

化学熱力学 2023

前期前半 火曜日 5限・水曜日4限

本多 尚

hhonda@yokohama-cu.ac.jp
<http://honda.sci.yokohama-cu.ac.jp/>
理学系研究棟543号室

教科書 日本語版か英語版を用意して下さい

日本語：アトキンス物理化学（上）第10版（化学概説Cと同じ教科書）

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

自然科学の基礎的な概念であるエネルギーやエントロピーに関する知識を身に付けることを目標とする

講義概要

化学は、大きく分けて、有機化学・無機化学・物理化学・分析化学に分類できます。この講義は、物理化学の内容の中から、熱やエネルギーに関する分野を扱います。具体的には、熱・エンタルピー・エントロピー・自由エネルギーなどの基礎概念を説明します。これらの概念は、化学だけでなく、生命分野や物理学分野など自然科学を理解する上で必要不可欠なものです。

理学部の専門科目/理学系の基幹科目なので、1年生の化学の講義の復習から以下の内容を講義内で発展させていきます。

- ・物理化学の基礎
- ・完全気体と実在気体
- ・熱力学第1法則
- ・熱力学第2法則・第3法則
- ・自由エネルギー

成績評価方法

出席課題(55%)・レポート課題(45%)で、総合的に評価します

* 出席は講義中に出す出席課題(Forms)でカウントします

Formsの問題の正解・不正解は成績にはあまり影響しません

要 約 目 次

1年生科目 2年生科目 3年生科目

化学概説C
化学熱力学
溶液化学

化学概説C
量子化学

上 巻

基本事項

第 I 部 熱 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 巻

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 変 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

先端機器分析化学

化学反応速度論
エネルギー変換

化学熱力学 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

2 年生科目

3 年生科目

化学概説A

基礎有機化学

有機化学

創薬有機化学

天然物有機化学

化学概説B

基礎無機化学

無機化学

錯体化学

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

量子化学

分析化学

先端機器分析化学

基礎化学実験

自然科学実験Ia

自然科学実験IIa

物質計測実験

化学概説C

化学熱力学

溶液化学

気体の性質

第1法則

第2・3法則

相変化

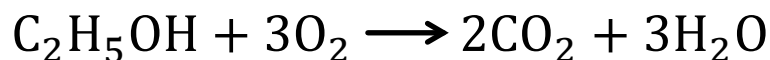
混合物

化学平衡

化学熱力学：溶液化学・化学反応速度論・エネルギー変換の前提科目

問題（この講義でこれが分かる）： アルコールや炭化水素に火をつけると、水と二酸化炭素になる。でも水と二酸化炭素を混ぜ、冷やしても熱してもアルコールや炭化水素に戻らない。なぜ？
なぜ、動物は食事をする必要があるのだろうか？

化学反応はどんな反応でも紙の上を書くことができる。
しかし、実際に進まない反応もある。



なぜ多くの化学反応は一つの方向にしか進まないのだろうか？

自由エネルギーを理解する = 化学反応や自然科学の本質を理解
→ 生命現象の理解や新しい物質を創製できる

講義のLoad Map

自由エネルギーの理解

内部エネルギー・エンタルピー

エントロピー
(乱雑さ・自由度)

熱力学第1法則

熱力学第2法則

熱力学第3法則

仕事・熱・熱容量

第1章 化学概説Cの復習と化学熱力学を学ぶ準備

1-1. 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	ℓ or x or a	Meter	m
面積	Area	A	Square Meter	m ²
体積	Volume	V	Cubic Meter	m ³
力	Force	F	Newton	N (kg m s ⁻²)
圧力	Pressure	p or P	Pascal	Pa (N m ⁻² or J m ⁻³)
温度	Temperature	T	Kelvin	K
質量	Mass	m	Kilogram	kg
エネルギー	Energy	E	Joule	J (N m)
時間	Time	t	Second	s
物質質量	Amount of Substance	n	Mole	mol

・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

単位をきちんと書く癖を身につけましょう！

・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 , $0.3 \text{ N}\cdot\text{m}$, $V (\text{m}^3)$ など

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

* どちらでもかまわないが、講義では教科書にあわせて主に物理系を用いる

1-2. 四則演算 (+, -, ×, ÷)

和・差：同じ単位でしか計算できない → 和・差は、新しい単位を作らない

積・商：異なる単位（次元）で演算可能 → 新しい単位を作り出す

単位もかけ算・割り算をする！

問題1-1

以下の計算を行い、適切な答えを選びなさい

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$$

3. 20 mと30 mを足す (1)50 (2)50m (3)50 m² (4)解無し
4. 20 mと30 m²を足す (1)50 (2)50 m (3)50 m² (4)解無し
5. 20 mと30 m²を掛ける (1)600 m (2)600 m² (3)600 m³ (4)解無し
6. 20℃の水 100 mL に20℃の水 100 mL を加えると何℃になる？
(1)0℃ (2)20℃ (3)40℃ (4)この条件では分からない
7. 0.1 mol dm⁻³のNaCl水溶液 1 L に0.1 mol dm⁻³のNaCl水溶液 1 L を加えた。混合後の水溶液のモル濃度は「何mol dm⁻³」になる？
(1)0.05 mol dm⁻³ (2)0.1 mol dm⁻³ (3)0.2 mol dm⁻³ (4)解無し
8. 設問7と同様に、0.1 mol dm⁻³のNaCl水溶液 1 L に0.1 mol dm⁻³のNaCl水溶液 1 L を加えた。混合後の水溶液中のNaClは「何mol」になる？
(1)0.05 mol (2)0.1 mol (3)0.2 mol (4)解無し

単純に足し算・引き算できない物理量がある

どうやって区別する？

• 示量変数(Extensive Variable)

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

物質全体の測定
で得られる量

体積	V	面積	A	長さ	ℓ
質量	m	物質量	n	エネルギー	E
エンタルピー	H	エントロピー	S	など	

$$m_{\text{Total}} = m_1 + m_2 \quad 1 \text{ kgと} 1 \text{ kgを足すと} 2 \text{ kg}$$

• 示強変数(Intensive Variable)

系の体積や質量に依存しない (変化しない)
物体の量が2倍になっても、その物理変数は変わらない

圧力	p	密度	ρ	
濃度	c	温度	T	など

容器の一部分の測定
で得られる量

$$T_{\text{Total}} \neq T_1 + T_2 \quad 20^\circ\text{Cの水} 1 \text{ Lと} 20^\circ\text{Cの水} 1 \text{ Lを足しても} 20^\circ\text{C}$$

* 一般に、示強変数は、ある変数を示量変数で割っている

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

状態関数 (State Function)

最初と最後の状態だけに依存する関数 道のりには依存しない

例えば登山 高さの差 (Δh) は、道のりには関係ない Δh と書ける

体積、質量、物質量、内部エネルギー、エンタルピー
エントロピー (示量変数)

圧力、密度、濃度、温度 (示強変数) など

Point!

経路関数 (Path Function)

道のりに依存する変数

最初と最後だけでは決まらない関数

例えば登山：労力 (仕事) は、道のりに関係する

仕事 (w)、熱量 (q) など

ポテンシャルエネルギー： $mg\Delta h$

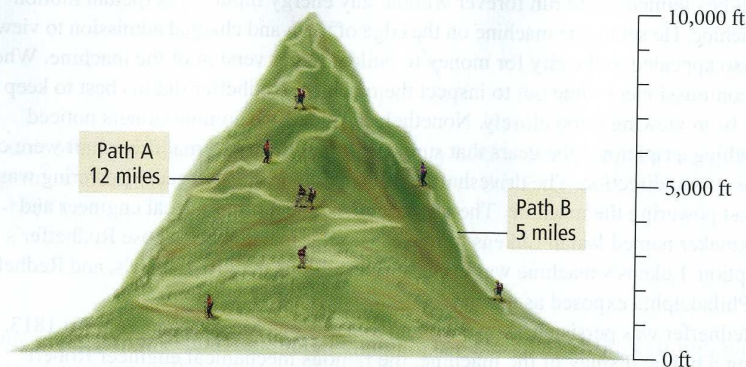
Point!

$\Delta w, \Delta q$ のように書けない
変化量は w, q のように書く

微分記号も dw, dq のように書けない
 $\delta w, \delta q$ or $\bar{d}w, \bar{d}q$ のように書く

* 講義では δ を使う

A State Function
Change in altitude depends only on the difference between the initial and final values,
not on the path taken.



徒歩とロープウェイで登ると...

1-5. 微分

「化学概説C」では扱っていない部分
「微分と積分」の復習

p.62

一回微分は関数の接線の傾き

微分の定義（高校の復習）

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (1-5-1)$$

$$\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} \quad (1-5-2) \quad \text{傾き}$$

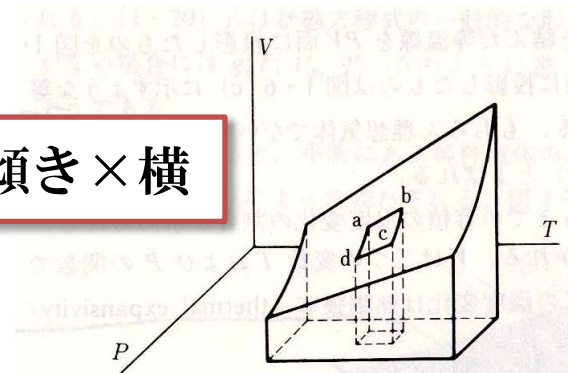
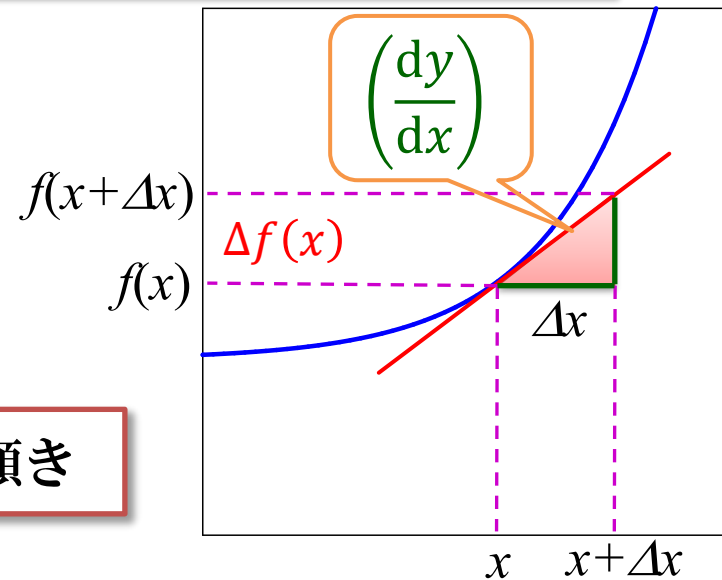
(1-5-1)と(1-5-2)より

$$\Delta f(x) = \quad (1-5-3)$$

(括弧はなくてもOK)

高さ = 傾き × 横

Point!



高校までは、 $f(x) = ax^n$ のような 1 変数の微分：右上のような2次元のグラフ

$V_m = R \frac{T}{p}$ は 2 変数 → 2 変数を含む関数の微分が必要：3次元のグラフ

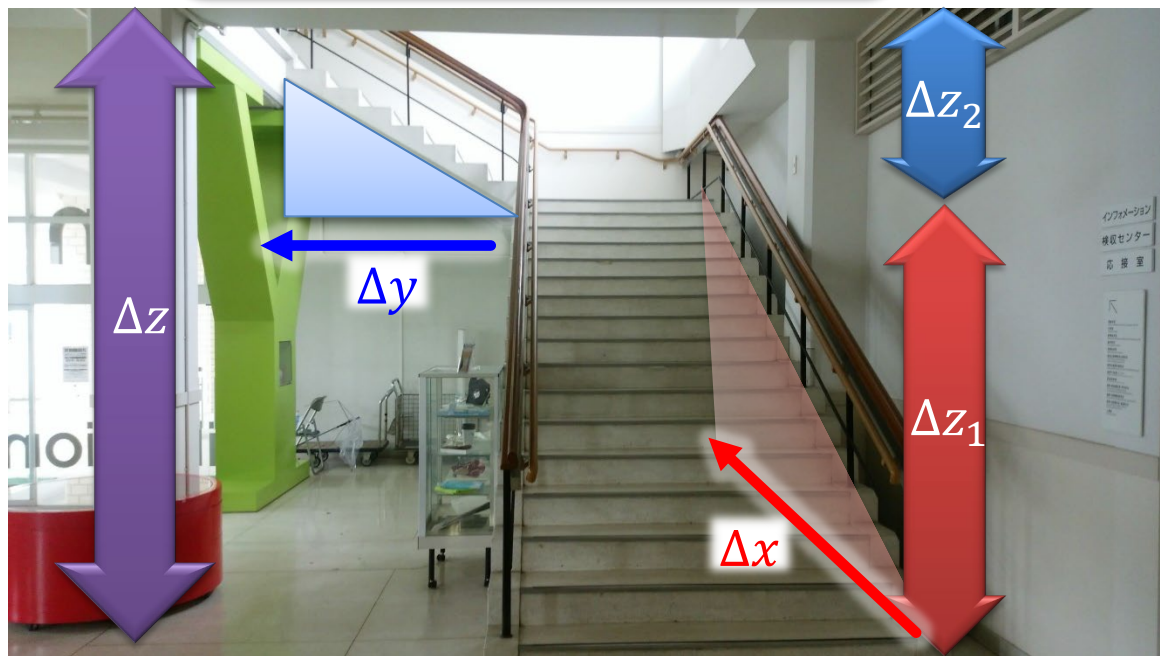
V_m : 1 molの気体の体積

問題1-2

下の写真の1階と2階の高さ Δz を表す「式の形」を予想しなさい

$$\Delta y = \left(\frac{dy}{dx} \right) \Delta x \quad (1-5-3)'$$

高さ＝傾き×横



本校舎1階

$$(1) \Delta z = \left(\frac{dz}{dx} \right) \Delta x + \left(\frac{dz}{dy} \right) \Delta y$$

$$(2) \Delta z = \left(\frac{dz}{dx} \right) \Delta y + \left(\frac{dz}{dy} \right) \Delta x$$

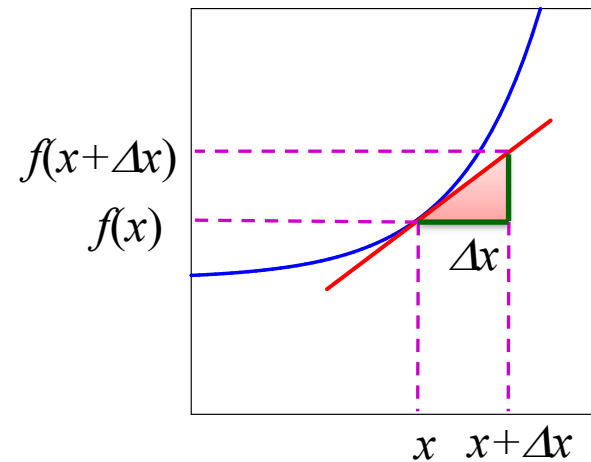
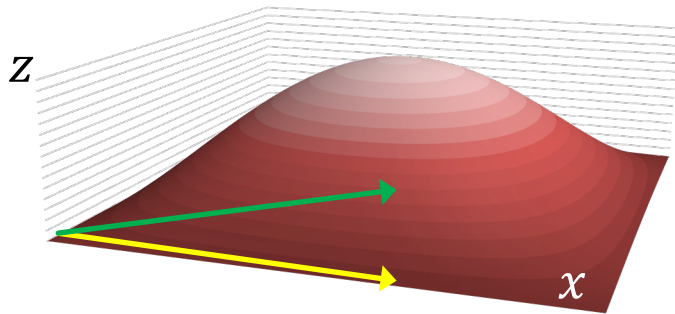
$$(3) \Delta z = \left(\frac{dz}{dx} \right) \Delta z + \left(\frac{dz}{dy} \right) \Delta z$$

$$(4) \Delta z = \left(\frac{dz}{dx} \right) \Delta x \times \left(\frac{dz}{dy} \right) \Delta y$$

* 厳密に言うところの中に正解はないです。「式の形」を予想して下さい

なぜ、(1)は正確ではないのだろうか？

$$(1) \quad \Delta z = \left(\frac{dz}{dx} \right) \Delta x + \left(\frac{dz}{dy} \right) \Delta y \quad (1-5-4)$$



2次元：奥行きは一定

Point!

$\frac{dz}{dx}$ を計算するとき、 y は固定（定数）しないと・・・

2変数以上の微分でてくる概念

・ 偏微分(Partial Differential)

2変数以上の微分：着目している変数以外は定数とする

(1-5-4)の
正しい表記

Δz

=



(1-5-5)

y を一定にして、 x を微少変化させたときの z の変化量（傾き）

2変数の微分のイメージ

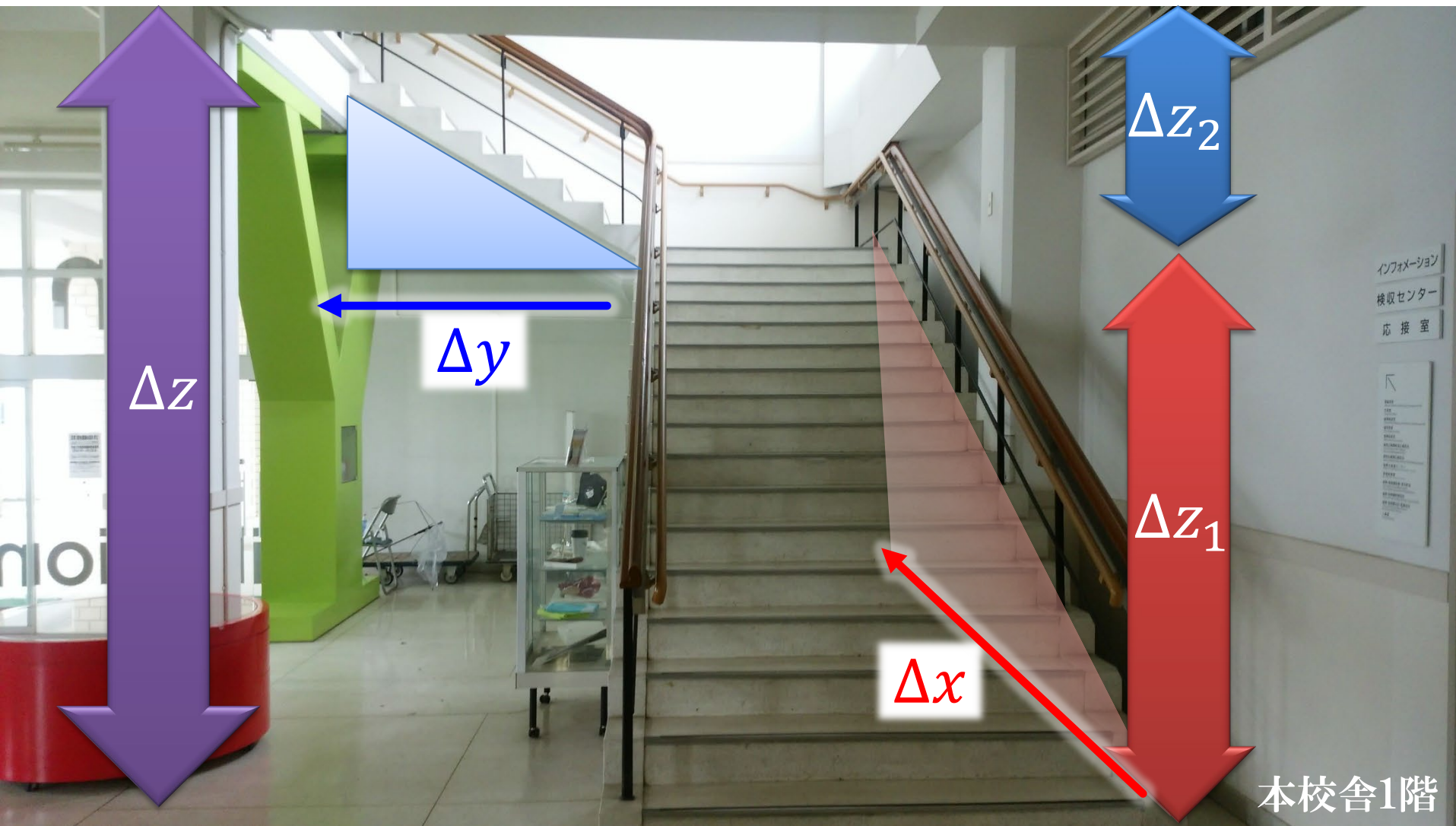
$$\Delta y = \left(\frac{dy}{dx} \right) \Delta x$$

1変数の微分



$$\Delta z = \Delta z_1 + \Delta z_2 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \Delta y \quad (1-5-5)$$

2変数の微分



練習：以下の関数を微分しなさい。

関数： $z = 3x^2 + 5$ $\frac{dz}{dx}$ を求めなさい

$\frac{dz}{dx} =$

関数： $z = 3x^2y + 5y^2 + 2$ $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ を求めなさい

$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y =$

問題1-3 関数 $z = 3x^2y^2 - 5x^2 + y^2 - 2xy + 7$ について答えなさい

3. $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ を求めなさい (1) $6xy^2 - 10x + y^2 - 2y + 7$ (2) $6x - 10x - 2$
(3) $12xy - 10x + 2y - 2$ (4) $6xy^2 - 10x - 2y$

4. $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ を求めなさい (1) 0 (2) $12xy - 2$
(3) $12xy + 2y - 2$ (4) 12

* 設問3の答えを y で偏微分する (x は定数とし、 y で微分する)

5. $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ を求めなさい (1) 0 (2) $12xy - 2$
(3) $12xy + 2y - 2x$ (4) 12

4と5の問題から何か気づいたことある？

問題 1 - 3

どんな関数でも

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (1-5-6)$$

が成り立つ？

問題：1 molの完全気体について
以下の偏微分係数を求めなさい

1 molの完全気体

$$V = \frac{RT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \boxed{}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \boxed{}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \boxed{}$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \boxed{}$$

状態関数である体積に関して(1-5-6)が成り立つことが分かった

どんな関数でも (1-5-6)が成り立つ??

残った関数は、経路関数！

経路関数について見ていこう！

仕事・熱：経路関数 ……具体的な式の形はまだ扱っていない

ここで、関係式を導出すると流れが悪い

→「以下の関数について考える」にとどめる

$$\delta w = \frac{RT}{p} dp - R dT \quad (1-5-7)$$



$$\left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p} \quad (1-5-8)$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_p = -R \quad (1-5-9)$$

この関係式は2章で、改めて説明します

問題：以下の偏微分係数を求めなさい

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T =$$



$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_p =$$



経路関数

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \neq \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (1-5-10)$$

Point !

ここまでをまとめよう！

状態関数

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (1-5-6)$$

完全微分
(Exact Differential)

経路関数

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \neq \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (1-5-10)$$

不完全微分
(Inexact Differential)

これらの意味は

状態関数：道のりに依存しない
経路関数：道のりに依存する

に関する

道のりに依存しない → 微分の順番関係ない
道のりに依存する → 微分の順番で結果が異なる

教科書の説明は、2章が終わった後で読むと分かりやすい

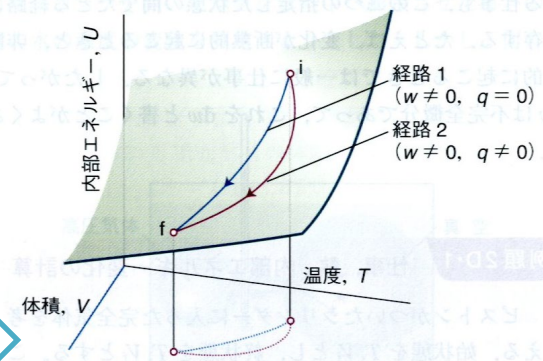


図 2D-1 系の体積と温度が変わると内部エネルギーが変化する。図の経路 1 と経路 2 はそれぞれ断熱経路と非断熱経路を表す。この二つでは q と w は異なる値であるが、 ΔU の値は同じである。

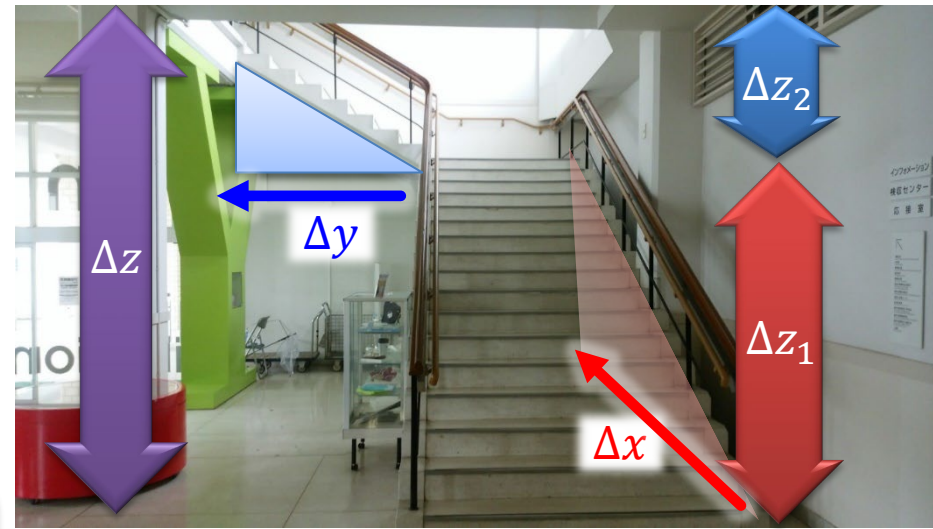
・全微分(Total Differential)

x, y が、 $\Delta x, \Delta y$ 変化したとき、

$$\Delta z = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \Delta y \quad (1-5-5)$$

全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-5-11)$$



2変数 (x, y) の場合の全微分

Δ : 2点間の差 (有限の差) 10 nm, 2 km など

d : 2点間の差 (無限に小さい差) 0.00...01 m など → 微分記号

n 変数 $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の場合の全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots, x_n} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_n} \right)_{x_1, \dots, x_{n-1}} dx_n \quad (1-5-12)$$

x_1 を含まない

x_2 を含まない

x_n を含まない

理解しよう!

化学熱力学の基礎概念の説明には主に気体が使われる
理由：分子間相互作用の影響が小さい



気体の状態方程式等をまとめておこう！

完全気体（理想気体）：分子の大きさ・分子間力 0

実在気体：分子の大きさ・分子間力 $\neq 0$

完全気体の状態方程式

$$pV = nRT \quad (1-6-1)$$

実在気体の状態方程式

ない！ モデルはある
その1つが van der Waals状態方程式

問題1-4

van der Waals状態方程式を選びなさい（ a, b は定数）

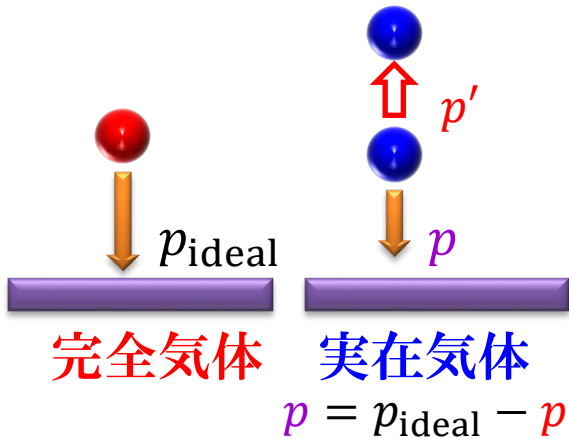
p.49

$$(1) \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V + nb] = nRT \quad (2) \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

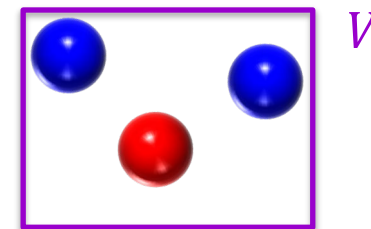
$$(3) \left[p - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V + nb] = nRT \quad (4) \left[p - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

van der Waals状態方程式

(1-6-2)

 a : 分子間力 (引力) に関する定数 b : 分子体積に関する定数 (斥力)

Point!



$$V_{\text{ideal}} = V - nb$$

- a, b が 0 のとき完全気体の状態方程式
- a, b は実験で決める (a, b は温度変化しない)

「化学概説C」と「微分と積分」の復習 終了
 → 化学熱力学の内容をはじめよう！

表 1C・3^{a)} ファンデルワールスパラメーター

	$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある。