

## 3章 熱力学第二法則

熱力学第二法則: 自発変化(不可逆変化)の方向を規定するもの  
熱力学関数: エントロピー  $S$  → 自由エネルギー  $A, G$

## 3-1 エントロピーの熱力学定義

・自発変化(不可逆変化)の例

- ①気体の真空への拡散(圧力非平衡) ②熱の移動(温度非平衡)  
③平衡圧までの物質の蒸発 ④化学反応

・系の安定性に寄与するもの

内部エネルギー  $U$  の他に, エントロピー  $S$  (例: 固体→液体→気体)  
[同一条件のもとで, 系の生じやすい状態とは一確率の問題(例: トランプ)]

・エントロピー  $S$  の熱力学定義 (エントロピー変化)

$$dS = d'Q_r / T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,r}^2 dS = \int_{1,r}^2 \frac{d'Q_r}{T}$$

( $r$ : 可逆変化)  
常に系の平衡状態を  
保って変化する

・エントロピー  $S$  の熱力学定義 (エントロピー変化)

$$dS = d'Q_r / T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,r}^2 dS = \int_{1,r}^2 \frac{d'Q_r}{T}$$

( $r$ : 可逆変化)  
常に系の平衡状態を  
保って変化する

(1)  $d'Q_r$ : 系を乱雑化させる要素,  $T$ : すでに存在している系の乱雑さの大きさ

(2) 可逆過程(reversible process)・不可逆過程(irreversible process)

可逆変化(reversible change): 温度  $T_e = T$ , 圧力  $P_e = P$  を保って変化  
(準静的変化)

(3) 自発変化であるかどうかの判断

最終的には, 系の状態変化に対するエントロピー変化  $\Delta S$  と換算熱量の  
総和の大きさを比較する。(3-6 熱力学第二法則)

換算熱量:  $d'Q/T_e$

換算熱量の総和:  $\int_1^2 (d'Q/T_e)$

以下, 3-2 熱機関, 3-3 カルノーサイクルを考慮して, 3-4 のエントロピー  
の性質(状態量)を導く。

## 3-2 熱機関

## ・熱機関

熱エネルギーを力学的な仕事に変換するもの  
(サイクルを繰り返す)

- 系は高熱源 ( $T_{1,e}$ ) から熱量  $Q_1$  を得て,  $-W$  の仕事をし,  $-Q_2 (> 0)$  の熱量を低熱源 ( $T_{2,e}$ ) に戻す。

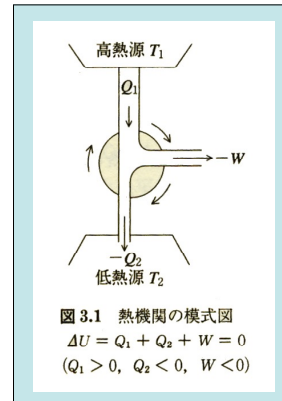
- 熱機関の仕事効率の熱力学定義 ( $e$ )  
1サイクル後,

$$\Delta U = Q + W = (Q_1 + Q_2) + W = 0$$

$$\therefore -W = Q_1 + Q_2 \quad (Q_2 < 0)$$

したがって,

$$e = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$



## 3-3 カルノーサイクル(可逆熱機関)

- 可逆サイクル: 温度  $T = T_e$ , 圧力  $P = P_e$  を保って変化

[系の温度 ( $T_1$ ) = 高熱源の温度 ( $T_{1,e}$ ), 系の温度 ( $T_2$ ) = 低熱源の温度 ( $T_{2,e}$ ) ]

- 作業物質は理想気体 (物質質量  $n$ ) とする。

- 1サイクルの過程

定温可逆膨張 I → 断熱可逆膨張 II → 定温可逆圧縮 III  
 → 断熱可逆圧縮 IV → 元の状態

- (1) 定温可逆膨張 I ( $P_1, V_1, T_1$ ) → ( $P_2, V_2, T_1$ )

$$\Delta U_1 = 0$$

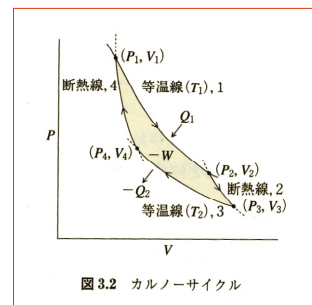
$$Q_{1,r} = -W_{1,r} = nRT_1 \ln(V_2 / V_1) \quad (Q_{1,r})$$

- (2) 断熱可逆膨張 II ( $P_2, V_2, T_1$ ) → ( $P_3, V_3, T_2$ )

$$Q_{2,r} = 0$$

$$-W_{2,r} = -\Delta U_2 = -nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$[T_2 / T_1 = (V_2 / V_3)^{\gamma-1}]$$



(3)定温可逆圧縮Ⅲ  $(P_3, V_3, T_2) \rightarrow (P_4, V_4, T_2)$ 

$$\Delta U_3 = 0$$

$$-Q_{3,r} = W_{3,r} = -nRT_2 \ln(V_4/V_3) \quad (-Q_{2,r})$$

(4)断熱可逆圧縮Ⅳ  $(P_4, V_4, T_2) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$ 

$$Q_{4,r} = 0$$

$$W_{4,r} = \Delta U_4 = nC_{V,m}(T_1 - T_2) = -W_{2,r}$$

$$[T_2/T_1 = (V_1/V_4)^{\gamma-1}]$$

$$V_2/V_3 = V_1/V_4 \rightarrow V_2/V_1 = V_3/V_4$$

1サイクル後,  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0$ 

$$-W_r = -(W_{1,r} + W_{2,r} + W_{3,r} + W_{4,r}) = -(W_{1,r} + W_{3,r})$$

$$= nRT_1 \ln(V_2/V_1) + nRT_2 \ln(V_4/V_3) = nR(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$$

( $-W_r$ : 等温線・断熱線で囲まれた面積)●カルノーの熱機関(可逆熱機関)の仕事効率( $e_r$ ):カルノーの定理(ここで,  $Q_{3,r}$  を  $Q_{2,r}$  と書き換える)

$$e_r = -W_r / Q_{1,r} = (Q_{1,r} + Q_{2,r}) / Q_{1,r} = (T_1 - T_2) / T_1 \quad [= (T_{1,e} - T_{2,e}) / T_{1,e}]$$

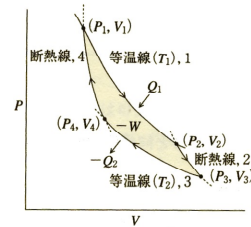


図 3.2 カルノーサイクル

## 3-4 エントロピーの性質

・カルノーサイクル(可逆サイクル)での結果

$$e_r = (Q_{1,r} + Q_{2,r}) / Q_{1,r} = (T_1 - T_2) / T_1 \rightarrow 1 + Q_{2,r} / Q_{1,r} = 1 - T_2 / T_1$$

$$Q_{2,r} / Q_{1,r} = -T_2 / T_1 \rightarrow \therefore Q_{1,r} / T_1 + Q_{2,r} / T_2 = 0$$

可逆サイクルでの換算熱量( $d'Q/T_e = d'Q_r/T$ )の総和

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = \int_I \frac{d'Q_r}{T} + \int_{II} \frac{d'Q_r}{T} + \int_{III} \frac{d'Q_r}{T} + \int_{IV} \frac{d'Q_r}{T}$$

$$= \int_I \frac{d'Q_r}{T} + \int_{III} \frac{d'Q_r}{T} = \frac{Q_{1,r}}{T_1} + \frac{Q_{2,r}}{T_2} = 0$$

・1サイクル後の系のエントロピー変化( $\Delta S$ )

$$\Delta S = (S_{1,final} - S_{1,initial}) = \oint dS = \oint \frac{d'Q_r}{T} = 0$$

・上式はすべての可逆サイクルに対して成り立つ。すなわち, そのサイクルの経路に依存せず, 次式が成り立つ。→エントロピー  $S$  は状態量である。

$$\oint dS = 0$$

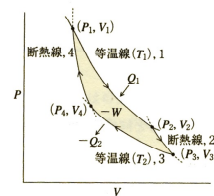


図 3.2 カルノーサイクル

3-5 不可逆過程を含む熱機関

・カルノーの定理

作業物質に関わらず、可逆熱機関の仕事効率( $e_r$ )はすべて同じであり、高熱源( $T_{1,e}$ )と低熱源( $T_{2,e}$ )の温度で決まる。

同じ高熱源( $T_{1,e}$ )と低熱源( $T_{2,e}$ )のもとで作用する熱機関の中で、不可逆過程を含む熱機関の仕事効率( $e_{ir}$ )は、可逆熱機関のもの( $e_r$ )よりも小さい。

$$e_{ir} < e_r$$

<例> 両熱機関で $Q_1$ は同じとする。  
1サイクルの間に、系がした仕事( $-W$ )  
[面積:(a) - (b)] (図3.3) (図3.2と比較)

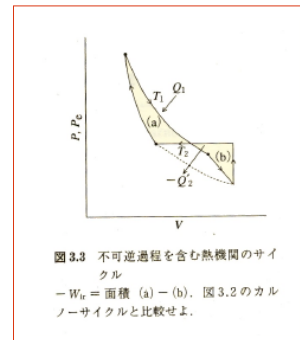
$$-W_{ir} < -W_r$$

$$\Delta U = 0, \therefore Q + W = 0, \quad -W = Q$$

$$-W_{ir} = Q_{1,r} + Q_2' < Q_{1,r} + Q_{2,r} = -W_r$$

$$[i.e., \quad Q_2' < Q_{2,r} < 0, \quad |Q_2'| > |Q_{2,r}|]$$

$$e_{ir} = \frac{-W_{ir}}{Q_{1,r}} = \frac{Q_{1,r} + Q_2'}{Q_{1,r}} < \frac{T_{1,e} - T_{2,e}}{T_{1,e}} = \frac{-W_r}{Q_{1,r}} = e_r$$



・Clausiusの不等式 (最重要)

$$\frac{Q_{1,r} + Q_2'}{Q_{1,r}} < \frac{T_{1,e} - T_{2,e}}{T_{1,e}} \rightarrow 1 + \frac{Q_2'}{Q_{1,r}} < 1 - \frac{T_{2,e}}{T_{1,e}}$$

$$\frac{Q_2'}{Q_{1,r}} < -\frac{T_{2,e}}{T_{1,e}} \quad (Q_1, T_{2,e} > 0) \rightarrow \frac{Q_{1,r}}{T_{1,e}} + \frac{Q_2'}{T_{2,e}} < 0$$

不可逆サイクルでの換算熱量( $d'Q/T_e$ )の総和

$$\oint \frac{d'Q_{ir}}{T_e} = \int_I \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{II} \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{III} \frac{d'Q}{T_e} + \int_{IV} \frac{d'Q_r}{T_e}$$

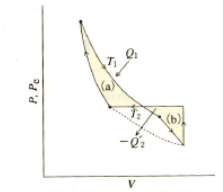
$$= \int_I \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{III} \frac{d'Q}{T_e} = \frac{Q_{1,r}}{T_{1,e}} + \frac{Q_2'}{T_{2,e}} < 0$$

任意の不可逆過程を含むサイクルにまで一般化する。→Clausiusの不等式

$$\rightarrow \oint \frac{d'Q_{ir}}{T_e} < 0$$

可逆サイクル( $d'Q = d'Q_r, T_e = T$ )も含めると(Clausiusの不等式)

$$\rightarrow \oint \frac{d'Q}{T_e} \leq 0$$



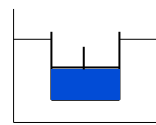
・可逆過程と不可逆過程の定義

系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程 (reversible process) という。これに対し、可逆過程でない過程を不可逆過程 (irreversible process) という。

・準静的過程 ( $P_e = P \pm dP$ ,  $T_e = T \pm dT$ )

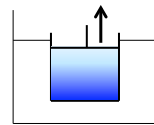
系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化する。

・温度  $T$  の恒温槽に浸したピストン付き容器中に存在する気体(系)の膨張



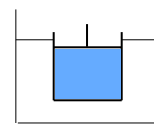
(a) (熱)平衡状態

長時間放置  
気体の圧力・密度が均一



(b) ピストンを急に引き上げた直後の状態

圧力・密度が不均一  
(外圧,  $P_e < P$ , 系の圧力)



(c) 準静的に膨張したときの状態

系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり膨張 ( $P_e = P - dP$ )

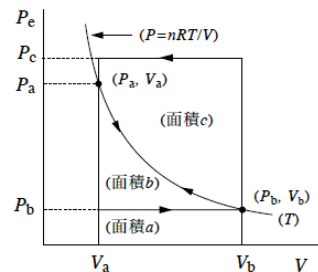
・準静的過程(変化)と可逆過程(変化)

“系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程という。”

・理想気体(系)の定温循環過程 [ $(P_a, V_a) \rightarrow (P_b, V_b) \rightarrow (P_a, V_a)$ ]

準静的過程(変化)は可逆過程(変化)

理想気体  
定温変化  $\Delta U = 0$



理想気体の定温変化

$$\Delta U = 0, \therefore Q = -W$$

可逆(準静的)サイクル

膨張:  $Q_1 = a + b$  ( $P_e = P - dP$ )

圧縮:  $Q_2 = -(a + b)$  ( $P_e = P + dP$ )

サイクル後,  $Q = Q_1 + Q_2 = 0$

外界に残る熱量:  $-Q = 0$

不可逆サイクル

膨張:  $Q_1 = a$  ( $P_e < P$ )

圧縮:  $Q_2 = -(a + b + c)$  ( $P_e > P$ )

サイクル後,  $Q = Q_1 + Q_2 = -(b + c)$

外界に残る熱量:  $-Q = b + c > 0$

図 3.2 理想気体の定温変化 (可逆・不可逆過程)

3-6 熱力学第二法則

- 不可逆過程を含むサイクル(図3.4)  
状態1→実際に生じた変化(不可逆変化)→  
状態2→思考的な可逆変化→状態1

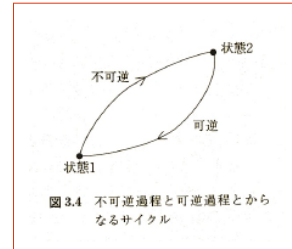


図3.4 不可逆過程と可逆過程とからなるサイクル

- Clausiusの不等式より

$$\oint \frac{d'Q}{T_e} = \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} + \int_2^1 \frac{d'Q_r}{T}$$

$$= \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} - \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} = -\int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e}, \quad \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} \neq -\int_2^1 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} \quad (\text{注意: 状態量と経路関数})$$

$$\therefore \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} < \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T}$$

- 状態1→状態2の変化に対するエントロピー変化と換算熱量の総和との比較

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} > \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} \quad (\text{熱力学第二法則})$$

- 熱力学第二法則-自発変化の方向を規定するもの  
状態1→状態2の変化に対して, エントロピー変化が換算熱量の総和よりも大きければ, その変化は自発変化(不可逆変化)である。

$$\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_e} \quad \left( dS \geq \frac{d'Q}{T_e} \right) \quad (\text{等号は可逆変化})$$

(可逆変化が基準となる)

- 外界のエントロピー変化( $dS_e, \Delta S_e$ )の定義と熱力学第二法則  
[系が吸収した熱量( $d'Q$ ), 外界が吸収した熱量( $-d'Q$ )]  
熱力学第二法則の微分形より

$$dS + \frac{(-d'Q)}{T_e} = dS + dS_e \geq 0$$

有限の変化では

$$\Delta S + \Delta S_e = \int_1^2 dS + \int_1^2 dS_e = \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} + \int_1^2 \frac{(-d'Q)}{T_e} \geq 0$$

“系と外界を含めた全エントロピーは減少することはない, 増加し続けている”

3-7 エントロピー変化 $\Delta S$ の計算

・基本:熱力学第一法則に可逆変化を適用すること

$$d'Q_r = dU - d'W_r = dU + PdV = dH - VdP$$

$$\therefore dS = \frac{d'Q_r}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$

(1) 系の温度変化に伴う $\Delta S$  ( $T_1 \rightarrow T_2$  に可逆変化)

・定圧変化  $dS = dH/T = nC_{P,m}dT/T$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m} dT/T \left[ = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \right]$$

・定積変化  $dS = dU/T = nC_{V,m}dT/T$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT/T \left[ = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \right]$$

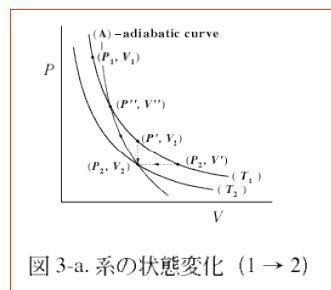
(2) 相変化(相転移)に伴う $\Delta S$  (温度 $T_t$ , 圧力 $P$ 一定の定温定圧可逆変化)

( $\Delta_\alpha^\beta S$ :  $\alpha$ 相 $\rightarrow\beta$ 相の相変化に伴うエントロピー変化)

$$\Delta_\alpha^\beta S = n(S_m^\beta - S_m^\alpha) = \int dS = \int \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T_t} \cdot \int d'Q_r = \frac{1}{T_t} \cdot \int_{n=0}^{n=n} \Delta_\alpha^\beta H_m dn$$

$$= \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T_t} \int_{n=0}^{n=n} dn = \frac{n \cdot \Delta_\alpha^\beta H_m}{T_t} \quad \left( \Delta_\alpha^\beta S_m = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T_t} \text{ per 1 mol} \right)$$

(3) 理想気体の状態変化に伴う $\Delta S$  [状態1( $P_1, V_1, T_1$ ) $\rightarrow$ 状態2( $P_2, V_2, T_2$ )]



次の3つの変化(経路)を考える。

- (a) (定温 $\rightarrow$ 定積)可逆変化
- (b) (定温 $\rightarrow$ 定圧)可逆変化
- (c) (定温 $\rightarrow$ 断熱)可逆変化

エントロピー $S$ は状態量であるので、その変化量 $\Delta S$ は経路に依らず、一定である。<考察事項>

理想気体:  $dU = nC_{V,m}dT, dH = nC_{P,m}dT, TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

(a) 定温変化 $\Delta S_1[V_1 \rightarrow V_2 (P_1 \rightarrow P^*)]$  → 定積変化 $\Delta S_2[T_1 \rightarrow T_2 (P^* \rightarrow P_2)]$

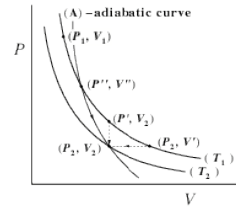
$$dS = (dU + PdV) / T = n(C_{V,m}dT / T + R dV / V)$$

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = n \left\{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \right\}$$

(b) 定温変化 $\Delta S_3[P_1 \rightarrow P_2 (V_1 \rightarrow V^*)]$   
→ 定圧変化 $\Delta S_4[T_1 \rightarrow T_2 (V^* \rightarrow V_2)]$

$$dS = (dH - VdP) / T = n(C_{P,m}dT / T - R dP / P)$$

$$\Delta S = \Delta S_4 + \Delta S_3 = n \left\{ C_{P,m} \ln(T_2 / T_1) - R \ln(P_2 / P_1) \right\}$$



(c) 定温変化 $\Delta S_5[V_1 \rightarrow V^* (P_1 \rightarrow P^*)]$  → 断熱変化 $\Delta S_6[T_1 \rightarrow T_2 (V^* \rightarrow V_2)]$

$$\Delta S_6 = \int d'Q_r / T = 0$$

$$dS = (dU + PdV) / T = n(C_{V,m}dT / T + R dV / V) \rightarrow nR dV / V$$

$$\Delta S = \Delta S_5 + \Delta S_6 = nR \ln(V^* / V_1) = n \left\{ R \ln(V_2 / V_1) + [R / (\gamma - 1)] \ln(T_2 / T_1) \right\}$$

$$T_1 V^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \therefore V^* = (T_2 / T_1)^{1/(\gamma-1)} V_2$$

<(a), (b), (c) での $\Delta S$ は当然同じ値>

(4) 理想気体 A, B の定温・定圧混合に伴う $\Delta S$

・可逆混合の過程

- (1) 理想気体 A, B それぞれが混合後の体積  $V_f$  になるまで、定温可逆膨張(圧縮)する。(  $V_f = V_A + V_B$  )
- (2) 続いて、定温可逆混合する。

・混合に伴うエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$

- (1) 理想気体 A, B の定温可逆膨張

$$\Delta S_1 = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= n_A R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + n_B R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

$$= -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

- (2) 理想気体 A, B の定温可逆混合

$$\Delta U = 0, W_r = 0, \therefore Q_r = \Delta U - W_r = 0$$

$$\therefore \Delta S_2 = Q_r / T = 0$$

したがって

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

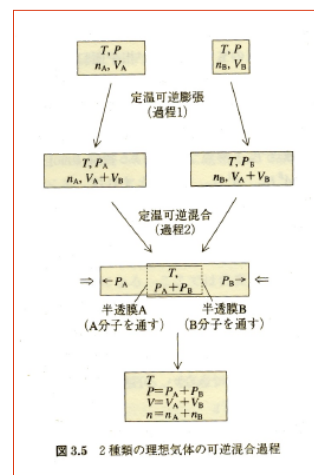


図 3.5 2 種類の理想気体の可逆混合過程



- 多種類の理想気体の混合に伴うエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_i \ln x_i$$

- ・ 混合後の系のエントロピー  $S$

$$\Delta_{\text{mix}}S = S - (n_A S_{A,m} + n_B S_{B,m}) = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$\therefore S = (n_A S_{A,m} + n_B S_{B,m}) + \Delta_{\text{mix}}S$$

$$= n_A(S_{A,m} - R \ln x_A) + n_B(S_{B,m} - R \ln x_B)$$

- 多種類の理想気体から成る系のエントロピー  $S$

$$S = \sum n_i(S_{i,m} - R \ln x_i)$$

- ・ 混合前の理想気体 A, B の圧力が異なる場合のエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$   
[混合の過程(1): 混合後の体積  $V_f$  になるまで, 可逆膨張(圧縮)]

$$\Delta_{\text{mix}}S = n_A R \ln(V_f / V_A) + n_B R \ln(V_f / V_B)$$

### <3章練習問題 : 3.1> <宿題>

#### エントロピー変化 $\Delta S$ の計算

- (a) 理想気体の定温可逆膨張(圧縮)

$$\Delta S = n \{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \}, \quad \Delta S = n \{ C_{P,m} \ln(T_2 / T_1) - R \ln(P_2 / P_1) \}$$

- (b) 相変化(定温・定圧可逆変化)

$\text{H}_2\text{O}$  は,  $0^\circ\text{C}$  で氷と水が平衡,  $100^\circ\text{C}$  で水と水蒸気が平衡(可逆変化)

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = n \cdot \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m / T_t$$

- (c) 理想気体の定温不可逆膨張

エントロピーは状態量であるので, 経路に依存しない。最初と最後の状態で  $\Delta S$  は決まる。

$$\Delta S = n \{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \}$$

- (d) 単原子分子理想気体の断熱可逆膨張

系の最初と最後の温度と体積が分かっている。(Poissonの式など使う必要がない)

- (e) 単原子分子理想気体の断熱不可逆膨張

(c), (d)と同じ。惑わされないように注意すること。

- (f) 実在気体の定圧下での温度変化(可逆変化を想定する)

$$dS = dH / T = n C_{P,m} dT / T, \quad \Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} n C_{P,m} dT / T$$

## 3-8 熱力学第二法則の応用 &lt;省略&gt;

## 3-9 エントロピーの分子論的意味

(1) エントロピー $S$ と微視的状態数 $W$ との関係式(Boltzmannの公式)

$$S = k_B \ln W \quad (k_B = k : \text{Boltzmann constant})$$

(2) エントロピー $S$ の加成性と, Boltzmannの公式( $S = k \ln W$ ) <省略>

## 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) 熱力学第三法則 (M. Plank)

- ・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。

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

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

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

## 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>

・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)

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

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

## ・定温定積変化

$$\text{定温変化より: } T \Delta S \geq Q \quad (2)$$

$$\text{定積変化より: } Q = \Delta U - W (= 0) = \Delta U \quad (3)$$

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

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

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

## ・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

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

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

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

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

## (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>-以下の(a), (b), (c) 省略>

- (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)

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

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

(熱力学第一法則)  $Q = \Delta U - W$  (5) (W はすべての仕事を含む)

(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。

## (b) 定温定積変化

・一般的な仕事 ( $W_V$ : PV の仕事,  $W_{\text{net}}$ : 正味の仕事)

$$W = W_V + W_{\text{net}}$$

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

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

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

$$\Delta U - T \Delta S = \Delta A \leq 0, \quad dA \leq 0$$

## (c) 定温定圧変化

・定圧変化:  $W_V = -\int P_e dV = -P_e \Delta V = -P \Delta V$  (定圧変化)

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

変形すると

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

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

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

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

$$\Delta H - T \Delta S = \Delta G \leq 0, \quad dG \leq 0$$

(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・定積下または定温・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。

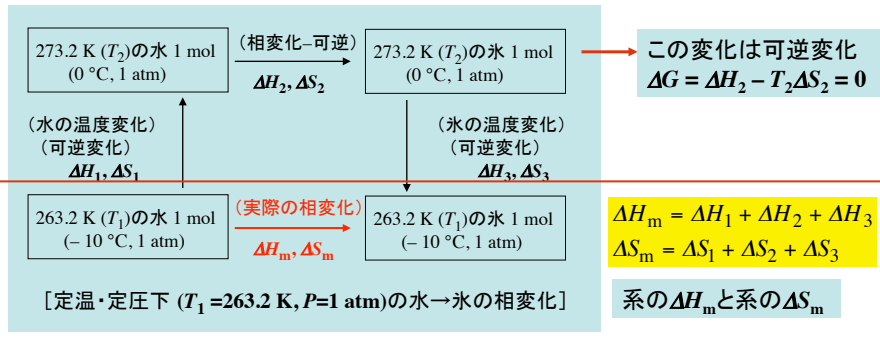
以上のことより, 可逆変化の条件 ( $dA = 0, dG = 0$  など) は, 系の平衡の条件でもある。

ネルンストの式:  $dG = d'W_{\text{net}} = (\Delta G)d\xi = (-nF\Delta E)d\xi, \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi Q_i$   
 $\Delta E = \Delta E^\circ - (RT/nF) \ln \Pi Q_i, \quad \Delta G = 0 \rightarrow \Delta E^\circ = (RT/nF) \ln K$

○ 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 (3.4および 3.8)

[系の状態1(-10 °C, 1 atm下の過冷水) → 状態2(-10 °C, 1 atm下の氷)]



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

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

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

<注: 正確には化学ポテンシャルを用いる>

**(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成分解放系に拡張

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

・平衡の条件

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

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

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

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

## 3-11 自由エネルギー

(4) ギブズ自由エネルギー  $G$  の圧力および温度変化

・  $G$  と  $A$  の全微分とその偏微分係数

$$dG = (\partial G / \partial T)_P dT + (\partial G / \partial P)_T dP = -SdT + VdP$$

$$\therefore (\partial G / \partial T)_P = -S, \quad (\partial G / \partial P)_T = V$$

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV = -SdT - PdV$$

$$\therefore (\partial A / \partial T)_V = -S, \quad (\partial A / \partial V)_T = -P$$

・  $G$  の圧力変化

(a)  $(\partial G / \partial P)_T = V$  より, 純物質の  $G$  は圧力を上げると増加する。

$$\Delta G = G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} (\partial G / \partial P)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

(b) 純物質で固体や液体のとき (1 molあたり) [モル体積  $V_m$  の圧力変化は小さい]

$$\Delta G_m = G_m(P_2) - G_m(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP \approx V_m \int_{P_1}^{P_2} dP = V_m (P_2 - P_1) = V_m \Delta P$$

(c) 理想気体(純物質)のとき (1 molあたり) [モル体積  $V_m$  の圧力変化は大きい]

$$\Delta G_m = G_m(P_2) - G_m(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln(P_2 / P_1)$$

・理想気体の標準状態:  $P_1 = P^\ominus = 1 \text{ atm} (101.325 \text{ kPa} \approx 0.1 \text{ MPa})$

・任意の圧力  $P$  でのモルギブズエネルギー (ここでは, 圧力の単位は atm とする。他の圧力単位を用いても,  $\Delta G_m$  の単位は  $RT$  で決まり, 当然同じである)

$$G_m(P) = \underbrace{G_m^\ominus(P^\ominus)}_{\substack{\uparrow \\ \text{理想気体の標準状態でのモルギブズエネルギー}}} + RT \ln(P / P^\ominus) = G_m^\ominus + RT \ln(P / 1 \text{ atm})$$

理想気体の標準状態でのモルギブズエネルギー

<注> 実在気体では圧力  $P$  に相当するフガシティ  $f$  を用いる。

(d)  $G$  の圧力変化を化学反応 (反応系 R → 生成系 P) に応用 (物理化学III)

$$\Delta G = G(P, \text{products}) - G(P, \text{reactants})$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial P} \{G(P) - G(R)\} \right]_T = V(P) - V(R) = \Delta V$$

・平衡定数  $K$  と標準状態での  $G$  の差との関係:  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

・  $G$  の温度変化 (Gibbs-Helmholtzの式)

(a)  $(\partial G / \partial T)_P = -S$  より, 純物質の  $G$  は温度を上げると減少する。

(b) ギブズ・ヘルムホルツの式

$$(\partial G / \partial T)_P = -S = (G - H) / T$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P + G \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \right) \right]_P = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} \right]$$

両式より

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{ギブズ・ヘルムホルツの式})$$

(c)  $G$  の温度変化を化学反応 (反応系R→生成系P) に応用 (物理化学III)

$$\Delta G = G(P, \text{products}) - G(R, \text{reactants})$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G(P)}{T} - \frac{G(R)}{T} \right) \right]_P = - \left( \frac{H(P)}{T^2} - \frac{H(R)}{T^2} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = \Delta H \quad (\Delta_r G^* = -RT \ln K, \Delta_r G^* / T = -R \ln K)$$

・ Maxwellの関係式

(a) 関数  $z$  が状態量であることの必要十分条件

状態量  $z$  は全ての閉サイクルに対して:  $\oint dz = 0$

グリーンの公式:  $dz = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$

$$\oint dz = \oint (X dx + Y dy) = \iint_{\sigma} \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y - \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$$

$$\therefore \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x, \quad (\text{i.e.}) \quad \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

(b) 熱力学的状態方程式

$$dA = -SdT - PdV, \quad \therefore (\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad \therefore -(\partial S / \partial P)_T = (\partial V / \partial T)_P$$

$$dU = TdS - PdV, \quad \therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$dH = TdS + VdP, \quad \therefore \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$



<参考> 熱力学的状態方程式の応用例

(1) 理想気体 (Jouleの法則)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \cdot \frac{nR}{V} - P = 0 \quad (\partial U / \partial V)_T : \text{内部圧}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -T \cdot \frac{nR}{P} + V = 0$$

(2) 実在気体の内部圧と、内部エネルギー変化

$$\begin{aligned} \text{van der Waals' equation: } & \left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT \\ \therefore (\partial P / \partial T)_V &= nR / (V - nb) \\ \therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (> 0) \end{aligned}$$

van der Waals 気体の定温・体積変化による内部エネルギー変化:

$$\begin{aligned} U(V_2, T) - U(V_1, T) = \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} a \left( \frac{n}{V} \right)^2 dV = -an^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \end{aligned}$$

(3) 実在気体のエントロピー変化

$$dS = (dU + PdV) / T = (dH - VdP) / T$$

van der Waals 気体の定温変化→定積変化を考える。

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = nC_{V,m} dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \\ \therefore dS &= (dU + PdV) / T = nC_{V,m} dT / T + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$\text{van der Waals' equation: } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = nR / (V - nb)$$

$$\therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nR}{V - nb} \right) dV = n \left[ C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \left( \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) \right]$$

(4) 定圧熱容量と定積熱容量との差にも、熱力学的状態方程式が関係する。

$$C_P - C_V = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \text{ (内部圧)}$$

(理想気体と van der Waals 気体)

2-4-7

3章宿題問題: Duct に掲載