

# 物理化学概論 A

第4セメスター, 2018年10月～2019年1月

**担当** :

よし しん

**叶 深 教授**

化学専攻・物理化学講座・有機物理化学研究室

部屋 : 物理・化学合同棟302室

e-mail : [ye.shen@tohoku.ac.jp](mailto:ye.shen@tohoku.ac.jp)

電話 : 022-795-6567

# 本日講義の概要

- 前前回のレポート課題の説明
- 第19章：熱力学第一法則

18.5 表18.1のデータを用いて, 300K, 1000K, 2000Kの各温度で, 第1励起状態にあるリチウム原子の割合を計算せよ.

【参考解答】 表18.1により

$$\begin{aligned} \varepsilon_{e1} &= 0, & \varepsilon_{e2} &= 14903.66 \text{ cm}^{-1}, & \varepsilon_{e3} &= 14904.00 \text{ cm}^{-1}, & \varepsilon_{e4} &= 27206.12 \text{ cm}^{-1} \\ g_{e1} &= 2, & g_{e2} &= 2, & g_{e3} &= 4, & g_{e4} &= 2 \end{aligned}$$

$$f_2 = \frac{2 \exp(-\beta \varepsilon_{e2})}{2 \exp(0) + 2 \exp(-\beta \varepsilon_{e2}) + 4 \exp(-\beta \varepsilon_{e3}) + 2 \exp(-\beta \varepsilon_{e4}) + \dots}$$

$$2 \exp(-\beta \varepsilon_{e2}) = 2 \exp \left[ -\frac{14903.66 \text{ cm}^{-1}}{(0.6950 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})T} \right]$$

$$\therefore f_2(T = 300\text{K}) = 9.0 \times 10^{-32}$$

$$4 \exp(-\beta \varepsilon_{e3}) = 4 \exp \left[ -\frac{14904.00 \text{ cm}^{-1}}{(0.6950 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})T} \right]$$

$$f_2(T = 1000\text{K}) = 4.9 \times 10^{-10}$$

$$2 \exp(-\beta \varepsilon_{e4}) = 2 \exp \left[ -\frac{27206.12 \text{ cm}^{-1}}{(0.6950 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})T} \right]$$

$$f_2(T = 2000\text{K}) = 2.2 \times 10^{-5}$$

18.18  $J$  に対する  $f_J$  のプロット(式18・35)で最大になるところの  $J$  の値は,

$$J_{\max} \approx \left( \frac{T}{2\Theta_{\text{rot}}} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

で与えられることを示せ。[ヒント： $J$ を連続変数として扱え。この結果を用いて、問題18・17のプロットで最大になるときの $J$ の値を検証せよ]。

【参考解答】

$$f_J = (2J + 1) \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \exp(-\Theta_{\text{rot}}J(J + 1)/T)$$

$$\frac{df_J}{dJ} = \frac{2\Theta_{\text{rot}}}{T} \exp(-\Theta_{\text{rot}}J(J + 1)/T) - (2J + 1)^2 \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \exp(-\Theta_{\text{rot}}J(J + 1)/T)$$

$$\left. \frac{df_J}{dJ} \right|_{J=J_{\max}} = 0$$

$$\frac{2\Theta_{\text{rot}}}{T} \exp(-\Theta_{\text{rot}}J_{\max}(J_{\max} + 1)/T) = (2J_{\max} + 1)^2 \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \exp(-\Theta_{\text{rot}}J_{\max}(J_{\max} + 1)/T)$$

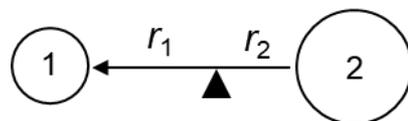
$$\longrightarrow J_{\max} = \left( \frac{T}{2\Theta_{\text{rot}}} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

表18・2により,  $NO(g)$ の $\Theta_{\text{rot}} = 2.39K$ ,

$$J_{\max}(T = 300K) = 7.42, \quad J_{\max}(T = 1000K) = 13.96$$

18.33 二原子分子の慣性モーメントが  $\mu R_e^2$  であることを示せ. ここで,  $\mu$  は換算質量,  $R_e$  は平衡結合長である.

【参考解答】



$$r_1 = \frac{m_2 r_2}{m_1}$$

$$R_e = r_1 + r_2 = \left( \frac{m_2}{m_1} + 1 \right) r_2 = \frac{M}{m_1} r_2 \quad (M = m_1 + m_2)$$

$$\begin{aligned} I &= \sum_j m_j r_j^2 \\ &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \\ &= \left[ m_1 \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^2 + m_2 \right] r_2^2 \\ &= \left( \frac{m_2^2}{m_1} + m_2 \right) \frac{m_1^2 R_e^2}{M^2} \\ &= \left( \frac{m_2 M}{m_1} \right) \frac{m_1^2 R_e^2}{M^2} \\ &= \frac{m_1 m_2}{M} R_e^2 = \mu R_e^2 \end{aligned}$$

18.36 熱力学量  $P$  と  $C_v$  はエネルギーの零をどこにとるかには依存しないことを示せ。

【参考解答】  $E_0$  をエネルギーの零点とすると,

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_j \exp(-\beta E_j) = \exp(-\beta E_0) \sum_j \exp[-\beta(E_j - E_0)] \\
 P &= k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,\beta} = k_B T \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( -\beta E_0 + \ln \sum_j \exp[-\beta(E_j - E_0)] \right) \right]_{N,\beta} \\
 &= k_B T \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \ln \sum_j \exp[-\beta(E_j - E_0)] \right) \right)_{N,\beta} \\
 &= k_B T \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \sum_j -\beta(E_j - E_0) \right) \right)_{N,\beta} \\
 &= - \sum_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{N,\beta}
 \end{aligned}$$

$P$  はエネルギーの零点をどこにとるかには依存しない

同じように,

$$\therefore C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= k_B T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\beta E_0 + \ln \sum_j e^{-\beta(E_j - E_0)} \right] \right\}_{N,V} \\ &= k_B T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln \sum_j e^{-\beta(E_j - E_0)} \right] \right\}_{N,V} \\ &= k_B T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} [-\beta(E_j - E_0)] \right\}_{N,V} \\ &= E_j - E_0 - T \left( \frac{\partial E_j}{\partial T} \right)_{N,V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_v &= \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ E_j - E_0 - T \left( \frac{\partial E_j}{\partial T} \right)_{N,V} \right] \right\}_{N,V} \\ &= -T \left( \frac{\partial^2 E_j}{\partial T^2} \right)_{N,V} \end{aligned}$$

$C_v$ もエネルギーの零点をどこにとるかには依存しない

# 第19章. 熱力学第一法則

## 熱力学

- 平衡状態のある系の各性質の間関係を調べる学問
- 化学反応の生成物を最大限に得られる温度と圧力を決定できる
- 三基本法則がある
- 原子論・分子論の知識なしで実験科学から発展された**古典熱力学**であるが、いまでも例外なく成立し、様々な分野に応用.
- 19世紀に、原子論・分子論が導入され、分子的な性質の平均値と温度・圧力といった巨視的熱力学性質との関係が確立することで、**統計熱力学**の誕生.

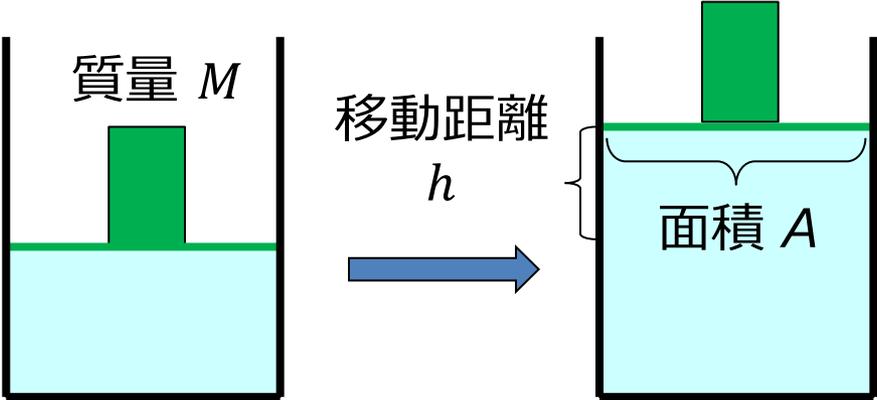
熱力学について、**アインシュタイン**は以下のように述べた：

理論の前提が単純であればあるほど、それに関係する事柄に種類が多ければ多いほど、また、その適用範囲が広ければ広いほど、その理論はますます強い印象を与える。したがって、古典的な熱力学は深い感銘を私にもたらすのである。熱力学は普遍的な内容をもった唯一の物理学理論である。私が確信する普遍的という意味は、その基本的な考え方の適用可能な枠内で、その理論が決してくつがえらないということである。

# 仕事：圧力・体積による仕事

$$\text{仕事} = (\text{外界の}) \text{力} \times \text{移動距離}$$

膨張（下図，重さ ≤ 系内部気体圧力）



系が外界に仕事をした ( $w < 0$ )

$w$ の符号は、  
系の内部エネルギーの  
増減に合わせる

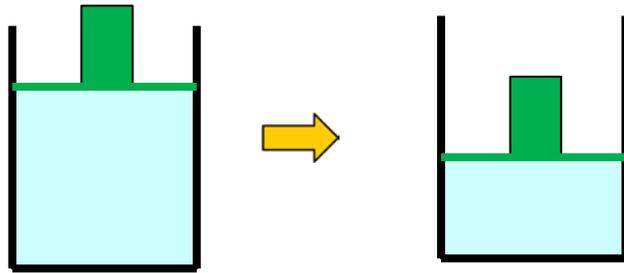
$$w = -Mgh = -\frac{Mg}{A} \cdot Ah = -P_{\text{外}} \Delta V$$

**外界の圧力**

外界の圧力にさからって動かした分 = 仕事

**例題19.1**  $1.00 \text{ dm}^3$  の容積を  $2.00 \text{ bar}$  の圧力で満たしている理想気体を考えよう。この気体が一定の外圧  $P_{\text{外}}$  で最終容積が  $0.500 \text{ dm}^3$  になるまで等温圧縮する場合は、 $P_{\text{外}}$  の最小値はいくらになりうるか。 $P_{\text{外}}$  のこの値を用いてこの仕事を計算せよ。

【解答】



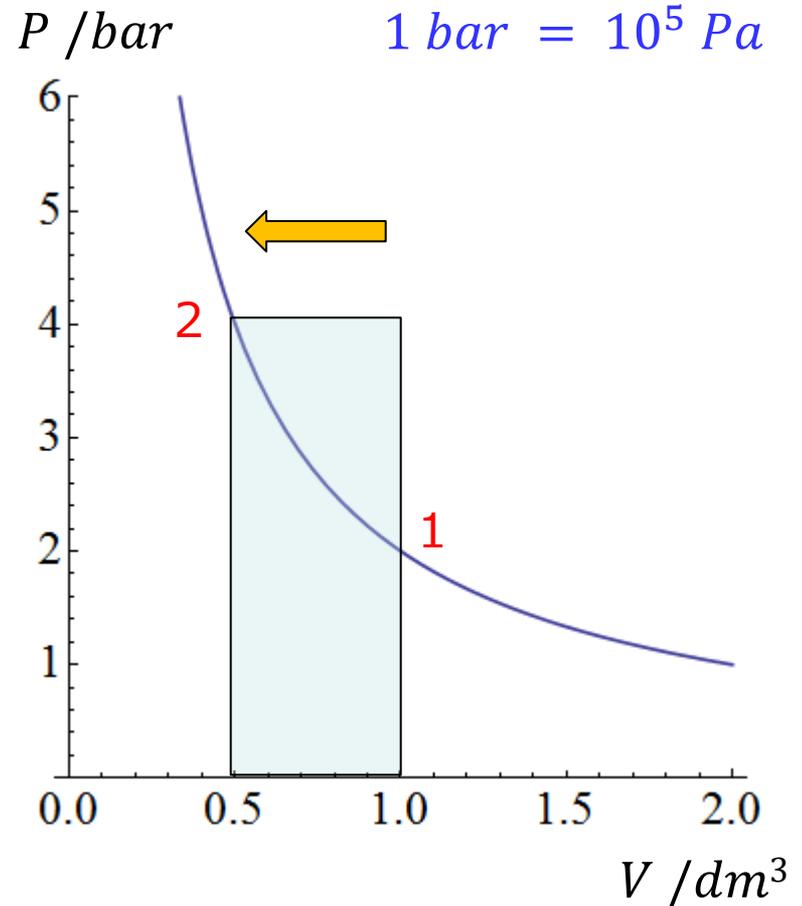
外界が系に仕事をした ( $w > 0$ )

系の終状態2よりも大きな外圧  $P$  が必要

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad P_2 = 4 \text{ bar}$$

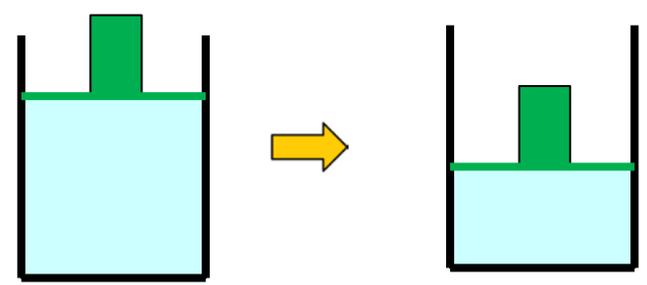
$P_{\text{外}}$  の最小値 =  $4 \text{ bar}$

$$w = -P_{\text{外}} \cdot \Delta V = -4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot (0.5 - 1.0) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = \mathbf{200 \text{ J}}$$



# 最も効率的な仕事：最小仕事

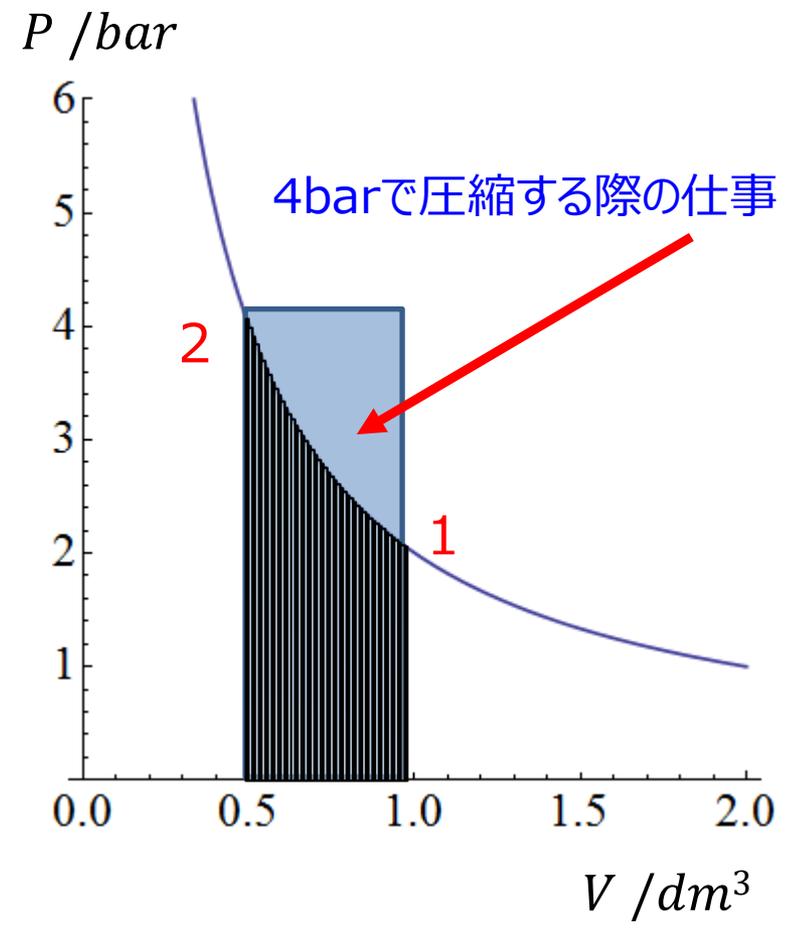
状態1から2に圧縮するときに、最も小さい仕事は？



外圧 $P_{外}$ を殆ど内圧 $P_{内}$ とつり合わせて徐々に大きくしていく

## 準静的過程（可逆過程）

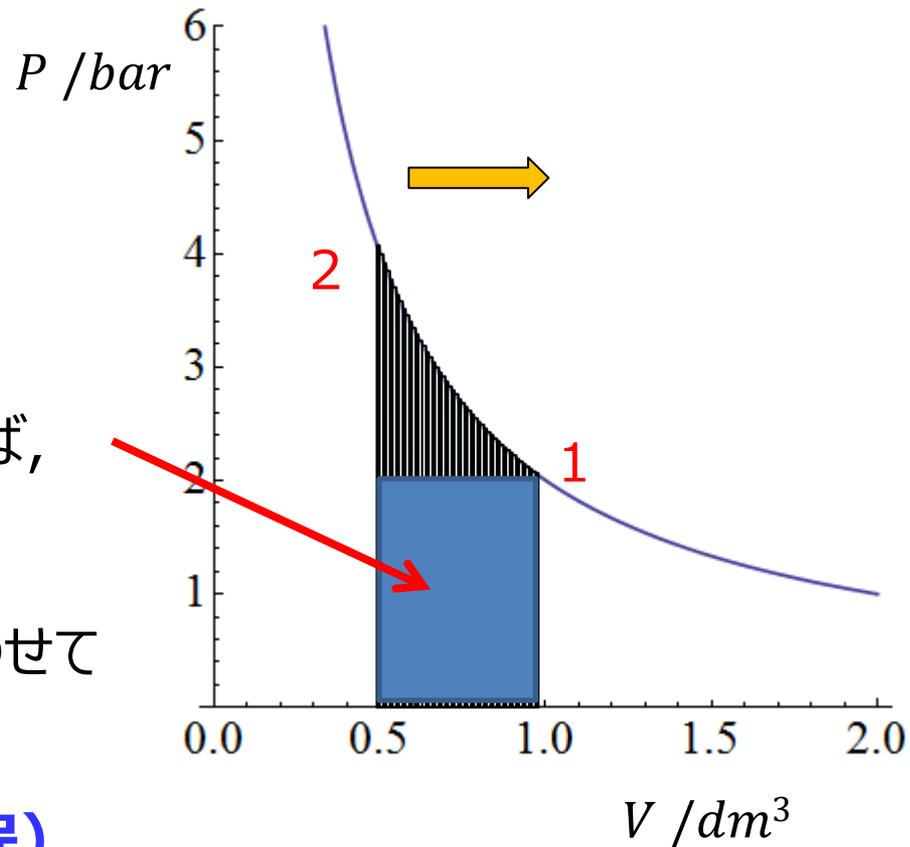
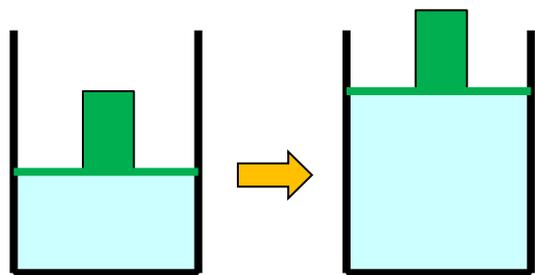
$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$
$$= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



— 最小仕事（最小面積）

# 最も効率的な仕事：最大仕事

状態 2 から 1 に膨張するとき、系がなす最大の仕事は？



■ もし外圧  $P_{外}$  が 2 bar で一定ならば、

■ 外圧  $P_{外}$  を殆ど内圧  $P_{内}$  とつり合わせて徐々に小さくしていく

準静的過程（可逆過程）

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

— 最大仕事（最大面積）

状態**1**から**2**に変化するとき、外界が系になす仕事 $w$ は、圧力のかけ方によって異なる

準静的過程でない場合には  
非平衡が生じる



熱が発生するロスが起こる

$$(w > 0, q < 0)$$

熱力学第1法則 (エネルギー保存則)

$$\Delta U = U(2) - U(1) = w + q$$

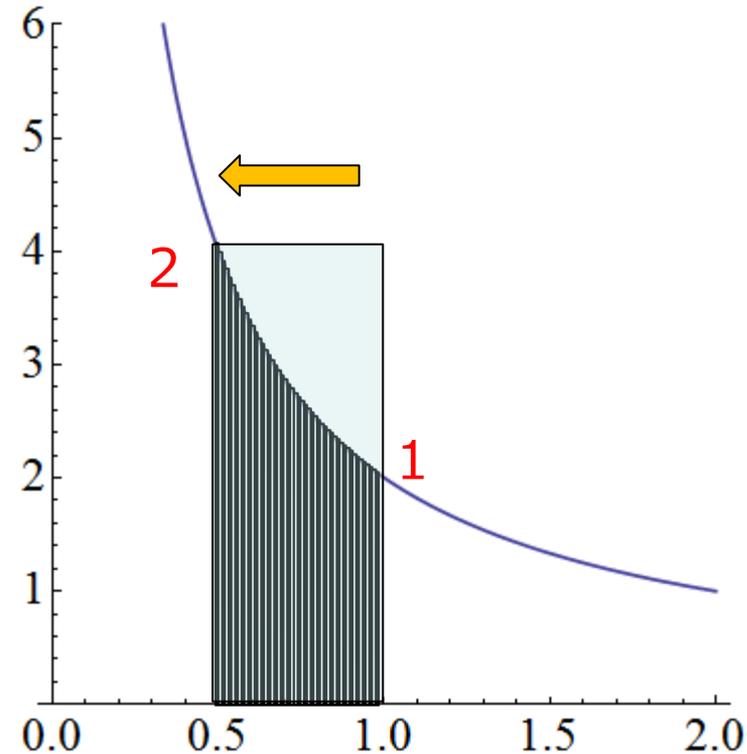
系の内部エネルギーの変化量

||

{  $w$  --- 外界が系に加えた仕事  
 $q$  --- 外界が系に加えた熱

(符号があるので注意)

**流入**  $> 0$ , **流出**  $< 0$



# 断熱過程

$$q = 0$$

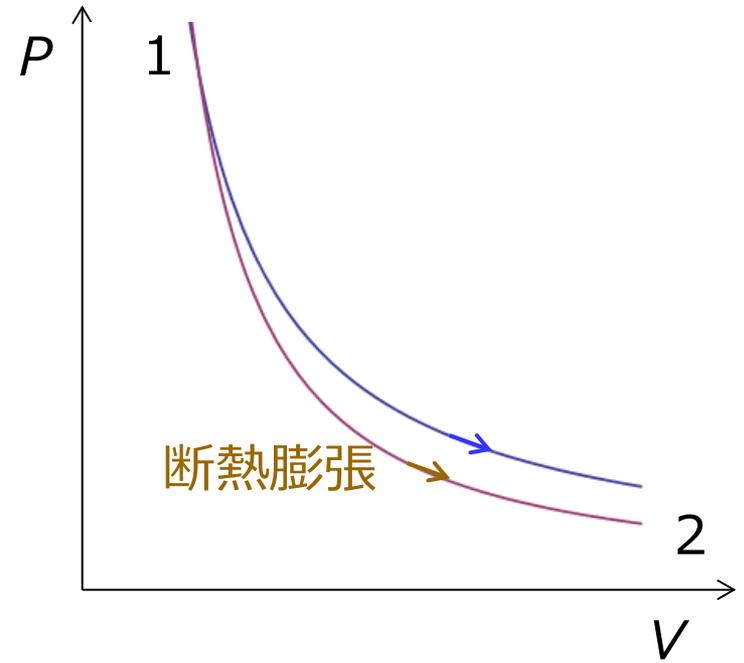
$$\Delta U = U(2) - U(1) = w + q = w$$

理想気体では

$$dU = C_v(T)dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

単原子理想気体では

$$C_v(T) = \frac{3}{2}R$$



$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{3R}{2T} dT = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2} \quad VT^{3/2} = \text{const.}$$

**可逆断熱膨張( $V_1 < V_2$ ) では, 温度が下がる.**

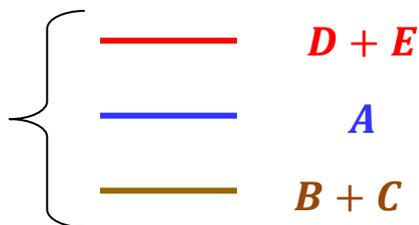
# 断熱過程

$$VT^{3/2} = V \left( \frac{PV}{nR} \right)^{3/2} = \text{const.} \quad \longrightarrow \quad PV^{5/3} = \text{const.}$$

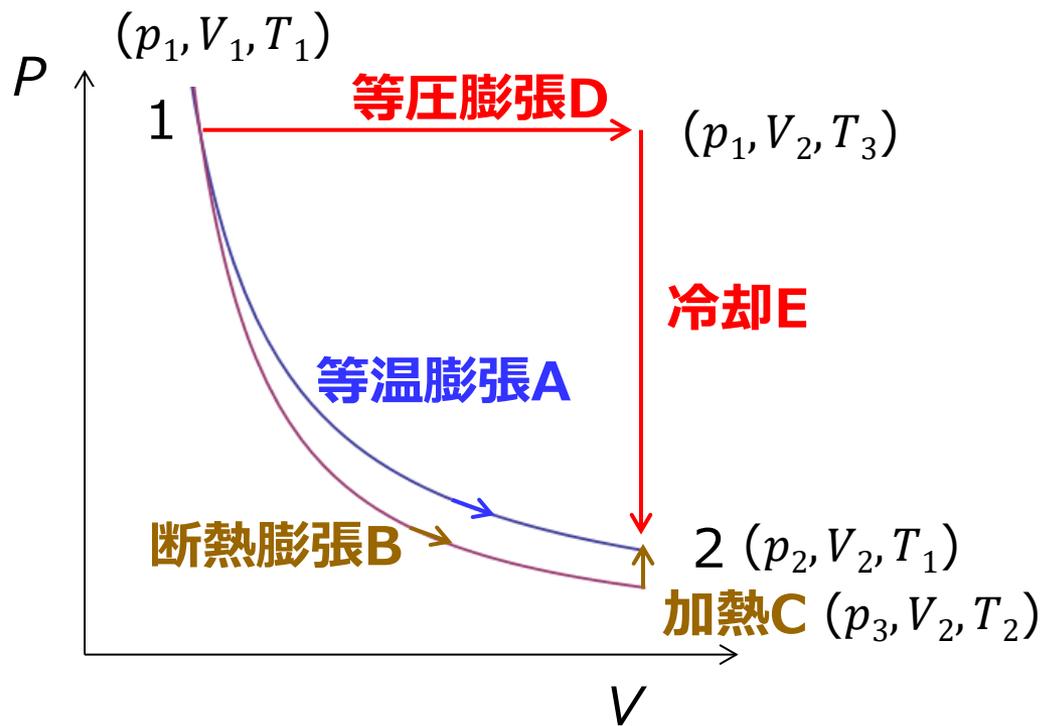
「可逆的な仕事や熱も、状態関数でない。」

始状態と終状態の間に変化する量が  
経路に依存する。

1 → 2 の3通りの可逆経路



行った仕事の違いは明らか。  
その分が熱に相当する。



(1) 経路A ———

$$\delta w_A = - \int_{V_1}^{V_2} p(\text{等温}) dV, \quad \delta q_A = -\delta w_A$$

(2) 経路B + C ———

$$\delta w_B = - \int_{V_1}^{V_2} p(\text{断熱}) dV, \quad \delta q_B = 0$$

$$\delta w_C = 0, \quad \delta q_C = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

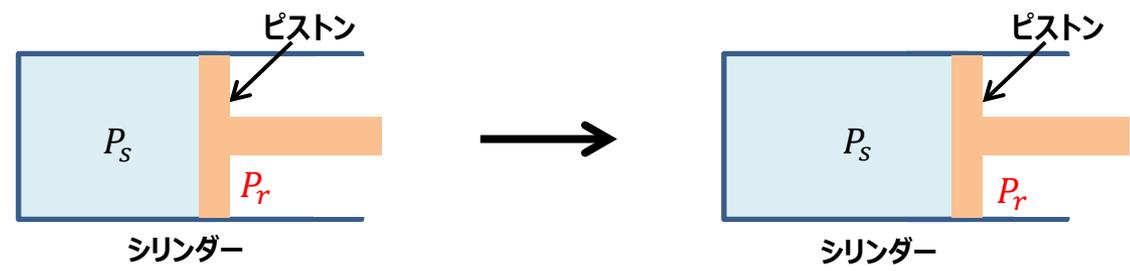
(3) 経路D + E ———

$$\delta w_D = - \int_{V_1}^{V_2} p(\text{一定}) dV, \quad \delta q_D = \int_{T_1}^{T_3} C_V dT - \delta w_D$$

$$\delta w_E = 0, \quad \delta q_E = \int_{T_3}^{T_1} C_V dT$$

# 膨張・圧縮仕事と可逆変化

気体の膨張により仕事を行う際、



$P_r$ : 系外圧力(抵抗圧);  $P_s$ : 系内圧力

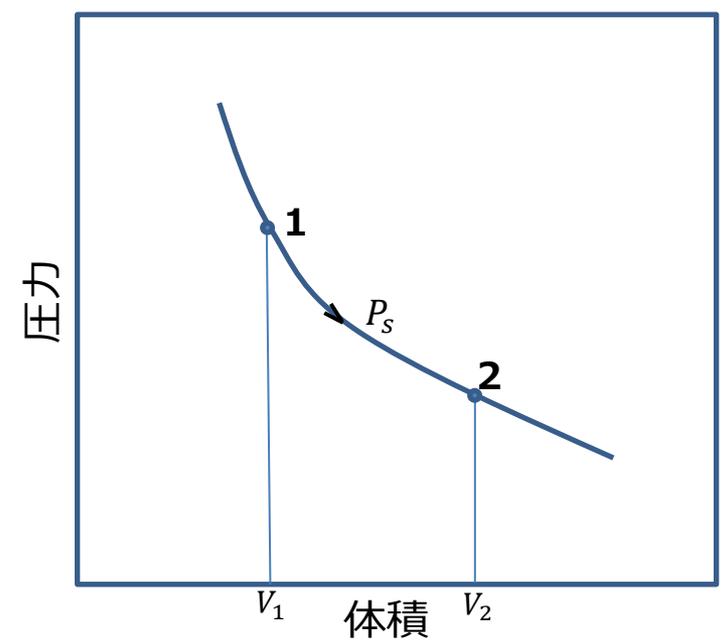
気体の膨張による仕事は、

✓ 微分形式:  $\delta w = -P_r dV$

✓ 積分形式:  $w = -\int_{V_1}^{V_2} P_r dV$

ただし、

$$P_s \geq P_r$$



外圧  $P_r$  と内圧  $P_s$  の相対関係により、なされた仕事の量が大きく変化

□  $P_r = 0$  (真空への膨張)

$$w = 0$$

□ 外圧 $P_r$ が一定 ( $P_r \leq P_s$ )

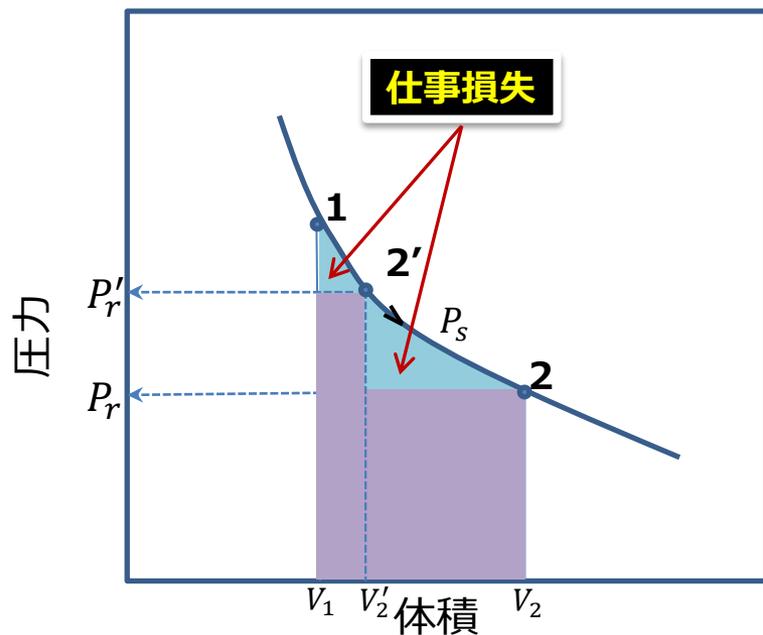
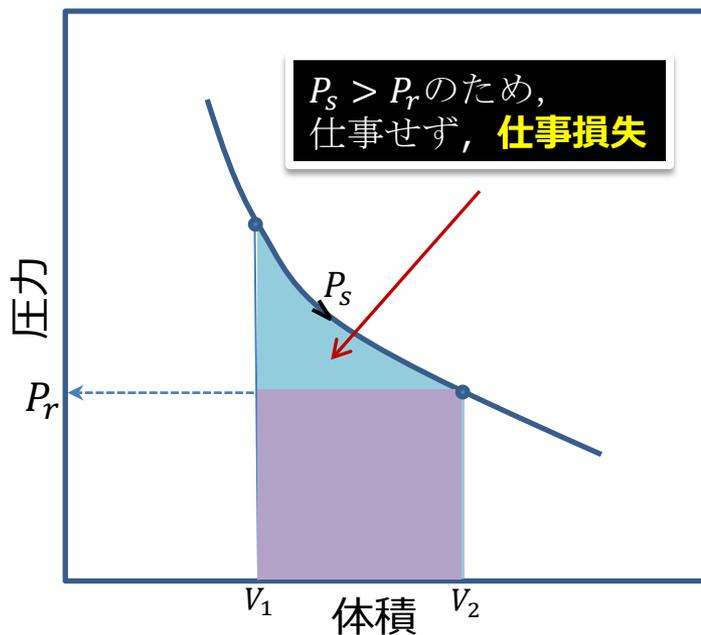
膨張とともに、 $P_s$ が徐々に低下し、 $P_s = P_r$ になる膨張が停止 (左図)

$$-w = P_r \times (V_2 - V_1)$$

□ 外圧 $P_r$ が二段階に ( $P_r \leq P_s$ )

外圧は $P_s$ に合わせて、 $P'_r$ と $P_r$ の二段階設定 (右図)

$$-w = P'_r \times (V'_2 - V_1) + P_r \times (V_2 - V_1)$$



□ 外圧 $P_r$ が多段階に ( $P_r \leq P_s$ )

外圧は $P_s$ に合わせて、多段階設定、徐々に下げる

$$-w = \sum W_i$$

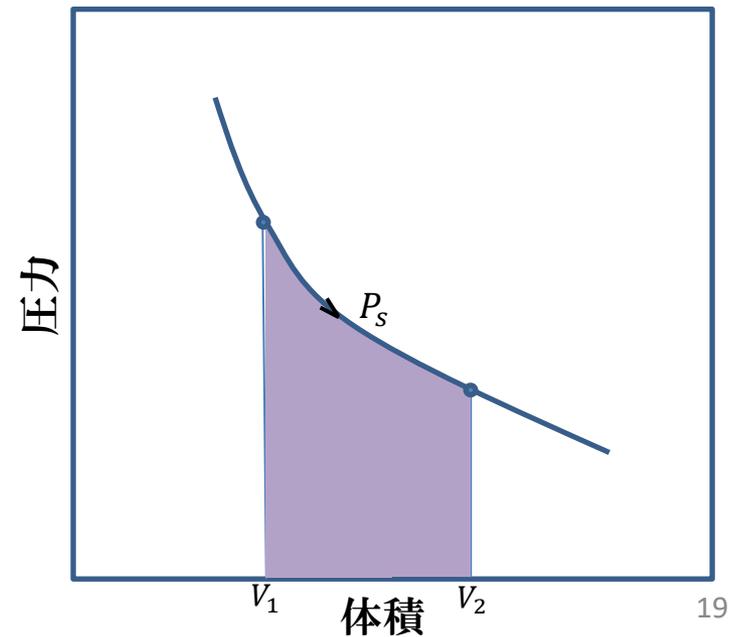
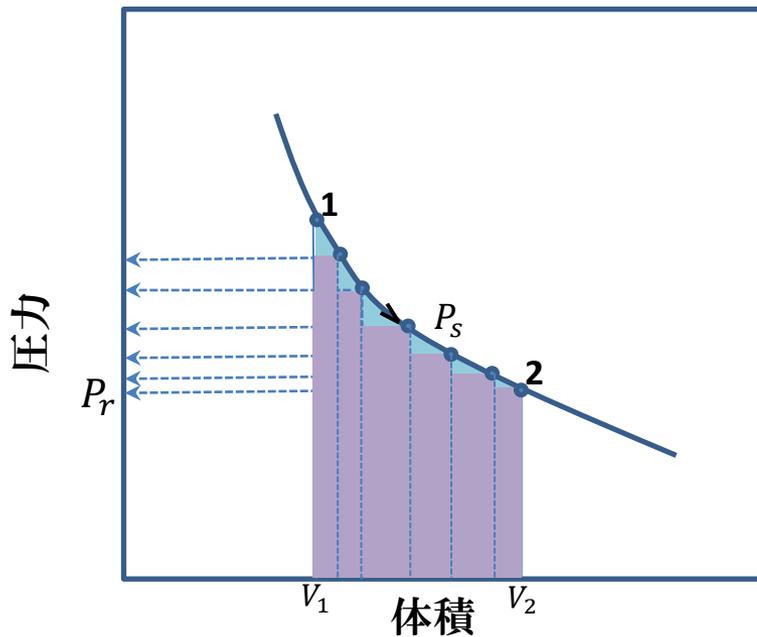
損失仕事が大きく減少

□ 外圧 $P_r$ が無数の段階に ( $P_r \leq P_s$ )

系内外の圧力が限りなく等しい状態を保つ

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_r dV$$

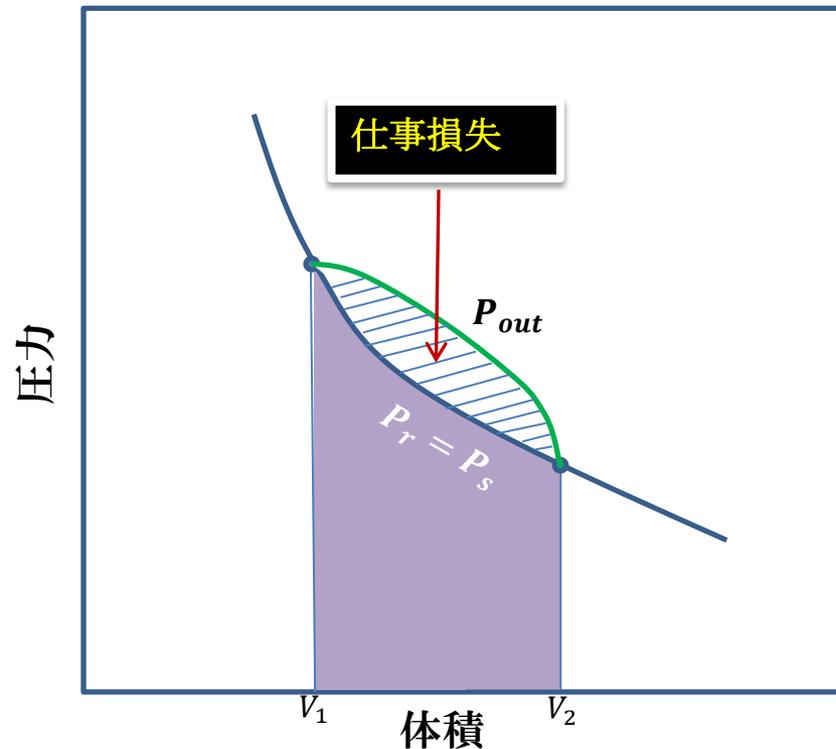
損失仕事がゼロ



## 気体の圧縮により仕事が行われる際 :

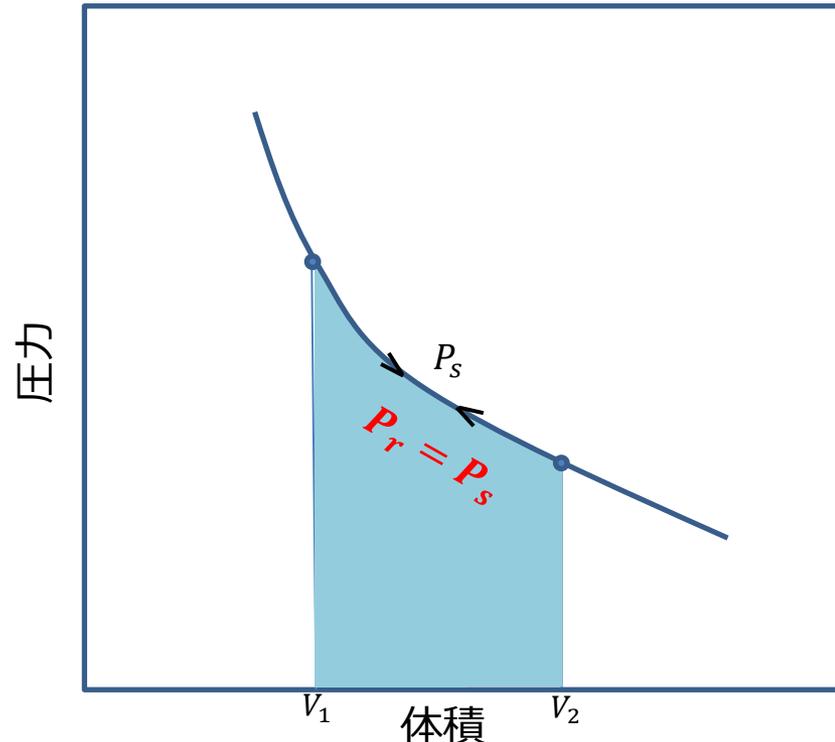
ただし  $P_s \leq P_r$

- 外圧が系内圧より高い場合, 「仕事損失」が生じる
- 外圧が無限に系内圧と等しくなる場合, 「仕事損失」がゼロになる



# 膨張・圧縮仕事と可逆仕事

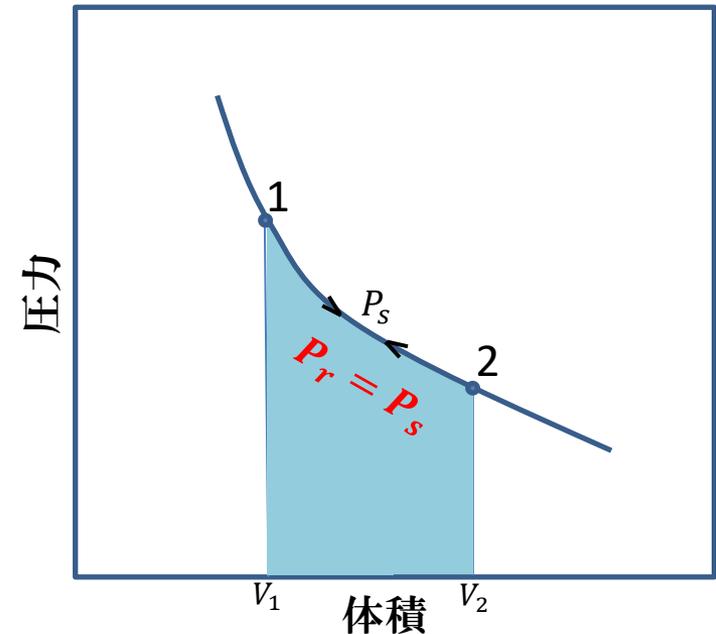
- 気体の膨張と圧縮の道すじが重なる過程：**可逆変化**
- 同種類の可逆変化のサイクルでは，系は仕事をしていない
- 系の内外圧力を限りなく保ちながら，つまり常に平衡を保ちながら行われた仕事は，**可逆仕事**
- 可逆変化では，系がなした仕事また系になされた仕事のロスはゼロ



例題：理想気体によって，状態 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ の一サイクルを可逆等温過程で行う時，仕事はゼロであることを示しなさい

[解答] 理想気体では，状態方程式  $P = \frac{nRT}{V}$  が成り立つ

$$\begin{aligned} w &= \int_{V_1}^{V_2} P dV + \int_{V_2}^{V_1} P dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV + \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} + nRT [\ln V]_{V_2}^{V_1} \\ &= nRT \left( \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{V_1}{V_2} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$



- 経路関数の $w$ は状態関数のように振る舞う？
- 行きと帰りの可逆過程が異なる場合， $w$ はゼロでなくなく。

# 理想気体の可逆過程による仕事

経路関数の $w$ に、以下の可逆過程について評価

## ① 等圧変化

$$-w = P \int_{V_1}^{V_2} (V_2 - V_1) = P(V_2 - V_1)$$

## ② 等温変化

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$Q = -w$$

## ③ 断熱変化

$$\because \delta Q = 0$$

$$\because \delta w = dU = C_v dT$$

$$w = C_v(T_2 - T_1)$$

なお  $C_p - C_v = R$

$$\nu = \frac{C_p}{C_v}$$

## 定圧過程

$$\Delta U = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} P dV = q - P\Delta V$$

→  $q = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV)$

定圧過程での熱  
||  
エンタルピー変化

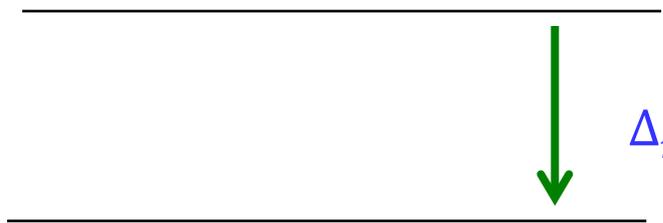
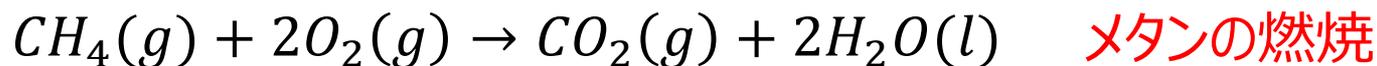
**PV 項 = U と H の違い**

**[例]** 水の凝固  $0^\circ\text{C}, 1\text{atm}$  で、 $0.9998\text{ g/cm}^3$  (水) →  $0.9167\text{ g/cm}^3$  (氷)

$$\begin{aligned} P\Delta\bar{V} &= 101325\text{Pa} \cdot \left( \frac{1}{0.9167\text{g/cm}^3} - \frac{1}{0.9998\text{g/cm}^3} \right) \cdot 10^{-6}\text{m}^3/\text{cm}^3 \\ &\quad \cdot 18.02 \times 10^{-3}\text{kg/mol} \cdot 10^{-3}\text{kJ/J} \\ &= 2 \times 10^{-7}\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

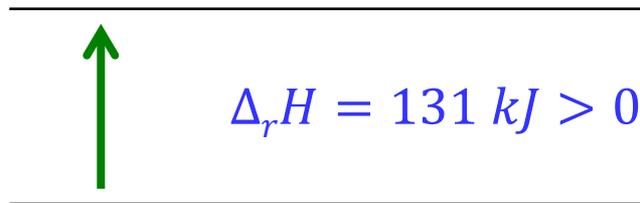
**PV項は、大気圧下では（無視できるほど）小さいことが多い**

常圧下で起こる化学変化に伴う熱 = エンタルピー差  $\Delta_r H$



$$\Delta_r H = -890.3 \text{ kJ} < 0$$

--- 発熱反応



$$\Delta_r H = 131 \text{ kJ} > 0$$

--- 吸熱反応

## ヘスの法則 = 化学反応熱の加成性

$$\Delta_r H(A \rightarrow C) = \Delta_r H(A \rightarrow B) + \Delta_r H(B \rightarrow C)$$

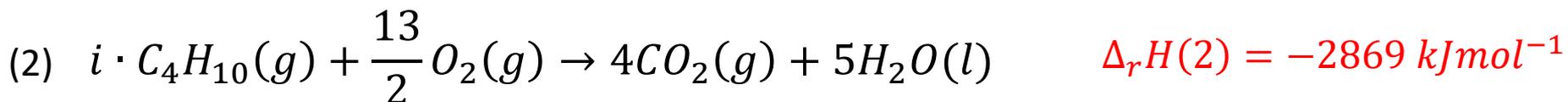
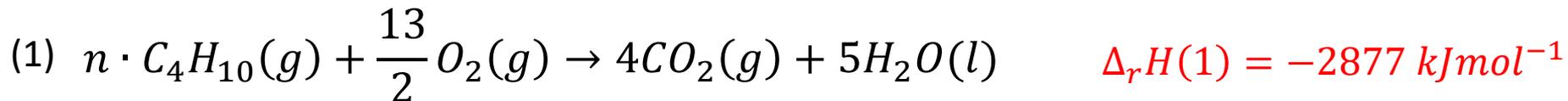
エンタルピーが状態変数であるため

エンタルピー変化を伴う化学過程

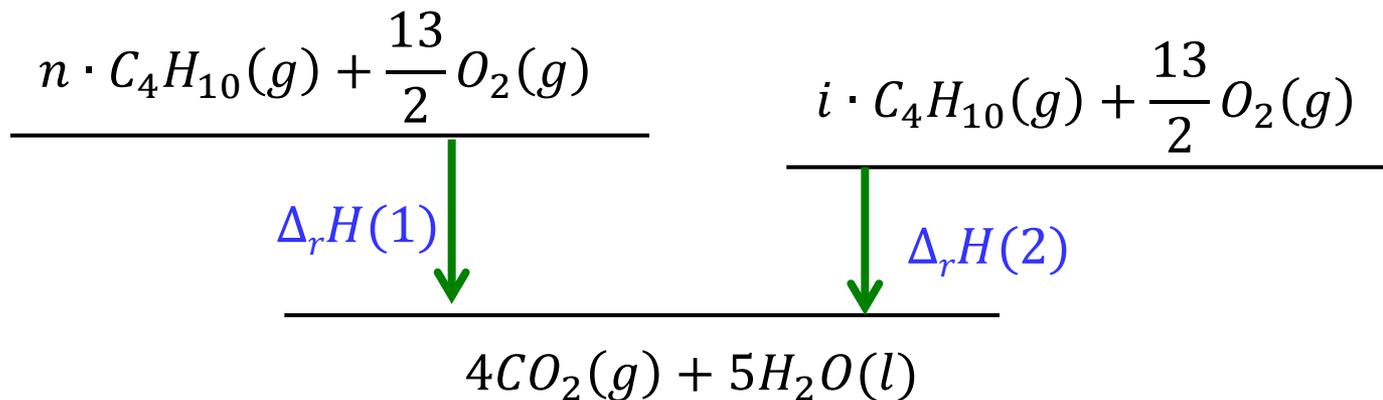
$\Delta_{vap}H,$      $\Delta_fH, \dots$

添字	反応・過程
<i>vap</i>	蒸発、気化 (vaporization, evaporation)
<i>sub</i>	昇華 (sublimation)
<i>fus</i>	融解、溶融 (melting, fusion)
<i>trs</i>	一般の相転移 (phase transition)
<i>mix</i>	混合 (mixing)
<i>ads</i>	吸着 (adsorption)
<i>c</i>	燃焼 (combustion)
<i>f</i>	生成 (formation)
<i>r</i>	反応 (reaction)

**例題19.9** イソブタンと*n*-ブタンの燃焼モルエンタルピーは298K, 1 atmのとき, それぞれ  $-2869 \text{ kJ/mol}$  と  $-2877 \text{ kJ/mol}$  である1モルの*n*-ブタンから1モルのイソブタンへの変換の $\Delta_r H$ を計算せよ.



【解答】 (1)式 - (2)式 :



## 標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$

反応に対して定義される

反応系と生成系がすべて標準状態にあるときの

ある試薬 1 mol あたりのエンタルピー差

**標準状態** --- 圧力 1 bar (=  $10^5$  Pa), 温度 25°C とすることが多い

定義は必ずしも一意的でないので注意

とくに上の温度で安定でない物質の標準状態のとき

## 標準モル生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$

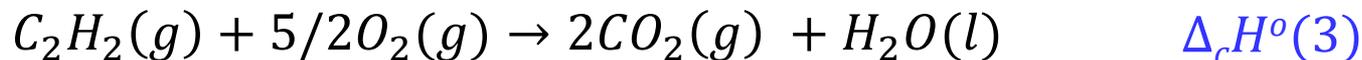
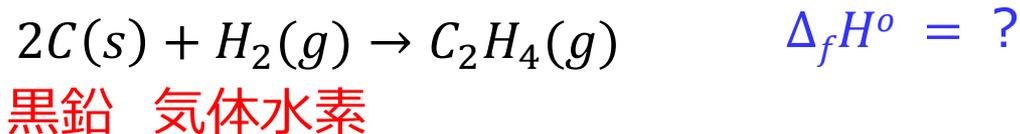
物質に対して定義される

標準状態にある最も安定な元素から,

ある物質 1 mol を生成するのに必要なエンタルピー差

- 直接反応ができないときでも、ヘスの法則で推定できる。

[例] アセチレン



---

$$\Delta_f H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(1) + \Delta_f H^\circ(2) - \Delta_f H^\circ(3)$$

- 一般に、ある反応において、反応系・生成系の各物質の**標準モル生成エンタルピー**より、**標準反応エンタルピー**が求められる。

## エンタルピーの温度依存性

$$\Delta H(1 \rightarrow 2) = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

- ✓ 一般に、定圧熱容量（の温度依存性）より求められる。
- ✓ 温度変化に伴って相転移があるときには、その熱も考慮する。

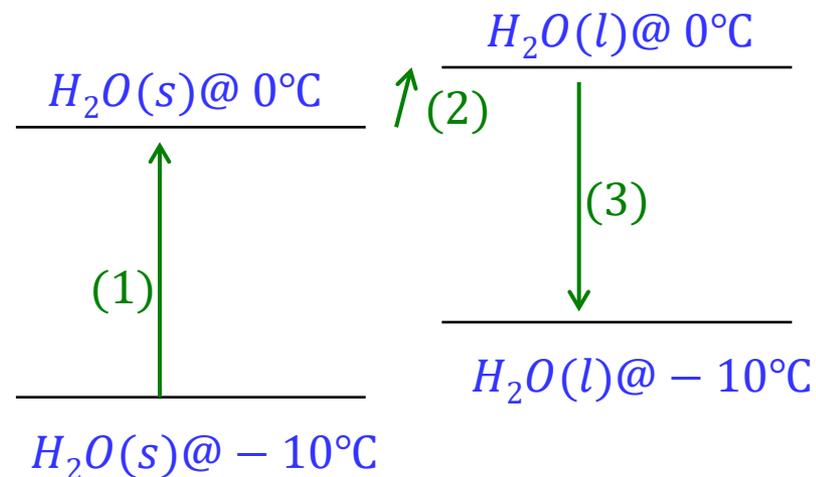
**【例】** 融解熱  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$  at  $T = -10^\circ\text{C}$  を求めよ.

ただし以下の数値が与えられている。

$$\Delta_{fus}H^\circ(0^\circ\text{C}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(s) = 37.7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(l) = 75.3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



**【解答】**

$$\Delta_{fus}H(-10^\circ\text{C}) = \Delta H(1) + \Delta H(2) + \Delta H(3)$$

$$= \int_{-10^\circ\text{C}}^{0^\circ\text{C}} C_p^\circ(s) dT + \Delta_{fus}H(0^\circ\text{C}) + \int_{0^\circ\text{C}}^{-10^\circ\text{C}} C_p^\circ(l) dT$$

$$= 5.64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

---

【レポート課題】 マッカーリー・サイモン「物理化学」(下) 19章の  
以下の問題を解いて提出せよ.

19 – 4, 15, 16, 20, 36, 38

16. 断熱膨張の初期温度を $T_1=298\text{K}$  とせよ.