

化学I 平成30年度水曜1限(8:45-10:15) E208室 理系16組+20組(4n)+文系

第12回 7月4日 配布プリント 担当 島田(工・応用化学) shimadat@eng.hokudai.ac.jp

web site (過去の配布プリントをダウンロード可能) パスワード付。

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/kotai/lecture2018/kagaku1/kagaku1.html>

●期末テストは第15回(7/25)に行います(90分)。質問は早めに。7/11, 7/18の授業開始前8:15~8:45に同教室で質問タイムを設けます(この時間は出席不要)。解説が必要な質問あれば事前にメール等で送ってください。

●前回クイズの答

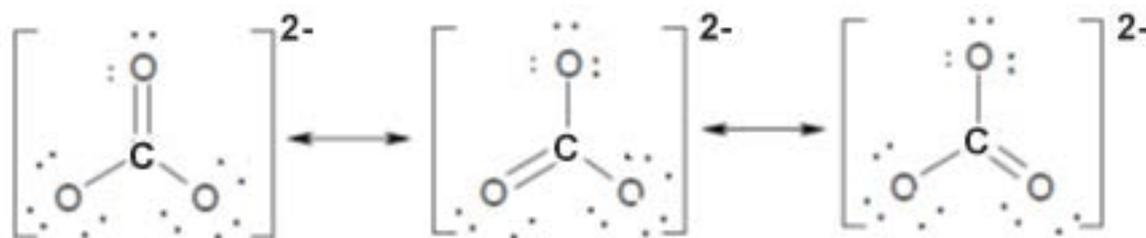
(1) CO_3^{2-} の点電子構造を共鳴を含めて書きなさい。

(i) 価電子数の総数をまず決める。 Cが4個、Oが6個、 -2 イオンで2個なので $1 \times 4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ 個

(ii) Cが中心にOが三角形になるように単結合(電子2個)で結ぶ。結合は3本なので、 $3 \times 2 = 6$ 個使いました。残り18個。

(iii) 各原子が8個電子を持つように電子を割り振る。Oの周りに点を6個(孤立電子対3組)つけると、Oは3個あるので、 $6 \times 3 = 18$ 個使います。残りは無し。

(iv) Cの周りには、共有結合の電子対が $2 \times 3 = 6$ 個しかない。「オクテット」8個にしたいので、2個足りません。電子が足りなかったら二重結合を作る。に従い、Oの孤立電子対の点2個1つをC-Oの共有電子対(二重結合)とする。等価な構造があれば共鳴を書く。で、答えは下記。



(注意1) 形式電荷を書いてくれた人がいますが、化学IIでもやるので、化学Iでは範囲外とします(採点で考慮しません)。参考までに形式電荷は、共有電子対を2つの原子に半分ずつ割り振ったときの元の価電子数からの増減です。上記では、Cはもともと4個で、共有結合4本なのでゼロ。二重結合のOはもともと6で孤立電子対 $2 \times 2 +$ 二重結合 $2 = 6$ なのでゼロ。単結合のOは孤立電子対 $3 \times 2 +$ 共有結合 $1 = 7$ なので、電子が1個多くなっているため“-”です。

(注意2) 結合の線1本は電子対1つと同じ意味で使います。:と-を両方書いたら×です。

(注意3) イオンの点電子式は、[大かっこ]でくくってから価数2-を右肩に付けるのが決まりです。

(2) 熱力学第一法則は〇〇保存則ともいわれる。〇〇は何か? (答) エネルギー

(3) 高校で習った浸透圧に関するファンツホフの式を書きなさい。 $\pi = cRT$, $PV = nRT$ など。

●前回の質問から (時間がなく飛行機の中で書いたので、コメントの字が乱れてすみません)

Q 吸熱反応は実際にあるのに、自然界ではほとんどが発熱反応しかないのはなぜでしょう?

A 良い質問ですが、名無しですので申し出てください。理由は次回わかりますが、液体のエントロピーは小さいので、通常の液体の反応ではエントロピー変化が小さいためでしょう。気体の反応では吸熱反応が多いはずですが。

Q O重結合はどう定義されるか?

A ゼロ重結合、は安定に存在しないので考えません。Oに入るのが他の数字ならば、結合に関与する電子が何対あるかで決まります。点電子構造式では、共鳴構造で平均します。例えば、上記 CO_3^{2-} ならば、二重結合になっ

ている構造が1つ、単結合になっている構造が2つなので、 $(2 \times 1 + 1 \times 2) \div 3 = 4/3$ 重結合です。量子化学で考えると、(結合性軌道の電子数-反結合性軌道の電子数) $\div 2$ です。これは1か1.5になり、4/3重結合という答えは出ないです。「点電子構造で共鳴を考えたとき何重結合か？」or「量子化学で結合性と反結合性を考えたとき何重結合か？」のどちらの問題かを区別する出題になります。この授業の試験では、たぶん出さないとと思いますが、軌道の準位と形は与えます。

Q 軌道と電子対や結合の関係がわからない。どこを見れば共有結合とかその数がわかるのか？

A これは、もっともな疑問です。点電子構造は歴史的なものです。有機化学(化学I)で多用します。量子化学は、点電子構造で説明できないものを説明するためのもので、一部、点電子構造と合わないところがあります。深入りすると1年生では混乱するので、高学年で習ってください。

Q sp混成軌道とかがわかりません。A プリントを読み返す、教科書を見る、過去問をやってみる、で対応してください。化学IIで、有機化学の立場から詳しく解説があると思います。

Q 共鳴がわかりません。

A 詳しくは化学IIです。ここでは、 CO_3^{2-} の構造が正三角形であることから、C-Oの3つの結合が等価であることを説明するために、C=OのときとC-Oのときが重なった状態である、と考え、それを「 \leftrightarrow 」でつないで書きます。とてもよくできた考え方ですが、間違えることもあり、そのときは量子化学(分子軌道)を使う必要があります。

Q sp²混成軌道はエチレン等有機化合物を考えるとだけ適用されるのか？ CO_3^{2-} では軌道はどうなっている？

A たいへん良い質問です。 CO_3^{2-} は正三角形なので、120°の結合角です。sp²が出てくるはずですが。

Q CO_3^{2-} で、Oの電子配置はO₂のように不対電子にならないのか？

A たいへん良い質問です。これはシュレディンガー方程式を計算機で解かないと答えられない質問ですね。同じエネルギーの分子軌道に半端に電子が入ることがないため、フントの規則が適用されません。今日見せますが、化学専門の人しか必要ないので、詳しくはwebに参考資料として載せることにします。

Q インクの拡散と場合の数がわかりません。/意味が解りません。

A 人工的にマス目に区切るところがわかりにくいですね。今日と次回に出てきますが、自分で導く必要はなく、結果だけ覚えれば十分です。

Q 気体の状態方程式と浸透圧の式を区別する必要がありますか？

A 今回説明しますが、同じ仕組みで出てくる式なので、「ない」です。

Q ボルツマン定数のRとは？

A 気体定数 8.314J/mol/Kです。ボルツマン定数は分子1個当たりの気体定数に相当します。

●前回の復習

☆エンタルピー(enthalpy)

反応熱、融解熱、気化熱など、「圧力一定」の条件で物質の変化に伴って、物質から発生したり物質に吸収されたりする熱のこと。「エントロピー entropy」とは違うので注意。

☆熱力学第一法則 = エネルギー保存則

「孤立系では、エネルギーは保存される」

これまで永久機関(エネルギー供給なしで仕事だけを取り出そうとする機械)を作ろうとする試みが多数なされたが、全部失敗した。この経験事実を法則としたもの。

「エネルギーは保存されるので、仕事をするならば、その分のエネルギーは外界から供給されなければならないため、永久機関は不可能である」特許庁では、「自然法則に反する」ものは発明として受け付けられないため、永久機関の発明を申請するとすぐ却下される。

☆ボルツマン定数 (k または k_B と書くことが多い)

$$k_B = R/N_A = 8.31 \text{ [J/mol/K]} \div (6.02 \times 10^{23} \text{ [個/mol]}) = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J/K]} \quad R \text{ は気体定数}$$

☆平衡定数の復習

(答) $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ の正反応の速度 $v_+ = k_+ [A]^a [B]^b$

逆反応の速度 $v_- = k_- [C]^c [D]^d$

平衡状態では、 $v_+ = v_-$ なので、 $k_+ [A]^a [B]^b = k_- [C]^c [D]^d$

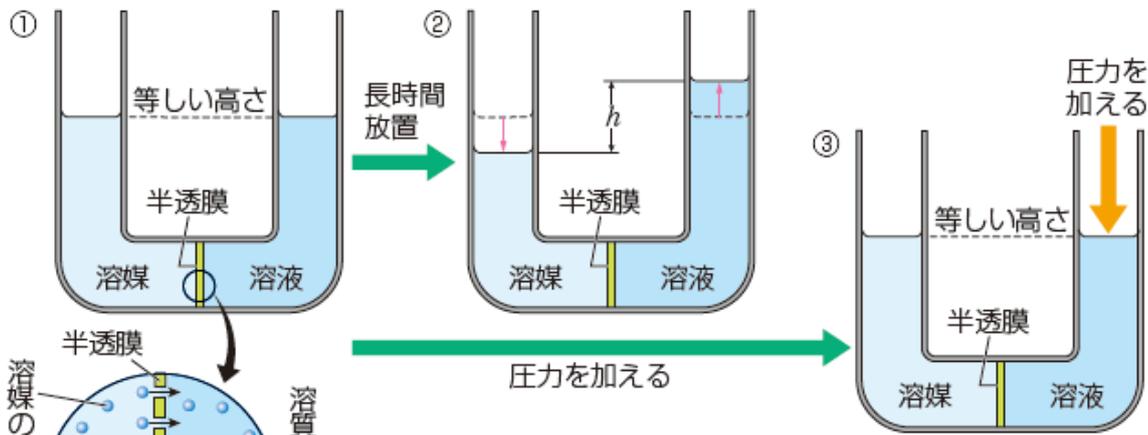
変形して、 $[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = k_+ / k_- = \text{定数 } K \cdots \text{平衡定数}$ という

☆吸熱反応の実験

☆「拡散」＝「取り得る場合の数が増える過程」。自然は「取り得る場合の数が増える」方向に進む、という原理がある。

浸透圧も同じ原理で説明できます。(高校教科書「化学」啓林館)

<https://www.youtube.com/watch?v=0c8acUE9ltw> 卵を使った実験



▲図16 溶液の浸透圧 ①溶質分子は半透膜を透過できず、溶媒側から溶液側へ溶媒分子のみが浸透する。②長時間放置すると液面の高さに差が生じる。③液面の高さの差が生じないようにするには溶液側に圧力を加えればよい。浸透圧はこのときの圧力に相当する。

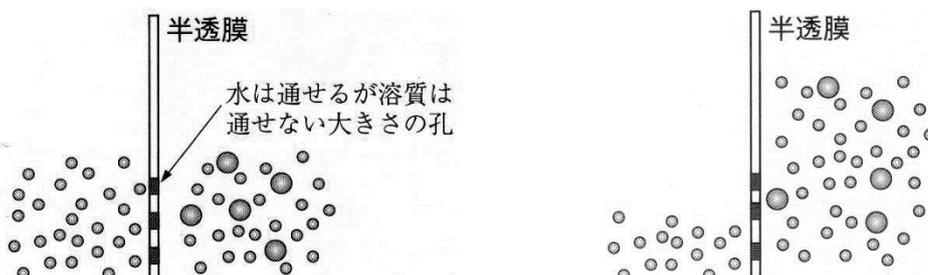
●**ファントホッフの法則**● 1886年、オランダのファントホッフ(1852～1911年)は、「希薄溶液の浸透圧は、(溶媒や)溶質の種類によらず、溶液のモル濃度および絶対温度に比例する」ことを発見した。これを**ファントホッフの法則**といい、希薄溶液の体積を V [L]、温度を T [K]、溶質の物質量を n [mol]、浸透圧を Π [Pa] とすると、次式が成り立つ。

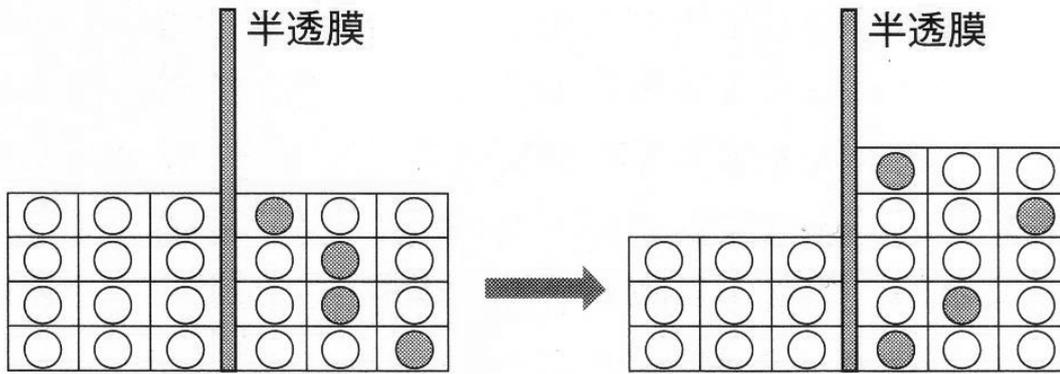
$$\Pi V = nRT \quad (R \text{ は気体定数と同じ}) \quad \dots\dots(7)$$

$\frac{n}{V}$ はモル濃度 c [mol/L] に相当するので、式(7)は次式のようにも表され、浸透圧が溶液のモル濃度と絶対温度に比例することがわかる。

$$\Pi = cRT \quad \dots\dots(8)$$

(7)は、理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ と同じ形です。「なぜ溶液なのに気体定数がでてくるのか？」というのはよくある質問です。これは、気体の場合も溶液の場合も「場合の数を増やそうとする傾向」(気体の場合は体積を増やそうとする傾向と同じ)が駆動力で、「場合の数を増やそうとする傾向」と「エネルギー」が換算可能であることを表しています。

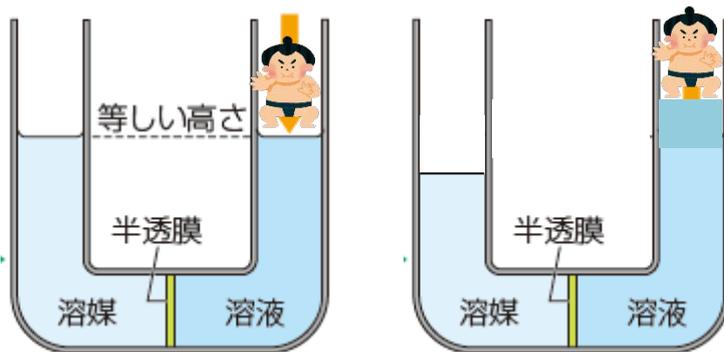




ファントホフの関係を利用して場合の数とエネルギーの関係を求めてみましょう。

体積 V を N 個の升目に区切ります。その中に溶質分子が m 個あるとします。

浸透圧にほとんど釣り合う (が少しだけ軽い) おもりを用意します。水が少し半透膜を通過しておもりを持ち上げて釣り合ったとします (水の質量は無視)。その時の体積変化を ΔV とすると、おもりの位置エネルギーは $\Pi \Delta V$ だけ増加します。(浸透圧 (英) osmosis)



このときの「場合の数」の変化を求めましょう。

まず最初は、 N 個の升目に m 個の溶質分子があるので、 ${}_N C_m = N! / m!(N-m)!$ となります。

ここで「スターリングの公式」を使います。 $x! = x^x e^{-x}$ (または $\log x! = x \log x - x$, \log は底 e とする)

この式の証明は プリント末尾 (範囲外)

$${}_N C_m = N! / m!(N-m)! = N^N e^{-N} / (m^m e^{-m}) (N-m)^{N-m} e^{-(N-m)} = N^N m^{-m} (N-m)^{-(N-m)}$$

濃度が薄いとすると、 $N \gg m$ なので、 $N-m \doteq N$

$$\therefore {}_N C_m \doteq (N/m)^m$$

升目の数 N は体積に比例しているので、 V が $V + \Delta V$ になると、 N は $N' = N(1 + \Delta V/V)$ になります。

$$\text{そのとき、} {}_{N'} C_m \doteq (N' / m)^m = (N(1 + \Delta V/V) / m)^m$$

ボルツマンは、これの \log (底は e) をとるとどうなるか考えました。場合の数 (${}_N C_m$) を W と書くことにします。

$$\log W = \log (N/m)^m = m(\log N - \log m)$$

$$\log W' = \log (N' / m)^m = m(\log N' - \log m) = m(\log N(1 + \Delta V/V) - \log m)$$

$$= m(\log N + \log(1 + \Delta V/V) - \log m) = m(\log N + \Delta V/V - \log m) = \log W + m \Delta V/V$$

2 番目の等号で、 $\log(1+x) \doteq x$ という近似式を使っています。

升目の数 N が消えたことに注意。これは人為的に決めたので、消えてほしかったのです。うまく行きました。以上まとめると、

エネルギー増加 $\Pi \Delta V$ が起こるとき、 $\log W$ (場合の数) の増加は $(m/V) \Delta V$

$\log W$ の増加とエネルギー増加 (ΔE と書きましょう) は比例していることがわかりました。浸透圧のファントホフの式を使って、比例定数を求めましょう。

$\Delta E = \Pi \Delta V = \alpha \Delta$ 「 $\log W$ 」 とすると、 $\Delta V = (V/m) \Delta$ 「 $\log W$ 」 なので、

(注: Δ 「なんとか」 は、なんとか の増加分の意味)

$\Pi (V/m) \Delta$ 「 $\log W$ 」 = $\alpha \Delta$ 「 $\log W$ 」 となり、 $\alpha = \Pi V/m$

と求まります。つまり、 $\Delta E = (\Pi V/m) \Delta$ 「 $\log W$ 」

ファントホフの式から $\Pi V = mRT$ なので、 $\Pi V/m = RT$ です。(m をモル単位で数えた場合に RT となる。1 個当たりで数えると、 R の代わりにボルツマン定数 k_B になります)

つまり、 $\Delta E = RT \Delta$ 「 $\log W$ 」

「 \log (場合の数)」 の増加は、エネルギー変化と同じ働きがあり、その比例定数が RT (モルあたり)、 $k_B T$ (1 個あたり) であるということが導かれました。

●以上から、自然界の変化は、エネルギーが下がる方向に進むだけでなく、「場合の数」が増える方向に進むことを知りました。実験的に見つかった浸透圧のファントホフの法則と比較することにより、「場合の数」の増大とエネルギーの低下が同等であること、を導きました。結論は

(浸透圧によるエネルギーの損) = RT 「 \log (場合の数) の増加」 . . . ☆

(注: \log の底は e (自然対数) です)

R は気体定数、 T は温度です。これは基本的な物理法則の一つを表していますが、この式は書きにくいので、書きやすくします。まず、記号を整理します。

$R \log$ (場合の数) を「エントロピー entropy」と呼び、 S で表します。この式はモルあたりで、 $S = R \log W$ です。

粒子 1 個あたりでは $S = k_B \log W$ (ボルツマンの式) となります。

ボルツマンの墓には、ボルツマンの関係式 $S = k \log W$ が書いてあります (k_B は k と書くこともある)。

<https://www.youtube.com/watch?v=An6rX5FMs7k> 化学熱力学の講義

●「場合の数が増える方向に変化は進む」という原理を熱力学第二法則と言います。場合の数 W とエントロピー S は $S = k_B \log W$ の関係があるので、「エントロピー増大則」とも言います。

●さて、☆の式は、エネルギー変化と $T \Delta S$ が「同等である」と言っています。ここでいう「エネルギー」は厳密に考える必要があり、たとえば 1 気圧で化学反応で放出されるエネルギーで、ここでは「エンタルピー」と呼びます。エンタルピー = 「圧力一定の条件下で変化に伴い吸収されるエネルギー」です。高校でやった反応熱、融解熱、気化熱などの「熱」という言葉を、大学以降では「エンタルピー」と言い替えます (符号に注意: 物質が受け取る場合をプラスにとることが多い。ここでもそうしています)。反応エンタルピー、融解エンタルピー、気化エンタルピーです。(以下、範囲外) 「熱」という言葉を使わない理由は、「熱」という言葉をもっと厳密に、「乱雑な分子運動が運ぶエネルギー」という意味で使っているためです。「エンタルピー」のうち「熱」になる

(注) このエントロピー変化は、氷の結晶の「場合の数」がほぼ1なのに対し(「ほぼ」、は水素結合の自由度があるため)、水の場合は分子が動いているいろいろな配置(場合)が考えられるためです。水の場合、水素結合があるので厳密に場合の数を計算するのはたいへんですが、融点と融解熱がわかれば実験的に求められます。量子力学ほどの精度はありませんが、実験と場合の数の計算は合うことが確かめられています。

(例2) 冷却パック

硝酸アンモニウムを水に入れると温度が下がる。

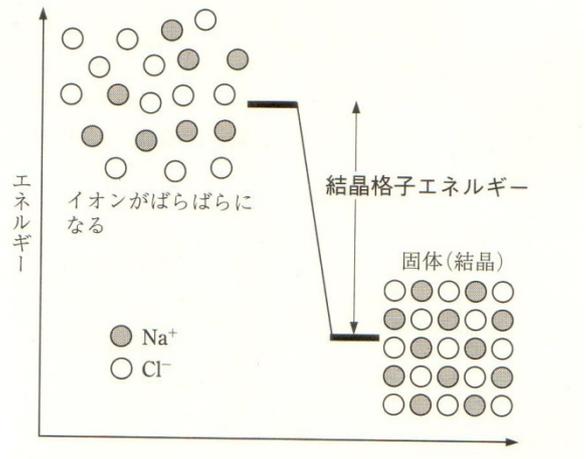
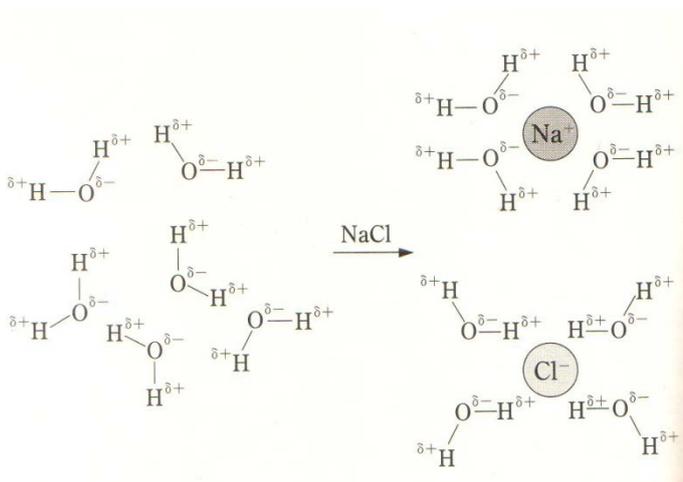
(1) 溶液が生じる過程のエントロピー変化を下記の値を用いて求めよ。

NH_4NO_3 は水に入れると $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ と $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ となる。ただし、aqはイオンが水分子に取り囲まれた「水和」を表す記号である。 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{結晶})$ $S = 151.1 \text{ J/mol/K}$

$\text{NH}_4^+(\text{aq})$ $S = 113.4 \text{ J/mol/K}$

$\text{NO}_3^-(\text{aq})$ $S = 146.4 \text{ J/mol/K}$

(2) エンタルピー変化は 28 kJ/mol である。298Kにおいて硝酸アンモニウムの水への溶解は吸熱反応か発熱反応か答えよ。350Kではどうか。



(答)

(1) $\Delta S = S(\text{生成物}) - S(\text{反応物})$

1モルずつなので、モルあたり

$$113.4 + 146.4 - 151.1 = 108.7 \text{ J/mol/K}$$

(2) $\Delta H = 28 \text{ kJ/mol}$ なので、温度によらず吸熱反応です。

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 28 - 300 \times 108.7 \div 1000 = -5 \text{ kJmol}^{-1} < 0$ なので、自発的に進行します。

350Kでは、 -10 kJ/mol となってもっと進行します(つまり、溶解度が大きくなる)。

(例3) 発熱反応

CaCl_2 は溶解時に発熱するため、温熱パックとして使われる。

$\text{CaCl}_2(\text{結晶})$ $S = 108.4 \text{ J/mol/K}$

$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ $S = -53.1 \text{ J/mol/K}$

$\text{Cl}^-(\text{aq})$ $S = 56.5 \text{ J/mol/K}$

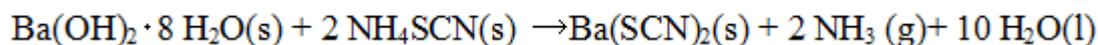
(問) なぜ Ca^{2+} の溶解エントロピー変化は負なのか? (記憶する必要はないが、筋道は理解してほしい)

(答) 水和構造のちがいによる。 Ca^{2+} の周りに水分子が負電荷をおびた酸素原子を向けて集まる。この状態は水分子が自由に動いているときに比べて、秩序が高い。すなわち、場合の数が小さくなるので、エントロピー変化が負になる。

(注) NH_4^+ との違いは、イオンが小さいことと、価数が大きく、多くの水分子を配向させることによります。微妙なバランスです。そのため、水に溶解した時に発熱したり吸熱したりするものがあるわけです。

(例 4) 激しく吸熱する反応

吸熱反応の例示で有名な水酸化バリウムとチオシアン酸アンモニウムの反応:



は反応熱(吸熱で 102.2 kJ)より、分子数の増加(3 mol から 13 mol)によるエントロピーの増加(495 J/mol・K) が上回るため、吸熱反応ではあるが室温でも反応が自発的に進む。

(問) 分子数が増加するとエントロピーが増加するのはなぜか?

(答) 多数の分子の混合により場合の数が大きく増えるため。

●平衡定数と自由エネルギーの関係

話の流れ: 以下、 ΔG° は、反応が 1 モル進行した時の自由エネルギー変化とします。

後で説明しますが、平衡定数 K と自由エネルギー変化には、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log K, \text{ ただし } \Delta G^\circ = -RT \log K \text{ という関係があります。}$$

平衡では $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$ 、よって $\Delta H = T \Delta S$ です。 ΔS は正の場合と負の場合があります。

先ほどの例からわかるように、発熱反応 ($\Delta H < 0$) ならば ΔS は負、吸熱反応 ($\Delta H > 0$) ならば ΔS は正のはずです。 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ なので、平衡状態にある系の温度が上がると、 $\Delta S < 0$ ならば ΔG は大きくなり、 $\Delta S > 0$ ならば ΔG は小さくなります。 ΔG をゼロにするように平衡が動くので、 ΔG が大きくなると K は小さくなります。つまり、反応は戻ります。

ΔG が小さくなると K は大きくなります。つまり、反応は進行します。

以上で、 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log K$ を認めれば、ルシャトリエの法則(発熱反応は温度が上がると戻り、吸熱反応は進行する)が説明できることがわかりました。

●平衡定数と自由エネルギー変化の関係 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log K$ の説明(式は覚えてください。導出は範囲外)

混乱しそうなので記号に注意してください。

$A \rightarrow B$ の反応があるとして(もっと複雑な場合も似た議論で OK)

A 1 モルの自由エネルギーを G_A 、B 1 モルの自由エネルギーを G_B

A 1 モルが「 \rightarrow 方向」の反応により全部 B に変化したときの自由エネルギー変化を ΔG° とする。 $\Delta G^\circ = G_B - G_A$

平衡では、A と B の濃度はどのようにになっているか、という問題

(平衡定数を ΔG° から計算する問題) を考える。

再び、空間(今は溶液とする)を N 個の升目に分ける。A が a 個、B が b 個あったとする。A の濃度 $[A] = a/N$ 、B の濃度 $[B] = b/N$ 、 $N \gg a, b$

A					
	B		A		
					A
A			B		
		B			
				B	

場合の数 $W = {}_N C_a \times {}_N C_b$

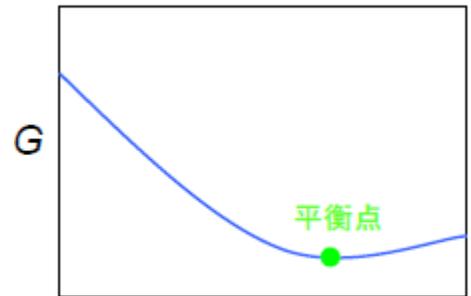
浸透圧のところでやった議論から、 $\log {}_N C_a = \log(N/a)^a$, $\log {}_N C_b = \log(N/b)^b$

よって、 $S/R = \log W = \log(N/a)^a + \log(N/b)^b = a \log(N/a) + b \log(N/b) = -a \log(a/N) + b \log(b/N) = -(a \log [A] + b \log [B])$

(ただし、 $a+b=1$ モル、 $[A]+[B]=[A]_0$)

G (反応が x だけ右側に進んだ時の自由エネルギー) は、初めの (A が 1 モルあるとき) の G_A を基準にして

	A	→	B	
はじめ	1		0	モル
反応進行	1-x		x	モル
物質の G	G_A		$(1-x)G_A + xG_B = G_A + x(G_B - G_A)$	
			$= G_A + x \Delta G^0$	



A と B が両方あることによる場合の数の変化によるエントロピー
 $1 \log [A]_0 \quad -\{(1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + x \log \{x[A]_0\}\}$

右図の「平衡点」を求めたい。この点は、反応が右に動いても左に動いても G の変化がない点。

反応が x だけ進行したとき、 ΔG を ΔGx と書くと、

$$\Delta Gx = \text{「物質の G の変化分」} - RT \text{「A と B が両方あることによるエントロピー変化分」} \quad \dots \star$$

$$= x \Delta G^0 - RT \{(1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + x \log \{x[A]_0\} - \log [A]_0\}$$

ΔGx を x で微分してゼロになるところを探せばよい。 $(\log x)' = 1/x$, $(\log(1-x))' = -1/(1-x)$ に注意して

$$dG/dx = \Delta G^0 - (RT \{(1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + x \log \{x[A]_0\} - \log [A]_0\})'$$

$$= \Delta G^0 - (RT \{(1-x) \{-\log(1-x) + \log [A]_0\} + x \{\log x + \log [A]_0\})'$$

$$= \Delta G^0 - RT \{-\log(1-x) - (1-x)/(1-x) - \log [A]_0 + \log x + x/x + \log [A]_0\}$$

$$= \Delta G^0 - RT \{-\log(1-x) + \log x\}$$

$$= \Delta G^0 - RT \log \{(1-x)/x\} = \Delta G^0 + RT \log \{x/(1-x)\} = \Delta G^0 + RT \log K$$

よって、 $\Delta G^0 + RT \log K = 0 \quad \therefore \Delta G^0 = -RT \log K$

また、 \star で、 ΔGx を反応が 1 モル進行した時の量に直して ΔG と書くことにすると、x で割ることになるので、
 $\Delta G = \Delta G^0 + RT \log K$ となります。

次に、 $A \rightarrow 2B$ という反応のときどうなるか調べましょう。

こんどは、反応が完全に進行した時の自由エネルギー差 $\Delta G^0 = 2G_B - G_A$ となります。

	A	→	B	
はじめ	1		0	モル
反応進行	1-x		2x	モル
物質の G	G_A		$(1-x)G_A + 2xG_B = G_A + x(2G_B - G_A) = G_A + x \Delta G^0$	

A と B が両方あることによる場合の数の変化によるエントロピー
 $1 \log [A]_0 \quad (1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + 2x \log \{2x[A]_0\}$

$$G = G_A + x \Delta G^0 + RT \{(1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + 2x \log \{2x[A]_0\}\}$$

$$dG/dx = \Delta G^0 + (RT \{(1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + 2x \log \{2x[A]_0\}\})'$$

$$= \Delta G^0 + (RT \{(1-x) \{-\log(1-x) + \log [A]_0\} + 2x \{\log 2x + \log [A]_0\})'$$

$$= \Delta G^{\circ} + RT \{-\log(1-x) - (1-x)/(1-x) - \log[A]_0 + 2\log x + 2x/2x + \log[A]_0\}$$

$$= \Delta G^{\circ} + RT \{-\log(1-x) + 2\log x + \text{定数}\}$$

$$-\log(1-x) + 2\log x = \log \frac{x^2}{1-x} = \log K \quad \text{なので、やはり平衡定数が出てきて上と同じになります。}$$

一昨年の期末テストから (家でやってみてください) → 最後まで正解した人は 7 人でした。

(1)★ 熱力学の法則を表す式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を使って、水→氷の変化の ΔS を有効数字 2 桁で求めなさい (以下、 $\Delta S(\text{氷})$ と書く)。ただし、 ΔG は自由エネルギー変化であり、平衡状態ではゼロになる。

ΔH はエンタルピー変化 (= 融解熱) = -6.0 kJ/mol 、 ΔS は エントロピー変化である。融点 (凝固点) は 0°C である。K と $^{\circ}\text{C}$ の換算は問題の一部である。

(2)★ 氷に食塩、塩化カルシウムなどを混ぜると温度が下がるため、寒剤や融雪剤として用いられる。これを説明する下記の文章の空欄 (a) ~ (c) に当てはまる言葉を答えなさい。

氷に食塩を混ぜると温度が下がる。これは、氷が融けて生じた水に食塩が溶けることによる凝固点降下による。食塩の Na^+ 、 Cl^- のようなイオンが溶けると、水のエンタルピーが変化することから、氷との間の平衡が移動する。エンタルピー S は場合の数 W と $S = R \log W$ という (a) (人名) の関係がある (ただし、 R は (b))。イオンが溶けた時の $\log W$ の変化はイオンの総数と水分子数の比を x とすると $-\log(1-x)$ となる。 x が小さいとき、 $-\log(1-x) \doteq x$ と近似できるため、イオンが溶けた時の S の変化 (以下 $\Delta S(\text{溶})$ と書く) はイオンの総数に比例することになる。したがって、同じモル濃度のとき、塩化カルシウムは食塩の (c) 倍の凝固点降下を示す。

(3)★★ 水のモル凝固点降下 (イオン 1 モル/溶媒 1kg あたり凝固点が下がる係数) は、実測すると $1.85 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ である。化学 I で習った熱力学からこの値が出せるかどうか検討しよう。まず、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ において、 $\Delta S = \Delta S(\text{氷}) + \Delta S(\text{溶})$ である。また、 $\Delta S(\text{溶}) = -R \log(1-x) \doteq Rx$ である。

イオンが溶けた場合、凝固点が $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$ から ΔT だけ変化して $T_0 + \Delta T$ となったとする。

$$\text{このとき、} \Delta G = \Delta H(T_0 + \Delta T) - \Delta S(T_0 + \Delta T) (\Delta S(\text{氷}) + \Delta S(\text{溶})) = 0$$

を用いて ΔT を求めることになる。

まず、 $-\Delta T \cdot \Delta S(\text{氷}) = (T_0 + \Delta T) \cdot \Delta S(\text{溶}) \dots$ 式 A を導きなさい。

(4)★★ 式 A を変形し、 $\Delta S(\text{溶}) = Rx$ を用いて、 x と ΔT の関係を R 、 $\Delta S(\text{氷})$ 、 T_0 を用いて表しなさい。ただし、 ΔT と x の積は微量量なので無視してよい。

(5)★★★ (4)の結果を用いて、モル凝固点降下を求め、実測値 $1.85 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ と比較しなさい。ただし、水の分子量を 18 とする。電卓を持っていない場合は、1~2 桁で計算して議論すればよい。

答

1) $6000 \div 273 = 22 \text{ J/mol/K}$ 。単位がないと 1 点減点。(2)a ボルツマン これが出来ていない人は授業に出していないか聞いていないと思います。b 気体定数 c 1.5 これは高校化学。(3) (1)の式を与えられた式に代入すればよい。(4) $x/\Delta T = \Delta S(\text{氷})/RT_0$ これはちゃんとした熱力学ではギブス・ヘルムホルツの式の応用として習います。できていました。(5)水の分子量 18 を使ってモル比 x を重量モル濃度にする、実験値とほぼ同じ値が出ます。 $8.314 [\text{J/mol/K}] \times 273 [\text{K}] \div 22 [\text{J/mol/K}] \times 18 [\text{g/mol}] \div 1000 [\text{g/kg}] = 1.85 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$

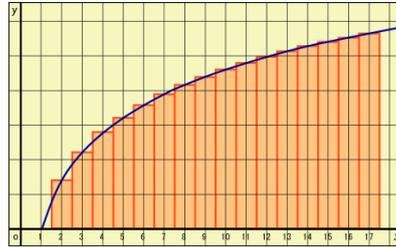
(範囲外) スターリングの公式の導出

$$\log_e(n!) \doteq n(\log_e n - 1) \tag{2}$$

これを求めるのは非常に簡単である。

$$\begin{aligned} \log_e(n!) &= \log_e(1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n) \\ \text{まず、} n! \text{の対数を取ったものは次のように表せるだろう。} &= \log_e 1 + \log_e 2 + \dots + \log_e n \end{aligned}$$

この右辺の値の意味するものを図で表してやろう。
次のように、幅が 1 であるような帯グラフを描いてやれば、その帯の面積の合計が、その値を表していることになる。



この図に描かれた曲線は $y = \log_e x$ を表しており、帯グラフを描く参考のために引いてみたものである。しかし良く考えてみれば、この曲線の関数を積分したものは、帯の合計の面積に非常に近いものとなるではないか。

$\log_e x$ の積分をするためには、 $\log_e x = 1 \times \log_e x$ と考えて部分積分を使ってやればいいのだ。それで次のような計算ができる。

$$\begin{aligned} \log_e(n!) &\doteq \int_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} \log_e x \, dx \\ &= \left[x \log_e x \right]_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - \int_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} dx \\ &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \log_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \log_e \frac{1}{2} - \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

積分範囲についてはあまり細かいことを気にしてはいけない。
どうせ n が大きくなれば、両端のわずかな差は気にならない程度となるのだから。

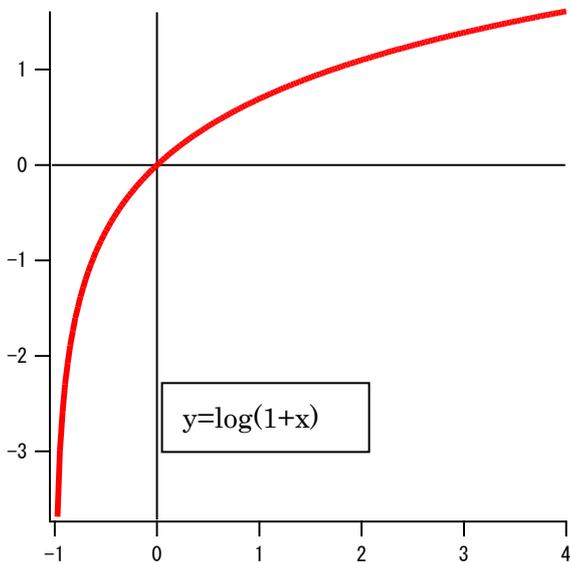
上の式の定数部分や $\frac{1}{2}$ などは n が大きくなれば無視できる程度になるので、これらを省いてやれば

$$\log_e(n!) \doteq n \log_e n - n$$

となり、(2) 式が出来上がるというわけだ。 <http://eman-physics.net/statistic/stirling.html> 「スターリングの公式 導出」で検索すると見つかる。

(数学の補足)

x が小さいとき $\log(1+x) \doteq x$ である理由 (\log の底は e)。



(答) $x=0$ のとき $\log(1)=0$ なので、 $x=0$ でのグラフの傾きを求めればいい。 x で微分すると、

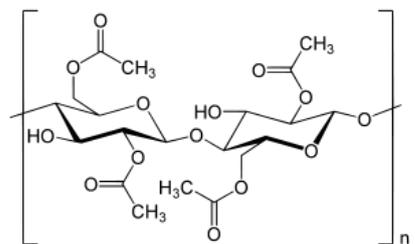
$$(\log(1+x))' = \frac{1}{1+x} \text{ なので、} x=0 \text{ を入れて傾きは } 1.$$

よって、 $\log(1+x)$ は $x=0$ の近くで、 x と近似される。
数学で、 $x=0$ の近くの近似をマクローリン展開、一般の x の値での近似をテーラー展開というのは習っているでしょうか。

昨年の質問から

Q3. 半透膜の穴について。どうしてそんなに都合がいいものが存在するのか？

A3. 高分子の絡み方や分子構造で穴が開くようになっているのです。最近では電子顕微鏡で構造が見えるようになってきました。「逆浸透膜」は 2nm 以下の穴が開いていて、浸透圧の逆方向に圧力をかけることにより海水を淡水化できます。右図は、代表的な材料の酢酸セルロース (←試験範囲外)。100%近い均一性が求められるため、高度な製造技術が必要で、日本が得意な分野です。



Q4 反応速度が濃度に依存する理由

A4 化学反応は、反応する分子同士が衝突することにより起こります。衝突する頻度（ひんど：1秒間にどのくらいの回数か、英語では frequency）は濃度に比例します。何個の分子が衝突する必要があるかによって濃度の何乗になるかが決まるため、平衡定数が高校で習ったように化学式の係数が冪（べき：指数のこと、英語では exponent や power）入ってきます。

Q5 浸透圧の後半、場合の数とエントロピーの関係がついていけなかった（複数）。高校物理未習のためか？結果を覚えれば十分か？

A5 この導出は試験範囲外とします。結果 $S=k\log W$ を覚えて使えるようになれば十分です。高校物理の知識は使っていません。興味がある人は自分でもう一度議論を追いかけてみてください。使っている数学は簡単ですが、結果は深遠で、大学で習う理論の中でも美しいものの一つだと思います。

Q7 取りうる場合の数が増える→エントロピーが増える、でよいか？

A7 そうです。log の関係になっています。

Q8 なぜほかの関数でなくて log なのか？

A8 いい質問です。取りうる場合の数は、マス目の数が2倍になると2乗になります。一般にn倍になるとn乗になります（マス目を足すと場合の数は掛け算）。エントロピーは物質がやり取りする熱と関係するので、物質の量に比例するように定義すると便利です。n乗をn倍にするには、logを取ればいいことに気付いたのがボルツマンです。つまり、logは掛け算を足し算に変える関数です。 $\log(ab)=\log(a)+\log(b)$

Q9 エントロピーの乱雑さがよくわからない、エントロピーと乱雑さは一緒ですか？

A9 乱雑さに数値を与えたものがエントロピーです。

Q10 エネルギーと乱雑さの関係がよくわからない。エネルギーが高くなると分子のいる場所が広がるということなのか？

A10 エネルギーと乱雑さ（エントロピー）は別のものです。これまで量子化学で使ってきた「エネルギー」は熱力学では「内部エネルギー」といいます。今回「自由エネルギー」というものが出てきます。

「自由エネルギー」＝「自由に使えるエネルギー」＝「量子化学でいうエネルギー（内部エネルギー）」－TS（温度×エントロピー）です。

Q11 なぜ J/K の単位で乱雑さが表されるのか？

A11 いい質問です。情報科学では $\log W$ で乱雑さを表します（シャノンのエントロピー）。このときは単位は無次元（＝単位なし）です。熱力学では、熱やエネルギーとの関係を計算しやすくするため、ボルツマンの関係式から乱雑さに対応するエネルギーを温度で割った値として表します。乱雑さとエネルギーの関係はこの講義では浸透圧のファントホフの式から出しましたが、理想気体とエンジンを使う議論が一般的です（教科書7～8章、説明するには時間が足りない）。また、数学的などところは現在でも研究対象です（ゆらぎの定理2000年）。

Q12 エントロピーは具体的にはどのようなところで使うのか？

A12 吸熱反応、沸点、融点における潜熱の計算などです。凝固点降下が良い例です。

Q13 乱雑さ増大、エネルギー減少の反応はおこりませんか？

A13 そのような反応はすごく起こりやすいです。

Q14 エネルギーは増大するのに熱を吸収する＝エネルギーを熱として吸収しているということか？

A14 そうです。

Q15. 乱雑さと場合の数の関係がわからない。

A15 「乱雑さ」という言葉を日常と違う意味で使っています。「取り得る場合の数が多い」ことを「乱雑さが大きい」と言っていると思ってください。「文房具の置き場所が複数あるとき、散らかりやすい」という例えではどうでしょうか。

Q16.ボルツマンの関係式の「取りうる場合の数」W（ Ω と書くこともある）とは実際には何を表すのか。Wは普通に実数が入るのか。

A16 良い質問です。Wの数え上げ方は熱力学を習う人は2年生で習います。気体や溶液の場合は答は簡単で、定数の違いを無視して（どうせ差を取るから消える）、 $\log W = \log(\text{体積})、\log(\text{濃度})$ のようになります。

Q17 エントロピーについて、何がわかっていたらよいのか？

A17 (1) $S=k\log W$ と、(2)今日話す「自由エネルギー変化」が（反応熱）－（温度）×（Sの変化）であること、(3)熱力学第二法則（エントロピー増大則）です。

Q18 場合の数を増やそうとする力とは何者か。

A18 たいへん良い質問です。一言でいうと「自然の摂理」です。「時間」の意味が関係してきます。興味がある人は将来「カオス」について勉強するといいでしょう。残念ながら講義はほとんどないので、独習になります。

番号 (学籍番号)

氏名

クイズ問題

(1) エントロピー S と場合の数 W の関係である「ボルツマンの関係式」を書きなさい。

(2) 熱力学第二法則は一言でいうと「エントロピーは増大する」とあらわされる。これを説明する下記の文の空欄を埋めるか、選択肢をまるで囲みなさい。

エントロピーは、エネルギーを () で割った単位を持つ量であり、取り得る場合の数と

((人名)) の関係式で結ばれている。場合の数が増大するというのは「乱雑さ・無秩

序さ」が増大するということもできるので、宇宙全体では秩序がなくなる方向に進んでいると言われている。しかし、エネルギーを消費すれば一部の「系」のエントロピーを減少させることは (可能・不可能) であり、冷蔵庫で氷ができたり生物が進化したりすることは熱力学第二法則に矛盾 (する・しない)。

(3) 今回わからなかったところ、補足が欲しいところ。 名無しに注意!