

現代物理化学-シラバス(1)

<概要>

現代の化学においては、エネルギーや生体関連などの問題に対し、その改良・解決に向けて多大な努力が払われている。それらの問題に立ち向かい、解決の道を探る基礎となる学問の一つが物理化学である。本科目では、学部で学習した内容を講義と演習を通して、より深く理解することを目標とし、また、特に近年重要性が高まっている界面の熱力学についても学習する。

(レジメ(pdfファイル)など、持参のこと)

<到達目標>

- (1) 熱力学の3法則を基礎に、特に溶液系で重要な部分モル量、活量、化学平衡について理解を深める。
- (2) 界面現象を熱力学に考察するための基礎を理解する。
- (3) 量子化学に基づいて化学結合に対する理解を深める。

現代物理化学-シラバス(2)

<授業計画>

- | | |
|------|----------------------------|
| 第1回 | 熱力学第一 <上野> |
| 第2回 | 熱力学第二, 第三法則 |
| 第3回 | 相平衡の一般論 |
| 第4回 | 部分モル量(化学ポテンシャルと活量係数) |
| 第5回 | 化学平衡 |
| 第6回 | 物質の界面と機能性(1) 界面と酸塩基性 <土井> |
| 第7回 | 物質の界面と機能性(2) 界面とサイズ効果 |
| 第8回 | 界面の物理化学(1) 固/液界面 |
| 第9回 | 界面の物理化学(2) 固/気界面 |
| 第10回 | 界面を利用した機能性材料 |
| 第11回 | シュレーディンガー方程式と波動関数, 演算子<木村> |
| 第12回 | トンネル効果と調和振動子 |
| 第13回 | 水素原子の波動関数 |
| 第14回 | 多電子原子の波動関数 |
| 第15回 | 二原子分子の波動関数 |

現代物理化学-シラバス(3) (上野)

<成績評価>

まとめの問題 30% :各講義での問題形式のまとめの提出(5回)
宿題問題 20% :講義第1回目と第2回目の2回
レポート 50% :講義内容に即したレポートの提出

<テキスト・参考書>

○物理化学研究室,『授業のポイント・物理化学 I・II』
 ○レジメ(pdfファイル)
 ○近藤・上野・芝田・計良・谷口共著,『物理化学』(朝倉書店)

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→現代物理化学

現代物理化学 -1-1-1

2章 熱力学第一法則

2-1 熱力学第一法則

(1)熱力学-熱と仕事の等価性

(2)系(考察の対象, 多数の分子を含む)と外界

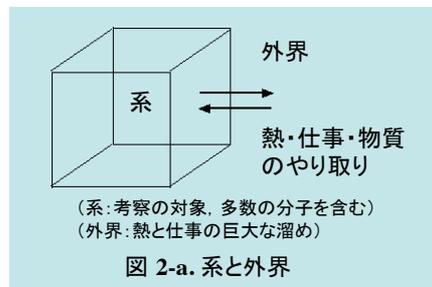
・系の種類

解放系:外界と境界を通して,熱・仕事・物質のやり取りを行う。

閉鎖系:外界と境界を通して,熱・仕事のやり取りを行う。

孤立系:外界とは何のやり取りもしない。

・外界:熱と仕事の巨大な溜めを形成しており,系が引き起こす小さな変化には
 応答しない。-(系のエネルギー変化に注目する)



1-1-2

(3) 系全体のエネルギー E と系の内部エネルギー U

[閉鎖系を考える]

・系全体のエネルギー

(=系の運動エネルギー+系の位置エネルギー+系の内部エネルギー)

$$E = K_E + P_E + U$$

・重力場にある静止系のエネルギー変化 (ΔE)静止系: $K_E = 0$, 重力場: P_E 一定, したがって

(系のエネルギー変化) = (系の内部エネルギー変化)

$$\Delta E = \Delta U$$

・系の内部エネルギー (U) $U =$ 分子1個の平均エネルギー (ϵ) \times 分子数 (N)

分子のエネルギー

- (a) 分子の内部エネルギー: 分子中の原子核および電子エネルギー
- (b) 分子の運動エネルギー: 分子の並進・回転・振動運動エネルギー
 <注> 振動エネルギーは位置エネルギーも含む
- (c) 分子の位置エネルギー: **分子間相互作用に基づくエネルギー**
 <注> 位置エネルギー = ポテンシャルエネルギー

1-1-3

・系の内部エネルギー変化 (ΔU)

分子のエネルギーの中で, 変化するものとししないもの

- (a) 分子の内部エネルギー: 分子の原子核および電子エネルギー。

原子核エネルギー: 核反応は取り扱わないので, **変化しない**。電子エネルギー: 結合エネルギーに関するものが**変化する**。

化学反応によって分子構造が変化する。それに伴って, 反応熱が発生する。

- (b) 分子の運動エネルギー: 分子の並進・回転・振動運動エネルギー
-
- 系の温度変化に伴って
- 変化する**
- 。

- (c) 分子の位置エネルギー:
- 分子間相互作用に基づくエネルギー**

系の体積 (圧力) 変化や温度変化に伴って**変化する**。

<注> 相変化は温度変化を伴わないが, 分子間の相互作用エネルギーが各相で異なる (ex. 液体と気体)

(4) 熱力学第一法則: エネルギー保存の法則

$$\Delta U = Q + W, \quad dU = d'Q + d'W \quad (\text{有限の変化と, 無限小の変化})$$

- ・ $Q, d'Q$: 系が外界から吸収した熱量 ($-Q, -d'Q$)
- ・ $W, d'W$: 系が外界からされた仕事量 ($-W, -d'W$)
- ・ 系は ΔU のエネルギーを得るが, 外界は ΔU のエネルギーを失う。

1-1-4

2-2 仕事(力学的仕事, PV work)

(1) 力学的仕事

$$d'W = -P_e dV \quad (-d'W = P_e dV)$$

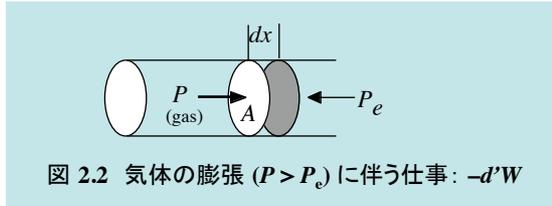


図 2.2 気体の膨張 ($P > P_e$) に伴う仕事: $-d'W$

$$-d'W = F_e dx = (AP_e) dx = P_e (Adx) = P_e dV$$

- ・力学的仕事に関する圧力は常に外圧 (P_e)
- ・ $dV = Adx$ は系の微小体積変化
- ・ 圧力 × 体積 [$PV(PdV)$] の単位はエネルギー

1-1-5

(2) 具体的な仕事の計算例(気体の膨張)一系がした仕事

気体の定温膨張[系: 状態1 (P_1, V_1, T) → 状態2 (P_2, V_2, T)]

- ・真空への拡散 ($P > P_e = 0$)

$$-W = -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = 0$$

- ・一定の外圧に抗して膨張 ($P > P_e = \text{一定}$)

$$\begin{aligned} -W &= -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV \\ &= P_e \int_{V_1}^{V_2} dV = P_e (V_2 - V_1) = P_e \Delta V \end{aligned}$$

- ・準静的変化での膨張(可逆変化)

[$P_e \approx P$ を保ちながら変化]

$$-W_r = -\int d'W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

(r : reversible, 可逆変化)

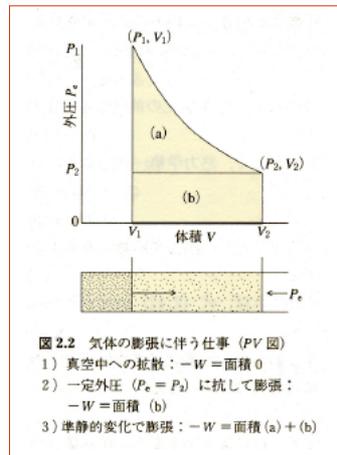


図 2.2 気体の膨張に伴う仕事 (PV 図)
 1) 真空中への拡散: $-W = \text{面積 } 0$
 2) 一定外圧 ($P_e = P_2$) に抗して膨張:
 $-W = \text{面積 (b)}$
 3) 準静的変化で膨張: $-W = \text{面積 (a) + (b)}$

1-1-6

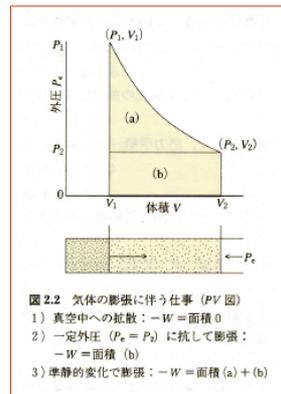
・準静的変化での膨張(可逆変化)-理想気体の系

$$-W_r = -\int_{V_1}^{V_2} dW_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (P = nRT / V)$$

さらに、定温変化(T:一定)なら

$$-W_r = -\int_{V_1}^{V_2} dW_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 系がした仕事は(P_e ~ V)図での囲まれた面積に等しい。
- 系の最初と最後の状態が同じでも、系がした仕事量は変化の仕方(経路)によって異なる(経路関数, 状態量ではない)。



1-1-7

< van der Waals 気体の定温可逆変化に伴う仕事 >

$$\left\{ P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

$$-W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] dV$$

$$= nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

< いろいろな仕事 >

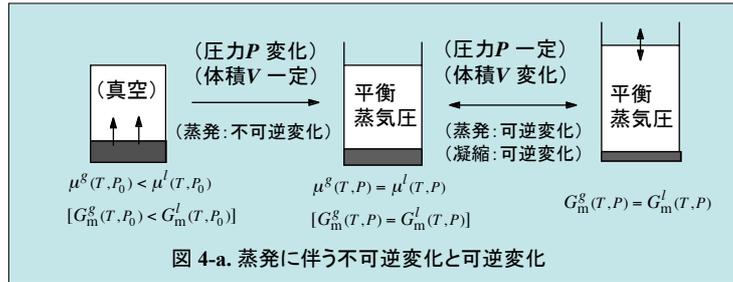
仕事の型	示強性変数	示量性変数	d'W
体積変化	外圧 P _e [N m ⁻²]	体積変化 dV [m ³]	-P _e dV
表面積変化	表面張力 γ [N m ⁻¹]	表面積変化 dA [m ²]	γ dA
長さの変化	張力 f [N]	長さの変化 dl [m]	f dl
電気的工作	電位差 Δφ [V]	電気量変化 dQ [C]	Δφ dQ
磁気的工作	磁場 H [A m ⁻¹]	磁気モーメントの変化 dM [Wb m]	H dM

4章 相平衡

4-2 純物質(1成分系)の相平衡

4-2-1 純液体とその蒸気の平衡(2相平衡)

- 不均一系: 2つ以上の相から成る系
- 温度 T が一定のもとでの, 密閉容器中の相変化(純液体→その蒸気)



密閉容器中(閉鎖系)で

- T, V 一定のとき: $dA = (\mu^g - \mu^l)dn < 0$ (不可逆変化), $dA = 0$ (平衡→可逆変化)
- T, P 一定のとき: $dG = (\mu^g - \mu^l)dn < 0$ (不可逆変化), $dG = 0$ (平衡→可逆変化)

可逆変化と平衡との対応: 可逆変化は常に系の平衡状態を保ちながら変化

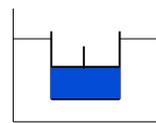
可逆過程と不可逆過程の定義

系がある状態から他の状態に移った後, 何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき, 初めの過程を可逆過程 (reversible process) という。これに対し, 可逆過程でない過程を不可逆過程 (irreversible process) という。

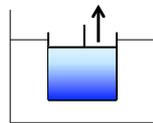
準静的過程 ($P_e = P \pm dP, T_e = T \pm dT$)

系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化する。

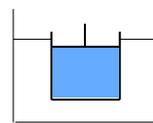
温度 T の恒温槽に浸したピストン付き容器中に存在する気体(系)の膨張



(a) (熱)平衡状態
長時間放置
気体の圧力・密度が均一



(b) ピストンを急に引き上げた直後の状態
圧力・密度が不均一
(外圧, $P_e < P$, 系の圧力)



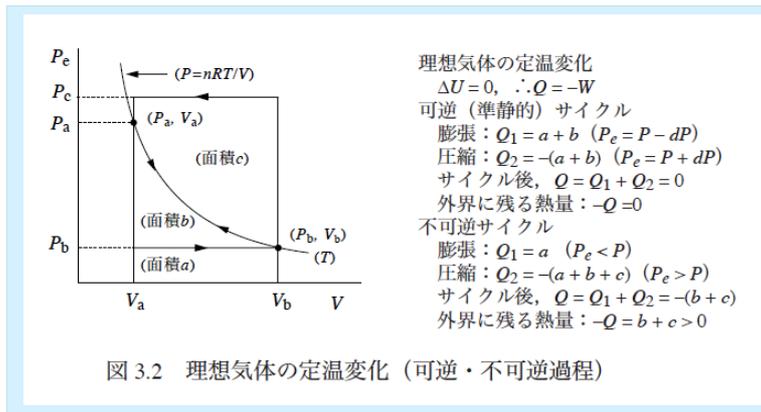
(c) 準静的に膨張したときの状態
系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり膨張
($P_e = P - dP$)

・準静的過程(変化)と可逆過程(変化)

“系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程という。

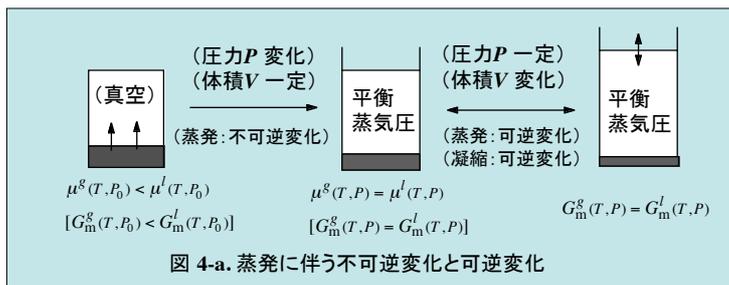
- ・理想気体(系)の定温循環過程 $[(P_a, V_a) \rightarrow (P_b, V_b) \rightarrow (P_a, V_a)]$
準静的過程(変化)は可逆過程(変化)

理想気体の定温変化では $\Delta U = 0$



4-2-1 純液体とその蒸気の平衡(2相平衡)

- ・不均一系: 2つ以上の相から成る系
- ・温度 T が一定のもとでの、密閉容器中の相変化(純液体→その蒸気)



< 定温での不可逆変化: 真空中への蒸発 >
 (膨張) $-W_1 = 0, Q_1 = \Delta U_1$ (体積変化 ΔV_1)
 (圧縮) 平衡後, 外圧一定 ($P_c = P$) で戻す
 ($\Delta V_2 = -\Delta V_1 < 0$)
 $W_2 = -P_c \Delta V_2 > 0, Q_2 = -\Delta H_v < 0$ (凝縮熱)
 (1サイクル後)
 $\Delta U = Q + W = 0 \therefore -Q = W = W_1 + W_2$
 ・外界に残る熱量: $-Q = -(Q_1 + Q_2)$
 $-Q = W_1 + W_2 = -P_c \Delta V_2 = P_c \Delta V_1 > 0$

< 定温での可逆膨張変化 ($P_c = P$) >
 (膨張) $-W_1 = P \Delta V_1 > 0, Q_1 = \Delta H_v > 0$ (蒸発熱)
 (圧縮) 外圧一定 ($P_c = P$) で戻す
 ($\Delta V_2 = -\Delta V_1 < 0$)
 $W_2 = -P \Delta V_2 > 0, Q_2 = -\Delta H_v < 0$ (凝縮熱)
 (1サイクル後)
 $\Delta U = Q + W = 0 \therefore -Q = W = W_1 + W_2$
 ・外界に残る熱量: $-Q = -(Q_1 + Q_2)$
 $-Q = W_1 + W_2 = -P \Delta V_1 - P \Delta V_2 = 0$

(1) 相平衡に達するまでの変化(不可逆変化): T, V 一定

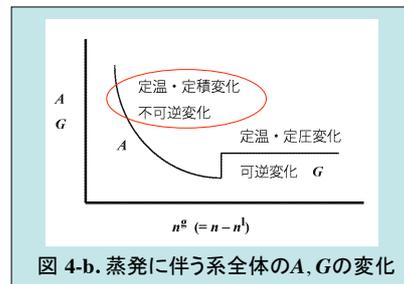
・液体(l)が無限小($|dn^l| > 0$)蒸発し, dn^g の蒸気(g)になったとき

$$n = n^l + n^g, \quad \therefore dn = dn^l + dn^g = 0, \quad \therefore -dn^l = dn^g = dn(l \rightarrow g) > 0$$

$$dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots, \quad \left[\mu_i^{0\alpha}(T, P) = G_{i,m}^{0\alpha}(T, P) \rightarrow G_m^\alpha(T, P) = G_m^\alpha \right]$$

$$dA = (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = (\Delta_f^g G_m) dn(l \rightarrow g) = \left(\frac{\partial A}{\partial n(l \rightarrow g)} \right)_{T, V} dn(l \rightarrow g)$$

$$dA < 0, \quad \therefore G_m^g - G_m^l < 0 \quad \left(G_m^g(T, P_0) < G_m^l(T, P_0) \right)$$



- ・系の体積 V が一定であるので, 液体の蒸発に伴って系の圧力 P は増加
- ・温度 T 一定のもとで, 圧力 P が増加すると, 純物質の G_m は必ず増加
- ・ G_m の増加の割合: 蒸気 > 液体

$$dG_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T dP = V_m dP \quad \left(V_m^g \gg V_m^l > 0 \right)$$

圧力 P が増加すると, G_m^g の値($G_m^g < G_m^l$)はより大きくなって G_m^l に近づき, やがて等しくなる。系全体の A はもはや減少しない。すなわち, 系全体の A は最小になる。

⇒ 系は相平衡に達し, 見かけ上, 液体→蒸気の変化は生じなくなる。

$$dA = (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = (\Delta_f^g G_m) dn(l \rightarrow g) = 0$$

$$\therefore G_m^g(T, P) = G_m^l(T, P)$$

・このときの蒸気圧 P : 温度 T での平衡蒸気圧(飽和蒸気圧)

○別の見方: $G_m = H_m - TS_m$ より, H_m と S_m に注目

$$\begin{aligned} \Delta_f^s G_m &= G_m^g - G_m^l = (H_m^g - TS_m^g) - (H_m^l - TS_m^l) \\ &= (H_m^g - H_m^l) - T(S_m^g - S_m^l) = \Delta_f^s H_m - T \Delta_f^s S_m \end{aligned}$$

(不可逆変化, 圧力が低い)

$$\Delta_f^s H_m > 0, \quad \Delta_f^s S_m > 0, \quad \text{but } \Delta_f^s G_m < 0 \quad \rightarrow T \Delta_f^s S_m > \Delta_f^s H_m$$

$\Delta_f^s H_m$: 圧力の影響 受け難い

$\Delta_f^s S_m$: 圧力の影響 受け易い(特に気体), 値(差) → 小さくなる

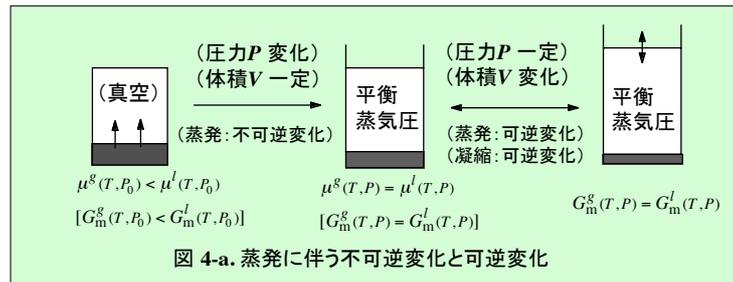
平衡: $\Delta_f^s G_m = \Delta_f^s H_m - T \Delta_f^s S_m = 0$ [i.e., $G_m^g(T, P) = G_m^l(T, P)$]

$$\therefore \Delta_f^s S_m = Q_r / T_t = \Delta_f^s H_m / T_t$$

(2) 平衡に達した後の変化(可逆変化): P, T 一定で, 系の体積を変化

・平衡状態を保ったまま, 液体 → 蒸気, あるいは逆の蒸気 → 液体の変化 (すなわち可逆変化) を引き起こす。

・系のギブズエネルギー G は変化せず, 一定 ($dG = 0$)



・定温・定圧可逆変化

$$\begin{aligned} dG &= (\mu^g - \mu^l) dn(l \rightarrow g) \\ &= (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = 0 \\ \therefore G_m^g(T, P) &= G_m^l(T, P) \end{aligned}$$

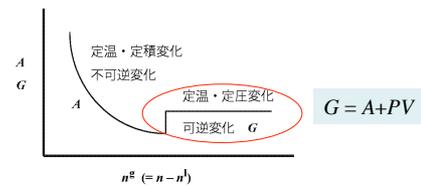


図 4-b. 蒸発に伴う系全体の A, G の変化

4-2-2 平衡蒸気圧の温度変化

(1) 純物質のモルギブズエネルギー G_m の温度・圧力変化

$$G_m = U_m + PV_m - TS_m = H_m - TS_m = A_m + PV_m$$

$$\begin{aligned} dG_m &= dU_m + d(PV_m) - d(TS_m) \\ &= (TdS_m - PdV_m) + (PdV_m + V_m dP) - (TdS_m + S_m dT) \\ &= -S_m dT + V_m dP = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P &= -S_m \quad (S_m^g \gg S_m^l > 0) \\ \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T &= V_m \quad (V_m^g \gg V_m^l > 0) \end{aligned}$$

- ・温度上昇による G_m の減少量 ($dG_m = -S_m dT$) は蒸気の方が液体よりも大きい。
- ・圧力増加による G_m の増加量 ($dG_m = V_m dP$) も蒸気の方が液体よりも大きい。
- これらのことより, 温度・圧力変化に対して, 蒸気と液体両者の G_m の変化が釣り合う。
- ・系の平衡を保ちながら, 温度・圧力(平衡蒸気圧)を変えることができる。

$$\begin{aligned} G_m^g(T, P) &= G_m^l(T, P) \\ G_m^g(T + dT, P + dP) &= G_m^l(T + dT, P + dP) \\ \therefore dG_m^g &= dG_m^l \end{aligned}$$

(2) クラウジウス-クラペイロン式-(平衡蒸気圧の温度変化)

$$dG_m^g = dG_m^l \quad \text{and} \quad dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

S_m, V_m は (T, P) のときの値

$$\therefore -S_m^g dT + V_m^g dP = -S_m^l dT + V_m^l dP$$

変形すると

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^g - S_m^l}{V_m^g - V_m^l} = \frac{\Delta_f^g S_m}{\Delta_f^g V_m} = \frac{\Delta_f^g H_m}{T \Delta_f^g V_m} \quad (\text{クラウジウス-クラペイロン式})$$

近似すると $(\Delta_f^g V_m = V_m^g - V_m^l \approx V_m^g = RT/P)$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_f^g H_m}{TV_m^g} = \frac{\Delta_f^g H_m}{RT^2} P$$

変数分離して, 積分する

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_f^g H_m}{RT^2} dT, \quad \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_f^g H_m}{RT^2} dT$$

近似すると $(\Delta_f^g H_m = \text{constant})$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta_f^g H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad \ln P = -\frac{\Delta_f^g H_m}{RT} + C$$

(図4.1 蒸気圧曲線)
(P vs t)

・蒸気圧曲線図

$$P = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_f^g H_m}{RT}\right)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_f^g H_m}{RT} + C$$

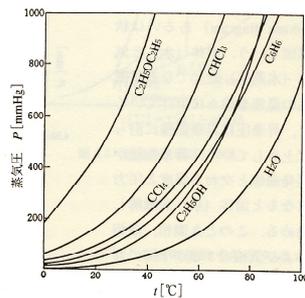


図 4.1 蒸気圧曲線

(図4.1 蒸気圧曲線)
(P vs t)

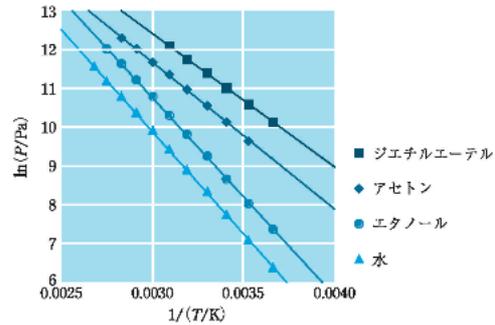


図7.2

(3) 沸点 T_b と外圧 P_e

- ・系に外圧 P_e が作用しているとき、沸点 T_b でのみ液体と蒸気は平衡になる。したがって、平衡蒸気圧と温度の関係は、外圧と沸点の関係と見なすことができる。
- ・外圧が 1 atm (0.1 MPa) のときの沸点を標準沸点 (T_b^0) という。

$$\ln \frac{P_e}{1} = -\frac{\Delta_f^g H_m}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^0} \right), \quad \ln P_e = -\frac{\Delta_f^g H_m}{RT_b} + C$$

・Troutonの通則

$$\frac{\Delta_f^g H_m}{RT_b} = \frac{\Delta_f^g S_m}{R} \approx 10.5$$

(次回) ○クラウジウス-クラペイロン式より、純物質の状態図を考察 ⇒

< 第4回目のPDFも持参 >

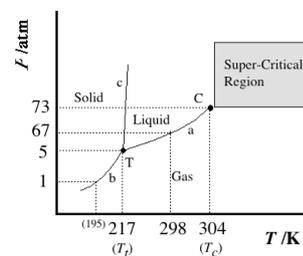


図 4-c. 二酸化炭素の状態図 (縮尺不同)

4章 相平衡

4-2-3 状態図

(1) 液相-気相, 固相-気相, 固相-液相の平衡曲線(P~T 曲線)

・2相平衡曲線をクラウジウス-クラペイロン式に基づいて考察

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m}$$

固相-液相平衡では
圧力Pは外圧P_e

・l→g, s→g, s→l (α→β) の相変化に対して

$$\Delta_\alpha^\beta H_m > 0, \quad \Delta_\alpha^\beta V_m > 0, \quad \therefore dP/dT > 0$$

P~T 曲線の勾配(傾き)は正 (例外は水: Δ_s^lV_m < 0)
固液平衡曲線(融解曲線)の勾配は非常に大きい: Δ_s^lV_m ≈ 0

・蒸気圧曲線(蒸発曲線), 昇華曲線

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad \ln P = -\frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{RT} + C$$

(2) CO₂, H₂O (図4.2), S (図4.3) の状態図(実験)

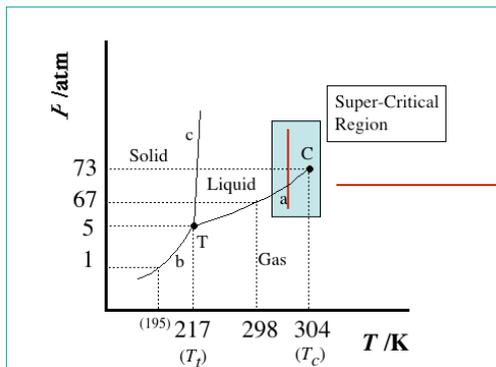


図 4-c. 二酸化炭素の状態図 (縮尺不同)

a: 蒸発曲線, b: 昇華曲線, c: 融解曲線
T: 三重点, C: 臨界点 (T_c, P_c, V_c)
(超臨界領域: 臨界温度T_c・臨界圧力P_c以上の領域)

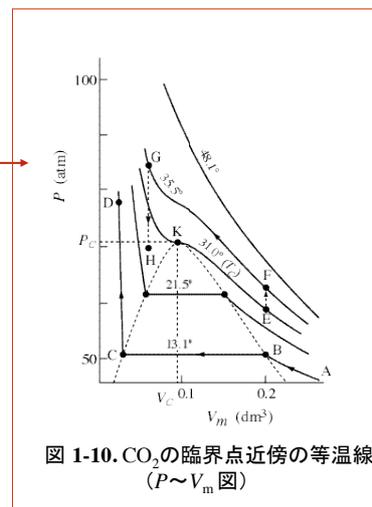


図 1-10. CO₂の臨界点近傍の等温線 (P~V_m 図)

水の状態図 (図4.2)

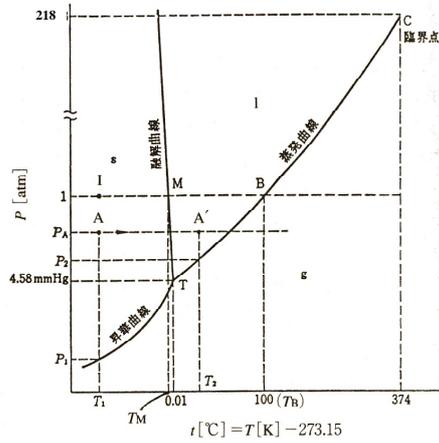


図 4.2 水の状態図の略図

水の異常性: 2 kbar

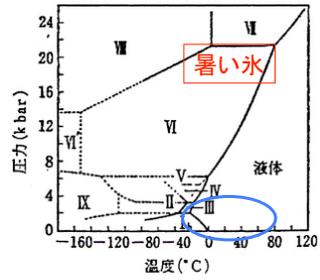


図 5-10 H₂O の相図 (Kamb, 1973)
点線はまだ十分に調べられていない推定の境界線。破線は準安定相を示す境界線。

イオウの状態図

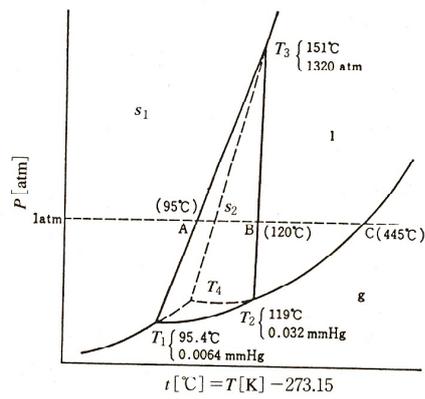


図 4.3 硫黄の状態図の略図

第3回-5

(3) 相の安定性

- ある (T, P) のもとで, 1相領域や2相平衡領域が存在する理由は
- 基本: (T, P) のもとで, 純物質のモルギブズエネルギー G_m (純物質の化学ポテンシャル) が最小の相が安定に存在する。

T, P 一定のもとで, 物質量: $dn (> 0)$ が α 相 \rightarrow β 相に移動

$$dG = (G_m^\beta - G_m^\alpha)dn$$

$dG < 0$, i.e., $G_m^\beta < G_m^\alpha$: 自発変化 (不可逆変化- β 相になる)

$dG = 0$, i.e., $G_m^\beta = G_m^\alpha$: 2相平衡

- 純物質の G_m の温度・圧力依存性 \rightarrow 図を描く

$$dG_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T dP = -S_m dT + V_m dP$$

- (a) 純物質の G_m の温度依存性 (圧力一定)

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P = -S_m < 0 \quad (S_m^g \gg S_m^l > S_m^s > 0)$$

- (b) 純物質の G_m の圧力依存性 (温度一定)

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m > 0 \quad (V_m^g \gg V_m^l > V_m^s > 0)$$

第3回-6

< 安定な相: (T, P) のもとで G_m が最小の相 >

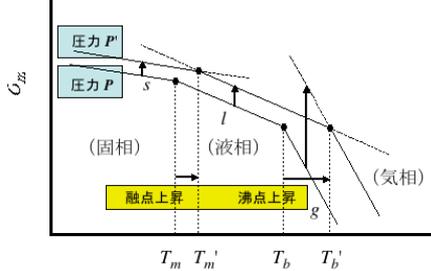
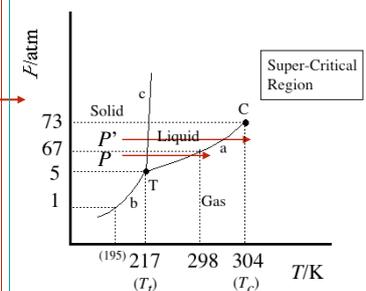


図 4-d. 純物質の G_m の温度・圧力依存性 (縮尺不同)



・定圧で温度変化: $\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P = -S_m < 0 \quad (S_m^g \gg S_m^l > S_m^s > 0)$

・定温で圧力変化: $\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m > 0 \quad (V_m^g \gg V_m^l > V_m^s > 0)$

- (T, P) のもとで, G_m が最小の相が安定に存在する
- 交点は2相共存 (平衡)
- 圧力増加で, 融点・沸点が上昇 (圧力は外圧)