

大学初年級における自由エネルギー概念の学習法

大 内 謙 一

I 新しい学習法の提案理由

大学初年級において自然科学を学習するにさいして、学生が最も困難を感じるものの一つに熱力学がある。熱力学の基礎である二つの経験則のうち、学生は第1法則をエネルギー保存の法則として、さほどの困難もなく受容するのであるが、それに対して、学生が第2法則の意味を把握し、その偉大さに触れ、それを運用する喜びを味わうまでには、かなりの長時間を必要とする。

第2法則は、物質系の自発的变化（不可逆的变化）にさいして、つねにエネルギーが仕事としての利用価値において退化するという、いわゆるエネルギー退化の原理に立脚し、その退化量を定量的に表現するものとしてエントロピーの増大量をもってしているが、初めて学ぶ者はエントロピーの概念の理解に苦しむ。さらに、学習上困難なのは、変化の起る条件に応じて、不可逆変化の生起の指標として用いるヘルムホルツ自由エネルギーおよびギブス自由エネルギーの概念である。しかも、自由エネルギーは化学熱力学の諸計算において欠くことのできない最も重要な概念であるに拘らず、これは学生にとって直ちには受容し難いものであり、ここで、学生は学習に一大挫折感を味わい、混迷に陥ることさえあるのである。

一般に、熱力学では、抽象概念から現実問題へと理論を展開する部分が多い。熱力学の成書および教科書において自由エネルギーを説明する際にも、まず、エネルギー関数を定義し、数式的展開を辿りながら、その物理的意味を理解させようとする記述の進め方をとっているため、最初に提示

されたエネルギー定義式に対して学生は抽象的であるとの印象を抱いてしまうのである。しかしながら、定義式の意味を正しく吟味し、理論の展開の手順を正しく理解し、その結果を正しく運用するならば、何ら六ヶ敷しいことはないはずである。

とは言うものの、大学初年級の学生にとっては、自由エネルギーの正しい理解は困難のようであり、しばしば誤解さえも生じ、また誤解にも無意識である場合も多い。十分に正しい理解のないまま、先へ先へと学習を進める結果、ますます学習の効果を上げることができず、あるいは、あれこれと実際問題を解き、計算問題を実行するうちに次第に理解に達するであろうとの安易な学習法によって、多くの時間を浪費する。熱力学には“習うより慣れよ”という教訓(?)さえあるのである。

自然科学は自然現象に対する感覚的認識の上に立って、真理に到ろうとする人間の思考過程なのであるから、たとえ理論が抽象的概念から出発するにせよ、その概念と現実との関係を理解することが肝要である。筆者は、その趣旨を具体化するため、自由エネルギーの学習において新しい道の提案を試みる。

従来の学習法においては、ヘルムホルツ自由エネルギー A を

$$A = E - TS \quad (1.1)$$

と定義し、ギブス自由エネルギー G を

$$G = E - TS + PV = H - TS \quad (1.2)$$

と定義し、これらの関数関係の運用について学習を進めている (E : 内部エネルギー, T : 絶対温度, S : エントロピー, P : 圧力, V : 体積, H : エンタルピー), 筆者は、その手順を逆にし、まず学生が関数 A および G の物理的意味を徹底的に理解した上で、学生自身が上の関数関係に到達すべき誘導法について学習する方法を提案する。この方法によれば、学生が自ら上の定義式を再検討することができ、また定義式の運用も正しいものとなり、学習の時間をかなり短縮できるものと思われる。この学習の手順は、つぎに述べる熱力学の発達の経過にも沿うものとする。

II 自由エネルギー概念の歴史的経過の概略

積 mv^2 (m : 質量, v : 物体の運動速度) にエネルギーなる名を与えたのは Thomas Young¹ (1807) であった。 $\frac{1}{2}mv^2$ を運動エネルギーとよんだのは William Thomson (Lord Kelvin) & Tait² で、彼らは始めてエネルギー概念を熱力学に導入し³, それを系の機械的エネルギーなる概念に拡張したが、のちにそれを固有エネルギー (intrinsic energy) と改めた⁴。

熱の仕事当量を決定したところの有名な Joule⁵ の実験によって、仕事と熱とは形態の異なるエネルギーであることが示された。Ostwald⁶ が与えたエネルギーの定義は“エネルギーは仕事である。エネルギーは仕事から作り出され、または仕事に変換できるものである”というものであった。Maxwell⁷ は単純に、“Energy is a capacity for doing work” と定義したが、エネルギーは抽象的なものでなく、特殊単位で売買できる客観的実体とされた。

われわれの長い間の経験によれば、物質系が外界に対して何らかの仕事を行なうときは、その系自身に変化するか、または系に対して何らかのエネルギーが与えられるか、2つの場合がある。系に外界から全くエネルギーが与えられず、しかも系自身に全く変化がないままに、系が仕事を行なうことは全く不可能である。Ostwaldは、これを第1種永久機関不可能の原理といい、これが熱力学の第1法則となった。したがって、系が外界から熱量 q を吸収し、仕事 w を行なうときは、系のエネルギー変化量 ΔE は

$$\Delta E = q - w \quad (2 \cdot 1)$$

でなければならない。 E は物質系内に蓄積されている固有のエネルギーである。その意味で、 E は内部エネルギー (Internal energy) とよばれ、かくして第1法則が確立された。

熱から仕事をうるための蒸気機関の理論的考察に没頭していた Sadi Carnot⁸ は、最も効率の高い機関は可逆機関であることを証明した。これ

は理想化された理論的機関であるが、これから熱力学の第2法則の基礎が導かれた。Clausius⁹は1850年2月18日、Berlin Academy of Scienceの講演において、始めて公認されるような形式をもって第2法則を表現し、それを同年3月と4月に出版した。翌年、William Thomson¹⁰はClausiusの論文とは全く独立に、可逆機関の効率についてのCarnot原理に到達したと発表した。第2法則の創始者としての名誉はClausiusに帰すべきものであることを附記した。かくして、熱力学の基礎の確立はClausiusとThomsonに負うのである。

1852年、Lord Kelvin¹¹はエネルギー退化の原理 (principle of dissipation of energy) を提出した。他に何らの効果も残すことなく、任意の系において仕事能力を空しく失う変化は不可逆的であるというのである。この原理が第2法則の内容となった。Lord Rayleigh¹²はRoyal Institute Lectureにてエネルギー退化の原理を種々の観点から述べたが、その化学への適用はきわめて有用で、多くの人々を啓蒙した。これを学生の学習に活用すれば、非常に有意義であると思われる。

自由エネルギー概念はエネルギー退化の原理との密接な関連において導入された。不可逆変化は無効エネルギーを作るが、自由エネルギーの無効エネルギーへの転換がエネルギー退化であるとされた。そこで、系の状態変化が等温可逆的に行なわれるとき、系は最大の仕事 w_T (maximum amount of work) 行なうので、それが系の自由エネルギーの変化 ΔA に相当するものであると考えられた。すなわち

$$w_T = \Delta A \quad (\text{or } \Delta F) \quad (2 \cdot 2)$$

である。可逆的变化においてえられる maximum work なる名は Clausius¹³ によるものであり、特に等温可逆的变化においてえられる仕事に対して Nerntst¹⁴ は記号 A を用いた。Lord Kelvin (1875) が “motivity for the possession, the wast of which is called dissipation” といっただのは自由エネルギーのことであった。自由エネルギーなる名は H. von Helmholtz¹⁵ によるものである。これに対して、その他種々の名が用いら

れた。puissan motrice (Carnot, 1824; Le Chatelier, 1894) action maximum (Clapeyron, 1834), force (Mayer, 1842; Saint Robert, 1865), motivity (W. Thomson, 1879), power of working or work-producing power (Tait, 1877), available energy (Maxwell, 1871), work function (Fowler, 1929) などである。

関数 ($E-TS$) の減少が最大仕事量に相当することを始めて提唱したのが Maxwell¹⁶ で、これに対して有効エネルギーなる名を与えた。1876年、Gibbs¹⁷ はつぎの3つの関数を用いた。

$$\chi = \epsilon + pv \quad [= E + PV = H] \quad (2 \cdot 3)$$

$$\phi = \epsilon - t\eta \quad [= E - TS = A] \quad (2 \cdot 4)$$

$$\zeta = \epsilon - t\eta + pv \quad [= E - TS + PV = G] \quad (2 \cdot 5)$$

χ を heat function at constant pressure,

$-\phi$ を force function for constant temperature

とよんだ。これには名を与えなかったが、これは後に Duhem¹⁸ がいうところの熱力学的ポテンシャル ϕ であって、しばしば zeta potential とよばれた。G. N. Lewis¹⁹ は関数 ($A + PV$) に対して自由エネルギーなる名を与え、また Butler²⁰ の著書もこれに従っている。この関数は $G = E - TS + PV$ のことであるから、単に自由エネルギーとよぶのは正しくなく、有効エネルギーの名称がよいと、Partington²¹ は言う。本来ならば、 $E - TS = A$ を自由エネルギーと称するのであれば、 G 関数は

$$\begin{aligned} G &= E - TS + PV \\ &= E + PV - TS \\ &= H - TS \end{aligned} \quad (2 \cdot 6)$$

であるから、むしろ G を自由熱含量 (free heat content) あるいは自由エンタルピーとよぶべきであろう。

以上の歴史的経過を通鑑するに、種々の熱力学的関数に対する研究者あるいは著者の解釈の相異によって、それぞれに異なる用語を用い、また記号の使用も混乱していた。特に困ることは、異なる意味をもつ関数に同じ

名称が与えられたことである。これらの混乱は現在でも幾分続いており、われわれが熱力学書を読む場合、記号の意味を吟味しなければ、誤解を生じ、特に学生が若干の成書あるいは教科書を手にした場合、この点に十分なる注意を払わなければならない。つぎの表に、知名の著書において用いられた記号と名称を列挙しておいた。

この表を見るに、H. Von Helmholtz が自由エネルギーと称えた関数に対しては記号 F を用い、それを仕事関数 (work function)、力関数 (force function)、仕事含量 (work content) あるいは最大仕事 (maximum work) などとよぶときに記号 A を用いるようである。ところで、関数 ($E - TS + PV$) を単に自由エネルギーとよび、それに対して記号 F を用いる著者もあって、まぎらわしい。この場合にはギブス自由エネルギーとよぶ方がよい。また、これを熱力学的ポテンシャルとよんで、 Z, Φ, G などの記号を用いることがあるが、状態変化の起る条件に応じて、 E, H 、あるいは A も熱力学的ポテンシャルの役割を果すので、 G だけに、この名称を与えるのは余り適切とはいえない。筆者は Fower に従って関数 ($E - TS$) を仕事関数とよび、それに対して Nernst に従って記号 A を用いることにする。あるいは、しばしば、それをヘルムホルツの自由エネルギーともよぶことにする。また、本稿では関数 G をギブス自由エネルギーあるいは有効エネルギーとよぶことにする。

熱力学における自由エネルギーの概念の端緒に溯れば、それは第2法則の発見である。前述のように、第2法則は蒸気機関の効率の研究というきわめて実用的な問題から派生的に生れたといっても過言でない。ここから論理は架空的な可逆機関に発展し、エントロピーの概念が導入されると、孤立系における不可逆変化はエントロピー増大の方向に起り、系のエネルギーは仕事への利用価値において退化するという Lord Kelvin の原理が生れた。かくして、自由エネルギーの概念が導入されることになったが、この当時といえども、これは決して抽象的概念ではなく、Lord Rayleigh のように現実問題との関連において明かにされるべきものなのである。熱力

ICU, 化学教室	E Internal Energy	H Enthalpy (Heat Content)	Helmholtz Free Energy (Work function)	G Gibbs Free Energy	μ Chemical Potential
M. Planck, Treatise on thermodynamics, translated by A. Ogg, Longmans Green and Co., New York, 1924.	U Internal Energy		F Free Energy	$-T\psi$	
J.R. Partington, Chemical thermodynamics, Constable and Co., London, 1924.	U Intrinsic Energy	H Heat Function (Enthalpy)	F Free Energy	Z Thermodynamic Potential	μ Chemical Potential
F.H. Mac Dougall, Thermodynamics and Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1926	U Total Energy	$H\phi$ Heat Content at Constant Pressure	F Free Energy	Φ Thermodynamic Potential	μ Chemical Potential
J.W. Gibbs, The collected works of J. Willard Gibbs, 1, Thermodynamics, Longman Green, 1928	ϵ Energy	χ Heat Function for Constant Pressure	ψ Force function at Constant Temperature	ζ	μ Potential
W. Schottky, H. Ulich and C. Wagner, Thermodynamik, VDI. Buchhandlung, Berlin, 1929	U Inner Energy	W Gibbsche Wärme Funktion	F Freie Energy	G Gibbsche Thermodynamisches Potential	
M. Planck, Vorlesung über Thermodynamik, Walther de Gruyter Co., Berlin, 1930	U Gesamt-energie	W Gibbsche Wärme-funktion bei konstantem Druck	F Freie Energy	$-T\Phi$	$-T\phi$
E.A. Guggenheim, Modern Thermodynamics by the methods of Willard Gibbs, Methuen Co., London, 1938	E Total Energy	H Heat Content	F Helmholtz Free Energy	G Gibbs Free Energy	μ Chemical Potential
A.A. Noyes and M.S. Sherrill, Chemical Principles, Macmillan Co., New York, 1938	E Energy Content	H Heat Content	A Work Content	F Free Energy	\bar{F} Partial Molal Free Energy
G.N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics, revised by K.S. Pitzer and L. Brewer, Mc Graw Hill, New York, 1961	E Internal Energy	H Heat Content	A Maximum Work	F Free Energy	\bar{F} Partial Molal Free Energy
I. Prigogine and R. Defay, Chemical Thermodynamics, translated by Everett, Longman Green Co., London, 1954	U Internal Energy	H Heat Content Enthalpy	F Helmholtz Free Energy	G Gibbs Free Energy	μ Chemical Potential

学の全般は、現実と遊離しては、進展の一步も踏み出せえなかったのであり、これは当然のことといわねばならない。

Lord Kelvin のエネルギー退化の原理の提唱は1852年であり、Maxwell が関数 ($E-TS$) をもって自由エネルギーを表現したのが1871年であったから、それまでに約20年の歳月が流れた。その間、物理的意味の吟味がなされると共に、その理論的表現の模索が試みられ、遂に Gibbs が他の熱力学的関数との関連において自由エネルギーの定義を確立するに及んで、熱力学の理論は大いに進展し、今日の華麗な理論体系をなすに至った。この歴史的経過を踏えるならば、学生が学習する場合にも、エネルギー退化の原理および自由エネルギーの概念を十分理解した上で、自然な形で熱力学の理論体系に入るようにするのが適切であると、筆者は考える。

Ⅲ 自由エネルギー概念の学習法についての提案

自由エネルギーは熱力学特に化学熱力学の全般に亘って最も重要な概念であるから、熱力学のあらゆる部分と密接な関係がある。したがって、学生がこれを学習する場合にも、種々のアプローチがあるはずであるが、直截で簡潔な方法が望ましい。筆者の提案する方法は、最初から関数の定義式を用いずに、むしろ定義式を作り出すことに重点をおくのである。そのため十分な予備知識をもっていなければならない。この準備に多くの時間を必要とする点が欠点といえないこともないが、定義式から出発する場合でも、学生は定義式の物理的意味を理解しなければならないから、この方がむしろ困難さが大きいであろう。まず、従来の学習法の典型的なものを以下に記して、筆者の方法と比較検討を試みる。

1 従来の学習手順

Prigogin and Defay²² の書に簡潔で要領のえた説明があるので、ここに、それを引用する。熱力学の第2法則は均一温度 T にある閉じられた系における可逆変化に対して、

$$ds = \frac{dq}{T} \quad (\text{可逆}) \quad (3 \cdot 1)$$

である。この式は系のエントロピーなる状態関数を導入し、絶対温度を定義するものである。閉鎖系では、状態は変数 T, V, ξ によって規定されるから*

$$S' = S'(T, V, \xi) \quad (3 \cdot 2)$$

である。閉鎖系における不可逆変化に対しては

$$ds > \frac{\delta q}{T} \quad (\text{不可逆}) \quad (3 \cdot 3)$$

である。

ここで、Clausius に従って、新しい量 dq' を導入する。これは不可逆過程における Tds と dq との差を示すもので、つねに正の値をとる。それは

$$ds - \frac{dq}{T} \equiv \frac{dq'}{T} > 0 \quad (\text{不可逆}) \quad (3 \cdot 4)$$

と定義される。(3・1) と (3・3) とを組合せれば

$$ds = \frac{dq}{T} + \frac{dq'}{T} \quad (3 \cdot 5)$$

$$\text{可逆のとき} \quad dq' = 0$$

$$\text{不可逆のとき} \quad dq' > 0$$

となる。Clausius は dq' を uncompensated heat と名づけた。これは、つねに正值か零である。つまり、 $dq' = 0$ なる条件で可逆変化を規定し、非平衡状態を扱う場合に $dq > 0$ を用いるのである。

第1法則の式、 $dq = dE + PdV$ に (3・5) を代入すれば、閉鎖系における微分的不可逆変化に対して、

$$dE + PdV = TdS - dq' \quad (3 \cdot 6)$$

をうる。ここに $dq' > 0$ である。

(3・6) を物理化学的变化の起るべき条件に応じて、種々の形に変化することができる。そのために熱力学的ポテンシャルとして知られている新しい熱力学的関数を導入する。

* ξ は extent of reaction あるいは reaction co-ordinate とよばれるもので、化学反応の進行度を意味する。1 より小さい値である。

まず, (3・6) は

$$dE = TdS - PdV - dq' \quad (3 \cdot 7)$$

と書くことができるから, S および V が一定に保たれているとき ($ds=0$, $dv=0$) に起る不可逆変化に対しては

$$dq' = -dE > 0 \quad (3 \cdot 8)$$

となる。すなわち, 定エントロピー, 定積での不可逆変化には内部エネルギーの減少をともなう。ゆえに, 内部エネルギーは S および V が一定であるとき, 変化の不可逆的進行の尺度としての役割を果たす。つまり, 内部エネルギーは, この場合の熱力学的ポテンシャルとなる。

他の条件下で起る変化に対しては, 同様の役割を果たす他の関数を導入することができる。

エンタルピーの定義は

$$H = E + PV \quad (3 \cdot 9)$$

であるから, (3・7) は

$$dH = Tds + VdP - dq' \quad (3 \cdot 10)$$

と書くことができる。ゆえに, S および P が一定の場合の不可逆変化に対しては

$$dq' = -dH > 0 \quad (3 \cdot 11)$$

である。したがって, この場合の不可逆変化にはエンタルピーの減少をともなう。そこで, エンタルピーは物理変数 S および P に関する熱力学的ポテンシャルといふことができる。

さて, ヘルムホルツ自由エネルギー A とギブス自由エネルギー G とをつぎの関係によって定義する*。

$$A = E - TS \quad (3 \cdot 12)$$

$$G = E - TS + PV = H - TS \quad (3 \cdot 13)$$

これを (3・7) に代入すれば,

* Prigogine and Defay は内部エネルギーに対して U , ヘルムホルツ自由エネルギーに対して F を用いている。

$$dA = -SdT - PdV - dq' \quad (3.14)$$

$$dG = -SdT + VdP - dq \quad (3.15)$$

となる。 T および V が一定の場合の不可逆変化に対しては

$$dq' = -dA > 0 \quad (3.16)$$

であり、 T および P が一定の場合の不可逆変化に対しては

$$dq = -dG > 0 \quad (3.17)$$

である。関数 A は変数 T , V に関する熱力学的ポテンシャルであり、関数 G は T , P に関する熱力学的ポテンシャルである。

2 筆者が提案する学習法

前項に示したように、従来の学習法では、自由エネルギーに対して(3.12) および (3.13) が与えられてしまうので、学生はその物理的意味を解することなく、ただ示されたとおりに (3.16) および (3.17) を不可逆変化を規定する条件式として鵜呑みにする傾向が生ずる。繰り返し述べるように、学生が (3.12) と (3.13) の定義式が導かれた理由を考え、実際にそれを誘導することを学ぶのが大切である。そのためには実際的な例について学ぶのが得策であり、その実例として気体の自由膨張浸透圧による仕事、あるいは化学反応による電気的事などが適当であろう。

2.1 気体の自由膨張 気体の自由膨張は完全な不可逆変化であることを強調する。直観的には、それは不可逆的であると考えられるが、それを完全な可逆変化と対比させることによって、不可逆性、可逆性の重要さを理解する。自由膨張は、つぎに述べるヘルムホルツ自由エネルギーを理解する上で、最も有効な実例であり、学生にとって最も難解とする気体のギブス自由エネルギーの学習にも欠くことのできない準備事項である。

図1(a)のように、ピストン付き円筒に理想気体を入れ、全体を恒温槽に漬ける。ピストンと円筒との間には摩擦はないものとする。オモリの重量を微分的に減少させ準静的過程によって等温可逆的にピストンを位置 h まで上げる。このとき、気体は恒温槽より熱量 q を吸い上げると同時に、外界に対して仕事 w を行なう。

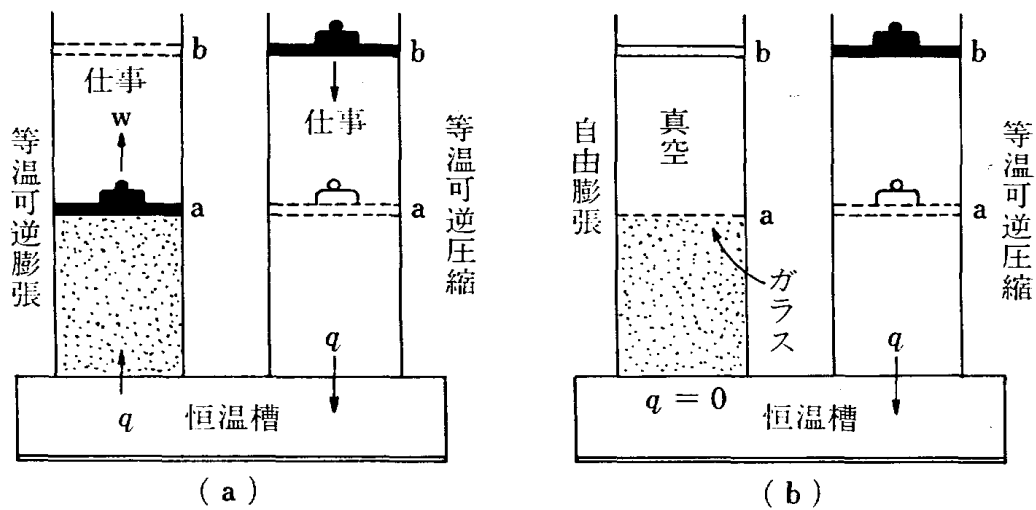


図 1

用いた気体は理想気体であるから $(dE/dV)_T=0$ である。すなわち、温度が一定に保たれていれば、膨張によって内部エネルギーは変化しない。したがって、第1法則の式 $\Delta E=q+w$ において $\Delta E=0$ であるから、 $q=-w$ となる。つまり、気体が外界に対して行なう仕事量 w は気体が等温的に吸収した熱量 q に等しい。つぎに、これを等温可逆的に圧縮してピストンをもとの位置 a にもどす。このとき、系が外界から受ける仕事量は、膨張のとき外界に対して行なった仕事量 w と同じで、向きが反対だけである。そして、気体系は、前に吸収した熱量と同量の q を恒温槽に与える。その結果、気体系にも、オモリ系にも、恒温槽にも何らの変化も残さず、すべてが完全にもとの状態に回復される。したがって、この過程は完全に可逆的である。

さて、図1(b)のように、ピストンを位置 b に釘付けとし、位置 a に破れ易いガラス板を張り円筒を2つの室に仕切る。上室を真空とし、これに鉄球を入れ、下室には理想気体を入れる。この円筒を強く振れば、鉄球によってガラスが破れ気体は膨張する。これが気体の自由膨張である。このとき、気体は仕事を行なわない。また、気体は理想気体であるから、内部エネルギーの変化がないので、熱を吸収することもない。 $(q=0)$

つぎに、これを前と同じように、等温可逆的に圧縮する。それには仕事 w が必要であり同時に気体系から熱量 q が放出される。この結果、オモリ系は仕事 w を費やし、恒温槽には熱量 q が与えられるから、外界は完全にもとの状態に復していない。そこで、外界に残ったこれらの効果を消すためには、熱量 q を完全に仕事 w に転換する方法がなければならない。しかし、それは第1法則の主張によって不可能なのである。したがって、気体の自由膨張は不可逆である。

2・2 ヘルムホルツ自由エネルギーあるいは仕事関数 外界から熱を吸

取せず、外界に対して仕事を行なわない気体の自由膨張を、最大の熱量を吸収し最大の仕事を要する等温可逆的膨張と対比して説明し、自由膨張においてエネルギーの仕事への利用価値がいかに低下するかを理解させる。学習に際し、状態に固有である仕事能力の概念の把握は容易でないし、不可逆変化での仕事能力の低下を可逆変化での仕事能力によって測るという点が学生にとって直ちに納得の行くことではない。これらのことに関して、つぎの説明を試みる。

気体の自由膨張は全く仕事を行なわない。一般に、自発的变化は、それを単に起るにまかせておけば、その変化から有効な仕事をうることができない。高温から低温に熱が流れる変化も、それはただ熱が流れるだけのことであって、そこから何ら有効な仕事が生れない。また2種類の気体が混合する場合にも、それはただ混合するだけのことであって、有効な仕事は与えられない。ここでいう有効な仕事とはオモリを上げるとか、物を運ぶとかの力学的仕事あるいは後に述べる電気的工作その他のことである。

理想気体の自由膨張では仕事もなく、熱の吸収もないに拘らず、体積が増加している。ところが、同じ体積の増加であっても、それを等温可逆的に行なわせれば、外界より熱量 q を吸収して、仕事 w を行なう。しかも、この場合の吸収熱量、および仕事量は最大である。したがって、自発的变化を最も効果的に有効に利用する工夫は等温可逆的過程であることがわかる。

初めの体積を V_a 、終りの体積を V_b とすれば、等温可逆的膨張によって気体系が行なう仕事は

$$w_{\text{可逆}} = -RT \ln \frac{V_a}{V_b} \quad (3 \cdot 18)$$

である。このとき、外界から吸収する熱量 $q_{\text{可逆}}$ は最大である。つまり、等温可逆的過程では最も効果的に外界より熱量を吸収し、最も効果的に仕事を行なうのである。これは、ある人が外部からできうる限り最大の資本を導入し、それを最も効果的に活用して、できうる最大の仕事を行なうことに似ている。このように、等温可逆的過程によればエネルギー利用の価値が最大限にあらわれるのである。

圧力の大きい気体は仕事 $w_{\text{可逆}}$ を行なうのであるから、体積 V_a の状態は仕事を行なう能力をもっている。仕事の行なわれた後の状態は、さらに大きい体積へと膨張するから、まだなお仕事を行なう能力をもつが、初めの状態 a に比べれば、仕事の能力が低下している。したがって、それぞれの状態には定った仕事能力があると考えべきである。この意味での仕事能力をヘルムホルツ自由エネルギーあるいは仕事関数という。それを A であらわす。ゆえに、状態 a の仕事関数は A_a 、状態 b

のそれは A_b ……と定める。このように定義された仕事関数は状態に固有のものであるが、その絶対量は知ることができない。

系が状態 a から状態 b に変化するとき、仕事関数は A_a から A_b に変るのであるから、その変化量を

$$\Delta A = A_b - A_a \quad (3.19)$$

とあらわす。そして、 ΔA を測るのに、状態変化が等温可逆的に行なわれるときの仕事量をもってする。したがって、理想気体の等温可逆的膨張の場合には

$$\Delta A = A_b - A_a = -RT \ln \frac{V_a}{V_b} = W_{\text{可逆}} \quad (3.20)$$

となる。このとき、 ΔA は負であって、仕事関数は低下する。

ここで、再び自由膨張にもどる。自由膨張の行なわれる前の状態 a は仕事関数 A_a をもっていたに拘らず、自由膨張という不可逆過程を進んだがために、その仕事関数が徒らに低下しただけで、何らの仕事も行なわないのである。つまり、気体系は無駄に仕事能力を失ったことになる。すなわち、これら二つの過程において仕事関数の低下量は同じであっても等温可逆過程では有効な仕事を行ないながら仕事関数が低下し、自由膨張では全く仕事を行なうことなく、同量の仕事関数が低下することになる。したがって、仕事関数の変化量は過程の如何に拘らず同じである。

2.3 ギブス自由エネルギーあるいは有効エネルギー ここでは、状態変化には体積仕事以外にも仕事のあることを強調する。この場合、第1法則の式は

$$\Delta E = q + w + u \quad (3.21)$$

である。ここに、 w は体積仕事、 u はそれ以外の仕事である。仕事 u を行うためには、特別の工夫あるいは装置の必要であることを、実例をあげて、念入りに説明し、物理的現象の面から、ギブス自由エネルギー G の関数関係

$$G = A + PV \quad (3.22)$$

が導かれることを理解する。そのため、仕事 u として、浸透圧による仕事と電気的工作を説明する。

a 浸透圧による仕事 液体Aと液体Bとを等温可逆的に混合させる。図2(a)のピストン付き円筒を恒温槽に漬け、温度を一定に保つ。位置 i においた仕切りを取りのぞけば、両液体は等温的に混合する。混合前の2つの液体の体積をそれぞれ V_a および V_b とすれば、混合後の全体積は

$$V = V_a + V_b \quad (3.23)$$

となるはずと考えられるが、実際には、そうならないで、混合後の全体積が V よりも大きくなる場合と小さくなる場合とがある。いま前者の場合を考えて、混合後の実際の体積を V' とすれば

$$\Delta V = V' - V \quad (3\cdot24)$$

は混合によって生じた体積増加である。そうすれば、混合にさいしてピストンは位置 j から位置 k まで押し上げられ、外界に対して仕事を行なうことになる。このとき、外圧を調節してピストンが準静的に動くようにすれば、等温可逆的となる。この変化において系が外界より吸収する熱量を q' とすれば、第1法則の式は

$$\Delta E = q' + w \quad (3\cdot25)$$

である。 q に特に'をつけたのは、つぎの吸熱量と区別するためである。

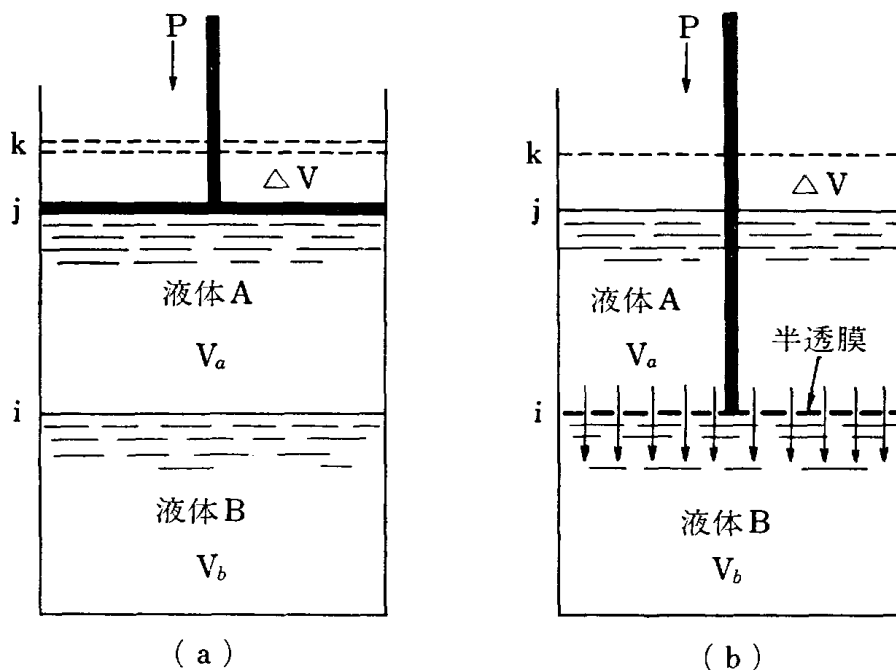


図 2

つぎに、図2(b)に示したように、位置 i に半透膜ピストンを置き両液体を等温可逆的に混合する。この半透膜は液体Aを通過させるが、液体Bは通過させないものとする。液体Aは液体Bの方に浸透してくるので、半透膜ピストンは上方に押し上げられる。混合が完全に行なわれれば、ピストンは位置 j まで押し上げられるが、この場合にも当然に混合のための体積増加があるから、結局は位置 k まで押し上げられることになる。位置 i から位置 j までの仕事は液体Aが浸透したために生じた仕事であるので、これを浸透圧による仕事という。この場合も、外圧 P を調節して準静的、可逆的過程とする。ゆえに、第1法則の式は

$$\Delta E = q + w(\text{体積}) + u(\text{浸透圧}) \quad (3\cdot26)$$

となる。いま述べた2つの方法による混合において、混合前の状態も混合後の状態

も同じであるから、両者の場合で内部エネルギーの変化 ΔE は同じでなければならない。しかし、後方で浸透圧による仕事を余分に行なっているので、系が外界より吸収する熱量 q は前の場合の吸収熱量 q' より大きくなる。このように、特別の工夫をして体積仕事以外の仕事を行なわせれば、外界からより大きい熱エネルギーを吸収し、その分だけ有効な仕事を行なうことになるのである。そこで、(3・25) と (3・26) とを等しいとおけば

$$q - q' = u(\text{浸透圧}) \quad (3\cdot27)$$

となり、特別に工夫したために余分に吸収した熱量が浸透圧による仕事に転換されていることがわかる。これは、ある人が僅かの資本を集めて仕事をするのと、その人が経済的能力を十分に発揮して、より多くの資本を集めて、より有効な別の仕事を行なうのに似ている。このように、工夫しだいで系は特別の仕事を行なう能力を発揮するのである。これを深く考えるならば、特別の工夫をする、しないに拘らず、系は元来その能力を潜在的にもっているといつてよい。

すでに述べたように、仕事関数 A は仕事を行なう能力である。その低下量 ΔA は系が外界に対して等温可逆的に行なうすべての仕事に相当する。したがって、この例の場合には

$$W_T = W(\text{体積}) + u(\text{浸透圧}) = \Delta A \quad (3\cdot28)$$

となる (2・2) を見よ。このうち、体積仕事の方を“系が止むをえす仕事”といい、浸透圧による仕事の方を“有効な仕事”あるいは“正味の仕事”などとよぶ。それは等温可逆的に行なわれた仕事であるので、“最大正味の仕事”ともいう。

最大正味の仕事が外界に対して行なわれたとき、その分だけ、その仕事を行なう能力 G が系内で低下するのであると考える。すなわち、

$$u(\text{浸透圧}) = \Delta G \quad (3\cdot29)$$

とする。 $W(\text{体積}) = -P\Delta V$ であるから、(3・28) は

$$\Delta A = -P\Delta V + \Delta G$$

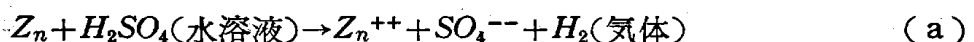
あるいは

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V \quad (3\cdot30)$$

となる。 G のことをギブス自由エネルギー、単にギブス関数あるいは有効エネルギーという。

ここで、注意しなければならないことは、もし、特別の工夫をしないで、両液体を混合するにまかせておけば $u=0$ であるから、 $\Delta G=0$ ではないかと考えてはいけないことである。もし特別の工夫をし、しかも変化を等温可逆的に行なわせれば、最大正味の仕事がえられると考えると、その変化に対して、つねに u に相当する自由エネルギー変化 ΔG があると考えるのである。

b 電気的工作 亜鉛と硫酸の反応



を例にとって説明しよう。これも自発的变化であって、反応するにまかせておこならば、そこから何らの仕事もえられない。しかし、ピストン付き円筒のなかで反応を行なわせれば、発生する水素ガスによってピストンは上に押し上げられるので体積仕事を与えられる(図3(a))。このとき、温度を一定に保ち、しかも水素をきわめて徐々に発生させることを考えれば等温可逆的と考えることができる。

1モルの亜鉛の反応に対して第1法則をあてはめれば

$$\Delta E = q' + w(\text{体積}) \quad (3\cdot31)$$

となる。反応は発熱反応であって、 q' は負の値である($\Delta H_{298} = -36.43 \text{Kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$)

ところで、さらに特別の工夫を行なえば、この反応から電気的工作を取り出すことができる。図3(b)に示したように、硫酸水溶液に亜鉛板と白金板を入れ、それらを電線にて結べば、これに電子の流れが生ずる。このような装置を電池という。このとき亜鉛板の側でなく、白金板の側から水素ガスが発生し、やはりピストンを押し上げて体積仕事を行なう。電子の流れが生ずるのは、亜鉛が硫酸に溶けて Zn^{++} となるので亜鉛の方に電子を置き去るからである。したがって、亜鉛は負に帯電する。その反応は

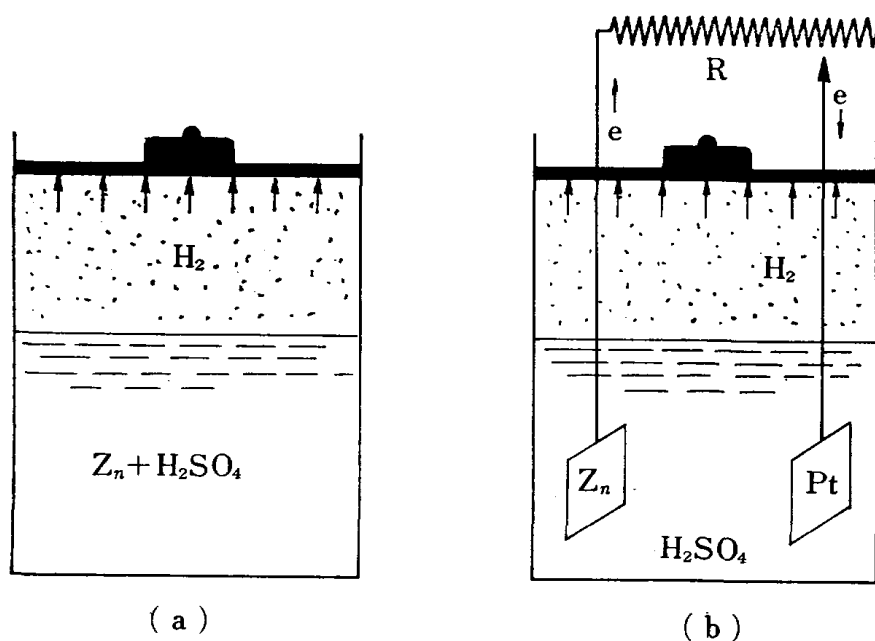


図 3

である。この電子は外部回路を流れて白金板に達する。硫酸は水溶液のなかで



と解離しているの、白金表面上で H^+ は電子と反応して



となって、水素が発生する。外部回路に流れる電子を電気的工作として利用するならば、この化学反応から新しい仕事が行われることになる。

(b)+(c)+(d)を作れば、まえの反応式と全く同じになるので、この場合の内部エネルギーの減少量は、まえと全く同じはずである。ところが、後者の場合には電気的工作を余分に行なっているので、第1法則の式は

$$\Delta E = q + w(\text{体積}) + u(\text{電気的}) \quad (3.32)$$

となって、むしろ反応系は外界より熱量 q を吸収するのである。

電池の外部回路に入れた抵抗 R を無限大とし、電子の流れを微小にすることを考えれば、反応は準静的に進むので、原理的に等温可逆的とすることができる。

(3.31) と (3.32) とを等しいとおけば、

$$q - q' = u(\text{電気的})$$

となって、電池という特別の工夫を行なったために、外界より余分に吸収された熱エネルギーが電気的工作に変換されることがわかる。そこで、この化学反応系が電気的工作を行なう能力を潜在的にもっていると考えると、それを自由エネルギー G とし、その低下量 ΔG をもって電気的工作に当てるのである

$$u(\text{電気的}) = \Delta G \quad (3.33)$$

そうすれば、前節のように

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V \quad (3.34)$$

の式が、ここでも成立する。

この式は等温可逆過程において導かれたものであるから、その過程だけに適用されると考えてはならない。どんな過程であっても、それを等温可逆的に行なわせれば、上の式が成り立つと考える。つまり、どんな変化も、この理想的な過程に引き直して仕事関数 A を状態関数としたのと同様に、ギブス自由エネルギー G も状態関数と考えるのである。

2.4 気体の自由エネルギー 前項であげた2つの例では、液体の混合および化学反応によってえられる有効仕事について、(3.34)が成立することを述べたが、純粋な物質系でも同様な式が成立するを理解するには、少々準備が必要である。特に学生にとっては、純粋気体系における(3.34)の成立を理解するのは困難のようである。つまり、純粋気体系において正味の仕事に相当するギブス自由エネルギー変化のあることを捉えるのは容易でない。しかし、つぎの説明によれば、学生に対して十分納得を与えるものと、筆者は考える。

実在気体 A の n_A モルと実在気体 B の n_B モルとを、半透膜を通じて混合する。この場合も、混合後の全体積は混合前の体積の和にならないと考えられる。(混合前と後の体積の差は僅かであり、無視できると考えられるが、原理的には差がある)。したがって、液体の場合と全く同じ議論が、ここでも成立し、結局

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

となる。外圧 P は一定であるから

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(PV) \quad (3.35)$$

であり、ゆえに混合気体に対して

$$G = A + PV \quad (3.36)$$

の関係が成り立つことになる。ここに、 A は混合気体の全仕事関数、 V は全体積である。混合系におけるそれらは、部分モル量*によって、つぎのように表わされる。

$$A = n_A \bar{A}_A + n_B \bar{A}_B \quad (3.37)$$

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (3.38)$$

そこで、これらを (3.36) に代入すれば、

$$\begin{aligned} G &= (n_A \bar{A}_A + n_B \bar{A}_B) + P(n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B) \\ &= n_A (\bar{A}_A + P\bar{V}_A) + n_B (\bar{A}_B + P\bar{V}_B) \end{aligned} \quad (3.39)$$

となる。いま

$$G_A = \bar{A}_A + P\bar{V}_A \quad (3.40)$$

$$G_B = \bar{A}_B + P\bar{V}_B \quad (3.41)$$

とおけば、(3.39) を

$$G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \quad (3.42)$$

と書くことができる。 G_A および G_B は、それぞれ成分 A および成分 B の部分モルギブス自由エネルギーというべきもので、

$$G_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B}, \quad G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} \quad (3.43)$$

と表わされる。そして、 G_A は混合気体のなかでの成分 A の 1 モル当りのギブス自由エネルギー、 G_B は成分 B の 1 モル当りのそれである。

さて、混合気体から成分 B だけを順次に抜きとって $n_B \rightarrow 0$ の極限のところを考えると、成分 A だけの純物質となり、(3.42) は

$$G = n_A \bar{G}_A \quad \therefore \quad \bar{G}_A = \frac{G}{n_A} \quad (3.44)$$

となるから、成分 A の純物質状態では、 \bar{G}_A は気体 A の 1 モル当りのギブス自由エネルギーに等しい。同じことを (3.40) および (3.41) で考えると

$$\bar{A}_A = \frac{A}{n_A}, \quad \bar{V}_A = \frac{V}{n_A} \quad (3.45)$$

となるから、これらを (3.40) に代入すれば、成分 A の純粋状態に対して、

$$G = A + PV \quad (3.46)$$

が成り立つのである。成分 B についても、事情は全く同じであるから、上式は成分 B の純粋状態に対しても成り立つ。したがって、(3.46) は混合系にも、純粋系にも適用できることがわかる。

二つの気体の混合を各々の気体について別々に考えれば、それぞれの気体が小体積より大体積に膨張することに他ならない。このとき半透膜ピストンという特別の装置を用いれば、体積仕事のほかに浸透圧による仕事が行なわれるのであるが、半透膜を用いずに単に混合するときは浸透圧の仕事を行なう能力が無駄に低下する。その能力の低下がギブス自由エネルギーの減少に相当するのと同じように、単独の気体が膨張して、それが体積仕事だけを行なう場合でも、ギブス自由エネルギーの低下があると考えるのである。

つぎに、二つの理想気体を混合することを考える。この場合には、混合後の全体積は混合前の成分気体の体積の和に等しいから、体積仕事はなく、浸透圧による仕事だけとなる。図(a)を見よ。ゆえに、(3.35) において $P\Delta V = 0$ となるから

$$\Delta G = \Delta A \quad (3.47)$$

となる。ところが、単独の理想気体 A を同じ体積に膨張させるとき、図 4 (b) に示すように、体積仕事 $P\Delta V$ を行なうだけである。したがって、この

* 部分モル量については、溶解熱あるいは希釈熱などの実例を用いて部分モルエンタルピーを学習させ、これを他の状態関数の場合に拡張することは容易である。

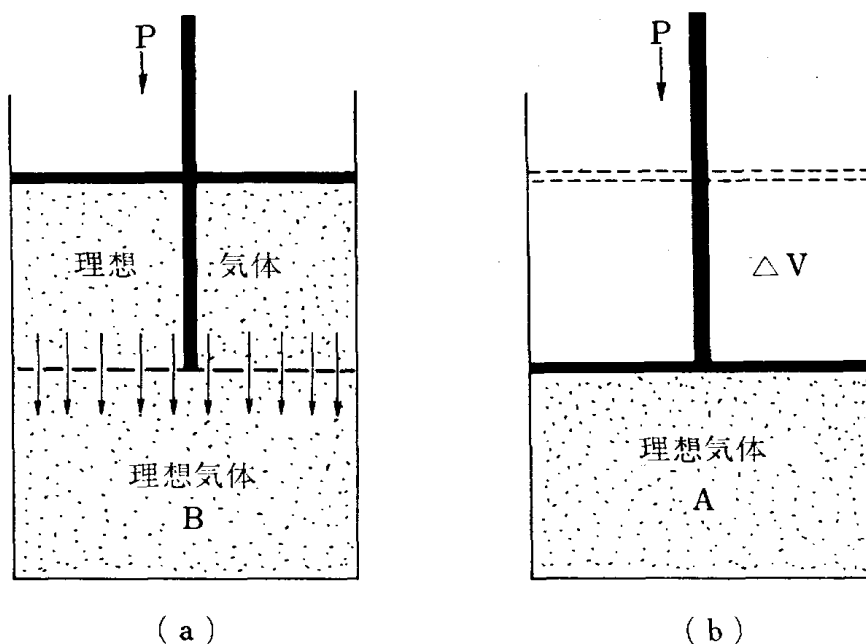


図 4

場合，仕事関数の低下は

$$\Delta A = -P\Delta V \quad (3.48)$$

である。しかし，この場合でもギブス自由エネルギーの低下があるのであって，(3.47) が示すように，それは ΔA に等しいのである。これが理想気体の特長であって，このことは，つぎのように説明すれば一層明らかになる。(3.46) はすべての物質系に対して用いられるものであるから，状態変化が微分的に起ったときのギブス自由エネルギーの変化は，この式を公平に微分して

$$dG = dA + PdV + VdP \quad (3.50)$$

で表わされる。体積仕事だけの場合には

$$dA = -PdV \quad (3.51)$$

であるから，これを上式に代入すれば

$$dG = VdP \quad (3.52)$$

となる。これに理想気体の式 $PV = RT$ に適用すれば，上式は

$$dG = -\frac{RT}{P}dP = RTd \ln P \quad (3.53)$$

と書くことになる。圧力 P_1 から P_2 までの等温膨張 ($P_1 > P_2$, $V_1 < V_2$) の

ギブス自由エネルギーの変化を計算すると

$$\Delta G_T = RT \int_{P_1}^{P_2} d \ln P = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.54)$$

となる。ところで、(3.51)を用いて、同じ膨張に対して仕事関数の変化を計算すると、

$$\Delta A_T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.55)$$

となる。(ここで、ボイルの法則 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ を用いた), よって、理想気体においては $\Delta A = \Delta G$ となるのである。

2.5 熱力学諸関数と平衡の条件 これまでの説明によって、熱力学で用いる状態関数のすべてが出揃ったので、それらの間の基本的関係および平衡の条件を、つぎのように説明すれば、容易に理解することができる。

等温可逆的变化に対して第1法則を適用すれば、

$$dE = \delta q + \delta w + \delta u \quad (3.56)$$

である* δw は体積仕事, δu はそれ以外の仕事である。これらの和が系のヘルムホルツ自由エネルギーの変化量に相当するのであるから

$$\delta w_T = \delta w + \delta u = dA \quad (3.57)$$

$$\delta w = -PdV \quad (3.58)$$

$$\delta u = dG \quad (3.59)$$

である。ゆえに

$$-PdV + dG = dA \quad \text{あるいは} \quad dG = dA + PdV$$

となる。等温等圧変化に対しては

$$dG = dA + d(PV) \quad (3.60)$$

$$\therefore G = A + PV \quad (3.61)$$

となる。これは(3.46)と同じである。

さて、等温可逆的に系に出入りする熱量はエントロピー変化として

$$\delta q = TdS \quad (3.62)$$

* 微前記号 d は系の性質の微分的変化に対し、変分記号 δ は系と外界との間に交換されるエネルギーに対して用いた。

と表わされるから、これと (3.57) を (3.56) に代入して

$$dE = TdS + dA \quad (3.63)$$

となる。したがって、等温可逆変化に対して

$$E = TS + A \quad (3.64)$$

の関係が導かれる。

つぎに、エンタルピーの定義式は

$$H = E + PV \quad (3.65)$$

である。この式は学生にとって難解なものではない。(3.61) と (3.65)

より PV を消去すれば

$$G - H = A - E \quad (3.66)$$

となる。右辺は (3.64) より $-TS$ に等しいから

$$G = H - TS \quad (3.67)$$

なる関係が導かれる。

むしろ従来では、エントロピーを定義するのに、つぎの説明を行なっている。すなわち、

$$A = E - TS \quad (3.68)$$

なる関係を導入するというように、最初からこの式を提示する。 T は温度が増加するとき増加する温度 θ の関数である。 $T = f(\theta)$ を絶対温度とよぶ。 S はエントロピーとよばれる関数である。定温における可逆変化に対しては、定義式から

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \quad (3.69)$$

である。ところで、 $\Delta A = W_T$ であるから

$$W_T = \Delta E - T\Delta S \quad (3.70)$$

である。第1法則によれば $q = \Delta E - w_T$ であるから

$$q = T\Delta S \text{ あるいは } \Delta S = q/T \quad (3.71)$$

となる。ゆえに、“等温可逆的变化でのエントロピー増加は変化の際に吸収される熱量を吸収温度で割った量で測られる”と結論している。筆者の説明は、まさにこれとは反対で、むしろ (3.62) を自明のこととしている

が、これには十分な説明が必要である。これについては後日筆を改めて記すことにする。

つぎに、平衡の条件について述べる。(3.57)式から

$$(\delta w_T - dA)_T = 0 \quad (3.72)$$

となる。 $\delta w_T = \delta w + \delta u$ であるから、体積仕事だけのときは、 $\delta w_T = -PdV$ 、 $\delta u = 0$ である。ゆえに

$$(PdV + dA)_T = 0 \quad (3.73)$$

となる。“系が平衡にあるときのみ可逆変化が可能なのである”から、上式は平衡の条件を与える。定積変化 ($dV=0$) に対しては、上式は

$$(dA)_{T, V} = 0 \quad (3.74)$$

となる。これが定温、定積における平衡の条件である。すなわち、エネルギー退化の原理から、系が安定な平衡状態に達したときヘルムホルツ自由エネルギーが最小値をとることがわかる。

(3.61)式から、

$$dG = d(A + PV) = dA + PdV + VdP \quad (3.75)$$

温度が一定ならば、

$$(dG)_T = (dA + PdV)_T + (VdP)_T \quad (3.76)$$

であるが、これに(3.72)を入れれば

$$(dG - VdP)_T = 0 \quad (3.77)$$

となる。圧力が一定ならば ($dP=0$)

$$(dG)_{P, T} = 0 \quad (3.78)$$

となる。すなわち定温、定圧にて系が平衡状態に達すれば、ギブス自由エネルギーは最小値となる。したがって、この場合(3.78)が平衡の条件である。

1876年 Gibbs がエンタルピー、ヘルムホルツおよびギブスの自由エネルギーに対して関数関係を定義したときから(5頁)、自由エネルギーに対する伝統的な学習法が定着したようである。Gibbsの功績によって熱力学の理論が大いに進展し、その理論体系が確立されたことも、すでに述べ

たとおりである（8頁）。これらの関数を用いれば、ヘルムホルツおよびギブス自由エネルギーは、変化のおこる条件に応じて不可逆変化の起る方向の指標となることが容易に示される。しかし、前述のように、 $\delta w_T = dA$ の式（3・57）から直ちに平衡の条件（3・72）が導かれ、さらに $G = A + PV$ の式（3・36）から定温、定圧における平衡の条件式（3・78）が導かれるのであるから、（3・12）、（3・13）の定義式を学ぶ前に、（3・36）の意味を十分に学習する方が得策であるように思われる。

IV あとがき

本稿で述べた方法を新しい学習法としたが、それは決して全く新しいものでなく、ただ伝統的な方法以外にも、すでに別の方法があったのであり、それが歴史的経過から見ても適切ではないかという筆者の主張であるに過ぎない。従来の方法でも、理論の展開の意味するところを理解するならば、学生は学習の目的を十分に達成することができるのである。しかし、前述のように、それにはかなりの困難を感じる学生の多いことも事実である。特に、純粋物質系において $G = A + PV$ （あるいは $\Delta G = \Delta A + P\Delta V$ ）の式が成立することは、学生にとって相当に難解である。筆者の説明法においても、液体の混合、化学反応などによって体積仕事以外に有効仕事がえられることを、学生が理解することができても、純粋気体の膨張にも有効仕事があることの理解は十分でない。上式が純粋物質系にても成立することを説明するのに、筆者は部分モル量の考え方を導入したが、この準備事項の学習に時間がかかるという懸念はある。しかし、化学の学生にとって、部分モル量の概念は欠くことができず、何ずれは学ばなければならない事項である。これは化学の学生に最も身近かな溶解熱および希釈熱などの実際問題を取り上げて学習すれば、困難なく理解できる。

本稿では、純粋気体の膨張にも体積仕事以外に有効仕事が存在することの物理的意味について説明を行っていない。理想気体においては、ヘルムホルツおよびギブスの自由エネルギーが等しいことの説明は20頁に述べた

とおりである。しかし、実在気体では、そうはならないので、このことを実在気体における分子間力と関係させて説明すべきであるが、紙面の都合上、本稿では割愛した。

文 献

- 1 T. Young, A Course of Lectures on Natural Philosophy, 1, 78, (1807).
- 2 Thomson and Tait, Good Words (1862).
- 3 Thomson, Roy, Soc., Edin., 20, 261, (1853), Phil Mag., 4. 8, (1852).
- 4 Thomson, Phil, Mag., 5, 4, (1878)
- 5 Joule, Phil, 23, 263, 347, 435, (1843), 26, 369 (1845), 27, 205, (1845)
- 6 Ostwald, Z. Phy. Chem., 68, 757, (1970)
- 7 Maxwell, Theory of Heat, 143, (1875).
- 8 Sadi Carnot, Reflexions sur la Puissance Motrice de Feu et sur les Machines propres à developper cette Puissance, Paris, 1824.
- 9 Clausius, Ann, Phys., 79, 368, 500, (1850).
- 10 Thomson, Trans. Roy. Soc. Edin., 20, 261 (1853).
- 11 Lord Kelvin, Proc. Roy. Soc., Edin., 3, 139, (1857), Phil, Mag 4, 304, (1852), 5, 102, (1853). エネルギー退化の原理は Clausius (Ann. Phys., 93, 481, (1854))による Principle of compensating transformations と同じである
- 12 Lord Rayleigh, Nature, 11, 454 (1875), Scientific Paper, 1, 238, (1899).
- 13 Clausius, Ann. Phys., 79, 500, (1850).
- 14 Nernst, Theoretical Chemistry, 17, (1904).
- 15 H. von Helmholtz, Berlin Ber., 1, 22, (1882).
- 16 Maxwell, Theory of Heat, 185, (1871).
- 17 Gibbs, Scientific Paper 1, 50, 87, (1906).
- 18 Duhem, Le Potential Thermodynamique et ses Applications, Paris, (1886).
- 19 Lewis, J. Am. chem. Soc., 35, 1, (1913), Lewis and Randall, Thermodynamics, 158, (1923).
- 20 Butler, Chemical Thermodynamics, 259 (1946).
- 21 Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry Vol. 1. (1951).
- 22 Prigogine and Defay, Chemical Thermodynamics, Longmans, p. 34, (1958).

A New Way for Learning the Concept of Free Energy in the Earlier Years at College

by Ken-ichi Ouchi

Whereas the First Law of Thermodynamics seems easy to understand, since the idea of conservation of energy is familiar in elementary learning, this is not the case with the Second Law. During their earlier years at college most of the students find difficulty in learning the meaning and content of the Second Law and in appreciating its usefulness for other branches of natural sciences.

The idea of the Second Law of Thermodynamics is closely related to a general principle of dissipation of energy, stating that all irreversible changes tend to produce unavailable energy and degrade the capacity for doing work. Although students have trouble in understanding the concept of entropy, which is introduced to express quantitatively the dissipation of energy, they find even more difficulty in catching the meanings of Helmholtz and Gibbs free energies. These two free energy are known as the thermodynamic potentials which serve as indicators for the irreversible change, depending on the various experimental conditions under which the physico-chemical changes take place. Students are therefore discouraged in working out the concept of free energies which are very important for chemistry.

General speaking, most theories of thermodynamics are developed from abstract concepts to practical problems. In textbooks the definitions of free energies are described in relationship to other thermodynamic functions, thus giving the students the impression that the definition are abstract. But the students would not have difficulties, if they properly understood the meanings of definitions

and their theoretical development to practical problems. However, the concept of free energies does not seem easy to understand correctly so that it is likely to cause misunderstanding. Thus in many cases students can not improve in their effort to learn, for they proceed in their learning without a full understanding of free energy.

Even though theories in the natural sciences are developed from abstract concepts, it is very important to appreciate the relationships between theory and reality, for natural science is human thinking based on a sensual recognition of the nature. The author proposes a new way of learning free energy, in order to incorporate the concepts mentioned above. The author's proposal for learning free energy is to reverse the traditional learning procedure taken in the textbooks published up to the present time. The students should learn the meaning of free energy first and then the students should derive for themselves the formula for free energy functions,

$$A = E - TS \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

where A and G are Helmholtz and Gibbs Free Energies respectively. The author believes that his proposal for the learning procedure suits the historical development of free energy concepts which are described in this article.

In order to explain free energy, several practical examples are given, including free expansion of a gas, work done by osmotic pressure and electrical work done by a chemical reaction. From these the important relationship:

$$G = A + PV \quad (3)$$

is derived. It is also explained in detail that the relationship between G and A holds even in the pure state of the ideal gas.

The contents of this article are as following;

- I. A reason why a new method of learning should be proposed.
- II. The historical development of the concept of free energy.
- III. A new proposal for learning free energy.

IV. 1 Traditional procedure of learning.

2 A new way proposed for learning.

2.1 Free expansion of gas.

2.2 Helmholtz free energy or work function.

2.3 Gibbs free energy or available energy.

a. Work done by osmotic pressure.

b. Electrical work done by a chemical reaction.

2.4 Free energy of gas.

2.5 Thermodynamic functions and conditions of equilibrium.

V. Summary

In physical chemistry, Helmholtz and Gibbs free energies play very important roles as indicators for physico-chemical equilibriums. According to the traditional descriptions of equilibrium are derived from the free energy functions given by Gibbs. However, the same conclusions are obtained directly from Clausius's original idea for the free energy which is described by the relationship ;

$$W_T = A \text{ or } \delta W_T = dA \quad (4)$$

where W is the maximum work done by a reversible change in the system at constant temperature and A is the free energy change of the system. If the only external work is due to a volume change, $W_T = -PdV$, therefore

$$(PdV + dA)_T = 0 \quad (5)$$

This gives the condition for equilibrium at constant temperature and volume ($PdV=0$), since reversible change is possible only if the system is in equilibrium

$$(dA)_{T, V} = 0$$

For an infinitesimal change, (3) gives

$$dG = dA + PdV + VdP \quad (7)$$

But if T is constant,

$$(dG)_T = (dA + PdV)_T + (VdP)_T \quad (8)$$

and (5) gives for equilibrium

$$(dG - VdP)_T = 0 \quad (9)$$

and hence if P is also constant ($dP=0$)

$$(dG)_{T, P} = 0 \quad (10)$$

and again it is inferred that (9) is the condition of equilibrium at constant temperature and pressure. Thus it is advisable to understand the physical meaning of equations (3) and (4) first in elementary learning, because the equilibrium conditions are derived directly from these equations.