

内部エネルギーについて

熱力学第一法則： 熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。

$$dU = dQ + dW \dots\dots\dots ①$$

U：内部エネルギー
Q：熱量 W：仕事
P：圧力 V：体積

$$dW = -PdV \dots\dots\dots ②$$

熱力学第二法則： 力学的エネルギーから熱エネルギーへの変化は一般に不可逆である。

$$dQ = TdS \dots\dots\dots ③$$

S：エントロピー
T：絶対温度

エントロピーの定義 $S = \frac{Q}{T}$

①, ②, ③より

$$dU = dQ + dW \\ = TdS - PdV$$

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

④式より、Uは (S, V) を独立変数とする関数である。

Uを全微分して

$$dU = U(S+dS, V+dV) - U(S, V) \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \\ = TdS - PdV$$

よって、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Tは、(Vが一定のとき) UをSで微分したもの

『温度とは、(体積が一定ならば)内部エネルギーをエントロピーで微分したもの』である。

Pは、(Sが一定のとき) UをVで微分したもの

『圧力とは、(エントロピーが一定ならば)内部エネルギーを体積で微分したもの』である。

エンタルピーについて

$$H = U + PV$$

H：エンタルピー

$$dH = dU + d(PV) \\ = dU + (PdV + VdP)$$

④式 $dU = TdS - PdV$ を代入して、

$$= (TdS - PdV) + (PdV + VdP) \\ = TdS + VdP$$

$$\therefore dH = TdS + VdP \dots\dots\dots ⑤$$

⑤式より、Hは (S, P) を独立変数とする関数である。

Hを全微分して

$$dH = H(S+dS, P+dP) - H(S, P) \\ = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \\ = TdS + VdP$$

よって、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Tは、(Pが一定のとき) HをSで微分したもの

『温度とは、(圧力が一定ならば)エンタルピーをエントロピーで微分したもの』である。

Vは、(Sが一定のとき) HをPで微分したもの

『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(エントロピーが一定ならば)エンタルピーを圧力で微分したもの』である。

ヘルムホルツの自由エネルギーについて

$$F = U - TS$$

F: ヘルムホルツの自由エネルギー

$$\begin{aligned}dF &= dU - d(TS) \\ &= dU - (TdS + SdT)\end{aligned}$$

①式 $dU = TdS - PdV$ を代入して、

$$\begin{aligned}&= (TdS - PdV) - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV\end{aligned}$$

$$\therefore dF = -SdT - PdV$$

Fは (T, V) を独立変数とする関数である。

Fを全微分して

$$\begin{aligned}dF &= F(T+dT, V+dV) - F(T, V) \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \\ &= -SdT - PdV\end{aligned}$$

よって、

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Sは、(Vが一定のとき) FをTで微分したもの

『エントロピーとは、(体積が一定ならば)ヘルムホルツの自由エネルギーを絶対温度で微分したもの』である。

Pは、(Tが一定のとき) FをVで微分したもの

『圧力とは、(温度が一定ならば)ヘルムホルツの自由エネルギーを体積で微分したもの』である。

ギブスの自由エネルギーについて

$$G = H - TS$$

G: ギブスの自由エネルギー

$$\begin{aligned}dG &= dH - d(TS) \\ &= dH - (TdS + SdT)\end{aligned}$$

②式 $dH = TdS + VdP$ を代入して、

$$\begin{aligned}&= (TdS + VdP) - TdS - SdT \\ &= -SdT + VdP\end{aligned}$$

$$\therefore dG = -SdT + VdP$$

Gは (T, P) を独立変数とする関数である。

Gを全微分して

$$\begin{aligned}dG &= G(T+dT, P+dP) - G(T, P) \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \\ &= -SdT + VdP \quad \dots\dots\dots\text{③}\end{aligned}$$

よって、

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Sは、(Pが一定のとき) GをTで微分したもの

『エントロピーとは、(圧力が一定ならば)ギブスの自由エネルギーを絶対温度で微分したもの』である。

Vは、(Tが一定のとき) GをPで微分したもの

『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(温度が一定ならば)ギブスの自由エネルギーを圧力で微分したもの』である。

クラペイロンの式を導く(その1)

© より $dG = -SdT + VdP$

平衡状態では、 $dG = 0$

よって $VdP = SdT$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{S}{V}$$

Sは、 $\alpha \rightarrow \beta$ の変化量だから、これを $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ とする。

また、

Vも、 $\alpha \rightarrow \beta$ の変化量だから、これを $\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}$ とする。

よって、 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}}$ クラペイロンの式

クラペイロンの式を導く(その2)

$$G = H - TS$$

$$= (U + PV) - TS$$

気液平衡で考えると (気体: gas, 液体: liquid)

$G_g - G_l = 0$ が 気液平衡の条件である。

よって、

$$U_g + PV_g - TS_g = U_l + PV_l - TS_l$$

左辺と右辺を全微分して、

(左辺) $dU_g + (PdV_g + V_gdP) - (TdS_g + S_gdT)$

(右辺) $dU_l + (PdV_l + V_ldP) - (TdS_l + S_ldT)$

左辺, 右辺にそれぞれ

$$dU_g = TdS_g - PdV_g \quad (\because \text{㉞式より})$$

$$dU_l = TdS_l - PdV_l \quad \text{を代入し、整理すると}$$

(左辺)

$$(TdS_g - PdV_g) + PdV_g + V_gdP - TdS_g - S_gdT$$

$$\therefore \text{左辺} = V_gdP - S_gdT$$

(右辺)

$$(TdS_l - PdV_l) + PdV_l + V_ldP - TdS_l - S_ldT$$

$$\therefore \text{右辺} = V_ldP - S_ldT$$

よって、

$$V_gdP - S_gdT = V_ldP - S_ldT$$

$$\therefore (V_g - V_l)dP = (S_g - S_l)dT$$

ゆえに $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{l \rightarrow g}}{\Delta V_{l \rightarrow g}}$

$$= \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} \text{クラペイロンの式}$$

平衡関係の定式化

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

$$= \frac{\frac{\Delta H}{T}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad \text{…………ここまでは固液平衡でも成立}$$

$$= \frac{\frac{\Delta H}{T}}{\frac{RT}{P}} \quad \leftarrow \text{気体の状態方程式より}$$

$$= \frac{\Delta H}{RT^2} P \quad \text{……………固気平衡・気液平衡}$$

$$\therefore \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$= \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

両辺の積分をとって

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

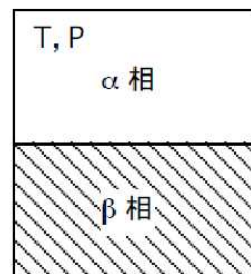
$$\therefore \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ΔH_{vap} : 蒸発熱

α 相と β 相が温度 T , 圧力 P の条件下で平衡にあるとき, 平衡の条件は両相のモル当りのギブズ自由エネルギーが等しいことである。つまり,

$$G_{\alpha}(T, P) = G_{\beta}(T, P)$$



温度と圧力をわずかに変化させ, 両相のギブズ自由エネルギーが変化し, 新しい平衡状態になったと考えると, 変化量を dG として,

$$G'_{\alpha}(T + dT, P + dP) = G'_{\beta}(T + dT, P + dP)$$

$$G'_{\alpha}(T + dT, P + dP) = G_{\alpha}(T, P) + dG_{\alpha}(dT, dP)$$

$$G'_{\beta}(T + dT, P + dP) = G_{\beta}(T, P) + dG_{\beta}(dT, dP)$$

$$\therefore dG_{\alpha}(dT, dP) = dG_{\beta}(dT, dP)$$

ここで,

$$dG_{\alpha} = -S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dP$$

$$dG_{\beta} = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dP$$

$$\therefore -S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dP = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dP$$

$$(S_{\beta} - S_{\alpha}) dT = (V_{\beta} - V_{\alpha}) dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad \text{クラペイロン (Clapeyron) の式}$$

気液平衡 (蒸発, α : 液相, β : 気相)

$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$: 蒸発に伴うエントロピー変化

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad \Delta H_{vap} : \text{蒸発エンタルピー (蒸発熱)}$$

液体 (liquid) から蒸気 (vapor) になった場合, 体積は著しく増大する。液体の体積は蒸気の体積に比べて無視できるほど小さく, さらに理想気体であると仮定すると

$$\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta} = V_{vapor} - V_{liquid} \approx V_{vapor} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} P$$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad \text{クラウジウス-クラペイロン (Clausius - Clapeyron) の式}$$

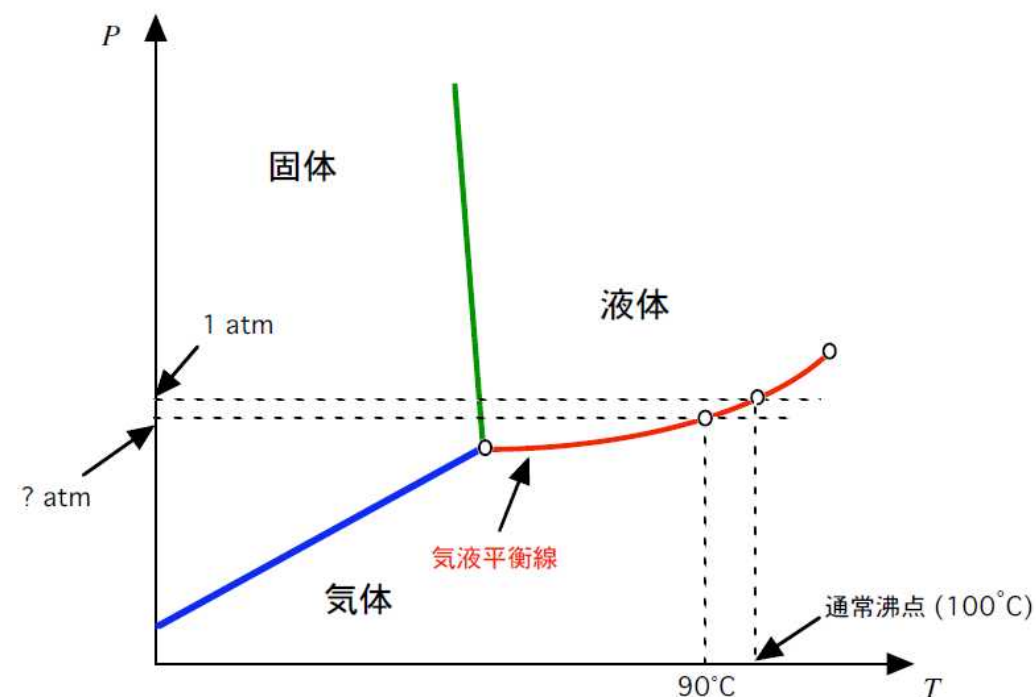
ΔH_{vap} がある温度範囲で一定とすると,

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

【例題】 90°C における水の蒸気圧を求めよ。ただし, 100°C での水の蒸発熱は 40.7 kJ/mol であり, 90°C でも変化しないものとする。

【解】問題の意味は以下の図のようである。つまり気液平衡線の傾き (dP/dT) がわかっているらば, 90°C での平衡蒸気圧を求めることができる。クラウジウス-クラペイロンの式を用いる。



$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad T_1 = 373 \text{ K}, \quad T_2 = 363 \text{ K}, \quad P_1 = 1 \text{ atm}, \quad P_2 = ? \text{ atm}$$

固気平衡 (昇華, α : 固相, β : 気相)

$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$: 昇華に伴うエントロピー変化

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{sub}}{T} \quad \Delta H_{sub} : \text{昇華エンタルピー (昇華熱)}$$

固体 (solid) から蒸気 (vapor) になった場合, 体積は著しく増大する。固体の体積は蒸気の体積に比べて無視できるほど小さく, さらに理想気体であると仮定すると

$$\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta} = V_{vapor} - V_{solid} \cong V_{vapor} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2} P$$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2}$$

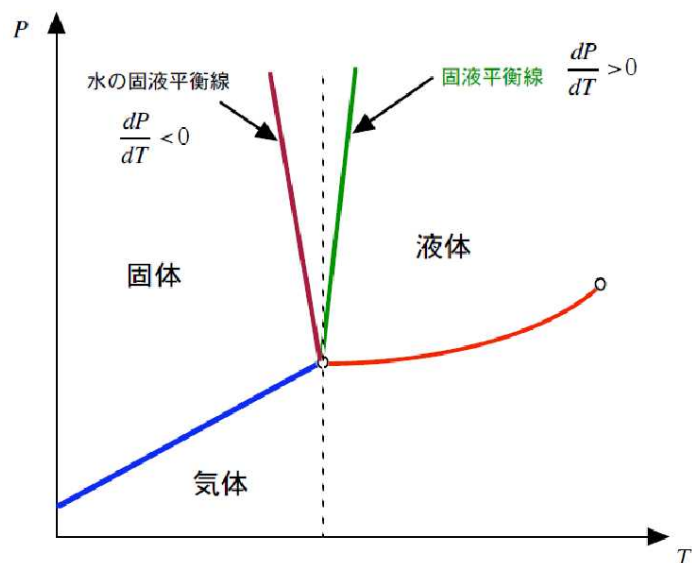
固液平衡 (融解, α : 固相, β : 液相)

$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$: 融解に伴うエントロピー変化

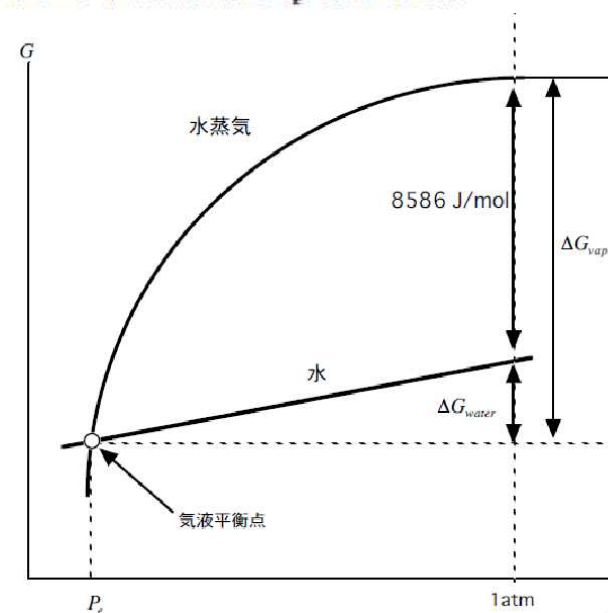
$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} \quad \Delta H_{fus} : \text{融解エンタルピー (融解熱)}$$

$$\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta} = V_{liquid} - V_{solid} = \Delta V_{fus}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T \Delta V_{fus}}$$



【例題】 1atm, 25°C において, 水蒸気と水のギブズ自由エネルギーの差は 8586 J/mol である。25°C での水の平衡蒸気圧 P_e を求めよ。



図より,

$$\Delta G_{vapor} = \Delta G_{water} + 8586$$

$$\therefore RT \ln \left(\frac{1}{P_e} \right) = V_{water} (1 - P_e) + 8586$$

$$\Delta G_{vapor} = G_g - G_g^i = \int_{P_e}^1 V_{vapor} dP = \int_{P_e}^1 \frac{RT}{P} dP = RT \ln \left(\frac{1}{P_e} \right)$$

$$\Delta G_{water} = G_l - G_l^i = \int_{P_e}^1 V_{water} dP = V_{water} (1 - P_e)$$

$$V_{water} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol} \text{ より, } V_{water} (1 - P_e) + 8586 \cong 8586$$

$$\therefore RT \ln \frac{1}{P_e} \cong 8586$$

$$8.314 \times (273 + 25) \times \ln \frac{1}{P_e} \cong 8586$$

$$\therefore P_e \cong 0.0312 \cong 0.03$$

$$P_e = 0.03 \text{ atm} = 23.8 \text{ mmHg}$$

