

4. 自由エネルギー

4.1 ヘルムホルツエネルギー A と ギブスエネルギー G

4.1.1 自発変化の方向

・ クラウジウスの不等式

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (3.10')$$

[定容]

(膨張以外の仕事=0 なら)

$$dU = dq \quad (4.1a)$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (4.2a)$$

$$(TdS - dU \geq 0)$$

・ ヘルムホルツエネルギー, A

$$A = U - TS \quad (4.3a)$$

等温で $dA = dU - TdS$

定容等温自発変化では

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (4.4a)$$

添え字: 一定に保つ変数 (T, V 一定)

定容等温平衡状態では A 最小,

$$dA_{T,V} = 0 \quad (4.5a)$$

[定圧]

(膨張以外の仕事=0 なら)

$$dH = dq \quad (4.1g)$$

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad (4.2g)$$

$$(TdS - dH \geq 0)$$

・ ギブスエネルギー, G

$$G = H - TS \quad (4.3g)$$

等温で $dG = dH - TdS$

定圧等温自発変化では

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (4.4g)$$

(T, p 一定)

定圧等温平衡状態では G 最小,

$$dG_{T,p} = 0 \quad (4.5g)$$

[外界のエントロピー]

(3.10') において $-\frac{dq}{T} = dS_{\text{ex}}$ = 外界のエントロピー変化 $\rightarrow dS + dS_{\text{ex}} = dS_{\text{tot}} \geq 0$

・ 等温で、低いエネルギー (U or H) を好む?

$\rightarrow$ ○ 外界のエントロピーを増大する方向を好む

cf.) 断熱系では $dS \geq 0$ (3.11)

4.1.2 系から取り出す仕事

[最大仕事]

(2.2) から

$$dU = dq + dw \quad (4.6a)$$

クラウジウスの不等式から

$$TdS \geq dq \quad (4.7)$$

よって

$$dU - TdS \leq dw \quad (4.8a)$$

等温で $dA = dU - TdS$

$$dA \leq dw \quad (4.9a)$$

$\rightarrow \Delta A = w_{\text{max}}$ (等温) **最大仕事**

(4.6) から定圧で

$$dH = dq + dw + pdV \quad (4.6g)$$

クラウジウスの不等式から

$$TdS \geq dq \quad (4.7)$$

よって

$$dH - TdS \leq dw + pdV \quad (4.8g)$$

等温で $dG = dH - TdS$

$$dG \leq dw + pdV = dw_e \quad (4.9g)$$

$\rightarrow \Delta G = w_{e, \text{max}}$ (等温・定圧) **最大非膨張仕事**

演習 4.1

水素の燃焼反応, $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, の 298 K, 1 bar におけるモル内部エネルギー変化, モルエンタルピー変化, モルエントロピー変化はそれぞれ, $\Delta U_{\text{m}} = -282.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{m}} = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{m}} = -163.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この等温・定圧条件で、この反応から取り出しうる、a) 最大の熱, b) 最大の仕事, c) 最大の非膨張仕事 を求めよ。

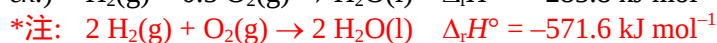
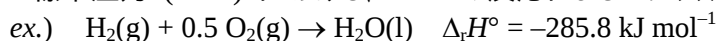
4.1.3 標準モル熱力学関数

[標準エンタルピー変化 ΔH°]

- 標準圧力 (1 bar = 10^5 Pa) における、エンタルピー変化

[標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$]

- 標準圧力 (1 bar) における、1 mol の反応によるエンタルピー変化



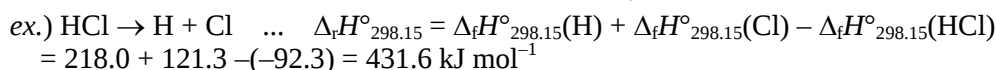
cf.) ヘスの法則

(エンタルピーは状態関数)

- 標準反応エンタルピー = 分割された反応の標準反応エンタルピーの和

[標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$]

- 標準生成エンタルピー: 物質を基準状態の構成元素から生成する反応の標準反応エンタルピー (基準状態: その温度、標準圧力 (1 bar) で最も安定な元素単体)
- 汎用性の高い化合物のデータベースを構成する。

[標準エントロピー S_{m}°]

(3.2.2 第三法則エントロピー; $S(0 \text{ K}) = 0$)

[標準反応ギブスエネルギー $\Delta_r G^\circ$]

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

[標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^\circ$]

- 標準生成ギブスエネルギー: 物質を基準状態の構成元素から生成する反応の標準反応ギブスエネルギー (基準状態: 標準生成エンタルピーと同じ)

4.2 熱力学関数の性質

4.2.1 基礎式

[基本式]

$$dU = dq + dw \quad (\text{エネルギー保存則; 2.2}) \leftarrow dw_{\text{rev}} = -pdV, \quad dq_{\text{rev}} = TdS$$

$$dU = TdS - pdV \quad (4.10)$$

[マクスウェルの関係式]

導出は省略

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (4.11a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (4.11b)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.11c)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (4.11d)$$

[内部エネルギーの性質]

U を S と V の関数とみなすと、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (4.12)$$

基本式 (4.10) との比較から、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (4.13a)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (4.13b)$$

4.2.2 ギブスエネルギーの性質

$$H = U + pV \quad (\text{定義; 2.11}) \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

$$\rightarrow (\text{基本式; 4.10 を代入}) dH = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.14)$$

$$G = H - TS \quad (\text{定義; 4.3g}) \rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$\rightarrow (\text{上式; 4.14 を代入}) dG = \cancel{TdS} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (4.15)$$

G を p と T の関数とみなすと、 $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$. 上式 (4.15) と比較すると、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (4.16a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.16b)$$

[ギブスエネルギーの温度依存性 (定圧)]

$$H, G \text{ の定義 (2.11, 4.3g) より, } \frac{G-H}{T} = -S. \text{ よって (4.16b) より, } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T}$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{ギブス-ヘルムホルツの式}) \quad (4.17)$$

[ギブスエネルギーの圧力依存性 (等温)]

$$(\partial G / \partial p)_T = V \quad (4.16a) \text{ から、}$$

$$G(p_f) - G(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad (4.18)$$

$$G(p_f) - G(p_i) = V(p_f - p_i) \quad (\text{非圧縮性の液体・固体})$$

$$G(p_f) - G(p_i) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (\text{完全気体})$$

演習 4.2

以下の物質を、標準環境状態から等温で 3 bar まで加圧した時のモルギブスエネルギー変化を求めよ。

- a) 水(非圧縮性液体と仮定, $V_m = 18.0 \text{ cm}^3$)
- b) 窒素(気体・完全気体と仮定)

4.2.3 化学ポテンシャル

純物質の化学ポテンシャル

n : 物質量 [mol]

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \\ &= \left(\frac{\partial n G_m}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m \end{aligned} \quad (4.19)$$

完全気体では、 $\mu = \mu^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$