

第 9 回目 1  
4セメスター  
木曜日 2限  
物理化学

目次

1. マックスウェルの関係式  
(ギブスヘルムホルツの式)
2. 開放系の熱力学(化学ポテンシャル)

ジェームズ・クラーク・マクスウェル

工学部 応用化学コース

友野 和哲

物理化学\_オンライン授業

# 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



# 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( $\Delta G$ )が存在する。
- ② 内部エネルギーの変化分からエントロピーの増加分( $T\Delta S$ )を差し引いたエネルギーだけではなく、さらに外界への膨張仕事分を差し引いたものが、使える最大の非膨張仕事である。つまり、定圧過程の方が取出せるエネルギーが低い。

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

### 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( $\Delta A$ )が存在する。
- ② 内部エネルギーの減少分( $-\Delta U$ )は、すべてを非膨張仕事として取り出せずに、内部エネルギーの変化分から、あらかじめエントロピーの増加分( $T\Delta S$ )を差し引いたエネルギーが、使える最大の非膨張仕事である。

# 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)。



- 熱力学的状態を決定する物理量(状態量)

熱的なもの：温度(**T**)， エントロピー(**S**)

力学的なもの：圧力(**P**)， 体積(**V**)

エネルギー的なもの：内部エネ(**U**)， エンタルピー(**H**)， ギブスエネ(**G**)  
ヘルムホルツエネ(**A**)

- 経路に依存する熱力学量

熱量(**Q**)， 仕事(**W**)

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

# 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。

綺麗な関係が  
みえる

状態関数	自然変数	基本式
<b>U</b>	<b>S, V</b>	<b><math>\Delta U = T\Delta S - p\Delta V</math></b>
<b>H</b>	<b>S, p</b>	<b><math>\Delta H = T\Delta S + V\Delta p</math></b>
<b>G</b>	<b>T, p</b>	<b><math>\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p</math></b>
<b>A</b>	<b>T, V</b>	<b><math>\Delta A = -S\Delta T - p\Delta V</math></b>

※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

他の**H**, **G**, **A**についても同様に考えると,

対称性が  
美しい

$$\mathbf{U} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{U}}{\delta \mathbf{S}} \right)_{\mathbf{V}} = \mathbf{T} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{U}}{\delta \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{S}} = -\mathbf{p}$$

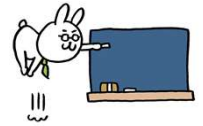
$$\mathbf{H} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta \mathbf{S}} \right)_{\mathbf{p}} = \mathbf{T} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta \mathbf{p}} \right)_{\mathbf{S}} = \mathbf{V}$$

$$\mathbf{G} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{G}}{\delta \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{p}} = -\mathbf{S} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{G}}{\delta \mathbf{p}} \right)_{\mathbf{T}} = \mathbf{V}$$

$$\mathbf{A} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{A}}{\delta \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{V}} = -\mathbf{S} \quad \left( \frac{\delta \mathbf{A}}{\delta \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{T}} = -\mathbf{p}$$

# 状態関数と熱力学の基本式と4つの物理量

## 熱力学的な状態量に関する4つの物理量



	示強性	示量性	対応ペアの積でエネルギー
力学的			
熱的			

経路関数

この4つの状態量から、①～④を表現できる。

- ①内部エネルギー変化
- ②エンタルピー変化
- ③ヘルムホルツの自由エネルギー(定容過程)
- ④ギブスの自由エネルギー(定圧過程)

# 4つの物理量をどう求める??

## 熱力学的な状態量に関する4つの物理量

	示強性	示量性
力学的		
熱的		



他のは測定できるとして、そういえば、  
って、どうやって測定するの??



**マックスウェルの関係式**を利用



---

## 目次

1. マックスウェルの関係式  
(ギブスヘルムホルツの式)
2. 開放系の熱力学(化学ポテンシャル)

## マックスウェルの関係式 ①

実験的に求めるのが難しいエントロピー  
先週までの熱力学基本式を偏微分したもの

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

これをさらに、それぞれの添え字で偏微分する

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

# マックスウェルの関係式 ② 求めるのが難しいS

他のエネルギーについても同様にして

**U**

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

**H**

$$= \left( \frac{\delta T}{\delta p} \right)_S$$

**G**

$$= - \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_P$$

**A**

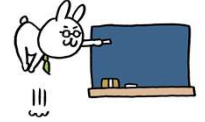
$$= \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_V$$

添え字は過程を意味

**V** ; 定容過程

**P** ; 定圧過程

**S** ; 断熱過程



※実験的にエントロピー  
やエントロピー変化は求めにくい

**右辺**は全て実験的に求められる。

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

① 温度一定のもと、微小体積Vで偏微分する

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T = T \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_T - p$$

※この「S」が実験的に求めるのが難しいので、マックスウェルの関係式で変換する。

$$= T \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_V - p$$

※理想気体  
P=nRT/Vを代入

$$= T \left(\frac{nR}{V}\right)_V - \frac{nRT}{V} = 0$$

温度一定のもと体積変化させても内部エネ変化しない。

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

② 温度一定のもと，微小圧力Pで偏微分する

$$\left(\frac{\delta U}{\delta P}\right)_T = T \left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T - p \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T$$

$$= -T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - p \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T$$

※理想気体  
 $P=nRT/V$ を代入

$$= -T \frac{nR}{P} - p \left(-\frac{nRT}{p^2}\right) = 0$$

温度一定のもと圧力変化させても内部エネ変化しない。

# マックスウェルの関係式 実例1-1&1-2

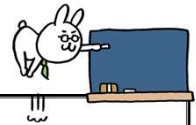
$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T = 0$$

温度一定のもと体積変化させても内部エネ変化しない。

$$\left(\frac{\delta U}{\delta P}\right)_T = 0$$

温度一定のもと圧力変化させても内部エネ変化しない。



内部エネルギーは温度のみの関数 後で重要

理想気体の場合

内部エネルギーは体積によらず、温度のみの関数となる。

理想気体の場合、分子間の引力相互作用がない。

→ 体積変化(膨張)時に、分子間の引力に逆らうための仕事(W)をする必要がない。

→ つまり、内部エネルギー変化は「熱(Q)」だけなので、温度のみの関数といえる。

温度一定だと、内部エネは変化しない

物

# 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)。



- 熱力学的状態を決定する物理量(状態量)

熱的なもの：温度(**T**)，エントロピー(**S**)

力学的なもの：圧力(**P**)，体積(**V**)

エネルギー的なもの：内部エネ(**U**)，エンタルピー(**H**)，ギブスエネ(**G**)  
ヘルムホルツエネ(**A**)

- 経路に依存する熱力学量

熱量(**Q**)，仕事(**W**)

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

## 任意の温度におけるギブス自由エネルギー ①

ギブス自由エネルギーは、定圧過程の自由エネルギーであり  
実際の化学プロセスの考察に必須といえる。(G=H-TS)

温度(T)で割って,

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$



積の微分公式  $\{f(x)g(x)\}' = f(x)'g(x) + f(x)g(x)'$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\delta}{\delta T} G \frac{1}{T} \right]_P &= \left[ \frac{\delta G}{\delta T} \right]_P \frac{1}{T} + G \left[ -\frac{1}{T^2} \right] \\ &= -S \frac{1}{T} + (H-TS) \left[ -\frac{1}{T^2} \right] \\ &= \left[ -\frac{H}{T^2} \right] \end{aligned}$$

物理化学\_オンライン授業

16

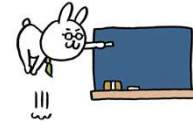


# 任意の温度におけるギブス自由エネルギー ②

$$\left( \frac{\delta}{\delta T} G \frac{1}{T} \right)_P = \left[ -\frac{H}{T^2} \right]$$

終状態と始状態で解いて

$$\left( \frac{\delta}{\delta T} (G_f - G_i) \frac{1}{T} \right)_P = \left[ -\frac{(H_f - H_i)}{T^2} \right]$$



$$\left( \frac{\delta}{\delta T} \frac{\Delta G}{T} \right)_P =$$

$$\left( \frac{\delta}{\delta T} \frac{\Delta A}{T} \right)_V =$$



定圧下  
ギブスヘルムホルツの式

定容下  
ヘルムホルツの式

# ギブスヘルムホルツの式とは

エンタルピーがわかれば、ギブスエネルギーの温度依存性がわかる。つまり、**自発性判断であるギブスエネルギーがエンタルピー(反応熱など)からわかる (便利!)**

$$\left[ \frac{\delta}{\delta T} \frac{\Delta G}{T} \right]_P = \left[ -\frac{\Delta H}{T^2} \right] \quad \begin{array}{l} \text{定圧下} \\ \text{ギブスヘルムホルツの式} \end{array}$$

第5回目の講義P25-26

① 標準温度(T0)における定圧反応熱( $\Delta H$ )を求める。(ヘスの法則)

第5回目の講義P27-29

② 所望の温度における定圧反応熱を算出(キルヒホッフの法則)

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT$$

---

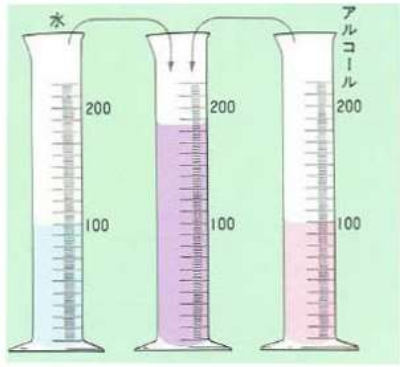
## 目次

1. マックスウェルの関係式  
(ギブスヘルムホルツの式)
2. 開放系の熱力学(化学ポテンシャル)

## 部分モル①

### 部分モルを思い出しましょう ( $n_A$ )

物質の**体積**や**エンタルピー**などの**示量性**変数は、同じ**1モル**でも「**化学的環境**」によって、その値が**変化する(当たり前)**。



アルコールと水をまぜ合わせる。

化学的環境が異なることで**体積が変化する例**  
100cm<sup>3</sup>の水と100cm<sup>3</sup>のエタノールを混合すると200cm<sup>3</sup>とはならず、約185cm<sup>3</sup>となる。

【出典】

<https://wakariyasuku.info/物質とその変化/混合物の性質/混合物の重さと体積の変化とは?/>

## 部分モル②

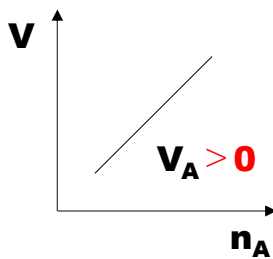
### 部分モルの思い出しましょう ( $n_A$ )

物質Aと物質Bを混ぜる場合、  
物質A 1molが混合物中で占める体積をAの部分モル体積  
(partial molar volume)といい $V_{mA}$ と書く。

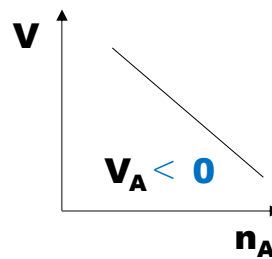
$V_{mA}$ と全体の体積 $V$ の間には、以下の関係式が成立する。

$$V_{mA} = \left[ \frac{\delta V}{\delta n_A} \right]_{P, T, n_B}$$

$V$ がY軸,  $n_A$ がX軸  
傾きが $V_{mA}$



混ぜることで  
体積が**増加**する例



混ぜることで  
体積が**減少**する例

## 開放系の熱力学(化学ポテンシャルの導入) ①

系が外界と物質のやり取りをする。あるいは、化学反応により系を構成する物質の組成比(物質質量)が変化する。部分モルを考慮した熱力学的なエネルギー(化学ポテンシャル)は、物質質量の変化を許容した開放系を扱う。

閉鎖系における内部エネルギー変化( $\Delta U$ )は、

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

これに、開放系として物質質量変化による内部エネルギー変化を考慮する。物質Aが微量 $dn_A$ 加えた時の内部エネルギー変化を $\mu_A dn_A$ とする。

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W + \mu_A dn_A$$

例えば、物質Bも加えるのであれば、

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

## 開放系の熱力学(化学ポテンシャルの導入) ②

前ページの物質を加えることによる内部エネルギー変化を一般的に表現すると以下のようなになる。

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W + \sum \mu_i dn_i$$

※総和を意味する数学記号(シグマ)



$$\Delta Q = T\Delta S \quad \text{※エントロピー } \Delta S = Q/T$$

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

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum \mu_i dn_i$$

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum \mu_i dn_i$$

内部エネルギー変化と化学ポテンシャルのみの式とするため、  
以下を仮定しておく。

- エントロピー変化( $\Delta S$ )はゼロ
- 体積変化( $\Delta V$ )はゼロ
- 成分*i*のみ1成分しか存在しない。

$$\Delta U = \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta U}{dn_i} \right)_{s, v, n_j}$$

※外界との熱のやり取りがなく(**s**),  
体積変化がない(**v**)ので、断熱定容過程



# 開放系の熱力学(化学ポテンシャルの導入)④



他のH, G, Aについても同様に考えると,

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p + \sum \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left( \frac{\Delta H}{dn_i} \right)$$

$$\Delta A = -S\Delta T - p\Delta V + \sum \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left( \frac{\Delta A}{dn_i} \right)$$

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p + \sum \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left( \frac{\Delta G}{dn_i} \right)$$

# 開放系の熱力学(化学ポテンシャルの導入)

まとめると,



断熱

等温

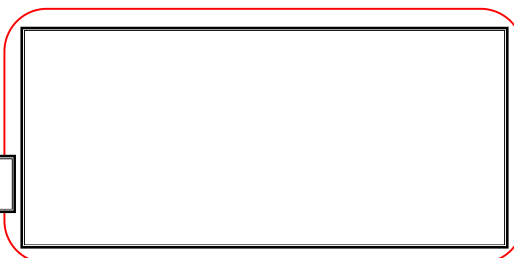
定容

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta U}{dn_i} \right) \boxed{\phantom{000}}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta A}{dn_i} \right) \boxed{\phantom{000}}$$

定圧

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta H}{dn_i} \right) \boxed{\phantom{000}}$$



※我々の実験条件である熱のやり取りがあつて、圧力変化がない条件である断熱定圧過程(**G**)をよく使う

利用する過程によって、  
化学ポテンシャルの適切な状態関数(**U, H, A, G**)が異なる。

# 化学ポテンシャルを示量性・示強性でイメージ

第6回目の講義(P30)より,



	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、別名**ポテンシャル**といわれる**変数**であり、ポテンシャルの高いところから低いところに向かって対応する示量性変数が移動する。

例えば、圧力は高い圧力から低い圧力へ移動するに伴い体積は膨張(小>大)する。

	示強性	示量性	対応ペアの積でエネルギー
化学的			

異なるふたつの化学ポテンシャルがあった場合、それらの化学ポテンシャルが等しくなるように、物質量が変化する。例えば、A(高ポ)とB(低ポ)があった場合、ポテンシャルが等しくなるように、Aが減って、Bが増える反応(A→B)が起きる。

来週,

---

# 化学ポテンシャルと化学平衡 (ルシャトリエの原理を式から 理解)

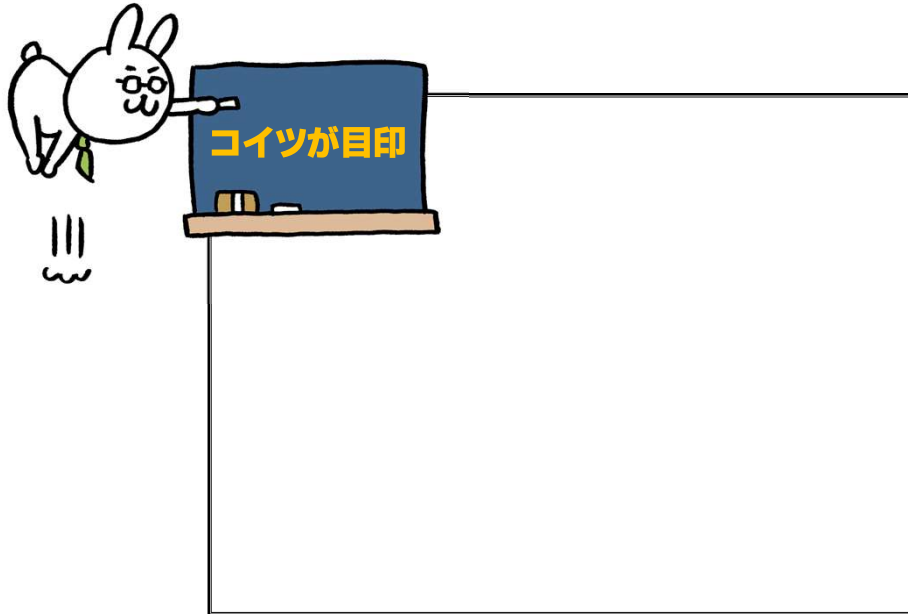
## 相平衡

# 今週より配布資料に書き込んでくださいね

動画の説明資料から**一部を削除**しています。

説明を聞いた後に書き込むか **or** 説明を聞く前に書き込むか

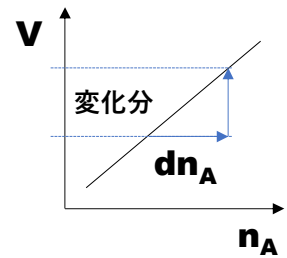
※書く時間を考慮すると長い動画になるのではありません。



## 開放系の熱力学(化学ポテンシャルの導入)③

### 部分モルの導入 ( $n_A$ )

物質Aと物質Bを $dn_A$ と $dn_B$ 混ぜる場合、全体の体積が $dV$ 変化する。この時、部分モル体積は傾きを表すので以下の式が成立する。



$$dV = V_{mA}dn_A + V_{mB}dn_B$$

AやBだけでなく、多成分系で考えると