

## 物理化学Ⅱ-シラバス(1)

### <概要>

物理化学ⅡおよびⅢでは、多数の粒子(原子・分子)からなる系の自然変化の原理を物質のエネルギー論(熱力学)の立場から解説する。

そのうち物理化学Ⅱでは、まず、理想気体や実在気体の性質を学び、続いて本科目での学習の中心である熱力学の基礎事項(熱力学第一・第二・第三法則)について学ぶ。特に、熱力学関数である内部エネルギー、エンタルピー、エントロピーおよび自由エネルギーの内容(意義と役割)を理解することが大切である。

このように、本科目では熱力学の基礎を習得することを目標としている。(物理化学Ⅲでは熱力学の応用が主)

<レジメ(pdfファイル)を持参のこと>

pdfファイル:<<http://www1.doshisha.ac.jp/~bukka/lecture/index.html>>

<http://www.doshisha.ac.jp/>

→在学生→学修支援システムDuet→物理化学Ⅱ

## 物理化学Ⅱ-シラバス(2)

### <到達目標>

- (1) 分子間の相互作用の観点から、理想気体や実在気体の性質を理解している。
- (2) 熱力学第一法則: エネルギー保存の法則、内部エネルギーの構成要素、定積変化・定圧変化における仕事・熱量と内部エネルギー変化・エンタルピー変化との関係や、状態量とその全微分について理解している(完全微分と不完全微分)。
- (3) 反応熱: 標準生成熱と標準反応熱との関係や、標準反応熱の温度変化の求め方を理解する。
- (4) 熱力学第二法則: エントロピーの定義とその性質、およびその分子論的意味が理解できる。
- (5) 熱力学第二法則: 自発変化の方向を規定する熱力学第二法則を応用するために、系および外界のエントロピー変化を求めることができる。
- (6) 熱力学第二法則: 定温・定積変化および定温・定圧変化を考察するうえで重要な自由エネルギーの自然な導入過程、および可逆変化(平衡)の条件を理解している。

物理化学Ⅱを理解するためには数学での偏微分・全微分・積分を学んでいる必要がある。

本科目は「学習・教育目標B: 化学分野における専門知識の修得(1)専門基礎」に含まれ、物理化学分野の専門基礎を学習する。また同時に、「学習・教育目標B: 化学分野における専門知識の修得(3)化学工学」を含み、化学工学的な内容も併せて学習する。

## 物理化学Ⅱ-シラバス(3)

### <授業計画>

第1回	気体の物理的性質:理想気体および理想混合気体
第2回	気体の物理的性質:気体分子運動論
第3回	気体の物理的性質:実在気体
第4回	熱力学第一法則:熱力学第一法則, 仕事
第5回	熱力学第一法則:熱, 内部エネルギーと状態量
第6回	熱力学第一法則:ジュールの法則と理想気体
第7回	熱力学第一法則:理想気体の断熱変化, 反応熱
第8回	熱力学第一法則:反応熱
第9回	熱力学第二法則:エントロピーの熱力学的定義, カルノーサイクルとエントロピーの性質, クラウジウスの不等式
第10回	熱力学第二法則:不可逆変化と熱力学第二法則, エントロピー変化の計算例
第11回	熱力学第二法則:熱力学第二法則の応用, エントロピーの分子論的意味
第12回	熱力学第二法則:標準エントロピーと熱力学第三法則, 自由エネルギー
第13回	熱力学第二法則:ギブズ自由エネルギーの圧力・温度変化
第14回	演習問題
第15回	まとめ

## 物理化学Ⅱ-シラバス(4)

### <成績評価>

#### 平常点 25%

各講義での問題形式のまとめの提出

#### 小レポート 15%

講義内容の理解度を深めるため章末問題を解き, レポートとして提出すること。<注意>教室以外では受け取らない。

#### 期末筆記試験 60%

気体の性質や熱力学第一～三法則, 熱力学関数などに関する講義内容の理解度を問う問題や, 章末問題レベルの問題が解けること。

### <テキスト>

- 近藤・上野・芝田・木村・谷口共著, 『物理化学』(朝倉書店)
- 物理化学研究室, 『授業のポイント・物理化学Ⅱ』

- 授業での注意事項:他人の迷惑になる行動は取らないこと。
  - (1)しゃべらないこと (2)携帯・スマホなどの電源は切ること
  - (3)授業中での入退室は禁止

1章 気体の物理的性質  
1-1 理想気体の状態方程式

(1) Boyleの法則—体積 $V$ と圧力 $P$ の関係  
・物質質量 $n$ , 温度 $T$ が一定のとき, 体積 $V$ は圧力 $P$ に反比例する。

$V \propto 1/P, PV = const.$

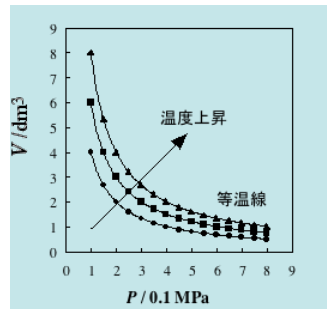


図 1.1 気体の $V$  vs  $P$  図(等温線図)

<注意>  
単位を括弧 [ ], ( ) で囲んで示す場合もあるが,  
 $P$  [MPa],  $V$  [dm<sup>3</sup>]  
基本的には  
物理量 ÷ 単位 = 数値  
物理量 = 数値 × 単位  
で表す。  
 $P / \text{MPa} = 3.0$   
 $P = 3.0 \text{ MPa}$

・BoyleのJ字管

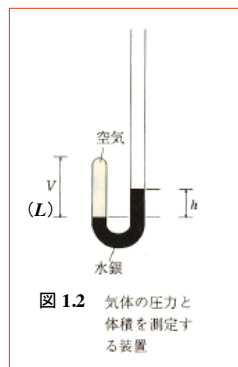


図 1.2 気体の圧力と体積を測定する装置

空気円柱の長さ(L)	水銀柱の高さの差(h)	$H = h + \text{大気圧}$	$H \times L (P \times V)$
12	0	29-2/16	349
10	6-3/16	35-5/16	353
8	15-1/16	44-3/16	353
6	29-11/16	58-13/16	353
4	58-2/16	87-4/16	349
3	88-7/16	117-9/16	353

・気体の圧力: 気体分子が単位面積の面(壁)に及ぼす力(気体分子運動論)

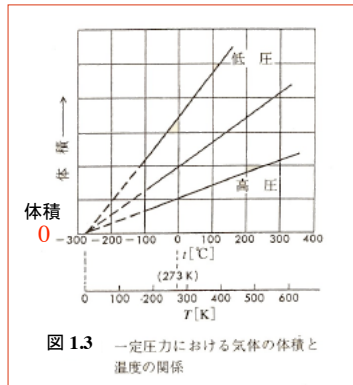
圧力の単位: Pa (SI単位の記号) =  $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  (SI単位の定義)  
=  $\text{N m}^{-2}$  (N: ニュートン) =  $\text{J m}^{-3}$  (J: ジュール)

$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1013.25 \text{ hPa} = 0.101325 \text{ MPa} (= 0.1 \text{ MPa})$

(2) Gay-Lussac (Charles) の法則—体積  $V$  と温度  $T$  の関係

- 物質質量  $n$ , 圧力  $P$  が一定のとき, 体積  $V$  は温度  $T$  に比例する。

$V \propto T, V/T = const.$



- 気体の体積  $V$  の意味  
物質質量  $n$  と圧力  $P$  が一定の時, 体積  $V$  の大きさは気体分子運動の激しさを示す。(気体分子自体の体積は小さい)
- Boyleの法則と組み合わせると  
 $(P, T, V) \rightarrow (P, 2T, 2V) \rightarrow (2P, 2T, V)$   
G-Lの法則 Boyleの法則  
これより, 物質質量  $n$  と体積  $V$  が一定の時, 圧力  $P$  は温度  $T$  に比例する。  
 $P \propto T$

図 1.3 一定圧力における気体の体積と温度の関係

- 絶対温度  $T$  と理想気体の  $0^\circ\text{C}$  での熱膨張率(係数)  $\alpha$

気体の体積の温度変化:  $V = V_0(1 + \alpha t)$

$\alpha = (1/V_0)(\partial V / \partial t)_P (t=0^\circ\text{C})$  ( $V_0$ :  $0^\circ\text{C}$  での体積)

$V = 0$  の時の温度:  $t_{(V=0)} = -1/\alpha = -273.15^\circ\text{C}$

$\therefore V = V_0(273.15 + t) / 273.15 = V_0 T / T_0 = (V_0 / T_0) T$   
 $[T / \text{K} = t / ^\circ\text{C} + 273.15, T_0 = 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}]$

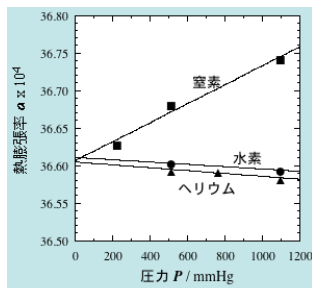


図 1.4 熱膨張率の圧力依存性

理想気体の熱膨張率(係数)  $\alpha$  を, 実在気体を用いた実験より求める。

At  $t = 0^\circ\text{C}$  and  $P = 0 \text{ mmHg}$ ,  
 $\alpha = 36.610 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$   
 $\therefore 1/\alpha = 273.15 \pm 0.02 \text{ deg} (= T_0)$   
 (Gay-Lussac found  $\alpha = 1/267 \text{ deg}^{-1}$ )

第1回-5

(3) Avogadroの法則—体積 $V$ と物質量 $n$ の関係

- ・温度 $T$ ，圧力 $P$ が一定のとき，体積 $V$ は物質量 $n$ に比例する。

$$V \propto n$$

## (4) 理想気体の状態方程式

$$V \propto 1/P, \quad V \propto T, \quad V \propto n$$

$$\therefore V \propto nT/P, \quad PV = nRT$$

(5) 気体定数 $R$ の決定

$$R = PV/nT = PV_m/T$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08206 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$T = 273.15 \text{ K}$ ,  $P = 0.101325 \text{ MPa} (= 1 \text{ atm})$ ,  $n = 1 \text{ mol}$  の  
理想気体の体積は

$$V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

この体積の決定方法は？

第1回-6

## 1-2 理想混合気体

(1) Daltonの分圧( $P_i$ )の法則

- ・各気体成分はそれぞれ独立に，圧力(全圧) $P$ に寄与する。

(参考: 気体分子運動論)

$$P = P_A + P_B = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = \frac{(n_A + n_B) RT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

- ・一般に成分 $i$ の分圧( $P_i$ )は，全圧( $P$ )と成分 $i$ のモル分率( $x_i$ )で表される。

$$P_i = x_i P \quad (x_i = n_i / \sum n_i = n_i / n)$$

(2) 混合気体の見かけの分子量(モル質量)  $\bar{M}$ : 混合気体1 molあたりの分子量

$$\bar{M} = \sum x_i M_i = (\sum n_i M_i) / n = w / n \quad (w: \text{含まれている物質の全質量})$$

$$PV = nRT = (w / \bar{M}) RT$$

$$\therefore P = (w / V \bar{M}) RT = (d / \bar{M}) RT \quad (d: P, T \text{ における混合気体の密度})$$

$$\therefore \bar{M} = (d / P) RT$$

圧力 $P$ ，温度 $T$ での混合気体の密度測定より，見かけの分子量が決定される。(見かけの分子量は混合気体の組成に依存する)

注意

教科書 誤植

(1)16ページ, (2.5) 式

$$\text{(誤)} \quad -W = -\int d'W = -\int_{V_1}^{V_2} P_e dV = 0$$

$$\text{(正)} \quad -W = -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = 0$$

(2)16ページ, (2.7) 式

$$\text{(誤)} \quad -W_r = -\int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$\text{(正)} \quad -W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$