

3. 自発変化とエントロピー（第二法則）

[自発変化]

- 自発変化ではエネルギーは散逸する

ex.) コップの熱湯は冷める。(エネルギーは部屋の中に散逸) 逆は決して自発的には起こらない。

[エントロピー]

「あたりまえ」の自発変化の方向を定量的に示す熱力学量。

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \quad (3.1)$$

- 孤立系の (宇宙の) エントロピーは自発変化で増加する。

3.1 エントロピー

エントロピーの熱力学的定義

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3.2)$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3.3)$$

ex.) 90°C の熱湯 (A) と 10°C の冷水 (B) [状態 i] を熱的に接触
→ A も B も 50°C の湯 [状態 f] になる

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \quad (3.4)$$

$$A \text{ 高温: } \Delta S_A = C_p \ln(323.15 / 363.15) = -0.1167 C_p$$

$$B \text{ 低温: } \Delta S_B = C_p \ln(323.15 / 283.15) = 0.1321 C_p$$

$$\text{全系: } \Delta S_{\text{tot}} = (0.1321 - 0.1167) C_p = 0.0154 C_p > 0$$

- 全系のエネルギーは保存されている
- 状態 i からは仕事を取り出せるが(温度差がある)、状態 f からは取り出せない

→ エントロピーの増大 = エネルギーの質の低下

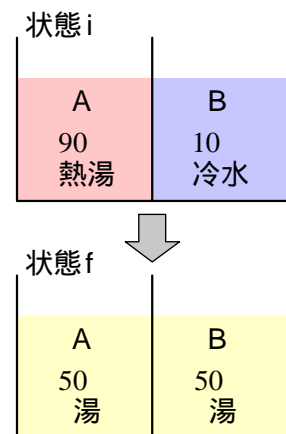


図 3.1 冷める熱湯
(3.4 式)

* 上の例は、系 (A+B) の不可逆な変化である。すなわち系 (A+B) は外界とは熱の出入りがない ($q=0$) が、エントロピーは変化は正であり、(3.2), (3.3) 式は成立しない。しかし上の例で使っているように、系 A, 系 B それぞれの変化は、(3.2)–(3.4) 式で評価できる。これは系 A, 系 B に起こるそれぞれの変化は、可逆過程と同じであるためである。例えば、系 A の変化は、B の温度を徐々に 90°C から 10°C に変化させて A と B の温度差が無視できるほど小さく設定した可逆な過程で実現できる変化と等しい。一般に (3.4) 式は物質の状態量としてのエントロピーの測定の原理となる。可逆・不可逆の議論は、後にさらに詳しく述べる。(3.1.2 状態関数としてのエントロピー)

演習 3.1

80°C の熱湯 100 g (系) が外界 (常に 20°C としよ) に熱を放出して、20°C まで冷めた。
系の熱容量を 420 J K^{-1} として、以下を求めよ。

- 系のエントロピー変化
- 外界のエントロピー変化
- 宇宙 (系+外界) のエントロピー変化

3.1.1 エントロピーの統計力学的解釈

10 個の分子 (箱) にエネルギー (玉) を 6 個分配する。
分子のうち 5 個は系 A, 残り 5 個は系 B に所属する。
分子は区別するが、エネルギーは区別しない。

A, B のエネルギーを指定しない場合

全系 (A+B) に 6 個の玉を配置する場合の数は、

$$W_{\text{tot}} = \frac{15!}{9!6!} = 5005$$

一般に、 n 個の箱に m 個の玉を入れる場合の数は、

$$N(n, m) = \frac{(n+m-1)!}{(n-1)!m!} \quad (3.5)$$

A, B のエネルギーを指定する場合

A を最高温 ($E_A = 6$) にする場合に数は、 $N(5, 6) = 210$

B を最低温 ($E_B = 0$) "、 $N(5, 0) = 1$

($E_A = 6, E_B = 0$) の場合の数は、

$$W(E_A = 6, E_B = 0) = 210$$

同様にして、

$$W(E_A = 5, E_B = 1) = N(5, 5) N(5, 1) = 630$$

$$W(E_A = 4, E_B = 2) = N(5, 4) N(5, 2) = 1050$$

$$W(E_A = 3, E_B = 3) = N(5, 3)^2 = 1225$$

- A と B のエネルギーが等しい状態 ($E_A = 3, E_B = 3$) が最もおこりやすい

A (または B) にエネルギーが偏った状態 ($E_A = 6, E_B = 0$) はおこりにくい

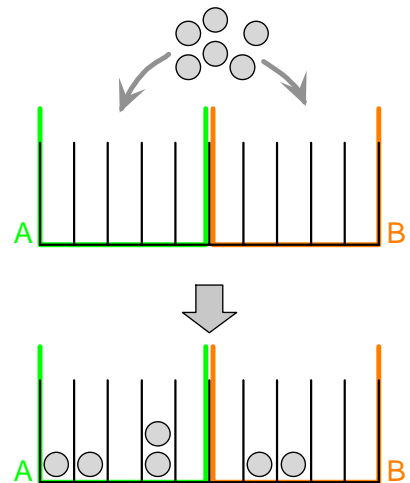


図 3.2 統計力学的考察

[ボルツマンの式]

$$S = k \ln W \quad (3.6)$$

$$\text{or: } S = R \ln W$$

- エントロピー = 起こりやすさの尺度 (エネルギー配置の場合の数の対数)

[熱力学エントロピーとの整合性]

A が ($E_A = 6$) から一個玉を放出して ($E_A = 5$) になると、配置の数は、

$$\frac{N(5, 5)}{N(5, 6)} = \frac{9! 4! 6!}{45! 10!} = \frac{6}{10} = \frac{3}{5}$$

になるが、B が ($E_B = 0$) から一個玉を受け取って ($E_B = 1$) になると、配置の数は、

$$\frac{N(5, 1)}{N(5, 0)} = \frac{5! 4! 0!}{4! 4!} = 5$$

倍になる。同じエネルギーを授受しても温度が低い方が配置数の変化率は大きい。

一般に、 n 個の箱を考えて、エネルギーが m 個から $m+1$ 個に増加すると、配置数変化は、

$$\frac{N(n, m+1)}{N(n, m)} = \frac{(n+m)!}{(n-1)!(m+1)!} \frac{(n-1)!m!}{(n+m-1)!} = \frac{n+m}{m+1}$$

よって、エネルギー 1 個の増加によるエントロピー増加は、

$$dS = R \ln \left(\frac{n+m}{m+1} \right) = R \ln \left(1 + \frac{n-1}{m+1} \right) \sim R \left(\frac{n-1}{m+1} \right) \sim R \frac{n}{m} \propto \frac{1}{T} \quad (3.7)$$

m/n は 1 分子あたりの平均エネルギー $\propto T$ (温度)

(補足) 3.7 式の 部は $\ln(x)$ 関数のテイラー展開から得られる。

$f(x)$ の $x = x_0$ 近傍での1次のテイラー展開は、 $f(x_0 + \delta x) = f(x_0) + f'(x_0) \delta x$ である。 $\ln(x)$ を $x = 1$ の近傍でテイラー展開すると $\ln(1 + \delta x) = \ln(1) + \left. \frac{d\ln(x)}{dx} \right|_{x=1} \delta x = 0 + 1 \delta x = \delta x$ である。ここでは $n \ll m$ なのでこの近似が成立する。

エントロピー = 乱雑さ?

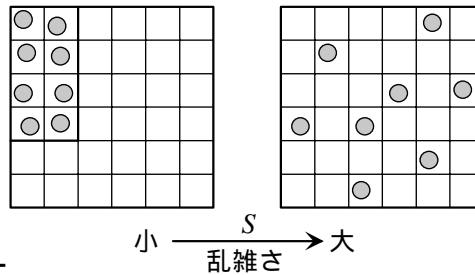


図 3.3 乱雑さとエントロピー

3.1.2 状態関数としてのエントロピー

[完全気体の等温膨張によるエントロピー変化]

エントロピー変化を求めるには、可逆過程での熱の出入り q_{rev} を考える
等温なので、

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.8)$$

(2.8) 式から $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ なので、

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (3.9)$$

・エントロピーは状態関数 (経路に依存しない) → (3.9) は完全気体の不可逆等温膨張でも成立

cf.) 完全気体の等温不可逆膨張

- 完全気体を用いた、ジュールの実験を考える
 - ・不可逆断熱膨張で熱の出入りはないが、完全気体では温度一定
 - ・熱の出入りなしに、エントロピーが変化
 - ・(3.8) は q_{rev} でなければならない

[クラウジウスの不等式]

・閉鎖系

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (3.10)$$

・孤立系

$$dS \geq 0 \quad (3.11)$$

・(3.10), (3.11): 可逆なら =

[可逆熱力学サイクル]

状態 i のエントロピーはそこに至る経路によらない (状態関数)
全ての経路が可逆である「可逆熱力学サイクル」では、

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (3.12)$$

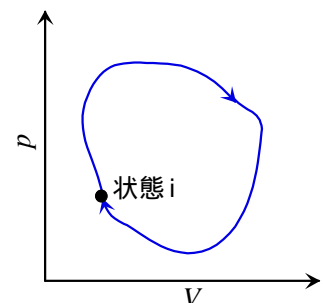


図 3.4 熱力学サイクル

[カルノーサイクル]

・可逆サイクルの典型: 2×等温可逆 + 2×断熱可逆
完全気体の場合、 $\oint dS = 0$ となることを見てみる:

$$1) A \rightarrow B: \text{等温}(T_h)\text{可逆膨張}, \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$2) B \rightarrow C: \text{断熱可逆膨張}, \Delta S = 0$$

$$3) C \rightarrow D: \text{等温}(T_c)\text{可逆圧縮}, \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$4) D \rightarrow A: \text{断熱可逆圧縮}, \Delta S = 0$$

(2.15a) 式から $A \rightarrow D, B \rightarrow C$ に関して,

$$T_h V_A^{\gamma-1} = T_c V_D^{\gamma-1},$$

$$T_h V_B^{\gamma-1} = T_c V_C^{\gamma-1}.$$

よって、 $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$ であるから、 $\Delta S(C \rightarrow D) = -\Delta S(A \rightarrow B)$

なので、 $\oint dS = 0$.

[カルノーエンジンの効率]

熱の移動量

$$A \rightarrow B: q_h = nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad (> 0)$$

$$C \rightarrow D: q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = -nRT_c \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad (< 0)$$

エネルギー保存から外部にした仕事: $-w = q_h + q_c$

効率

$$\varepsilon_{\text{rev}} = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (3.13)$$

= すべての可逆エンジンの効率

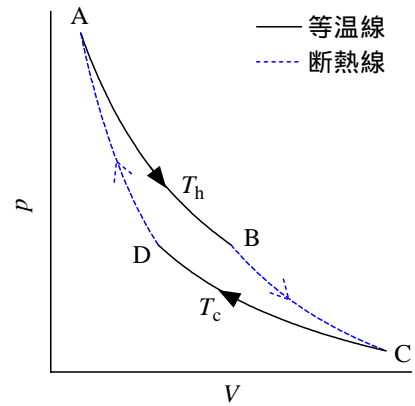


図 3.5 カルノーサイクルの p - V 線図

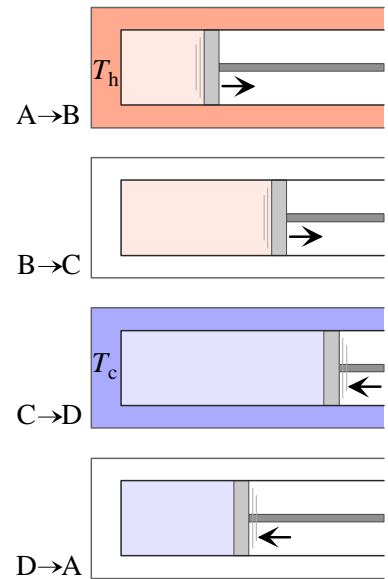


図 3.6 カルノーエンジン概念図

演習 3.2

- a) A 点が $T = 1200 \text{ K}$, $p = 960 \text{ kPa}$, $V = 1 \text{ m}^3$ であり、C 点で $T = 300 \text{ K}$, B 点で $V = 3 \text{ m}^3$ として、単原子完全気体のカルノーサイクルの B, C, D 点における圧力・体積を計算し p - V 線図を書け。
- b) このカルノーサイクルの各経路 ($A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, etc.) における仕事 (系がされる仕事を正) と、熱の出入り (系に入る熱を正) を計算し、これから、このカルノーエンジンの効率を求めよ。

[熱力学温度]

(3.13) から、 $\varepsilon_{\text{rev}} = 1$ となる温度を絶対 0 度とする温度目盛、

$$\frac{T}{T_0} = 1 - \varepsilon_{\text{rev}} \quad (3.14)$$

が定義される。

3.2 エントロピーの測定

・ ΔS の測定: 温度を変えながら C_p を測定すればよい。

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad (3.4)$$

3.2.1 相転移エントロピー

・融解、蒸発(可逆) のエントロピー変化: (3.2) から

$$\Delta_{\text{fus}} S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_f} \quad (3.15)$$

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} \quad (3.16)$$

[モル蒸発エントロピー]

・多くの液体で沸点において $\Delta_{\text{vap}} S^\circ \sim 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (トルートン則)

ex.)	CCl_4	85.8	
	シクロヘキサン	85.1	
	ジメチルエーテル	86	
	ベンゼン	87.2	
	水	109.1	} 水素結合により液体の S 小
	メタノール	104.1	

演習 3.3

デカン ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) の沸点は 174°C である。トルートン則から、モル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ を推定せよ。

[S の測定]

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p^{(s)} dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p^{(l)} dT}{T} + \dots \quad (3.17)$$

・低温では、 $C_p = aT^3$ を仮定 (デ바이外挿)

3.2.2 第三法則エントロピー

= 標準エントロピー

・完全結晶に対して $S(0) = 0$ とする。

・統計力学エントロピーと一致 ($T = 0$ で $W = 1$)