

まえがき

物理化学は自分で問題を解いて初めて身に付く分野です。この考え方で、片岡は長年法政大学でアトキンスの物理化学の教科書を使って授業をしながら、多数の演習問題を作ってきました。

今回その中から、基本的事項が身に付く、易しめの問題を選びました。例題もできるだけ小さなステップに分割し、例題を読んで理解したら十分解ける問題を自習問題としてあげました。

内容は熱力学と量子力学です。どちらも基本的な部分だけですが、この部分を十分に理解することが多くの応用的分野での問題解決に役立つと考えています。

例題は基本事項が学べるように配置してあります。問題をあまり解いたことが無く、例題を独力で解くのが困難な場合は、解答を繰り返し読んで書き写してください。そうした作業を通して記憶に定着させてください。単に目で読むだけでは、深く理解せずに早く読み進みすぎるからです。

多くは式で問題を解き、数値を代入して妥当な値が得られるかを検討する普通の物理化学の問題のスタイルをとっていますが、コンピュータが普及している今日、これを理解に役立たないのはもったいないので、数値計算をPC上で解く問題もあります。

普通の熱力学の演習書では気体に関する限り、完全気体を仮定した問題が大部分を占めています。熱力学に基づいた計算を実行できるからです。今回われわれは、完全気体に加えて、ファンデルワールスの式を圧力だけでなく内部エネルギーについても示し、このタイプの実在気体に関する問題を加えました。内部エネルギーの状態方程式があると、多くの熱力学の問題を完全気体同様に解くことができる喜びを味わってほしいと思います。

多くの化学を学ぶ学生諸君が、熱力学と量子力学の基本的部分でつまづかないように願って書いたものです。この本が実際に有効であることを願っています。

2011年1月

著者

目次

Part 1 物理化学の基礎量とその単位

1-1 基礎的な量とその単位	2
1-1-1 長さ	2
1-1-2 質量	2
1-1-3 時間	3
1-1-4 速度	3
1-1-5 加速度	4
1-1-6 力	4
1-1-7 仕事	4
1-1-8 温度	5
1-1-9 物質質量	5
1-1-10 電流	6
1-1-11 電圧	6
1-1-12 電荷	6

Part 2 熱力学

2-1 圧力	10
2-1-1 圧力	10
2-1-2 液柱の底面における圧力	10
2-1-3 完全気体の圧力	11
2-1-4 気体の密度	11
2-1-5 気体の分子間距離	14
2-1-6 引力の効果	14
2-1-7 反発力の効果	15
2-1-8 ファンデルワールス状態方程式	16
2-1-9 臨界点	17
2-1-10 換算変数	18
2-1-11 対応状態の原理	19
2-1-12 圧力等温線図	19

2-2 熱力学第一法則	20
2-2-1 完全気体の内部エネルギー.....	20
2-2-2 実在気体の内部エネルギー.....	22
2-2-3 熱力学第一法則.....	23
2-2-4 気体の膨張の仕事.....	23
2-2-5 完全気体の等温可逆膨張.....	24
2-2-6 完全気体の自由膨張.....	25
2-2-7 実在気体の自由膨張.....	26
2-2-8 電気による加熱.....	27
2-2-9 熱測定.....	27
2-2-10 熱容量.....	28
2-2-11 エンタルピー.....	29
2-2-12 エンタルピーの温度変化.....	29
2-2-13 完全気体の断熱可逆膨張.....	30
2-2-14 完全気体の断熱可逆膨張による内部エネルギーとエンタルピー変化.....	32
2-2-15 断熱線.....	33
2-2-16 完全気体の膨張率.....	33
2-2-17 完全気体の等温圧縮率.....	34
2-2-18 実在気体の膨張率.....	34
2-2-19 実在気体の等温圧縮率.....	36
2-2-20 気体の膨張率のグラフ.....	36
2-2-21 気体の等温圧縮率のグラフ.....	37
2-2-22 エンタルピーの温度依存性.....	38
2-2-23 ジュールトムソン効果.....	39
2-3 熱力学第二法則と熱力学第三法則	40
2-3-1 完全気体の等温可逆膨張のエントロピー変化.....	40
2-3-2 定圧加熱による分子系のエントロピー変化.....	41
2-3-3 完全気体の体積と温度を変えたときのエントロピー変化.....	42
2-3-4 加熱による完全気体のエントロピー変化のグラフ.....	42
2-3-5 カルノーサイクル.....	43
2-3-6 熱力学第二法則.....	45
2-3-7 状態関数.....	45
2-3-8 孤立系のエントロピー変化.....	46
2-3-9 クラウジウスの不等式.....	46

2-4 熱力学第三法則と第一法則・第二法則の結合	47
2-4-1 熱力学第三法則.....	47
2-4-2 ヘルムホルツエネルギー.....	48
2-4-3 ギブズエネルギー.....	48
2-4-4 最大仕事.....	49
2-4-5 第一法則と第二法則の結合.....	49
2-4-6 偏微分係数.....	50
2-4-7 Maxwell の関係式 (1)	50
2-4-8 Maxwell の関係式 (2)	51
2-4-9 Maxwell の関係式 (3)	51
2-4-10 Maxwell の関係式 (4)	51
2-4-11 内部エネルギーの定温における体積依存性.....	52
2-4-12 定圧における内部エネルギーの温度依存性.....	53
2-4-13 C_p と C_v の関係.....	54
2-4-14 ギブズエネルギーの温度依存性.....	55
2-4-15 ギブズエネルギーの圧力依存性.....	56
2-4-16 完全気体のギブズエネルギーの圧力依存性.....	56
2-4-17 純物質の化学ポテンシャル.....	57
2-4-18 フガシティー.....	57
2-4-19 ファンデルワールス気体のフガシティー.....	58

Part 3 量子力学

3-1 古典物理学の破綻と量子論のさきがけ	64
3-1-1 黒体放射と古典物理学の破綻.....	64
3-1-2 プランク分布.....	65
3-1-3 低温熱容量.....	67
3-1-4 原子分子のスペクトル.....	68
3-1-5 電磁放射線の粒子性.....	69
3-1-6 粒子の波動性.....	70
3-2 微視的な系の力学	71
3-2-1 シュレーディンガー方程式.....	71
3-2-2 波動関数.....	72
3-2-3 演算子, 固有値と固有関数.....	74
3-2-4 重ね合わせと期待値.....	76
3-2-5 不確定性原理.....	77

3-2-6	一次元の箱の中の粒子	78
3-2-7	二次元の箱の中の粒子	84
3-2-8	トンネル現象	86
3-2-9	振動運動	90
3-2-10	二次元回転運動	95
3-2-11	三次元回転運動	102
3-3	水素型原子の構造とスペクトル	110
3-3-1	水素型原子	110
3-3-2	水素原子のスペクトル	116

Part 4 付 録

4-1	微積分の基本	126
4-1-1	微分の練習	126
4-1-2	微分の応用	127
4-1-3	積分の練習	128
4-1-3	偏微分の計算練習	131
4-2	物理の基本	135
4-2-1	エネルギー	135
4-2-2	仕事	136
4-2-3	仕事率	136
4-2-4	力と運動	137
4-2-5	運動量の変化	138
4-2-6	エネルギーの保存	139
4-3	実在気体の熱力学	140
4-3-1	実在気体の等温可逆膨張	140
4-3-2	実在気体の断熱可逆膨張	141
4-3-3	実在気体のエンタルピー	142
4-3-4	実在気体のジュール-トムソン効果	144
4-3-5	実在気体のジュール-トムソン効果 (2)	145
索引		151

Part 1

物理化学の基礎量とその単位

物理化学は圧力・体積・温度の関係などを定量的に扱う。関係式の中には気体定数も現れる。これらの物理量の値を示すときは、使用した単位を同時に明記する必要がある。体積は、標準的な単位系では m^3 を単位とすることが求められているが、 m^3 では数値が小さすぎるときは cm^3 を使用する場合もある。長さは m が標準的な単位であるが、対象に応じて km や nm (ナノメートル) など各種の単位が使われる。

この章では、物理化学に現れる基礎的な物理量を簡潔に解説し、それらに用いられる通常の単位を説明する。物理量を表す時には、数値を単位をセットとして書き、計算も単位を伴って行う習慣を付けることを期待したい。

1-1 基礎的な量とその単位

ここでは小さな階段を一步一步上ってゆくイメージで、今後物理化学で使われる量の特徴を単位とほかの量との関係を中心に理解することにする。熱力学量はPart 2で扱う予定である。量子力学に関する量はPart 3で取り上げる。

1-1-1 長さ

長さをあらわす量の標準的な単位はm(メートル)である。ほかの単位と組み合わせて計算するときにはmで表してから演算する。国際単位系の基本単位である。

例題 1-1

長さを表す量 a と b が次のように与えられている。 $a = 1.0 \text{ m}$, $b = 20 \text{ cm}$ 。以下の演算を行え。

- (1) $a + b$
- (2) a^3 / b
- (3) $a^2 + b$

答

- (1) $a + b = 1.0 \text{ m} + 20 \text{ cm} = 1.0 \text{ m} + 0.20 \text{ m} = 1.2 \text{ m}$
- (2) $a^3 / b = (1.0 \text{ m})^3 / (0.20 \text{ m}) = 5 \text{ m}^2$
- (3) $a^2 + b$ においては $(1.0 \text{ m})^2$ は面積を表す量であるが、 0.20 m は長さを表す量であるので、加えることはできない。

自習問題 1-1 (長さを表す量の演算)

長さを表す量 x と y が次のように与えられている。 $x = 1 \text{ nm}$, $y = 20 \text{ pm}$ 。nm はナノメートルで 10^{-9} m を意味する。pm はピコメートルで 10^{-12} m を意味する。

以下の演算を行え。

- (1) $x + 100y$
- (2) $x^3 \times y$
- (3) $x^2 - 10000y^2$

1-1-2 質量

質量の単位はkg(キログラム)である。kは 10^3 を意味する接頭語である。kgの組み合わせで国際単位系の基本単位と約束されている。

例題 1-2

6.022×10^{23} 個の炭素原子の質量 m は 0.012 kg で、体積 V はおよそ $5.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ である。

(1) 炭素原子一個の質量を求めよ。

(2) この炭素の密度を計算せよ。

答

(1) 一個当たりの質量は、全体の質量 m を個数 N で割ればよいから

$$m/N = (0.012 \text{ kg}) / (6.022 \times 10^{23}) = 1.99 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

(2) 密度 d は質量 m を体積 V で割った量である。

$$d = m/V = (0.012 \text{ kg}) / (5.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 2.3 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

自習問題 1-2 (質量を表す量の演算)

酸素分子は酸素原子二個から構成される。 6.022×10^{23} 個の酸素原子の質量は 0.016 kg である。酸素分子一個の質量を求めよ。

1-1-3 時間

国際単位系では、時間の単位はs(秒)が基本単位と約束されている。

例題 1-3

1時間は何秒か。

答

1時間 = 60分 = $60 \times 60 \text{ s} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$, 1分 = 60sを代入して単位の換算を行っていることに注意。

自習問題 1-3 (時間の単位の換算)

天文学で使われる光年とはどのような単位か。標準的な単位で表せ。

1-1-4 速度

平均の速度 v は、変位 Δx をかかった時間 Δt で割ったものである。 $v = \Delta x / \Delta t$ 。この定義式から、 v の単位は ms^{-1} である。

例題 1-4

地上で適当な高さから物体を静かに放したところ、 2.0 s で 19.6 m 落下した。この間の物体の平均速度を求めよ。

答

$$v = \Delta x / \Delta t = (19.6 \text{ m}) / (2.0 \text{ s}) = 9.8 \text{ ms}^{-1}$$

自習問題 1-4

光の速度 c は次の大きさを持つ。 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 。地球の周囲の長さはおおよそ $4.0 \times 10^7 \text{ m}$

2-1 圧力

2-1-1 圧力

薬局でプラスチック製の注射器を購入すれば、気体を圧縮してみることができる。注射器には空気を満たしておく。針を付ける部分を片方の手で押さえ、ピストンを押せば容易に体積を半分くらいにすることができる。それ以上に押し込むと、狭い口の方で押さえきれなくなる。狭い口を押さえていた手には跡がつくので、強い力がかかっていることがわかる。

このように圧力 p は、かかる力 F を支えている面の面積 A で割ったものであることを納得できよう。

$$p = \frac{F}{A} \quad (2-1)$$

Part 1 でも述べたが、力の単位は N (ニュートン) であり、面積の単位を m^2 であらわすと、次の圧力の単位 Pa になる。

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \quad (2-2)$$

例題 2-1

レジ袋に 2 リットルのペットボトルのお茶を入れて、手で持つとき、手にかかる圧力を求めよ。レジ袋と手の指とが接触する面積は 1 cm^2 とする。なお、2 リットルのお茶による重力は 20 N とする。

答

圧力と力および面積の関係式 (2-1) を使って計算する。圧力を Pa 単位で表すためには、面積は m^2 単位に換算する必要がある。

$$p = F/A = 20 \text{ N} / 1 \text{ cm}^2 = (20 \text{ N}) / (10^{-4} \text{ m}^2) = 2 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (2-3)$$

この圧力の大きさは大気圧の二倍程度であり、無視できないくらいのものである。

自習問題 2-1 (圧力)

例題 2-1 において、重いものを入れても持ちやすいように工夫されたレジ袋では指にかかる面積を大きくしている。レジ袋と手の指とが接触する面積を 10 cm^2 とすると、手にかかる圧力はどのように変わるか。

2-1-2 液柱の底面における圧力

例題 2-2

一方が閉じたガラス管に水銀を満たしたのち、これをビーカーの中で倒立させると、上部に真空部分ができ、水銀だめから測った液柱の高さは h で底面積は A であった。このとき、水銀の底面における圧力を求めよ。

答

底面にかかる重力 F は、水銀の密度 d を使って $F = dAhg$ と表される。これは水銀の液柱部分の体積が Ah で、これに密度を掛けて質量が dAh となるからである。よって圧力は $p = dAhg/A = dhg$ 。

自習問題 2-2

水銀の密度は $d = 13.546 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ である。 $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、液柱の高さ h を求めよ。

2-1-3 完全気体の圧力

希薄な気体では圧力 p は体積 V 、温度 T 、物質量 n 、気体定数 R を用いて次の式で与えられる。気体定数は次の値を持つ。 $R = 8.31451 \dots \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (2-4)$$

この式は、本来は希薄な気体に対する式である。しかし分子間の相互作用が無視できる理想的な気体を考えると、この気体は式 (2-4) に完全に従う。これを理想気体あるいは完全気体といい、そして式 (2-4) を完全気体の状態方程式と呼ぶ。

例題 2-3

温度 $T = 273.15 \text{ K}$ 、物質量 $n = 1 \text{ mol}$ 、圧力 $p = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、体積 V の値を求めよ。

答

完全気体の状態方程式から V を求めると

$$V = nRT/p = [1 \text{ mol}] \times [8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \times [273.15 \text{ K}] / [1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}] = 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ dm}^3$$

自習問題 2-3

例題 2-3 において、体積を 1/100 倍するにはどれだけの圧力を必要とするか。

2-1-4 気体の密度

完全気体では密度と関係なく分子間の相互作用が働かないと仮定されている。しかし実在する気体では高密度では引力や反発力がはたらき、温度が十分低ければ液体や固体へ変わる。

例題 2-4

完全気体と仮定して、温度 400 K で圧力が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の水蒸気の密度を求めよ。

答

方針 完全気体の状態方程式を仮定して、モル体積 $V_m = V/n$ を求める。次にモル質量 M をモル体積 V_m で割って密度 d を得る。

$$\text{必要な一般式} \quad p = RT/V_m, \quad d = M/V_m$$