



理学系

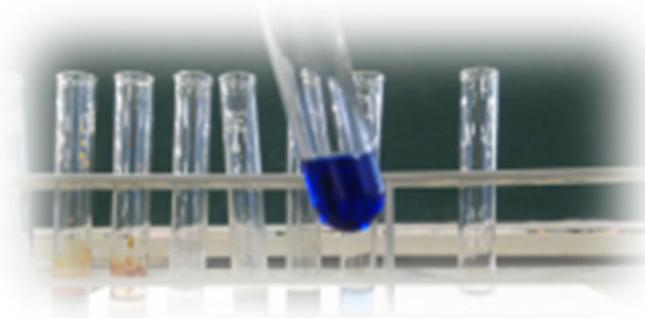
溶液化学2022

本多 尚

hhonda@yokohama-cu.ac.jp

<http://honda.sci.yokohama-cu.ac.jp/>

理学系研究棟543号室



教科書

日本語：アトキンス物理化学（上）第10版

英語：Atkins' Physical Chemistry, 10th Ed., Oxford

教科書で分かりにくい部分・重要な部分・補足内容を講義します
教科書の順番と異なる部分があります

前提科目：化学熱力学

学習到達目標

- ・ 溶液の化学を学び、物理化学の基礎項目である「相平衡」、「溶液の熱化学」、「電気化学」の基礎を修得する。
- ・ 化学ポテンシャル、理想溶液、ラウールの法則、ヘンリーの法則、相分離、イオン雰囲気、イオン強度など、化学の基礎概念を理解する。

講義概要

化学反応は溶液中で行うことが多い。よって、本講義では溶液化学に関する基礎概念の修得を目標とする。

生命現象を理解するためには、溶液中の化学物質の挙動や相互作用を理解する必要がある。また、化学や生物学では、合成した生成物を溶液から分離することも必要である。そこで、本講義では、化学ポテンシャル、理想溶液、正則溶液など物理化学の基礎的な内容に加え、分別蒸留、凝固点降下、蒸気圧降下、浸透圧、相図、相分離、吸着科学、電気化学など化学だけでなく物理学、生物学、医学など幅広い分野に関係した内容も解説する。

成績評価方法

課題等(45%)、レポート・期末試験(55%)

* 出席は講義中に出す出席課題でカウントします

* 送信のタイミングは講義で言います

溶液化学の位置づけ

要約目次

1年生科目 2年生科目 3年生科目

化学概説C
化学熱力学
溶液化学

上 卷

基本事項

第 I 部 熱 力 学

1. 気体の性質
2. 第一法則
3. 第二法則と第三法則
4. 純物質の物理的な変態
5. 単純な混合物
6. 化学平衡

第 II 部 構 造

7. 量子論への導入
8. 運動の量子論
9. 原子の構造とスペクトル
10. 分子構造
11. 分子の対称

下 卷

12. 回転および振動スペクトル
13. 電子遷移
14. 磁気共鳴
15. 統計熱力学
16. 分子間相互作用
17. 高分子と自己集積体
18. 固 体

第 III 部 変 化

19. 分子の運動
20. 化学動力学
21. 反応速度論
22. 固体表面の過程

先端機器分析化学

化学反応速度論
エネルギー変換

化学概説C
量子化学

溶液化学の位置づけ

化学分野：有機化学・無機化学・**物理化学**・分析化学



化学概説C 化学熱力学 溶液化学
 気体の性質 第1法則 第2・3法則 相変化 混合物 化学平衡

化学熱力学・溶液化学：化学反応速度論・エネルギー変換の前提科目

第0章 化学熱力学の復習と溶液化学の概要

0-1 化学熱力学の復習

化学熱力学のLoad Map

$$\text{熱 } q \cdot \text{仕事 } w \quad \delta w = -pdV$$

熱力学第1法則

$$\begin{aligned} \text{内部エネルギー } U & \quad dU = \delta q + \delta w \\ \text{エンタルピー } H & \quad H \equiv U + pV \\ & \quad (\text{熱的なエネルギー}) \end{aligned}$$

熱力学第2法則

$$\begin{aligned} \text{エントロピー } S & \quad dS \geq \frac{\delta q}{T} \\ & \quad (\text{乱雑さ} \cdot \text{自由度}) \end{aligned}$$

$$\text{Gibbsの自由エネルギー} \quad G \equiv H - TS$$

$\Delta G < 0$: 自発変化の方向

$\Delta G = 0$: 平衡状態

$\Delta G \rightarrow$ 等温・等圧下における自発変化の方向が分かる

化学熱力学： アルコールや炭化水素に火をつけると、水と二酸化炭素になる。でも水と二酸化炭素を混ぜ、冷やしても熱してもアルコールや炭化水素に戻らない。なぜ？

ΔG の符号

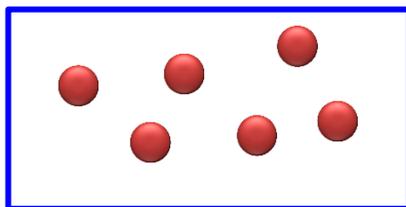
自然科学の理解に必要不可欠な物理量

課題： 化学熱力学は閉鎖系を扱った。開放系を学ぶ必要がある。

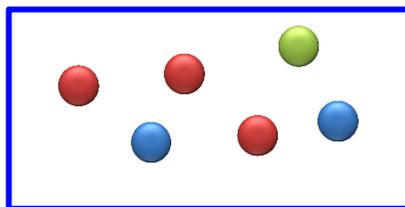


0-2 溶液化学の概要

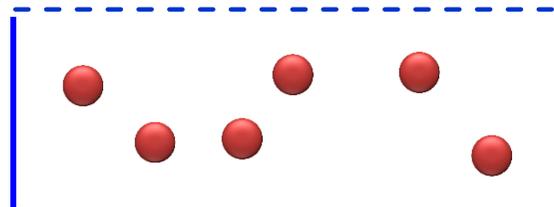
課題：化学熱力学は閉鎖系を扱った。開放系を学ぶ必要がある。



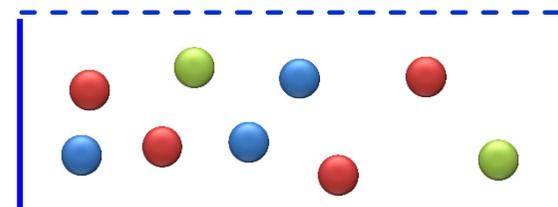
1成分閉鎖系



多成分閉鎖系



1成分開放系



多成分開放系

G は示量変数 $\rightarrow n$ モルの場合、 nG

疑問1：2種類以上の成分(多成分系)の場合、Gibbsの自由エネルギーはどのように表せる？

$$G_A + G_B + G_C + \dots ?$$

疑問2：開放系の場合、
Gibbsの自由エネルギーはどのように表せる？

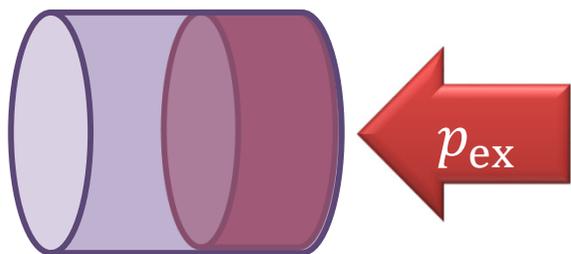
化学反応は、一方向だけの不可逆反応だけではない

疑問3：化学平衡におけるGibbsの自由エネルギーは？



化学熱力学ではイオンについて、あまり見てこなかった。

疑問4：溶液中のイオンの振る舞いは？



化学熱力学は気体の膨張・圧縮などを主に扱ってきた
完全気体(理想気体)・完全結晶を扱った

疑問5：溶液の性質を見ていこう!
理想溶液と実在溶液

溶液化学で学習する内容

- 多成分系の場合、Gibbsの自由エネルギーはどのように表せる？
- 開放系の場合、Gibbsの自由エネルギーはどのように表せる？ $G_A + G_B$?
- 化学平衡におけるGibbsの自由エネルギーは？
- 溶液中のイオンの振る舞いは？
- 溶液の性質を見ていこう! **理想溶液**と**実在溶液**

溶液化学を理解する = 化学反応や自然科学の本質の理解

溶液化学のLoad Map (目次)

教科書のページ

自由エネルギーの理解
(化学熱力学)

化学ポテンシャル

p.166

相平衡

p.163-186

化学平衡

p.257-271

溶液の性質 (溶液化学)

p.187-256

電気化学 (イオン論)

p.272-294

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (0-3-1)$$

ΔG の符号は、 ΔH と ΔS の符号に依存する

- $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ のとき **全温度で $\Delta G < 0$** → 全温度で **自発変化**



- $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ のとき **全温度で $\Delta G > 0$** → 全温度で **非自発変化**



全温度で水から水素と酸素を作ることはできない

ΔG に対応する電気エネルギー（体積膨張以外の仕事）で作ることができる

- $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ のとき

低温： $\Delta G < 0$ → 自発変化

高温： $\Delta G > 0$ → 非自発変化

エンタルピー が支配的

- $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ のとき

低温： $\Delta G > 0$ → 非自発変化

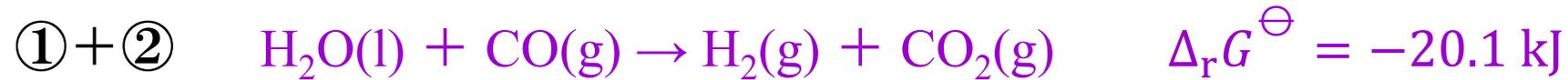
高温： $\Delta G < 0$ → 自発変化

エントロピー が支配的





$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} > 0$ なので、自発変化ではない \Rightarrow 電気分解



$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} < 0$ になる反応と組み合わせることで、水から水素を生成できる

G^{\ominus} 標準状態の G

生命現象の例



$\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H^{\ominus} \sim 0$ ②の反応が同時に起こるので①と②の反応で生じる発熱はわずか

褐色脂肪細胞（赤ちゃんたくさん持っている）：②の反応を阻害 → 体温が上がる

赤ちゃんの体温が高い・冬眠中の体温維持に活用されている

*脂肪：白色脂肪細胞（体脂肪）と褐色脂肪細胞（脂肪を燃焼する細胞）の2種類

褐色脂肪細胞：40代から急激に減少する → 食事の量を減らさないと太る

寒いときなど脂肪を燃焼する細胞 → 唐辛子・ニンニクなどで活性 → ダイエット？

問題1-1

3. $\ln A + \ln B$ の答えとして正しいものを選びなさい

(1) $\ln AB$

(2) $\ln(A + B)$

(3) $\ln \frac{A}{B}$

(4) $(\ln A)(\ln B)$



4. $\ln A - \ln B$ の答えとして正しいものを選びなさい

(1) $\ln AB$

(2) $\ln(A - B)$

(3) $\ln \frac{A}{B}$

(4) $\frac{\ln A}{\ln B}$

5. $\frac{d}{dx} x^3$ の答えとして正しいものを選びなさい

(1) x^2

(2) $2x^2$

(3) $3x^2$

(4) $\frac{1}{4} x^4$

6. $\frac{d}{dx} \ln x$ の答えとして正しいものを選びなさい

(1) 0

(2) 1

(3) x

(4) $\frac{1}{x}$

これらの計算をよく使うので理解しておいて下さい

1章 純物質の物理的な変態(相転移)と化学熱力学の復習

1章の内容

- エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーの復習
自然科学を理解するには、 H, S, G の概念が必要不可欠
- 相・相転移・相図(状態図)などの理解
生命や材料科学の理解には、相平衡や相転移の理解が必要
- 化学ポテンシャルの理解
この講義の中心 自然科学を理解するのに必要不可欠
- 温度を上げると固体 → 液体 → 気体 へ相転移することを理解する
あたりまえのことを熱力学で表すことで自然科学を理解する
- クラウジウス-クラペイロンの式(圧力の温度変化)の式を理解する
高校化学の内容を研究レベルの発想に変換する

1-1 化学熱力学の復習

◎溶液化学でも使う式や概念を押さえておこう！

Gibbsの自由エネルギーの定義

$$G \equiv H - TS \quad (1-1-1)$$

G : Gibbsの自由エネルギー H : エンタルピー S : エントロピー T : 絶対温度

エンタルピーの定義

$$H \equiv U + pV \quad (1-1-2)$$

U : 内部エネルギー p : 圧力 V : 体積

熱力学第1法則

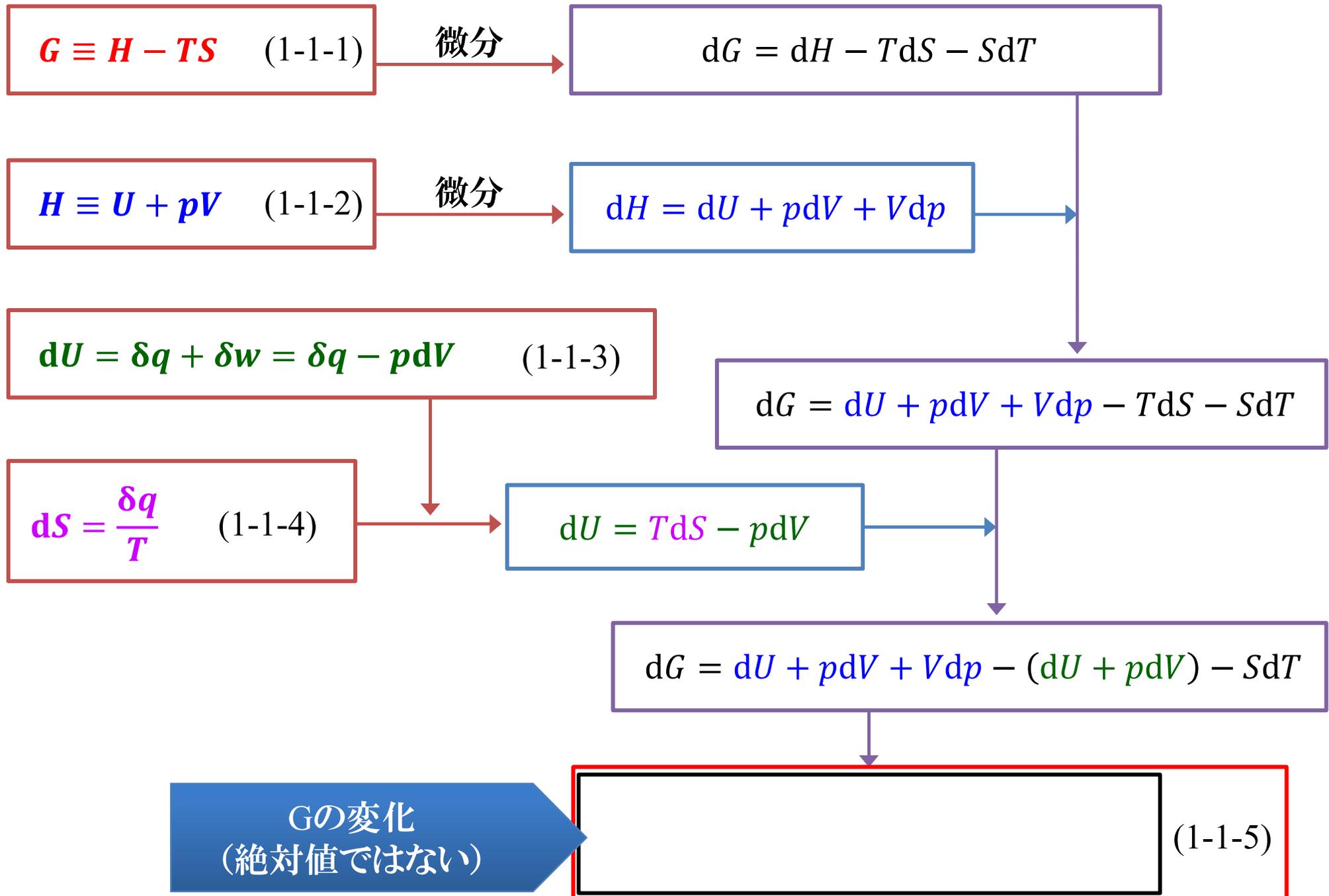
$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - pdV \quad (1-1-3)$$

q : 熱量 w : 仕事

エントロピー
(可逆変化の場合)

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (1-1-4)$$

Gibbsの自由エネルギーに関して有用な式(1-1-5)を復習しておこう



Gibbsの自由エネルギー G は、 p と T の関数であることが分かる： $G = G(p, T)$

次に式(1-1-5)から完全気体の G について有用な関係式(1-1-6)を導いておこう！

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-1-5)$$

等温条件下

$$dT = 0$$

$$dG =$$

化学熱力学では扱っていない内容

完全気体

$$V = \frac{nRT}{p}$$

*完全気体=理想気体

$$\int_{p_0}^{p_1} dG = \int_{p_0}^{p_1} \frac{nRT}{p} dp$$

積分する

等温条件下
圧力 $p_0 \rightarrow p_1$

$$dG = \frac{nRT}{p} dp$$

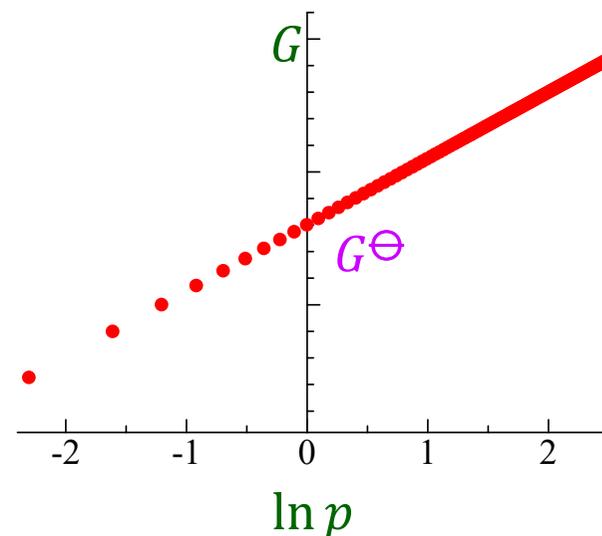
G : 状態関数

$$G(p_1) - G(p_0) = nRT \{ \ln p_1 - \ln p_0 \} = nRT \ln \frac{p_1}{p_0}$$

p_0 を標準状態とする $\rightarrow p_0 = 1 \text{ bar}, G(p_0) = G^\ominus$
 $p_1 \rightarrow p$

$$G(p) = G^\ominus + nRT \ln p \quad (1-1-6)$$

この形は、この講義でよく登場する (特に2章で)

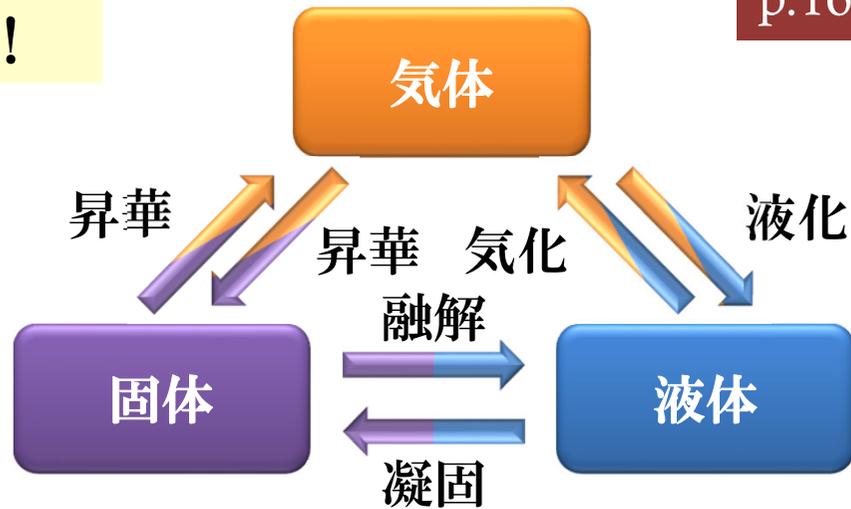


G の圧力変化 : $\ln p$ に比例する

*標準状態 (1 bar) の表記方法には G° や G^\ominus がある。この講義では G^\ominus にそろえる

◎相など言葉を理解しよう！

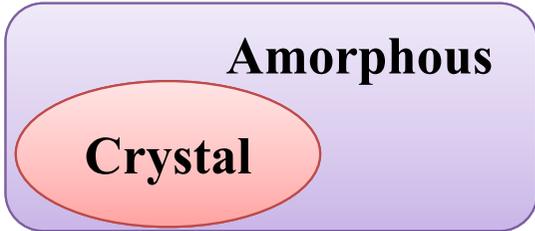
物質の3態：固体・液体・気体 ← 純物質



・固体 (Solid)

結晶：分子配向・重心位置が規則的

Solid



結晶：規則正しい構造を持つ
非晶：規則正しい構造を持たない

分子間相互作用があるので、凝集体 (Condensed Matter) である

・液体 (Liquid)

分子配向・重心位置が不規則 分子間相互作用ある
分子間距離は固体に近く、分子間で位置を交換している

溶液
2成分以上の混合物

一般に流動性があるので、流体 (Fluid) である

分子間相互作用があるので、凝集体 (Condensed Matter) である

・気体 (Gas)

分子間距離が大きい 分子間相互作用はほとんどない
流動性があるので、流体 (Fluid) である



相(Phase)

明確な境を持つ均一な物質の系

例) 固体・液体・気体 = 固相・液相・気相

固相は温度・圧力により複数の相をとることが多い

例) 水の固相: Ice I, Ice II, Ice III, ... (右図)

同素体 (Allotrope) と多形 (Polymorph)

同素体: 同じ元素から成るが、性質が異なるもの

O₂とO₃, ダイヤモンドとグラファイト

多形: 同じ組成なのに複数の結晶構造をもつもの

ダイヤモンドとグラファイト 水はIce I, Ice IIなど

相の数:

銅とニッケルが混ざっているだけなら



銅とニッケルの固溶体(合金)

100円や50円硬貨(白銅)は



固溶体 (Solid Solution): 合金・混晶の総称

合金 (Alloy): 金属の固溶体

混晶 (Mixed Crystal): 非金属の固溶体

* 詳細は後で扱う

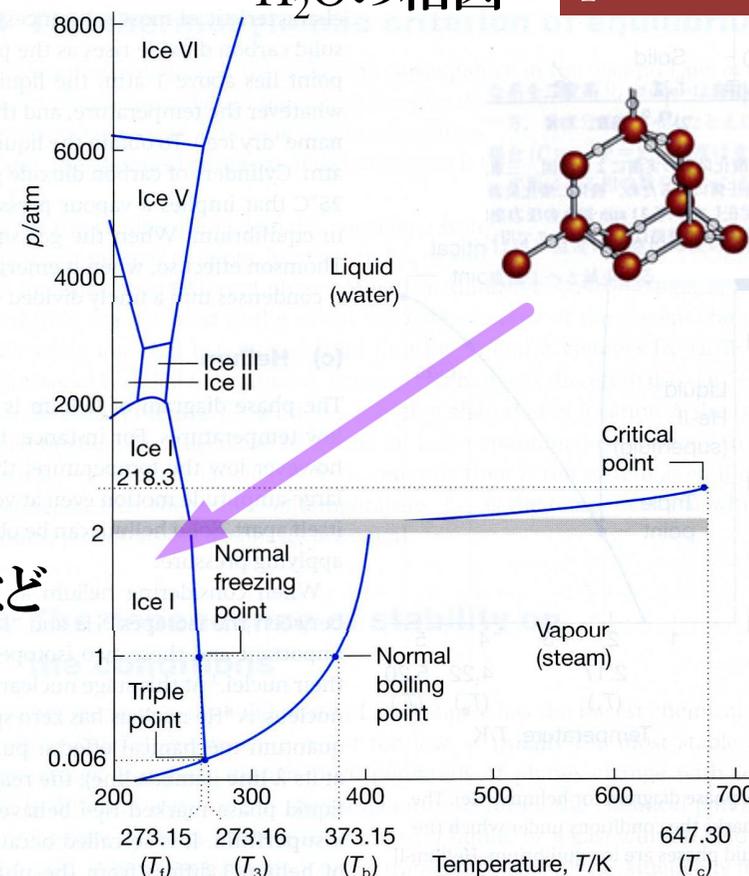
分散系・分散体 (Dispersed System)

巨視的には均一であるが、分子レベルでは不均一な系

例) ゲル: 高分子中に水分子が埋め込まれている

例) 牛乳・マヨネーズ(乳濁液)、墨汁(懸濁液)など

H₂Oの相図



6.4 The experimental phase diagram for water showing the different solid phases. Note the change of vertical scale at 2 atm.

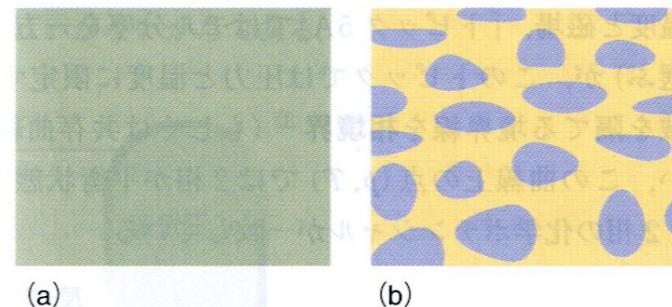


図 4A・1 構造の比較. (a) 微視的なスケールでも組成が均一であるような1相の溶液, (b) ある成分からなる顆粒が別の成分のマトリックス(母相)に埋め込まれた分散体.

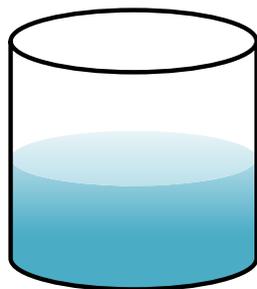
問題1-2 3. 正しいものをすべて選びなさい(室温・1気圧とする)

- (1) 塩(NaCl)は結晶なので相の数は1
- (2) 塩(NaCl)は結晶だが、 Na^+ と Cl^- があるので相の数は2
- (3) 塩(NaCl)の相の数は粒子の数なので、数えられない
- (4) 水の相の数は3(H_2O と電離している H^+ と OH^- で3)
- (5) 水の相の数は量が指定されていないので、数えられない
- (6) 水は液体なので、相の数は1
- (7) 1%食塩水は食塩が均一溶解しているので相の数は1
- (8) 1%食塩水は食塩が均一溶解しているので相の数は2(Na^+ と Cl^- で2。水は数えない)
- (9) 1%食塩水は食塩が均一溶解しているので相の数は2(NaCl と水で2)
- (10) 1%食塩水は食塩が均一溶解しているので相の数は3(Na^+ と Cl^- と H_2O で3)
- (11) 1%食塩水は Na^+ と Cl^- に水和した H_2O とフリーな H_2O がいるので相の数は5



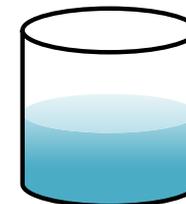
相の数は、今後出てくるので、正しく理解しておきましょう

自習問題4A・1



液相と気相の2つの相

例) 融解、気化など

転移温度 (Transition Temperature) T_{trs} : 2つの相が平衡になる温度 (相転移温度ともいう) H_2O の場合、 0°C や 100°C など 0°C では氷(低温相)と水(高温相)が共存する100°Cの場合 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 相の数2105°Cの場合 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 相の数1

この変化は、Gibbsの自由エネルギーで説明できる

$$G \equiv H - TS \quad (1-1-1)$$

$$\Delta G = G(\text{g}) - G(\text{l}) \quad (1-2-1)$$

気相生成の評価式

問題1-3 3. 水と水蒸気のエンタルピーについて正しいものを選びなさい(1) $H(\text{l}) < H(\text{g})$ (2) $H(\text{l}) = H(\text{g})$ (3) $H(\text{l}) > H(\text{g})$

4. 水と水蒸気のエントロピーについて正しいものを選びなさい

(1) $S(\text{l}) < S(\text{g})$ (2) $S(\text{l}) = S(\text{g})$ (3) $S(\text{l}) > S(\text{g})$ 

エンタルピーとエントロピーの概念を復習しておいて下さい



この変化は、Gibbsの自由エネルギーで説明できる

$$G \equiv H - TS \quad (1-1-1)$$

$$\Delta G = G(\text{g}) - G(\text{l}) \quad (1-2-1)$$

気相生成の評価式

ΔG の符号

水を熱すると水蒸気になる

= 系(水)に熱を加えると高温相に相転移する $\rightarrow H(\text{l}) < H(\text{g}) \rightarrow \Delta H > 0$

水分子は水蒸気の方が自由に動き回る

= 高温相の方が自由度が大きい $\rightarrow S(\text{l}) < S(\text{g}) \rightarrow \Delta S > 0$

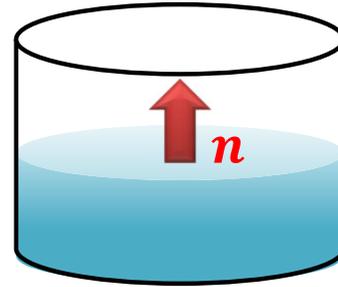
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-2-2)$$

高温: $\Delta G < 0$: 高温相(気相)へ進む

100°C: $\Delta G = 0$: 高温相と低温相が相平衡の状態(気液平衡)

低温: $\Delta G > 0$: 低温相(液相)へ進む

分子レベルで相転移を考えてみよう！



n molの水分子が液相 → 気相

100°Cより僅かに高い温度

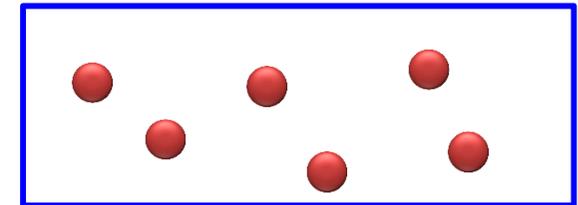
これまで習ったGibbsの自由エネルギー
分子数の変化に対応していない



開放系に対応するGibbsの自由エネルギー
を導入する必要がある

1成分の閉鎖系 → n は一定 : $G = G(p, T)$

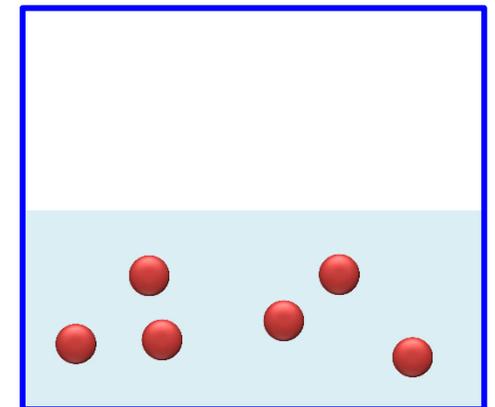
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT = Vdp - SdT \quad (1-1-5)$$



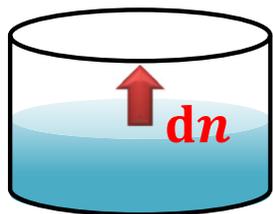
閉鎖系

1成分の開放系 → 系の物質量が変化 → n は変数 $G = G(p, T, n)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \quad (1-2-3)$$



1成分開放系



dn molの水分子が液相 → 気相

$G = G(p, T, n)$
3変数

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} dn \quad (1-2-3)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT = Vdp - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \equiv \boxed{} \quad (1-2-4)$$

定義なので
覚える!

μ : 化学ポテンシャル
(Chemical Potential)

単位 : J mol^{-1}

$$dG = Vdp - SdT + \mu dn \quad (1-2-5)$$

化学ポテンシャルの物理的な意味は？

1成分の場合のGibbsの自由エネルギーの変化

化学ポテンシャルの物理的な意味

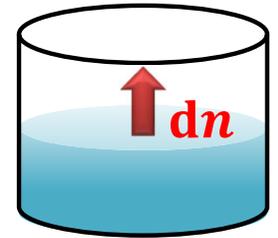
単一成分系 (=1成分系) の相変化の場合

$$dG = Vdp - SdT + \mu dn \quad (1-2-5)$$

等温・等圧の場合

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \equiv \mu \quad (1-2-4)$$

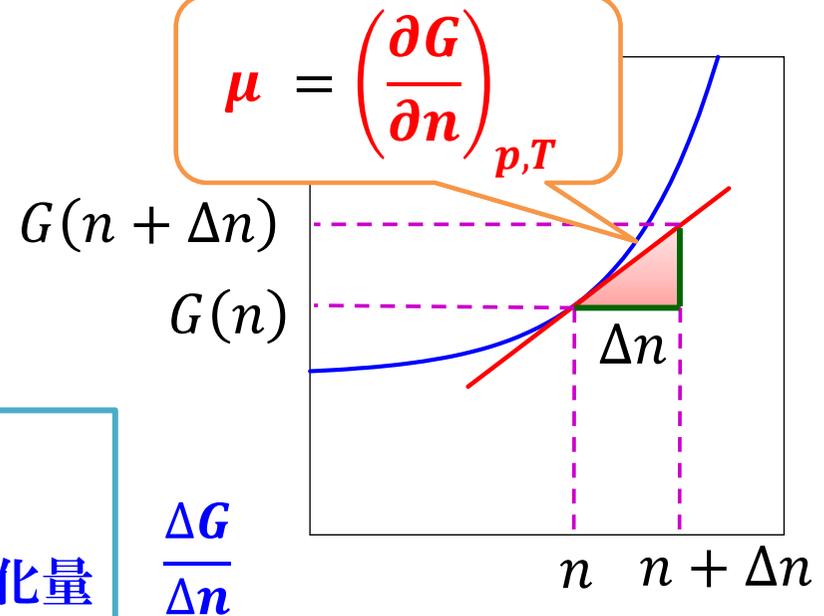
$$dG = \mu dn \quad (1-2-6)$$



ここで、 $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$ の意味を考えよう

微分係数 = 右図の「傾き」

Point!



物質が Δn だけ変化したときに
 G がどれだけ変化するかを示している
= 1 molあたりの G の変化量

モルGibbsの自由エネルギー : G_m

単一成分の場合 : $\mu = G_m \quad (1-2-8)$

Point!

$$G_m = \frac{G}{n} \quad (1-2-7)$$

1 molあたりの G

* 化学変化の場合、意味が異なってくる (2章以降で扱う)

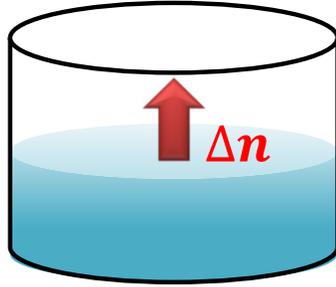
化学ポテンシャルの物理的な意味が分かった

→ 相平衡を化学ポテンシャルで表現しよう！

$$G_m = \frac{G}{n} \quad (1-2-7)$$

系全体のGibbsの自由エネルギー

$$G_{\text{before}} = G_m(\text{g})n(\text{g}) + G_m(\text{l})n(\text{l}) \quad (1-2-9)$$



Δn molの水分子が液相 → 気相

$$G_{\text{after}} = G_m(\text{g})\{n(\text{g}) + \Delta n\} + G_m(\text{l})\{n(\text{l}) - \Delta n\} \quad (1-2-10)$$

100°Cより僅かに高い温度

Δn molの水分子が液相 → 気相

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{after}} - G_{\text{before}} \\ &= G_m(\text{g})\Delta n - G_m(\text{l})\Delta n \end{aligned}$$

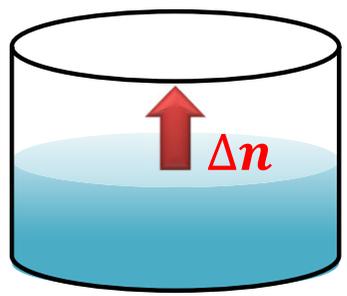
$$\mu = G_m \quad (1-2-8)$$

$$\Delta G = \quad (1-2-11)$$

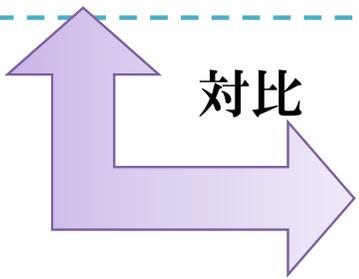
気相生成の評価式

$$\Delta G = G(\text{g}) - G(\text{l}) \quad (1-2-1)$$

$G(\text{g}) < G(\text{l})$: 高温相へ進む
 $G(\text{g}) = G(\text{l})$: 相平衡の状態
 $G(\text{g}) > G(\text{l})$: 低温相へ進む



μ(g)
μ(l)



$$\begin{aligned} \mu(\text{g}) < \mu(\text{l}) &\rightarrow \Delta n > 0 : \text{高温相へ進む} \\ \mu(\text{g}) = \mu(\text{l}) & : \text{相平衡の状態} \\ \mu(\text{g}) > \mu(\text{l}) &\rightarrow \Delta n < 0 : \text{低温相へ進む} \end{aligned}$$

問題1-4

3. 室温のH₂Oについて、正しい関係式を選びなさい

- (1) $\mu(\text{Ice}) < \mu(\text{Water})$ (2) $\mu(\text{Ice}) = \mu(\text{Water})$
(3) $\mu(\text{Ice}) > \mu(\text{Water})$ (4) $\mu(\text{Ice}) \times \mu(\text{Water}) < 0$

室温でH₂Oは液体の状態をとる

4. 単一成分の相変化について、間違っているものを選びなさい

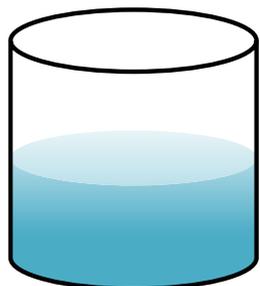
- (1) 化学ポテンシャルは、1 molあたりのGibbsの自由エネルギーである
(2) 化学ポテンシャルは、温度の関数なので、温度が変わると変化する
(3) 化学ポテンシャルは、圧力の関数なので、圧力が変わると変化する
(4) 化学ポテンシャルは、物質量(モル)の関数なので、物質量が変わると変化する



化学ポテンシャルは、この講義の中心なので、正しく理解しておきましょう

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \equiv \mu \quad (1-2-4)$$

単一成分の場合



温度が高くなると気化する → $\mu(\text{g}) < \mu(\text{l})$

温度が低いと液化する → $\mu(\text{g}) > \mu(\text{l})$

数式から理解

現象から理解

相転移のまとめ

$$\begin{aligned} \mu(g) < \mu(l) &\rightarrow \Delta n > 0 : \text{高温相へ進む} \\ \mu(g) = \mu(l) & : \text{相平衡の状態} \\ \mu(g) > \mu(l) &\rightarrow \Delta n < 0 : \text{低温相へ進む} \end{aligned}$$

物質は μ が小さい状態をとろうとする = μ が小さい相に相転移しようとする

Point!

室温: $\mu(\text{ダイヤモンド}) > \mu(\text{グラファイト})$

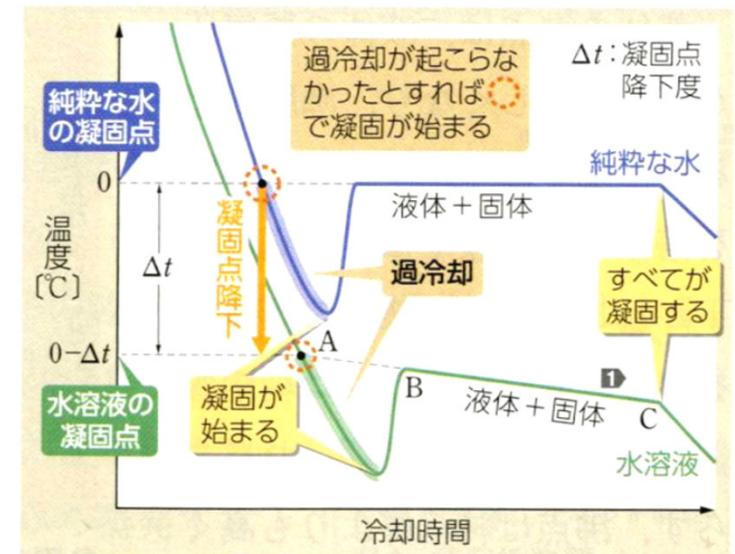
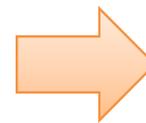
ダイヤモンドはグラファイトに相転移しようとしている

ダイヤモンドは**準安定相 (Metastable Phase)** グラファイトは**安定相 (Stable Phase)**

* μ や G はエネルギー(ポテンシャル)の大小を示すが、速度は示さない
(ダイヤモンド→グラファイトの相転移の速度は遅い)

Point!

過冷却状態 (0°C 以下の水) も**準安定相**
刺激を与えると**安定相**に転移する



1-3. 相図(Phase Diagram)と相境線(Phase Boundary)

相図: 温度や圧力によりどの相をとるのか図示したもの(右図) 状態図とも呼ばれている

相境線: 相図で各相を隔てる線(右図の赤茶色の線) 2相が共存する線
→ 共存曲線 (Coexistence Curve)とも呼ばれる

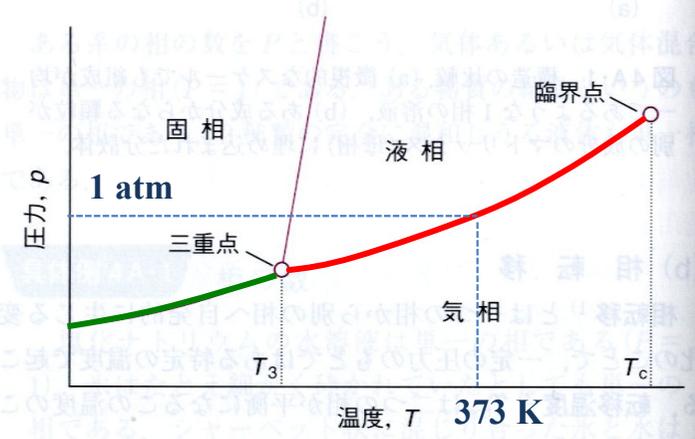
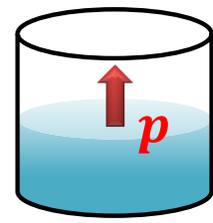


図 4A・4 この相図には、固体、液体、気体の各相が安定となる(つまり、モルギブズエネルギーが他の相より小さくなる)圧力・温度領域のありかを示した。たとえば、固相は低温・高圧で最も安定な相となる。あとの節で、各領域を分かつ相境界の具体例を示す。

蒸気圧 (Vapor Pressure): 液相が気相になろうとする圧力 気液平衡状態の気相の圧力を測定する

高温ほど蒸気圧は大きくなる(蒸気圧曲線参照)
高温ほど分子間相互作用を振り切る分子が多くなるから

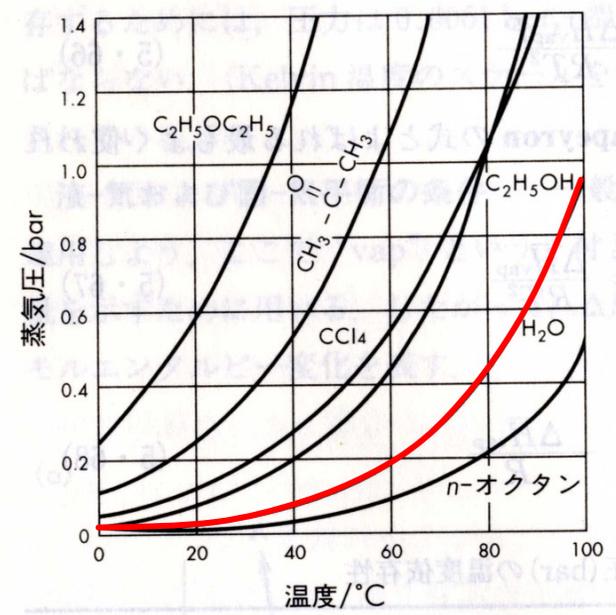
蒸気圧は、外圧がそのときに沸騰する温度を示す



沸点 (Boiling Point)、融点 (Melting Point)

	融点	沸点
1 atm	通常融点	通常沸点
1 bar	標準融点	標準沸点

通常 (Normal)
標準 (Standard)



昇華圧 (Sublimation Vapor Pressure): 固相が気相になろうとする圧力

蒸気圧曲線

臨界点 (Critical Point) : 気相と液相の界面が消失する点

臨界温度・臨界圧力 : 化学熱力学で扱った

超臨界流体 (Supercritical Fluid) :

気相-液相界面が存在しない流体

3重点 (Triple Point) : 3つの相が共存する点

水の3重点では、水蒸気・水・氷が共存する

水の3重点 : 273.16 K, 610.6 Pa

* 融点・沸点は圧力で変化するが、3重点は何にも依存しない

→ 「温度」の定義になっていた(2019年5月20日まで) **今はボルツマン定数で「温度」を定義**

具体例4A・4に記されている内容

問題 : 氷が入っている水を密閉容器に入れる。
気体と液体と固体が室温でも共存する？

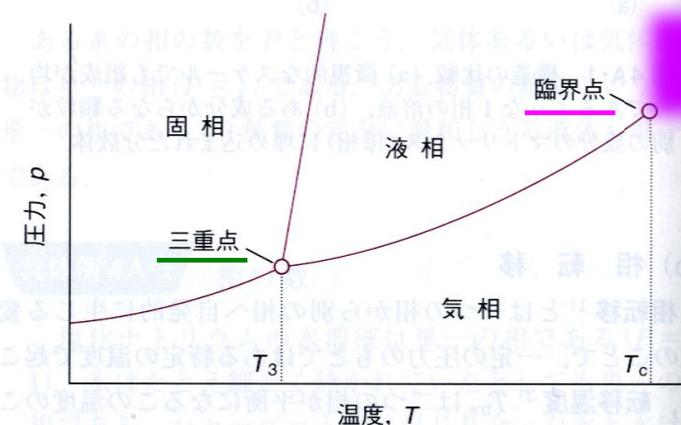


図 4A・4 この相図には、固体、液体、気体の各相が安定となる(つまり、モルギブズエネルギーが他の相より小さくなる)圧力・温度領域のありかを示した。たとえば、固相は低温・高圧で最も安定な相となる。あとの節で、各領域を分かつ相境界の具体例を示す。

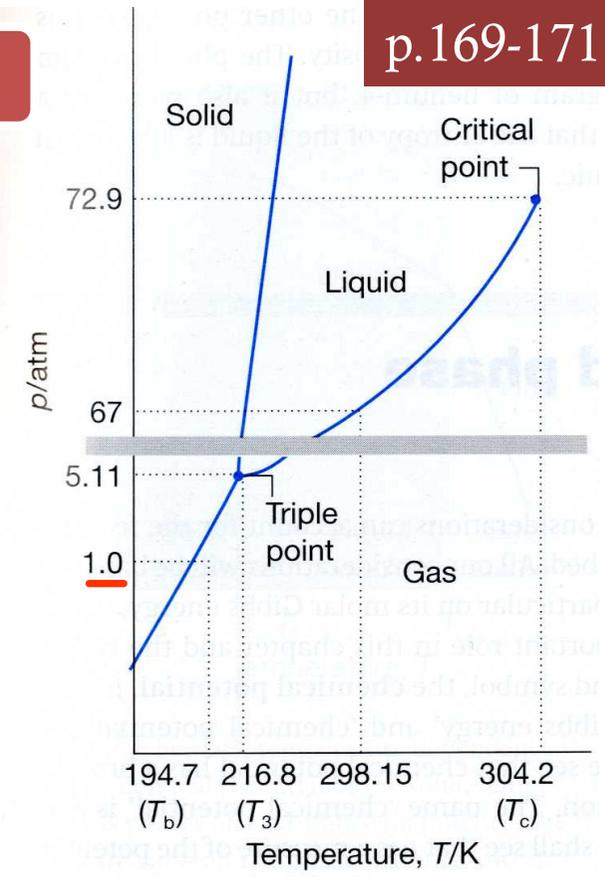


<https://www.youtube.com/watch?v=xYKT1MWNr4w>

代表的な単一成分の相図

CO₂の相図

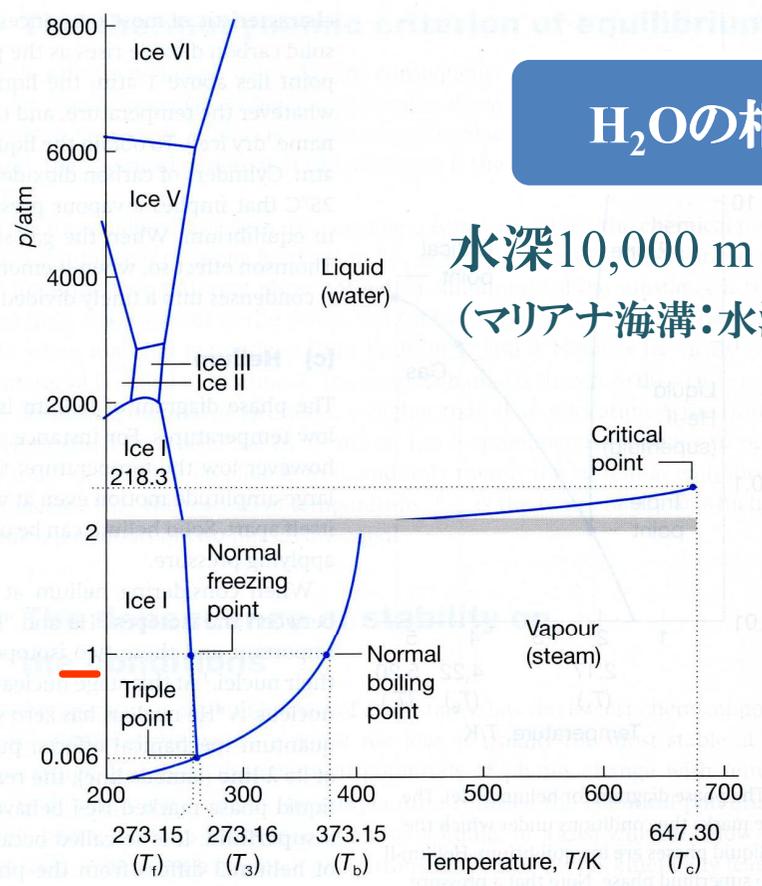
p.169-171



6.5 The experimental phase diagram for carbon dioxide. Note that, as the triple point lies at pressures well above atmospheric, liquid carbon dioxide does not exist under normal conditions (a pressure of at least 5.1 atm must be applied).

H₂Oの相図

水深10,000 m ≈ 1000 atm
(マリアナ海溝:水深約10,900 m)



6.4 The experimental phase diagram for water showing the different solid phases. Note the change of vertical scale at 2 atm.

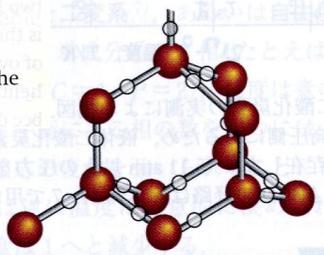


図 4A・10 氷(氷I相)の部分(フラグメント)構造。各O原子は2本の共有結合でH原子と、さらに2本の水素結合で隣接O原子と結ばれ、四面体形配列を形成している。

* 3重点: 3つの相が共存する
上図に3重点は、6個ある

1 atm下では昇華する
5.1 atm以上で、液体が観測できる

ヘリウムの相図は、「量子力学」「量子化学」の内容を含むので、ここでは扱わない

疑問:どんな物質でも温度を上げると『固相 → 液相 → 気相』の順番だろうか?
『液相 → 固相 → 気相』や『固相 → 気相 → 液相』になる物質はないのだろうか?

ある・なしの場合:

- ・理論的にはあるけど発見されていない場合
- ・理論的にあり得ないとされている場合

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-1-5)$$

$$dG_m = V_m dp - S_m dT \quad (1-4-1)$$

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

等圧の場合

$$d\mu = -S_m dT$$

両辺を dT で割る

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (1-4-2)$$

$$(4B \cdot 1)$$

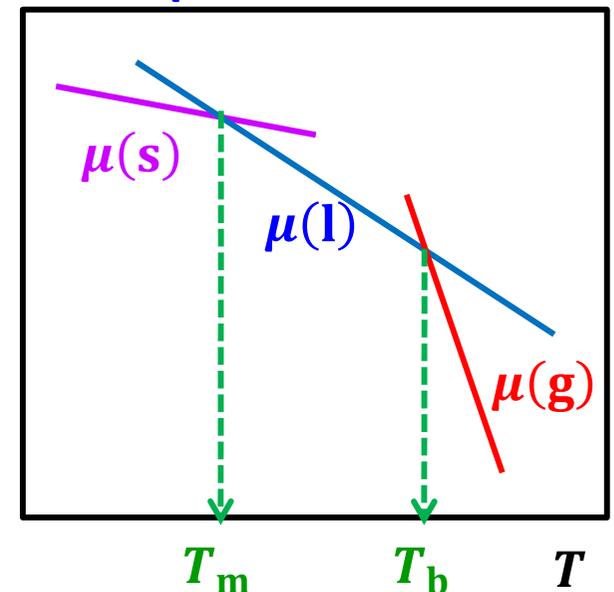
Point!

$S_m \geq 0$
傾きは負

単一成分の相変化の場合

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad (1-2-8)$$

状態: μ が小さい相をとる



説明の都合上、直線
〔 曲線の場合が多い 〕
 S_m は温度変化する

ここで、エントロピーは、乱雑さを表すので、



疑問を解決するために定規を使って『固相 → 液相 → 気相』の順番が入れ替わるかやってみよう! 行う事: 青・紫の線を平行移動させ、融点の左(低温側)に液相がくるか考える。

単一成分＝純物質の等圧変化の場合

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (1-4-2)$$

$$(4B \cdot 1)$$

(1-4-2)は(1-4-1)を等圧条件下で解いた

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (1-4-1)$$

等温の場合

$$d\mu = V_m dp$$

両辺を dp で割る

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (1-4-3)$$

$$(4B \cdot 2)$$

Point!

$V_m \geq 0 \rightarrow$ 傾きは正

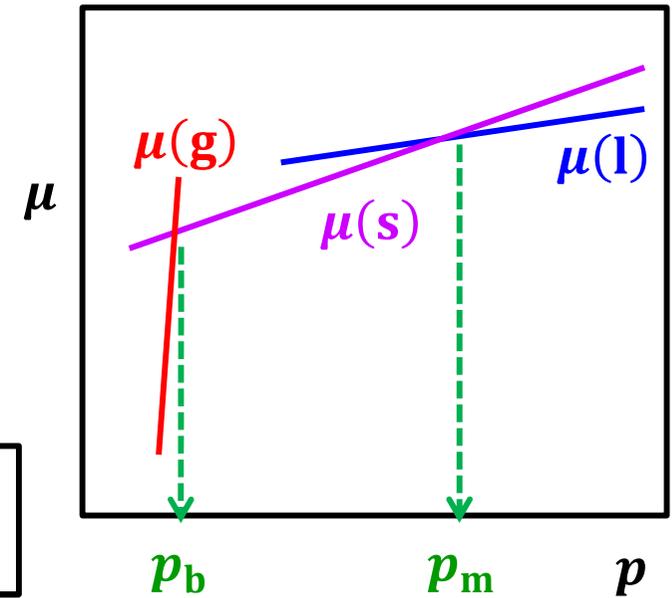
ここで、各相の体積は、

多くの物質:

水:

(氷は空間を持つ結晶構造)

疑問:どんな物質でも圧力を下げると『固相 → 液相 → 気相』の順番だろうか?
『液相 → 固相 → 気相』や『固相 → 気相 → 液相』になる物質はないのだろうか?



説明の都合上、直線
〔 曲線の場合が多い 〕
 V_m は温度変化する

分子間距離が、気相中 < 液相中の物質があれば...

問題1-5

3. 単一成分の相変化を考える際、間違っている関係式を選びなさい

$$(1) \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (2) \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$(3) \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (4) \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V_m$$

4. 様々な物質の単一成分の圧力を小さくしたとき、最も表れないパターンを選びなさい

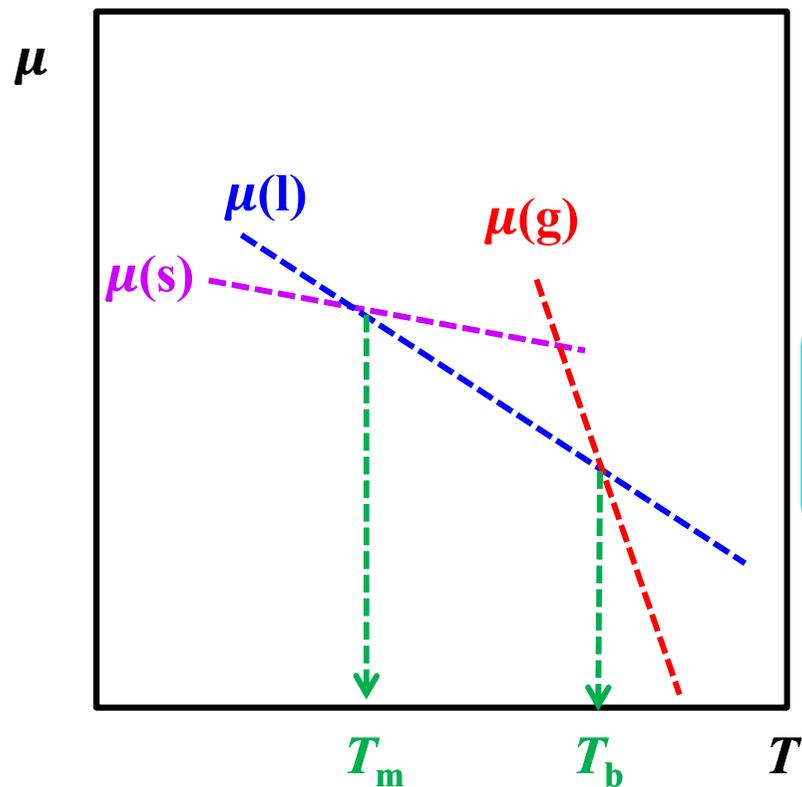
- (1) 固相 → 液相 → 気相
- (2) 液相 → 固相 → 気相
- (3) 固相 → 気相 → 液相

多くの物質: $V_m(\text{s}) < V_m(\text{l}) \ll V_m(\text{g})$

水: $V_m(\text{l}) < V_m(\text{s}) \ll V_m(\text{g})$

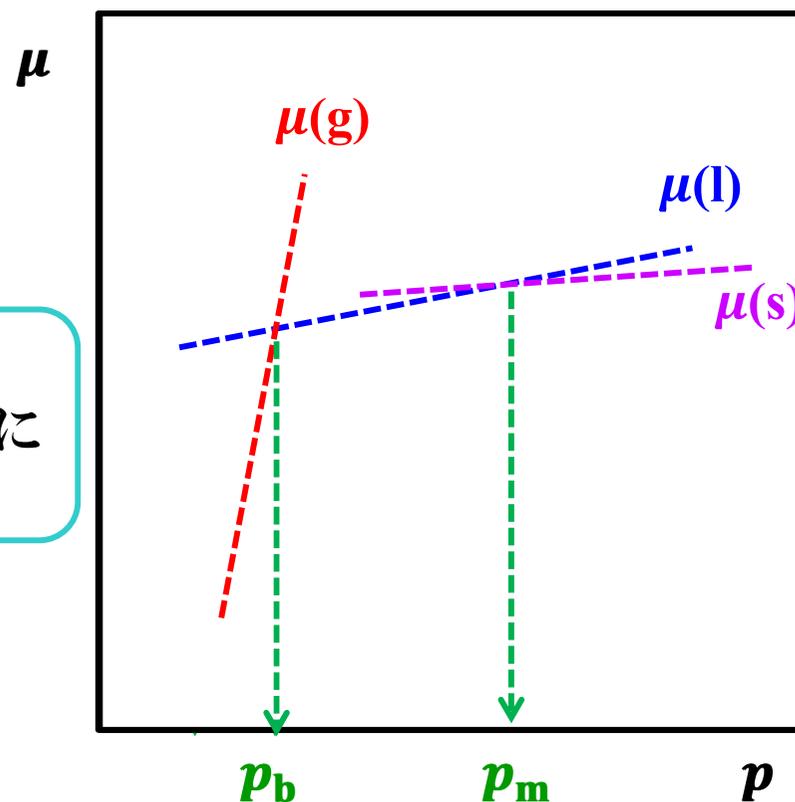


問題： 下図は横浜(1.0 atm)の μ - T 図である。富士山頂(0.6 atm)ではどのようになるか作図しなさい。変化量を考えること。



ヒント
左右同時に
考える

問題： 下図は夏の μ - p 図である。冬になると、どのようになるか作図しなさい。変化量を考えること。



S_m, V_m は各相内では温度変化しないとする (直線で考える)

前頁の問題から昇華が理解できる

圧力を変えた場合の μ の変化量

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (1-8-3)$$

p を小さくすると、 μ も小さくなる

$$V_m(s) < V_m(l) \ll V_m(g)$$

↓
気体の変化量が多い

Point!

圧力が大きいとき: 固相 \leftrightarrow 液相 \leftrightarrow 気相

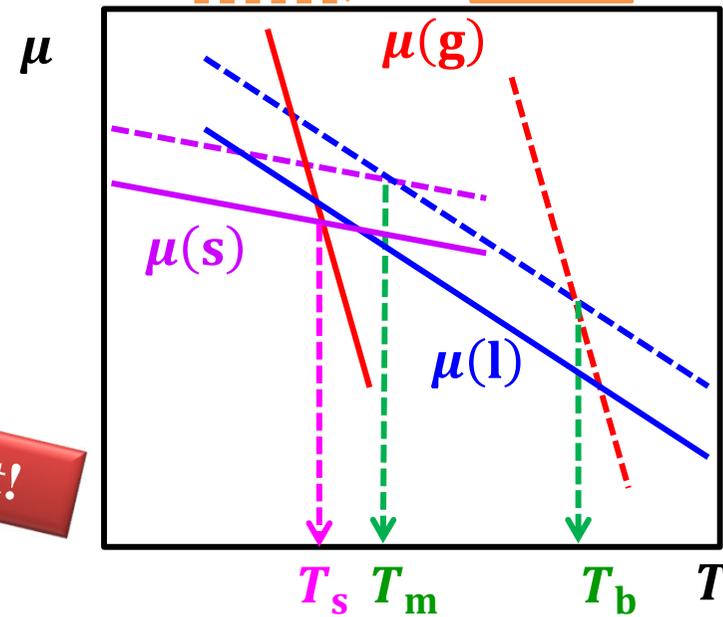
圧力が小さいとき: 固相 \leftrightarrow 気相 (昇華)

下図参照

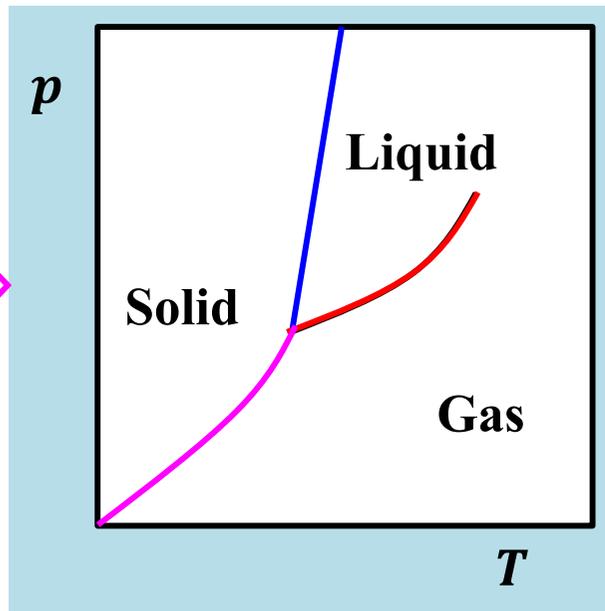
高圧



低圧

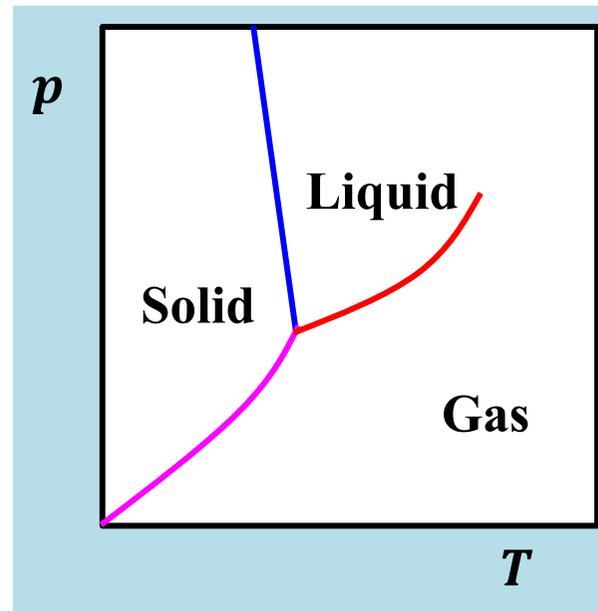


一般的な物質
の相図



$$V_m(s) < V_m(l) \ll V_m(g)$$

水の相図



$$V_m(l) < V_m(s) \ll V_m(g)$$

疑問: 水の固液線はなぜ負の傾き?

体積が関係しそう! それを調べよう!

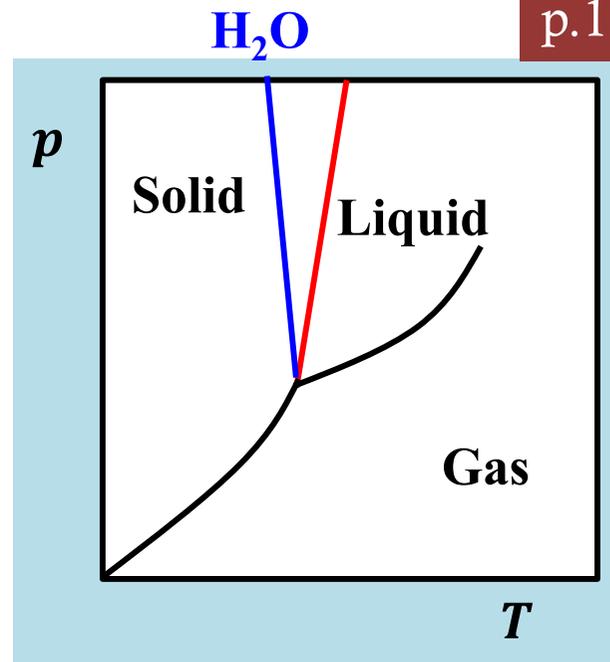
1-5 Clausius - Clapeyron式

疑問：水の固液線はなぜ負の傾き？

この疑問を考えるために p-T図の傾きを調べてみよう！

方針：『p-T図の傾き』 → を求めよう！

固液線



固液平衡の場合、固相と液相の化学ポテンシャルが等しい

$$d\mu(s) = d\mu(l) \quad (1-5-1)$$

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (1-4-1)$$

$$V_m(s)dp - S_m(s)dT = V_m(l)dp - S_m(l)dT$$

$$\{S_m(l) - S_m(s)\}dT = \{V_m(l) - V_m(s)\}dp$$

クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \quad (1-5-2) \quad (4B \cdot 5a)$$

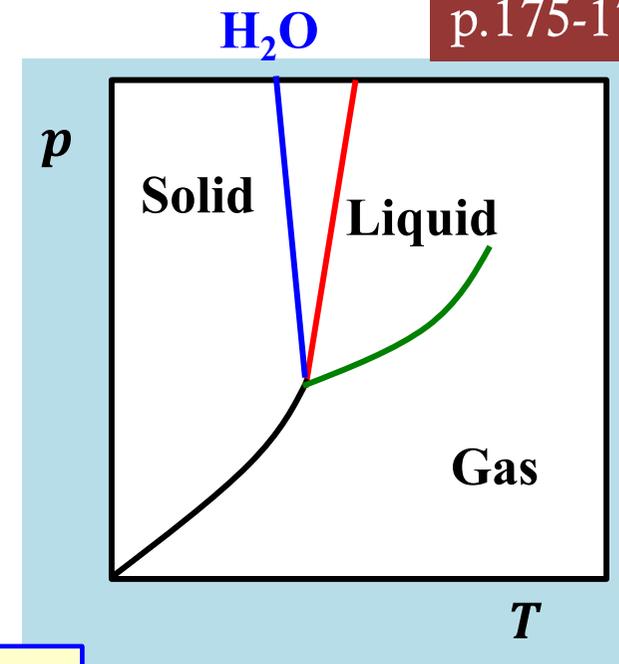
添え字を変えると、固液線以外の相境曲線が得られる

* V_m, S_m は 1 molあたりの量
分母と分子にあるので V, S になる

疑問：水の固液線はなぜ負の傾き？

クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-2) \quad (4B \cdot 5a)$$



多くの物質: $V_m(s) < V_m(l) \ll V_m(g) \rightarrow \Delta_{\text{fus}}V > 0$

水: $V_m(l) < V_m(s) \ll V_m(g) \rightarrow \Delta_{\text{fus}}V < 0$

全ての物質: $S_m(s) < S_m(l) < S_m(g) \rightarrow \Delta_{\text{fus}}S > 0$

疑問解決：体積とエントロピーが関係していた

具体例4B・3 (改) 水の固液線の傾きを求める

データ $\Delta_{\text{trs}}S = 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{trs}}V = -1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

使う式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-2) \quad (4B \cdot 5a)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{22}{-1.6 \times 10^{-6}} = -13.75 \text{ MPa K}^{-1}$$

$$\text{Pa} = \text{J m}^{-3}$$

自習問題4B・4 (改) 水の気液線の傾きを求める(室温近傍)

データ $\Delta_{\text{trs}}S = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta_{\text{trs}}V = 30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad 1 \text{ dm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$c = 10^{-2} \quad d = 10^{-1}$$

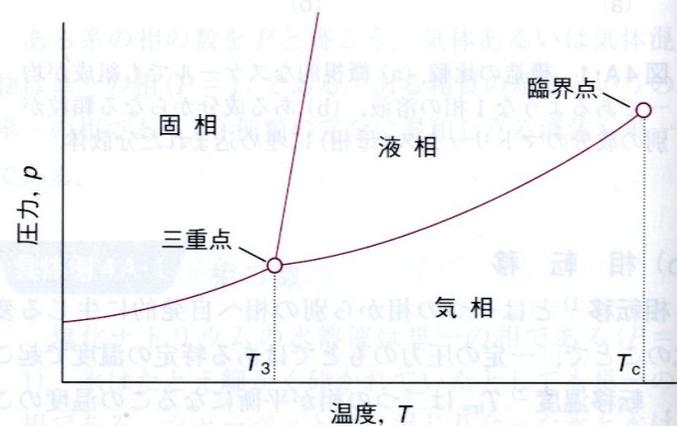
$$\frac{dp}{dT} = \frac{109}{30 \times 10^{-3}} = 3.7 \text{ kPa K}^{-1}$$

*教科書：逆数を求め、圧力を変えたときに、融点・沸点が何°C変化するのか求めている

固液線の傾きが大きいのは、前ページの例題でわかった

クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-2) \quad (4B \cdot 5a)$$

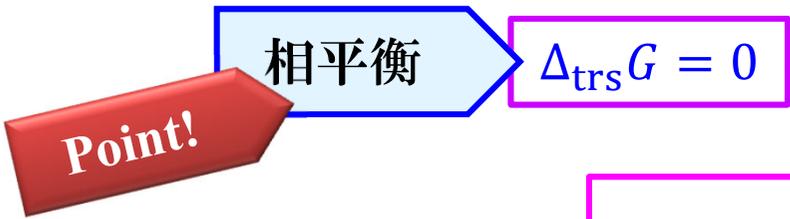


疑問：固液線や気液線から何か情報は得られない？

VとSの関係式ではなく、別の情報は得られない？

・固相－液相の相境界

$$G \equiv H - TS \quad (1-1-1) \quad \rightarrow \quad \Delta_{\text{trs}}G = \Delta_{\text{trs}}H - T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}S$$



$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}} \quad (1-5-3)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-2) \quad (4B \cdot 5a)$$

$$\frac{dp}{dT} = \quad (1-5-4) \quad (4B \cdot 6)$$

相境曲線の傾きから $\Delta_{\text{trs}}H$ や $\Delta_{\text{trs}}S$ が得られる

一般性を持たせるためにtrsを使用

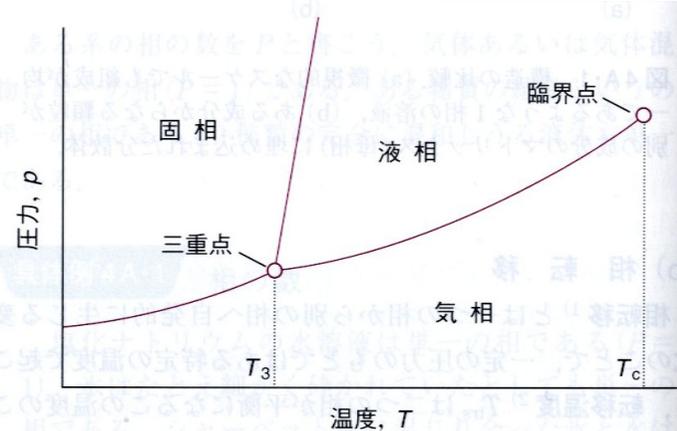
図 4A・4 この相図には、固体、液体、気体の各相が安定となる（つまり、モルギブズエネルギーが他の相より小さくなる）圧力・温度領域のありかを示した。たとえば、固相は低温・高圧で最も安定な相となる。あとの節で、各領域を分かつ相境界の具体例を示す。

$\Delta_{\text{trs}}H$ や $\Delta_{\text{trs}}S$ が温度変化しない場合、(1-5-4)式は積分できる

クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-2) \quad (4B \cdot 5a)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-4) \quad (4B \cdot 6)$$



$\Delta_{\text{trs}}H$ や $\Delta_{\text{trs}}S$ が温度変化しない場合、(1-5-4)式は積分できる

$$\int_{p^*}^p dp' \approx \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\Delta_{\text{trs}}V} \int_{T^*}^T \frac{1}{T'} dT'$$

圧力 p^* のときの融点 T^*
 圧力 p のときの融点 T

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$\ln A + \ln B = \ln AB$$

$$\ln C - \ln D = \ln \frac{C}{D}$$

$$p - p^* \approx \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\Delta_{\text{trs}}V} \ln \frac{T}{T^*} \quad (1-5-5) \quad (4B \cdot 7)$$

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left(1 + \frac{T - T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$$

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T^* \Delta_{\text{trs}}V} (T - T^*) \quad (1-5-6) \quad (4B \cdot 8)$$

T と T^* が近いとき(導出は次頁)

T を横軸にとると、直線になる

• Maclaurin展開

(展開：任意の関数は級数の和で表せる)

化学熱力学で $f(x) = (1 - x)^{-1}$ を扱った

一般式

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!}x^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \dots$$

$f(x) = \ln(1 + x)$ の各項を求める

問題1-6 3. $f(0)$ の値を選びなさい



- (1) $-\infty$ (2) 0
(3) 1 (4) ∞

4. $\ln(1 + x)$ を x で微分した式を選びなさい

- (1) $\ln(1 + x)$ (2) $1 + x$
(3) $(1 + x)\ln(1 + x)$ (4) $(1 + x)^{-1}$
(5) $\ln(1)$

対数がよく出てくるので、対数の微分・積分とグラフを理解しましょう

一般式

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!}x^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \dots$$

$f(x) = \ln(1+x)$ の各項を求める

$$f(x) = \ln(1+x) \longrightarrow f(0) = 0$$

$$f'(x) = (1+x)^{-1} \longrightarrow f'(0) = 1$$

$$f''(x) = -(1+x)^{-2} \longrightarrow f''(0) = -1$$

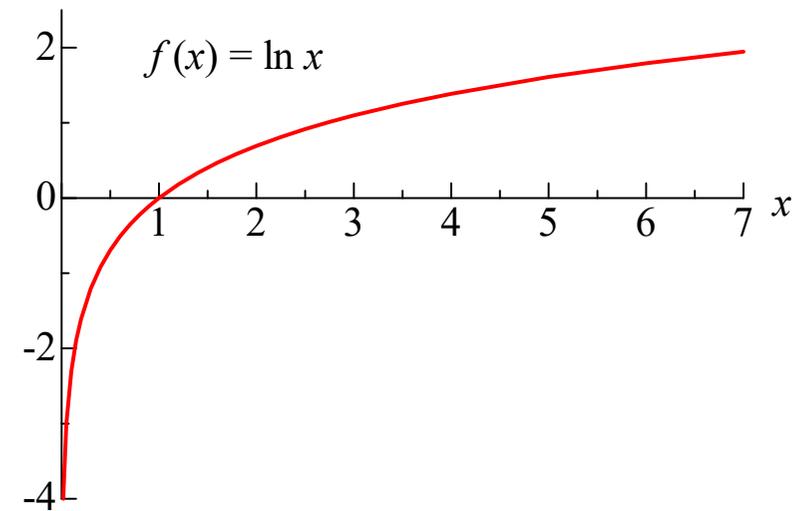
$$f^{(3)}(x) = 2(1+x)^{-3} \longrightarrow f^{(3)}(0) = 2!$$

$$f^{(4)}(x) = -2 \cdot 3(1+x)^{-4} \longrightarrow f^{(4)}(0) = -3!$$

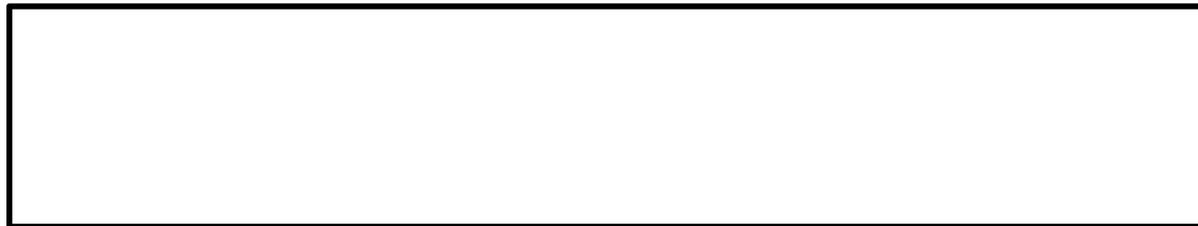
$$f^{(n)}(x) = (-1)^{n-1}(n-1)!(1+x)^{-n}$$

$$\longrightarrow f^{(n)}(0) = (-1)^{n-1}(n-1)!$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dx} \ln x = \frac{1}{x}$$



$$f(x) = \ln(1+x) =$$



$x \ll 1$ のとき

$$\ln\left(1 + \frac{T - T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$$

$$\frac{298 - 273}{273} = 0.09$$

$$\frac{373 - 273}{273} = 0.37$$

クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1-5-4)$$

$$(4B \cdot 6)$$

$\Delta_{\text{trs}}H$ や $\Delta_{\text{trs}}S$ が温度変化しない場合、

固液相線

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T^*\Delta_{\text{trs}}V} (T - T^*) \quad (1-5-6)$$

$$(4B \cdot 8)$$

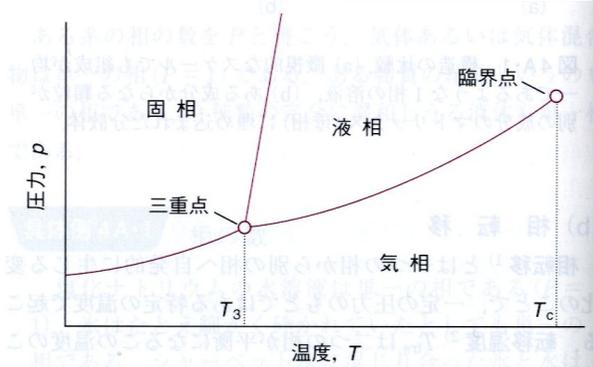


図 4A・4 この相図には、固体、液体、気体の各相が安定となる（つまり、モルギブズエネルギーが他の相より小さくなる）圧力・温度領域のありかを示した。たとえば、固相は低温・高圧で最も安定な相となる。あとの節で、各領域を分かつ相境界の具体例を示す。

・気相が関係する相境界（気相－液相・気相－固相）

気相が関係する相転移：

$$\Delta_{\text{trs}}V = V_m(g) - V_m(s) \approx V_m(g)$$

固相－液相と異なる近似が使える

(1-5-4)は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}V_m(g)} \quad (1-5-7)$$

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

クラウジウス－クラペイロンの式

$$= \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (1-5-6)$$

$$(4B \cdot 10)$$

クラウジウス-クラペイロンの式

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (1-5-6) \quad (4B \cdot 10)$$

$\Delta_{\text{vap}}H$ が温度変化
しない場合
積分する

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{1}{T} + C \quad (1-5-7)$$

C : 積分定数

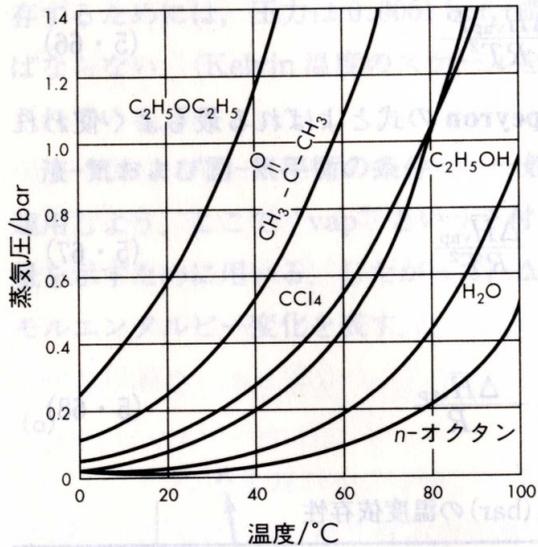
つまり、気液共存線(蒸気圧曲線)は、横軸に $\frac{1}{T}$ 、縦軸に $\ln p$ をとると、

$$y = ax + b$$

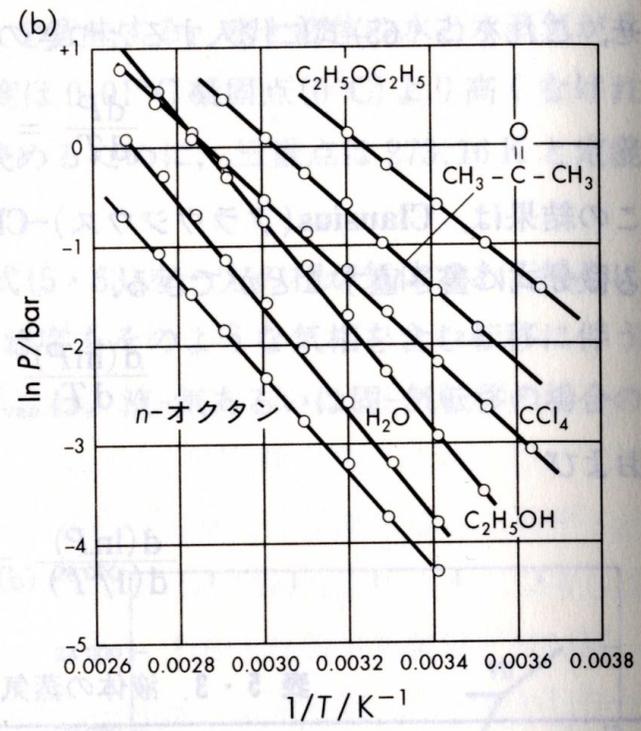


傾きから $\Delta_{\text{vap}}H$ (蒸発熱) が求まる (正確には $\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}$)

実験的には、複数の p, T を測定し、プロットする



蒸気圧曲線



高校で習った蒸気圧曲線、縦軸と横軸の形を変えることで、蒸発熱が求まる

研究: 実験データは『 $y = ax + b$ 』の形になるようにプロットする。← 講義などの知識が必要

(1-5-6)を定積分すると

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (1-5-6) \quad (4B \cdot 10)$$

$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (1-5-9) \quad (4B \cdot 11)$$

問題1-7

章末問題4B・12(a)の(i)

3. ナフタレンの蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ を計算しなさい。
得られた値で最も近い値を選びなさい。

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(1) 3.6 kJ mol^{-1}

(2) 10 kJ mol^{-1}

(3) 49 kJ mol^{-1}

(4) 142 kJ mol^{-1}



このように、融点と蒸気圧から蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ が算出される

1-6 エーレンフェストによる相転移の分類

◎ 2種類の相転移の違いを理解する

これまで見てきたように α 相と β 相が相平衡の場合（一般性を持たせるために α, β を用いる）、

$$G_m(\alpha) = G_m(\beta) \quad (1-6-1)$$

=

$$\boxed{} \quad (1-6-2)$$

$$G \equiv H - TS \quad (1-1-1)$$

$$\mu \equiv H_m - TS_m$$

$$H_m(\alpha) - T(\alpha)S_m(\alpha) = H_m(\beta) - T(\beta)S_m(\beta)$$

ここで、平衡状態では α 相と β 相の温度は同じなので、 $T(\alpha) = T(\beta) = T_{\text{trs}}$

$$H_m(\alpha) - T_{\text{trs}}S_m(\alpha) = H_m(\beta) - T_{\text{trs}}S_m(\beta)$$

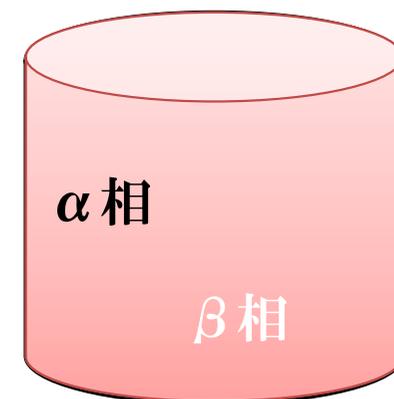
$$H_m(\alpha) - H_m(\beta) = T_{\text{trs}}\{S_m(\alpha) - S_m(\beta)\}$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}S \quad (1-6-3)$$

(1-6-3)が成り立つ条件

$$\textcircled{1} \Delta H_{\text{trs}} = 0 \quad \text{and} \quad \Delta S_{\text{trs}} = 0$$

$$\textcircled{2} \Delta H_{\text{trs}} = T_{\text{trs}}\Delta S_{\text{trs}} \quad \text{ただし、} \Delta H_{\text{trs}} \neq 0 \quad \Delta S_{\text{trs}} \neq 0$$



$$\Delta_{\text{trs}}H = T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}S \quad (1-6-3)$$

(1-6-3)が成り立つ条件

① $\Delta H_{\text{trs}} = 0$ and $\Delta S_{\text{trs}} = 0$

② $\Delta H_{\text{trs}} = T_{\text{trs}}\Delta S_{\text{trs}}$ ただし、 $\Delta H_{\text{trs}} \neq 0$ $\Delta S_{\text{trs}} \neq 0$

問題：①と②の場合の μ - T 図を完成させなさい(右図) ②から解く

$$\mu(\alpha) \neq \mu(\beta)$$

相平衡のときだけ

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

Point!

①の場合: $S_m(\alpha) = S_m(\beta)$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (1-4-2)$$

1階微分(傾き)は転移温度で

$\frac{d\mu}{dT}$ は直線とは限らない

②の場合: $S_m(\alpha) \neq S_m(\beta)$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (1-4-2)$$

1階微分は転移温度で

1次相転移(First-Order Phase Transition)

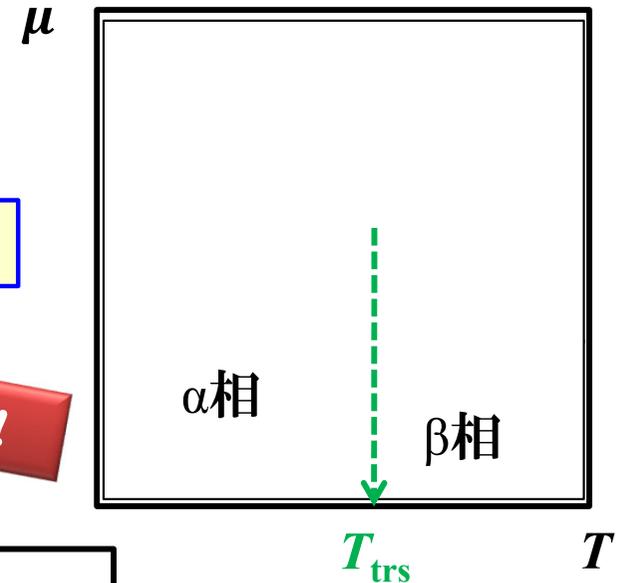
①の場合、2階微分に不連続があると**2次相転移**

Point!

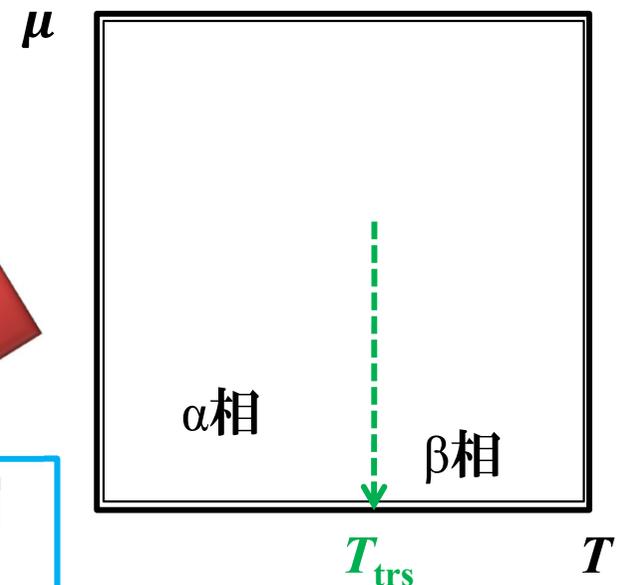
『化学ポテンシャルの n 階微分に不連続があると n 次相転移』

$n \geq 2$ を多次転移という

①の場合



②の場合



1次相転移と2次相転移

- ① $\Delta H_{\text{trs}} = 0$ and $\Delta S_{\text{trs}} = 0$
- ② $\Delta H_{\text{trs}} = T_{\text{trs}} \Delta S_{\text{trs}}$ **ただし、** $\Delta H_{\text{trs}} \neq 0$ $\Delta S_{\text{trs}} \neq 0$

多次相転移
1次相転移

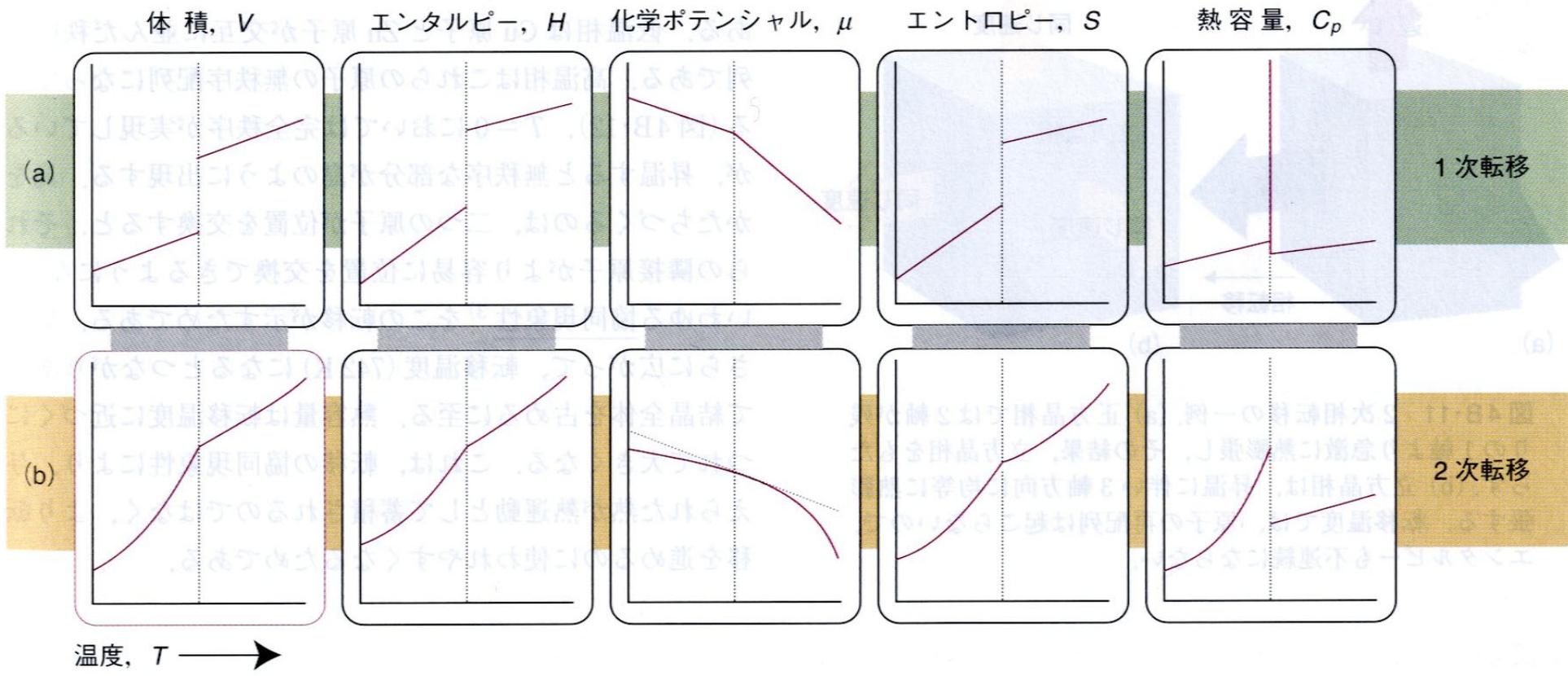


図 4B-9 (a) 1次相転移, (b) 2次相転移に伴う熱力学量の変化

1次相転移 : 気液、液固、気固の相転移など μ が不連続 **潜熱を伴うことが特徴**
2次相転移 : ガラス転移、磁気相転移、超伝導転移、超流動転移など
 μ の二階微分が不連続 **潜熱がない**

疑問 : μ については前頁で上図を理解した。他の物理量の挙動は説明できる？

疑問: μ については前頁で下図を理解した。他の物理量の挙動は説明できる?

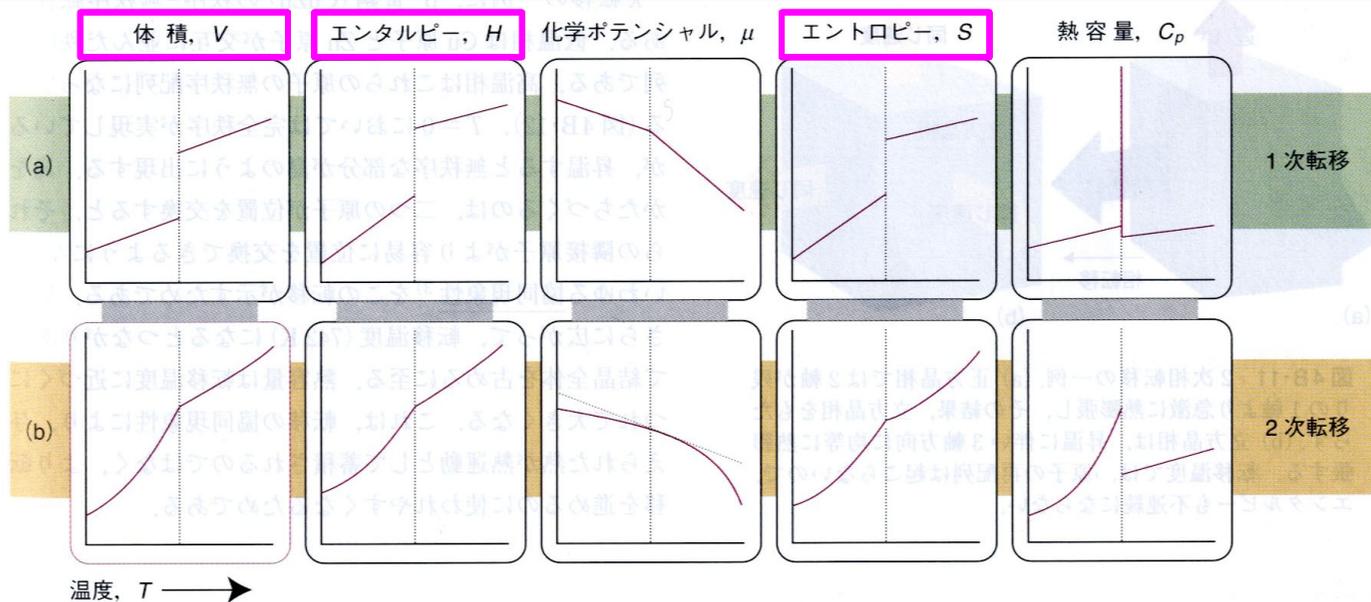
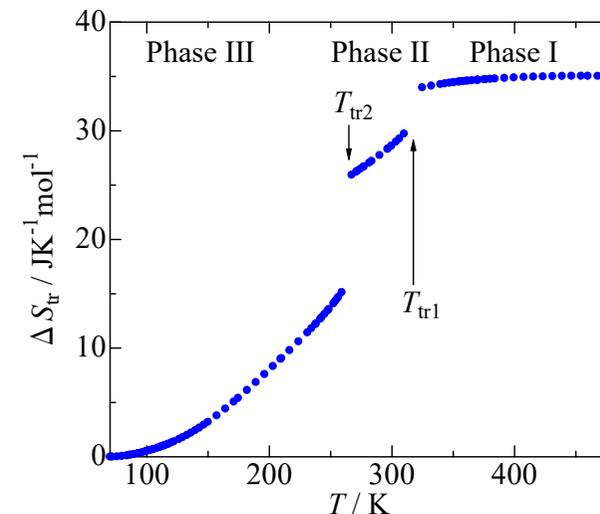


図 4B.9 (a) 1次相転移, (b) 2次相転移に伴う熱力学量の変化



1次相転移の例

H. Honda, et.al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, 102, 148.

簡単な H, S から

1次相転移: $H_m(\alpha) \neq H_m(\beta)$ $S_m(\alpha) \neq S_m(\beta)$
 2次相転移: $H_m(\alpha) = H_m(\beta)$ $S_m(\alpha) = S_m(\beta)$

次に V

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (1-4-1)$$

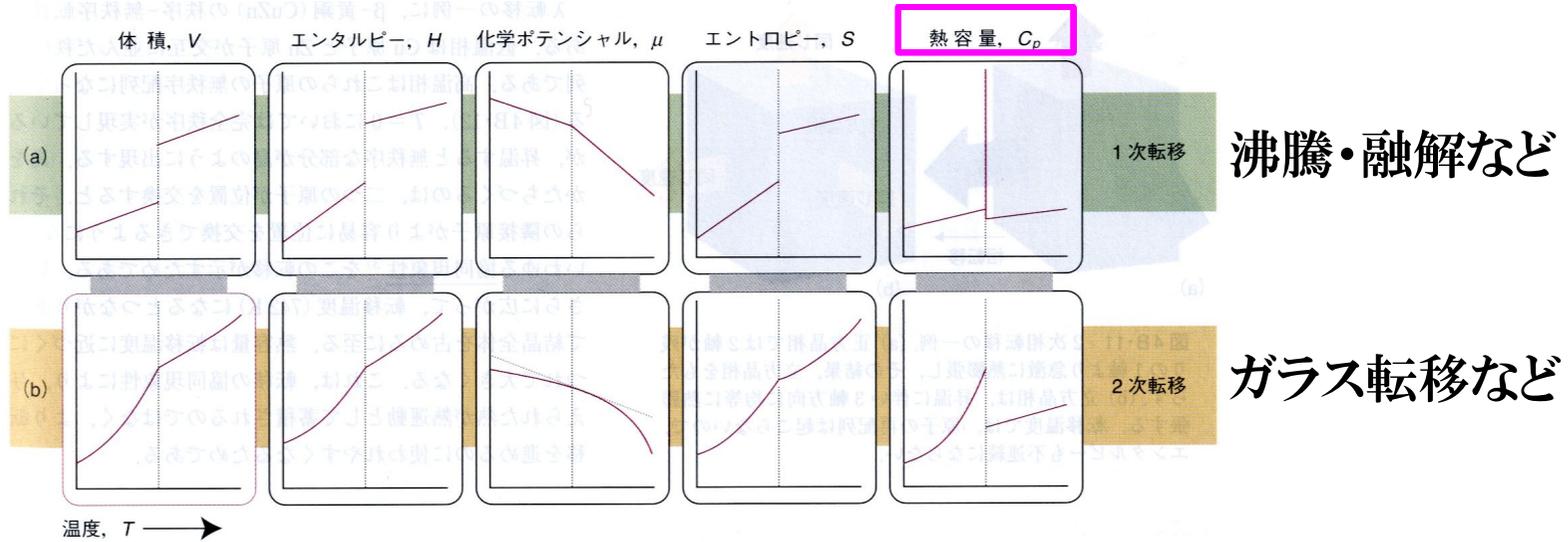
$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) \quad (1-6-2)$$

$$\Delta V = 0 \rightarrow \Delta S = 0$$

$$V_m(\alpha) dp - S_m(\alpha) dT = V_m(\beta) dp - S_m(\beta) dT$$

$$\{V_m(\alpha) - V_m(\beta)\} dp = -\{S_m(\alpha) - S_m(\beta)\} dT$$

1次相転移: V 不連続
 2次相転移: V 連続



定圧熱容量 C_p

方針:

C_p の定義は化学熱力学で扱ったように

C_p の温度変化 $\rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p$ を求める

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-6-4)$$

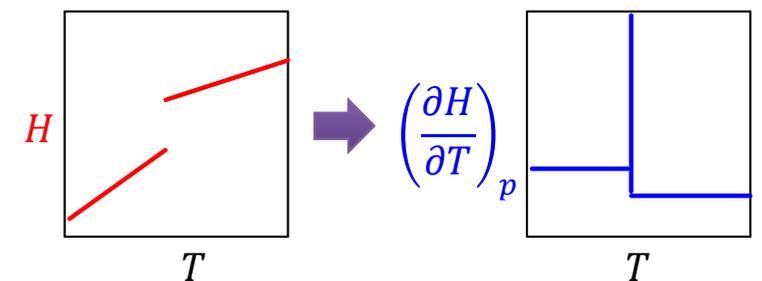
(1-6-4)を用いると

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_p \quad (1-6-5)$$

2階微分 \rightarrow 『傾きの傾き』=『傾きの変化率』=『変曲』

関数が不連続 \rightarrow 発散

1次相転移: H の1階微分不連続 \rightarrow 2階微分発散
2次相転移: H の1階微分連続 \rightarrow 2階微分不連続



λ転移：1次相転移ではないのに C_p が発散する相転移

一般の相転移：ある温度で一気に相が転移する
(水の融解は 0°C)
λ転移：徐々に相転移が進行する

λ転移：合金のOrder-Disorder転移、強磁性転移、
液体ヘリウムの常流動-超流動転移など

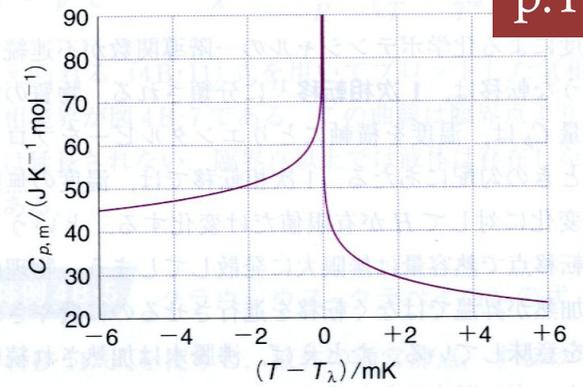
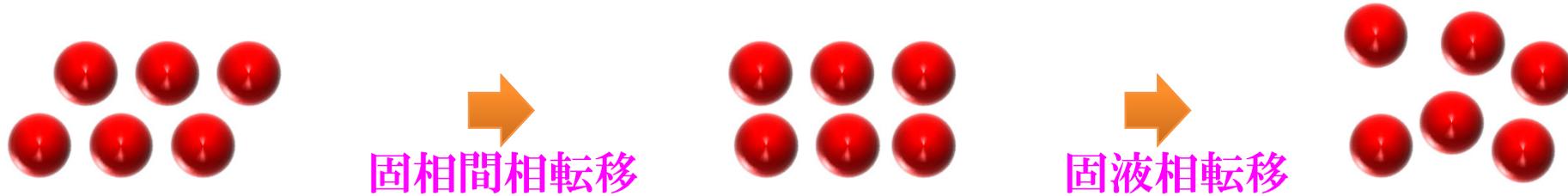


図4B・10 ヘリウムのλ転移. この点で、熱容量は無限大に発散する. λ転移の名前は、この曲線のかたちに由来する.

相転移の分子論的解釈



1次相転移

分子やイオンの位置の再編(エンタルピー変化を伴う)
固液相転移などが1次相転移であることはイメージしやすい
固相間相転移でも結晶構造が変わるなど、
エンタルピー変化を伴う1次相転移が多く観測されている

2次相転移

右図のような結晶構造の変化
λ転移 (Order-Disorder転移)：組み合わせの変化

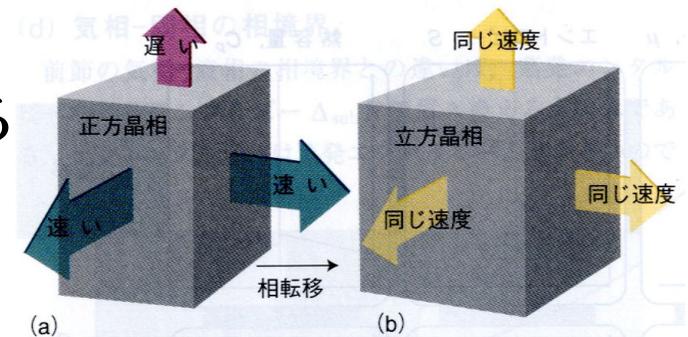


図4B・11 2次相転移の一例. (a) 正方晶相では2軸が残りの1軸より急激に熱膨張し、その結果、立方晶相をもたらす. (b) 立方晶相は、昇温に伴い3軸方向に均等に熱膨張する. 転移温度では、原子の再配列は起こらないので、エンタルピーも不連続にならない.

問題1-8 3. 正しい表現を選びなさい。

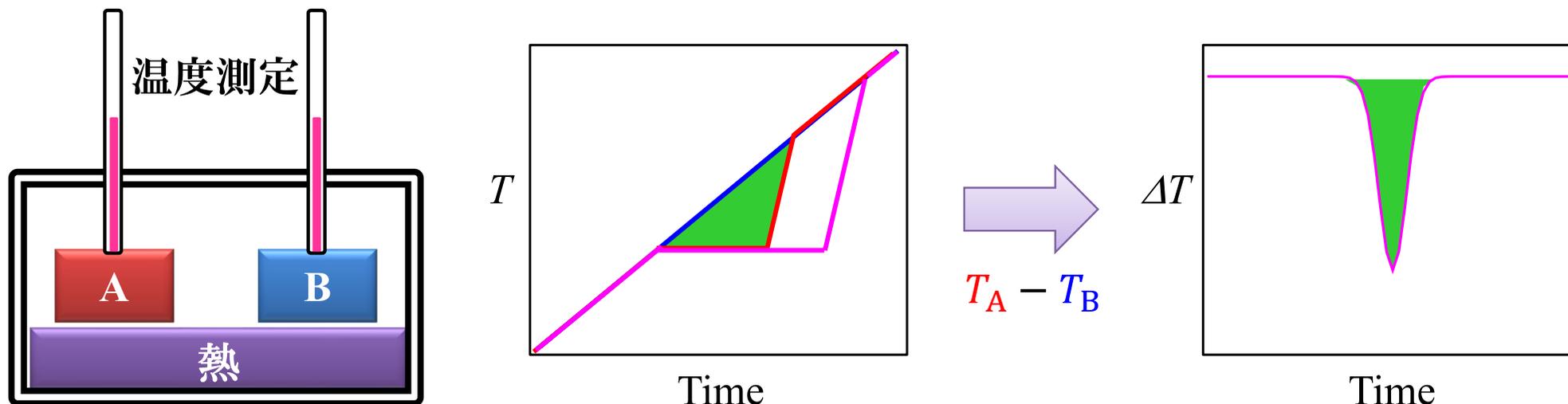
- (1) 一次相転移は、化学ポテンシャルに不連続がある
- (2) 一次相転移は、体積に不連続がある
- (3) 二次相転移は、化学ポテンシャルに不連続がある
- (4) 二次相転移は、体積に不連続がある



1-7 相転移の測定

◎ 2種類の測定方法を理解する

ある温度で相転移する物質Aと相転移しない物質Bを考える(氷とアルミニウムなど)



- 物質Aの量が多いと → 曲線が作る面積が大きい
- 物質のモルが等しい場合、物質Aの種類でも面積の大きさが異なる
→ 基準物質を用い、単位面積当たりの熱量を定めれば、相転移に要した熱量が分かる

DTA (Differential Thermal Analysis; 示差熱分析)

温度差を観測 → 面積 → 面積から熱量に換算 → 熱量

DSC (Differential Scanning Calorimetry; 示差走査熱量計)

物質AとBの温度が一定になるように熱を加える → 熱量を直接観測

相転移中 = 相平衡 →
$$\Delta S \geq \int \frac{\delta q}{T} \rightarrow \Delta_{\text{trs}} S = \frac{1}{T_{\text{trs}}} \int dq = \frac{q}{T_{\text{trs}}} = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

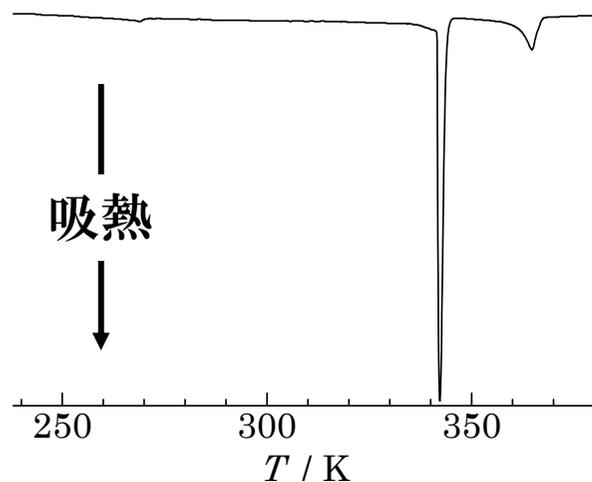
DTA装置とDSC装置



理学系研究棟525の熱分析装置

DSCは熱量を直接観測するので、
エンタルピー・エントロピー測定に用いられる

DSCチャート



TG/DTAチャート
 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
($M_w = 126$)

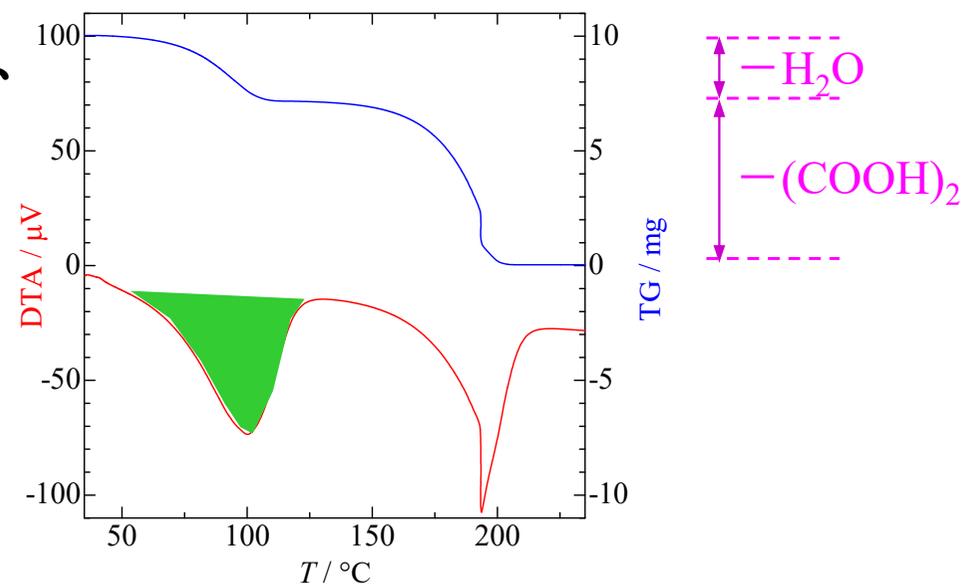
吸熱
↓



TG/DTAの試料を置く部分

DTAはTG (ThermoGravimetry: 熱天秤)と
併用されることが多い (TG/DTA or TG-DTA)

- 物質の相転移や分解熱の測定
- 吸着熱の測定 など



1章 のまとめ

純物質の物理的な変態(相転移)と化学熱力学の復習

• エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーの復習

Gibbsの自由エネルギー
の定義式

$$G \equiv H - TS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

• 化学ポテンシャルの理解

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \equiv \mu$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

Gibbsエネルギーの変化量(閉鎖形)

$$dG = Vdp - SdT + \mu dn$$

Gibbsエネルギーの変化量(開放系)

$\mu(g) < \mu(l)$: 高温相へ進む
 $\mu(g) = \mu(l)$: 相平衡の状態
 $\mu(g) > \mu(l)$: 低温相へ進む

純物質の状態変化の場合

$$\mu = G_m$$

• クラウジウス-クラペイロンの式(圧力の温度変化)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V}$$

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

• 相・相転移・相図(状態図)

1次相転移: μ の1階微分不連続
2次相転移: μ の2階微分不連続