

## 6月17日(2025) 学修相談実施報告

### Zoom on-line 参加者

科目等履修生 一名

三回生 一名

計二名

### 質問内容

科目等履修生

物理化学や分析化学で活量や活量係数が出て来るが、本を読んでもその意味がよくわからないので説明してほしい。

三回生

量子化学の授業で、演算子の交換関係を習い、演習問題が3題出されたが、やってみて1題目には正解出来たが、後の問題は正しい答えが出せなかった。考え方を教えて欲しい。具体的には演算子  $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$  に微分演算子などの形が与えられているときに、交換関係  $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  を求めるものであった。

### 回答内容

科目等履修生

純物質や混合物のエネルギーなどのいわゆる熱力学量が、物質とどのような関係にあるか、純物質の場合には物質と常に比例関係にあると考えてよいが、混合等物の場合には分けて考えなければならない。

例えば A、B、2 種類の純物質の混合物を考えてみる。A、B 間に特別な相互作用がなければ、混合物全体のエネルギーはそれぞれのエネルギーの和と考えてよいが、混合物のエントロピーは、A、B それぞれのエントロピーの和では表されない。混合によりエントロピーは増大(混合のエントロピー)するので、混合物のエントロピーは、それぞれのエントロピーの和にこの混合のエントロピーを加えたものになる。

A、B 間に特別な相互作用がない理想的な混合物では、この混合のエントロピーは容易に求めることができ、それぞれのモル分率  $X_A$ 、 $X_B$  を用いて混合物 1 モルにつき以下の式で表されることは知っていると思う。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \quad X_A + X_B = 1 \quad (1)$$

一方、Gibbs の自由エネルギーはエントロピーと以下の式で関係づけられるので、

$$G = H - TS \quad (2)$$

理想的な混合物でも、混合物の  $G$  は A、B それぞれの自由エネルギー  $G_A$ 、 $G_B$  の和ではなく、

混合のエントロピー分は変化するので、それを考慮して、混合物の A の自由エネルギーを1モル当り式(3)のように表すことができる。 $G_A^\circ$  は  $X_A = 1$  の時の値、つまり純物質 1 モルの自由エネルギーである。

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln X_A \quad (3)$$

式(3)は A の濃度[A]を用いると、式(3')のように表すことができる。ここで  $G_A^\bullet$  は A のモル濃度が 1 (標準濃度) の時の値と定義しておけばよい。

$$G_A = G_A^\bullet + RT \ln[A] \quad (3')$$

ここで、何故自由エネルギーG を持ち出したか考えておく。自然に起こる変化の方向は全系(注目している系と外界)のエントロピーが増大する方向であることは知っているが、注目している系が変化する方向は、温度一定、圧力一定の条件下であれば、Gibbs の自由エネルギーが減少する方向が全系のエントロピーが増大する方向と一致するので、注目している系の変化の方向は、系の自由エネルギーが減少する方向と考えることができる。したがって、系の自由エネルギーがどのような式で与えられるかを理解しておくことは大切になる。

では、A、B 間に相互作用がある場合に Gibbs の自由エネルギーはどのような式で与えられるかを考えてみると、それを理想状態からの(小さな)ずれとして捉え、付加項 C を用いて式(3'')のように表すことができる。式(3'')は補正項を対数に含めて式(4)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} G_A &= G_A^\bullet + RT \ln[A] + C & (3'') \\ &= G_A^\bullet + RT \ln \gamma_A [A] \\ &= G_A^\bullet + RT \ln a_A, & a_A \equiv \gamma_A [A] & (4) \end{aligned}$$

式(3')と(4)を比べると、Gibbs の自由エネルギーが理想状態の時と同じ形で表されていることがわかる。ここで導入された  $a_A$  を活量、係数を活量係数、と呼ぶ。

式(4)を A を溶質、B を溶媒として考えると、溶液が理想的な場合には活量係数を1とすればよい事、1からのずれ具合により溶液の非理想性が判ること、イオン水溶液などでは活量係数を理論的に求めることができる、等々説明し、このようにして、活量や活量係数の意味が少しは明らかになったのではないかとし、質問への回答とした。

### 三回生

具体的な交換関係の計算で、

1)  $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\hat{B} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial}{\partial x}$  の場合、

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \right) - \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{\partial^3}{\partial x^3} + 2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^3}{\partial x^3} - 2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ &= 0 \end{aligned}$$

と計算されるので  $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=0$ 、つまり  $\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$  で 1) で定義した演算子は可換であることがわかる。

一方、

2)  $\hat{A}=x$ ,  $\hat{B}=\frac{\partial}{\partial x}$  の場合、

交換関係は  $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=x\frac{\partial}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}x$  で表されるが、この関係が可換かどうかを確かめるには、交換関係を任意の関数  $f(x)$  (一般的には  $f(x,y,z)$ ) に作用させた結果から判断すればよい。

演算は以下のように実行される。

$$\begin{aligned}\{\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\}f(x) &= \hat{A}\hat{B}f(x)-\hat{B}\hat{A}f(x) \\ &= x\frac{\partial}{\partial x}f(x)-\frac{\partial}{\partial x}xf(x) \\ &= xf'(x)-f(x)-xf'(x) \\ &= -f(x)\end{aligned}$$

この結果から、交換関係はゼロではなく  $-1$  になるので、演算子は可換でない事がわかる。

$$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=-1$$

1) の場合も含めて、一般的には 2) で行ったように、ある一般的な関数を演算子に作用させて演算し、その結果がゼロであれば、交換関係は可換であると答えるのがよい、と回答し、残りの問題についてはこの一般的な方法に基づき自分で計算してみるように勧めた。なお、演算子の交換関係が量子化学で何故重要なのかについては触れなかった。

## 6 月 19 日 (2025) 学修相談実施報告

### Zoom on-line 参加者

四回生 一名

計一名

### 質問内容

四回生

前回の学修相談で、燃料電池の起電力と Nernst 式の関係について、基本的な考え方の説明を受けたが、具体的な課題にはまだどのように答えたらいいかわからない。問題の個所を自分でまとめたものを添付ファイルで送ったのでみてほしい。

### 回答内容

添付ファイルに基づいて考えると、学生の質問は、1)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  で表される燃料電池の標準電位を求めること、2) その電極反応を Nernst 式で表すこと、だと捉え、以下のように回答した。

1)については燃料電池の各電極における電極反応の標準電位から、燃料電池の標準電位を求める具体的な計算を示した解答例を添付ファイルで学生に送って、それに基づき自分で計算してみるように勧めた。

2)については前回の質問への回答と重なるが、再度、Gibbs の自由エネルギー変化を表す式とNernst の式は同じものであることを、平衡反応  $A + B \rightleftharpoons C$  平衡反応の平衡定数  $K$  と  $\Delta G^\circ$  の関係、平衡定数  $K$  と標準電位  $\Delta E^\circ$  の関係を表す式 (1)、(2) を用いて説明した。式 (2) が Nernst 式になる。ここで  $n$  は反応に関与する電子の電子数である。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_C}{a_A a_B} \approx -RT \ln \frac{[C]}{[A][B]} \quad (1)$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C}{a_A a_B} \quad (2)$$

学生の質問では、どの電極反応について Nernst 式を示すのかわからなかったので、式(1)、(2)を平衡反応として考えた具体的な電極反応に適用して、解答するように勧めた。なお、平衡反応に電子が現れる場合には、その活量は1と考えればよい、と回答。

以上