

[用語説明: 化学変化の熱力学]

*熱力学は常に平衡状態 (可逆変化) を取り扱う。

系: 対象とする場

外界: 系の外側

孤立系: 系と外界でエネルギーと物質の交換が無い系

閉鎖系: 系と外界でエネルギーの交換のみ可能な系

開放系: 系と外界でエネルギーと物質, もしくは, 物質のみ交換が可能な系

符号 (+): 系のエネルギーと物質が増える方向

(-): 系のエネルギーと物質が減る方向

内部エネルギー (U): 系のもつ全エネルギー (仕事 + 熱)

熱力学第一法則: 「系の内部エネルギーは, 仕事をしたり加熱によって変化しない限り一定である。」

$$dU = \delta q + \delta w \text{ もしくは } \Delta U = q + w$$

仕事 (dw): $dw = -pdV,$

ピストンを考える (圧力 p により dV の体積変化)。

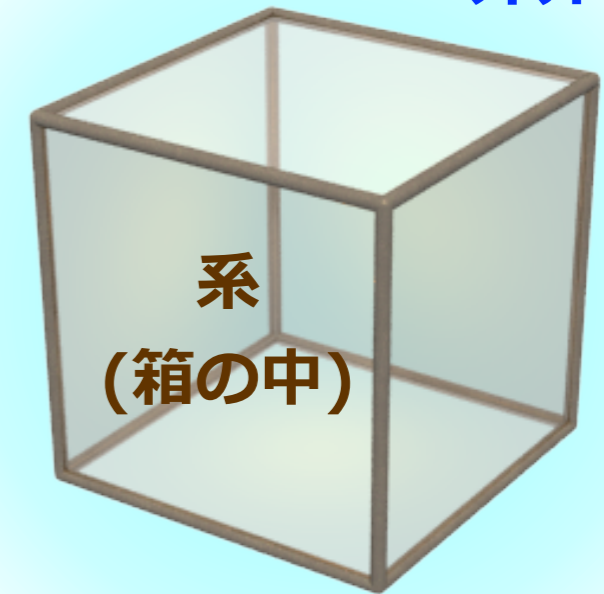
[外界] 系へピストンを押す。

[系内] 外界へピストンを押し返す。(平衡状態)

系内について考えるので, 外界からの圧力 p に逆らった仕事であるため, 負の符号がつく。

箱の中を対象とした場合

外界



d, δ , Δ の違い

d: 無限小の差

δ : 無限小の変化

Δ : 差

(参考文献) 物理化学で用いられる量・単位・記号, 第3版, p9.

[用語説明: 化学変化の熱力学]

エンタルピー (H) : $H = U + PV$ とする。(定義)

[定圧下でのエンタルピー変化を考える]

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \rightarrow (V\Delta P = 0, \text{定圧}) \rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V = q$$

以上より, 「定圧下で吸収される熱量は系のエンタルピー変化」であることがわかる。

エントロピー (S) : 熱力学第1法則で起こる変化の内, 自発的に起こる変化の程度を示す指標

熱力学第2法則 : 孤立系のエントロピーは自発変化の間増加する。 ($\Delta S > 0$)

→ 系へのエネルギーの出入りが無い場合もエントロピー (乱雑さ) が増加する方向へ移行する。

Boltzmannの式 : $S = k \ln W$ (k : Boltzmann定数 $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, W : 系のエネルギーを保つことができる分子や原子などの異なる配列の数) エントロピーを統計力学の観点から定義したもの

エントロピーの熱力学的な定義 : $\Delta S = q/T$

輸送される (流入する) 熱が大きいほど熱運動が大きい $\rightarrow \Delta S \propto q$

熱い熱源への輸送は冷たい熱源への輸送と比較してエントロピーの発生が少ない。

$\rightarrow \Delta S \propto 1/T$

以上より, $\Delta S = q/T$

また, 上記 (エンタルピーの項) に示す通り, 定圧下では周囲へ入る (系からみたら放出される) 熱は $q = -\Delta H/T$ となる $\rightarrow \Delta S = -\Delta H/T$

Clausiusの不等式 : $dS \geq dq/T$

[可逆変化] $dS = dq/T$ (平衡状態における変化)

[不可逆変化] $dS > dq/T$ (熱平衡にあつて力学的平衡にない, ex. 気体の自由膨張)

[用語説明: 化学変化の熱力学]

自由エネルギー

温度 T で周囲と熱平衡にある系を考える。

Clausiusの不等式を「 $dS - dq/T \geq 0$ 」と書きかえて、以下の条件を考える。

(1) 定容 ($V = \text{const.}$) における熱輸送

→ 系は外界に対して膨張仕事を行っていない。ただし、膨張以外の仕事 (非膨張仕事) はある。
ここで、非膨張仕事が無い場合、 $dq = dU$ ($U = q$ (熱) + w (仕事)) であるので、

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \rightarrow TdS \geq dU \quad (\text{体積一定, 非膨張仕事なし})$$

内部エネルギーが一定 ($dU = 0$) またはエントロピー一定 ($dS = 0$) の時、

$$dS_{U,V} \geq 0, \quad dU_{S,V} \leq 0$$

$dS \geq 0$: 定容にある系での自発変化ではエントロピーが増加

$dU \geq 0$: 系のエネルギーが熱として外界へ流出して減少することで周囲のエントロピーが増加

(2) 定圧 ($p = \text{const.}$) における熱輸送

→ 系は外界に対して膨張仕事を行っていない。ただし、膨張以外の仕事 (非膨張仕事) はある。

非膨張仕事が無い場合、 $dH = dU + pdV + Vdp = (dq - pdV) + pdV + Vdp$ より、 $dq = dH$ であるので、

$$TdS \geq dH \quad (\text{圧力一定, 非膨張仕事なし}), \quad dS_{H,p} \geq 0, \quad dH_{S,p} \leq 0$$

$dS \geq 0$: 定圧にある系での自発変化ではエントロピーが増加

$dH \geq 0$: 系のエントロピーが一定ならば、エンタルピーが減少しないといけない

ここで、新しく熱力学関数として「 $A = U - TS$ (ヘルムホルツ関数)」, 「 $G = H - TS$ (ギブス関数)」が導入された。
エネルギーという観点から、 A はヘルムホルツ自由エネルギー、 G はギブス自由エネルギーともよばれる。