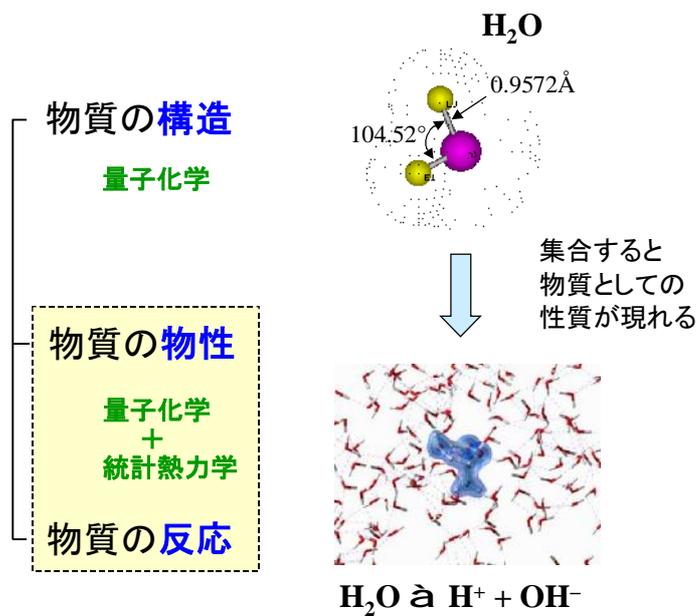


熱力学という学問

梶本興亜



産業革命

17世紀：イギリスの東インド会社一綿の輸入



鉄器需要の増大—木材の枯渇—石炭の使用

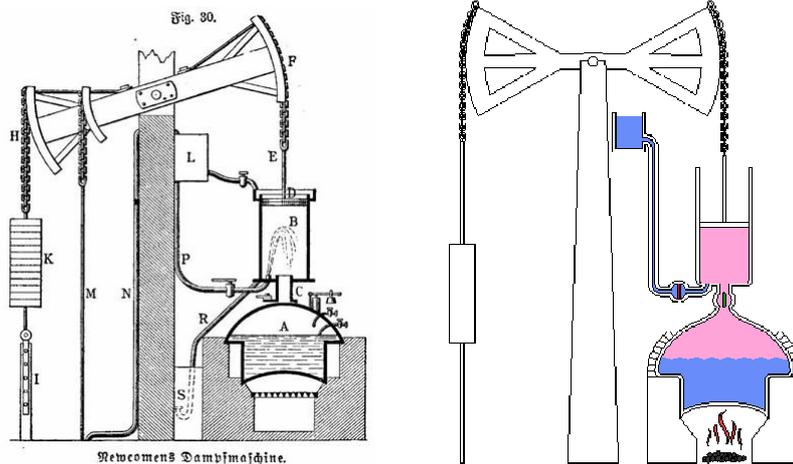


化石燃料の採掘—石炭



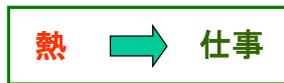
炭坑の地下水対策

—馬を使つての地下水の汲み上げ—1馬力

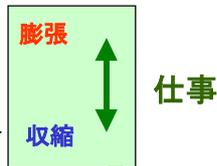


ニューコメンの蒸気機関（1710年）

図はWikimediaより引用



100°Cの水蒸気
 T_1
熱
10°Cの水
 T_2



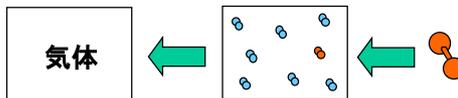
熱と仕事は等価である (ジュール)
熱の仕事当量
1 cal = 4.18 J

最大効率 h は温度差だけで決まる (カルノー)

$$h = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} = \frac{(373 - 283)}{373} = 24\%$$

ニューコメンの熱機関の実際の効率は1%程度で、水を汲み出すために、採掘石炭の40%を消費した。それでも10馬力の仕事をした。

分子から物質へ
—熱力学の成立—



- | | | |
|-------|--------|----------------|
| 1820年 | カルノー | カルノーサイクル |
| 1845年 | ジュール | 熱の仕事当量 |
| 1850年 | クラウジウス | 熱力学第1法則 |
| 1865年 | クラウジウス | 熱力学第2法則、エントロピー |
| 1876年 | ギブズ | 熱力学的平衡の解析 |



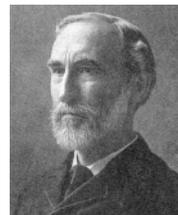
Sadi Carnot



J.P. Joule



R.J.E. Clausius



J.W. Gibbs
写真はWikimediaより引用

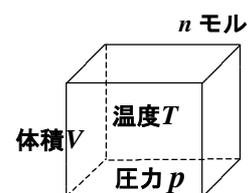
気体の状態方程式

ボイルーシャルルの法則

理想気体の状態方程式： $pV=nRT$

気体定数

$$R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



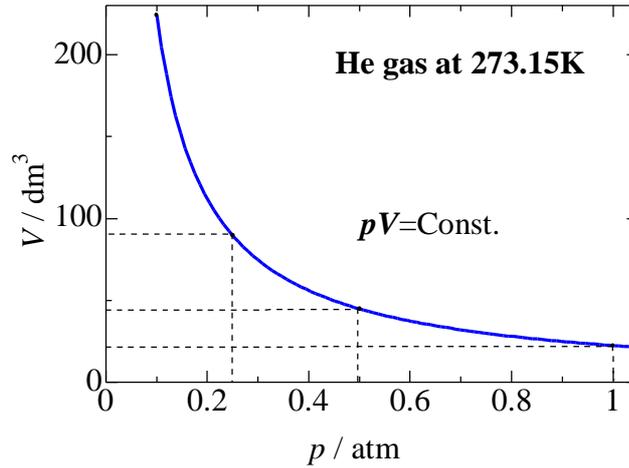
理想気体とは、分子間相互作用のない分子集団で出来た気体
従って、液体になることはない。

実在気体とは、分子間相互作用のある分子の集団で出来た気体
従って、液体や固体になる。

→ 理想気体の状態方程式では表せない。

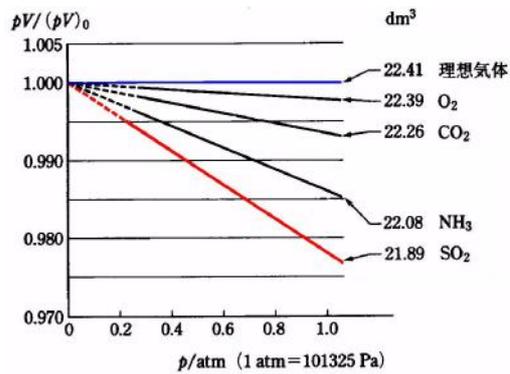
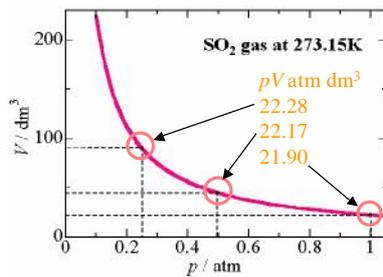
気体の状態方程式－ボイルの法則

$$pV = \text{一定}$$



気体の状態方程式－ボイルの法則

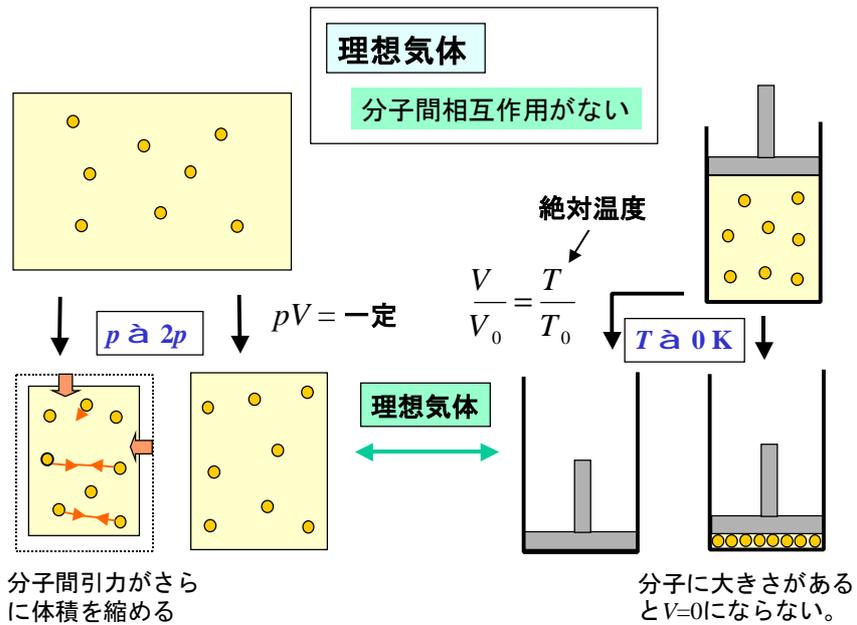
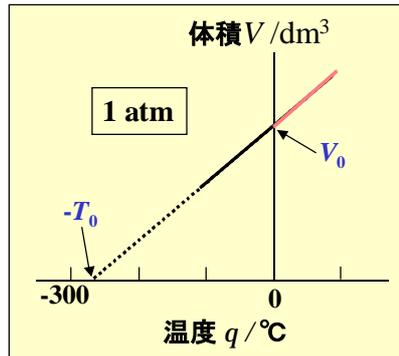
$$pV = \text{一定?}$$



分子間に力が働かない理想気体では、圧力に関わらず、0°C、1モルの体積は22.4mlとなる。

気体の状態方程式－シャルルの法則

$$V = \frac{V_0}{T_0}q + V_0 \quad \text{or} \quad \frac{V}{V_0} = \frac{q + T_0}{T_0}$$



理想気体の状態方程式

$pV = \text{一定}$ (一定温度のとき) : Boyleの法則

$\frac{V}{T} = \text{一定}$ (一定圧力のとき) : Charlesの法則

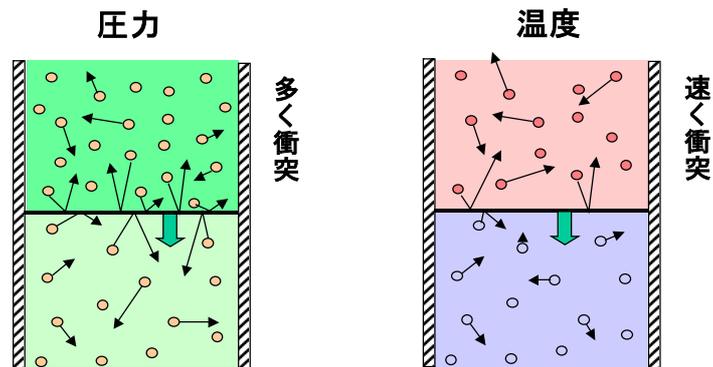
$$\frac{pV}{T} = \text{一定} = nR$$

R: 気体定数

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ dm}^3}{273.15 \text{ K}} = 0.082057 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$= \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \text{ dm}^3}{273.15 \text{ K}} = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

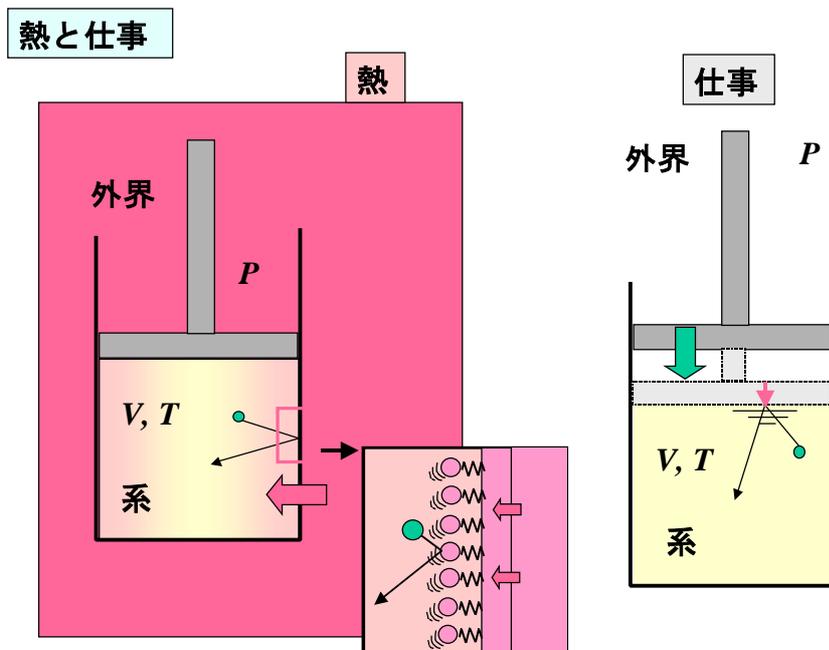
気体分子運動論

気体の圧力や温度を理解するためには、気体分子が飛び回っていると考える必要がある。

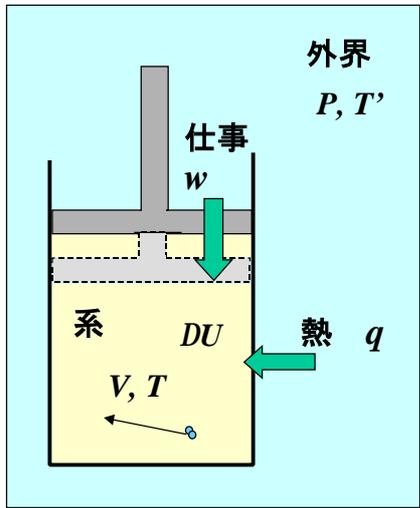


熱と仕事

熱力学第 1 法則



系と外界との間のエネルギーの出入り



熱力学第一法則

$$DU = q + w$$

内部エネルギーの増加

熱として入ってくるエネルギー

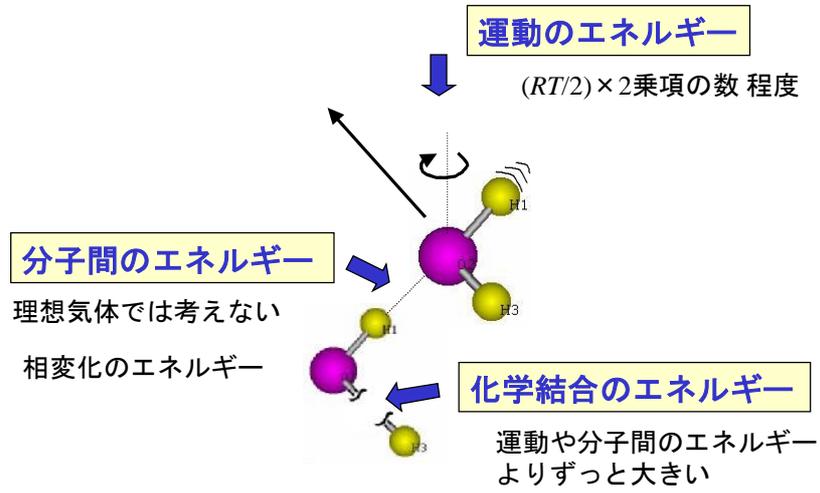
仕事をされて入ってくるエネルギー

$$w = -pdV$$

圧縮される ($dV < 0$) とエネルギーが入ってくる

エネルギー

物質のエネルギー



エントロピー 熱力学第2法則

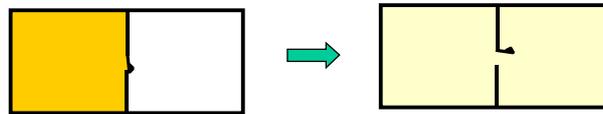
変化の方向

物事はより無秩序な状態に進む

覆水は盆に返らず



拡がった気体



分子数	1	2	3	4	...	10	...	N
分子が総て左側にある確率	$1/2$	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/1024$	$1/1024$	$1/1024$	$(1/2)^N$

状態変化の方向

➡ 確率（場合の数 W ）が支配する

A-F の 6 人にリンゴを分ける



$W = 6$ 通り

$6 \times 5 = 30$ 通り

$6 \times 5 \times 4 = 120$ 通り

小人数に分けるよりも、多人数に分ける場合の数の方が圧倒的に大きい

(A-F) →

$$W = \frac{6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{1!1!1!3!}$$

リンゴをやり取りさせると、沢山の人数がリンゴを持つ分布に落ち着いていく。逆方向の変化は起こらない。

エントロピー S

$$S = k_B \ln W$$

場合の数

エントロピーが大きいほど、状態の数が多く、
そのような状態は実現されやすい。

ボルツマン分布

状態の数 W を最大にする分布 = ボルツマン分布

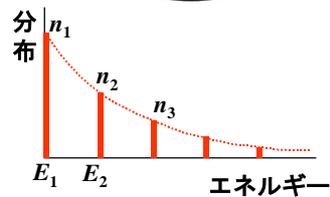
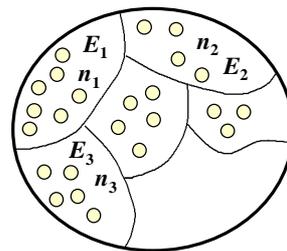
$$N = \sum_i n_i \quad E = \sum_i n_i e_i \quad \text{の条件下で}$$

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad \text{を最大にする分布}$$

$$n_i = (N/q) e^{-e_i/k_B T}$$

$$\text{ただし、} q = \sum_i e^{-e_i/k_B T}$$

は全分布の和で、状態和あるいは
分配関数と呼ばれる。



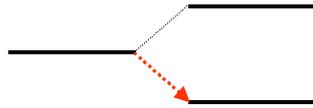
ギブズエネルギー



系の変化の方向

エンタルピー支配

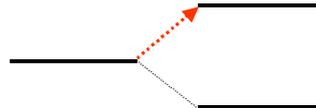
$$\Delta H_{sys} < 0$$



発熱反応は起こりやすい

エントロピー支配

$$\Delta S_{sys} > 0$$



状態数を増す反応は
起こりやすい

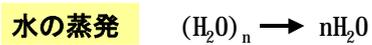
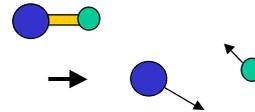
バランスを考えるとどうなるのか

具体例



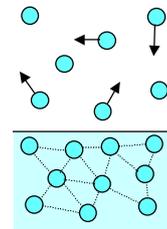
A-B結合が切断される $D_r H > 0$

1分子が2分子になる $D_r S > 0$



蒸発熱が必要 $D_r H > 0$

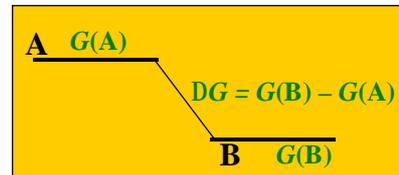
気体状態の状態数は液
体よりも大きい $D_r S > 0$



ギブズの自由エネルギー

ギブズの自由エネルギーの定義：

$$DG = DH - TDS$$



$DS = -\frac{1}{T}(DH - TDS) > 0$ の時、系の変化が可能であるので、

$DG < 0$ $A \rightleftharpoons B$ 正方向に変化

$DG = 0$ $A \rightleftharpoons B$ 変化しない

$DG > 0$ $A \rightleftharpoons B$ 逆方向に変化

相平衡と化学平衡

具体的な応用



	$D_f G^0(298.15 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$D_r G^0 = 2 \times 51.3 - 97.8$ $= 4.8 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$
N_2O_4	97.8	
NO_2	51.3	

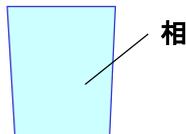
298.15 K、1 barでは、平衡は $\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の方向に向かう



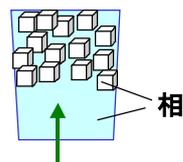
$T / ^\circ\text{C}$	p / torr	$D_{\text{trs}} H$ kJ mol^{-1}	S_{trs} $\text{J mol}^{-1} \text{deg}^{-1}$	$D_{\text{trs}} G^0$ kJ mol^{-1}	
100	760	40.67	108.99	0	平衡
25	760	43.89	118.24	8.64	水蒸気 \rightleftharpoons 水
25	23.8	43.89	147.20	0	平衡

相 (Phase)

均一系

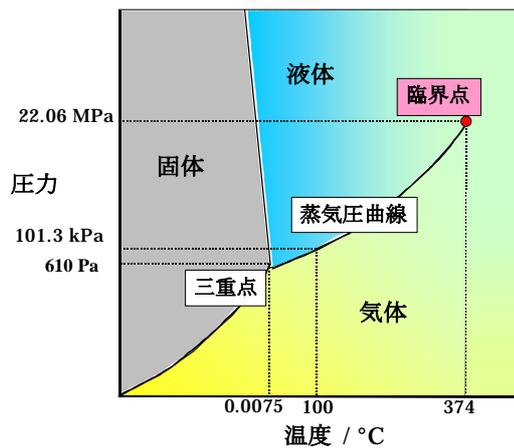


不均一系



液相と固相が共存し相平衡の状態にある。

水の三態



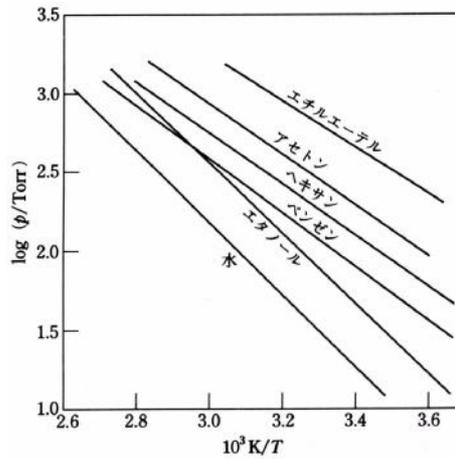
1 成分系の2 相平衡

クラウジウスークラペイロンの式を気液平衡に応用する。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T(V_m^g - V_m^l)} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{TV_m^g}$$

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C$$



CO₂の状態図

