

第8回目

4セメスター

木曜日 2限

物理化学

目次

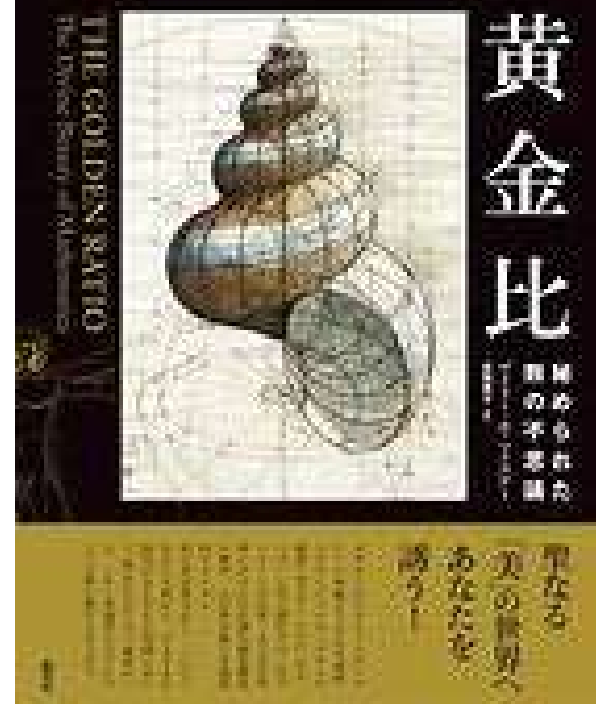
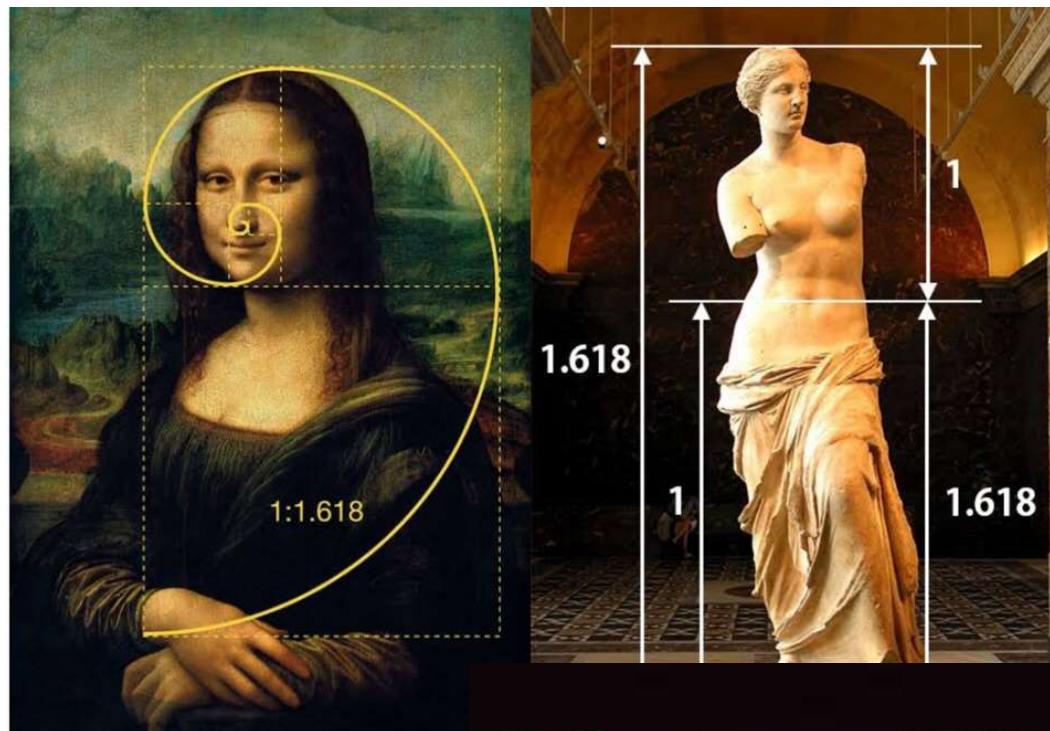
1. 非膨張仕事
2. 状態関数と熱力学の基本式

理工学部 応用化学コース

友野 和哲

tomono@kanto-gakuin.ac.jp

物理化学_オンライン授業



(復習)可逆過程と不可逆過程

可逆過程

ある系の状態が別の状態に変化したとき、外部と系との間でやりとりした熱と仕事を元に戻して、外部に何ら変化を残さずに系を元の状態に戻すことができることを可逆 (reversible) と言い、このような変化 (過程) を可逆過程 (reversible process) と言う。

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

不可逆過程

自然におきる過程である「**自発変化**」は不可逆過程である。



自発的に
冷める



自発的に
カフェラテ

(復習)可逆過程と不可逆過程のエントロピーは

可逆過程のエントロピー

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{rev ; Reversible(可逆過程)}$$

不可逆過程のエントロピー (クラジウスの不等式)

※熱エネルギーは正の値

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T}$$

※温度(ケルビン)は0か正の値

※不可逆系においては、
必ずエントロピーは正の値をとる



自発変化において **ΔS** は増加

孤立系と閉鎖系(定圧下と定容下)の自発変化判定

孤立系

$$\Delta S_{\text{孤立系}} > 0$$

閉鎖系

$$\Delta G_{\text{系(閉鎖系)}} < 0 \quad (\text{等温定圧過程})$$

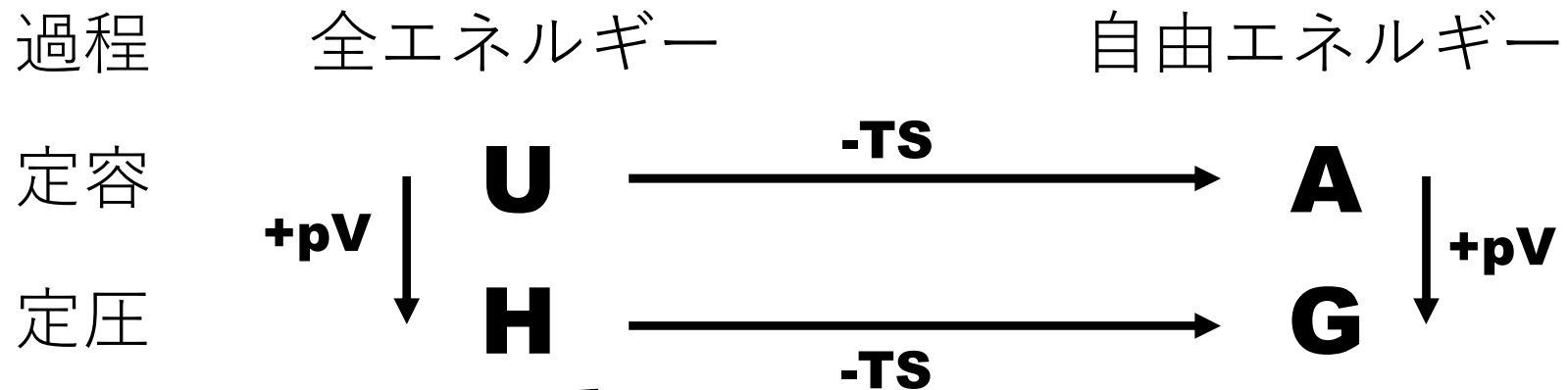
$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

$$\Delta A_{\text{系(閉鎖系)}} < 0 \quad (\text{等温定容過程})$$

$$(\Delta A = \Delta U - T\Delta S)$$

系のエネルギー状態

系のエネルギー状態を表す4つの状態量がそろったので、
関係を整理(覚え方)



$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

$$G = A + pV$$

ΔU ; 定容反応熱

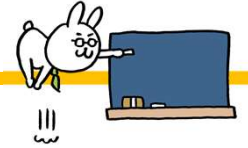
ΔH ; 定圧反応熱

ΔS ; 孤立系の自発変化判定

ΔA ; 閉鎖系(定容下)の自発変化判定

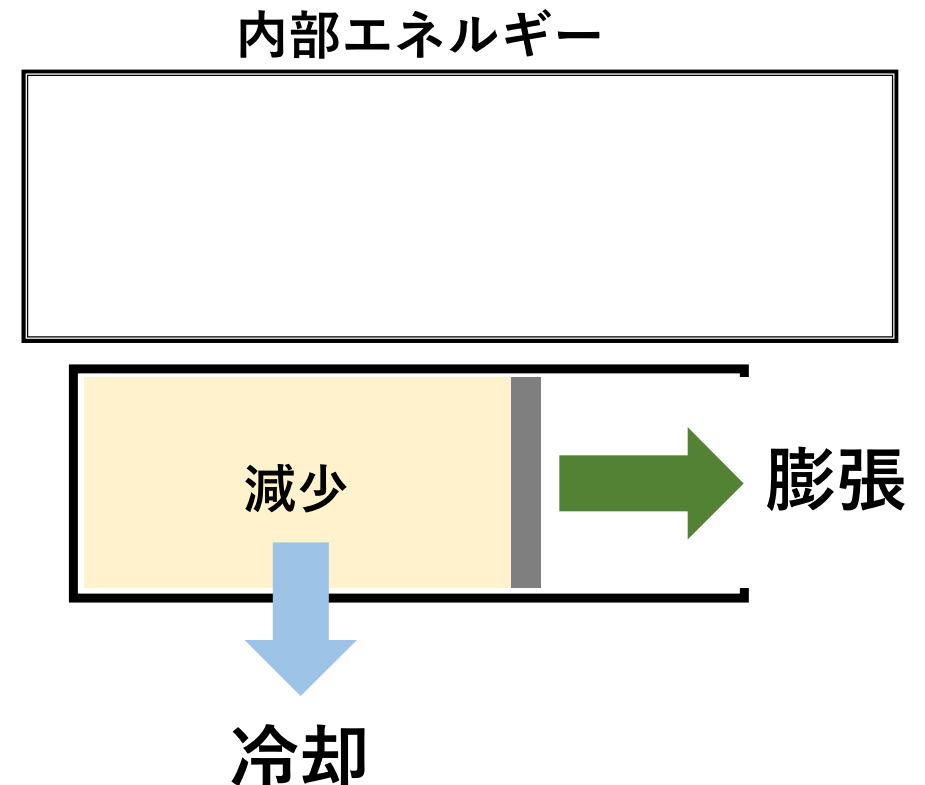
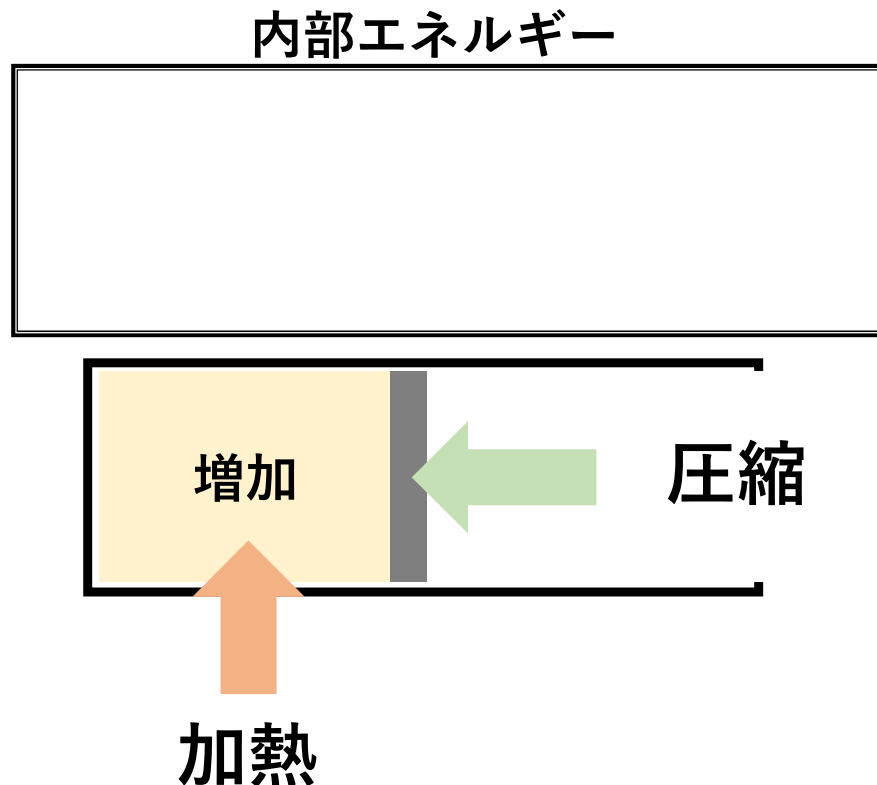
ΔG ; 閉鎖系(定圧下)の自発変化判定

移動方向と符号について



□ 内部エネルギー変化(状態関数)

$$\Delta U = (U_f - U_i) = Q + W$$



※膨張するのに内部のエネルギーが消費された

目次

1. 非膨張仕事
2. 状態関数と熱力学の基本式

非膨張仕事

膨張仕事 ($W_{\text{膨張}}$)

体積膨張を仕事につかう



非膨張仕事 ($W_{\text{非膨張}}$)

体積膨張以外の仕事



電気仕事・光仕事



(再び)物理化学で何を知らなければならないか？

物理化学

>> 物質やエネルギーの変換が、**実際に試さなくても**、

☞ 自発的に起こりうるものなのか??



実際に(自発的に)起こりうるとわかった場合、
我々が有用な形で、

☞ どれだけ、**使えるエネルギー**を取り出せるか??

※エネルギー(エネルギー保存則)と使えるエネルギーは別物です



これらを知るためのエネルギーが、
自由エネルギー(Free energy)と呼ばれる。

- > どちらに進むか？
- > 利用できるエネルギー量は？

定容過程における非膨張仕事を考える ①

体積膨張を伴わない定容過程における
内部エネルギー変化(ΔU)は

$$\Delta U = Q$$

非膨張仕事を考慮すると,

$$\Delta U = Q + W_{\text{非膨張}}$$

クラジウスの不等式から, $\Delta S > \frac{Q}{T} \rightarrow T\Delta S > Q$

$$\Delta U - T\Delta S < W_{\text{非膨張}}$$

$$; \Delta U = Q + W_{\text{非膨張}} < T\Delta S + W_{\text{非膨張}}$$

定容過程における非膨張仕事を考える ②

$$\Delta U - T\Delta S < W_{\text{非膨張}}$$

ヘルムホルツの自由エネルギー ($\Delta A = \Delta U - T\Delta S$) より、

$$\Delta A < W_{\text{非膨張}}$$

系が外側に**する**非膨張仕事 ($-W_{\text{非膨張}}$) を知りたいので、

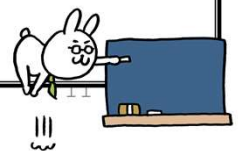
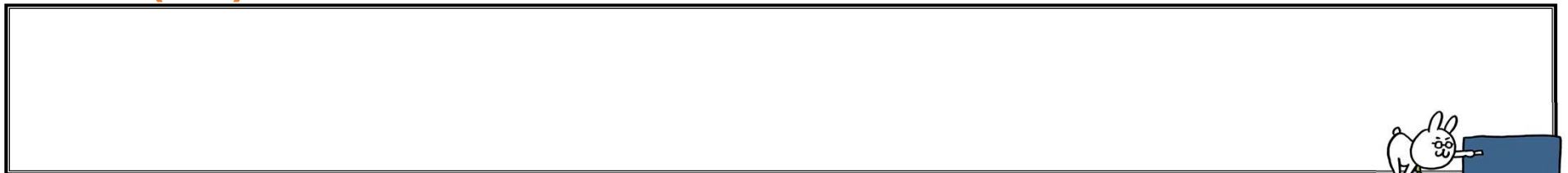
$$-W_{\text{非膨張}} < -\Delta A$$

$$-W_{\text{非膨張}} < -(\Delta U - T\Delta S)$$

この式から

- ① 不可逆過程において定容過程が進んだ場合、系が外界になしうる非膨張仕事には上限 (ΔA) が存在する。

②



定圧過程における非膨張仕事を考える ①

体積変化を許容した非膨張仕事(電気仕事等)を考慮する

体積膨張を伴わない定圧過程における
内部エネルギー変化(ΔU)は

$$\Delta U = Q + W$$

定圧過程における仕事を膨張仕事と非膨張仕事に分けて考える

$$\Delta U = Q + W_{\text{膨張}} + W_{\text{非膨張}}$$

※定容過程($\Delta U = Q + W_{\text{非膨張}}$)の式と比較

系が外界にする膨張仕事 W は, $W_{\text{膨張}} = -p\Delta V$

クラジウスの不等式から, $\Delta S > \frac{Q}{T} \rightarrow T\Delta S > Q$

定圧過程における**非**膨張仕事を考える ②

$$\Delta U = Q + W_{\text{膨張}} + W_{\text{非膨張}}$$

前頁の2式を代入すると,

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S < W_{\text{非膨張}}$$

エンタルピー変化($\Delta H = \Delta U + p\Delta V$)およびギブスの自由エネルギー($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)より,

$$\Delta G < W_{\text{非膨張}}$$

定容過程と同様に考えて,

$$-W_{\text{非膨張}} < -(\Delta U - T\Delta S) - p\Delta V$$

定容過程と定圧過程の非膨張仕事について

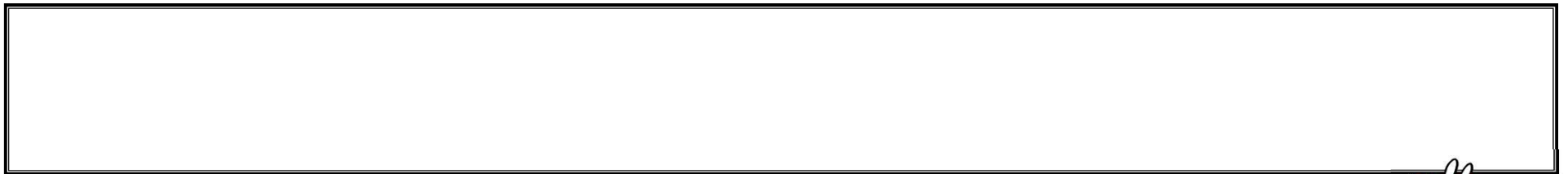
定圧過程における非膨張仕事

$$-W_{\text{非膨張}} < -(\Delta U - T\Delta S) - p\Delta V$$

この式から

- ① 不可逆過程において定圧過程が進んだ場合、系が外界になしうる非膨張仕事には上限(ΔG)が存在する。

②

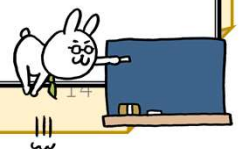
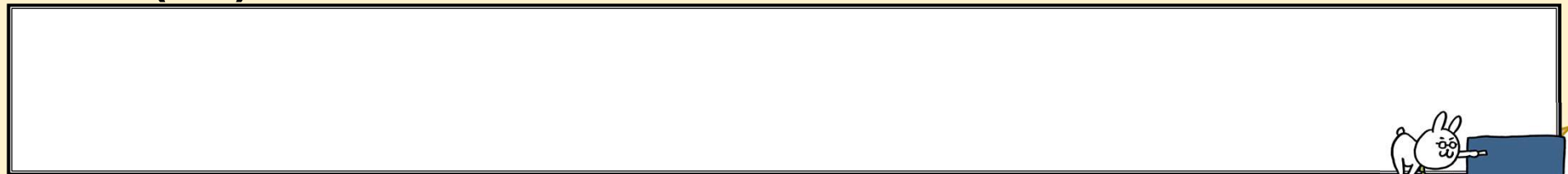


$$-W_{\text{非膨張}} < -(\Delta U - T\Delta S)$$

定容過程

- ① 不可逆過程において定容過程が進んだ場合、系が外界になしうる非膨張仕事には上限(ΔA)が存在する。

②

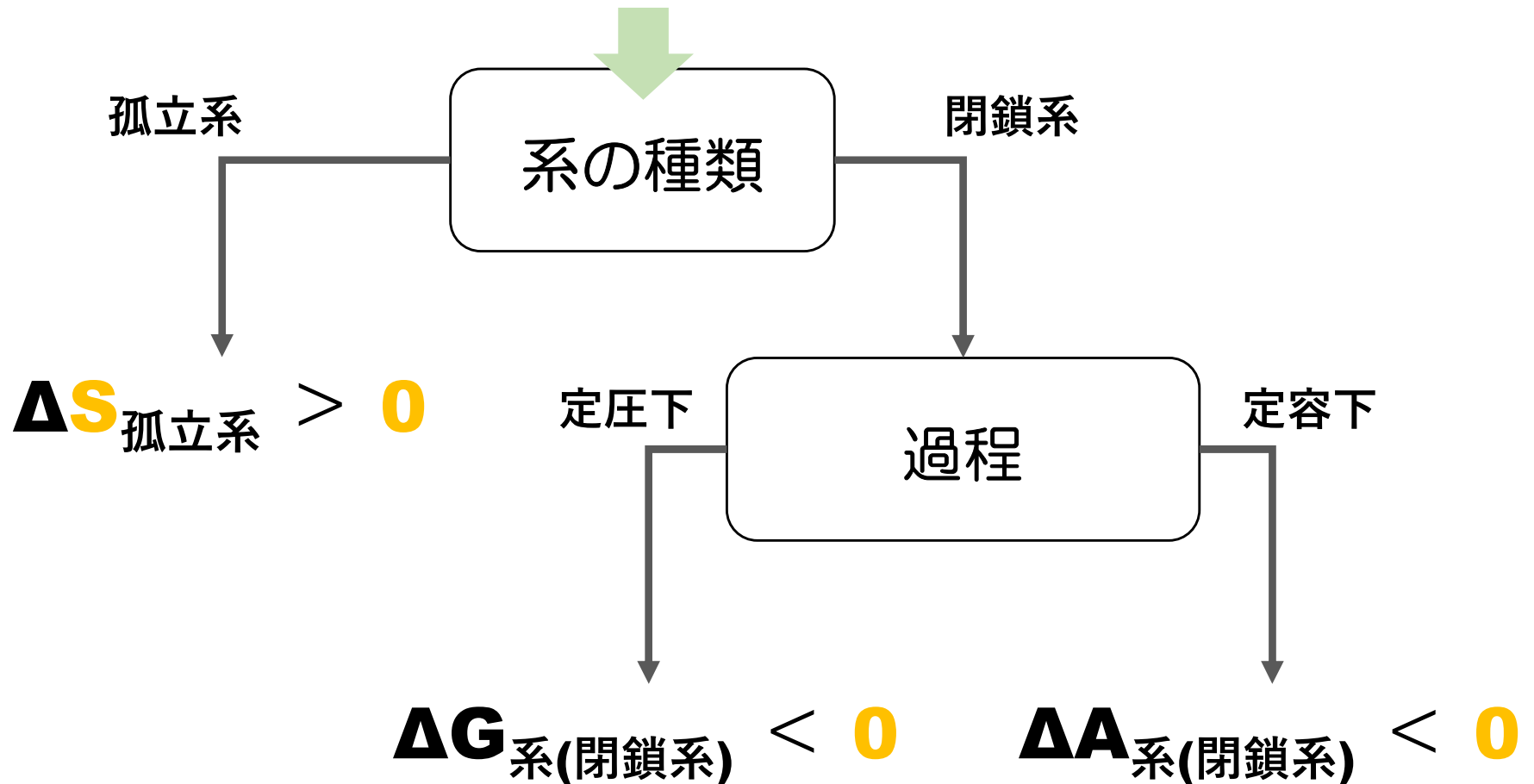


自発変化の判定条件のまとめ

物理化学

>> 物質やエネルギーの変換が、**実際に試さなくても**、

☞ 自発的に起こりうるものなのか??



自発変化の判定条件のまとめ

物理化学

>> 物質やエネルギーの変換が、**実際に試さなくても**、

☞ 自発的に起こりうるものなのか??



実際に(自発的に)起こりうるとわかった場合、
我々が有用な形で、

☞ どれだけ、**使えるエネルギー**を取り出せるか??

※エネルギー(エネルギー保存則)と使えるエネルギーは別物です

- ① 非膨張仕事(電気仕事・光仕事)は、**上限**ある。
- ② 定容過程の方が定圧過程に比べて使える非膨張仕事でも多い。

$$-W_{\text{非膨張}} < -(\Delta U - T\Delta S)$$

$$-W_{\text{非膨張}} < -(\Delta U - T\Delta S) - p\Delta V$$

目次

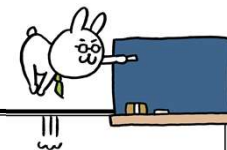
1. 非膨張仕事
2. 状態関数と熱力学の基本式

状態関数と熱力学の基本式

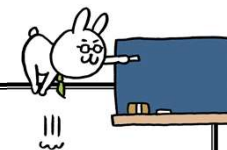
様々な熱力学量が出てきて、混乱するところです(復習必須)。

- 熱力学的状态を決定する物理量(状態量)

熱的なもの：
力学的なもの
エネルギー的



- 経路に依存する熱力学量



熱力学の化学への応用を定量的に論じるため、

- ① 熱力学の基本式を導いてエネルギーに関する様々な計算に対応する。
- ② マックスウェルの関係式を導いて、**実測の難しい熱力学量**を計算する。
- ③ ギブスーヘルムホルツの式を導いて、**任意の温度におけるギブスの自由エネルギー**を求められるようになる。

※キルヒホッフの法則：任意の温度におけるエンタルピー

第6回講義のまとめから

状態関数と熱力学の基本式(復習)

今週までの授業で、下記4つの状態量を学んだ

	示強性	示量性	対応ペアの積でエネルギー
力学的			
熱的			



示強性変数は、
ころから低いと
例えば、圧力は

--	--	--	--



状態関数と熱力学の基本式 関係式①

内部エネルギー変化(ΔU)の微小量変化を考える。

$$\Delta U = \delta Q + \delta W$$

δ ; 偏微分



$$\delta Q = T\Delta S$$

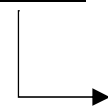
※エントロピー $\Delta S = Q/T$

$$\delta W = -p\Delta V$$

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

※TとPは一定なので、

SとVが微小に変化した時のUの変化を示す。



独立な変数を **自然変数** という。

状態関数と熱力学の基本式 関係式②

エンタルピー変化(ΔH)の微小量変化を考える。

$$\Delta H = \delta U + p\Delta V \quad H = U + pV$$



$$\begin{aligned} \Delta H &= \delta U + \Delta(pV) \\ &= \delta U + \Delta pV + p\Delta V \end{aligned}$$

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \text{前ページ}$$

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p$$

※ T と V は一定なので、
 S と p が微小に変化した時の U の変化を示す。

→ 独立な変数を **自然変数** という。

状態関数と熱力学の基本式 関係式③, ④

ギブスエネルギー変化(ΔG , ΔA)の微小量変化も同様にして

$$\Delta G = \delta H - T\Delta S$$



$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p$$

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p$$

自然変数とはTとp

$$\Delta A = \delta U - T\Delta S$$



$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

$$\Delta A = -S\Delta T - p\Delta V$$

自然変数とはTとV

状態関数と熱力学の基本式 関係式①～④

下記, 4式を【**熱力学の基本式**】という。

状態関数	自然変数	基本式
------	------	-----

U

H

G

A

綺麗な関係が
みえる



※すべてのエネルギーが, T , S , p , V で表現されている。

状態関数と熱力学の基本式 関係式①～④

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

さらに式変形する。

状態関数Uは独立したSとVの変数で構成されるので、数学的に以下の完全微分で表現できる。

$$\Delta U = \left[\frac{\delta U}{\delta S} \right]_V \Delta S + \left[\frac{\delta U}{\delta V} \right]_S \Delta V$$

添え字は過程を意味

V ; 定容過程

P ; 定圧過程

S ; 断熱過程

Sで考えるということはHがない。
つまり熱(H)の出入りが無い。

上式($\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$)と比較すると、

$$\left[\frac{\delta U}{\delta S} \right]_V = T \quad \left[\frac{\delta U}{\delta V} \right]_S = -p$$

状態関数と熱力学の基本式 関係式①～④

他のH, G, Aについても同様に考えると,

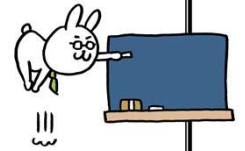
対称性が
美しい

U

H

G

A



状態関数と熱力学の基本式 関係式①～④

対称性がある美しい式がたくさん出てきた！
と思いますが，基本式から簡単に導けます。

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_V = T$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_S = -p$$

状態関数と熱力学の基本式 関係式①～④

他のH, G, Aについても同様に考えると,

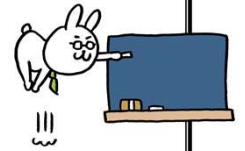
対称性が
美しい

U

H

G

A



人工ダイヤモンドの作り方 ①

ひとつの変数を動かして、ギブスエネルギーの圧力依存性を考える。温度一定($\Delta T = 0$)とすると、

$$\begin{aligned}\Delta G &= -S\Delta T + V\Delta p \\ &= V\Delta p\end{aligned}$$

式変形



$$\left[\frac{\delta G}{\delta p} \right]_{\tau} = V$$

前頁の式のひとつ

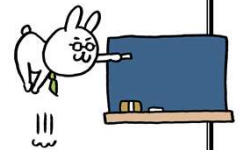
体積Vは、

温度一定のもと
ギブスエネルギー
することがわか



人工ダイヤモンドの作り方 ②

- 標準状態(25°C, 1atm)で、ダイヤモンドはグラファイト(黒鉛)より2830kJギブスエネルギーが高い。つまり、ダイヤモンドから黒鉛に変化するのが自発的。



来週,

マックスウェルの関係式

開放系の自発変化判定
(化学ポテンシャルの導入)



ジェームズ・クラーク・マクスウェル