

はじめに

本書は、ライフサイエンス（薬学、医学、歯学、農学、生物化学、……）を学ぶ方々のための物理化学の演習書です。教科書に基づいた講義を受け、まず大体を理解した後、さらに理解を深めようとするときに取り組むための書籍を供したいという思いから執筆しました。

物理や数学が大好きかつ得意で、工学部や理学部（物理学科他）に進学しようとする学生さんと比べて、ライフサイエンス系の学部・学科に進もうと思われる皆さんは、概して物理が好きではありません¹⁾。ですから、筆者が奉職する薬学部では、学生さんの多くは入学して「物理化学」という講義名の“物理”という2文字を見てゾッと、この講義にはなるべく深入りせずになんとかクリアして進級しようとするようです。いきおい、その学習は試験が近づいてからの丸暗記の連続となり、「理解」からはほど遠いものになってしまうのです。

でも、高校時代あるいは浪人時代のご自分を思い出して下さい！ どうだったでしょうか？ 物理は履修しなかったかもしれませんが、少なくとも数学や、化学の物理化学分野の学習では、論理的に理解しようと目指していたはずです。そして、しっかり理解したからこそ入試で健闘し、入学できたのです。それは間違いありません。ところが、めでたく大学に入ったあとは、試験準備に際して、多くの皆さんの学習は「理解なし。丸暗記学習オンパレード」になっていることは、筆者の十数年の経験から認めざるをえません。

しかし、実はこういう学習はとて**も非効率的な学習法**であることに、皆さんの多くは気づいていません。なぜ非効率的かというと、丸暗記をして試験を受けた後、覚えたことはどのくらい頭の中に残るでしょうか？ すぐに消えてしまいますね²⁾。そして、さらに試験から1カ月くらいたった段階では、懸命に暗記した事項のどのくらいの%の知識を正確に言えるでしょう

1) もちろん、数学や物理の成績が抜群な方が居られることは認識していますが、比率的には少ない。

2) だからこそ、皆さんは試験の解答を始める前に、覚えてきたけれどすぐに消えてしまいそうなことは忘れないうちに答案用紙の端にメモしておきましょうとのことです。

か？ 丸暗記で覚えたことほど消えやすいですね¹⁾。試験準備に費やした数時間から数十時間の努力が、悲しいことに、なんと泡と消えてしまう、つまりゼロになるのです。ゼロはいくら足してもゼロです。非効率であることは間違いありません。

ところが、これを打破して、**効率的に学習する方法**があるのです。つまり、記憶の半減期を飛躍的に延ばして、一回学習すれば、その後何度も何度も学習する必要がない学習法があるのです。筆者は、それを皆さんに伝えたかったのです。それも本書を書こうと思い立った動機の1つでした。

皆さんの中には、「先生！ 私、それ知っています。問題をたくさんやれていうんでしょう！」となかなかいいポイントをついてくる方も居られるかもしれません。それも良い手だとは思いますが、理解を十分せず問題をたくさんやって、問題のパターンを覚えようとするのであれば、それはあまり能がないと思っています。筆者は、これを“こうやればいいんだ学習”と呼んでいますが、このような学習法では応用力を養えないのです。過去に出された問題²⁾そのもの、あるいはその類題だったら解けるかもしれませんが、新規な問題には立ち向かえないのです。

新規で斬新な問題にも正解を出せるようになるには、基本的な事項に関する良い問題にじっくりと取り組み、深く理解することが一番の武器となるのです。「急いで急いで先の問題へ」という姿勢³⁾は必要ないのです。大量の問題をこなす必要はないのです。焦る必要はありません。1つの基本問題を数十分かけて解き、その後に解答を十分に吟味しながらしっかりと理解していけば、皆さんの実力はどんどん伸びていくのです。

ですから本書には、パーローやアトキンスの物理化学演習書⁴⁾のように大量の問題を含めることはしませんでした。ライフサイエンス系学部・学科の

- 1) 筆者は「記憶の半減期が短い」と言うことにしています。学生さんは、こういうと納得してくれそうです。
- 2) 学生さんは「過去問（かこもん）」と呼びます。
- 3) 全盛期を過ぎた横綱によく見られます。手だけ出て、足が出ず、はたき込まれて惨敗してしまう。
- 4) 理学部や工学部の学生用としてよく知られている物理化学に関する教科書の演習書。パーローは米国、アトキンスは英国の物理化学者。

学生さんにとって必須の基本的事項に絞って問題を厳選することとし、上記演習書のような細かい事項も含めた網羅的なものにはしませんでした。

以上を踏まえて本演習書では、「皆さんが基本的事項をしっかりと理解できるようにすること」を最も重要な目標として据えて、単に正解を示すのではなく、解法を論理的に示すよう努力しました。さらに、理解を容易にし、さらに記憶の半減期を延ばせるように、図をなるべく多く入れる努力をしました。

筆者が日頃よく接する関係上、過去の薬剤師国家試験¹⁾の問題が比較的多く確認問題などとして採用されていますが、それだけでなく、皆さんがライフサイエンスにおける物理化学をしっかりとマスターするために必要な問題を広く求め、その解を論理性を貫いて解説をしました。最初は、遠回りをするような感じがするかもしれませんが、痼癪を起こさず、じっくり問題に取り組んでみてください。毎日数問をしっかりと学習していけば、皆さんの実力が向上していくことは請け合います。

この後に掲載する **本書の使い方** を参考にして、本書を有効に活用して下さい。本書が、皆さんのために役立ってくれることを筆者は切に望んでいます。

本書の執筆に際しては、最善をつくしましたが、筆者の思い違いやわかりにくい表現があるかもしれません。皆さんや先生方からのご教示によって本書をより良い書籍にしていくことができれば幸いです。

最後に、本書の草稿にご助言をいただいた先生方、出版を勧めてくださいました三共出版(株)の秀島功氏に深く感謝申し上げます。また、執筆に際し励ましてくれた妻と娘に感謝致します。

2009年10月9日

中村 和郎

1) 薬学6年制移行に伴い、4年次最後にCBT (Computer Based Testing) が導入され、6年次最後の薬剤師国家試験も大幅に変更になります。CBTに合格するだけなら、丸暗記でも可能かもしれませんが、きちんと物理化学を理解すれば、何度も何度も学習し直す必要がなく、真の意味での効率的な学習ができるのです。

本書の使い方

本書は自由に使っていただくのが良いのですが、もし「どういう使い方がよいのかな？」と確信が持てない方がおられるかもしれないので、本書の使い方の一例を以下に紹介します。もし、自分にフィットしていると感じたら、参考にして下さい。

- ① まず、薄手のボール紙（手元がない場合は普通紙でもOK）を用意し、頁の大きさ（A5）よりやや小さめに切る。これをカバーとして使い、**ヒント**や**【解答】**の部分を隠すのです。クリップも用意すると、しっかり隠せて、解答に集中ができるので良いかもしれません。
- ② できればタイマーを用意します。そして、まず問題の部分だけを出して解くのです。解答スペースが狭いと、計算間違いや勘違いをおこしがちですから、広告裏紙などを多数用意して、解答に集中できるようにしましょう。タイマーに適切な時間（5分程度）をセットして、**START** ボタンを押すと同時に解答を始めます。計算は、できれば筆算でやりたいですね。多くの試験では（薬剤師国家試験でも）電卓の使用は許されていないからです。普段、電卓ばかり使っていると計算能力がガクンと下がり、実際の試験で計算間違いを頻発させてしまうからです¹⁾。
- ③ 少し考えて取っ掛かりがつかめない場合でも、痲癩を起こさずいろいろ脳みそを動かして考えてみましょう。この段階では、できたら教科書や参考書を見るのは控えてほしい。ここであれこれ苦しむのが問題意識を高めてくれるのです。ようやく取っ掛かりを見つけることができれば、タイマーの鳴動なんか無視して最後まで落ち着いて解いてください。時間を気にする必要はありません。 → ⑦へ
- ④ タイマーが鳴っても、解法への取っ掛かりが見い出せなかったら、①のカバーをずらして、**ヒント**を1行ずつあけて読んでいきましょう。ガバッと

1) いろいろな種類の計算間違いがありますが、頻繁に目にするのは、加減算での繰上り繰下りを忘れたり、実際はないのにあると思うことです。小学生級の間違いです。電卓依存症の学生さんは、単なる自然数の加算でも間違えます。計算間違いを無くすには「筆算の実践」あるのみです。

全部を開けない方がよいでしょう。読んでいくうちに解法の見通しがついたら、カバーの移動はストップ。そこでクリップで留め、解答を進めよう。③と同様で、後はタイマーや時間を気にせず解答していったよいのです。→

⑦へ

- ⑤ 解法への取っ掛かりがつかめないまま、**ヒント**の最後までできてしまったら、次の【解答】を読むしかありませんが、その前に少しの時間（例えば2分間）もう一度懸命に考えてみたらどうでしょう。あっさり【解答】に進んでしまうより、このちょっとした努力が皆さんの実力をいずれ上げる効果を持つのです。それでなんとか解けそうになったら、頑張って最後まで解こう。③④と同様、時間は気にせず解答すること。→ ⑦へ
- ⑥ どうしても解けなかった皆さんは、次の【解答】を読むことになりますが、このときスッと進んでしまうのではなく、「この問題は私の学力不足で解くことはできませんでしたが、次の問題はとけるように努力します！」などと心の中で唱えてから進もう。きっと後に良い効果をもたらすはずです。
- ⑦ **ヒント**を読む必要がなかった場合は、【解答】を読む前に、まず**ヒント**を熟読して下さい。さて、【解答】は、しっかり読みましょう。自分の解答がある場合は、それと比較しつつ読み、間違った個所、曖昧な個所がないか確認して下さい。自分の解答がない場合は、【解答】を懸命に読む。この段階では、教科書や参考書を総動員して検討しよう。ここでは電卓を使うのも可。【解答】は100%理解して頂きたいですが、どうしてもわからない個所が1~2個所であれば、吟味が終わったら先に進もう。他の問題に取り組んでいるときに、ピカッと閃く瞬間があるかもしれないし、実力が上がっていけばわかるときはいつか必ず来るからです。
- ⑧ **補足**があった場合は、できたら読んでほしい。関連する有益なことが書かれており、理解が深まるかもしれないからです。
- ⑨ 次の**確認問題**は、問題でマスターした事柄を深めるものです。すぐやるのがベストですが、いろいろな都合でやれない場合は、いつか時間を確保して解いて、巻末に示した正解が得られるようにして下さい。
- ⑩ 以上で1題（1サイクル）の完了です。もし疲れたら、数分間休憩し、②へ戻りましょう。そして、自分で決めた問題数をやり切ったら、学習は終わりにしましょう。Let's call it a day!

本書を読む際の注意

- ① 本書には、脚注が比較的多く入っていますが、最初は読まなくても構いません。理解の助けになるとしたら、お読み下さい。
- ② 本書は、どこから読んでも構いませんが、第1章はなるべく早い段階で読むことを勧めます。
- ③ 計算問題の場合、有効数字の一番下の桁は少しずれても構いません。理由は第1章で述べます。
- ④ 指定がない場合、基礎物理定数は有効数字は3桁で使用するものとします。
- ⑤ 薬剤師国家試験を単に「国試」と省略することがあります。
- ⑥ 穴埋め問題の正解は複数個あり得ます。最も適切と思われる解答例を示しました。
- ⑦ 確認問題の正解は巻末に示してあります。

目 次

| | |
|--------------------------|----|
| 1. 単位・有効数字・対数 | 1 |
| 単位・有効数字 | 1 |
| 対数 | 4 |
| SI単位 | 5 |
| 平方根 | 8 |
| 自然対数表 | 10 |
| 単位の変換 | 11 |
| 2. 気体の性質 | 13 |
| 大気圧 | 13 |
| 状態方程式 | 15 |
| 気体分子運動論, 分圧 | 16 |
| ボルツマン分布 | 23 |
| 3. 熱力学 (第1法則・第2法則) | 24 |
| 熱容量, 熱力学第1法則 | 24 |
| 状態量 | 33 |
| 標準反応エンタルピー・標準生成エンタルピー | 35 |
| 断熱可逆過程 | 39 |
| エントロピー | 41 |
| カルノーサイクル | 44 |
| 世界のエントロピー, 部分系のエントロピー | 47 |
| 標準反応エントロピー・熱力学第3法則 | 49 |
| 複雑な過程でのエントロピー変化 | 51 |
| 4. 自由エネルギー・化学平衡 | 53 |
| ギブズ自由エネルギー | 53 |
| 標準反応ギブズエネルギー | 55 |
| 平衡定数 | 57 |
| 沸点の予測 | 58 |
| 膨張以外の仕事 | 59 |
| ファン・トホッフ・プロットとル・シャトリエの原理 | 62 |
| 示強性と示量性 | 65 |
| 5. 溶液・相平衡 | 66 |
| 溶液の濃度 | 66 |
| 部分モル量 | 68 |
| 化学ポテンシャル | 71 |
| 気体の化学ポテンシャル | 74 |
| ラウールの法則 | 75 |
| 液体の化学ポテンシャル | 77 |
| 束一的性質 | 79 |
| 凝固点降下 | 80 |
| 沸点上昇 | 81 |

浸透圧 82/相 律 83/1 成分系の相図 84/2 成分系の相図
 (気相-液相平衡) 86/2 成分系の相図 (液相-液相平衡) 88/
 2 成分系の相図 (固相-液相平衡) 90/3 成分の相平衡 91

6. 電気化学93

電気分解 93/モル電気伝導率 95/酸化数 100/電池 101

7. 原子および分子の構造113

電磁波 113/水素原子のスペクトル 116/ボーアの原子理論
 119/ド・ブロイ波 121/シュレーディンガー方程式と波動関
 数 123/確率密度とボーア半径 125/電子のスピン 126/
 電子の配置 127/共 鳴 130/双極子モーメント 131/
 混 成 132/分子軌道 135/ π 結合 137/分子の振動運動
 138/分子の回転運動 140

8. 結晶とX線回折142

固体の存在状態 142/単位格子 144/偏 光 145/光の干渉
 147/ミラー指数 150/ブラッグの式 151/対称性 156/結
 晶の密度 157/タンパク質結晶の密度 160/結合距離 162/
 化学結合 164/分子間相互作用 166/疎水コロイド 168/
 屈折率 171

9. 反応速度173

速度定数の単位 173/1 次反応 175/懸濁剤 180/0 次反応
 182/2 次反応 183/複合反応 186/アレニウスの式 189/
 酸塩基触媒反応 192/ミカエリス-メンテン式 195

10. 輸送過程198

粘 度 198/固有粘度 202/ストークスの式 204/拡 散
 205/固体の溶解速度 211/沈 降 213/電気泳動 216

11. 放射化学218

核 種 218/放射線 222/核分裂 225/放射能 227/放射
 平衡 230/年代測定 232/計数効率 233/放射線の生体
 への影響 234/実効半減期 235

コラム

1 偏 光 146/2 積分に関する基本事項 179/3 ラインウィー
 バー-バークのプロット 197/4 実在気体 217/5 微分に関する
 基本事項 229

付 録

1 本文で書けなかった学習ポイント 237/2 熱力学的諸量表
 240/3 自然対数表 242/4 三角関数表 246/5 元素の周期
 表 247/6 25℃における標準還元電位 248

確認問題 解答249

索 引257

見本

2

気体の性質

大気圧

問題 2・1 水銀柱は1気圧(atm)¹⁾で76.0 cmの高さを示すとされている。いま、液体Aの液柱は0.500気圧の下で6.00 mの高さを示している。水銀の密度は 13.6 g cm^{-3} とする。

- 1気圧の下では、液体Aはいかほどの高さを示すか。
- 液体Aの密度を g cm^{-3} 単位で求めよ。
- 液体Aの密度をSI基本単位に変換しなさい。

ヒント 水銀柱を考えると、断面積は本当は何でもよいのが後でわかりますが、わかりやすくするために断面積が 1 cm^2 であるとしましょう。すると、水銀柱の体積 V は

$$V = 76.0 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}^2 = 76.0 \text{ cm}^3$$

となる。体積 V で、密度が d であれば、その質量 m は Vd で与えられるので

$$m = Vd = 76.0 \text{ cm}^3 \times 13.6 \text{ g cm}^{-3} = 1034 \text{ g} = 1.03 \text{ kg}$$

となる。地上では物体には下向きに重力加速度 g がかかるので、質量 m の物体にかかる下向きの力 F は次のように与えられます。

$$F = mg = 1.03 \text{ kg} \times 9.81 \text{ m s}^{-2} = 10.1 \text{ kg m s}^{-2} = 10.1 \text{ N}$$

1) 圧力の単位としては、従来はこの気圧(atm)が使われてきましたが、最近ではSI単位であるPa(パスカル)やバー(1 bar = 10^5 Pa)が使われることが多くなってきました。本書では、この2つを主として使いますが、atmもときどき現れます。

圧力 P は、力がかかる面積を S とすれば、 $P = F/S$ で与えられるので

$$\begin{aligned} P &= \frac{F}{S} = \frac{10.1 \text{ N}}{1 \text{ cm}^2} = 10.1 \text{ N cm}^{-2} \left(\frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^2 \\ &= 10.1 \times 10^4 \text{ N m}^{-2} \end{aligned}$$

となる。圧力の SI 単位は Pa (パスカルと発音) で、1 Pa は、 1 m^2 の面積に 1 N の力がかかるときの圧力で、 $\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \text{N m}^{-2}$ なので

$$P = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

となる訳です。

【解答】 a) 外の圧力 P_{ex} が $0.500 \text{ atm} \rightarrow 1 \text{ atm}$ と、2 倍になるのだから、釣り合うためには液体柱の圧力 P も 2 倍とならなければならない。面積 S は一定なのだから、 F が 2 倍、つまり高さ L が 2 倍である必要がある。したがって

$$L = 2 \times 6.00 \text{ m} = 12.0 \text{ m} \quad \dots(\text{答})$$

b) $F = LSdg$ だから、水銀の場合を 1、液体 A の場合を 2 で記し、各柱の重力が等しいとすると

$$L_1 S d_1 g = L_2 S d_2 g$$

S と g は共通だから

$$d_2 = \frac{L_1 d_1}{L_2} = \frac{0.760 \text{ m} \times 13.6 \text{ g cm}^{-3}}{12.0 \text{ m}} = 0.861 \text{ g cm}^{-3} \quad \dots(\text{答})$$

$$\begin{aligned} \text{c) } d_2 &= 0.861 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \text{cm}^{-3} \left(\frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 = 0.861 \times 10^{6-3} \text{ kg m}^{-3} \\ &= 8.61 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3} \quad \dots(\text{答}) \end{aligned}$$

補足 a) の解答を“くどい”と感じる方も居ると思います。勘で答えることができるかもしれませんが、しかし、勘で答えていると実力は伸びないのです。明確に理解し、解答していくのが実力向上への道です。

P と P_{ex} の区別は大事です。 P は液柱が作り出す圧力で、これが P_{ex} と釣り合うのです。明確に理解して下さい。**ヒント** で「水銀柱の断面積は何でもよい」と書きましたが、それは**【解答】**の b) において、 $F = LSdg$ とあり、圧力 P は $P = F/S$ と定義されるので

1) 添字 ex は、external の略。完全なスペル (フルスペル) で原語を認識しておく、記憶の半減期が飛躍的に伸びます。

$$P = LSdg/S = Ldg$$

と断面積 S に関係なく決まってくるからです。

確認問題 古い圧力の単位 Torr (トール) は水銀柱 1 mm に相当する圧力である。圧力の SI 単位で表すとどれ程か。有効数字 3 桁で答えなさい。

状態方程式

- 問題 2・2** a) 理想気体の状態方程式を書きなさい。気体の圧力を P 、体積を V 、絶対温度を T 、物質量を n 、気体定数を R とせよ。
 b) 気体の質量を m 、モル質量を M として、状態方程式を書き直し、気体の密度 (m/V) を求める式を導きなさい。
 c) 230 K、110 kPa の条件下で酸素ガスは理想気体とみなせるとし、このときの密度を SI 単位で求めなさい。

ヒント 理想気体の状態方程式は覚えておきたい。高校化学でも学んだように、ボイル-シャルルの法則は、 $\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} = k$ (一定) と表され、1 モルの気体のときに $k = R$ と定義されることになっています。2 モルの気体の体積は、同温同圧下の 1 モルの気体の体積の 2 倍になるのは容易に想像でき、上式の値は物質量 n に比例することは明らかなので、一般には $k = nR$ となり、それを変形すれば、 $PV = nRT$ となるわけです。

【解答】 a) $PV = nRT$ …(答)

b) 物質量 n は、 $n = m/M$ と表せるので、これを上式に代入すると

$$PV = \frac{m}{M}RT \rightarrow \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \dots(\text{答})$$

c) $P = 110 \text{ kPa}$ 、 $\text{O}_2 = 32.0$ だから $M = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $T = 230 \text{ K}$ を上式に代入すると¹⁾

1) 気体定数 R は、基礎物理定数表にもあるように、 $0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値と $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値をとり得るが、圧力が atm 単位で与えられている場合には前者を、SI 単位で与えられている場合には後者を使うとよい。