

### 3. 自発変化とエントロピー (第二法則)

#### 3.1 エントロピー

##### 3.1.1 自発変化

###### [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.

##### 3.1.2 エントロピーの定義

###### [エントロピーの熱力学的定義]

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

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

$q_{\text{rev}}$ : 可逆過程における熱 (の移動量)

- 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

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

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

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

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

###### [エネルギーの質]

- 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

\* 上の例は不可逆変化であるので、A と B のエントロピー変化を、可逆過程の熱移動量を必要とする式 (3.3)-(3.4) で評価するのは誤りだと思ふかもしれないが、これは正しい。後述するようにエントロピーは状態量なので、例えば A については 90°C から 50°C に冷却する可逆過程を考えればよいが、その時の熱移動量も結局 (3.4) 式で表されるからである。

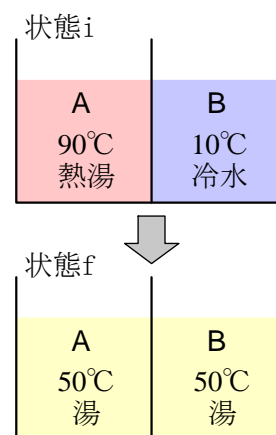


図 3.1 冷める熱湯  
(3.4 式)

#### 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<sup>-1</sup> としよ、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

### 3.1.3 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, B のエネルギーがほぼ等しい状態がおこりやすい。A or B に偏った状態はおこりにくい。

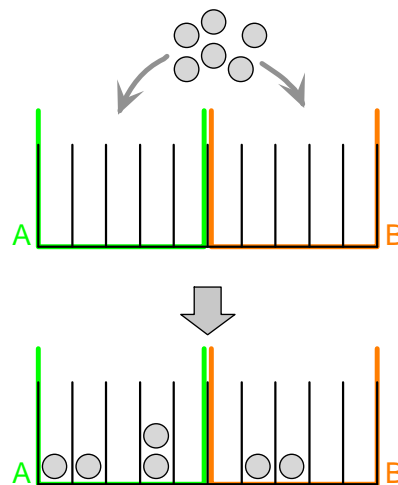


図 3.2 統計力学的考察

#### [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、

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

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。

$\ln(x)$  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?

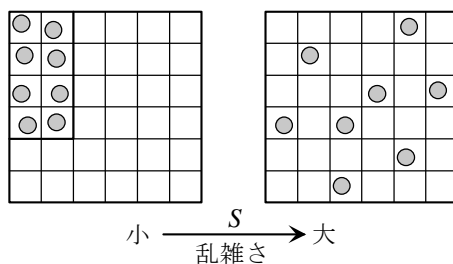


図 3.3 乱雑さとエントロピー

## 3.2 熱力学サイクル

### 3.2.1 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]

等温可逆膨張の  $q_{\text{rev}}$  から次式で求める

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

完全気体では  $U$  は温度のみの関数なので、等温過程では  $\Delta U = 0$ .

従って、エネルギー保存則より  $q + w = \Delta U = 0$  なので、

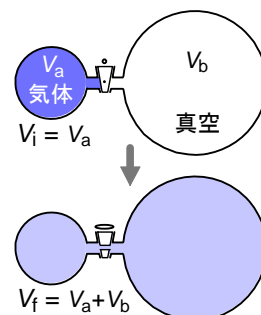
(2.8) 式から  $q_{\text{rev}} = -w = nRT \ln(V_f / V_i)$  となるので、

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

- ・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

- ・完全気体の、ジュールの実験 (2.2.1 節) で  $V_i \rightarrow V_f$  に断熱膨張した場合:
  - 完全気体では  $\pi_T = 0$  なので 温度一定
  - エントロピーは状態関数なので  $\Delta S$  は (3.9) で与えられる  
この実験は断熱 ( $q = 0$ ) なので、形式的に (3.8) を適用すれば  $\Delta S = q/T = 0$ .  
これは  $S$  が状態関数であることから得られる上の結論と矛盾する.  
→ 形式的に (3.8) を適用してはいけない.
- ・エントロピーは  $q_{\text{rev}}$  を用いて (3.8) から求めなければならない



[可逆過程]

- ・状態変数の無限小の変化によって、逆に進行させることができる変化

[クラウジウスの不等式]

自発変化の  $dS$  について、

- ・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 = が成立

[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、

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

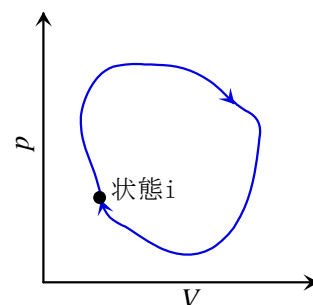


図 3.4 熱力学サイクル

### 3.2.2 カルノーサイクル

・理想的な可逆サイクル: 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,

$$\begin{aligned} T_h V_A^{\gamma-1} &= T_c V_D^{\gamma-1}, \\ T_h V_B^{\gamma-1} &= T_c V_C^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

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 3.7)

#### 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 ( $A \rightarrow B, B \rightarrow C, \text{etc.}$ ) 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。

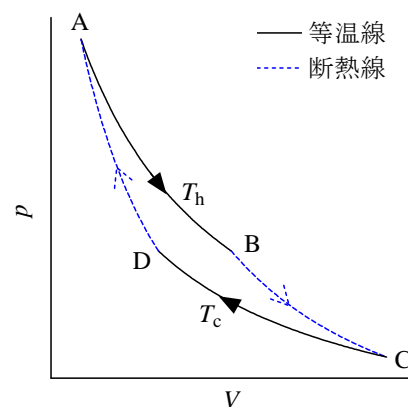


図 3.5 カルノーサイクルの  $p$ - $V$  線図

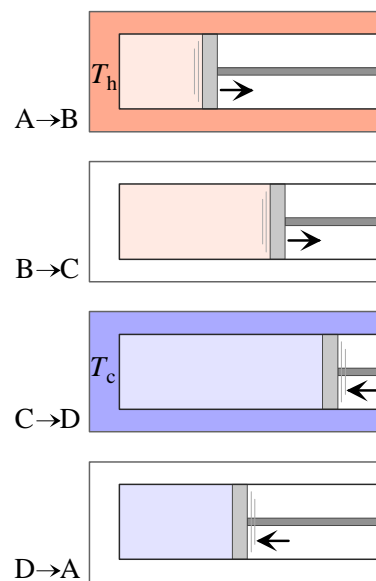


図 3.6 カルノーエンジン概念図

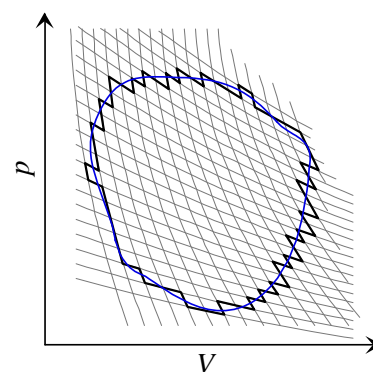


図 3.7 可逆サイクルの微小なカルノーサイクルへの分割

### 3.3 エントロピーの測定

・ $\Delta S$  の測定: 温度を変えながら  $C_p$  を測定すればよい。

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

#### 3.3.1 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.)	$\text{CCl}_4$	85.8	} 水素結合により液体の $S$ 小
	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	
	メタノール	104.1	

#### 演習 3.3

デカン ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) の沸点は  $174^\circ\text{C}$  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 (デバイ外挿)

#### 3.3.2 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  $W = 1, \ln W = 0$ )