

化学物理学

名古屋大学理学部 槇 瓦介

2024 年 10 月 31 日

目次

第 I 部 化学平衡 (equibrility)	1
1 熱力学の復習 (一成分系)	2
1.1 平衡状態 (equilibrium status eg status) における系の記述	2
1.2 流体の熱力学的性質	4
1.3 熱力学の第一法則	4
1.4 エントロピー	6
第 II 部 科学反応速度論 (kinetics)	6
第 III 部 原子分子の構造とその周辺	6

オリエンテーション

教員紹介

- 担当教員: 槇 瓦介
- メールアドレス: maki.koske.v8@f.mail.nagoya-u.ac.jp
- 連絡先:
- オフィス
- オフィスアワー:

メッセージを送る際にはメッセージの優先度を必ず高にしてください。そのメッセージが遅れない可能性があります。

取り下げの場合は、制度適用

レポートを提出してください。未提出では W になります。

第 I 部

化学平衡 (equibrility)

巨視的にはもはや動かないもの

1 熱力学の復習（一成分系）

平衡状態が別の平衡状態に至るのだが、その過程はどのような操作をしてもいい。
統計力学の正当性は熱力学によるものである。熱力学は私たちの経験と合致する。これが熱力学である。
なるべく一本道で考えられるようにする。

1.1 平衡状態 (equilibrium status eg status) における系の記述

平衡状態を eq 状態と略記することがある。
対象とする系としては、何らかに仕切られた系のことである。

単純な系 内部の仕切りなし（内部束縛壁無し）の系を考える。

複合系 複数の単純系の組み合わせである。

系の記述は示量変数である体積 V と物質質量 N で行う。二個並べたら二倍になる量のことである。 $X = (V, N)$ としよう。

環境とは熱力学的な系とする。

前提 1 ある環境と壁が存在する。この時に長時間経つと環境に依存して、系の状態が変化することがある。
長時間経つと環境に依存して eq 状態に（時間がたっても系の巨視的な性質不変）同じ環境下の eq 状態は X （示量変数の組）で決まる。

前提 2 環境を特徴づける示強変数: 温度 T の存在する。 $(T : X) \rightarrow \text{eq 状態}$ を決める。

前提 3 ある種類の壁が存在し（断熱壁）が存在すれば、長時間で平行状態になる。しかしその平行状態は環境の影響を受けない。(isolated) 系の T : 系の初期状態で決まる

熱力学的な系の外にはマクロな力学系（外界）が存在する。外からの操作から仕事を測定することが可能である。（例えば、壁を動かすこととか、壁の挿入や除去や流体の混合等）温度制御を接触させることや断熱壁で囲むことが出来る。

系があり、環境があるだけではなかなか難しい。典型的には、ピストンなどがついているとかを考える。

詳細の記述が必要か？ というと、仕事を測定することが出来る。とりまなおさず、測定可能になる。壁を動かす必要がある。

壁を入れたり出したりすることが出来る。これは壁に対して挿入や除去には仕事いらない。夏力学的な極限を考えると $L^2 \ll L^3$ より、仕事を無地できる。

1.1.1 状態変数

状態が決まるときに状態変数がきまる。示量変数（エネルギー、 (U, V) ）と示強変数についての相加性がある。共通部分がないようにしてあげると、

$$X(A + B) = X(A) + X(B)$$

となる。示量性があるときには、

$$X(T; \lambda V, \lambda N) = \lambda X(T; V, N)$$

となる。

示強変数とは、

$$X(T; \lambda V, \lambda N) = X(T; V, N)$$

となる。

過程としては、し状態と操作がありそのあとの状態から、始状態と終状態がある。

1.1.2 等温過程

等温過程では、 $(T; V, N) \xrightarrow{i} (T; V, N)$ となり、等温環境下での過程である。

等温過程下では、力学的操作と熱浴との接触が存在する。力学的過程であれば可能な操作であるならば何でもありである。

1.1.3 断熱過程

断熱過程では、 $(T; V, N) \xrightarrow{ad} (T; V, N)$ となり、断熱環境下での過程である。

1.1.4 広義の等温過程 (extended isothermal process)

$(T; V, N) \xrightarrow{ex} (T; V', N)$ となり、等温環境下での過程である。温度 T の環境下で、透熱とする。断熱壁をかぶせ断熱のまま操作をしよう。そのあとに、断熱壁をとり、 T の等温環境下においておく。すると仮想的には等温での過程になる。

1.1.5 準静的 (quasistatic) 過程

状態が持続する過程のことをいう。平衡状態に近い状態間の一連の過程のことを「準静的過程」という。これは、

$$(T; V, N) \xrightarrow{qs} (T'; V', N)$$

となることがわかる。

逆の操作によって終状態から始状態に戻る。平衡状態から平衡状態への詳細について面倒を見るわけではない。ものの量を一定にすることが出来る

で、系が外界にする仕事としては、

$$W[(T; V, N) \xrightarrow{qs} (T'; V', N)] = - \int_{(T; V, N)}^{(T'; V', N)} dW$$

と書くことができる。

系に流れる熱の量は、

$$Q[(T; V) \xrightarrow{qs} (T'; V')]$$

このようにどのような過程を通ったか？ によって、仕事が変わる。つまり、過程によって仕事が変わる。特に、

$$(T, V) \xrightarrow{qs} (T + \Delta T, V + \Delta V)$$

のような微小過程であり圧力が定義され続けている場合には、

$$W[(T, V) \xrightarrow{qs} (T + \Delta T, V + \Delta V)] \simeq P \Delta V$$

このような場合には、準静的過程となり、さらに逆をたどることが出来る。

$$W_S[(T', V') \xrightarrow{qs} (T, V)] = -W[(T, V) \xrightarrow{qs} (T', V')]$$

のように負号が反対になったものになる。

1.2 流体の熱力学の性質

前提 4 刑を構成する流体について、平衡状態における圧力 P が $(T; V, N)$ で決まると仮定する。

前提 5 系を構成する流体に対して、定積熱容量が定まると仮定する。

1.2.1 状態方程式

$$P = P(T; V, N)$$

となり、理想気体の場合には、 $P = \frac{NRT}{V}$ となり、

1.2.2 定積熱容量

定積熱容量は、系と熱浴との接触によって、生じる T 変化を考える。

系から熱 Q が流れたとする。このときに、 V, N が一定で、 $T \rightarrow T + \Delta T$ となるときに必要な Q を定積熱容量 C_V とする。理想気体の時の例としては、 c を定数として、

$$C_V(T; V, N) = cNR$$

熱の定義は温度が上がったら熱が流れたということにする。熱というのはエネルギーの流れであるというスタンスで記述している。

1.3 熱力学の第一法則

1.3.1 仕事と熱の等価性

仕事と熱であり、比例同じ量の異なる表現であり、エネルギーの流れとしての等価性がある。

前提 1.7 i 過程版カルノーの原理

ケルビンの原理がある。

ケルビンの定理により、カルノー機関の効率性を見出すことが出来る。証明をしよう。

■証明 二段階に分けて考える。

1. 最高効率 η_c の期間であるカルノー機関を見つける
2. η より小さい機関の効率を示そう。

過程 1 については $(T_+, V_0) \rightarrow (T_+, V_1)Q[T_+, V_0 \rightarrow V_1]$ となる。カルノー機関としては、1qs なら W は最大になる。さらに T_+ でサイクル $W < 0$ となり、 T_+ から T_- へ、

過程 2 としては、 $(T_+, V_1) \rightarrow (T_-, V_3)$ となる。この過程は断熱過程である。あとは、過程 3 について、 $(T_-, V_3) \rightarrow (T_-, V_2)$ と $(T_-, V_2) \rightarrow (T_+, V_0)$ となる。そこからカルノー機関 $C[T_+, T_-, V_0, V_1, V_2, V_3]$ のみから逆過程が実装できる。熱機関の効率は、

$$\eta = \frac{Q[T_+, V_0 \rightarrow V_1] + Q[T_-, V_3 \rightarrow V_2]}{Q[T_+, V_0 \rightarrow V_1]}$$

であることから、 η_c は、 T_+, T_- のみによって決まり、物質の種類 N, V_0, V_1, V_2, V_3 に依らないことがわかる。任意の T_+, T_- の熱浴を持つ任意の機関の効率 η は η_c を超えない。ほかの任意の機関の効率は η_c を超えない。

方針は $D + \alpha \times$ 逆カルノーカル T_+ との熱のやり取りなし、とするとケルビンの定理より、 D は T_+ との熱のやり取りをする。 Q_{D+} は、 T_+ 熱浴から D が吸収する熱量。 Q_{Q+} は D がする仕事であり、逆カルノーとしては、

$$\begin{cases} Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V_1] : T_+ \text{に放出する熱量} \\ \eta_c : Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V_1] : \text{逆カルノーのされる仕事} \end{cases}$$

このようにすると、逆カルノーのサイズの調整として、 D_+ として、示量性湯お r 、

$$Q_{D+} = Q[T_+, \alpha V_0 \xrightarrow{iqs} \alpha V_1] = \alpha Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V_1]$$

となるために

$$\alpha = \frac{Q_{D+}}{Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V_1]}$$

となり、 T_- が熱浴ならば、吸収する仕事の量は、

$$\begin{aligned} W_{total} &= \eta Q_{D+} - \eta Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V_1] \\ &= \eta Q_{D+} - \eta Q_{D+} \leq 0 \end{aligned}$$

となることから、 $\eta \leq \eta_c$

効率 η_c を超える 2-T 機関は損 z 内しないことを考える。カルノーサイクルを考えるときに $\eta' \leq \eta_c$ と $\eta_c \leq \eta'$ となることから、カルノーサイクルは一意に定まることが言える。

カルノーの定理から、次の定理が言える。

■定理 1.4 2つのカルノー機関 $C[T_+, T_-; V_0, V_1, V_2, V_3; N]C[T_+, T_-, V'_1, V'_2, V'_3, N']$ について、

$$\frac{Q[T_-, V_2 \xrightarrow{iqs} V_3]}{Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V_1]} = \frac{Q[T_+, V_0 \xrightarrow{iqs} V'_1]}{Q[T_-, V'_2 \xrightarrow{iqs} V'_3]}$$

■定義 1.2 絶対温度が $T > T_*$ の時、

$$\Theta(T) = \frac{Q[T; V_0 \xrightarrow{iqs} V_1]}{Q[T_*; V_{0*} \xrightarrow{iqs} V_{1*}]} \Theta(T)_*$$

となる。ここで、 Θ_* と T_* を対応させる。すると Θ_* と T_* は同値になる。以下もこれまで同様に絶対温度に対して T をとろう。

■定理 1.5 絶対温度 T と Q 任意のカルノー機関 $C[T_+, T_-, V_0, V_1, V_2, V_3]$ に対して、

$$\frac{Q[T_0; V_0 \xrightarrow{iqs} V_1]}{T_+} = \frac{Q[T_+; V_0 \xrightarrow{iqs} V_1]}{T_-}$$

となる。そもそも Q, W は異なる。

1.4 エントロピー

エントロピーは、 ε_g 状態から ε_g 状態へ α 過程を経て r たび着ける状態を順序関係・不等式を用いて表す。

1.4.1 不可逆過程

言葉の曖昧さを取り払うために a 過程に限ろう。

■定義 1.3 不可逆過程にある α 過程について、始状態と終状態とを逆にした α 過程が可能ならば、可逆過程である。

可逆過程ではない過程を不可逆過程 $(T, V) \xrightarrow{a} (T', V')$ かつ $X((T', V') \xrightarrow{a} (T, V))$ となる。

第 II 部

科学反応速度論 (kinetics)

第 III 部

原子分子の構造とその周辺

どんな対称性があるか？ についての論

参考文献

- [1] マッカーリー・サイモン「物理化学」
- [2] アトキンス「物理化学」
- [3] Charles R Catntor Paul R Schimmel Biological Chemistry W.F.Freeman Co
- [4] 佐々「熱力学」