

報告

物理化学で何を教えるか

金崎英二

徳島大学ソシオテクノサイエンス研究部 ライフシステム部門

(キーワード: 物理化学, 化学統計熱力学, 学部教育)

On the Teaching of Physical Chemistry in Undergraduate Course

Eiji KANEZAKI

Institute for Technology and Science, The University of Tokushima

(Key words: chemical thermodynamics, physical chemistry, undergraduate course)

1. 物理化学ではエネルギー変化を議論する

本稿は、先の「量子化学で何を教えるか」¹⁾と題した小文の続編である。「量子化学で何を教えるか」では、量子化学をその一部とする物理化学が包含する内容の概略を述べた。広辞苑によれば、化学とは「諸物質の性質並びにこれら物質相互間の反応を研究する自然科学の一部門」であり、物理化学とは「(前略) 物質の構造・化学的性質・化学変化などを研究する学問」である。抽象的な記述だけでは分かりにくいので物理化学の現代的な内容を少し具体的に述べる。

物質は原子や分子から構成される。化学では、これらが互いに組み合わせを変えて変化する過程や変化した結果を研究対象とする。物理化学では、原子や分子の組み合わせの変化の際にエネルギーがどう変化するかを議論する。量子力学以降の物理化学では、エネルギー変化は全て、物質を構成する原子や分子のエネルギー変化が原因だと考える。つまり、熱エネルギーや電気エネルギーや化学エネルギーなど、エネルギーの形態が違って、それらの変化は全て原子や分子(及びそれらの集合)のエネルギー変化が原因だと考える。いわずもがなであるが、原子や分子という場合には、必ず電子も含まれることを強調しなければならない。

量子力学以前の物理化学では、化学反応器や蒸気機関など大きな装置内での大きなエネルギー変化の規則性を論じる。量子力学以降の物理化学では、原子や分子中の電子の運動が明らかになったことで議論が更に深まった。つまり、化学反応器

や蒸気機関などでの大きなエネルギー変化は、分子や原子など微視的存在のエネルギー変化の結果だと説明する。このように、量子力学以降に追加された部分はあるが、物理化学では物質のエネルギー変化を議論することは変わらない。

一方で、我々はエネルギーを直接見ることはできない。見えない量の変化を取り扱うことが物理化学を分かりにくくしている。有機化学や無機化学では、化学反応式を用いて議論を進める。化学反応式では化学式が登場する。化学式を用いることで化学反応が分かりやすくなる。化学反応式は、化学を説明する有効な手段である。こうした有効な手段は物理化学にはない。物理化学では抽象的な数式を用いる。変化を議論するのだから、微分が主で積分が少しである。微分や積分を用いずにエネルギー変化を議論することは可能かもしれない。しかし、その場合には長い退屈な記述が必要だろう。物理化学は抽象的で難しいと学生に評判が悪いのは式を用いるせいである。先の「量子化学で何を教えるか」ではこの対策を少し述べた。

2. 「熱力学及び化学熱力学」と「量子化学」のはざま

徳島大学工学部化学応用工学科昼間コース(以下「本学科」とする)では、「物理化学」(2年前期)を必修科目として開講している^{注1)}。2012年度は筆者が担当した。他の物理化学科目は、「物理化学序論」(1年前期)、「基礎物理化学」(1年後期)及び「溶液化学」(2年後期)が開講される。

シラバスによれば、これら 3 科目の到達目標は、それぞれ「熱力学を学習するための基礎力をつける」、「化学熱力学の基礎を理解する」及び「溶液が関与する物理化学的現象を、熱力学を用いて学習する」とある²⁾。従ってこれらは全て熱力学及び化学熱力学に分類される科目である。一方、「量子化学」(3 年前期)の概要は「量子化学の基礎について述べる」である。量子化学は量子力学の化学への応用である。従って先の 3 科目と「量子化学」とは、量子論的内容を含むか否かで大きく異なる。これら 4 科目と「物理化学」とを併せて物理化学系科目と呼ぶことにする。化学の他の科目に比べて、物理化学の内容は抽象的であると先に述べた。従って、物理化学系科目全体に対する学生の理解を促すには、これらの講義内容に含まれる概念や論理の連続性を維持することが大切である。

別の観点から考える。大学で教える講義は学問(の一部)であり、学問とはこれまで人類が集積した知識を体系化したものである。この体系化された知識は歴史として概観できる。大学の講義の最初の時間に、その分野の発展の歴史が紹介されるのはこのためである。18 世紀から 20 世紀にかけてなされた物理化学に関係する主な発見・発明を挙げる(理化学辞典)。

- 1765 熱機関の発明 (J.Watt)
- 1833 電気分解の法則発見 (M.Faraday)
- 1877 ボルツマンの式 (L.Boltzmann)
- 1885 水素原子スペクトルの発見 (J.Balmer)
- 1926 電子の波動方程式の発見 (E.Schrödinger)

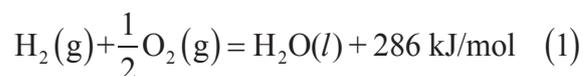
これらの発明や発見の内、熱機関の発明は熱力学の開始を告げる出来事であった。この発明は 18 世紀末の産業革命をもたらした。幕末に浦賀へ来航した黒船も熱機関なしには太平洋を渡れなかっただろう。一方、水素原子スペクトルの発見や電子の波動方程式の発見は量子力学や量子化学の先駆けである。電気分解の法則やボルツマンの式は、これらの発明や発見の間の時期に見いだされた。前者は電気化学の基礎であり、後者は統計熱力学の基礎である。本学科では、電気化学は別の講義

科目として存在するので、「物理化学」では、統計熱力学を内容とすることにした。

3. 化学統計熱力学

化学統計熱力学は、量子化学や熱力学及び化学熱力学ほどには馴染みがない。その正体は統計熱力学の化学への応用である。理化学辞典によれば、統計熱力学とは「熱平衡状態の統計力学」であり、統計力学とは「原子的なレベルにおける力学法則と確率論の結合によって統計的または平均的法則として物理法則を演繹する理論的方法」である。つまり、化学統計熱力学は「原子や分子の運動を基本にし、統計的考察を加え再構築した化学熱力学」である。言い換えれば、化学統計熱力学は観点を変えた化学熱力学である。先述のように、本学科では、熱力学及び化学熱力学は別の 3 科目として開講される。それではなぜ、観点を変えて化学熱力学を教授する必要があるのか。これを考える。

熱力学及び化学熱力学では、種々の熱力学的関数を状態関数として定義し、エネルギー変化を議論する。そこで取り扱われる熱力学的関数は、いずれも、測定可能であるがその分子論的な由来は問わない。たとえば、熱化学反応式(1)によれば水の生成反応の反応熱 (ΔH) は 286kJ/mol である。この量は測定可能である。しかしその値が、水素や酸素や水分子のどんな性質(の違い)によって決まるのかはわからない。その意味で化学熱力学は巨視的な学問だとされる。巨視的な化学熱力学では、分子は気体分子運動論において古典力学に従う粒子として記述する。



量子力学以前の化学熱力学では、熱力学的関数の値は、比熱などの測定値を用いて経験的に求める。現在大学で講義される熱力学及び化学熱力学の内容はこれである。量子力学以前はこれ以上の議論はできなかった。しかし、量子力学以降は事情が変わった。量子力学では、原子や分子や電子を実体として取り扱う。その量子化された離散的なエネルギーを、波動方程式の解として得る。その計算結果を用いて熱力学的諸関数の値を直接的

(非経験的)に計算する^{注2)}。これにより、量子力学以前の化学熱力学では説明できなかったことが説明できる。この量子力学以降に得られた知見は重要であり大学で教授しなければならない。そうでなければ熱力学及び化学熱力学の知識は 20 世紀初頭の知識に留まることになるからである。量子力学以降の化学熱力学の進歩を化学統計熱力学として講義する必然はこれである。量子力学以降の化学熱力学を微視的熱力学と呼ぶ場合がある。量子力学の前後で巨視的から微視的へと変わるの、後者では原子や分子などの微視的存在の運動を直接に議論の対象とするからである。

それなら始めから微視的分子論的エネルギー論を述べ、化学統計熱力学のみを講義すればいいのではないかと疑問が湧く。今日、量子力学以前の化学熱力学をわざわざ教える意味は何か？それは、量子化学以前の化学熱力学の学問体系の完全さに起因する。熱力学第一法則から始まるこの学問は、200 年余の長い年月の中で多くの先達によって確立された体系を持ち、その包含する範囲は大きい。室温付近で行う化学反応の記述には格別の不都合はない。しかも、その知識なしには、例えば卒業生の産業界での活躍は大きく制限されるだろう。将来はともかく、現在は熱力学及び化学熱力学を工学部の講義科目から除くことはできない。

一方、化学統計熱力学と量子化学とは量子化されたエネルギーが前提だという点で内容が重なる。この重なりは小さな問題を孕む。「物理化学」は 2 年前期に、「量子化学」は 3 年前期に開講される。つまり、学生は量子化学を学ばずして化学統計熱力学を学ぶのである。それでは単に開講順序を逆に変更すればいいかというところでもない。「物理化学」は必修科目であるが「量子化学」は選択科目であり履修生数は多くない。更に、必修科目数には制限があるなど、現在のところ「量子化学」を必修化するのには現実的でない。この問題は、「物理化学」の内容を工夫することで解決を図る。

そこで、「物理化学」の内容である。化学統計熱力学が量子化学と重複するのは、原子や分子（及びその集合体、更にはその中の束縛電子）のエネルギーの量子化である。「量子化学で何を教えるか」で述べたように、「量子化学」では事実上、

電子エネルギーの量子化のみを議論する。一方、並進エネルギーの量子化は「量子力学」(2 年前期)で解説される。これらの点を勘案して、「物理化学」では電子エネルギーや並進エネルギーについては最小限述べるに留める。そのかわり、量子化された振動エネルギーや回転エネルギーについて少し詳しく述べる。実はこの二つのエネルギーが重要な意味を持つというのが化学統計熱力学の結論であるから、その意味では好都合である。

4. 量子化されたエネルギーと分配関数

「物理化学」で教授するのは化学統計熱力学であり、化学統計熱力学では量子化されたエネルギーを取り扱う。量子化された分子や原子及び電子のエネルギーを用いて熱力学的関数を求める。こうした枠組みで「物理化学」の講義を実施する。

化学統計熱力学では、系の温度を定義する。従って熱平衡系のみが議論の対象である。化学では、温度は重要な変数であり、これなしには化学反応を記述できない。従って、統計集団としては正準集合(カノニカル集合)を仮定する。この仮定下で、分子の性質と分子の集合の性質とを関係付ける。同じく、温度を変数とする統計集団としては大正準集合(グランドカノニカル集合)がある。正準集合との相違は変数である。正準集合は温度以外に粒子数と体積が変数であるのに対して、大正準集合は化学ポテンシャルと体積である。先述のように化学では化学反応を議論する。その際、物質と等価な概念である粒子数は温度と並んで重要な変数である。従って化学統計熱力学では正準集合を仮定すると理解している。後述する教科書のみならず、小生が以前に読んだ本にも「系は正準集合と仮定する」³⁾という記述があった。

化学統計熱力学では、分配関数が重要な概念である。分配関数は系の熱力学的性質を記述する関数である。これは量子力学で登場する波動関数、量子化学で用いる原子軌道や分子軌道と類似する概念である。最も確からしいエネルギー分布における分配関数を求めることが、化学統計熱力学での議論の始まりである。分配関数はエネルギーを含む関数である。エネルギーが量子化されているかどうかには関係なく分配関数を定義することは

可能だが、化学統計熱力学では、量子化されたエネルギー ε_i を用いて分配関数 q を式 (2) で表す。ここで、 k はボルツマン定数である。

$$q = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (2)$$

エネルギーは、並進運動、振動運動、回転運動及び電子運動の四種類の運動のエネルギーを考える。並進運動は箱の中の粒子モデルで量子化されたエネルギーを用いる。振動運動は、非調和項を無視した調和振動のみを考え、等間隔なエネルギー準位を考える。回転運動は、分子を直線状と非直線状とに分類し、量子化されたエネルギーを用いる。これらを全部考慮した分配関数を (2) 式から求め、これを分子分配関数 q と称する。この辺りは真に算数である。物理化学は抽象的な議論が多いと先に述べたが、その中には、この種の式の変形が多い。

その後、統計力学的考察を経て、分子分配関数から系の分配関数 Q を導く。この分配関数こそが、巨視的な系の熱力学的諸関数を与える。こうした議論を経て、講義は次の 1 から 5 へと展開する。先述のように、一部を除き、最終的な結論は熱力学及び化学熱力学と同じである。その一部とは、低温での熱容量の温度変化である。

1. 量子化されたエネルギー
2. 分子分配関数
3. 統計力学的考察
4. 系の分配関数
5. 熱力学的諸関数

5. 教材研究

①教育目的 シラバス²⁾記載の講義の目的は次の通り。「基礎物理化学で学習した化学熱力学に引き続き、系の平衡状態を記述する方法論の一つである化学統計熱力学の基礎について述べ、3年後期に開講される量子化学への橋渡しを行う。系の巨視的な記述方法である熱力学関数が、微視的な存在である分子の性質をどのように反映しているかを、分配関数の計算を通して理解し、物質系の巨視的な性質が、物質系を構成する微視的な存在

である分子の性質と密接に結び付いている事を知る事が本講義の目的である。(中略)講義では英語の教科書を使用する。英語表記の専門用語に習熟することも本講義の目的である」。この内容については既述なので省略する。英文の教科書については先の小文で述べた¹⁾。論点を簡潔にするため省略する。

②高等学校との接点 高等学校理科は、最近、指導要領が改訂された。新指導要領に基づく教育は2012年度の新入生から適用が始まった。新指導要領での化学は「化学基礎」と「化学」の2科目である⁴⁾。前者では中学校理科との関連が強調され、大学教育との関連は薄い。後者では「物質の状態と平衡」と「物質の変化と平衡」の2単元で物質変化とエネルギー変化が関連づけて説明される。これらの単元には巨視的な化学熱力学の基礎概念が含まれるようである。勝手な希望を述べれば、熱力学及び化学熱力学の内容にもう少し踏み込むべしと考える。熱力学の3法則の説明も含めてよい。微分未履修の学年を対象とする場合には、「微分」の代わりに「変化」という言葉で説明すればよい。高校化学の目標の一部である「化学の基礎的な概念や原理・法則の理解を深める」ためにも有効だと思考する。そのことで「科学的な自然観を育成する」ことも促進される。更に、化学は非系統的・非論理的だという印象を払拭することもできる。次の改訂では検討願いたい。

ところで、高校化学の新指導要領中にはエネルギーの量子化という概念は依然見当たらない。この点は不満が残る。一方で物理も新指導要領では「基礎物理」と「物理」との2科目である。「物理」には「原子とスペクトル」という項目がある。この科目を履修した高校生は、電子エネルギーの量子化の概念が理解できる。「物理」を履修する進学生が多いことを願うのみである。高校と大学は別の教育機関であり、いずれも義務教育ではないから学習内容の連続性に留意する必要はないという意見も聞く。しかし、現在は高校卒業生の半数以上が大学に入学する時代である⁵⁾。成績優秀者だけが大学に進学するのではない。そう考えれば、学習内容の不連続には注意する必要があるだろう。この不連続性を勘案すると、先に述べた講義の流

れの内、最初の「エネルギーの量子化」の説明に相当の時間をかけなければならない。

③教育内容 本学科の時間割では「エネルギーの量子化」は「量子力学」で最初に説明される。並進エネルギーや電子エネルギーの量子化が解説される。振動運動エネルギーや回転運動エネルギーの量子化は、化学統計熱力学で初めて登場する。これらのエネルギーは個々に特徴的であり、原子や分子のエネルギーは全て量子化されているという概論的な説明では不十分である。

先に述べた「物理化学」の講義の流れの最後の項目である「熱力学的諸関数」では、熱力学及び化学熱力学と同じ結論を示す。しかし、固体の極低温での熱容量の温度変化のように、古典論では説明できないが、化学統計熱力学で説明できる内容を強調する必要がある。

④教科書の選択 教科書選定に際して、検討した本について述べる。「マッカーリー・サイモンの物理化学」⁶⁾は、入手できる教科書として優れている。構成は、量子化学→化学統計熱力学→化学熱力学の順である。エネルギーの量子化を最初に述べる試みは高く評価できる。この試みが受け入れられることを心から願う。惜しむらくは、図表が少ないことや説明が簡素過ぎる。学部学生用教科書としては、分かり易さの点で「アトキンスの物理化学」に譲る。改訂版が楽しみである。化学統計熱力学を詳しく述べた入手可能な教科書はこれら以外に見当たらない。このことは類書が多い化学熱力学や量子化学とは際立った差である。

「物理化学」の教科書は「アトキンスの物理化学」の英語版を使用している⁷⁾。この教科書を選んだ理由は、英文教科書選定理由も含めて既に述べたので本稿では述べない¹⁾。この教科書中で関係する部分は次の各章である。本体は「第 15 章+第 16 章+その他の参照箇所」である。これらを 2 単位の「物理化学」で述べる。教科書のページ数にして 100 ページ程度を 15 回の講義で説明する。

基礎的事項 (pp.9-13),

15 章 統計熱力学 1 : 概念 (pp.564-588)

16 章 統計熱力学 2 : 応用 (pp.592-617)

2.2 内部エネルギー (pp.47-48)

2.12 ジュール-トムソン効果 (pp.79-80)

8.1 並進運動 ; 箱の中の粒子 (pp.288-292)

8.4 振動運動 ; エネルギー準位 (pp.300-301)

12.4 回転エネルギー準位 (pp.452-456)

12.13 多原子分子の振動 ; 基準振動 (pp.470-472)

Fig.8.36 スターン-ゲラッハの実験

Fig.19.22 岩塩型結晶の格子、Fig.23.10 転位

Fig.23.31 ゼオライトの基本骨格

13.2 格子欠陥

11 章 分子の対称性 記載の図や表

巻末記載の各種の表

⑤講義の新しいツール 「物理化学」では新しい遠隔教育用ツール「i-Collabo」を使用している。このツールを掲示板として用い、次回の講義概要を掲示する。履修登録している学生はこの掲示板を閲覧できる。学生には、講義前に閲覧し講義に持参するよう伝えている。このことで、講義毎に印刷物を配布する煩雑さが解消した。通信によって、個々の学生に講義情報を簡単に伝達できる画期的な手段である。やや内向き傾向のある最近の学生にとっては、教室で講義を聞くよりも講義概要を見る方が気楽なのかもしれない。今後、その活用方法の更なる拡張を検討している。

このツールがない昔は、宿題は黒板に板書し、次回の講義範囲は口頭で伝えていた。しかし、それでは学生に十分には伝わっていなかったらしい。講義の内容をノートに記録する習慣を持たない問題学生がいることは以前にも指摘した⁸⁾。記録を残さなければ忘れてしまう。学生に同情する余地があるのは、教室の構造に少し問題があることだ。教室後部に座った学生からは、前の席の学生の頭部に隠れて黒板が見にくい。階段教室を設置すれば、黒板の見にくさは解消するが、学生が記録を取らなければ根本的には解決しない。

また、このツールには、個々の学生が各回の講義概要を閲覧したかどうかを調べる閲覧履歴機能が付属している。それによると、多くの学生は毎回閲覧しているが、一度も閲覧しない学生がいる。友人が閲覧・印刷した内容を融通してもらおうのだろう。掲示板の閲覧方法は、講義の始めの時間に説明している。学部全体でも説明する機会がある

と聞く。閲覧しない事情とは何であるか知りたい。

6. 急速に進歩する学問・激しく変化する社会に対応しているか

本学科では学年進行に従って、物理化学系科目は「物理化学序論」, 「基礎物理化学」→「物理化学」→「溶液化学」→「量子化学」と展開する。それぞれの科目の内容は、熱力学・化学熱力学, 化学統計熱力学及び分子軌道法である。この構成は化学系の大学学部での物理化学としては標準的な内容であると考えられる。しかし、広く世界を俯瞰すれば、これだけで今日の物理化学は理解できない。実社会での耳目を引く出来事の理解にも不十分だろう。しかし、物理化学系科目の内容を、熱力学・化学熱力学, 化学統計熱力学及び分子軌道法に限るのは、大学学部における専門基礎として、最低限の内容を選択した結果である。無論、もっと時間をかければ事情は変わる。効率的な教授方法が開発されても同様である。更には、熱力学・化学熱力学と化学統計熱力学を統一的に述べることができれば……と if は多い。

先の小文¹⁾と同様に、「パソコンが急速に普及した社会」について述べる。最近、大学は MsOffice のサイトライセンスを学生に供与する制度を始めた。この制度により、学生は表計算やグラフ作成ソフトを安価に入手できる。「物理化学」ではエネルギー変化を議論することは前に述べた。エネルギー変化の議論では、法則や定理として数式を多用するとも述べた。「物理化学」では数式をグラフにする作業を練習問題や宿題として課す。その手段の確保は学生の負担であった。サイトライセンスの供与は、元々は不正複製の防止対策だったと聞くが、学生にとっては負担軽減である。こうした学習用機材の便宜供与という形での学費軽減は歓迎すべき措置である。

7. まとめ

「物理化学」では化学統計熱力学の初歩を解説する。しかし、規模の大きい大学でも、化学統計熱力学が独立の科目としてカリキュラムに含まれない場合がある。まして、本学科のような小さな所帯で、化学統計熱力学を独立科目とするかどうか

かについては頭を悩ました。しかし、学部教育は専門基礎を広く教授するという方針からすれば、化学統計熱力学は省略できないと考えるに至った。この点についての諸賢のご意見を拝聴したい。

注

- 1) 「物理化学」は講義科目であるが、単に物理化学と記す場合は学問名を指す。以下同じ。
- 2) この記述は少し修正しなければならない。例えば分子振動のエネルギーは、幾つかの小さな分子を例外として、殆どの分子で分光学的測定値を用いている。完全に理論的に計算できるのはずいぶん先のことだろう。

参考文献

- 1) 金崎英二：量子化学で何を教えるか, 大学教育研究ジャーナル, 8, 122-127, 2011.
- 2) 2012 年度授業概要 (専門科目シラバス), 徳島大学工学部.
- 3) J.H.Knox, Molecular Thermodynamics, JHON WILEY & SONS, Ltd., NY, 1971. 邦訳: 中川一朗 他共訳, 分子統計熱力学入門, 東京化学同人, 1974.
- 4) 高等学校学習指導要領解説, 理科編理数編, 文部科学省, 実教出版社, 2009 年 12 月.
- 5) 金崎英二: 大学進学率上昇を阻害するもの, 大学教育研究ジャーナル, 9, 54-58, 2012.
- 6) D.A.McQuarrie & J.D.Simon, Molecular Thermodynamics, University Science Press, CA, 1999.
- 7) P.Atkins & J.Paula, Atkins' Physical Chemistry, 9th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010.
- 8) 金崎英二: 履修困難学生のための再チャレンジプログラム, 大学教育研究ジャーナル, 7, 147-151, 2010.