

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。

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

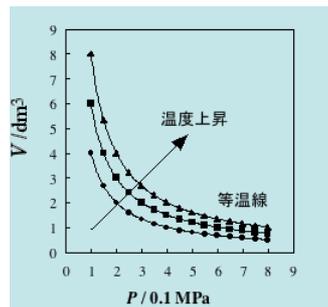


図 1.1 気体のV vs P 図(等温線図)

<注意>
単位を括弧 [], () で囲んで示す場合もあるが,
P [MPa], V [dm³]
基本的には
物理量 ÷ 単位 = 数値
物理量 = 数値 × 単位
で表す。
P / MPa = 3.0
P = 3.0 MPa

・BoyleのJ字管

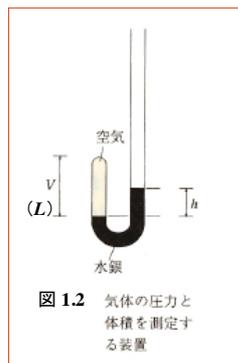


図 1.2 気体の圧力と体積を測定する装置

空気円柱の長さ(L)	水銀柱の高さの差(h)	H = h+大気圧	HxL (PxV)
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)

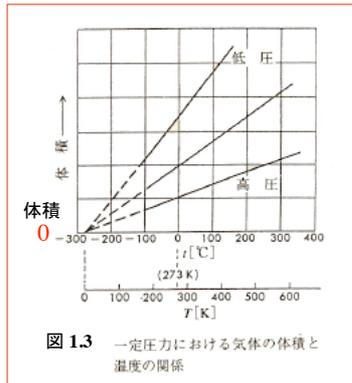
圧力の単位: Pa(SI単位の記号) = kg m⁻¹ s⁻²(SI単位の定義)
= N m⁻²(N: ニュートン) = J m⁻³(J: ジュール)

1 atm = 1.01325 x 10⁵ Pa = 1013.25 hPa = 0.101325 MPa (= 0.1 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。

$V \propto T, \quad V/T = \text{const.}$



- 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。

$P \propto T$

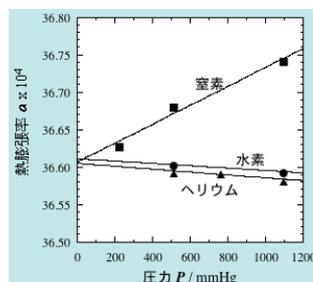
- 絶対温度 T と理想気体の 0°C での熱膨張率(係数) α

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°C での体積)

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

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



理想気体の熱膨張率(係数) α 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

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

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