

## 5.19/2016 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

二回生

1. 教科書(マッカーリ・サイモン)の P-V 図(図 20.3)に示された諸過程の仕事エネルギー、熱エネルギーを求めるところはわかったが、同じ過程について、内部エネルギーの変化だけでなく、エントロピー変化  $\Delta S$ 、エンタルピー変化  $\Delta H$ 、ヘルムホルツの自由エネルギー  $\Delta A$ 、ギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G$  を求めなければならない。どうすればよいのかわからないので、これら熱力学変数の意味も含めて教えてほしい。

回答内容

1. 熱力学の第一法則に第二法則のエントロピーの定義式  $dS = \delta Q/T$  を代入すると得られる式  $dU = TdS - PdV$  から、変数の変換 ( $T \leftrightarrow S, V \leftrightarrow P$ ) により新しい熱力学変数  $H, A, G$  が総て導かれ、それらはいずれも状態量であることを説明した。

この方法に基づけば、例えば  $H$  の変化については式(1)又は式(2)のように表されるが、

$$dH = TdS + VdP \quad (1)$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) \quad (2)$$

式(1)の右辺の各項は状態量ではないので、経路を指定して変化量を求めなければならない。

一方、式(2)の右辺の各項は状態量なので、始点と終点が指定されれば変化量は経路に依らずに同じ値になる。両方の形で式を覚えておくこと。ここで式(2)で注意しておかねばならないのは

$$\Delta(PV) \neq P\Delta V + V\Delta P$$

であって、微分で用いる  $d(PV) = PdV + VdP$  と同様の関係は成り立たないことである。

$G$  についても式(3)、(4)を用いて上と同様の説明をした。

$$dG = -SdT + VdP \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - \Delta(TS) \quad (4)$$

ただし等温過程では、式(4)は式(5)のように書くことができるので、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

エントロピーの変化量が分かっているならば、 $\Delta G$  を求めることができる、と回答。具体的に

はテキストの図の過程 A、過程 D、過程 D+E について熱力学諸量の変化量を学生は求めることができた。

以上