

4. 自由エネルギー

4.1 ヘルムホルツエネルギーとギブスエネルギー

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]	非膨張の仕事がなければ (3.10') に代入して	[定圧]
$dU = dq$ (4.1a)		$dH = dq$ (4.1g)
$TdS - dU \geq 0$ (4.2a)		$TdS - dH \geq 0$ (4.2g)
ヘルムホルツエネルギー		ギブスエネルギー
$A = U - TS$ (4.3a)		$G = H - TS$ (4.3g)
$dA = dU - TdS$ なので		$dG = dH - TdS$ なので
$dA_{T,V} \leq 0$ (4.4a)		$dG_{T,p} \leq 0$ (4.4g)
V, T 一定 (定容等温) 平衡状態: A 最小で		p, T 一定 (定圧等温) 平衡状態: G 最小で
$dA_{T,V} = 0$ (4.5a)		$dG_{T,p} = 0$ (4.5g)

4.1.2 系から取り出す仕事

[最大仕事]	エネルギー保存則から クラウジウスの不等式から $TdS \geq dq$ (4.7)	[最大非膨張仕事]
$dU = dq + dw$ (4.6a)		$dH = dq + dw + pdV$ (4.6g)
$dU - TdS \leq dw$ (4.8a)		$dH - TdS \leq dw + pdV$ (4.8g)
$dA = dU - TdS$ なので		$dG = dH - TdS$ なので
$dA \leq dw$ (4.9a)		$dG \leq dw + pdV = dw_e$ (4.9g)
$\rightarrow \Delta A = w_{\max}$ (等温) 最大仕事		$\rightarrow \Delta G = w_{e, \max}$ (等温・定圧) 最大非膨張仕事

演習 4.1

水素の燃焼反応, $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, は 298 K, 1 bar において
 $\Delta U_m = -282.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_m = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_m = -163.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
 この T, p における等温・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

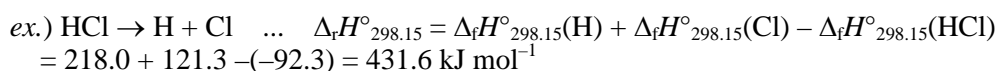
[標準エンタルピー変化 ΔH°]

・標準圧力 (1 bar = 10^5 Pa) における、エンタルピー変化

ex.) $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ_{273.15} = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

[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)



[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]

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

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

[内部エネルギーの性質]

U を S と V の関数とみなすと、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (4.11)$$

基本式 (4.10) との比較から、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (4.12)$$

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

4.2.2 ギブスエネルギーの性質

$$\begin{aligned} H &= U + pV \quad (\text{定義; 2.11}) \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \\ &\rightarrow (\text{基本式; 4.10 を代入}) dH = TdS - pdV + pdV + Vdp \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} G &= H - TS \quad (\text{定義; 4.3g}) \rightarrow dG = dH - TdS - SdT \\ &\rightarrow (\text{上式; 4.14 を代入}) dG = TdS + Vdp - TdS - SdT \end{aligned}$$

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

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、

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (4.17)$$

[ギブスエネルギーの温度依存性 (定圧)]

H, G の定義 (2.11, 4.3g) より、 $\frac{G-H}{T} = -S$. よって (4.17) より、 $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G-H}{T}$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{ギブス-ヘルムホルツの式}) \quad (4.18)$$

[ギブスエネルギーの圧力依存性 (等温)]

$(\partial G / \partial p)_T = V$ (4.16) から、

$$G(p_f) - G(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad (4.19)$$

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

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

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。

- 水(非圧縮性液体と仮定, $V_m = 18.0 \text{ cm}^3$)
- 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 : 物質質量 [mol]

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} & (4.20) \\ &= \left(\frac{\partial n G_m}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m \end{aligned}$$

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