

## エントロピーとは何か？

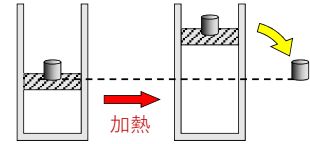
そもそもの定義は、 $dS = \frac{dQ}{T}$

熱の出入りを温度で割ったもの  
 ※化学反応で発生するやりとりではない  
 コレがなぜ「乱雑さ」の指標になるか、  
 当初はナゾであった... (統計力学)

少しだけ熱力学を

## エントロピーとは何か？

熱と**仕事**の関係



加熱して膨張することで、**錘にエネルギーを貯めた**  
 外部に対して**仕事**をした (熱を仕事に変換)

シリンダー内の気体は、加熱されてエネルギーが増加し、  
 外部に対して仕事をすることでエネルギーが減少する

$\Delta U = q + w$  (熱力学第一法則、 $q$ : 得た熱量、 $w$ : された仕事)

## エントロピーとは何か？

熱と**仕事**の関係

$\Delta U = q + w$  (熱力学第一法則、 $q$ : 得た熱量、 $w$ : された仕事)

$U$ : 内部エネルギー

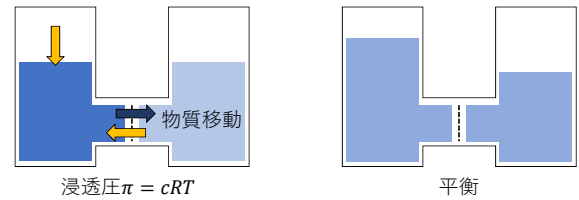
系の持つ全エネルギー (ただし基準点は人工)  
 結合 (化学結合や相互作用)、静電相互作用による安定化

$w$ : 仕事

系の外に影響し得るエネルギー  
 濃度勾配に反して物質を移動する

$\Delta U = q + w$  (熱力学第一法則、 $q$ : 得た熱量、 $w$ : された仕事)

濃度差による「仕事」

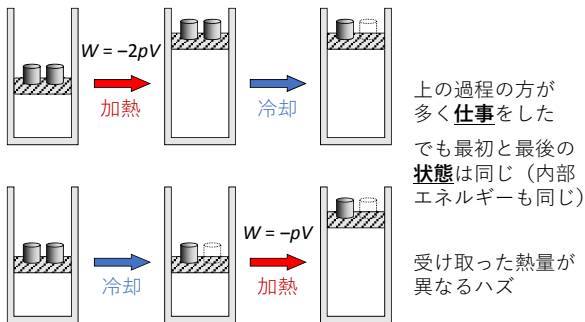


いま ( $c_0$ の状態から) できる (potential) 仕事

$$w = \int \pi dV = \int_{V_0}^{V_1} \frac{nRT}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_0} = nRT \ln \frac{c_0}{c_1}$$

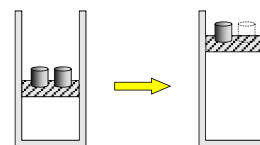
## エントロピーとは何か？

なぜ熱が**状態量**ではないか？



## エントロピーとは何か？

状態だけで決まる量を作りたい



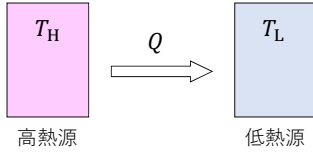
$dS = \frac{dQ}{T}$  と定義する物理量

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} = C_p \ln \frac{T_1}{T_0}$$

温度によって決まる

$dS \geq \frac{dQ}{T}$  熱力学第二法則

## エントロピーとは何か？



熱いものは冷め、冷たいものは温くなる  
 → 高熱源と低熱源を接触させると、  
 熱は必ず高熱源から低熱源に移動する

高熱源の温度 $T_H$ 、低熱源の温度 $T_L$ とする( $T_H > T_L$ )

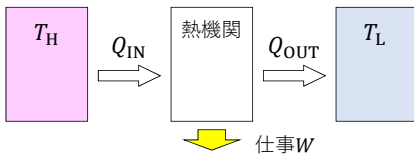
$$dQ \text{ だけ熱が移動したとき: } d_H S = -\frac{dQ}{T_H} \quad d_L S = \frac{dQ}{T_L}$$

$$\text{系全体のエントロピー変化: } dS = d_H S + d_L S = -\frac{dQ}{T_H} + \frac{dQ}{T_L}$$

$$T_H > T_L \text{ なので, } \frac{Q}{T_H} < \frac{Q}{T_L} \quad \text{すなわち } dS > 0$$

放っておいたら、エントロピーは必ず増大する

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ なので、エントロピーが増加する  
 反応の方が起こりやすい



$$W = Q_{IN} - Q_{OUT} \text{ (エネルギー保存の法則)}$$

$$\text{熱効率 } \eta = \frac{W}{Q_{IN}} = \frac{Q_{IN} - Q_{OUT}}{Q_{IN}} = 1 - \frac{Q_{OUT}}{Q_{IN}}$$

$$dS = \frac{Q_{IN}}{T_H} - \frac{Q_{OUT}}{T_L} = 0 \text{ となるとき、最大効率}$$

$$\text{このとき、} \frac{Q_{OUT}}{Q_{IN}} = \frac{T_L}{T_H} \text{ なので、} \eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$T_L$ は外気 (298.15 K) で決まっているので、  
 $T_H$ を大きくした方が理論的な熱効率は高い

## 熱力学は宇宙の法則？

- ・エネルギー保存 (熱力学第一法則)
- ・エントロピーについて (熱力学第二法則)
- ・絶対零度について (熱力学第三法則)
- ・温度について (熱力学第零法則)

今回の内容は、これを受け入れさえすれば、  
 あとは数学のみから導くことができる

すなわち、これらの法則が成り立っている世界では  
 今回の内容は受け入れざるを得ない

## ちなみに...

$$\Delta U = q + w : \text{熱力学第一法則 (エネルギー保存)}$$

$\Delta U$ は変化量だが、 $q$ と $w$ は経路に依存

しかたないので、  
 微分形で書く： $dU = dq + dw$   
 $dq = dU - dw$

状態変化に合わせて  
 積分すれば、  
 変化量 ( $\Delta U$ )  
 あるいは ( $q$ ) になる

定圧であれば、された仕事 $dw = p(-dV)$ なので、  
 $dq = dU + pdV$  (熱量→内部エネルギー+仕事)

$H = U + pV$ と定義し、エンタルピーと命名  
 経路に依存しないはずなので、 $q = \Delta H$

## ちなみに...

$$\text{変化量は経路に依存せず } \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

体積が変化するような反応の場合、  
 エンタルピーと内部エネルギーは一致しない  
 (気体の反応で、モル数が変わる場合)

溶液中の反応では $\Delta V$ は一般的に無視できるほど小さい  
 たとえば水和 $\Delta V = 1 \text{ cm}^3/\text{mol} \rightarrow 1 \text{ 気圧のとき } 0.1 \text{ J/mol}$

$\Delta H = \Delta U$ と考えて良い  
 (ただし $q = \Delta H$ であることは無視できない)

### ちなみに...

熱エネルギーをもらって、

$$q = \Delta H \text{ (これだけエンタルピー増加)}$$

$$dS \geq \frac{dq}{T} \text{ (エントロピーはそれ以上に増加)}$$

→ 熱力学第二法則

余剰のエネルギーは？

$$dG = dH - TdS \text{ と定義する (} TdS \geq dq = dH \text{)}$$

余剰分

- ・「自由に使える」エネルギー
- ・自発的变化では  $G \leq 0$

### ちなみに...

式の上ではもっと単純に、

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$TdS \geq dq$$
$$T\Delta S \geq \Delta H$$
$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$G = H - TS \text{ と定義すると、} \Delta G \leq 0 \text{ (} dG \leq 0 \text{)}$$

### まとめ

$\Delta G^\circ$ : 反応の自由エネルギー変化  
平衡定数と関係、 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$\Delta H^\circ$ : 反応のエンタルピー変化  
直接的相互作用を反映  
 $\Delta H^\circ = -Q$  (発熱反応の場合に負)

$\Delta S^\circ$ : 反応のエントロピー変化  
間接的相互作用を反映、 $dS = \frac{dq}{dT}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

van't Hoff式

$$\frac{d \ln K}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H}{R}$$

熱機関の最大効率

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$