

1章 気体の物理的性質-1

1-1 理想気体の状態方程式

(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の決定方法は？

1-2 理想混合気体

(1)Daltonの分圧(P_i)の法則

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

(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

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

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

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

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

1章 気体の物理的性質-2

1-3 気体分子運動論

(1)気体分子運動論での仮定

- ・気体は質点(質量を有するが, 体積は無視できる)–実在気体と比較
- ・完全弾性体(運動エネルギーが保存される)–衝突によるエネルギー損失無し
- ・衝突(反発力: 衝撃力)の期間を除き, 分子間力は働かない–実在気体比較
- ・平均運動エネルギーは絶対温度に比例する。

以後, 全分子(質点)が面(壁)に与える時間平均の力(平均の力) F_{av} を算出し, 圧力 $P [= (\text{時間平均の力})F_{av} / S (\text{面積})]$ を求める。

・1個の分子(質点)が面(壁)に与える時間平均の力(平均の力) f_{av}

- (a) 分子が面に衝突すると分子の運動量に変化が生じ, 力を受ける。その反作用として, 面も力を受ける。面が受ける時間平均の力 f_{av} は, 1回の衝突に要する時間を τ とすれば, 力積(運動量変化)を単位時間にわたって加算すると求まる。ここで, 加算回数は単位時間あたりの衝突回数 z である。

$$\Delta p \times z = \Phi \times z = f_{av} \cdot \tau \times z = f_{av} \times 1 \quad (f_{av} = \text{運動量変化(力積)} \times \text{衝突回数})$$

- (b) 1回の衝突による運動量変化 Δp を, 1回の衝突に要する時間 τ で割れば, 単位時間あたりの運動量変化となり, 時間平均の力 f_{av} が求まる。

$$f_{av} = \Delta p / \tau = \Delta(mc) / \tau \quad (f_{av} = \text{運動量変化} \div \text{衝突に要する時間})$$

1章 気体の物理的性質-3

1-3 気体分子運動論

・ N 個の全分子が面に与える時間平均の力 (F_x, F_y, F_z)

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_{i,x} = \frac{m}{a} \sum_{i=1}^N v_{i,x}^2, \quad F_y = \sum_{i=1}^N f_{i,y} = \frac{m}{b} \sum_{i=1}^N v_{i,y}^2, \quad F_z = \sum_{i=1}^N f_{i,z} = \frac{m}{c} \sum_{i=1}^N v_{i,z}^2$$

・ 圧力 $P =$ 時間平均の力 $F \div$ 面積 $S =$ 単位面積あたりの時間平均の力

$$P_x = \frac{F_x}{bc} = \frac{mN\overline{c^2}}{3abc}$$

$$P = P_x = P_y = P_z = \frac{mN\overline{c^2}}{3abc} = \frac{mN\overline{c^2}}{3V} = \frac{m(nL)\overline{c^2}}{3V} = \frac{n(mL)\overline{c^2}}{3V} = \frac{nM\overline{c^2}}{3V}$$

$$= \frac{2n}{3V} \left(\frac{1}{2} M \overline{c^2} \right) = \frac{2n}{3V} \left(\frac{3}{2} RT \right) = \frac{nRT}{V}$$

1-4 Maxwell-Boltzmann 速度分布式

・ 3次元速度分布関数 (速度の大きさ c の確率分布)

$$f(c, T, M) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} c^2 \exp \left(-\frac{Mc^2}{2RT} \right)$$

1章 気体の物理的性質-4

1-5 実在気体

(2) van der Waalsの状態方程式

(理想気体の状態方程式 $P_{id} \cdot V_{id} = nRT$ に適用できるように、体積と圧力を補正)

・ 排除体積と引力 (分子間力) を考慮 - van der Waals状態方程式

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

1-6 液化現象

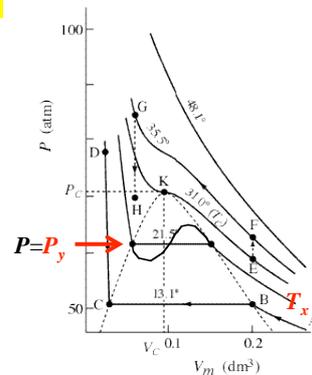
(3) van der Waals定数 a, b の決定

・ 温度 T_c , 圧力 P_c では3重根 (臨界点)

$$\left(P_c + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT_c$$

$$\rightarrow V_m^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V_m^2 + \frac{a}{P_c} V_m - \frac{ab}{P_c} = 0$$

$$\rightarrow (V_m - V_c)^3 = 0$$



1章 気体の物理的性質-5

第14回-3(2)

1-6 液化現象

(実在気体には分子間力が働いているので、低温では液化現象が生じる)

(1) 状態図: CO₂の(P-T)図, および臨界点付近の(P-V_m)図

(2) 臨界点[臨界温度 T_c , 臨界圧力 P_c , 臨界体積 V_c (1 mol)]

臨界温度 T_c 以上の温度では、圧力を高くしても、液化現象は生じない。

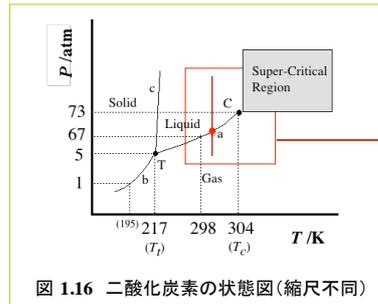


図 1.16 二酸化炭素の状態図(縮尺不同)

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)

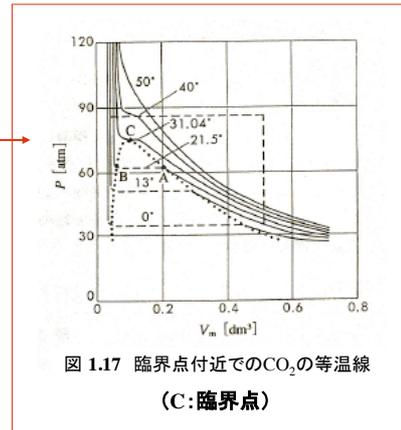


図 1.17 臨界点付近でのCO₂の等温線
(C: 臨界点)

2章 熱力学第一法則-1

第14回-4(1)

2-1 熱力学第一法則

・系の内部エネルギー(U)

$$U = \text{分子1個の平均エネルギー}(\epsilon) \times \text{分子数}(N)$$

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

・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。(核間エネルギーも含む)
- (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)

2章 熱力学第一法則-2

2-1 熱力学第一法則

(4) 熱力学第一法則: エネルギー保存の法則

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

2-2 仕事(力学的仕事, PV work)

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

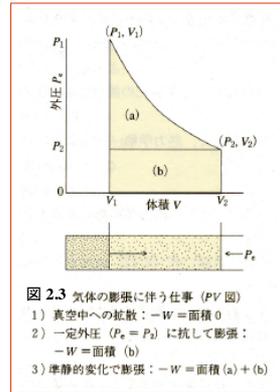
(2) 具体的な仕事の計算例(気体の膨張)

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 ($P > P_e = 0$)
- ・一定の外圧に抗して膨張 ($P > P_e = \text{一定}$)
- ・準静的変化での膨張(可逆変化)
[$P_e \equiv P$ を保ちながら変化]



2章 熱力学第一法則-3

2-3 熱

(1) 定積変化(系の体積 V 一定のもとで変化, $dV = 0$)

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (\therefore d'Q_V = dU)$$

(2) 定圧変化(外圧 P_e 一定のもとで変化, 系の変化の前後において $P_e = P$)

$$H = U + PV \quad (H: \text{エンタルピー, 状態量})$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (d'Q_P = dH)$$

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

(3) 定積熱容量・定圧熱容量 [$C_V = (\partial U / \partial T)_V$, $C_P = (\partial H / \partial T)_P$]

・定積モル熱容量 $C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{d'Q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

・定圧モル熱容量 $C_{P,m} = \frac{1}{n} \frac{d'Q_P}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P$

2章 熱力学第一法則-4

2-4 内部エネルギーと状態量

(1) 状態量の意味(1価連続関数)

熱平衡状態において一義的に決まった値をもつ物理量(状態量, 状態関数)

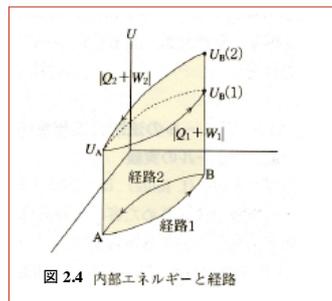
(2) 状態量(状態関数)と経路関数

・内部エネルギーは状態量

その変化量は経路に依存しない。1サイクル後, その変化量は0である。

・仕事と熱は経路関数

その(変化)量は経路に依存する。



内部エネルギーが状態量でないならば, 1サイクルすることによって, 系の状態に変化無く, エネルギーだけが新たに産み出されることになる。
→熱力学第一法則に反する。

$$|Q_2 + W_2| - |Q_1 + W_1| = U_B(2) - U_B(1) = \Delta U_B > 0$$

2章 熱力学第一法則-5

2-5 ジュールの法則と理想気体

(1) 状態量(1価連続関数)の偏微分係数と全微分

$$dz = z(x + dx, y + dy) - z(x, y) = A dx + B dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_t = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t, \quad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s$$

$$U = U(T, V)$$

$$\therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$H = H(T, P)$$

$$\therefore dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

(a) 定積変化でのUの全微分(一般的): $dU = nC_{V,m}dT = d'Q_V$

(b) 定圧変化でのHの全微分(一般的): $dH = nC_{P,m}dT = d'Q_P$

2章 熱力学第一法則-6

2-5 ジュールの法則と理想気体

(2) ジュールの法則と、理想気体の U, H の変化量

・ジュールの法則

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

<分子間力が働いていない>
<ポテンシャルエネルギーがゼロ>
→ 理想気体

○理想気体の内部エネルギー U は、温度 T のみの関数

○温度変化により、分子の運動エネルギー(並進・回転)が変化

・理想気体の U, H の全微分と、それらの変化量

一般的な U, H の全微分とジュールの法則より、

理想気体では常に(定積, 定圧変化などの条件なしで)次式が成り立つ。

$$dU = nC_{V,m}dT$$

$$\therefore \Delta U = U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = nC_{V,m}\Delta T$$

$$dH = nC_{P,m}dT$$

$$\therefore \Delta H = H_2 - H_1 = \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m}dT = nC_{P,m}(T_2 - T_1) = nC_{P,m}\Delta T$$

2章 熱力学第一法則-7

2-6 理想気体の断熱変化(断熱膨張)

・(基本1) $Q = 0$ ($d'Q = 0$) であるから、 $\Delta U = W$ ($dU = d'W$):

系の温度が分かればその変化量が求まる。(系の温度に注目)

$$W = \Delta U = U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = nC_{V,m}\Delta T$$

・理想気体の断熱膨張 [系: 状態1(P_1, V_1, T_1) → 状態2(P_2, V_2, T_2)]

(1) 真空中への断熱拡散 ($P > P_e = 0$): 不可逆変化

(断熱変化であるが, 系の温度は変化しない-例外)

(2) 一定の外圧に抗して断熱膨張 ($P > P_e = \text{一定}$): 不可逆変化

$$Q = 0 \rightarrow \therefore \Delta U = W, \quad [\Delta U = nC_{V,m}\Delta T, \quad W = -P_e\Delta V]$$

$$\therefore \Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{P_e\Delta V}{nC_{V,m}} = -\frac{P_e}{nC_{V,m}}(V_2 - V_1) = -\frac{P_e R}{C_{V,m}}\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right)$$

(3) 断熱可逆膨張 ($P_e = P$ を保ちながら変化)-Poissonの関係式の導出

$$d'Q_r = 0 \rightarrow \therefore dU = d'W_r$$

$$[dU = nC_{V,m}dT, \quad d'W_r = -PdV = -(nRT/V)dV]$$

$$TV^\gamma = \text{const.}, \quad PV^\gamma = \text{const.}, \quad TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.}$$

2章 熱力学第一法則-8

2-7 反応熱

(1) 定積反応熱(Q_V)・定圧反応熱(Q_P)

- ・系の温度を一定に保つために、発熱・吸熱現象が生じる。
 反応熱 Q の値の正負: 発熱反応(Q , 負), 吸熱反応(Q , 正)
- ・反応熱 Q と, ΔU ($\Delta_r U$), ΔH ($\Delta_r H$) との関係(重要)
 定積反応熱: $Q_V = \Delta_r U$, 定圧反応熱: $Q_P = \Delta_r H$
 <反応熱が状態量変化に等しい: 反応経路に依存しない>
 このことが, 熱化学と熱力学とを結ぶ中心的な役割を果たす。

(2) 標準エンタルピー変化(標準反応熱, 標準状態での反応熱) $\Delta_r H^\ominus$

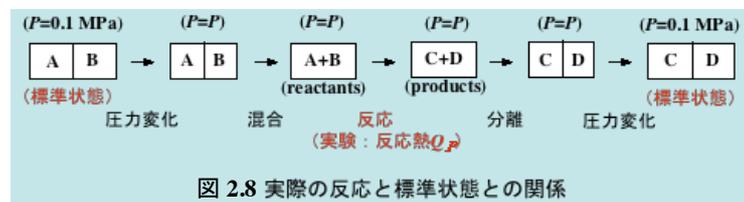


図 2.8 実際の反応と標準状態との関係

- ・標準エンタルピー変化(標準反応熱)

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_j H_m^\ominus(\text{product}, j) - \sum \nu_i H_m^\ominus(\text{reactant}, i)$$

2章 熱力学第一法則-9

2-7 反応熱

(3) Hessの総熱量不変の法則

- ・この法則が成り立つ理由: H は状態量, その変化量 $\Delta_r H (= Q_P$, 反応熱)は一定
- ・応用例 (実験でその反応の反応熱が求め難い場合)

(4) 標準生成エンタルピー(標準生成熱, 標準状態での生成熱)

- ・標準状態で安定な単体から, 標準状態にある化合物1 mol を生成するときの反応熱 <安定な単体の例: C [Graphite(黒鉛)], $O_2(g)$, $H_2(g)$ >
- ・ $\Delta_f H^\ominus$ (標準生成熱)と $\Delta_r H^\ominus$ (標準反応熱)との関係

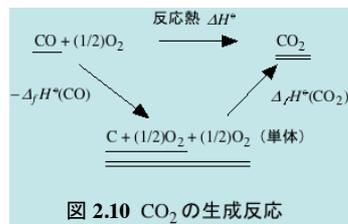


図 2.10 CO_2 の生成反応

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(CO_2) - \Delta_f H^\ominus(CO)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_j \Delta_f H^\ominus(P, j) - \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus(R, i)$$

[反応物→単体に分解(単体の生成)
 →単体の反応→生成物]

2章 熱力学第一法則-10

2-7 反応熱

(5) 標準反応熱 $\Delta_r H^\ominus$ の温度変化

- ・Hは状態量であることを意識する。
- ・Kirchhoffの式

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_P dT$$

$$\Delta_r C_P = \sum \nu_j C_{P,m}(P, j) - \sum \nu_i C_{P,m}(R, i)$$

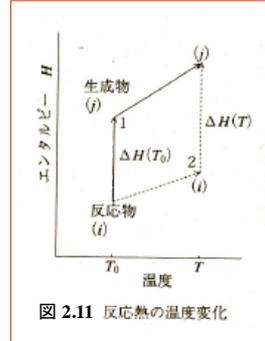


図 2.11 反応熱の温度変化

(6) 平均結合エネルギー

- ・原子化熱: $Q_a(i)$
単体から, その気体状原子 1 mol を生成するのに必要な熱量
- ・気体状原子から, 化合物 1 mol を生成するときの反応熱: $\Delta_a H^\ominus$

$$\Delta_a H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{compound}) - \sum \nu_i Q_a(i) \quad \rightarrow \text{平均結合エネルギー}$$



3章 熱力学第二法則-1

3-1 エントロピーの熱力学定義

$$dS = d'Q_r / T, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,r}^2 dS = \int_{1,r}^2 \frac{d'Q_r}{T} \quad (\text{r : 可逆変化})$$

3-2 熱機関

- ・熱機関の仕事効率の熱力学定義 (e)
- $$e = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

3-3 カルノーサイクル(可逆熱機関)

$$e_r = -W_r / Q_{1,r} = (Q_{1,r} + Q_{2,r}) / Q_{1,r} = (T_1 - T_2) / T_1$$

$$[= (T_{1,e} - T_{2,e}) / T_{1,e}]$$

3-4 エントロピーの性質 (Sは状態量)

- ・カルノーサイクル(可逆サイクル)での結果

$$Q_{1,r} / T_1 + Q_{2,r} / T_2 = 0 \rightarrow \oint \frac{d'Q_r}{T} = \frac{Q_{1,r}}{T_1} + \frac{Q_{2,r}}{T_2} = 0$$

- ・1サイクル後の系のエントロピー変化 (ΔS)

$$\Delta S = (S_{1,\text{final}} - S_{1,\text{initial}}) = \oint dS = \oint \frac{d'Q_r}{T} = 0$$

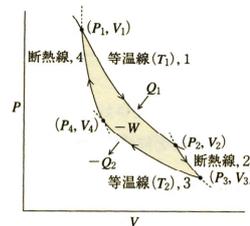


図 3.2 カルノーサイクル

3章 熱力学第二法則-2

3-5 不可逆過程を含む熱機関

・カルノーの定理

可逆熱機関の仕事効率(e_r)は, 高熱源($T_{1,e}$)と低熱源($T_{2,e}$)の温度で決まる。

不可逆過程を含む熱機関の仕事効率(e_{ir})は, 可逆熱機関のもの(e_r)よりも小さい。

$$e_{ir} = \frac{-W_{ir}}{Q_{1,r}} = \frac{Q_{1,r} + Q_{2'}}{Q_{1,r}} < \frac{T_{1,e} - T_{2,e}}{T_{1,e}} = \frac{-W_r}{Q_{1,r}} = e_r$$

・Clausiusの不等式 (最重要)

$$\frac{Q_{1,r} + Q_{2'}}{Q_{1,r}} < \frac{T_{1,e} - T_{2,e}}{T_{1,e}} \rightarrow \frac{Q_{1,r}}{T_{1,e}} + \frac{Q_{2'}}{T_{2,e}} < 0$$

不可逆サイクルでの換算熱量($d'Q/T_e$)の総和

$$\oint \frac{d'Q_{ir}}{T_e} = \int_I \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{II} \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{III} \frac{d'Q}{T_e} + \int_{IV} \frac{d'Q_r}{T_e}$$

$$= \int_I \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{III} \frac{d'Q}{T_e} = \frac{Q_{1,r}}{T_{1,e}} + \frac{Q_{2'}}{T_{2,e}} < 0$$

可逆サイクル($d'Q = d'Q_r, T_e = T$)も含めて

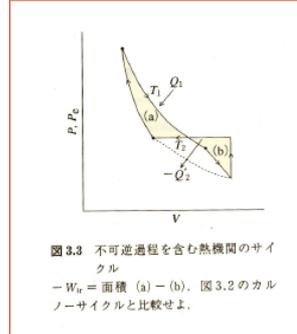


図 3.3 不可逆過程を含む熱機関のサイクル
- W_{ir} = 面積 (a) - (b). 図 3.2 のカルノーサイクルと比較せよ。

$$\oint \frac{d'Q}{T_e} \leq 0$$

Clausiusの不等式

3章 熱力学第二法則-3

3-6 熱力学第二法則

・Clausiusの不等式より

$$\oint \frac{d'Q_{ir}}{T_e} = \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} + \int_2^1 \frac{d'Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} - \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} < 0$$

$$\therefore \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} < \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} = \int_1^2 dS = S(2) - S(1) = \Delta S$$

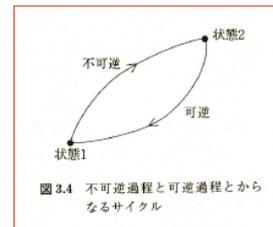


図 3.4 不可逆過程と可逆過程とからなるサイクル

・熱力学第二法則-自発変化の方向を規定するもの

状態1→状態2の変化に対して, エントロピー変化が換算熱量の総和よりも大きければ, その変化は自発変化(不可逆変化)である。

・外界のエントロピー変化($dS_e, \Delta S_e$)の定義と熱力学第二法則

[系が吸収した熱量($d'Q$), 外界が吸収した熱量($-d'Q$)]

熱力学第二法則の微分形より $dS + \frac{(-d'Q)}{T_e} = dS + dS_e \geq 0$

有限の変化では $\Delta S + \Delta S_e = \int_1^2 dS + \int_1^2 dS_e = \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} + \int_1^2 \frac{(-d'Q)}{T_e} \geq 0$

3章 熱力学第二法則-4

3-7 エントロピー変化 ΔS の計算例

・基本: 熱力学第一法則に可逆変化を適用すること

$$d'Q_r = dU - d'W_r = dU + PdV = dH - VdP$$

$$\therefore dS = \frac{d'Q_r}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$

(1) 系の温度変化に伴う ΔS ($T_1 \rightarrow T_2$ に可逆変化)

・定圧変化 $\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m} dT / T \left[= nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \right]$

・定積変化 $\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT / T \left[= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \right]$

(2) 相変化(相転移)に伴う ΔS (温度 T_t , 圧力 P 一定の定温定圧可逆変化)

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = n(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) = \int dS = \int \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T_t} \cdot \int d'Q_r = \frac{1}{T_t} \cdot \int_{n=0}^{n=n} \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m dn$$

$$= \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T_t} \int_{n=0}^{n=n} dn = \frac{n \cdot \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T_t} \quad \left(\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T_t} \text{ per 1 mol} \right)$$

3章 熱力学第二法則-5

3-7 エントロピー変化 ΔS の計算例

(3) 理想気体の状態変化に伴う ΔS [状態1(P_1, V_1, T_1) \rightarrow 状態2(P_2, V_2, T_2)]

理想気体: $dU = nC_{V,m}dT$, $dH = nC_{P,m}dT$, $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

(a) 定温変化 [$V_1 \rightarrow V_2$ ($P_1 \rightarrow P'$)] $\Delta S_1 \rightarrow$ 定積変化 [$T_1 \rightarrow T_2$ ($P' \rightarrow P_2$)] ΔS_2

$$dS = (dU + PdV) / T = n(C_{V,m}dT / T + R dV / V)$$

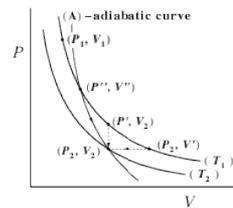
$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = n \left\{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \right\}$$

(b) 定温変化 [$P_1 \rightarrow P_2$ ($V_1 \rightarrow V'$)] ΔS_3

\rightarrow 定圧変化 [$T_1 \rightarrow T_2$ ($V' \rightarrow V_2$)] ΔS_4

$$dS = (dH - VdP) / T = n(C_{P,m}dT / T - R dP / P)$$

$$\Delta S = \Delta S_4 + \Delta S_3 = n \left\{ C_{P,m} \ln(T_2 / T_1) - R \ln(P_2 / P_1) \right\}$$



(4) 理想気体 A, B の定温・定圧混合に伴う ΔS

・可逆混合の過程: (1) 理想気体 A, B それぞれが混合後の体積 V_f になるまで, 定温可逆膨張(圧縮)する。(2) 続いて, 定温可逆混合する。

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

3章 熱力学第二法則-6

3-8 熱力学第二法則の応用

〔熱力学第二法則〕

$$\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_c}, \quad \Delta S + \Delta S_c \geq 0$$

<基本> 系の(1→2)の変化に対して, ΔS と換算熱量の総和を比較する。
あるいは, ΔS と ΔS_c との和を求める。

上式で, 不等号が成立: 実際に生じた(1→2)の変化は不可逆変化
等号が成立: 実際に生じた(1→2)の変化は可逆変化

<注> 換算熱量の総和や外界のエントロピー変化の値は, 実際に生じた変化[(1→2)の方向]に対応させて求める。ただし, 系のエントロピー変化は可逆変化を想定して計算する。

(1) 理想気体の真空への拡散(定温変化)

[系: 状態1(P_1, V_1, T)→状態2(P_2, V_2, T)] (注: 状態1は真空も含める)

(2) 理想気体の定温・定圧混合

[系の状態1(A, Bが独立に存在): A(n_A, P, V_A, T), B(n_B, P, V_B, T)
→状態2(混合後): ($n_A + n_B, P, V_A + V_B, T$)]

(3) 相変化(定温・定圧下での変化): 練習問題 3.4

[系の状態1(-10 °C, 0.1 MPa下の過冷水)→状態2(-10 °C, 0.1 MPa下の氷)]

3章 熱力学第二法則-7

3-9 エントロピーの分子論的意味

(1) エントロピー S と微視的状態数 W との関係式(Boltzmannの公式)

$$S = k_B \ln W \quad (k_B = k : \text{Boltzmann constant})$$

<例> 理想気体の定温変化(内部エネルギー U 一定, 配置の問題)

$$\ln W = \ln m! - \ln(m-N)! - \ln N! \approx N - N \ln \frac{N}{m} \quad (m \text{個のマス目に} N \text{個の分子})$$

$$S = k_B \ln W$$

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 = k_B N \ln \frac{m_2}{m_1} = n(k_B N_A) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (R = k_B N_A)$$

(2) エントロピー S の加成性と, Boltzmannの公式($S = k \ln W$)

$$W = W_A \times W_B, \quad S = S_A + S_B \quad (\text{積と和を結びつける関数は対数})$$

3章 熱力学第二法則-8

3-10 標準エントロピーと熱力学第三法則

(1) 温度 T での標準エントロピー (0.1 MPa) $S_m^\ominus(T)$ (表3.1)

$$\int_0^{T_m} C_{P,m}^s dT / T + \Delta_f^l H_m^\ominus / T_m + \int_{T_m}^{T_b} C_{P,m}^l dT / T + \Delta_f^g H_m^\ominus / T_b + \int_{T_b}^T C_{P,m}^g dT / T$$

$$= S_m^\ominus(T) - S_m^\ominus(0) = \Delta S_m^\ominus$$

(2) 熱力学第三法則 (M. Planck)

・すべての純物質の完全結晶のエントロピー S は絶対零度ではゼロである。

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0 \rightarrow \Delta S_m^\ominus = S_m^\ominus(T) - S_m^\ominus(0) = S_m^\ominus(T)$$

3-11 自由エネルギー

(1) 自由エネルギーの導入

(2) 定温変化と熱力学第二法則 (自発変化, 不可逆・可逆変化)

<すべての仕事を含む一般的な場合を考える>

(a) 定温変化: 外界の温度 T_e が一定で, 変化の前後の状態で, ($T_e = T$) である。

$$\Delta S \geq \frac{1}{T_e} \int_1^2 d'Q = \frac{Q}{T_e}, \quad T_e = T > 0 \quad \therefore T_e \Delta S = T \Delta S \geq Q = \Delta U - W$$

$$\therefore \Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq W : \Delta A \leq W = W_V + W_{\text{net}} \quad (dA \leq d'W)$$

3章 熱力学第二法則-9

(b) 定温定積変化

・定積変化: $W_V = 0, \therefore \Delta A \leq W = W_{\text{net}}, -\Delta A \geq -W_{\text{net}} \quad (dA \leq dW_{\text{net}})$ ・定積変化で, 仕事として PV の仕事だけのとき: $W_{\text{net}} = 0, \Delta A \leq 0 \quad (dA \leq 0)$

(c) 定温定圧変化

・定圧変化: $W_V = -\int P_e dV = -P_e \Delta V = -P \Delta V \quad (\text{定圧変化})$

$$\therefore \Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq W = W_V + W_{\text{net}} = -P \Delta V + W_{\text{net}}$$

$$\Delta U - T \Delta S + P \Delta V = \Delta A + P \Delta V = \Delta H - T \Delta S = \Delta G \leq W_{\text{net}}, \quad -\Delta G \geq -W_{\text{net}}$$

$$\text{無限小の変化: } dG \leq d'W_{\text{net}} \quad (G \equiv U - TS + PV = A + PV = H - TS)$$

・定圧変化で, 仕事として PV の仕事だけのとき: $W_{\text{net}} = 0, \Delta G \leq 0 \quad (dG \leq 0)$

仕事として PV work だけのとき, 定温定圧下や定温定積下で不可逆変化 (自発変化) が進行すると, A や G が減少し ($dA < 0, dG < 0$), やがて A, G が極小となって平衡状態に達する ($dA = 0, dG = 0$)。平衡状態においては, それ以上の変化は生じないから, 熱力学的に安定な状態ともいわれる。一般に, 可逆変化とは系が常に平衡状態 ($dA = 0, dG = 0$) を保ちながら変化することである。したがって, 可逆変化を生じさせるのは, 系の平衡状態を保たせながら恣意的に変化させていることになる。以上のことより, 可逆変化の条件 ($dA = 0, dG = 0$ など) は, 系の平衡の条件でもある。

3章 熱力学第二法則-10

(3) 平衡の条件

・閉鎖系で、仕事としてPV workのみのときの可逆変化の全微分

$$dU = d'Q_r + d'W_{r,V} = TdS - PdV \quad (\text{熱力学第一基礎方程式})$$

$$H = U + PV, \quad dH = TdS + VdP \quad (\text{熱力学第二基礎方程式})$$

$$A = U - TS, \quad dA = -SdT - PdV \quad (\text{熱力学第三基礎方程式})$$

$$G = H - TS, \quad dG = -SdT + VdP \quad (\text{熱力学第四基礎方程式})$$

<注1> 不可逆変化のときも、変化量 ($\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G$) は可逆変化の式を用いて求める。(U, H, A, G は状態量)

<注2> 熱力学第四基礎方程式を物質質量が変化する1成分解放系に拡張

$$dG(T, P, n) = -SdT + VdP + \mu dn, \quad \mu = (\partial G / \partial n)_{T, P} \quad (\mu: \text{化学ポテンシャル})$$

・平衡の条件

$$S, V \text{ const.}, \quad (dU)_{S, V} = 0$$

$$S, P \text{ const.}, \quad (dH)_{S, P} = 0$$

$$T, V \text{ const.}, \quad (dA)_{T, V} = 0$$

$$T, P \text{ const.}, \quad (dG)_{T, P} = 0$$

(物理化学 III)

3章 熱力学第二法則-11

(4) ギブズ自由エネルギーGの圧力および温度変化

・GとAの全微分とその偏微分係数

$$dG = (\partial G / \partial T)_P dT + (\partial G / \partial P)_T dP = -SdT + VdP$$

$$\therefore (\partial G / \partial T)_P = -S, \quad (\partial G / \partial P)_T = V$$

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV = -SdT - PdV$$

$$\therefore (\partial A / \partial T)_V = -S, \quad (\partial A / \partial V)_T = -P$$

・Gの圧力変化

$(\partial G / \partial P)_T = V > 0$ より、純物質のGは圧力を上げると増加する。

$$\Delta G = G(2) - G(1) = \int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} (\partial G / \partial P)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

・Gの温度変化 (Gibbs-Helmholtzの式)

$(\partial G / \partial T)_P = -S < 0$ より、純物質のGは温度を上げると減少する。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{ギブズ・ヘルムホルツの式})$$

3章 熱力学第二法則-12

・ Maxwell の関係式

(a) 関数 z が状態量であることの必要十分条件状態量 z は全ての閉サイクルに対して: $\oint dz = 0$ グリーンの公式: $\oint dz = \oint (X dx + Y dy) = \iint_{\sigma} \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$

$$\therefore \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x, \quad (\text{i.e.}) \quad \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

(b) 熱力学的状態方程式 (熱力学的状態方程式の応用例も参照)

$$dA = -SdT - PdV, \quad \therefore (\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad \therefore -(\partial S / \partial P)_T = (\partial V / \partial T)_P$$

$$dU = TdS - PdV, \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$dH = TdS + VdP, \quad \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$