

1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

内部エネルギー U の変化 ΔU は、反応の経路にかかわらず

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$$

で表される（状態関数）。

閉じた系では、一般的に熱 Q と仕事 W （いずれも経路に依存する関数）を用いて、

$$dU = \delta Q + \delta W$$

で表される。

1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

体積一定（定容）では、 $\delta W = 0$ であるため

$$dU = \delta Q = c_v dT$$

となる。 T は絶対温度、 c_v は定容熱容量である。

圧力一定（定圧）では、 $\delta W = -pdV$ となり（ p : 圧力, V : 体積）

$$dU = \delta Q - pdV$$

である。ここで、**エンタルピー** H を

$$H \equiv U + pV$$

と定義すると、

$$dH = \delta Q = c_p dT$$

となる。 c_p は定圧熱容量である。

1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

理想気体では、以下の状態方程式が成り立つ。

$$pV = nRT$$

n は物質量（モル数）、 R は気体定数である。

理想気体では、1 molあたりの熱容量は

$$c_p = c_v + R$$

の関係が成り立ち、単原子分子では $c_v = (3/2)R$ 、 $c_p = (5/2)R$ 、
二原子分子では $c_v = (5/2)R$ 、 $c_p = (7/2)R$ となる。

エンタルピーは状態関数であるため

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$$

が成り立つ。

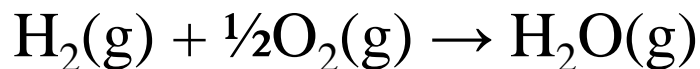
1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

標準生成エンタルピー ΔH°_{298} は、標準状態（298 K, 1 atm）の元素のエンタルピーをゼロとして定義される。例えば、

$$\text{H}_2(\text{g}): \Delta H^\circ_{298} = 0$$

$$\text{O}_2(\text{g}): \Delta H^\circ_{298} = 0$$

化合物の標準生成エンタルピーは、化学反応の生成熱から計算される。



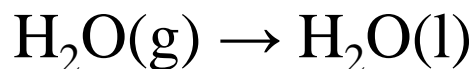
の反応では、241.8 kJ/molの発熱が生じる（系の外へ放出される）ため

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \Delta H^\circ_{298} = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

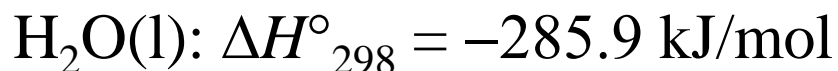
である。

1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

また、凝縮や蒸発などの物理変化でもエンタルピーは変化する。水の凝縮



では、44.1 kJ/molの熱が放出されるため



である。

2. 熱力学第二法則

エントロピー S を

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

と定義する。

ここで、カルノーサイクルについて考える。

1→2 等温可逆膨張

$$\Delta S = \frac{Q_H}{T_H}, dU = 0$$

$$W = Q_H = nRT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

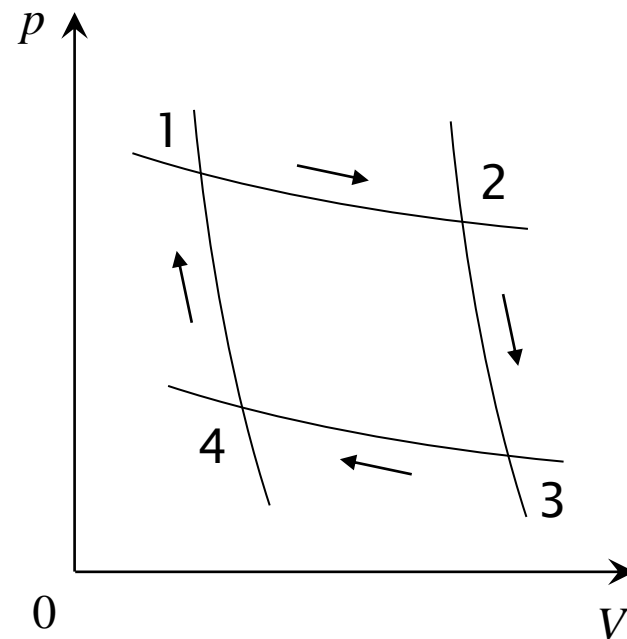


図 カルノーサイクル

2. 熱力学第二法則

2→3 断熱可逆膨張

$$\Delta S = 0, dQ = 0$$

$$W = \int_{V_2}^{V_3} p dV$$

$$= - \int_{T_H}^{T_L} n c_V dT = n c_V (T_H - T_L)$$

3→4 等温可逆圧縮

$$\Delta S = \frac{Q_L}{T_L}, dU = 0, W = nRT_L \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4→1 断熱可逆圧縮

$$\Delta S = 0, dQ = 0, W = - n c_V (T_H - T_L)$$

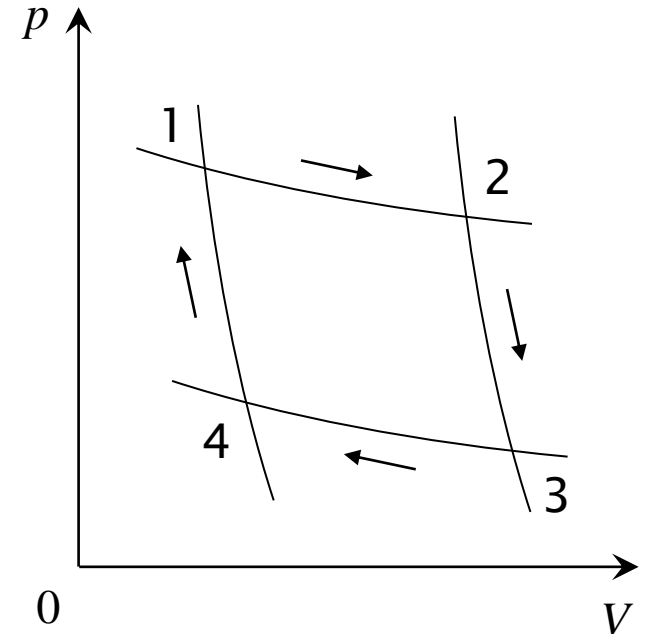


図 カルノーサイクル

2. 熱力学第二法則

1→2→3→4→1のサイクルにおいて

$$\Sigma W = \Sigma Q$$

$$= nR \left(T_H \ln \frac{V_2}{V_1} - T_L \ln \frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$= nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3}$$

$$\oint dS = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad \therefore \frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

したがって、エントロピーは状態関数である。

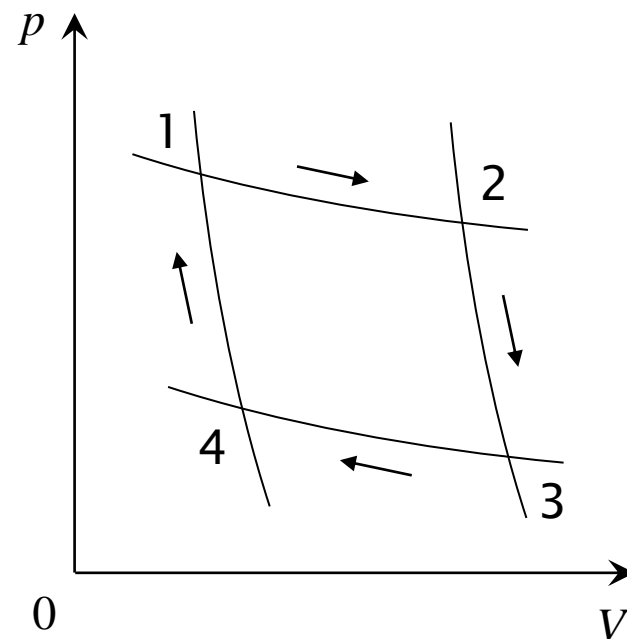


図 カルノーサイクル

2. 熱力学第二法則

次に、熱機関の効率について考える。定常状態で閉じた系では

$$dU = 0, dS = 0$$

である。熱力学第一法則より

$$dU = \Sigma \delta Q + \delta W = \delta Q_H + \delta Q_L + \delta W$$

また、熱力学第二法則より

$$\Sigma \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_H}{T_H} + \frac{\delta Q_L}{T_L} = 0$$

したがって

$$-\delta W = \frac{\delta Q_H}{T_H} (T_H - T_L)$$

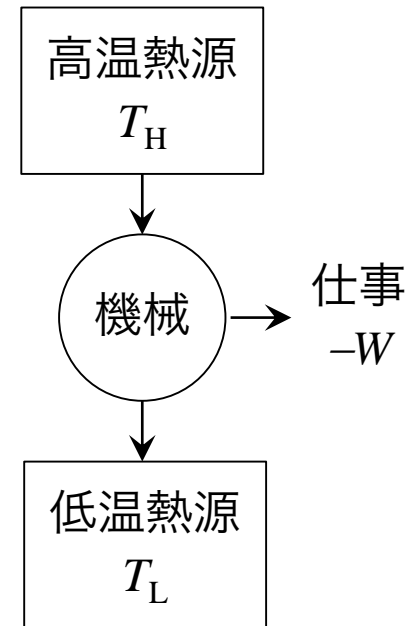


図 熱機関

2. 熱力学第二法則

熱機関の効率 η は、温度のみの関数となる。

$$\eta = \frac{-\delta W}{\delta Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

ちなみに、冷凍機の熱効率は

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

ヒートポンプの熱効率は

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

である。

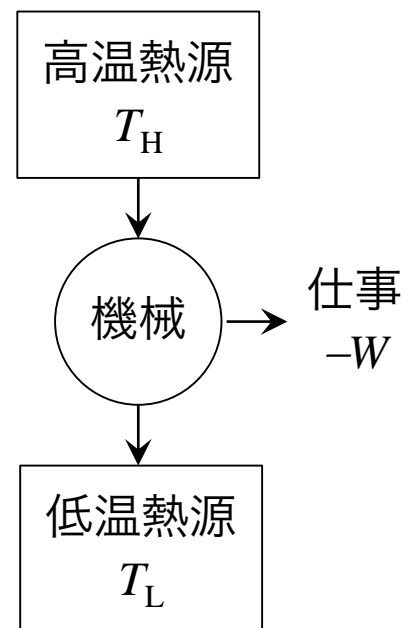


図 熱機関

2. 熱力学第二法則

【問題①】 カルノーサイクルで動作する次の機関の熱効率を求めよ。

- (1) 800°Cの高温熱源と25°Cの低温熱源の間で動作する熱機関
- (2) 室内が28°C、室外が35°Cのエアコン（冷凍機）
- (3) 25°Cの水を80°Cまで昇温させるヒートポンプ

【正解】

$$(1) \quad \eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{1073 - 298}{1073} = 0.722$$

$$(2) \quad \eta = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{301}{308 - 301} = 43$$

$$(3) \quad \eta = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{353}{353 - 298} = 6.42$$

2. 熱力学第二法則

第一法則 $dU = \delta Q + \delta W$ 、第二法則 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ より

$$dU = TdS + \delta W = TdS - pdV$$

が成り立つ。また

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp$$

である。ここで、

ヘルムホルツ自由エネルギー： $F \equiv U - TS$

ギブズ自由エネルギー： $G \equiv H - TS$

を定義すると、マクスウェルの関係式が導かれる。

$$dF = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp$$

なお、 $dF \leq 0$ (定容)、 $dG \leq 0$ (定圧) で自発的に化学反応が進行する。

3. 化学平衡

温度一定のもとでは

$$dG = Vdp$$

1 molの理想気体では

$$dG = RT \frac{dp}{p}$$

実在気体では、フガシティ f を用いて

$$dG = RT \frac{df}{f}, \quad G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

と表される。活量 a を標準状態のフガシティ f° との比
($a \equiv f/f^\circ$) で定義すると

$$dG = RT \ln a$$

3. 化学平衡

ここで、 $bB + cC \leftrightarrow dD + eE$ の反応を考える。

$$\begin{aligned}dG &= dG_D + eG_E - bG_B - cG_C \\ &= d(G_D^\circ + RT \ln a_D) + d(G_E^\circ + RT \ln a_E) \\ &\quad - d(G_B^\circ + RT \ln a_B) - d(G_C^\circ + RT \ln a_C) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}\end{aligned}$$

平衡とは、正反応の速度 v_1 と逆反応の速度 v_2 が等しい状態である。

$$v_1 = k_1[B]^b[C]^c$$

$$v_2 = k_2[D]^d[E]^e$$

k_i は速度定数、 $[X]$ はモル濃度である。

3. 化学平衡

$$K \equiv \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \simeq \frac{[D]^d [E]^e}{[B]^b [C]^c}$$

と定義すると

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

となる。この時の K を平衡定数と呼ぶ。

なお、理想気体では活量 a と分圧 p が等しくなる。

3. 化学平衡

【問題②】 1073 K、20 %H₂, 3 %H₂O, 77 %N₂混合ガス中における酸素分圧を求めよ。

ただし、 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の $\Delta G^\circ_{1073} = -187.9 \text{ kJ/mol}$ 、
気体定数 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。

【正解】

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \exp(-\Delta G^\circ / RT)} \right)^2$$
$$= \left(\frac{0.03}{0.20 \exp(187.9 \times 10^3 / 8.314 / 1073)} \right)^2 = 1.141 \times 10^{-20} \text{ atm}$$

3. 化学平衡

圧力一定のもとでは

$$\begin{aligned}d(\Delta G^\circ) &= -\Delta S^\circ dT \\ &= \frac{\Delta G^\circ}{T} dT - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad (\because \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - Td\Delta S^\circ)\end{aligned}$$

$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{T} - \frac{\Delta G^\circ}{T^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

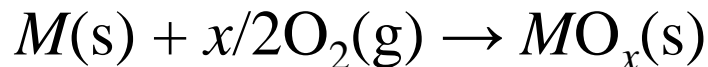
$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \Delta H^\circ d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$d(\ln K) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\because \Delta G^\circ = -RT \ln K)$$

平衡定数 K はアレニウス型の温度依存性を示し、ファントホッフの関係として知られている。

3. 化学平衡

ここで、金属 M と酸化物 MO_x の平衡を考える。



金属と酸化物が共存する場合、**固体の活量は1**であるため、

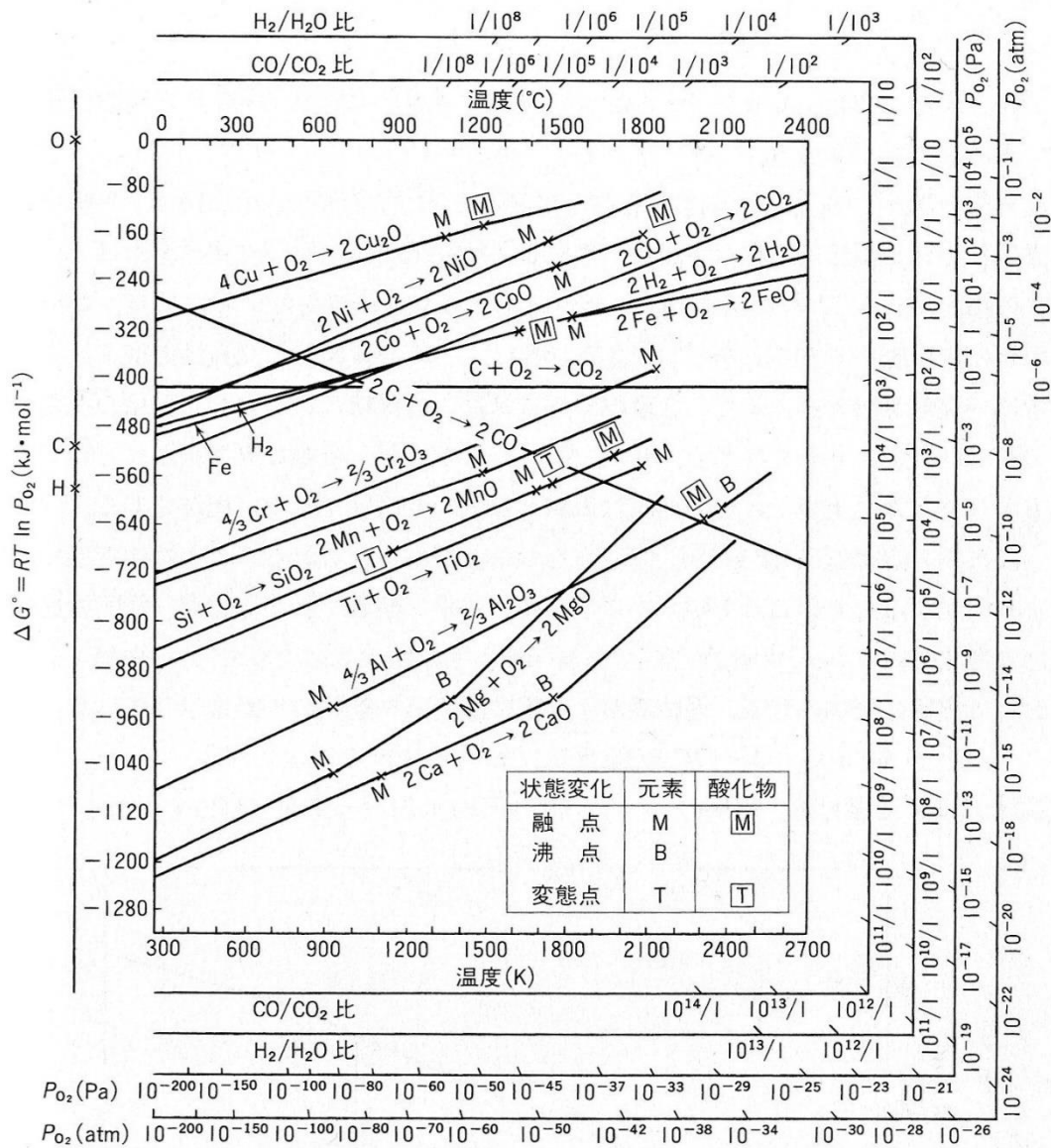
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MO_x}}{a_M p_{O_2}^{x/2}} = RT \ln p_{O_2}^{x/2}$$

となり、平衡酸素分圧が決まる。これより低い酸素分圧では金属が安定であり、これより高い分圧では酸化物が安定である。

ΔG° は温度に依存するため、平衡酸素分圧も温度に依存する。

各元素についてプロットした図はエリンガム図と呼ばれる。

3. 化学平衡



☒ エリンガム ☒

3. 化学平衡

【問題③】 1073 Kにおいてニッケルが酸化される平衡酸素分圧を求めよ。

ただし、 $\text{Ni(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NiO(s)}$ の $\Delta G^\circ = -244560 + 98.53T$ kJ/mol、気体定数 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。

【正解】

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{NiO}}}{a_{\text{Ni}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = RT \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$p_{\text{O}_2} = \left(\exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)^2 = \left(\exp \frac{-244560 + 98.53 \times 1073}{8.314 \times 1073} \right)^2 = 3.304 \times 10^{-14} \text{ atm}$$

ちなみに、1073 K、20 %H₂, 3 %H₂O, 77 %N₂混合ガス中の酸素分圧は $1.141 \times 10^{-20} \text{ atm}$ なので、金属Niが安定である。