



理学系

# 化学概説C/反応の化学 ～マクロな世界の化学～

本多 尚

hhonda@yokohama-cu.ac.jp

<http://honda.sci.yokohama-cu.ac.jp/>

理学系研究棟543号室

第1週～第9週 マクロな世界(本多担当)

第10週～第15週 ミクロな世界(立川先生・島崎先生担当)

## 本多自己紹介

理学部 教授・共通教養長

固液中間相の研究・機能性高分子の研究・多孔性材料の研究など

担当科目：基礎化学実験・化学概説C・化学熱力学・溶液化学など



## 教科書（2年生以降の講義でも使用）

日本語：アトキンス物理化学（上） 第10版

英語：Atkins' Physical Chemistry, 10th Ed., Oxford

教科書で分かりにくい部分・重要な部分・補足内容を講義します

教科書の順番と異なる部分があります

## 学習到達目標

大学の化学講義の中でも基礎的な以下の概念を正しく習得し、2年生以上の専門科目に応用できる考え方を身につけることが到達目標である

1. 化学の基本事項(単位・物質・濃度・エネルギー・熱など)
2. 気体の性質
3. 原子軌道(s軌道・p軌道・d軌道など)
4. 化学結合と軌道( $\sigma$ 結合・ $\pi$ 結合など)

## 講義概要

この講義は、化学だけでなく物理学や生物学でも基礎となる内容を扱います。前半は2年生以降の講義の基礎となる気体の分子運動論を中心に講義します。後半は原子軌道や化学結合に関して講義します。 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合など結合強度が異なる結合が存在する理由やそれが我々の身の回りでどのような現象として表れているのかなど、化学反応の基礎となる概念を例を示しながら説明します。

前半のマクロな世界から後半のミクロな世界まで大学で自然科学を理解・研究していく上で欠かせない基礎的な内容を扱います。

なお、担当教員は3名ですが、各講義は1名が担当します。

## 成績評価方法

出席(45%)・課題・試験(55%:課題30%・試験25%)で、総合的に評価します

# 化学概説C の位置づけ

## 要 約 目 次

1年生科目 2年生科目 3年生科目

### 化学概説C(前半)

化学熱力学  
溶液化学

### 上 卷

基本事項

#### 第 I 部 热 力 学

1. 気体の性質
2. 第一法則
3. 第二法則と第三法則
4. 純物質の物理的な変態
5. 単純な混合物
6. 化学平衡

#### 第 II 部 構 造

7. 量子論への導入
8. 運動の量子論
9. 原子の構造とスペクトル
10. 分子構造
11. 分子の対称

### 下 卷

12. 回転および振動スペクトル
13. 電子遷移
14. 磁気共鳴
15. 統計熱力学
16. 分子間相互作用
17. 高分子と自己集積体
18. 固 体

#### 第 III 部 變 化

19. 分子の運動
20. 化学動力学
21. 反応速度論
22. 固体表面の過程

### 化学概説C(後半)

量子化学

先端機器分析化学

化学反応速度論  
エネルギー変換

# 化学概説C の位置づけ

**化学分野：有機化学・無機化学・物理化学・分析化学**  
**1年生科目：化学概説A・化学概説B・化学概説C・基礎化学実験**



# 化学概説C の位置づけ

人類は、火を手にしてから、その「熱」を直接利用するだけでなく、他のエネルギーへ変換する技能を得て、豊かな文明社会を築き上げている。

自然現象を理解するには「温度」が必ず関与する。また、物質の変化（生命現象も含む）には、「熱」の出入りを伴うことが多いので、「熱力学」を正しく理解することは、自然科学の研究には欠かせない。

熱力学の基礎を習得するには、分子間相互作用の小さい気体を対象に学ぶのが効率的である。つまり、**気体の性質を最初に理解し（化学概説C）**、その後で**熱力学の基礎（化学熱力学・化学反応速度論）**を学び、それを応用する知識や考え方を習得（溶液化学・エネルギー変換）し、化学だけでなく、物理学、生物学、医学等の各分野の研究に生かして欲しい。

1年生

2年生科目

3年生科目

化学概説C

化学熱力学

溶液化学

化学反応速度論

エネルギー変換

化学概説C

化学熱力学

溶液化学

气体の性質

第1法則 第2・3法則

相変化 混合物 化学平衡

## 講義課題(本講義の目標 = この講義で理解できること)

高校の化学や物理で**理想気体**を扱った。

1. 理想気体の状態方程式は、 $pV = nRT$

式から「 $pV$ 」と $[nRT]$ は同じ物を表すけど、何を表しているのだろう？

2. 壓力・体積・温度って何？ 温度と熱は何が違う？

3. 気体分子は常に動いている。移動速度・衝突頻度・分子間距離はどの程度？

4. 実在気体は、「分子間力がある」。分子間力の起源は何？

5. 実際の目の前の気体（**実在気体**）は、どんな振る舞いをするのだろう？

化学概説Cを学ぶことで、熱力学の基本である「圧力」「体積」「温度」を理解し、気体の性質（速度・衝突・密度・分子間力等）がイメージできるようになる。

# 第0章 基本事項

0-1 単位 (Unit) 化学で使用する主なSI単位 (International System of Units)  
モル濃度はあとで扱う SI基本単位

量(Quantity)	Character	Unit	Symbol
長さ	Length	$\ell$ or $x$ or $a$	Meter
面積	Area	$A$	Square Meter
体積	Volume	$V$	Cubic Meter
力	Force	$F$	Newton
圧力	Pressure	$p$ or $P$	Pascal
温度	Temperature	$T$	Kelvin
質量	Mass	$m$	Kilogram
エネルギー	Energy	$E$	Joule
時間	Time	$t$	Second
物質量	Amount of Substance	$n$	Mole
			mol

・接頭語 (Prefix)

\* 正確な値でないものもある

Multiplier		Prefix	Symbol	Example*
1,000,000,000,000,000	$10^{15}$	peta	P	5 PJ (日本の家庭1日の平均エネルギー消費量)
1,000,000,000,000	$10^{12}$	tera	T	1 TB (ハードディスク)
1,000,000,000	$10^9$	giga	G	2 GHz (通信周波数)
1,000,000	$10^6$	mega	M	1.5 MΩ (純水の抵抗(1cm))
1,000	$10^3$	kilo	k	1 kg (質量)
100	$10^2$	hect	h	1013 hPa (大気圧)
1	$10^0$			
0.1	$10^{-1}$	deci	d	$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$
0.01	$10^{-2}$	centi	c	1 cm (長さ)
0.001	$10^{-3}$	milli	m	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cc}$ (体積)
0.000001	$10^{-6}$	micro	μ	6~8 μm (赤血球の直径)
0.000000001	$10^{-9}$	nano	n	1-10 nm (タンパク質の大きさ)
0.00000000001	$10^{-12}$	pico	p	50 pm (水素原子半径) $1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$
0.000000000000001	$10^{-15}$	femto	f	10 fm (原子核の大きさ)

## ・算数と理科の違い

理科：単位がある量を扱う

算数：数字を扱う

基礎物理学実験・基礎化学実験・基礎生物学実験などのレポートを通して

単位をきちんと書く癖を身につけましょう！

Point!

例1) 0.100 mol/Lの塩酸10.0 mLを中和するのに、0.100 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液はどのくらい必要？

例2) 0.100 mol/Lの塩酸10.0 Lを中和するのに、0.100 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液はどのくらい必要？

「10.0」だけだと、mLなのか、Lなのか、gなのか、kgなのか分からぬ。  
他人に「NaOH、10.0でそのHCl中和して」では伝わらない。

実験レポートは理科です。単位をきちんと書きましょう！

### ・単位の書き方には2種類ある

例) 化学系でよく使われる：50 km/s, 0.3 N·m,  $V(m^3)$  など

物理系でよく使われる：50 km s<sup>-1</sup>, 0.3 N m,  $V / m^3$  など

\*どちらでもかまわぬが、講義では教科書にあわせ、主に物理系を用いる

教科書のページ

p.6

## 0-2 四則演算 (+, -, ×, ÷)

### 和と差

1, 2 は学籍番号と氏名 今後も同様

問題0-1 3.  $200 + 300$  の答えを選びなさい

- (1) 500    (2) 50000    (3) 600    (4) 解なし

4.  $200 \text{ m} + 300 \text{ m}$  の答えを選びなさい

- (1) 500    (2) 500 mm    (3) 500 m    (4)  $500 \text{ m}^2$     (5) 解なし

5.  $200 \text{ m} + 300 \text{ m}^2$  の答えを選びなさい

- (1) 500    (2) 500 m    (3)  $500 \text{ m}^{1.5}$     (4)  $500 \text{ m}^2$     (5)  $500 \text{ m}^3$     (6) 解なし

和や差は、

でしか計算できない。

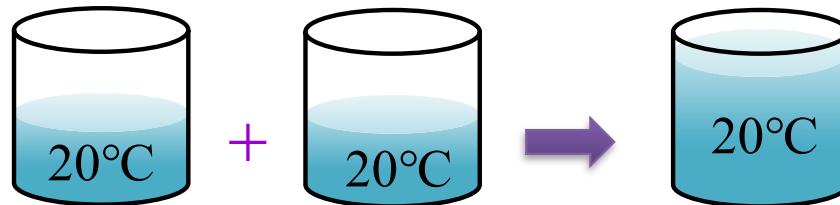
Point!



和や差は、

考えて見よう！

「20°Cの水10 L」と「20°Cの水10 L」を混ぜると何°C？



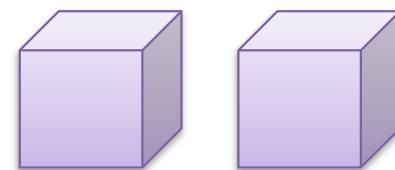
和や差は、同じ単位でも加算・減算できない物理量がある

問題0-2

3. 以下の物理量の中から、加算・減算ができる物理量をすべて選びなさい。つまり「 $1 + 1 = 2$ 」の計算ができるものをすべて選びなさい。

(1) 長さ (2) 面積 (3) 体積 (4) 質量

(5) 圧力 (6) 温度 (7) 物質量（モル） (8) 濃度



加算・減算ができる物理量

加算・減算ができない物理量

疑問：両者は何が違うんだろう？

• 示量変数(Extensive Variable)

加算・減算可能

系の体積または質量に依存する (変化する)

物体の量が2倍になると、その物理変数も2倍になる

体積  $V$

面積  $A$

長さ  $\ell$

質量  $m$

物質量  $n$

エネルギー  $E$  など

$$m_{\text{Total}} = m_1 + m_2$$

1 kgと1 kgを足すと 2 kg

• 示強変数(Intensive Variable)

加算・減算不可

系の体積や質量に依存しない (変化しない)

圧力  $p$

濃度  $c$

温度  $T$

密度  $\rho$

など

$$T_{\text{Total}} \neq T_1 + T_2$$

20°Cの水1 Lと20°Cの水1 Lを足しても20°C

Point!

\* 一般に、示強変数は、ある変数を示量変数で割っている

$$p = \frac{F}{A}, \quad c = \frac{n}{V}, \quad \rho = \frac{m}{V} \rightarrow \text{「単位体積あたり」} \cdot \text{「単位面積あたり」} \text{ の量}$$

## 積と商

### 問題0-3

3.  $20 \times 30$  の答えを選びなさい

- (1) 50
- (2) 60
- (3) 600
- (4) 解なし

4.  $20 \text{ m} \times 30 \text{ m}$  の答えを選びなさい

- (1) 600 mm
- (2) 600 m
- (3) 600  $\text{m}^2$
- (4) 解なし

5.  $20 \text{ m} \times 30 \text{ m}^2$  の答えを選びなさい

- (1) 600 m
- (2) 600  $\text{m}^2$
- (3) 600  $\text{m}^3$
- (4) 600  $\text{mm}^2$
- (5) 解なし

単位もかけ算・割り算をする!



積や商は、

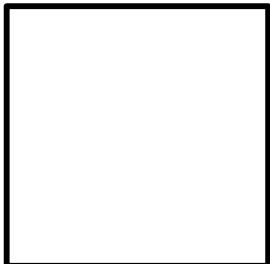
作り出す。

Point!

$$F = ma \text{ など}$$

化学では**モル濃度**をよく使う。モル濃度は体積に依存しない示強変数

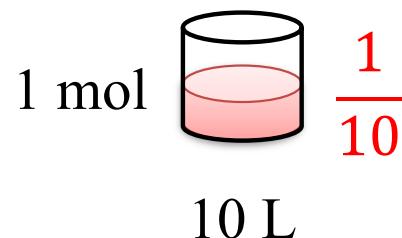
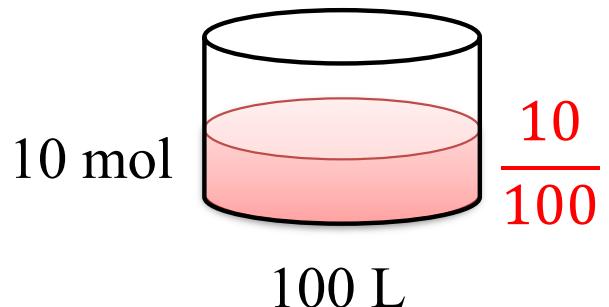
モル濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ )  $c =$



溶液1 L中に何モルの  
溶質がいるか  
||  
単位体積当たりの物質量

濃度は、体積に依存しない

→ スケールが変わっても実験・評価ができる



濃度・密度は体積に依存しない物理量 (= 示強変数)

質量%濃度  $wt\% = \frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100$

密度  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ )  $\rho = \frac{m}{V}$

問題0-4 3.  $1\text{ cm} = 10^{-2}\text{ m}$  である。 $6\text{ cm}^3$ は何  $\text{m}^3$  か選びなさい。

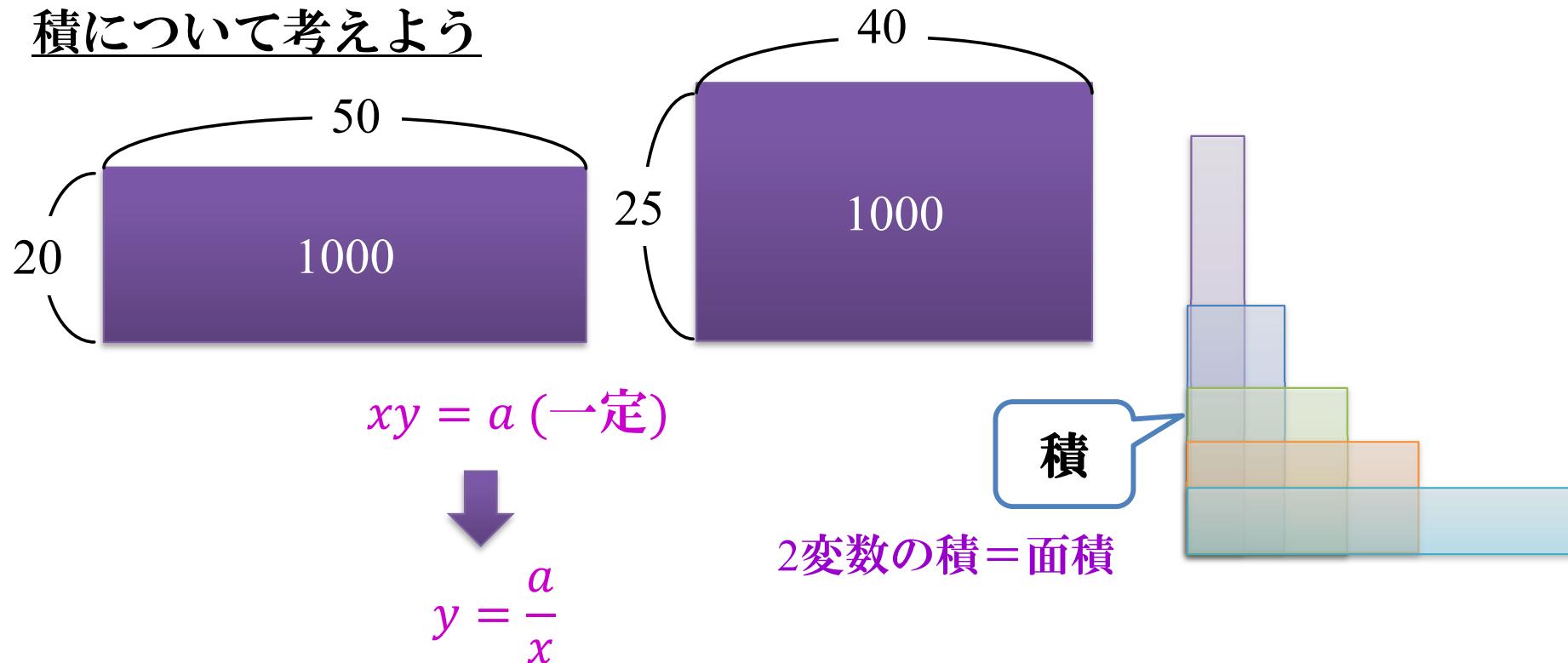
- (1)  $6 \times 10^{-6}\text{ m}^3$
- (2)  $6 \times 10^{-4}\text{ m}^3$
- (3)  $6 \times 10^{-3}\text{ m}^3$
- (4)  $6\text{ m}^3$
- (5)  $6 \times 10^3\text{ m}^3$
- (6)  $6 \times 10^4\text{ m}^3$
- (7)  $6 \times 10^6\text{ m}^3$

4.  $1\text{ dm} = 10^{-1}\text{ m}$  である。また、 $1\text{ L} = 1\text{ dm}^3$  である。 $6\text{ m}^3$ は何  $\text{L}$  か選びなさい。

- (1)  $6 \times 10^{-6}\text{ L}$
- (2)  $6 \times 10^{-4}\text{ L}$
- (3)  $6 \times 10^{-3}\text{ L}$
- (4)  $6\text{ L}$
- (5)  $6 \times 10^3\text{ L}$
- (6)  $6 \times 10^4\text{ L}$
- (7)  $6 \times 10^6\text{ L}$

単位変換の計算もできるようにしておきましょう

## 積について考えよう



$$\text{Boyleの法則: } pV = a \text{ (一定)} \quad \longleftrightarrow \quad p = \frac{a}{V} \quad (0-3-1)$$

Boyleの法則には2つの表記方法（積と商）がある

ある物理量が一定（時間変化しない）のとき、その物理量は

Boyleの法則  $\rightarrow pV$  が保存  $\rightarrow pV$  は何？

圧力を見ていく！

Point!

## ・圧力 (Pressure)

記号 :  $p$

単位 : SI単位系では、Pa を用いる 他にも atm なども使われる\*

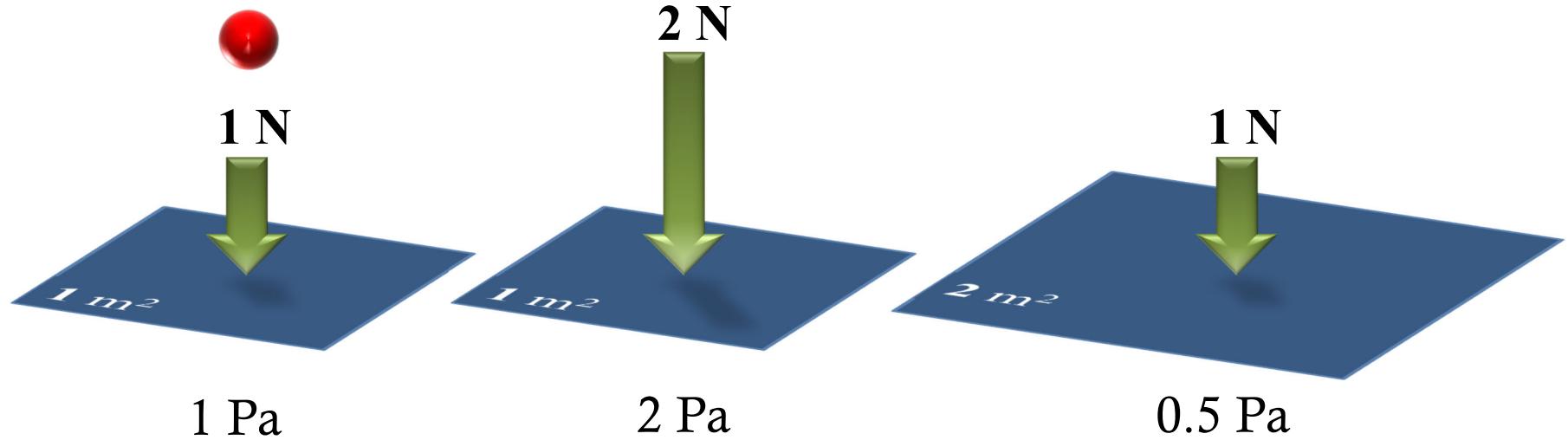
定義 : 単位面積を押す力

\*単位は4頁あとで詳しく見る

$$1 \text{ Pa} = \text{N m}^{-2} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \rightarrow p =$$



(0-3-2)



面積  $1 \text{ m}^2$  の壁に  $1 \text{ N}$  の力  $\rightarrow 1 \text{ Pa}$  ← 面積  $2 \text{ m}^2$  の壁に  $2 \text{ N}$  の力

面積  $1 \text{ m}^2$  の壁に  $2 \text{ N}$  の力  $\rightarrow 2 \text{ Pa}$

面積  $2 \text{ m}^2$  の壁に  $1 \text{ N}$  の力  $\rightarrow 0.5 \text{ Pa}$

圧力が示強変数であることが理解できる  
= 一部 (面積) を測っても同じ

疑問1-1：圧力の起源は分子の衝突。風船表面は凸凹していない。どの程度の頻度で衝突している？

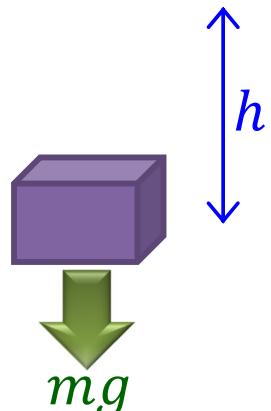
かなり後で  
分かる

Boyleの法則： $pV = \text{一定}$  (0-3-1)

(0-3-2)式 → 圧力の単位  $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$   
体積の単位  $\text{m}^3$

$pV$ の単位： $\text{N m}$

$pV$ は、



つまり、Boyleの法則  $pV = a$  (一定) は、以下のことを言っている。

『温度が一定であれば、理想気体のエネルギーは保存されている』



『理想気体のエネルギーは、温度のみで決まる』

Point!

理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

2章で確かめる

$pV$ ：エネルギー  $\rightarrow$   $RT$  もエネルギー

疑問1-2：エネルギーって何？

疑問1-3：温度  $T$  とエネルギーの関係は？

次章では気体に関して圧力・体積・温度を見て、エネルギーを理解しよう！

# 第1章 完全気体

高校までは『理想気体 (Ideal Gas)』と習ってきた。

『完全気体 (Perfect Gas)』の方が好ましいとアトキンスは記している  
＊教科書によっては理想気体で記述されている (p.34 ノート)

本講義：『完全気体』の表記を使う  
(理想気体と厳密には区別しない)

理想溶液の内容が記されている  
(「溶液化学」で扱う)

バルク (Bulk) の物質 ← 分子の集合 (ミクロな世界の集合)

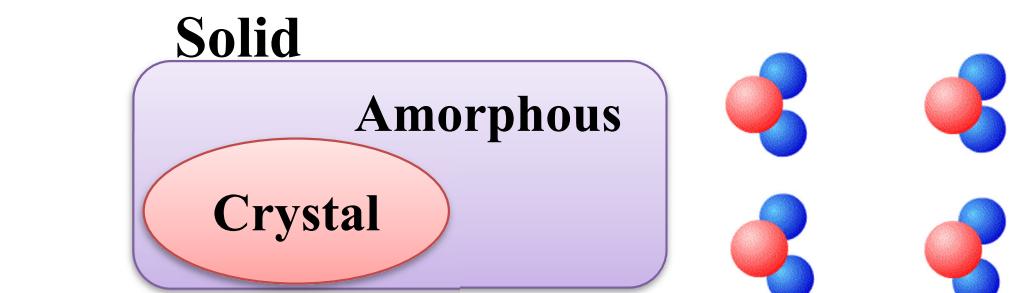
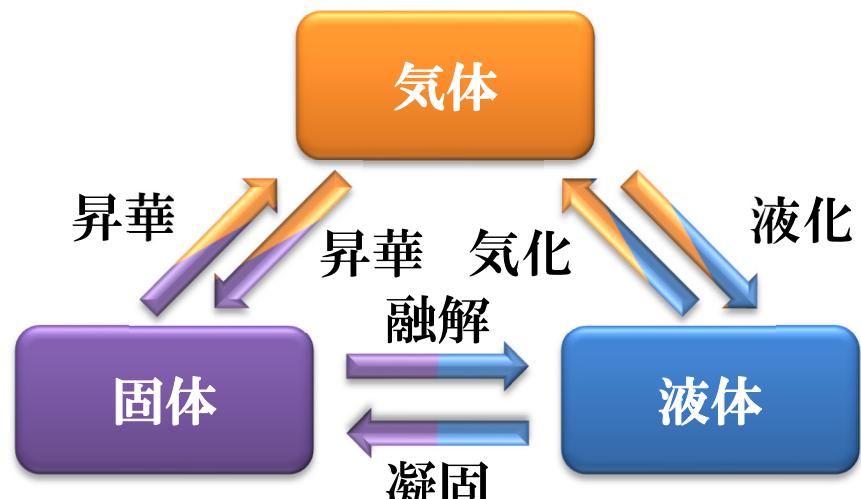
p.5

バルクの物理状態 = 物質の3態

**气体** : 分子が容器一杯に拡散 (Diffusion) する } 流体 (Fluid)

**液体** : 物質の形状が容器の形

**固体** : 容器がなくても形状を保つ } 凝集相 (Condensed Matter)



## 分子配向と分子の重心位置

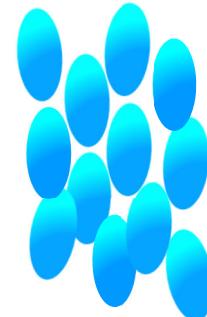
結晶(Crystal) : 短距離・長距離秩序  
非晶質(Amorphous) : 短距離秩序だけ

## 物質の3態

**気体**：分子が容器一杯に拡散する

**液体**：物質の形状が容器の形

**固体**：容器がなくても形状を保つ

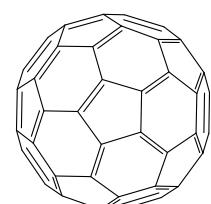
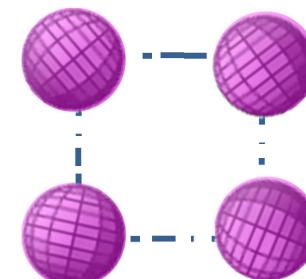


**液晶**：固体の性質を持った液体

**柔粘性結晶**：液体の性質を持った結晶  
(柔らかい結晶)



前期の「総合講義（物質と生命）」  
で説明した



**状態変数**：物質の物理状態を定めている物理量

例 完全気体（理想気体）の体積 22.41 L (1気圧・25°C・1 molの場合)

完全気体の状態方程式：

問題1-1 3. 教科書p.30の表1A・1を見て、間違っているものを選びなさい

- (1)  $1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ hPa} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$       (2)  $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$   
(3)  $1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$       (4)  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

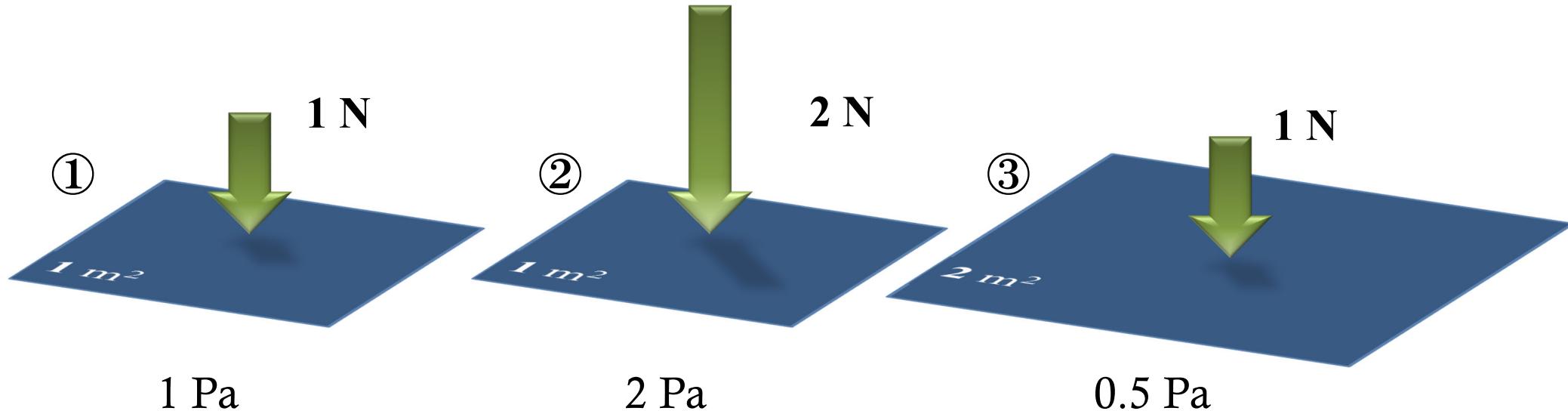
4.教科書p.30~31の「圧力」を読み、間違っているものを選びなさい

- (1) 圧力のSI単位は、**Pa**である。  
(2) 標準圧力は**1 atm**である。  
(3) 標準圧力は、 **$p^\ominus$** で表す。  
(4) 力学的平衡とは、**可動壁が静止した状態**である。

$$p = \frac{F}{A} \quad (0-3-2)$$

圧力：単位面積あたりの力の大きさ

気体：容器に絶えず衝突している = 容器の壁を押している



『①②③より、粒子の密度が小さくなる → 圧力小』



『温度一定なら、粒子の密度  $\rho$  と圧力は比例する』

$$p \propto \rho = \boxed{\quad} \quad (1-1-1) \quad \rightarrow \quad pV = n \times (\text{定数}) \quad (1-1-2)$$

Boyleの法則

気体の温度は分子の「速さ」に関係している

→ 2章（気体の分子運動論モデル）で扱う

・気圧計 (Barometer)：液柱の高さから圧力を求める

例題1A・1：水銀柱や液柱の高さから外気圧の値を求める方法

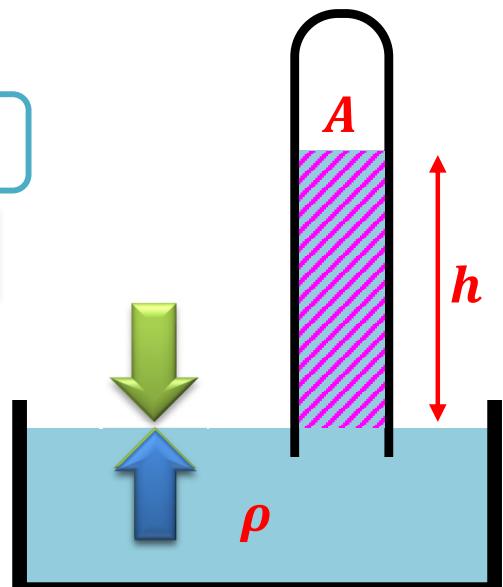
液体の（質量）密度  $\rho$  液柱の高さ  $h$  重力加速度  $g$

考え方：液体が空気を押す圧力 = 空気の圧力

$$p = \frac{F}{A} \quad (0-3-2)$$

密度  $\rho$ ：単位面積あたりの質量  
 $\rho = \frac{m}{V} \quad (1-1-3)$

液面から上の液体の体積  $V$ ： $V = hA \quad (1-1-4)$



\*液体は不揮発性

$$F = mg$$

$$\text{液体の質量 } m : m = \rho V = \rho h A$$

$$p = \frac{\rho h A g}{A} = \rho h g \quad (1-1-5)$$

液体が空気を押す圧力（静水圧）

\*圧力は液柱の断面積  $A$  に依存しない → 太さは液柱の高さに関係ない

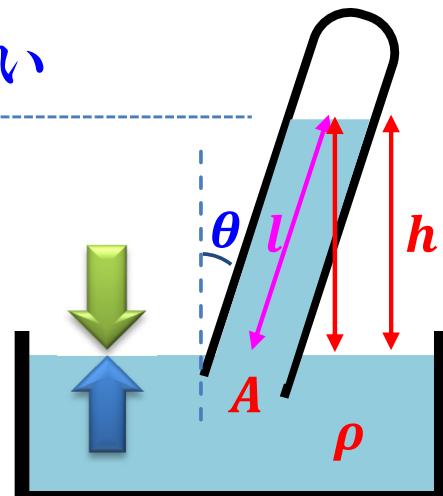
例題1A・1 自主問題 右図が自主問題 解く手順・考え方は同じ

Point!

円柱の体積 = 底面積 × 高さ

$$V = hA = Al \cos \theta \quad (1-1-4)' \quad \rightarrow \quad p = \rho gl \cos \theta \quad (1-1-5)'$$

液体の高さ  $h$  で考えれば傾きは関係ない



## 1-2 温度 (Temperature)

### 熱力学第0法則

物体Aと物体Bが熱平衡 & 物体Bと物体Cが熱平衡

↓  
物体Aと物体Cも熱平衡

熱力学第0法則 → 温度計の概念の正当化

(正しい温度計 → 任意の物体の温度が求められる)



### ・ 温度 (Temperature)

記号 :  $T$  (K)     $\theta$  ( $^{\circ}\text{C}$  : Celsius Degree)

単位 : SI単位系では、K を用いる (絶対温度)    ( $^{\circ}\text{C}$  : 相対温度)

定義 : 热平衡を特徴づける尺度 (3頁先)

2つの物体が熱平衡にあるとき、2つの物体の温度が等しい  
分子の内部運動 (熱運動) のエネルギーの平均を定める尺度

### ・ 温度目盛の種類

セルシウス目盛 (Celsius Scale) : 1気圧下 氷の融点  $0^{\circ}\text{C}$  水の沸点  $100^{\circ}\text{C}$

完全気体温度目盛 (Perfect-Gas Temperature Scale)

熱力学温度目盛 (Thermodynamic Temperature Scale) (絶対温度) } 等価

## ・温度計の歴史

- 1592年 ガリレオの温度計 空気を暖めて、水面の変化を観測  
 1714年 ファーレンハイトによる華氏目盛り ( $100\text{ F} = 37.8^\circ\text{C}$ )  
 1742年 セルシウスによる摂氏目盛り セルシウス目盛  
 1801年 Daltonの原子説  
 1821年 ゼーベックが熱電対を発明  
 1848年 ケルビン卿（トムソン）が絶対温度を提唱  
     Gay-Lussacの研究成果 (**Charleの法則**)  
     → 完全気体温度目盛



熱電対 (Thermocouple)

## 温度の規準 (2019年5月20日以前) :

水の三重点 (Triple Point)  $273.16\text{ K}$  ( $610.6\text{ Pa}$ ) の  $\frac{1}{273.16}$  が  $1\text{ K}$

↳ 水蒸気・水・氷の3態共存



同位体の密度で変わる

<https://www.youtube.com/watch?v=xYKT1MWNr4w>

温度の規準は2019年5月20日から変わった！

Boltzmann定数  $k$  を正確に  $1.380649 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$  と定める →  $1\text{ K}$  が決まる

# 2019年5月20日以降のSI単位の規準

## 光度：カンデラ

周波数540テラヘルツの単色放射を放出し、所定の方向におけるその放射強度が1/683ワット毎ステラジアンである光源のその方向における光度。

## 物質量：モル

0.012 キログラムの炭素 12 の中に存在する原子の数に等しい数の要素粒子を含む系の物質量である。

新

1モルは正確に  $6.02214076 \times 10^{23}$  の要素粒子を含む。

## 長さ：メートル

1秒の299792458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さ。

## 質量：キログラム

単位の大きさは国際キログラム原器の質量に等しい。

新

キログラムは、プランク定数  $h$  を正確に  $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js}$  と定めることによって設定される。

## 時間：秒

セシウム133の原子の基底状態の二つの超微細構造準位の間の遷移に対応する放射の周期の 9192631770倍の継続時間。



## 熱力学温度：ケルビン

水の三重点の熱力学温度の  $1/273.16$ 。

新

ケルビンは、ボルツマン定数  $k$  を正確に  $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  と定めることによって設定される。

## 電流：アンペア

真空中に1メートルの間隔で平行に配置された無限に小さい円形断面積を有する無限に長い二本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ1メートルにつき  $2 \times 10^{-7}$  ニュートンの力を及ぼし合う一定の電流。

新

アンペアは、電気素量  $e$  を正確に  $1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$  と定めることによって設定される。

### 問題1-2 3. 教科書p.31-32の「温度」を読み、間違っているものを選びなさい

- (1) セルシウス目盛は、水の凝固点と沸点を100等分した目盛りである。
- (2) セルシウス目盛の単位は「 $^{\circ}\text{C}$ 」で、1 atm 下の水の凝固点は  $\theta = 0^{\circ}\text{C}$  である。
- (3) 熱力学温度目盛の単位は「 $\text{K}$ 」である。
- (4) 絶対零度は、 $T = 0\text{ K}$  である。

#### ・熱 (Heat)

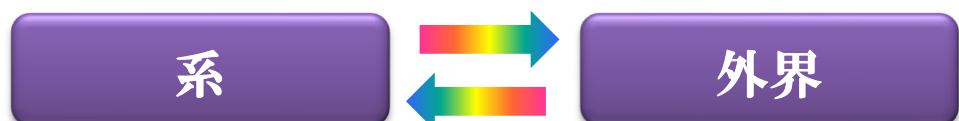
記号： $q$  or  $Q$

単位： $\text{J} \rightarrow$  热はエネルギーの1形態

定義：温度が異なる物体が接触すると、高温物体から低温物体に移動するエネルギー



系の温度 > 外界の温度  
熱は、一方向に流れる



系の温度 = 外界の温度  
熱は、見かけ上流れない  
**熱平衡(Thermal Equilibrium)**

\*熱は、エネルギーの移動の過程について定義できる。

\*物体の状態そのものについて定まる概念ではない。= 热素はない。

Point!

## ・エネルギー (Energy)

記号:  $E$  or  $\epsilon$

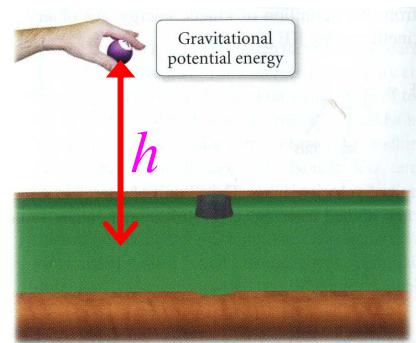
単位: J

定義: 仕事をする能力 (Capacity to do work)

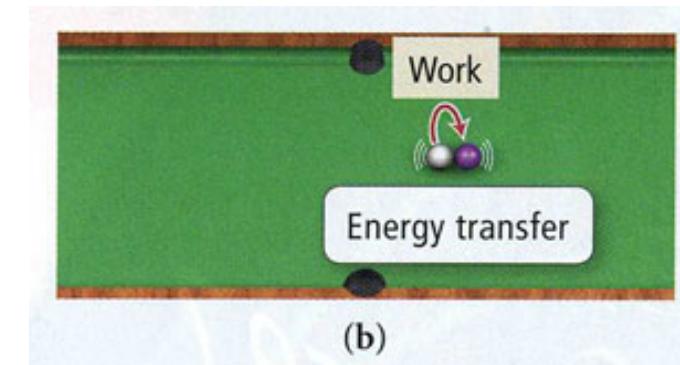
\*エネルギーとはギリシャ語で「仕事」の意味

エネルギーは変換 (Transfer) できる

### 運動エネルギー $\leftrightarrow$ ポテンシャルエネルギー



### 運動エネルギー $\leftrightarrow$ 運動エネルギー

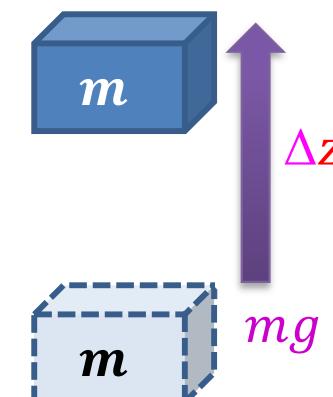


## ・仕事 (Work)

記号:  $w$

単位: J

定義: 力に逆らって物体を動かすこと



## 1-3 気体の状態方程式

バルクな物質の状態： $p, V, n, T$  で定まる 変数4 → 自由度3

〔**実在気体** (Real Gas) : 分子間相互作用・分子体積がある

〔**完全気体** (Perfect Gas) : 分子間相互作用がない孤立質点の集合

### ・完全気体の状態方程式が導かれるまで

**ボイルの法則 (Boyle's Law)** : Robert Boyle が1660年に発表

\* Daltonの原子説1801年 → Boyleは、原子・分子を知らない

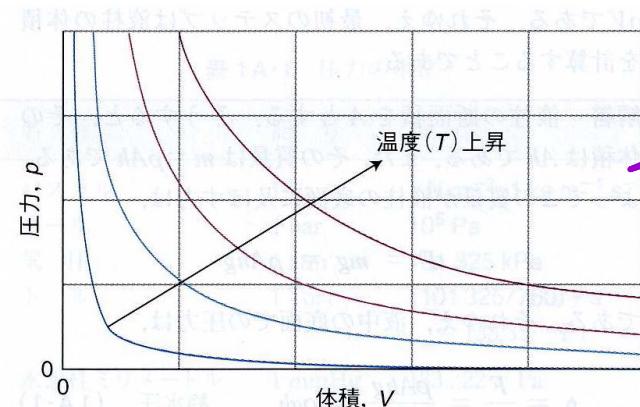


図 1A・2 いろいろな温度における一定量の完全気体の圧力-体積依存性。各曲線は双曲線 ( $pV = \text{一定}$ ) で、これを等温線という。

$$pV = a(\text{定数}) \quad (1-3-1)$$

$n, T$ 一定  
→ 自由度 1

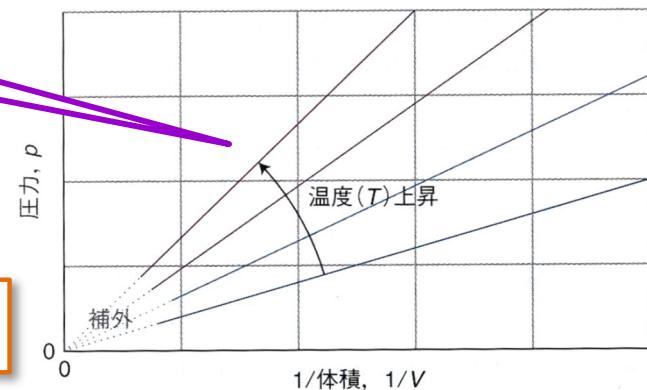


図 1A・3 一定温度で圧力を  $1/V$  に対してプロットすると直線が得られる。

$$p = a \times \left( \frac{1}{V} \right)$$

### グラフの作り方

- ・横軸：既知の量 縦軸：測定値
- ・一次関数になるようにプロット (傾き45度がbetter)

p.33 ノート

# グラフの作り方

- ・横軸：既知の量 縦軸：測定値
- ・一次関数になるようにプロット（傾き45度がbetter）

ノート 直線からのずれは曲線からのずれよりもより容易に検出できるので、二つの物理量の間の関係の妥当性を検証するためには、それらが直線を与えるようなプロットを行うのが最もよい。プロットしたとき、直線を与えるように表現するのは非常に重要であり、それは物理化学において一般的な手順である。

この実験：  
体積を変えたときの圧力を測っている



横軸：体積 縦軸：圧力

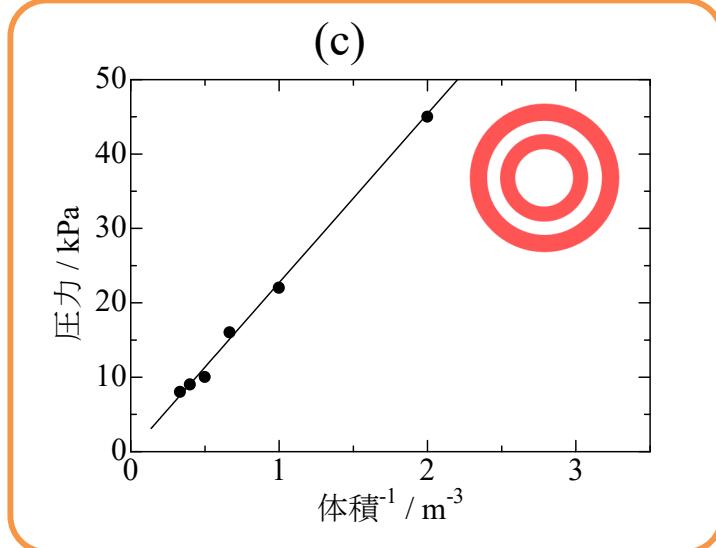
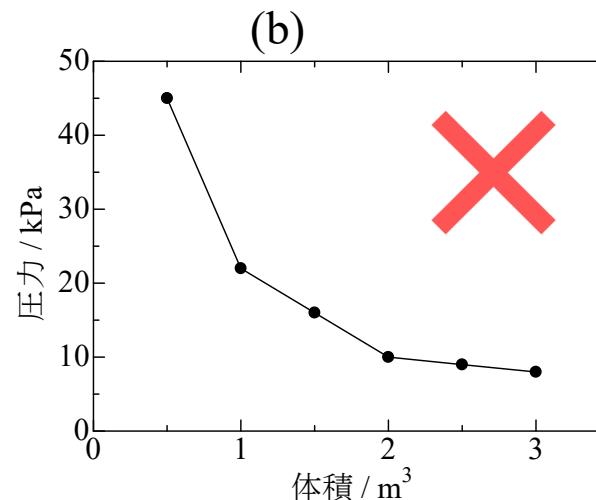
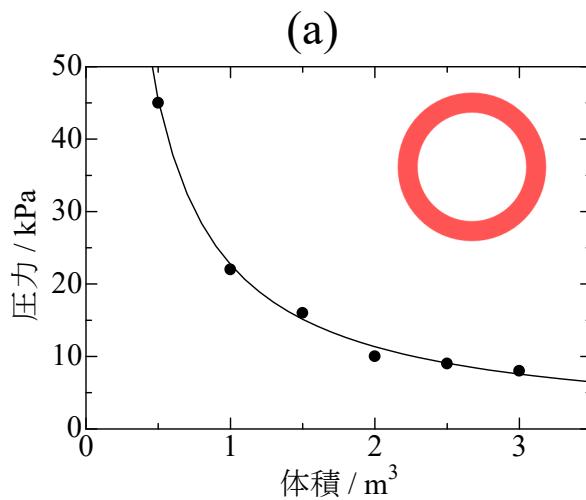
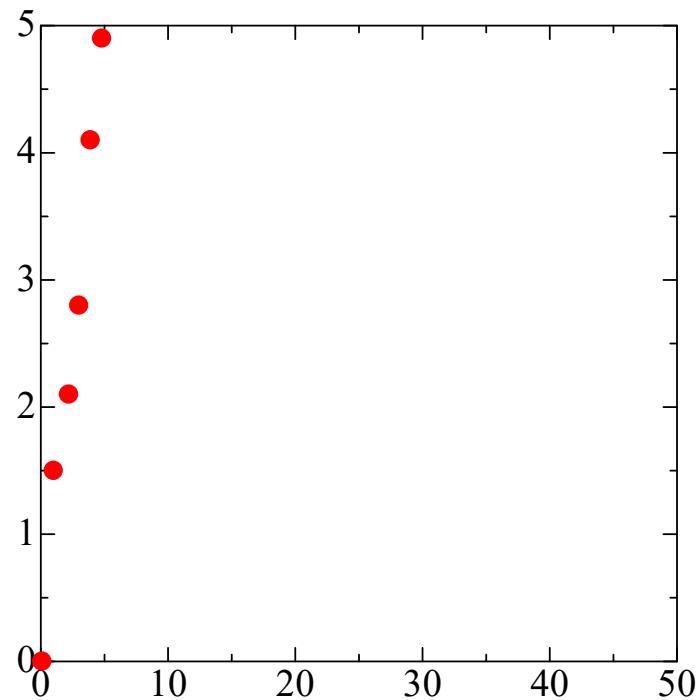


図 273 Kにおける気体Aの圧力と体積の関係

- ・ボイルの法則を与えることが理論的に考えられるので、(b) は×
- ・直線を与えるようなプロット (c) が最も良い

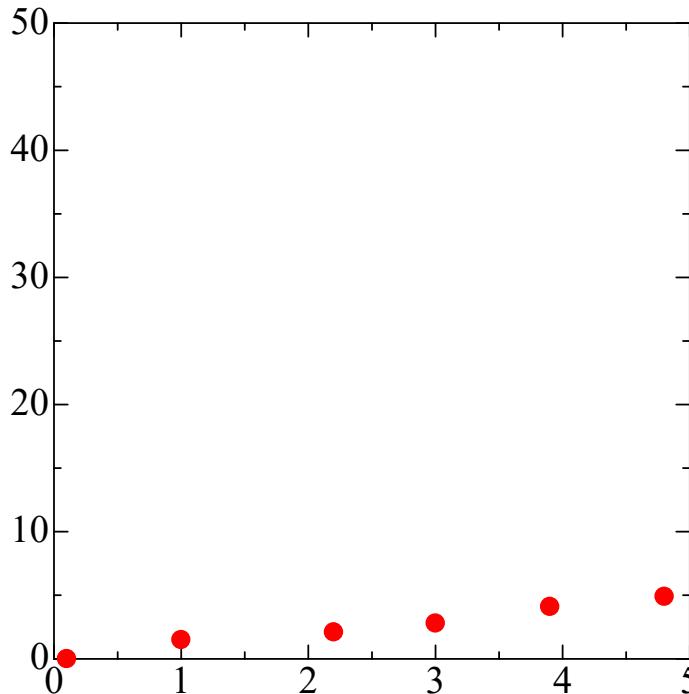
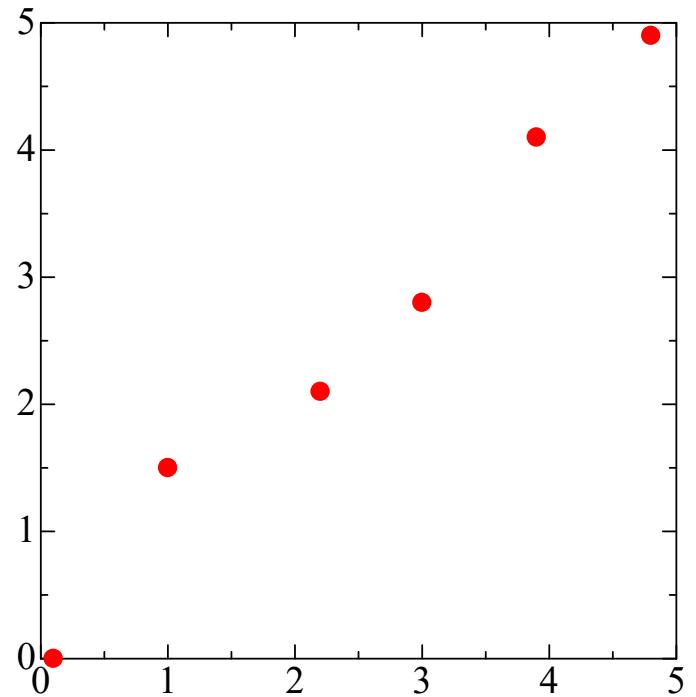
同じ実験を行っても、データのまとめ方でそのレポート・論文の評価が異なる

基礎実験などで実践していこう！



全体が45度になるようにプロットすることで、データのばらつきがよくわかる  
 \* 「ばらつき」に着目しているので各軸のタイトルなどは省略している

ノート 直線からのずれは曲線からのずれよりもより容易に検出できるので、二つの物理量の間の関係の妥当性を検証するためには、それらが直線を与えるようなプロットを行うのが最もよい。プロットしたとき、直線を与えるように表現するのは非常に重要であり、それは物理化学において一般的な手順である。



\*自然科学のレポート・論文は「読み手」に誤解を与えないように書くことが大切

## シャルルの法則 (Charle's Law) : J.A.C. Charle が1787年に発見

J. Gay-Lussacにより1801年に発表

Boyleの法則から100年以上後 ← 温度の計測技術・単位が不十分だったため

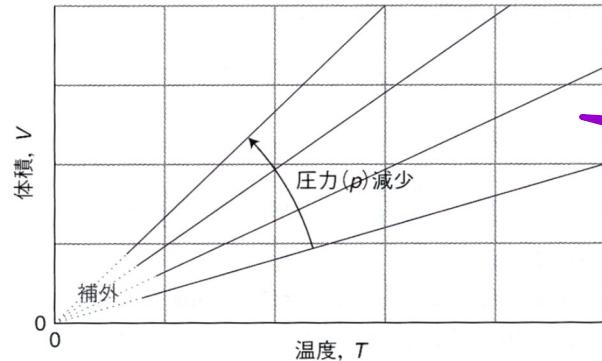


図 1A-4 一定圧力で、一定量の気体の体積の温度による変化。どの場合にも等圧線を  $T = 0$ 、すなわち  $\theta = -273^{\circ}\text{C}$  へ補外すると体積は 0 になることに注意しよう。

$$V = b(\text{定数})T \quad (1-3-2)$$

等圧線

## アボガドロの原理 (Avogadro's Principle) :

1811年に発表 (アボガドロの分子説)

気体の種類に関係なく、等モルの気体が占める体積は一定

$$pV = a(\text{定数}) \quad (1-3-1)$$

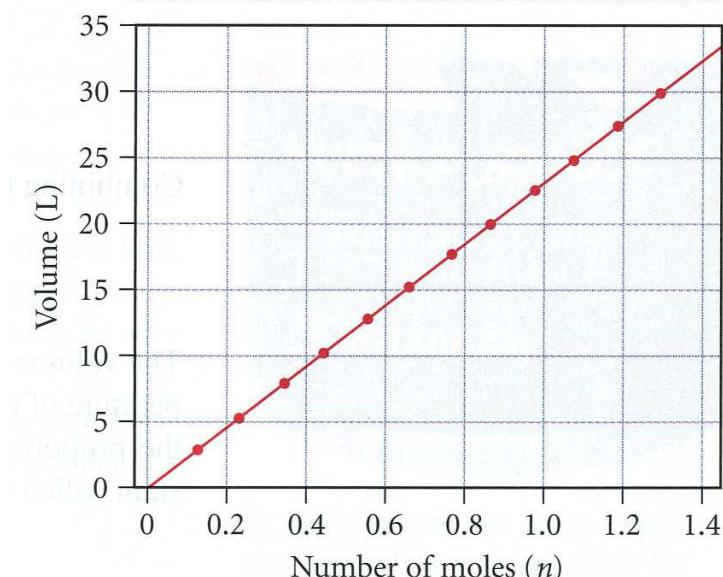
$$V = b(\text{定数})T \quad (1-3-2)$$

$$V = c(\text{定数})n \quad (1-3-3)$$

$$V = c(\text{定数})n \quad (1-3-3)$$

完全気体の  
状態方程式

(1-3-4)



## ・気体定数 (Gas Constant) :

化学では1 molの集合を規準に扱う 物理は1個を扱う

$$R = \boxed{\quad} \quad (1-3-5)$$

$k$  : Boltzmann Constant  
 $N_A$  : Avogadro Number

## ・完全気体の状態方程式

$$pV = nRT \quad (1-3-4)$$

(1-3-4) → 3変数 ( $n$ 一定の場合) → グラフは3次元

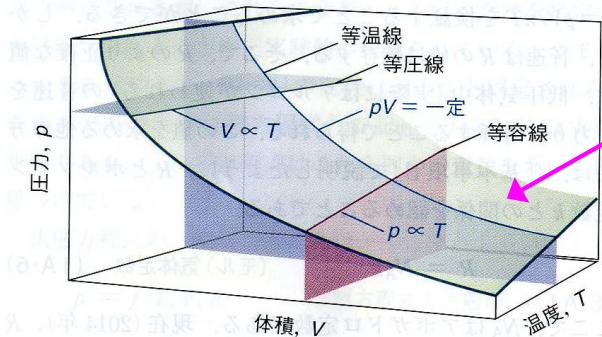
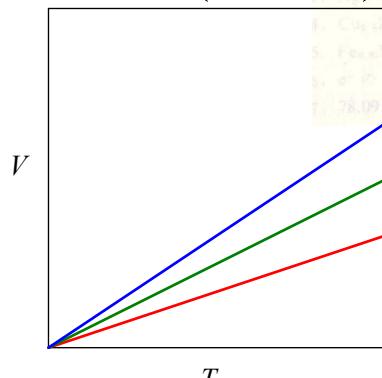


図1A・7 図1A・6の曲面を一定温度で通過する断面は、図1A・2の等温線、図1A・4の等圧線、図1A・5の等容線を与える。

完全気体の状態  
表面の上のみ

等压線(Isobars)



完全気体 1 molの体積

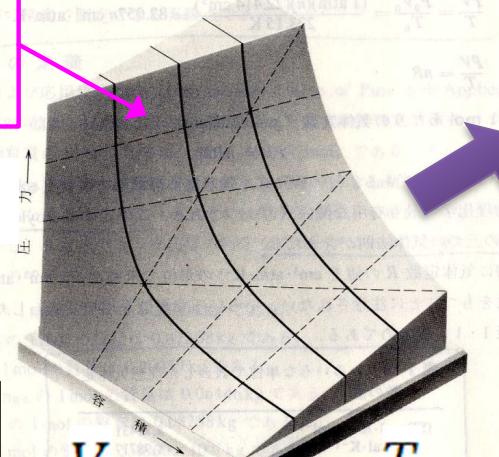
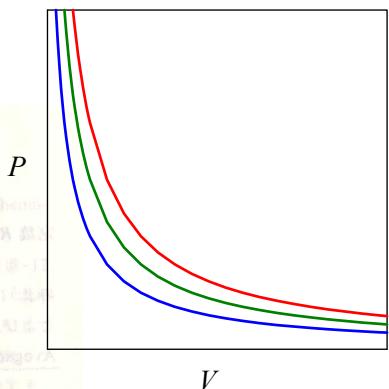
22.414 dm<sup>3</sup> (1 atm, 273.15 K)

24.789 dm<sup>3</sup> (1 bar, 298.15 K)

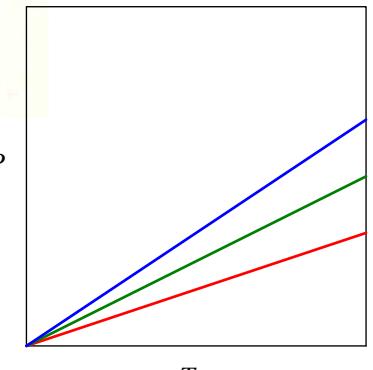
表1A・2 いろいろな単位で表したときの気体定数 ( $R = N_A k$ )

$R$	
8.314 46	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
8.205 73 × 10 <sup>-2</sup>	dm <sup>3</sup> atm K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
8.314 46 × 10 <sup>-2</sup>	dm <sup>3</sup> bar K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
8.314 46	Pa m <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
62.364	dm <sup>3</sup> Torr K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
1.987 20	cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

等温線(Isothermal)



等容線(Isochors)



## ・標準環境における完全気体の体積

### 問題1-3 3. 教科書p.35の左カラムを読み、正しい物を選びなさい

- (1) 完全気体の体積は、0°C、1 atm を標準にする
- (2) 完全気体の体積は、25°C、1 atm を標準にする
- (3) 完全気体の体積は、0°C、1 bar を標準にする
- (4) 完全気体の体積は、25°C、1 bar を標準にする

4. 標準環境温度と圧力下における完全気体1 molの体積を選びなさい。

- (1) 22.414 dm<sup>3</sup>
- (2) 0.22414 L
- (3) 24.789 dm<sup>3</sup>
- (4) 1.0000 dm<sup>3</sup>

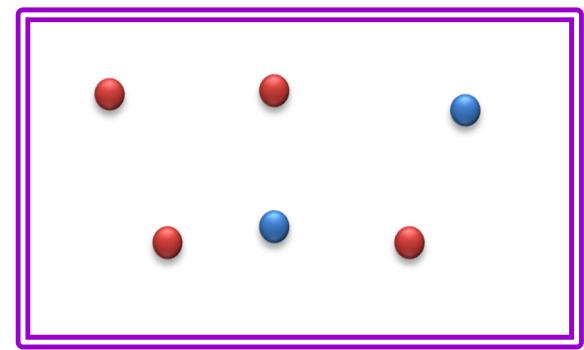
標準環境温度と圧力は、物質を比較する際の条件  
2年生以降の講義・研究で深く関係してくる

## 1-4 混合気体

### ・分圧 (Partial Pressure)

**定義：**他の分子を取り除いて、その成分だけで全体積を占めたと仮定したときの圧力

$$p_i V = n_i R T \quad (1-4-1)$$



体積  $V$  温度  $T$

### ・分圧の法則 (Law of Partial Pressure)

「混合気体の法則」 or 「Daltonの法則」とも呼ばれる

**全圧 = 分圧の総和**  $p = \sum_{i=1}^N p_i \quad (1-4-2)$

2種類の  
気体の場合  $p = p_1 + p_2$

### ・モル分率 (Mole Fraction)

モル濃度・質量%濃度・質量密度などと同様に割合を示す1つの表現方法

モル分率  $x_i =$

$$(1-4-3)$$

$n_i$  : 分子  $i$  のモル  
 $n$  : 全体のモル

モル分率は 0~1 の値

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1$$

問題：H<sub>2</sub> 1.5 mol、N<sub>2</sub> 3.5 molの混合気体中のH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>のモル分率を求めよ

## ・モル分率と分圧

状態方程式  $pV = nRT \rightarrow \frac{RT}{V} = \frac{p}{n}$  (1-4-4)      (1-4-1)  $\rightarrow p_i = n_i \frac{RT}{V}$

モル分率  $x_i = \frac{n_i}{n}$  (1-4-3)

上記の式より

$$p_i = \boxed{\quad}$$
 (1-4-5)

### 例題1A・3：分圧の計算

質量%濃度：N<sub>2</sub> 75.5, O<sub>2</sub> 23.2, Ar 1.3 全圧1.20 atmのときの分圧

方針： $p_i = n_i x_i$  を使う 質量%濃度 → モル分率に変換

$$\text{質量\%濃度} = \frac{\text{その物質の質量}}{\text{全体の質量}} \times 100$$

	N <sub>2</sub> (M = 28.02)	O <sub>2</sub> (M = 32.00)	Ar (M = 39.95)	Total
100 gの気体なら	75.5 g	23.2 g	1.3 g	
モル	2.694 mol	0.725 mol	0.0325 mol	3.452 mol
モル分率	0.780	0.210	0.00943	
分圧	0.937 atm	0.252 atm	0.011 atm	1.20 atm

# 第1章 完全気体 まとめ

『完全気体 (Perfect Gas)』 = 『理想気体 (Ideal Gas)』

完全気体の状態方程式： $pV = nRT$

熱力学第0法則：

物体Aと物体Bが熱平衡 & 物体Bと物体Cが熱平衡  
→ 物体Aと物体Cも熱平衡

温度と熱は異なる

温度：熱の移動を表す際の尺度

熱：エネルギー

熱

エネルギーの移動の過程について定義できる。  
物体の状態そのものについて定まる概念ではない。 = 热素はない。

疑問1-1：圧力の起源は分子の衝突。風船表面は凸凹していない。  
どの程度の頻度で衝突している？

疑問1-2：エネルギーって何？

疑問1-3：温度Tとエネルギーの関係は？

解決済み

講義課題 1. 理想気体の状態方程式は、 $pV = nRT$ 。

式から「 $pV$ 」と「 $nRT$ 」は同じ物を表すけど、何を表しているのだろう？

講義課題 2. 圧力・体積・温度って何？ 温度と熱は何が違う？

解決済み

解決済み