

6章 WebにLink! 解説

熱力学第一法則では説明できない現象 (p. 90)

不可逆的な現象を考えてみる。たとえば気体の真空中への拡散、気体や液体の混合などの現象。

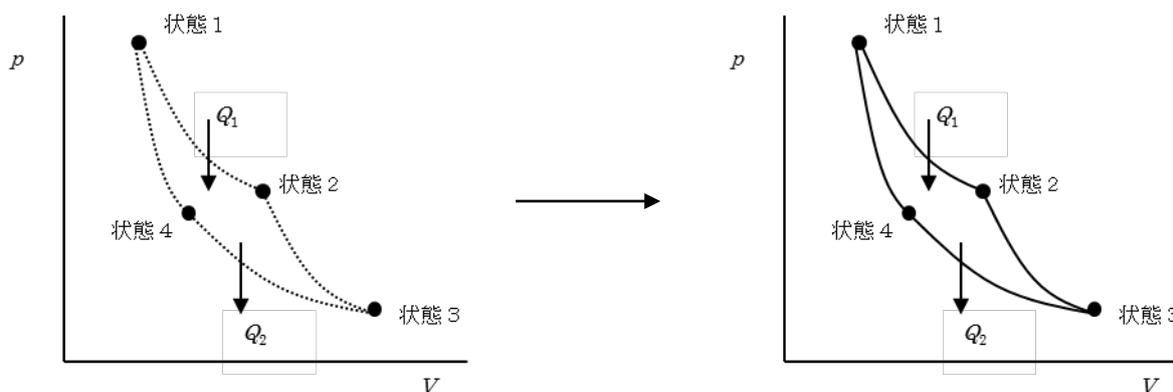
火力発電所のしくみ (p. 90)

水蒸気発電の主力発電である火力発電について、そのしくみは電気事業連合会 HPなどで図を見ることができる(下記 URL 参照)。水はボイラーで過熱水蒸気となり、タービンを回転し発電する。その後、水蒸気は復水器において海水で冷やされ水に戻り、ポンプで再びボイラーに送られる。

http://www.fepc.or.jp/enterprise/hatsuden/fire/kiryoku/sw_index_01/index.html

カルノーサイクルの $p - V$ 図 (p. 91)

ピストンに小さい重りを載せたり除いたりすることで、系(ここでは理想気体)は左の $p - V$ 図の点で示した状態をとりながら変化する。限りなく質量の小さい重りを用いる準静的過程では点の数は無数となり、これらの点が繋がることで右の $p - V$ 図で示したような曲線となる。



カルノーサイクルの効率を与える式 (式 6-7) の導出 (p. 92)

熱機関の効率 η を与える式 6-6 の Q_1 と Q_2 は、カルノーサイクルでは式 6-1 および式 6-3 より次式で与えられる。

$$Q_1 = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{および} \quad Q_2 = nRT_L \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (\text{i})$$

式(i)を式 6-6 に代入すると、次式となる。

$$\eta_c = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_H \ln \frac{V_2}{V_1} + T_L \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_H \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (\text{ii})$$

ポアソンの式（5章の式 5-25）から得られる関係式である式 6-5 を用いると式 6-7 を得る。

$$\eta_c = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad 6-7$$

200°C と 40°C で働くカルノーサイクルの効率 η_c は、各温度を絶対温度に変換した後、式 6-7 に代入することで以下の値となる。

$$\eta_c = 1 - \frac{(40 + 273.15)}{(200 + 273.15)} = 0.338$$

*9 Let' s try!! (p. 92)

発電電力量 P は $664300 \times 10^6 \text{ kWh}$ である。 $1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ より、 $1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$ であり、 $664300 \times 10^9 \times 3600 = 2.391 \times 10^{18} \text{ J}$ となる。一方原油の発熱量 Q は、 $139900 \times 10^6 \times 40400 \times 10^3 = 5.652 \times 10^{18} \text{ J}$ である。したがって発電効率 η は 42.30% である。

復水器の圧力を減少、水蒸気の温度を上昇、ボイラーの圧力を上昇させることにより発電効率を 5% 向上できたとすると、発電効率は 47.30% となる。この発電効率において使用される原油の体積は以下の値となる。

$$\frac{2.391 \times 10^{18}}{0.4730 \times 40400 \times 10^3} = 1.251 \times 10^{11} \text{ L}$$

したがって年間に節約される原油の体積は

$$139900 \times 10^6 - 1.251 \times 10^{11} = 1.480 \times 10^{10} \text{ L}$$

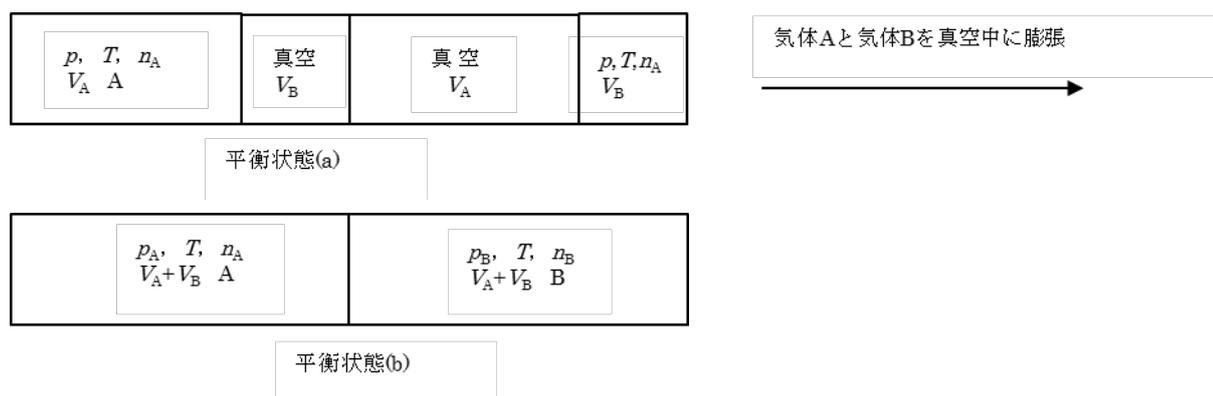
となる。原油の比重を 0.900 とすると 1332 万トンとなり、20 万トンタンカー 66.6 隻分に相当する。

圧力 p 、温度 T における二種類の理想気体（A と B）の混合に伴うエントロピー変化を求めるための可逆的過程 (p. 95)



物質質量 n_A [mol]の理想気体 A (圧力 p [Pa], 温度 T [K], 体積 V_A [m³]) と物質質量 n_B [mol]の理想気体 B (圧力 p [Pa], 温度 T [K], 体積 V_B [m³]) が別々の容器中に存在し, 平衡状態 (平衡状態 1) にある。二つの容器を隔てている壁を除き, 理想気体 A と B を混合させ新たな平衡状態 (平衡状態 2) に到達させた。この状態変化 (平衡状態 1 から平衡状態 2) は不可逆過程であるため直接エントロピー変化を求めることはできない。このため同じ状態変化を与える以下の可逆過程を考える。

理想気体 A が入った容器と真空にした体積 V_B の容器を並べ, また理想気体 B が入った容器と真空にした体積 V_A の容器を並べる (下の図平衡状態(a))。この状態は各理想気体にとって平衡状態 1 と同じ状態である。壁を除き, 各理想気体を真空中に拡散させることで, 理想気体 A の体積を V_A から V_A+V_B まで, 理想気体 B の体積を V_B から V_A+V_B まで膨張させる (下の図平衡状態(b))。真空に対する膨張であるため, 膨張による仕事はゼロであり, 膨張によって理想気体の内部エネルギーは変化しない。したがって熱力学第一法則より外界との間で熱の出入りがなく, 温度は変化しない。



この状態変化も不可逆過程であるが, 等温条件下で可逆的に平衡状態 (a)から平衡状態 (b)まで変化させたとしてエントロピー変化を求めることができる。例題 6-1(1)の式 6-21 より, 理想気体 A に対するエントロピー変化 ΔS_A は次式で与えられる。

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = n_A R \ln \frac{p}{p_A} \quad (\text{i})$$

同様に理想気体 B に対するエントロピー変化 ΔS_B は次式で与えられる。

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = n_B R \ln \frac{p}{p_B} \quad (\text{ii})$$

エントロピーは示量因子 (示量性状態量) であるので, 平衡状態 1 から平衡状態 (b) の変化における系全体のエントロピー変化 $\Delta S_{1 \rightarrow b}$ は各エントロピー変化の和で与えられ, 次式となる。

$$\Delta S_{1 \rightarrow b} = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = n_A R \ln \frac{p}{p_A} + n_B R \ln \frac{p}{p_B} \quad (\text{iii})$$

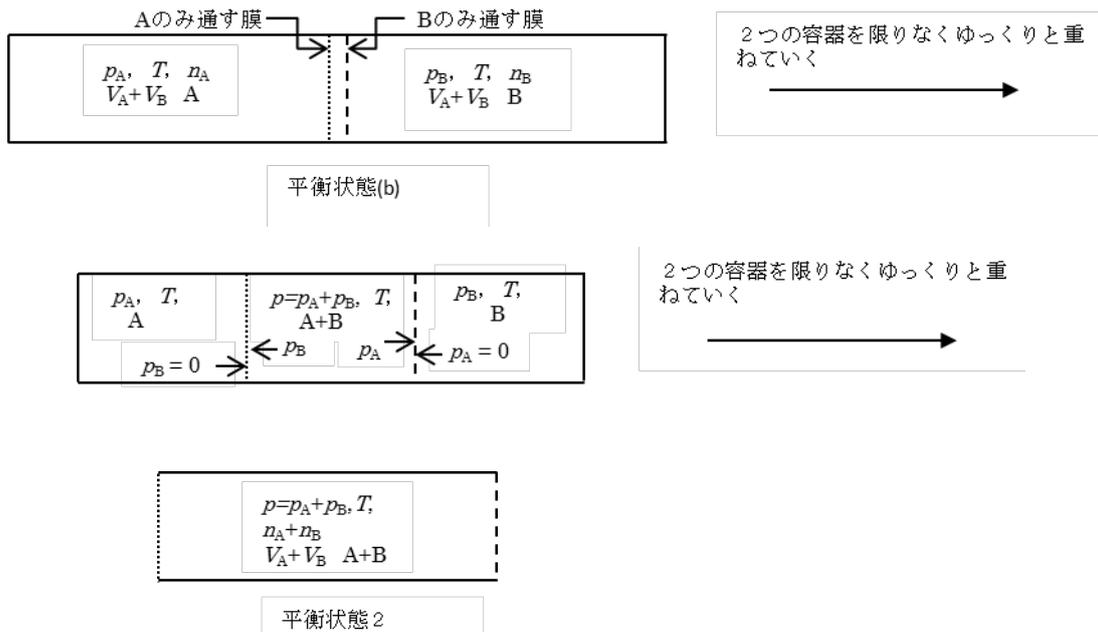
p_A と p_B は平衡状態 2 における各理想気体の分圧に等しいため、混合気体中のモル分率を用いて次式のように表すことができる。

$$p_A = p \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = p x_A, \quad p_B = p \frac{n_B}{(n_A + n_B)} = p x_B \quad (\text{iv})$$

ここで x_A と x_B は平衡状態 2 の混合気体中における理想気体 A と B のモル分率である。したがって式 (iii) は次式となる。

$$\Delta S_{1 \rightarrow b} = R(n_A \ln \frac{p}{p_A} + n_B \ln \frac{p}{p_B}) = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (\text{v})$$

次に理想気体 A と B を可逆的に混合させるため、以下の図に示すように二つの容器が接している壁の一方に理想気体 A のみを通す膜を、もう一方に理想気体 B のみを通す膜を取り付け、二つの容器を限りなくゆっくりと（可逆的に）重ねていくとする。



平衡状態 (b) から平衡状態 2 への変化において、理想気体 A, B とも膨張による仕事はゼロであり（それぞれの気体について外圧がゼロであるため）、また温度が変化しない（理想気体であるため分子間の相互作用がない）ため内部エネルギー変化もゼロである。したがって熱力学第一法則より熱の出入りがなく、この可逆過程の状態変化に対するエントロピー変化 $\Delta S_{b \rightarrow 2}$ はゼロである。

したがって、平衡状態 1 から平衡状態 2 への変化に伴うエントロピー変化 ΔS は次式で与えられる。

$$\Delta S = \Delta S_{1 \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow 2} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (\text{vi})$$

微視的状態と微視的状態数の総数 (p. 96)

最初に数字を並べる場合において、並べ方の数の求め方について考える。異なる4個の数字①, ②, ③, ④を並べる場合、その並べ方の数 W_B は、最初の数字は4通り、二番目の数字は3通り、三番目の数字は2通り、最後の数字は1通りであるため、 $W_B = 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 4! = 24$ である。4個の数字の中で2個が同じである①, ①, ②, ③の場合の W_B は、2個の数字が区別できないため、 $W_B = \frac{4!}{2!} = 12$ となる。さらに4個の数字の

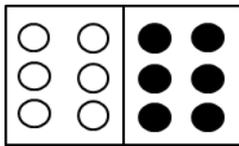
中で3個が同じである①, ①, ①, ②の場合の W_B は、 $W_B = \frac{4!}{3!} = 4$ となる。

同様に考えることで、 N_1 個の理想気体 A と N_2 個の理想気体 B の W_B は、A 分子同士、B 分子同士が区別できないため次式で与えられる。

$$W_B = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (i)$$

次に理想気体 A と理想気体 B が混合する場合の W_B について考える。分子数はともに6個とする。異なった混合状態を下の図に示す。ここで○は理想気体 A の分子を、●は理想気体 B の分子を表すとする。取りうる各状態を微視的状態という。

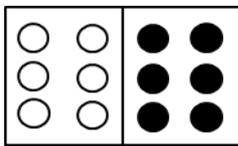
混合前の状態



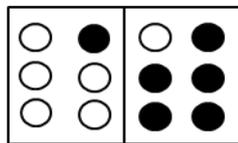
この微視的状態の W_B は理想気体 A と理想気体 B が互いに影響を及ぼさないため、それぞれ理想気体に対する W_B の積で与えられる。それぞれの W_B は式 (i) で求められる。

$$W_B = \frac{(6+0)!}{6! \times 0!} \times \frac{(6+0)!}{6! \times 0!} = 1 \quad (ii)$$

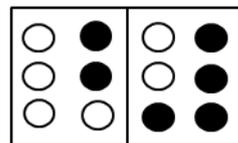
混合後の状態



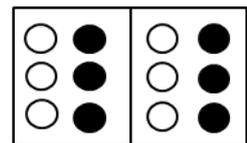
(a)



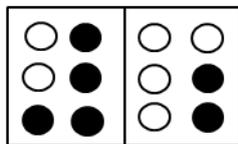
(b)



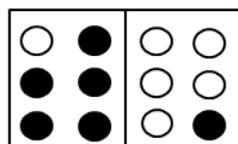
(c)



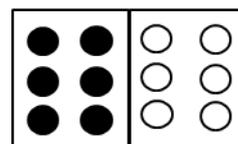
(d)



(e)



(f)



(g)

混合後の(a)の微視的状態は混合前と同じであるため、 $W_B=1$ である。
 (b)状態の W_B は、A分子5個とB分子1個における W_B とA分子1個とB分子5個における W_B の積で与えられるため次式となる。

$$W_B = \frac{(5+1)!}{5! \times 1!} \times \frac{(1+5)!}{1! \times 5!} = 36 \quad (\text{iii})$$

(c)の状態の W_B は、A分子4個とB分子2個における W_B とA分子2個とB分子4個における W_B の積で与えられるため次式となる。

$$W_B = \frac{(4+2)!}{4! \times 2!} \times \frac{(2+4)!}{2! \times 4!} = 225 \quad (\text{iv})$$

(d)の状態の W_B は、A分子3個とB分子3個における W_B とA分子3個とB分子3個における W_B の積で与えられるため次式となる。

$$W_B = \frac{(3+3)!}{3! \times 3!} \times \frac{(3+3)!}{3! \times 3!} = 400 \quad (\text{v})$$

微視的状態(e), (f), (g)の W_B はそれぞれ(c), (b), (a)の微視的状態の W_B と同じである。したがって(e)の状態の W_B は以下の値である。

$$W_B = \frac{(2+4)!}{2! \times 4!} \times \frac{(4+2)!}{4! \times 2!} = 225 \quad (\text{vi})$$

(f)の状態の W_B は以下の値である。

$$W_B = \frac{(1+5)!}{1! \times 5!} \times \frac{(5+1)!}{5! \times 1!} = 36 \quad (\text{vii})$$

(g)の状態の W_B は、 $W_B=1$ である。

微視的状態(a)から(g)の W_B の総数は、 $1+36+225+400+225+36+1=924$ あるいは式(i)より $W=12!/(6! \times 6!)=924$ である。したがって(a)の状態が出現する確率は $1/924$ 、(b)の状態が出現する確率は $36/924$ 、(c)の状態が出現する確率は $225/924$ 、(d)の状態が出現する確率は $400/924$ となる。(e), (f), (g)の状態が出現する確率は、それぞれ $225/924$ 、 $36/924$ 、 $1/924$ である。これらの結果より、均一に混合した状態(微視的状態(d))の W_B が最も大きく、出現確率が高いことが分かる。分子数を増やしていくと、均一に混合した微視的状態の W_B は他の微視的状態の W_B よりも圧倒的に大きくなる。さらに分子数がアボガドロ数程度の非常に大きな個数では、均一に混合した微視的状態の W_B はすべての微視的状態の W_B の総数に等しいと置くことができる。この結果を用いることで、式6-31からアボガドロ数個程度の理想気体AとBの混合に伴うエントロピー変化 ΔS を求めることができる。

理想気体Aの分子数を N_1 個、理想気体Bの分子数 N_2 個とする。混合前の微視的状態の W_B は、 $W_B=1$ である。均一に混合した微視的状態の W_B はすべての微視的状態の W_B の総数に等しいと置くことができるため、式(i)より $W_B=(N_1+N_2)!/(N_1!N_2!)$ である。式6-31にこれらの W_B

を代入することで次式を得る。

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} - k_B \ln 1 = k_B \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (\text{viii})$$

アボガドロ数程度の大きな数 N に対しては、以下の近似式（スターリングの公式）が成り立つ。

$$\ln N! = N \ln N - N$$

スターリングの公式を用いると、式(viii)は次式となる。

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B [(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2] \\ &= k_B [N_1 \ln \frac{(N_1 + N_2)}{N_1} + N_2 \ln \frac{(N_1 + N_2)}{N_2}] \\ &= -k_B [N_1 \ln \frac{N_1}{(N_1 + N_2)} + N_2 \ln \frac{N_2}{(N_1 + N_2)}] \quad (\text{ix}) \end{aligned}$$

N_1 と N_2 は A と B の物質質量 (n_A と n_B)、アボガドロ数 N_A を用いることで $N_1 = n_A N_A$ および $N_2 = n_B N_A$ と表せるため、式(ix)は次式となる。

$$\Delta S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (\text{x})$$

ここで x_A と x_B は混合状態における A と B のモル分率である。式(x)は例題 6-1(4)の式 6-27 と一致する。

任意の温度、 T [K]における化学反応のエントロピー変化を求める式（式 6-34）の導出 (p. 97)

エントロピーは状態量であるため、任意の温度におけるエントロピー変化 ΔS_T^\square は、図 6-9 で示された経路に基づき次式で表せる。

$$\Delta S_T^\square = \Delta S_1 + \Delta S_{298}^\square + \Delta S_2 \quad (\text{i})$$

ΔS_1 と ΔS_2 は定圧条件下における温度変化に伴うエントロピー変化であるため、例題 6-1(2)の式 6-23 より以下の式で与えられる。

$$\Delta S_1 = \int_T^{298.15} \frac{[aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]}{T} dT \quad (\text{ii})$$

$$\Delta S_2 = \int_{298.15}^T \frac{[cC_{p,m}(C) + dC_{p,m}(D)]}{T} dT \quad (\text{iii})$$

式(ii)と式(iii)を式(i)に代入すると次式となる。

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\square &= \Delta S_1 + \Delta S_{298}^\square + \Delta S_2 = \int_T^{298.15} \frac{[aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]}{T} dT + \Delta S_{298}^\square + \int_{298.15}^T \frac{[cC_{p,m}(C) + dC_{p,m}(D)]}{T} dT \\ &= \Delta S_{298}^\square + \int_{298.15}^T \frac{[cC_{p,m}(C) + dC_{p,m}(D)] - [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]}{T} dT \quad (\text{iv}) \end{aligned}$$

ここで $[cC_{p,m}(C)+dC_{p,m}(D)]-[aC_{p,m}(A)+bC_{p,m}(B)]$ を ΔC_p と置くと，式 6-34 を得る。

式 6-44 と式 6-45 の導出 (p. 100)

ギブスエネルギーの定義式 $G=H-TS$ より， G の微小変化は次式となる。

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (i)$$

式 6-43 を式 (i) に代入すると，式 6-44 が得られる。

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp \quad 6-44$$

ヘルムホルツエネルギーの定義式 $A=U-TS$ より， A の微小変化は次式となる。

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (ii)$$

式 6-41 を式 (ii) に代入すると，式 6-45 が得られる。

$$dA = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad 6-45$$

マクスウェルの関係式 (式 6-51, 式 6-53, 式 6-55) の導出 (p. 101)

式 6-43 は H が S と p の関数であることを示している。つまり $H=H(S,p)$ である。したがって S が S から $S+dS$ ， p が p から $p+dp$ まで変化することによる H の変化量は， H の全微分で与えられる。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (i)$$

式 6-43 と式 (i) を比較することで，次の関係式を得る。

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{および} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad 6-50$$

さらに $H=H(S,p)$ であることより，次の関係式が成り立つ。

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right]_p \quad (ii)$$

式 6-50 を式 (ii) に代入することで，式 6-51 を得る。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad 6-51$$

式 6-44 は G が T と p の関数であることを示している。つまり $G=G(T,p)$ である。したがって T が T から $T+dT$ ， p が p から $p+dp$ まで変化することによる G の変化量は， G の全微分で与えられる。

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (iii)$$

式 6-44 と式 (iii) を比較することで，次の関係式を得る。

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{および} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad 6-52$$

さらに $G = G(T, p)$ であることより，次の関係式が成り立つ。

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p \quad (\text{iv})$$

式 6-52 を式 (iv) に代入することで，式 6-53 を得る。

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad 6-53$$

式 6-45 は A が T と V の関数であることを示している。つまり $A = A(T, V)$ である。したがって T が T から $T + dT$ ， V が V から $V + dV$ まで変化することによる A の変化量は， A の全微分で与えられる。

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{v})$$

式 6-45 と式 (v) を比較することで，次の関係式を得る。

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad \text{および} \quad -p = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad 6-54$$

さらに $A = A(T, V)$ であることより，次の関係式が成り立つ。

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V \quad (\text{vi})$$

式 6-54 を式 (vi) に代入することで，式 6-55 を得る。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad 6-55$$

式 6-64 の導出 (p. 102)

ギブスエネルギーの定義式 $G = H - TS$ より， G の微小変化は次式で表される。

$$dG = dH - SdT - TdS \quad (\text{i})$$

一方エンタルピーの定義式 $H = U + pV$ より， H の微小変化は次式で表される。

$$dH = dU + Vdp + pdV \quad (\text{ii})$$

開放系に対する熱力学第一法則 $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$ を式 (ii) に代入すると，式 (iii) が得られる。

$$dH = TdS - pdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (\text{iii})$$

式 (iii) を式 (i) に代入すると，式 (iv) となる。

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (\text{iv})$$

式(iv)は G が $T, p, n_1, n_2, \dots, n_c$ の関数であることを示しており、以下のように全微分で表すことができる。

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (\text{v})$$

式(iv)と式(v)を比較することで、式 6-64 を得る。

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad 6-64$$