

物理化学Ⅲ-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Ⅲでは、物理化学Ⅱで学んだ自由エネルギーと平衡の条件を基にして、主に純物質や多成分系での相平衡および物質変化が伴う化学平衡について学ぶ。多成分系においては、部分モル量概念が非常に大切であり、平衡を含めた自然変化を考える際には、部分モル量の一つである化学ポテンシャルが特に重要な役割を果たすことを学ぶ。

また、時間の要素が入った反応速度の基礎についても、熱力学と結びつけて学習する。

○物理化学Ⅱでは熱力学の基礎を習得することを目標としているが、物理化学Ⅲでは主にその発展である平衡の一般理論とその応用を習得することを目標としている。

<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Ⅲ

物理化学Ⅲ-シラバス(2)

<到達目標>

- (1) 純物質の相平衡の条件を理解し、さらに、クラウジウス-クラペイロン式に基づいて純物質の状態図を説明することができる。
- (2) 溶相系の任意の示量性熱力学量とその部分モル量との関係を理解している。
- (3) 理想気体混合物・理想溶液・理想希薄溶液・実在溶液中の各成分の化学ポテンシャルを具体的に表すことができる。
- (4) 理想希薄溶液を仮定して、束一的性質を表す式を導出することができる。
- (5) 化学反応の平衡の条件を基にして、各成分の化学ポテンシャルを用いて平衡定数を具体的に表すことができる。
- (6) 平衡定数の圧力・温度変化と各成分の部分モル体積・部分モルエンタルピーとの関係を理解している。
- (7) 一次反応・二次反応や複合反応の速度式を導くことができる。また、活性化エネルギーと反応熱との関係を理解している。

物理化学Ⅲ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Ⅲ-シラバス(3)

<授業計画>

第1回	相平衡:平衡の一般理論
第2回	相平衡:純物質の相平衡
第3回	相平衡:状態図,相の安定性
第4回	相平衡:溶液と蒸気の平衡
第5回	相平衡:部分モル量,理想溶液
第6回	相平衡:溶液の熱力学
第7回	相平衡:溶液の束一的性質
第8回	化学平衡:平衡定数とギブズエネルギー変化
第9回	化学平衡:不均一系の化学平衡
第10回	化学平衡:平衡に及ぼす圧力・温度の影響
第11回	化学反応速度:一次反応,二次反応
第12回	化学反応速度:反応次数の決定,素反応と複合反応
第13回	化学反応速度:反応速度定数の温度依存性
第14回	演習問題
第15回	まとめ

物理化学Ⅲ-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%

多成分系の平衡や反応速度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Ⅲ』

- 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・スマホなどは電源を切ること
 - (3)授業中での入退室は禁止

4章 相平衡

4-1 平衡の一般論: 化学ポテンシャル

4-1-1 可逆変化と不可逆変化(閉鎖系)

- ・熱力学第二法則(クラウジウスの不等式が基本)

$$\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_e}, \quad dS \geq \frac{d'Q}{T_e} \quad \begin{array}{l} \text{(不等号は自発変化)} \\ \text{(等号は可逆変化)} \end{array}$$

- ・無限小の定温変化 ($T_e = T > 0$)

$$T_e dS = TdS \geq d'Q = dU - d'W \quad (\text{右辺: 熱力学第一法則})$$

$$\therefore dU - TdS \leq d'W \rightarrow d(U - TS) \leq d'W \quad (\text{定温変化})$$

ヘルムホルツの自由エネルギー(ヘルムホルツエネルギー)

$$A = U - TS \text{ より}$$

$$dA \leq d'W = d'W_V + d'W_{\text{net}} = -P_e dV + d'W_{\text{net}} \quad (4)$$

$$-\Delta A \geq -W \quad : A \text{ は仕事関数}$$

$$dA \leq d'W = d'W_V + d'W_{\text{net}} = -P_e dV + d'W_{\text{net}} \quad (4)$$

- ・定温, 定積変化

(4)式より, 定積変化であるので

$$d'W_V = 0, \quad \therefore dA \leq d'W_{\text{net}}$$

仕事として, PV work のみのとき

$$d'W_{\text{net}} = 0, \quad \therefore dA \leq 0$$

- ・定温, 定圧変化 ($P_e = P$)

(4)式より, 定圧変化であるので

$$dA + P_e dV = dA + PdV = d(A + PV) \leq d'W_{\text{net}}$$

ギブズエネルギー $G = A + PV$ より $dG \leq d'W_{\text{net}}$

仕事として, PV work のみのとき

$$d'W_{\text{net}} = 0, \quad \therefore dG \leq 0$$

第1回-3

4-1-2 熱力学的ポテンシャル:ポテンシャル関数 G, A 仕事として, PV work のみのとき・系の温度 T と, 圧力 P が一定系全体のGibbs free energy G : $G(\text{high}) \rightarrow G(\text{low})$ に自発変化, $dG < 0$
(化学)平衡では G が極小(G :ポテンシャル関数), $dG = 0$ <注> G が極小になると, 自発変化(不可逆変化)は生じない: 平衡
可逆変化とは, 系が常に平衡状態を保ちながら敢えて変化する。
(例: 液体とその蒸気の平衡, 4-2 純物質の相平衡)・系の温度 T と, 体積 V が一定系全体のHelmholtz free energy A : $A(\text{high}) \rightarrow A(\text{low})$ に自発変化, $dA < 0$
(化学)平衡では A が極小(A :ポテンシャル関数), $dA = 0$ ●定温・定圧変化や定温・定積変化で, $dG < 0, dA < 0$ になるのは具体的には何を示しているか → 相変化や反応による, 系に存在している成分の物質質量 n の変化と, それに伴うエネルギー変化(エネルギーとは化学ポテンシャル)

第1回-4

4-1-3 一つの相に2成分以上の成分を含む系

(1) 成分 i の化学ポテンシャル各熱力学的関数は T, P (あるいは T, V) だけでなく, 相に含まれている各成分の物質質量 n_i の関数でもある。

$$U = U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots), \quad H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots), \quad G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

・ギブズエネルギー G (状態量) の全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i \quad \text{: 成分 } i \text{ の化学ポテンシャル } \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$$

第1回-5

・ギブズエネルギー G (状態量)の全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (15)$$

$$\therefore dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (20)$$

・ヘルムホルツエネルギー A の全微分

$$A = G - PV$$

$$\therefore dA = dG - PdV - VdP = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (22)$$

 A による化学ポテンシャルの表現

$$\begin{aligned} dA &= (\partial A / \partial T)_{V, n_i} dT + (\partial A / \partial V)_{T, n_i} dV + \sum (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j} dn_i \\ &= -SdT - PdV + \sum (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j} dn_i \end{aligned}$$

$$\text{上式と(22)式とを比較: } \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j}$$

第1回-6

4-1-3

(2) 不可逆変化と化学平衡(一つの相内で物質量が変化)

$$(T, P \text{ 一定}) (20) \text{ 式} \rightarrow dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$(T, V \text{ 一定}) (22) \text{ 式} \rightarrow dA = \sum \mu_i dn_i$$

(a) 不可逆変化(化学反応の進行など) - 仕事として PV workのみ

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = \sum \mu_i dn_i < 0$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = \sum \mu_i dn_i < 0$$

(b) 化学平衡(化学反応の平衡など) - 仕事として PV workのみ

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = \sum \mu_i dn_i = 0$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = \sum \mu_i dn_i = 0$$

<注> 化学反応では, dn_i に反応進捗 ξ を用いる ($dn_i = \nu_i d\xi$)

第1回-7

4-1-4 二つ以上の相から成る系(多相系)

(1) 系全体の G, A の全微分 (変化量に対応)

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + \dots$$

$$= (-S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + (-S^\beta dT + V^\beta dP + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta) + \dots \quad (31)$$

$$(T, P \text{ 一定}) (31) \text{ 式} \rightarrow dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dG \leq 0$

$$dA = dA^\alpha + dA^\beta + \dots$$

$$= (-S^\alpha dT - P^\alpha dV^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + (-S^\beta dT - P^\beta dV^\beta + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta) + \dots \quad (32)$$

$$(T, V \text{ 一定}) (32) \text{ 式} \rightarrow dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dA \leq 0$ ($dV^\alpha + dV^\beta + \dots = 0$)

第1回-8

4-1-4

(2) 特定の成分 i が α 相から β 相に, 物質として $dn (> 0)$ 移動したとき

(a) 不可逆変化(固体の溶解, 液体の蒸発など)

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = dG^\alpha + dG^\beta = -\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn < 0$$

$$\therefore \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = dA^\alpha + dA^\beta = -\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn < 0$$

$$\therefore \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$$

(b) 化学平衡(飽和溶液, 平衡蒸気圧, 分配平衡など)

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

<閉じた系(閉鎖系)の物質の相間移動に関する平衡の一般的条件>

第1回-9

4-1-5 純物質から成る系

(1) 純物質 i の化学ポテンシャル: $\mu_i^0(T, P)$

$$G = G(T, P, n_i) = n_i G_{i,m}^0(T, P)$$

$$\mu_i^0(T, P) = \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial n_i G_{i,m}^0(T, P)}{\partial n_i} \right)_{T, P} = G_{i,m}^0(T, P)$$

(2) 純物質 i の2相 (α, β 相) から成る系での物質移動

(a) 不可逆変化

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn < 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) < \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn < 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) < \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

(b) 相平衡 (化学平衡)

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) = \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) = \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

第1回-10

以後、紛らわしくないとき(純物質のみのとき)には、上付添字 0 および下付添字 i を省略する [(T, P) も省略する場合がある]。(第2回-純物質の相平衡)

$$\mu_i^{0\alpha}(T, P) = G_{i,m}^{0\alpha}(T, P) \rightarrow G_m^\alpha(T, P) \quad \mu_i^{0\beta}(T, P) = G_{i,m}^{0\beta}(T, P) \rightarrow G_m^\beta(T, P)$$

(4-1 平衡の一般論のまとめ)

T, P 一定のときの dG と、 T, V 一定のときの dA の表現は同じである。
ここで重要な物理量は、成分 i の化学ポテンシャル μ_i である。

$$(T, P \text{ 一定}) \quad (31) \text{ 式} \rightarrow dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dG \leq 0$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad (32) \text{ 式} \rightarrow dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dA \leq 0$