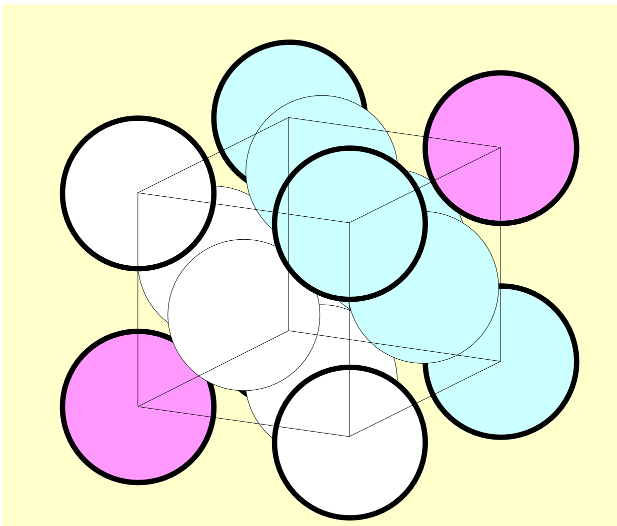
の 2 つが生まれる. 後者は面心立方 Face-centered cubic と等価である.



Hexagonal closest packing, HCP
ABABAB 積層

Cucic closest packing, CCP
ABCABC 積層
面心立方配列と等価

2.2 球の半径を R とすれば, 右図に示す CCP ≡ FCC 単位格子は一辺が $4R/\sqrt{2}$ の立方体で, その体積は $(16\sqrt{2})R^3$ である.



一方, 面心の球は 1/2 個分, コーナーの球は 1/8 個分がこの単位格子内に含まれるので, 球の体積の合計は

$$\frac{4\pi}{3}R^3\left(6\times\frac{1}{2}+8\times\frac{1}{8}\right)=\frac{16\pi}{3}R^3$$

であるから, 求める充填率は $\pi/(3\sqrt{2}) = 0.740_5$ となる.

2.3 面心球 6 個に正八面体配位されるカチオンの中心位置は, 明らかにこの単位格子の重心である (岩塩型イオン結晶). この空隙にぴったり入るカチオンの半径を $R_{+,\mathrm{min}}$ とおけば, カチオンとアニオンの接触条件から

$$2R_{+,\mathrm{min}} + 2R = \frac{4}{\sqrt{2}}R$$

$$\frac{R_{+,\mathrm{min}}}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0.414_2$$

3.

3.1 伝導率は電荷担体 (carrier: 電荷を輸送するもの) の密度と移動度 (mobility: 動きやすさ) に依存する. 金属中の自由電子密度は温度によらない (厳密には, 結晶格子の膨張のため, 高温ほどわずかに低下する) が, 高温ほど格子点での原子の振動が激しくなり, 自由電子の移動を妨害するため, 高温ほど伝導率は低くなる.

3.2 真性半導体では, 価電子帯からの電子励起によって価電子帯中に正孔と伝導帯中に電子が生じ, 電荷担体となる. 高温ほど熱による正孔−電子対の生成は活発で, 電荷担体密度が高くなるため, 高温ほど伝導率は高くなる.

3.3 解答に必要な Key words は, ドナー, アクセプター, Si の格子点を置換, イオン化, 伝導帯中の電子 (negative なので n–型), 価電子帯中の正孔 (positive なので p–型), など.

4.

4.1 PV の積が仕事で, $1\,\mathrm{N \cdot m} \equiv 1\,\mathrm{J}$ であるから,

$$1\ [\mathrm{atm \cdot dm^3}] = (1.0133 \times 10^5) \times 10^{-3}\ [\mathrm{N \cdot m}]$$
$$= 1.0133 \times 10^2\ [\mathrm{J}]$$

また, $R \equiv N_A k_B$ であるから, 求める単位での気体定数 R は,

$$R = \frac{(6.0220 \times 10^{23})(1.3807 \times 10^{-23})\ [\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}]}{1.0133 \times 10^2\ [\mathrm{J \cdot atm^{-1} \cdot dm^{-3}}]}$$
$$= 8.2052_7 \times 10^{-2}\ [\mathrm{atm \cdot dm^3 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}]$$

4.2 定数 a, b の単位からも明らかなように, van der Waals の状態方程式は

$$\{P + \left(\frac{n}{V}\right)^2 a\}(V - nb) = nRT$$

であり, 与えられたパラメータを代入して圧力 P を計算すると,

$$\{P + \left(\frac{10}{2}\right)^2 \times 3.67\}(2 - 10 \times 0.0410) = 10 \times 0.0820_5 \times 298$$
$$\left(P + 91.7_5\right) \times 1.59 = 244._5$$
$$P = 62.0_3\ [\mathrm{atm}]$$

となる. ちなみに, $R/\mathrm{dm^3 \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \approx 0.1$ の近似値を用いると, $P/\mathrm{atm} = 95.6_7$ と計算される. また, 圧縮率因子は

$$\frac{PV}{nRT} = \frac{62.0_3 \times 2}{10 \times 0.0820_5 \times 298} = 0.507_4$$

で, 理想気体と仮定した場合の圧力は $P_{\mathrm{ideal}}/\mathrm{atm} = 122._3$ である.

4.3 実在気体分子は有限の大きさをもつため, 分子を質点とみなす理想気体の仮定からはずれる. 定数 b とモル数 n の積は気体分子が占める体積を表し, $(V - nb)$ は分子が運動する空間の体積を与える.

一方, 実在気体では分子間に相互作用が働くため, 理想気体に仮定される完全弾性衝突の条件を満たさない. 分子の衝突確率は密度 (n/V) の 2 乗に比例するので, これと定数 a の積, すなわち $(n/V)^2a$, によって, 実在気体が壁に与える圧力 P の低下を補正する.

5.

まず, 298 K, 1 atm におけるこの化学的状態変化の可逆熱は

$$Q_{\mathrm{rev}} = T\Delta S^\circ{}_{298} = 298 \times (-0.16316) = -48.62\ [\mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}]$$

であり, 系のエントロピーが減少するので, 外界から系に向かって $-48.62\ \mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}$ の熱が移動する. 一方, 純化学反応経路での吸熱量はエンタルピー変化そのものであって,

$$\Delta H^\circ{}_{298} = \Delta G^\circ{}_{298} + T\Delta S^\circ{}_{298} = -237.13 - 48.62 = -285.75\ [\mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}]$$

このとき系が外界になす体積仕事量を計算すると, $R \equiv N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}} = 8.3146\ [\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}]$ だから

$$P\Delta V = \Delta nRT = -1.5 \times \frac{8.3146}{10^3} \times 298 = -3.72\ [\mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}]$$

これらの値から系の内部エネルギー増加量 ΔU° をエネルギー保存則で計算すると,

$$\Delta U^\circ{}_{298} = (-285.75) - (-3.72) = -282.03\ [\mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}]$$

となるが, この ΔU° は変化経路に依存しない状態量である.

つぎに, 燃料電池経路での状態変化を考える. 系が外部になす体積仕事量は同じく $-3.72\ \mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}$ であるから, 電気仕事量が $+150.00$ および $+200.00\ \mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}$ の場合に対して, 外界から系に向かって移動する熱量 Q をエネルギー保存則で求めると,

$$-282.03 = \Delta U^\circ{}_{298} = Q_{150} - (+150.00 - 3.72)$$

$$Q_{150} = -135.75\ [\mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}]$$

$$-282.03 = \Delta U^\circ{}_{298} = Q_{200} - (+200.00 - 3.72)$$

$$Q_{200} = -85.75\ [\mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}]$$

以上のように, 系が外部になす電気仕事量が増加する分だけ, 系から外界へ移動する熱量 (発熱量) が減少する. この燃料電池をもし可逆的に運転できるならば, 発熱量は可逆熱に相当する $+48.62\ \mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}$ $(= -Q_{\mathrm{rev}} = -T\Delta S^\circ)$ で最少となる一方, 外部になす電気仕事量は $+237.13\ \mathrm{kJ \cdot mol(H_2)^{-1}}$ $(= -\Delta G^\circ)$ で最多となる.

以下は 1 年生に要求しないが, H_2 1 mol あたり $2F$ の電荷が移動するので, この温度・圧力における可逆起電力 E_{rev} はワンツースリーの 1.23 V である.

$$2FE_{\mathrm{rev}} = -\Delta G^\circ{}_{298}$$

$$E_{\mathrm{rev}} = \frac{237.13\times10^3\ [\mathrm{J\cdot mol(H_2)^{-1}}]}{2\times(96.485\times10^3)\ [\mathrm{C\cdot mol(H_2)^{-1}}]} = 1.22_9\ [\mathrm{V}]$$

運転電圧の低下は, 電気仕事量の減少と発熱量の増加を招く. たとえば端子電圧 0.61 V で運転されるならば, 50–50% の熱―電併給装置であり, お湯を沸かすなどして熱も利用しないと, エネルギーの無駄使いとなる, 都市ガス利用の家庭用据え置き燃料電池は, まもなく国内に普及する見込みである. 他方で, ・・・な技術マスコミが燃料電池自動車と騒ぎたてているが, 熱をどう利用すればよいのか, これを機会に考えてみなさい.

6.

Arrhenius の式で 2 つの温度における速度定数を表記すると,

$$k_{283} = S\exp(-\frac{\Delta E_a}{283R}) = 3.22\times10^{-4}$$

$$k_{363} = S\exp(-\frac{\Delta E_a}{363R}) = 7.45\times10^{-2}$$

まず, これらの比から活性化エネルギー ΔE_a を計算すると,

$$\ln\frac{k_{363}}{k_{283}} = \frac{\Delta E_a}{R}\left(\frac{1}{283}-\frac{1}{363}\right)$$

$$\Delta E_a = 8.31_5\times\frac{\ln 231._4}{\left(\frac{1}{283}-\frac{1}{363}\right)} = 8.31_5\times\frac{5.44_4}{0.778_7\times10^{-3}} = 58.1_4\times10^3\ [\mathrm{J\cdot mol^{-1}}]$$

すなわち 58.1_4 kJ· mol^{-1} と求まる.

この値を用いて頻度因子 S を求めれば,

$$S\exp(-\frac{58.1_4\times10^3}{363\times8.31_5}) = 7.45\times10^{-2}$$

$$S = 1.72_8\times10^7\ [\mathrm{s^{-1}}]$$

さらに 50 °C での速度定数を計算すると,

$$\ln\frac{k_{323}}{k_{283}} = \frac{\Delta E_a}{R}\left(\frac{1}{283}-\frac{1}{323}\right)$$

$$= \frac{58.1_4\times10^3}{8.31_5}\times(0.437_6\times10^{-3}) = 3.06_0\times10^0$$

$$k_{323} = 9.85_3\times10^{-4}\ [\mathrm{s^{-1}}]$$

【この解答例はおもに 60719552 本田 一起君の答案による】