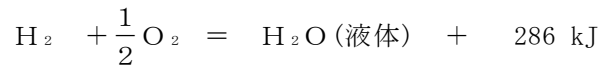
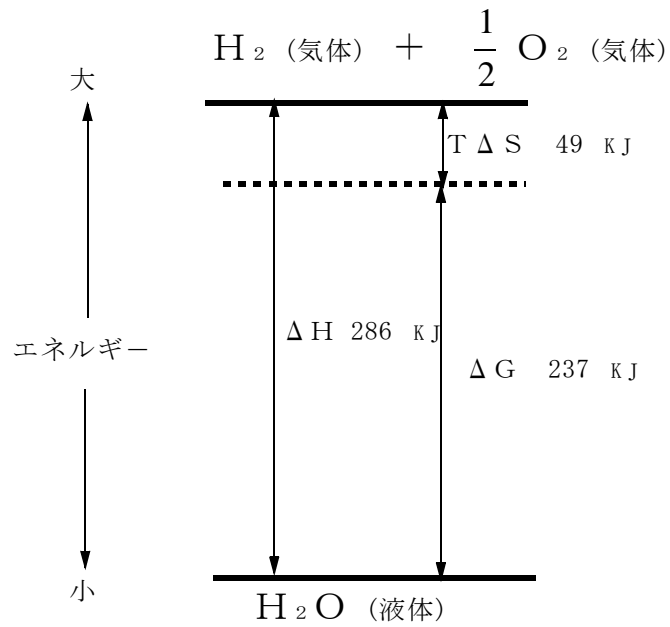


エンタルピー変化・エントロピー項・自由エネルギー変化



発熱反応……外部に 286 kJの熱を放出



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

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

温度一定のときの自由エネルギー変化

$$dG = dH - T dS \text{ (温度一定)} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

d : 微小変化

$$G = H - T S \quad \leftarrow \text{変数}$$

全微分すると

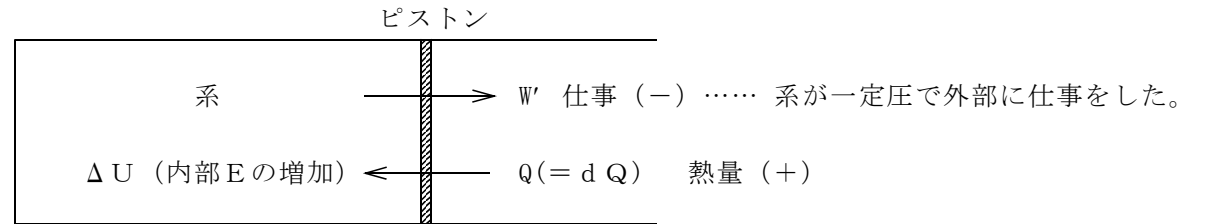
$$dG = dH - (T \cdot dS + dT \cdot S)$$

温度一定 (dT=0) のとき

$$dG = dH - T dS$$

圧力一定のときのエンタルピー変化

定容でない場合 (圧力一定のとき)、系は外部に仕事をする。



P ΔV の仕事をした。

$$Q = \Delta U + P \Delta V \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

系のエンタルピー変化は、定圧では供給された熱量に等しい。

$$\Delta H = Q \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

②に①を代入して $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ (圧力一定)

よって

$$dH = dU + P dV \text{ (圧力一定)} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

U : 内部エネルギー ……示量性の状態量で、物質のもつエネルギーのうち運動に関わるエネルギーを差し引いた残りのエネルギー

別解

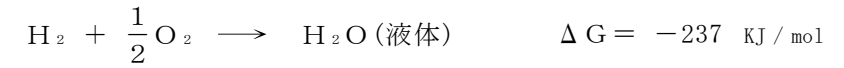
$$H = U + PV \quad \leftarrow \text{変数}$$

上式を、全微分すると

$$dH = dU + (P \cdot dV + dP \cdot V)$$

圧力一定 ($dP = 0$) のとき

$$dH = dU + PdV \quad d : \text{微小変化}$$



1 molの水を生成する反応から、最大で237 KJの膨張以外の仕事(エネルギー)を取り出すことができる。

温度と圧力が一定の場合 (①式と②式を1つにすると)

$$dG = dH - TdS \quad (\text{温度一定}) \dots\dots\dots ①$$

$$dH = dU + PdV \quad (\text{圧力一定}) \dots\dots\dots ②$$

①式に②式を代入して

$$dG = (dU + PdV) - TdS \dots\dots\dots ③$$

内部エネルギーの増加分 dU は、外部から (その系に) なされた仕事 dW と、外部から加えられた熱量 dq の和になる。

$$dU = dW + dq \dots\dots\dots ④$$

④を③に代入して

$$dG = dW + dq + PdV - TdS \dots\dots\dots ⑤$$

外部から内部になされた仕事 dW を、外部にした仕事 $-P_{ex}dV$ と膨張以外の仕事 dW' に分けると

$$dW = -P_{ex}dV + dW' \dots\dots\dots ⑥$$

⑥を⑤に代入して

$$dG = -P_{ex}dV + dW' + dq + PdV - TdS \dots\dots\dots ⑦$$

可逆過程 (内圧と外圧が釣り合いながら移動するのが可逆過程) においては、

$$P = P_{ex} \dots\dots\dots ⑧$$

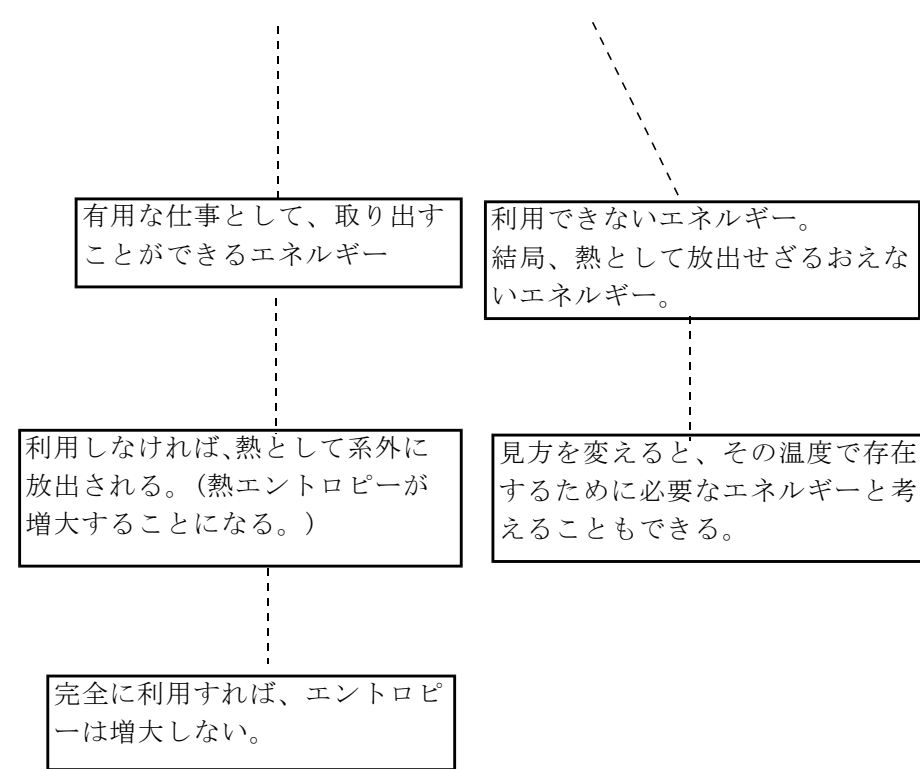
また、(温度一定のとき) エントロピーの定義より $dq = TdS \dots\dots\dots ⑨$

⑦に⑧と⑨を代入し、整理をすると

$$dG = dW' \quad (\text{温度・圧力一定})$$

つまり、自由エネルギー変化量 dG は、取り出すことのできる非膨張の仕事の最大量である。

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$



カルノーサイクルの熱効率

(熱効率最大の理想的熱機関)

(熱効率 η : イータ)

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \\ &= 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \\ &= 1 - \frac{T_L}{T_H}\end{aligned}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

例) 高熱源 227℃ , 低熱源 27℃ として

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{273+27}{273+227} \\ &= 1 - \frac{300}{500} \\ &= 0.4\end{aligned}$$

熱効率は最大で 40% です。それ以上にすることは、理論的に不可能なことなのです。

40% に究極的に近づくことができるか否かの問題なのです。

(最大の熱効率の時、エントロピーの増大はありません。)

産業革命時の蒸気機関の場合、高熱源は 400K、低熱源は 300K 程度で、熱効率はよくても 0.25 (=25%) と計算できる。

実際は 10 パーセントくらいで、残りは廃熱として捨てられてきた。

火力発電や原子力発電といえども熱機関(蒸気タービン)を使っているため、熱効率の理論上の制約からは逃れられない。

よって、高熱源の温度を 600℃ (873K) くらいにまで上げて効率の向上を図っている。

理論上の効率の上限は 60% くらいだが、実際は 50% にも届かない。

廃熱は(電気に変えられないで)地球環境に捨てられている。