

1. 気体 - 分子動力学 -

1.4. エントロピーのエネルギー寄与

2007年5月11日

Gibbsエネルギー



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

Gibbsエネルギーの定義：

$$G \equiv H - TS$$

等温等圧下での平衡系の自発的
過程を取り扱うための指標

等温過程(1→2)では、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G = G_2 - G_1 = 0 \rightarrow$ 平衡状態

$\Delta G < 0 \rightarrow$ 1から2へ自発的に進行

$\Delta G > 0 \rightarrow$ 2から1へ自発的に進行

$$dG = dH - (TdS + SdT)$$

$H = U + PV$ だから、

$$dG = (dU + PdV + VdP) - (TdS + SdT)$$

可逆変化では $dq_{rev} = TdS$ だから、

熱力学第1法則より、

$$dH = dq_{rev} + d\bar{w} = TdS - PdV$$

ΔH	ΔS	ΔG
+	+	高温で正方向、低温で逆方向
+	-	温度によらず逆方向
-	+	温度によらず正方向
-	-	低温で正方向、高温で逆方向

$$\begin{aligned} \therefore dG &= (TdS - PdV + PdV + VdP) \\ &\quad - (TdS + SdT) \\ &= VdP - SdT \end{aligned}$$

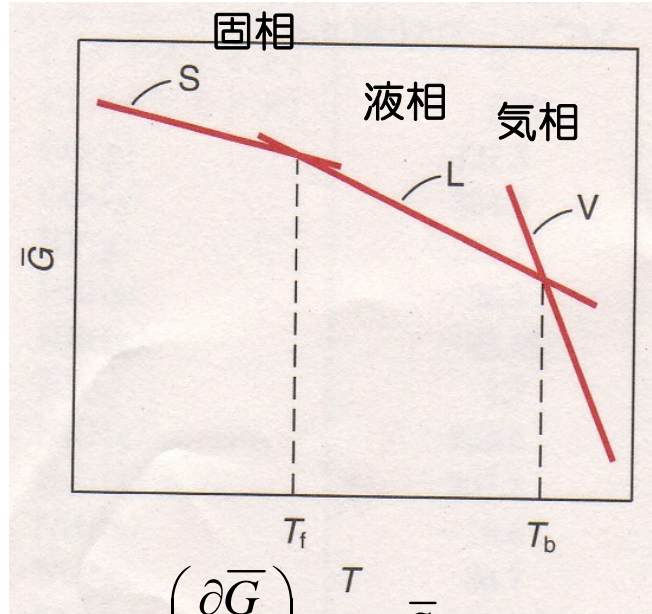
$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

相平衡とGibbsエネルギー

相(phase)：系内における均一な部分。固相、液相、気相など
 相平衡：単位molあたりのGibbsエネルギーが2相で等しい状態
 例えば、固相と液相が平衡→

$$\bar{G}_{\text{固相}} = \bar{G}_{\text{液相}}$$

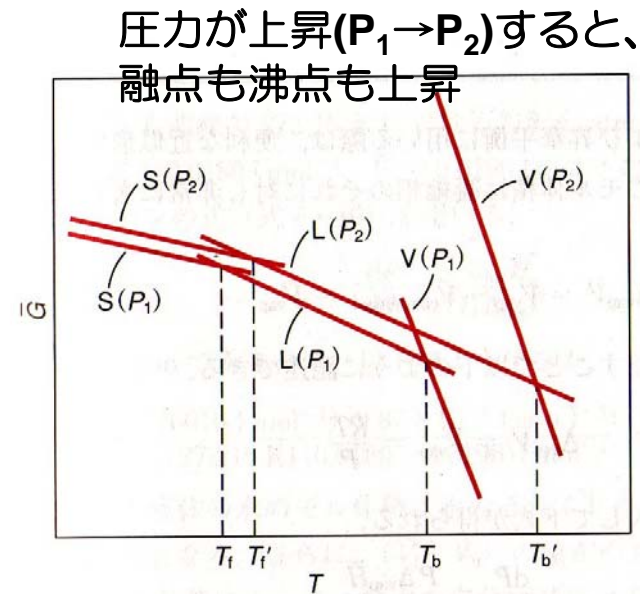
一定圧力でのモルGibbsエネルギーの温度による変化



$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}$$

$$\bar{S}_{\text{vap}} \gg \bar{S}_{\text{liquid}} > \bar{S}_{\text{solid}}$$

一定温度でのモルGibbsエネルギーの圧力依存性



$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$$

Clapeyronの式とClausius-Clapeyronの式

Clapeyronの式



Benoit-Paul-Emile Clapeyron
(1799-1864)

$$\begin{aligned}d\bar{G}_\alpha &= d\bar{G}_\beta \\d\bar{G}_\alpha &= \bar{V}_\alpha dP - \bar{S}_\alpha dT = d\bar{G}_\beta = \bar{V}_\beta dP - \bar{S}_\beta dT \\(\bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta) dT &= (\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta) dP \\ \therefore \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}\end{aligned}$$

Clausius-Clapeyronの式



Rudolf Julius Clausius
(1822-1888)

蒸発や昇華については、気相のモル体積が凝縮相よりずっと大きいので、

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{気相}} \bar{V} &= \bar{V}_{\text{気相}} - \bar{V}_{\text{凝縮相}} \approx \bar{V}_{\text{気相}} = \frac{RT}{P} \\ \therefore \frac{dP}{dT} &= \frac{P\Delta_{\text{気相}} \bar{H}}{RT^2} \\ \therefore \frac{dP}{P} &= d \ln P = \frac{\Delta_{\text{気相}} \bar{H} dT}{RT^2}\end{aligned}$$

Gibbsエネルギー関連の必要な知識

GibbsエネルギーGは、
等温等圧下での平衡系の自発的
過程を取り扱うための指標

平衡系のエネルギー変化で役に立つ式
 $dG = dH - (SdT + TdS) = VdP - SdT$
平衡に達すると、 $dG = 0$

$$G \equiv H - TS$$

Gibbsエネルギーを考えると、**平衡系から平衡系への自発的過程**の議論がほとんど!

化学平衡でのエネルギー変化

等温等圧でのエネルギー変化 $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

等温での圧力によるエネルギー変化 $\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

等圧での温度によるエネルギー変化 $\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

相平衡でのエネルギー変化

気相と液相が平衡 $\rightarrow G(\text{気相}) = G(\text{液相})$, $dG(\text{気相}) = dG(\text{液相})$

Clausius-Clapeyronの式 $\rightarrow V_{\text{気相}}dP - S_{\text{気相}}dT = V_{\text{液相}}dP - S_{\text{液相}}dT$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{熱の出入りのみ})$$

分子間相互作用に対するポテンシャル関数

経験的パラメータ

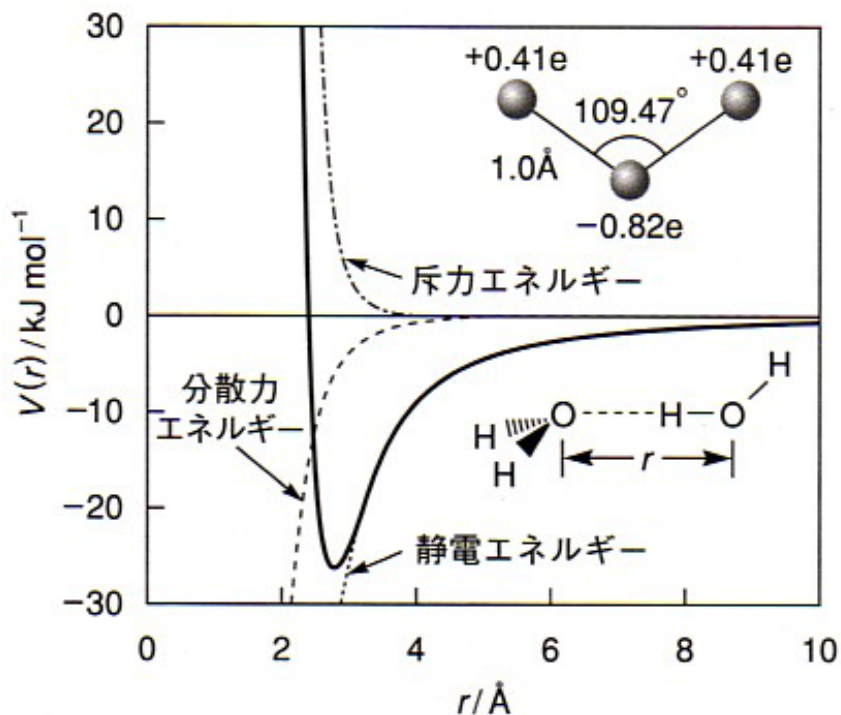
$$V(r_{\alpha\beta}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} + 4\epsilon_{\alpha\beta} \left\{ \left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right\} \right]$$

分子間距離 $r_{\alpha\beta}$ (green circle)
 静電相互作用 $\frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$ (red underline)
 斥力 $\left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12}$ (blue underline)
 分子間力 $\left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6$ (orange underline)

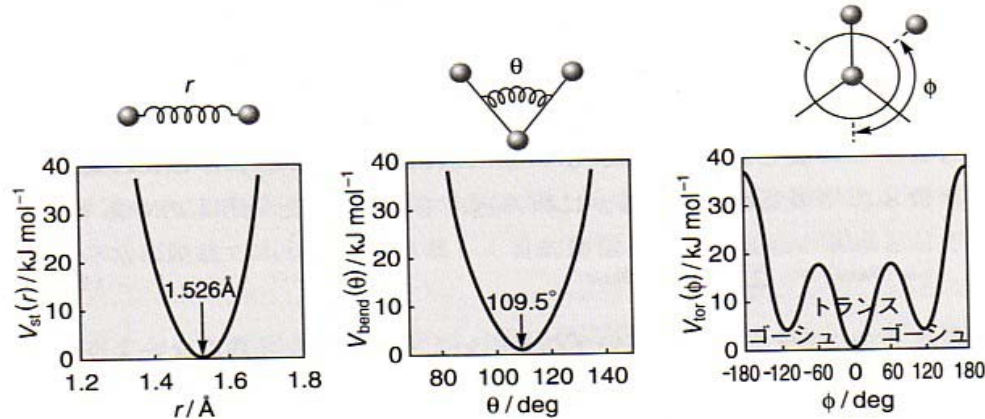


Sir John Lennard-Jones (1894-1954)

Lennard-Jonesポテンシャル (水分子の場合)



分子内ポテンシャル関数 (炭化水素鎖)
 r =結合距離、 θ =結合角、 ϕ =ねじれ角



伸縮運動

変角運動

ねじれ運動

運動方程式 (Newtonの第2法則)

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = F_i(t) = - \frac{dV(\mathbf{r}_N)}{d\mathbf{r}_i}$$

← ポテンシャル
関数

物理量Aの時間ステップごとの単純平均=時間平均

時間平均

$$\langle A \rangle_t = \frac{\sum_{k=1}^M A(t_k)}{M}$$

← 各時間ステップ
での値

無限時間での平均=統計平均 (エルゴード定理)

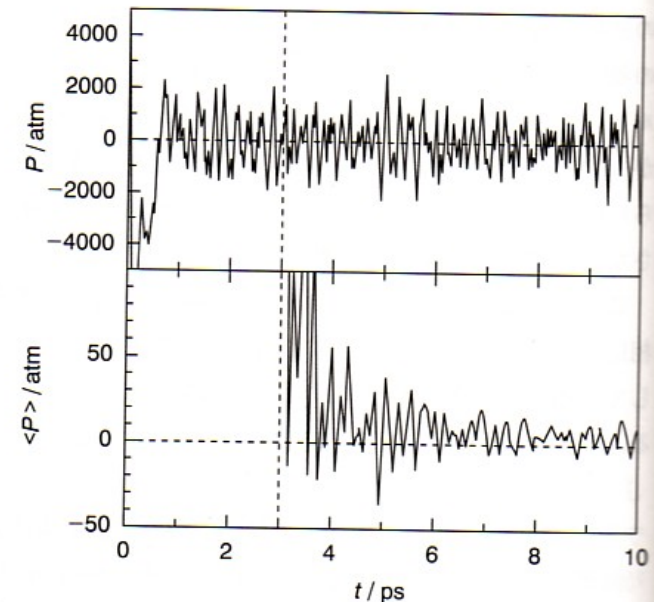
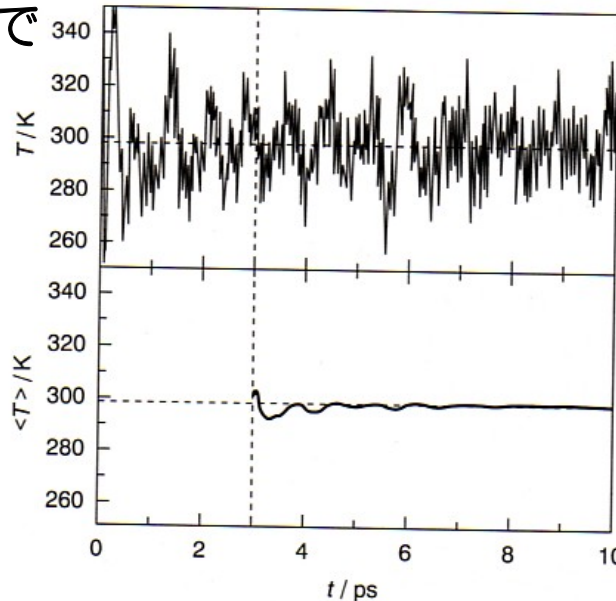
分子動力学計算によって得られた統計平均としての温度 (左) と圧力 (右)

温度はエネルギー等分配則で

$$\frac{3}{2} N k_B \langle T \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{M_i}{2} \dot{R}_i^2 \right\rangle$$

圧力はビリアル定理で

$$\langle P \rangle = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^l m_{i\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha}^2 \right\rangle - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^l \mathbf{r}_{i\alpha} \cdot \nabla_{i\alpha} V_N \right\rangle$$



問題

理想気体1molが状態1 (T_1, P_1)から状態2 (T_2, P_2)に変化するときのGibbsエネルギー G の変化を求める場合、次の2つの過程に分けて考えることができる。

(a) $(T_1, P_1) \rightarrow (T_1, P_2)$

(b) $(T_1, P_2) \rightarrow (T_2, P_2)$

(a), (b) の過程の G の変化を求めよ。ただし、(b) の場合、エントロピーは $S = A + B \ln T$ (A, B は定数) で与えられる。

ヒント

(1) 定温過程。 dG は？

(2) 定圧過程。 $(T \ln T)' = \ln T + 1$ 。