

第6章 熱力学第一法則

1. 熱力学第一法則 (式 6.5.1) (エネルギー保存則)

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU 内部エネルギー変化

Q 吸熱量 (符号に注意)

W 系がされた仕事

2. 熱容量 (式 6.7.1~6.7.3)

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

物体の温度を 1 K 上げるのにどれだけの熱量 Q が必要かを表す。

1 mol あたりの熱容量：定積モル熱容量 $C_{v,m}$ 、定圧モル熱容量 $C_{p,m}$

単原子分子の理想気体では、 $C_{v,m} = 3R/2$ 、 $C_{p,m} = 5R/2$ (R は気体定数)

3 エンタルピー

$$H = U + PV$$

とくに一定圧力 P のとき (例えば標準状態),

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ となるから、式(1)に代入すると、

$$\Delta H - P\Delta V = Q + W$$

$-P\Delta V$ はされた仕事 W に相当するから、

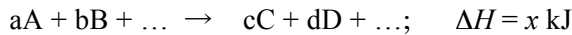
$$\Delta H = Q \text{ (吸熱量) となる。}$$

これは、反応熱による熱の出入りは、一定圧力のとき、 U ではなく H を使うべきであることを示している。温度 T_1 から T_2 への定容変化または定圧変化では、

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

4 反応エンタルピー

エンタルピーによる反応熱の表し方



ΔH がどれか 1 つの物質 1 mol あたりの値ならばそれを明示して係数を書き直す (ΔH の単位は kJmol^{-1})。 $\Delta H > 0$ は吸熱反応、 $\Delta H < 0$ は発熱反応である。標準状態での反応エンタルピーを標準反応エンタルピー ($\Delta_r H^\circ$) と呼ぶ。

ヘスの法則 定圧および定容反応熱は、原系と生成物の状態だけで決まり、反応経路によらず、反応熱の総和は不変である。

標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$

標準状態において、化合物 1 mol がその成分元素の (最も安定な) 単体から生成するときの反応エンタルピー

任意の反応についての反応エンタルピーは $\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{生成系}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{原系})$

問 20 次の熱力学の概念を簡単に説明し、その具体例を1つずつ挙げよ。

(1) 状態量 (2) 熱容量

問 21 次の物理量の中でかけ合わせると仕事となる共役関係にある対をすべて選べ。

体積 力 電圧 距離 温度 圧力 電気量 エントロピー

問 22 ベンゼンの燃焼反応について次の問に答えよ。

(1) ベンゼンの完全燃焼の化学反応式を書け。

(2) 1 mol のベンゼン（液体）の完全燃焼の標準反応エンタルピーを求めよ。

生成する二酸化炭素と水はそれぞれ気体，液体とする。以下の標準生成エンタルピーの値を用いること。



問 23 単原子理想気体 n mol を一定容積の容器の中で温度を T_1 K から T_2 K まで上昇させた。このとき加えた熱量 Q と気体の内部エネルギー変化 ΔU を n, T_1, T_2 を用いて表せ。定積モル熱容量を $C_{v,m}$ とする。

ヒント： $\Delta U = Q + W$ 定積条件なので $Q = nC_{v,m}\Delta T$

問 24 単原子分子の理想気体 1.0 mol を一定圧力 P のもとで加熱し、温度を T_1 から T_2 まで上昇させた。このときの内部エネルギー変化 ΔU を $P, T_1, T_2, C_{p,m}$ を用いて表せ。

ヒント： $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ $\Delta H = C_{p,m}\Delta T$ 定圧モル熱容量 $C_{p,m}$ は一定である。

問 25 水 1.0 mol が 100 °C, 1.01×10^5 Pa で沸騰するときのエンタルピー変化 ΔH は 40.7 kJ である。このときの内部エネルギーの変化 ΔU を求めよ。水の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

(ヒント：定圧では $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ である。 ΔV は気体と液体の状態の差をとるが、後者は前者に比べ著しく小さい。テキスト p.111, 例題 6.3 参照)

第7章 熱力学第二法則

1 熱力学第二法則

均一な温度にある物体から奪った熱の全てを、外部に何らの影響を与えないで仕事に変えることはできない。(テキスト p.119)

1つの系がある状態から別の状態に移り、その系のみならず、外界にもなんらの変化を引き起こすことなしに再び前の状態に戻ることができる過程を**可逆過程**といい、完全にもとの状態に戻せず、どこかに変化が残ってしまう過程を**不可逆過程**という。

2 気体の等温体積変化

n mol の理想気体が一定温度 T で体積 $V_1 \rightarrow V_2$ (圧力 $P_1 \rightarrow P_2$) へ可逆変化する場合

気体の行う仕事 $-W = nRT \ln(V_2/V_1)$ 式(7.7.2)

また、内部エネルギー変化 $\Delta U = 0$ なので吸収した熱 $Q = -W$ である。

3 気体の断熱体積変化

n mol の理想気体が断熱的な条件下で可逆膨張する場合

(温度 $T_1 \rightarrow T_2$, 体積 $V_1 \rightarrow V_2$, 圧力 $p_1 \rightarrow p_2$),

断熱条件下では $\delta Q = 0$ であるから、 $\delta W = dU$ である。($dU = nC_{v,m} dT$ で求められる。)

$C_{v,m}$ が一定ならば $W = \Delta U = nC_{v,m} (T_2 - T_1)$

なお、 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ ($\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$) が成り立つ。(ポアッソンの式)

6 エントロピー

自然現象の不可逆性を数量的に表現する量としてエントロピー S が導入された。微小な可逆変化において、系に流入した熱を Q , 温度を T としてエントロピー変化は $dS \equiv \delta Q/T$ で定義される。定温可逆変化では $\Delta S = Q/T$ となる。

$dS \geq \delta Q/T$ (テキスト p.127)

等号は可逆過程のときのみ成り立ち、不可逆変化では不等号になる。

孤立系や断熱系では、 $\delta Q = 0$ であるから $dS \geq 0$

自然に起こる変化(不可逆変化)はエントロピーが増大する方向 ($dS > 0$) に起こる。

7 エントロピーの計算例

エントロピーも状態量であり、その変化 ΔS は可逆過程を考えて計算することができる。

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{テキスト p.127})$$

(b) 理想気体の定温可逆変化

n mol の理想気体が一定温度 T で体積 $V_1 \rightarrow V_2$ (圧力 $P_1 \rightarrow P_2$) へ変化する場合

$$\Delta U = 0, Q = -w$$

$$\text{気体の行う仕事 } -w = nRT \ln(V_2/V_1) \quad \text{式(7.7.2)}$$

$$\text{エントロピー変化 } \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) \quad \text{式(7.7.3)}$$

膨張の場合、 $\Delta S > 0$ である。

(c) 温度変化に伴うエントロピー変化

n mol の物質が一定圧力下で、加熱により、温度 $T_1 \rightarrow T_2$ へ上昇する場合、次の式で求める。

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$$

$$\text{もし } C_{p,m} \text{ が } T_1 \rightarrow T_2 \text{ の範囲で一定ならば, } \Delta S = n C_{p,m} \ln(T_2/T_1) \quad \text{式(7.7.5)}$$

同様に一定体積下の温度変化では

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{v,m}}{T} dT$$

$$C_{v,m} \text{ が } T_1 \rightarrow T_2 \text{ の範囲で一定ならば, } \Delta S = n C_{v,m} \ln(T_2/T_1) \quad \text{式(7.7.6)}$$

あわせて例題 7.5 を理解すること。

(d) 相変化に伴うエントロピー変化

$$\text{一定圧力下 } \Delta S = \Delta H/T \quad \Delta H: \text{転移熱, 転移エンタルピー, } T: \text{転移温度}$$

(e) 混合のエントロピー

p.129 の理想気体の混合については、(b) と同様それぞれの気体の膨張として考える。

$$\Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln[(V_A + V_B)/V_A] + n_B R \ln[(V_A + V_B)/V_B]$$

8 自由エネルギー

孤立系や断熱系の不可逆変化ではエントロピーは増大するが、系と外界との間で熱や仕事のやりとりがある系では系のエントロピー変化 (dS_{sys}) だけでなく、外界のエントロピー変化 (dS_{sur}) も含めて考える必要がある。一般に外界のすべてのエントロピー変化を計算することは難しいので、より使いやすい、系の変化の方向を知ることのできる状態量として自由エネルギーが考えられた。(テキスト p.132)

ギブスの自由エネルギーは次の式で定義される。(テキスト p.132)

$$G = H - TS$$

ただし、 H : エンタルピー, T : 絶対温度, S : エントロピー

定温, 定圧のもとでは,

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

(テキスト p.132)

微小な変化については $dG = dH - TdS$

$\Delta H - T\Delta S$ の第1項, 第2項はそれぞれエネルギー的な寄与, エントロピー的な寄与を示している。一般に物質はエネルギーを放出する方が安定となるから発熱する方向 ($\Delta H < 0$) に傾く。一方, エントロピー的にはより乱雑な, 自由度の大きい方向 ($\Delta S > 0$) に進もうとする。これらの異なる寄与から構成される ΔG が < 0 となる変化は自発的に進む。平衡状態では $\Delta G = 0$ である。下の表は ΔH , ΔS の符号の組み合わせと ΔG の関係を示したものである。

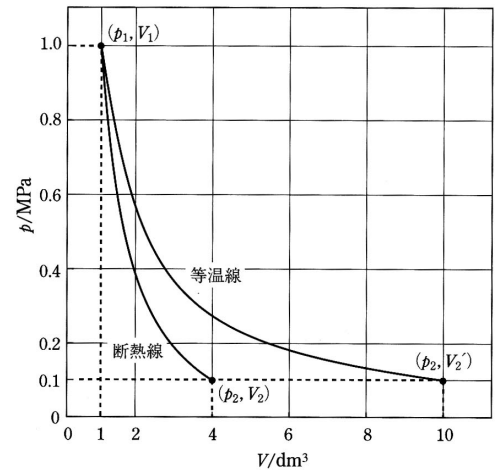
ΔH	+	-	-	+
ΔS	-	+	-	+
ΔG	+	-	*	*

ΔH の+は吸熱反応, -は発熱反応を示す。 ΔS の+は乱雑さの増す方向, -は減少する方向を示す。

* の箇所は $|\Delta H|$ と $|T\Delta S|$ の大小関係により変わる。

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ の関係から, エンタルピー変化 ΔH のうち, $T\Delta S$ は熱として放出されて利用できないエネルギーとなることを示している。 ΔG は利用できるエネルギーととらえることができる。(テキスト p.134)

問 26 右図は 0.5 mol の理想気体 X について、等温変化と断熱変化の様子を表したものである。以下の間に答えよ。気体定数 $R = 8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\ln 10 = 2.3$, $\ln 2 = 0.69$ とする。 $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$, $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ である



- (1) 状態 (p_1, V_1) における気体の温度を求めよ。
- (2) 図中の (p_1, V_1) から (p_2, V_2) までの等温可逆変化で、気体 X のする仕事を求めよ。
- (3) 前問(2)の気体 X の変化におけるエントロピー変化 ΔS を求めよ。
- (4) 気体 X における γ を求めよ。

ヒント：(1) 気体の状態方程式 (2), (3) 気体の等温膨張による仕事とエントロピー変化
(4) ポアソンの式にグラフの断熱線をあてはめる。

問 27 右の図は理想気体 1 mol を可逆的に $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ に変化させる 2 つの経路 A, B を示したものである。 $V_1 = 10 \text{ m}^3$, $V_2 = 50 \text{ m}^3$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 500 \text{ K}$, 理想気体の定積モル熱容量 $C_{v,m} = 13 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とする。

経路 A $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_A, V_2, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

経路 B $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_B, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

- (1) 経路 A によるエントロピー変化 ΔS を求めよ。
- (2) $p_1 / p_2 = V_B / V_1$ の比を求めよ。
- (3) 経路 B によるエントロピー変化 ΔS を求めよ。

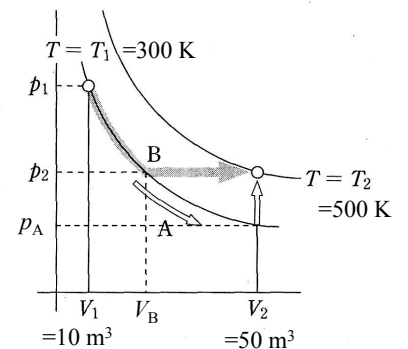


図 (p_1, V_1, T_1) から (p_2, V_2, T_2) への 2 つの経路

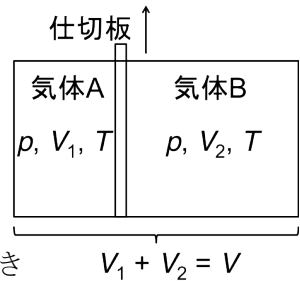
ヒント：それぞれの経路のエントロピー変化 ΔS は次のように与えられる。(テキスト p.129)

$$\text{経路 A: } \Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + C_{v,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\text{経路 B: } \Delta S = R \ln \left(\frac{V_B}{V_1} \right) + C_{v,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

(2) はボイル・シャルルの法則を用いて変化の始点と終点で比較する。この値は(3)で使用する。

問 28 右図のように、2種類の理想気体 A, B (それぞれ n_A, n_B mol) が体積 V の容器内で、仕切板で区切られた体積 V_1 と V_2 の2室に入っている。A, B の温度、圧力はそれぞれともに p, T である。温度を保ちながら仕切板を取り除いたところ気体は拡散し、均一な混合気体となった。気体定数を R とし、また仕切板の厚みは無視できるとする。



- (1) 混合後の気体 A, B それぞれの分圧 p_A, p_B を p, n_A, n_B を用いてそれぞれ表せ。
- (2) 混合による気体 A のエントロピー変化 ΔS_A を n_A, n_B, R を用いて表せ。

問 29 300 K, 3.0×10^4 Pa, 1.0 mol の理想気体を、圧力を保ったまま可逆的に 600 K に変化させた。このときの(1)~(3)の値を求めよ。理想気体の定圧モル熱容量 $C_{p,m} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。 $\ln 2 = 0.69$ とせよ。

- (1) 気体が外界に対して行った仕事
- (2) 気体のエンタルピー変化
- (3) 気体のエントロピー変化

ヒント：気体の定圧温度上昇 (1) $w = p\Delta V$ あるいは $p\Delta V = nR\Delta T$ から求める。

$$(2) \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1) \quad (3) \text{ 式(7.7.5)}$$

問 30 (1) ある一定圧力において、ある液体の沸点、蒸発熱、蒸発エントロピーをそれぞれ、 $T_v, \Delta_v H, \Delta_v S$ とする。沸点 T_v において液体から気体への相変化が可逆的に起こるときのギブス自由エネルギー変化 ΔG を $T_v, \Delta_v H, \Delta_v S$ を用いて表せ。また、その値はいくらか。

(2) 0°C , 0.10 MPa にある氷 1.0 mol が、同温、同圧の液体の水に変わるときの、エントロピー変化およびギブズエネルギー変化を求めよ。 0.10 MPa での氷の融解熱は $\Delta_{\text{fus}} H = 6.0 \text{ kJmol}^{-1}$ である。

問 31 定圧下において、ある熱源を用いて、100 g の水を 20°C から 77°C まで温度を変化させた。熱源の温度は 77°C , 水の比熱は $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, それぞれ一定とする。

- (1) この変化における水のエントロピー変化を求めよ
- (2) この変化における熱源のエントロピー変化を求めよ。
- (3) 水と熱源のエントロピー変化の合計はいくらか。その符号から何が言えるか。

ヒント (1) 式(7.7.5)を参考。 $C_{p,m}$ のかわりに比熱を用いる。(2) 熱源の温度は一定。

問 32 次の文章を読み問に答えよ。

絶対温度 T における，化学反応や化学変化におけるエンタルピー変化 ΔH ，エントロピー変化 ΔS の符号の組み合わせを右の表に示す。ギブス自由エネルギー変化 ΔG (ア) 0 となるような変化は自発的に起こる。

ΔH	ΔS	ΔG
+	-	(i)
-	+	(ii)
-	-	(iii)
+	+	(iv)

右表の(i)では ΔG (イ) 0, (ii)では ΔG (ウ) 0 となる。一方，(iii)では $|T\Delta S|$ (エ) $|\Delta H|$ のとき，(iv)では $T\Delta S$ (オ) ΔH のとき，それぞれ $\Delta G < 0$ となる。ただし $|$ は絶対値を示す。

(問) 空欄 (ア) ~ (オ) について適当な等号あるいは不等号 ($=, <, >, \leq, \geq$) をそれぞれ記せ。

問 33 温度 300 K, 圧力 1×10^5 Pa で 1 mol のカルシウムカーバイド CaC_2 に 2 mol の水を加えて，1 mol のアセチレン $\text{HC}\equiv\text{CH}$ を生成した。



この反応の前後でのエンタルピー変化，エントロピー変化はそれぞれ $\Delta_r H = -4.1 \times 10^5$ J, $\Delta_r S = 75$ JK⁻¹ とする。ギブス自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ を求めよ。また，この反応は自発的に進むか，理由とともに述べよ。