

**熱力学第2法則 (second law of thermodynamics)**

自発的に進む変化では、  
孤立系のエントロピーは必ず増大する。

( ) 変化の方向性

例:

- 熱いコーヒーを空気中に置いておくと冷める。
- 氷は放っておくと水になる。
- ドライアイスは放っておくと二酸化炭素(ガス)になる。

内部エネルギー変化やエントルピー変化は自然に起こる反応では増加、減少、不変のどの場合もあり、自発的に反応が進むかどうかを判断できない。

**エントロピー変化  $\Delta S$  の定義**

$$\Delta S \equiv \frac{\Delta q}{T}$$

ある温度  $T$  で、物質の熱量が  $\Delta q$  だけ変化したとすると、エントロピー変化は  $1\text{ K}$  あたりの熱量変化と定義される。

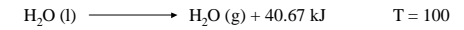
• 熱いコーヒーを空気中に置いておくと冷める。

$$\Delta S_{\text{all}} = \frac{+\Delta q}{T_{\text{冷}}} + \frac{-\Delta q}{T_{\text{熱}}}$$

熱い状態は  $\Delta q$  だけ熱量が減り、冷たい状態は  $\Delta q$  だけ熱を受け取った。

$\Delta S_{\text{all}}$  は  $T_{\text{熱}} > T_{\text{冷}}$  なのでかならず正になる。

**• 水が  $100^\circ\text{C}$  で蒸発する時のエントロピー変化**



$$\Delta S_{1 \rightarrow \text{g}} = \frac{40.67}{373.15} = 109.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

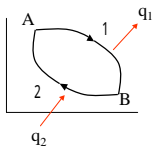
外部から熱を奪って気化するのだから、今、外部の温度を  $120^\circ\text{C}$  とする。この2つの系で孤立系が形成される。

$$\Delta S_{\text{out} \rightarrow \text{l}} = \frac{-40.67}{393.15} = -103.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

孤立系では

$$\Delta S_{\text{out} \rightarrow \text{l}} + \Delta S_{1 \rightarrow \text{g}} = 109.0 - 103.4 = 5.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

**理想気体のカルノーサイクル (熱効率  $e < 1$  : 熱力学第2法則の別の形)**



$$e = \frac{q_1 - q_2}{q_1} < 1$$

= は可逆変化、  
< は不可逆変化

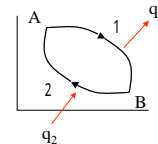
熱効率  $e$  は  $T_1$  が絶対零度以外存在しない、  
 $e$  を可逆熱機関の効率という。不可逆熱機関  
の場合には常に可逆熱機関の効率より小さい  
効率しか得られない。

$$1 - \frac{q_2}{q_1} < 1 - \frac{T_2 q_2}{T_1 q_2}, \therefore \frac{T_1 q_2 - T_2 q_1}{T_2 q_2} \leq 0$$

$$\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \leq 0$$

$$\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \leq 0 \quad \text{から} \quad \int_1^2 \frac{dq}{T} \leq 0 \quad \text{となる。}$$

今2の過程を不可逆過程とし、1の過程を可逆過程とすると、



$$\frac{q_2}{T_2} < \frac{q_1}{T_1} \quad \text{となるので、一般化して}$$

$$\int_{\text{irr.}} \frac{dq}{T} < \int_{\text{rev.}} \frac{dq}{T} \quad \text{可逆過程の} \int_{\text{rev.}} \frac{dq}{T} \text{ はエントロピー変化 } S_B - S_A \text{ と等しいので、}$$

$$\int_{\text{irr.}} \frac{dq}{T} < \int_{\text{rev.}} \frac{dq}{T} = S_B - S_A = \Delta S \quad \longrightarrow \quad \int \frac{dq}{T} = \frac{\Delta q}{T} \leq \Delta S$$

(上記 = は可逆過程)

**熱力学第3法則 (third law of thermodynamics)**

物質は、すべて正のエントロピーを持つ。  
 $0\text{ K}$  でエントロピーを  $0$  としよ。 (標準エントロピー)

エントロピーとは乱雑さに関係している関数。

- $S = 0$  とは完全に秩序だった状態をいい、熱振動などの運動も存在しない ( $0\text{ K}$  での完全な結晶)。
- 秩序だった状態から、乱雑な状態になると  $S$  は増大する (自然の流れ)。
- 物質にはそのもの特有のエントロピーの値が存在する。

**標準モルエントロピー**

0 ~ 298.15 K までの物質 1 mol のエントロピー (q/T) の総和を標準モルエントロピーと定義する。

熱量と温度、熱容量との関係  $C_p =$  から、

定圧下では  $H =$  より

$dH = C_p dT$

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \rightarrow dS = \frac{dH}{T}$

$S = \int_0^{298.15} dS = \int_0^{298.15} \frac{dH}{T} = \int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT$  ← 転移の数だけ分割

$S = \int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i}$

ただし、実際の物質は温度に対して相転移(固体から液体など)するので、このときのエンタルピー変化(転移熱)を加える必要がある。

**【エントロピーの計算】**

標準モルエントロピーの値は、反応系のエントロピー変化を簡単に与える。つまり、

$\Delta S_{\text{系}} = S(\text{生成したものの総和}) - S(\text{反応するものの総和})$

孤立系(閉じた系)での全エントロピー変化は

$\Delta S_{\text{全}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{外部}}$

$\Delta S_{\text{外部}} = \Delta H / T$   $\Delta H$  は生成熱や燃焼熱といった、反応系の反応熱(エンタルピー)。

**【例題1】** 25 °C で密封した容器に 2 mol の理想気体が入っている。この気体を 1.0 atm から 1 atm に膨張させた。このときのエントロピー変化を求めよ。

**解答** 理想気体ではジュールの法則より、または孤立系での内部エネルギーの考察より、定温変化において内部エネルギーの変化は 0 である。したがって、 $dq = -dw$  となる。また、この時の仕事変化は  $dw = -PdV$  であるので、 $PV = nRT$  から

$\Delta S = \frac{q}{T} =$

定温膨張で気体のエントロピーが増大するということを意味している式。

より、  $\Delta S =$  = = 38.3 JK<sup>-1</sup>

**< 温度変化に伴うエントロピー変化 >**

$dq = C_p dT$  と、 $dq = TdS$  より、  $dS = \frac{dq}{T} = \frac{C_p}{T} dT$

この両辺を積分して  $\Delta S =$  ←  $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$

これは圧力一定で、しかも温度変化に対して  $C_p$  が不変の場合である。 $C_p$  が温度依存をもつなら、積分をする際に組み込む必要がある。

定積の場合には  $dU = dq$  となるので、  
 $dU = C_v dT$  より同様にして  $\Delta S =$  =

**【例題2】** 1 atm のもとで 0 °C の水を、100 °C の水蒸気にするときの 1 mol あたりのエントロピー変化を計算せよ。ここで水のモル融解熱は 0 °C で 6.01 kJ mol<sup>-1</sup>、水のモル蒸発熱は 100 °C で 40.66 kJ mol<sup>-1</sup>、水の平均定圧モル熱容量は 75.4 kJ mol<sup>-1</sup> である。

相変化を伴う時には、相変化前までは熱容量を用いることが可能だが、相変化後では相変化の熱(この場合、融解熱、蒸発熱)変化量を加える必要があることに注意。

0 °C で氷が融解するときのエントロピー変化

0 °C の水が 100 °C になるときのエントロピー変化

100 °C で水が水蒸気になるときのエントロピー変化

0 °C で氷が融解するときのエントロピー変化

$\Delta S_{\text{氷の融解}} =$  = =  $\Delta S_{\text{氷の融解}} = 22.0 \text{ JK}^{-1}$

0 °C の水が 100 °C になるときのエントロピー変化

$\Delta S_{\text{水の温度変化}} =$  = =  $\Delta S_{\text{水の温度変化}} = 23.5 \text{ JK}^{-1}$

100 °C で水が水蒸気になるときのエントロピー変化

$\Delta S_{\text{水蒸気への相変化}} =$  = =  $\Delta S_{\text{水蒸気への相変化}} = 109.0 \text{ JK}^{-1}$

**答え**  
 $\Delta S_{\text{全部}} = 154.5 \text{ JK}^{-1}$

**自由エネルギー (GibbsとHelmholtz)**

$\frac{\Delta q}{T} \leq \Delta S$  の関係と熱力学第1法則を組み合わせると、  
は可逆変化  
< は不可逆変化  
 $(\Delta U = + \quad)$

$\Delta U - w = q \leq T\Delta S \longrightarrow \Delta U - T\Delta S \leq w$

**定温変化**

$\Delta(U - TS) = \Delta A \leq w$        $A = U - TS$  は Helmholtzの自由エネルギーと呼ばれる。

$-\Delta A \geq -w$

定温変化において、可逆過程で系がなす最大仕事は、ヘルムホルツエネルギーの減少量に等しく、不可逆過程でなす仕事はヘルムホルツエネルギーの減少量より常に小さい。

**定温定圧変化**      定圧では  $w = \quad$  であるから、

$\Delta U - T\Delta S \leq w$  は  $\Delta U - T\Delta S + \quad \leq 0$

定温定圧から  $\Delta(\quad) \leq 0$  と書き直すことが可能。

$G = \quad$  とおくと、 $\Delta G \leq 0$        $G$  を Gibbsの自由エネルギーと呼ぶ。

定温定圧では自発変化が起こるとGibbsの自由エネルギーは減少し、可逆過程の場合のみ変化がない。

また、エンタルピーとヘルムホルツエネルギーとの間には、  
 $G = \quad = H - TS = A + PV$

**【数式のまとめ】**

熱力学第1法則       $dU = dq + dw$       \_\_\_\_\_

熱力学第2法則       $dq = TdS$       \_\_\_\_\_

Gibbsの自由エネルギー       $dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$       \_\_\_\_\_

**定圧可逆変化**       $dw = -PdV$       \_\_\_\_\_

---

、より       $dU = TdS - PdV$       \_\_\_\_\_

とより       $dG = -SdT + VdP$       \_\_\_\_\_

また、とAの定義より       $dA = -SdT - PdV$       \_\_\_\_\_

**$dG = -SdT + VdP$**       \_\_\_\_\_

$G(T, P)$  関数の全微分と式が等しくならなければならないので、

全微分  $dG(T, P) = \quad$  と比較して

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

$G = H - TS$  より


$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$       **Gibbs-Helmholtzの式**  
 $G$ の温度変化からHを求めることができる。

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$  より、 $\int dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$  と積分すると

$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \quad = \quad$

理想気体を定温で圧力を $P_1$ から $P_2$ に変化した時のギブスエネルギーの変化( $\Delta G$ )を求めることができる。

**例:** 298Kで1molの理想気体を1.0 Paから10.0 Paへ変化させた時のギブスの自由エネルギー変化を求めよ。

**補遺1**            ヘルムホルツの自由エネルギー

$dA = -SdT - PdV$

AをTとVとの関数とした時の全微分は、

$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$       一致する必要性

したがって、

$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$        $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

**補遺 2** 理想気体のジュール(Joule)の法則  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  1/2

$dU = TdS - PdV$

となることは、熱力学第1,2法則より明らかである、  
これより、  $U$  を  $T, V$  の関数とした時の全微分から

$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$   $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT$

$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT \right\} + \frac{P}{T}dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT + \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right\} dV$

$S$  を  $T, V$  の関数とした時の全微分との比較から  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$   $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

Copyright A.Azawa 19

$S$  や  $U$  は状態量であるから、その2次偏微分は、  
微分の順序に依存しない。 2/2

例:  $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T\right]_V$

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$   $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$   $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \right]$

= より  $= -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T}$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$   $P = nRT/V$  を代入すれば、  
 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V} - P = 0$

Copyright A.Azawa 20

**補遺 3** エントロピーの分子論的解釈 (Boltzmanの原理) L. Boltzmann, 1844-1906 1/7

熱力学第2, 第3法則  $\frac{\Delta q}{T} \leq \Delta S$  → 物質のマクロな状態  
単一の物質 (もの)

↓

ミクロ(分子)レベルで物質を見れば → 莫大な粒子群の総和

空間の乱雑さが大きい = 系を構成する粒子が広く分布

↓

熱力学的確率 ← 任意の場所で粒子を見出す確率が大きい

$W$   $S = k \ln W$  Boltzmanの原理

ミクロ状態の総和

$k$ : ボルツマン定数 =  $R/N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Copyright A.Azawa 21

熱力学的確率  $W$  (ミクロ状態の総和) について 2/7

0 Kでの完全結晶  $W = 1$   
↓  
 $S = 0$   
熱力学第3法則

の違いはエネルギーの違いを表し、は格子を表す。

マクロな状態では、Aに2個、Bに1個、Cに2個のが入っている。

組み合わせの数が  $W$  ということになる。

最初の格子に5個から2個無作為に取り出し、次いで3個から1個取り出し、最後の格子へは残りの2個を入れる。

ミクロな状態ではの違いを区別して組み合わせを考える。

は分子でも原子でもOK。

一般に  $W(N_1, N_2, \dots, N_n) (N = \sum N_i)$   
 $= \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$

$W(212) = {}_5C_2 {}_3C_1 {}_2C_2$   
 $= \frac{5!}{2!3!} \cdot \frac{3!}{1!2!} \cdot \frac{2!}{2!1!} = \frac{5!}{2! \cdot 1! \cdot 2!} = 30$

Copyright A.Azawa 22

$W(N_1, N_2, \dots, N_n) (N = \sum N_i)$  を Stirlingの近似:  $\ln N! \cong N \ln N - N$  3/7

$= \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$  と Lagrangeの未定係数法から  $W = \sum e^{-\beta \cdot \epsilon_i}$  状態和

$d(\ln W)$  を計算し、ヘルムホルツの自由エネルギーとの比較から  $S = k \ln W$

$\beta$  は熱力学の関係から  $1/kT$  となる定数、  
 $\epsilon_i$  は  $i$  粒子のエネルギー。

ヘルムホルツの自由エネルギー  $A$  より  
 $dA = dU - SdT - TdS = dw - SdT$

$d\left(\frac{A}{T}\right) = Ad\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{dA}{T}$  を考えて上式を代入  
 $d\left(\frac{A}{T}\right) = (U - TS)k\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{dw - SdT}{T}$   
 $= U \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}dw - d\left(\frac{S}{T}\right)$

の両辺の比より  $S = kN \ln W$   
 $\frac{A/T}{-N \ln W} = \frac{1/T}{\beta} \cong k$  と  $S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$  から

Copyright A.Azawa 23

**例題** 定温定圧で2種類の理想気体を混合したときの混合エントロピー変化を求めよ。 4/7

**解答** 2種類の気体の物質量をそれぞれ  $n_1 \text{ mol}, n_2 \text{ mol}$  とし、それぞれの体積を  $V_1 \text{ dm}^3, V_2 \text{ dm}^3$  とする。

状態和を見積もる。

今、微小空間  $v$  に分割された格子に、気体分子を1個ずつちょうど配置できるとすると、とり得る配置の数は、格子の数の分子の個数乗になる。なぜならば、分子1個がとり得る配置の可能性は格子の数と同じであり、それが分子の個数分あるから。アボガドロ数を  $L$  とした時の配置数は、  
 $\left(\frac{V_1}{v}\right)^{n_1 L}$  と  $\left(\frac{V_2}{v}\right)^{n_2 L}$

3つの格子に2個の粒子を入れる、  
 $\times = 3^2$   
3通り  
3通り

$\frac{V_1}{v}$  は格子の数

Copyright A.Azawa 24

混合後の状態和

57

混合すると、体積が2倍になるので、1の分子がとり得る配置数と、2の分子がとり得る配置数はそれぞれ、

$$\left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_1L} \text{ と } \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_2L} \text{ に変化する。}$$

混合前後のエントロピー差を計算

$$S(\text{before}) = k \left\{ \ln \left(\frac{V_1}{v}\right)^{n_1L} + \ln \left(\frac{V_2}{v}\right)^{n_2L} \right\} \quad S(\text{after}) = k \left\{ \ln \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_1L} + \ln \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_2L} \right\}$$

$$S(\text{after}) - S(\text{before}) = \Delta S = k \left\{ \ln \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_1L} + \ln \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_2L} \right\} - k \left\{ \ln \left(\frac{V_1}{v}\right)^{n_1L} + \ln \left(\frac{V_2}{v}\right)^{n_2L} \right\}$$

$$\Delta S = k \left[ \ln \left\{ \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_1L} / \left(\frac{V_1}{v}\right)^{n_1L} \right\} + \ln \left\{ \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_2L} / \left(\frac{V_2}{v}\right)^{n_2L} \right\} \right]$$

Copyright A.Acaso

25

$$\Delta S = k \left[ \ln \left\{ \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_1L} / \left(\frac{V_1}{v}\right)^{n_1L} \right\} + \ln \left\{ \left(\frac{V_1+V_2}{v}\right)^{n_2L} / \left(\frac{V_2}{v}\right)^{n_2L} \right\} \right]$$

67

$$\Delta S = -kn_1 L \ln \frac{V_1}{V_1+V_2} - kn_2 L \ln \frac{V_2}{V_1+V_2}$$

lnの中はモル分率  $\chi_1$  であるので、 $\frac{V_1}{V_1+V_2} = \chi_1$

また、ボルツマン定数の定義から  $kL = R$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \chi_1 - n_2 \ln \chi_2)$$

モル分率は、全圧  $P$  と分圧  $p_i$  との関係にも表せることができる (ドルトンの法則) ので

$$\Delta S = -R \left( n_1 \ln \frac{P}{p_1} - n_2 \ln \frac{P}{p_2} \right) \text{ とも書ける。}$$

Copyright A.Acaso

26



混合エントロピー  $\Delta S$

77

$$W(N_1, N_2) (N = N_1 + N_2) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \text{ と}$$

Stirlingの近似:  $\ln N! \cong N \ln N - N$  より

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} \cong k [N \ln N - N - \{N_1 \ln N_1 - N_1 + N_2 \ln N_2 - N_2\}]$$

$$= k \{ (N_1 + N_2) \ln N - N - \{N_1 \ln N_1 - N_1 + N_2 \ln N_2 - N_2\} \}$$

$$= k [N_1 \ln N - N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N - N_2 \ln N_2 - N + N_1 + N_2]$$

$$= -k \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right\} = 0$$

$$N_1 = Ln_1, \quad N_1 / N = \chi_1 \text{ から } \Delta S = -R \{ n_1 \ln \chi_1 + n_2 \ln \chi_2 \}$$

Copyright A.Acaso

27