

3-10 標準エントロピーと熱力学第三法則

- 一般にエネルギーに関する物理量の絶対値を決めることは困難である。
これらの物理量に関しては、その変化量を求める。
- 純物質のエントロピーは絶対値を決めることができる→熱力学第三法則

(1) 温度 T での標準エントロピー (0.1 MPa, 1 atm) $S_m^\ominus(T)$ (表3.1参照)

• 0.1 MPa (1 atm) での純物質 (α 相) 1 mol あたりのエントロピー $S_m^{\ominus\alpha}(T)$

• 0.1 MPa (1 atm) 下での純物質の状態変化と、それに伴うエントロピー変化

固体 ($0 \rightarrow T_m$) → 融解・液体 ($T_m \rightarrow T_b$) → 蒸発・気体 ($T_b \rightarrow T$)
 温度変化 → 相変化 → 温度変化 → 相変化 → 温度変化

<純物質のエントロピー変化>

$$\begin{aligned} & \int_0^{T_m} C_{P,m}^s dT / T + \Delta_s^l H_m^\ominus / T_m + \int_{T_m}^{T_b} C_{P,m}^l dT / T + \Delta_l^g H_m^\ominus / T_b + \int_{T_b}^T C_{P,m}^g dT / T \\ & = [S_m^s(T_m) - S_m^s(0)] + [S_m^l(T_m) - S_m^s(T_m)] + [S_m^l(T_b) - S_m^l(T_m)] \\ & \quad + [S_m^g(T_b) - S_m^l(T_b)] + [S_m^g(T) - S_m^g(T_b)] \\ & = S_m^g(T) - S_m^s(0) = \Delta S_m^\ominus \end{aligned}$$

(2) 熱力学第三法則 (M. Planck)

- すべての純物質の完全結晶のエントロピー S は絶対零度ではゼロである。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (S = k_B \ln W, \quad W = 1)$$

(裏付け: 微視的状態数 $W = 1$)

- 純物質 1 mol の温度 T , 圧力 0.1 MPa でのエントロピー $S_m^{\ominus\alpha}(T)$

$$\Delta S_m^\ominus = S_m^g(T) - S_m^s(0) = S_m^g(T)$$

(3) 反応のエントロピー変化

- 25 °C, 0.1 MPa (1 atm) 下での反応 ($aA + bB \rightarrow cC$)

$$\Delta S^\ominus = cS_m^\ominus(C) - [aS_m^\ominus(A) + bS_m^\ominus(B)]$$

3-11 自由エネルギー

・自由エネルギー (A, G) の導入

エントロピー: 自然界の変化の方向を論じる際の基本的概念

系と外界の両方のエントロピー変化を考える必要がある。

変化の方向を論じる際、外界を自動的に取り入れた関数はないか?

・熱力学第二法則で、外界の性質が入っているのは外界の温度 T_e だけ

$$\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_e}$$

(1) 自由エネルギーの導入

<最初に仕事として、膨張・圧縮の仕事 (PV work) のみの場合を考える>

- (a) **定温変化**: 外界の温度 T_e が一定で、変化の前後の状態、外界の温度 = 系の温度 ($T_e = T$) である。

(熱力学第二法則, 定温変化)

$$\Delta S \geq \frac{1}{T_e} \cdot \int_1^2 d'Q = \frac{Q}{T_e}, \quad T_e = T > 0 \quad (1)$$

$$\therefore T_e \Delta S = T \Delta S \geq Q (= \Delta U - W) \quad (2)$$

$$\Delta U - T \Delta S \leq W, \quad \Delta A \leq W = W_V + W_{\text{net}}$$

(定温変化での基本形)
(W はすべての仕事を含む)

(a) **定温変化** $T \Delta S \geq Q (= \Delta U - W_V) \quad (2)$

(b) **定温, 定積変化**

定積変化より: $Q = \Delta U - W_V (= 0) = \Delta U \quad (3)$

(2)・(3)式より: $\Delta U - T \Delta S \leq 0 \quad [(2) \text{式で, } Q = \Delta U]$

$$\Delta U - T \Delta S = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) = A_2 - A_1 = \Delta A \leq 0$$

$$A = U - TS \quad (\text{Helmholtzの自由エネルギー: 状態量})$$

(c) **定温, 定圧変化**

定圧変化: 外圧 P_e は一定で、変化の前後の状態において $P = P_e$ より

$$Q = \Delta U - W_V = \Delta U + P \Delta V = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (4)$$

(2)・(4)式より: $\Delta H - T \Delta S \leq 0 \quad [(2) \text{式で, } Q = \Delta H]$

$$\Delta H - T \Delta S = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = G_2 - G_1 = \Delta G \leq 0$$

$$G = H - TS \quad (\text{Gibbsの自由エネルギー: 状態量})$$

(2) 定温変化と熱力学第二法則(自発変化, 不可逆・可逆変化)

<すべての仕事を含む一般的な場合を考える>

- (a) **定温変化**: 外界の温度 T_e が一定で, 変化の前後の状態, 外界の温度 = 系の温度 ($T_e = T$) である。

(熱力学第二法則)

$$\Delta S \geq \frac{1}{T_e} \cdot \int_1^2 d'Q = \frac{Q}{T_e}, \quad T_e = T > 0 \quad (1)$$

$$\therefore T_e \Delta S = T \Delta S \geq Q (= \Delta U - W) \quad (2)$$

(熱力学第一法則) $Q = \Delta U - W$ (5) ($W = W_V + W_{\text{net}}$: すべての仕事)

(5)式の Q を (2)式に代入: $\Delta U - T \Delta S \leq W$ (重要)

$$A \equiv U - TS, \quad \therefore \Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq W, \quad -\Delta A \geq -W \quad (重要)$$

$$\text{無限小の定温変化: } dA \leq d'W$$

系の状態が 1→2 に変化したとき, その変化が可逆変化か不可逆変化に関係なく, $-\Delta A$ の値は一定である。定温変化で系がする仕事 ($-W$) は $-\Delta A$ より小さい (不可逆変化) か, 等しい (可逆変化)。

Helmholtz の自由エネルギー A は仕事関数とも呼ばれる。

(a) 定温変化

$$\Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq W = W_V + W_{\text{net}} \quad (W_V: PV \text{ の仕事}, W_{\text{net}}: \text{正味の仕事})$$

(b) 定温, 定積変化

$$\cdot \text{定積変化: } W_V = 0, \quad \therefore \Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq W = W_{\text{net}}, \quad -\Delta A \geq -W_{\text{net}}$$

$$\text{(無限小の定温定積変化)} \quad dA \leq d'W_{\text{net}}$$

$$\cdot \text{定積変化で, 仕事として PV の仕事だけのとき: } W_{\text{net}} = 0 \quad (d'W_{\text{net}} = 0)$$

$$\Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq 0 \quad (\text{無限小}) \quad dA \leq 0$$

(c) 定温, 定圧変化

$$\cdot \text{定圧変化: } W_V = -\int P_e dV = -P_e \Delta V = -P \Delta V \quad (\text{定圧変化})$$

$$\therefore \Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq W = W_V + W_{\text{net}} = -P \Delta V + W_{\text{net}}$$

上式を变形すると

$$\Delta U - T \Delta S + P \Delta V = \Delta A + P \Delta V = \Delta H - T \Delta S = \Delta G \leq W_{\text{net}}, \quad -\Delta G \geq -W_{\text{net}}$$

$$(G = U - TS + PV = A + PV = H - TS)$$

$$\text{(無限小の定温定圧変化)} \quad dG \leq d'W_{\text{net}}$$

$$\cdot \text{定圧変化で, 仕事として PV の仕事だけのとき: } W_{\text{net}} = 0 \quad (d'W_{\text{net}} = 0)$$

$$\Delta H - T \Delta S = \Delta G \leq 0 \quad (\text{無限小}) \quad dG \leq 0$$

(b), (c) で示した、熱力学第二法則から導かれた関係式が、定温・定積または定温・定圧下で、その変化が可逆変化か不可逆変化かを判定するときの基準となる。

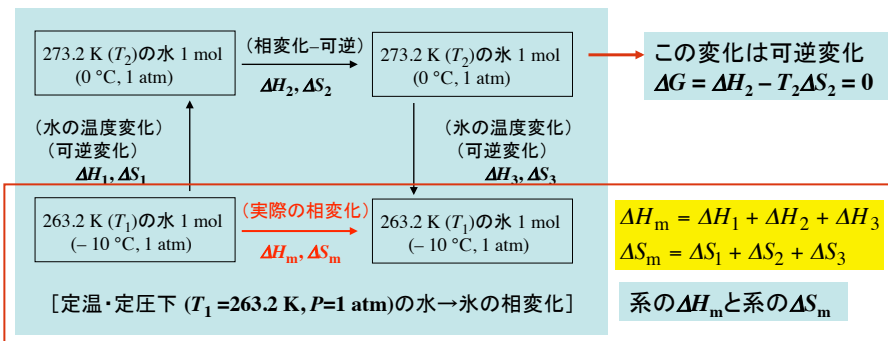
$$\Delta A \leq W_{\text{net}}, \quad dA \leq d'W_{\text{net}} : \quad \Delta A \leq 0, \quad dA \leq 0$$

$$\Delta G \leq W_{\text{net}}, \quad dG \leq d'W_{\text{net}} : \quad \Delta G \leq 0, \quad dG \leq 0$$

仕事として PV work だけのとき、定温定圧下や定温定積下で不可逆変化(自発変化)が進行すると、A や G が減少し ($dA < 0, dG < 0$)、やがて A, G が極小となって平衡状態に達する ($dA = 0, dG = 0$)。

[A, G を熱力学的ポテンシャルエネルギーと呼ぶ]
平衡状態においては、それ以上の変化は生じないから、熱力学的に安定な状態ともいわれる。一般に、可逆変化とは系が常に平衡状態 ($dA = 0, dG = 0$) を保ちながら変化することである。したがって、可逆変化を生じさせるのは、系の平衡状態を保たせながら恣意的に変化させていることになる。
以上のことより、可逆変化の条件 ($dA = 0, dG = 0$ など) は、系の平衡の条件でもある。

○ 定温・定圧下での不可逆変化 ($\Delta G < 0$) の例 <宿題>
相変化(定温・定圧下での変化): 3章練習問題 3.8 (参考 3.4)
[系の状態1 (-10 °C, 1 atm 下の過冷水) → 状態2 (-10 °C, 1 atm 下の氷)]



$$\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S \quad (\Delta G_m = \Delta H_m - T_1 \Delta S_m)$$

$$\Delta H_m = -5.63 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S_m = -20.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad T_1 = 263.2 \text{ K}$$

$$\therefore \Delta G_m = -0.21 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \quad \longrightarrow \quad \text{この変化は不可逆変化}$$

<注: 正確には化学ポテンシャルを用いる→物理化学III>

(3) 平衡の条件

・閉鎖系で、仕事としてPV workのみのときの可逆変化の全微分

$$dU = d'Q_r + d'W_{r,V} = TdS - PdV \quad (\text{熱力学第一基礎方程式})$$

$$H = U + PV, \quad dH = TdS + VdP \quad (\text{熱力学第二基礎方程式})$$

$$A = U - TS, \quad dA = -SdT - PdV \quad (\text{熱力学第三基礎方程式})$$

$$G = H - TS, \quad dG = -SdT + VdP \quad (\text{熱力学第四基礎方程式})$$

<注1> 不可逆変化のときも、変化量 ($\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G$) は可逆変化の式を用いて求める。(U, H, A, G は状態量)

<注2> 熱力学第四基礎方程式を物質量が変化する1成分開放系に拡張

$$dG(T, P, n) = -SdT + VdP + \mu dn, \quad \mu = (\partial G / \partial n)_{T, P} \quad (\mu: \text{化学ポテンシャル})$$

・平衡の条件

$$S, V \text{ const.}, \quad (dU)_{S, V} = 0$$

$$S, P \text{ const.}, \quad (dH)_{S, P} = 0$$

$$T, V \text{ const.}, \quad (dA)_{T, V} = 0$$

$$T, P \text{ const.}, \quad (dG)_{T, P} = 0$$

(物理化学 III)