第３章　熱力学第２法則・第３法則

全体のLoad Map

自由エネルギーの理解

内部エネルギー・エンタルピー（熱的なエネルギー）　２章

エントロピー（乱雑さ・自由度）　３章

熱力学第１法則　２章

熱力学第２法則　３章

熱力学第３法則　３章

仕事・熱・熱容量　２章

完全気体・実在気体の状態方程式　１章

２章の疑問：

・自由膨張では$\Delta U, \Delta H, q, w$がすべて0。気体はなぜ膨張する？

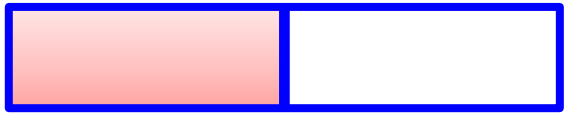
・氷は0℃以上で水になる。0℃以下で水にならないのはなぜ？

・20℃の水と60℃の水を混ぜると、60℃の水の温度が下がる。なぜ下がる？逆の現象（20℃の水が混合により温度が下がる）が起こらないのはなぜ？

３章の内容

・熱力学第２法則・第３法則

・化学反応とエントロピー



系全体のエネルギーは同じなのに変化が起こる

→ 熱力学第１法則だけでは不十分

3-1 自発過程（Spontaneous Process）

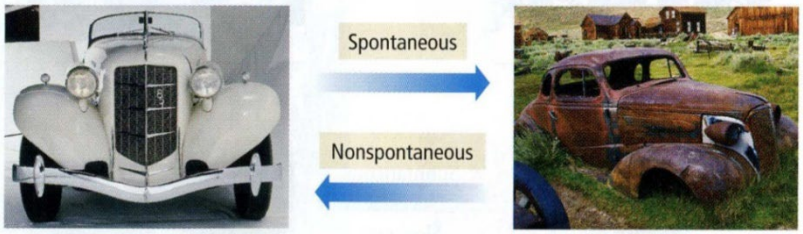
自発変化・自発過程（Spontaneous Process）：
自然に起こる変化 ＝ 外界から仕事など受けなくても進む変化

Key Word

- ボールや水： 高所→低所
- 熱： 高温→低温
- 空気： 高圧→低圧
- 濃度：濃いNaCl水溶液と薄いNaCl水溶液の混合
  → 均一濃度の水溶液

など

不可逆変化



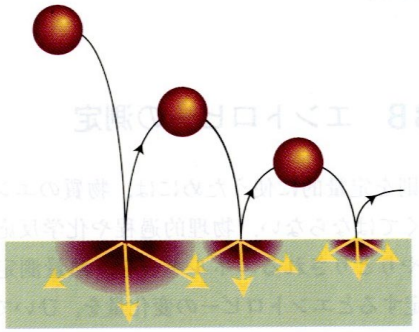


図3A·1 床の上で弾んでいるボールに起こる自然な変化の向き．弾むごとにそのエネルギーのいくぶんかが床の構成原子の熱運動へと劣化し，散逸していく．その逆が巨視的なスケールで起こることは，まず観測されない．

非自発変化・非自発過程（Non Spontaneous Process）：
自然に起こらない変化　　例は上の逆過程（ポンプ、エアコンなど）

＊変化の速度は不問とする
ダイヤモンド→グラファイト　非常に遅い自発変化

自発・非自発：熱力学第1法則では説明できない！
∵) エネルギーが保存されている

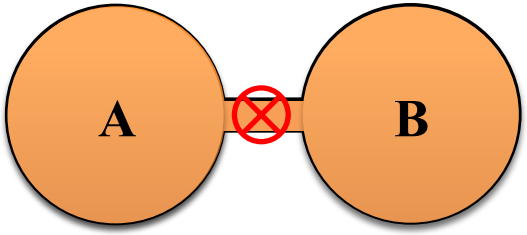
→ 新しい物理量が必要！

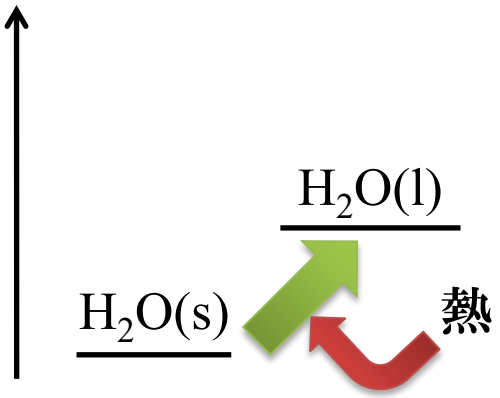
新しい物理量は、自発過程の方向を示す

順番入れ替える　p.121,122

自発変化を分子レベルで考え、新しい物理量を導出しよう

実験事実
- 気体は拡散する
- 氷は室温で溶ける

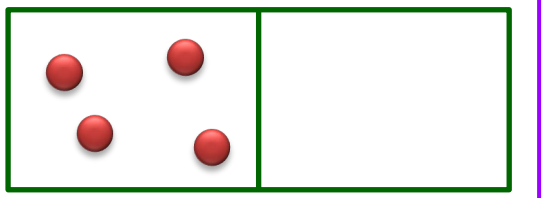


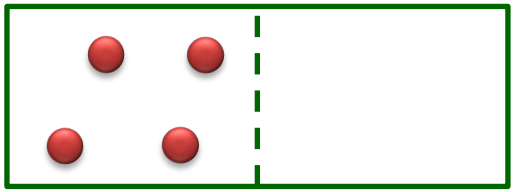


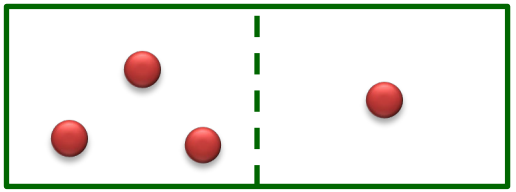
分子レベルで考えたとき、
　これらに共通の現象はなんだろう？

気体の拡散を例に考えていこう

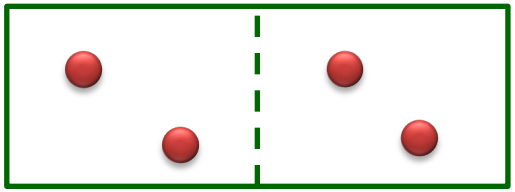
問題3-1　左右同じ大きさの箱がある。左図の仕切りを開け、十分時間が経った後、(1)～(5)のどの状態になる？理由と共に考えてみよう！

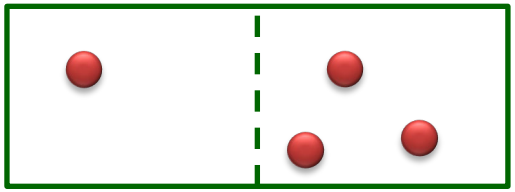


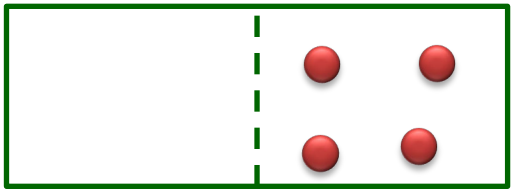
(1)


(2)


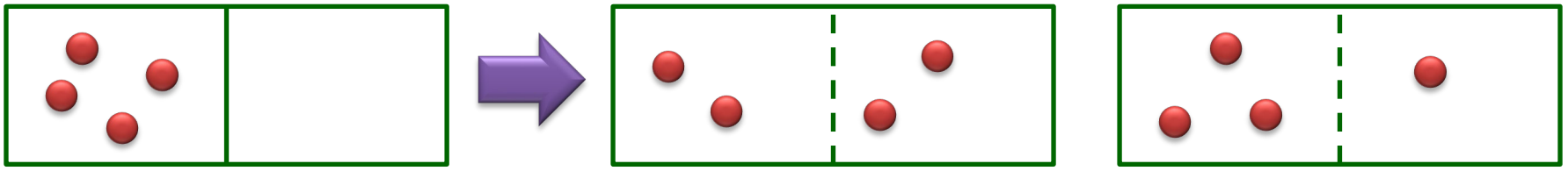
(破線は単なる線)

(3)


(4)


(5)


状態の数Wを考えよう



(4-0)　　(2-2)　　(3-1)

パターンは、(4-0), (3-1), (2-2), (1-3), (0-4) の5種類
粒子に1～4の番号をつけると、組み合わせは、

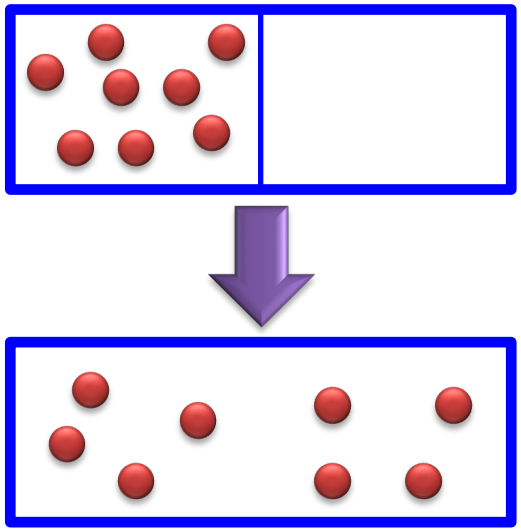
	W						
(4-0)	1通り	1234|					
(3-1)	4通り	123|4	412|3	341|2	234|1		
(2-2)	6通り	12|34	13|24	14|23	23|14	24|13	34|12
(1-3)	4通り	1|234	2|341	3|412	4|123		
(0-4)	1通り	|1234					

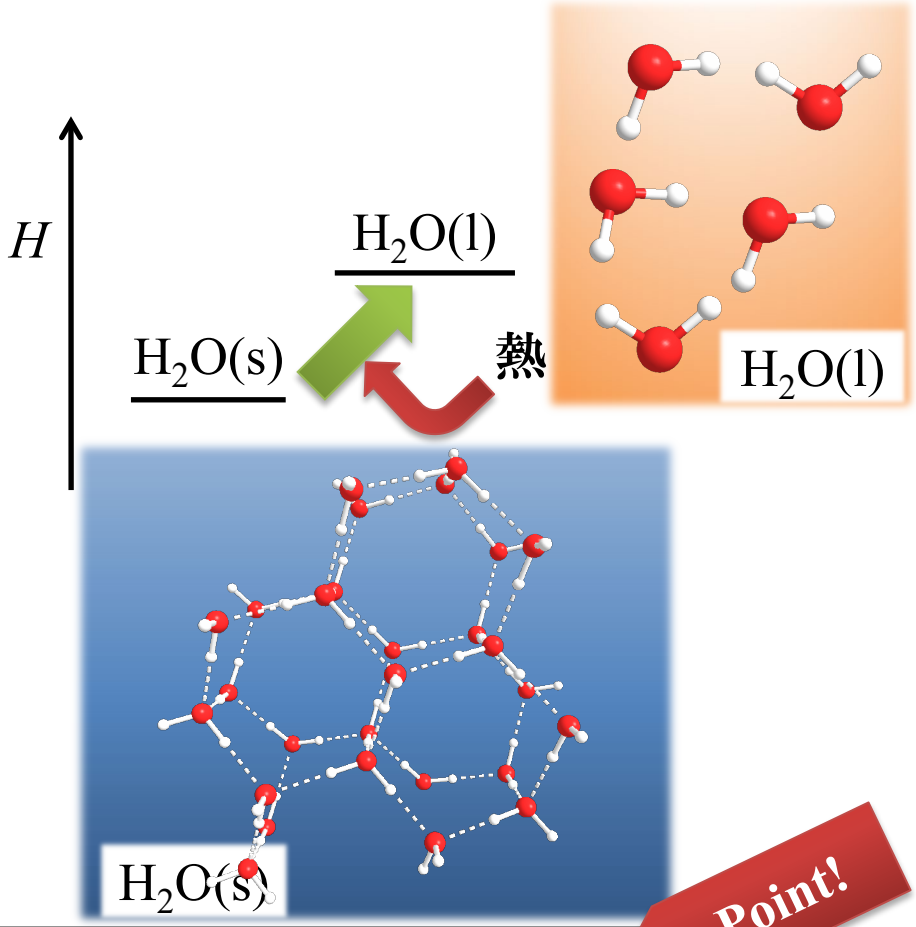
（| は仕切りを外した後の左右の境界）

自然界は「均一な状態」へ自発的に進む。

→　均一な状態　＝　Wが大きい状態　＝ [　　]

確認：気体の自由膨張や氷が融けて水になるのは「乱雑な方向」？





分子レベルで考えたとき、
　系は乱れの大きな状態に進む

新しい物理量を、
　エントロピーという。

Point!

3-2 エントロピー　part1　統計的アプローチ

（分子論的アプローチはあとで）

エントロピー (Entropy) ＝ 『無秩序さを表す物理量』

(3-2-1)　(3A・5)

覚える！

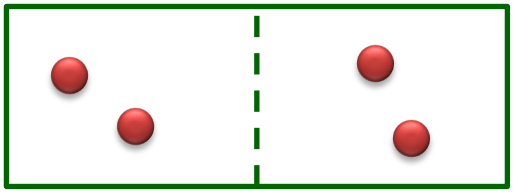
k： Boltzmann Constant

$$\left[k = \frac{R}{N_{\mathrm{A}}} = \frac{8.31}{6.02 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}} \quad \Rightarrow \quad R = N_{\mathrm{A}}k\right]$$

Boltzmann定数は粒子1個の気体定数に相当する

（化学は1 molを規準に、物理は分子1個を規準に考える）

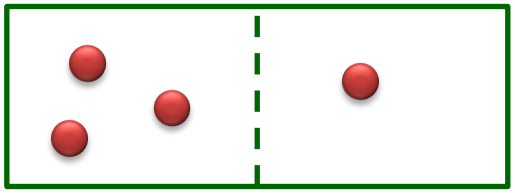
W：微視的状態の数（**自由度**）



$W = 6$

12|34　13|24　14|23

23|14　24|13　34|12



$W = 4$

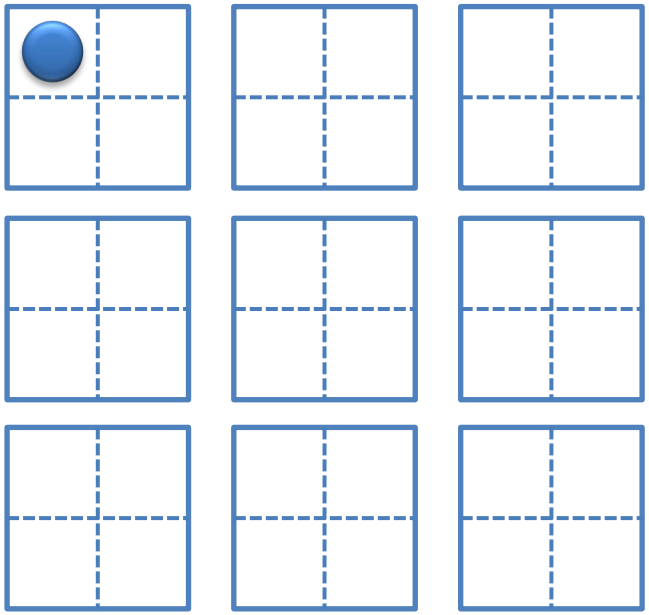
123|4　124|3　134|2　234|1

・体積膨張

問題3-2 体積が膨張するとエントロピーは大きくなる？それとも小さくなる？エントロピーは自由度と関係があるので、1個の分子が取り得るパターンを示し、自由度を答えなさい。ただし、ここではマス目1個で自由度1とカウントする。

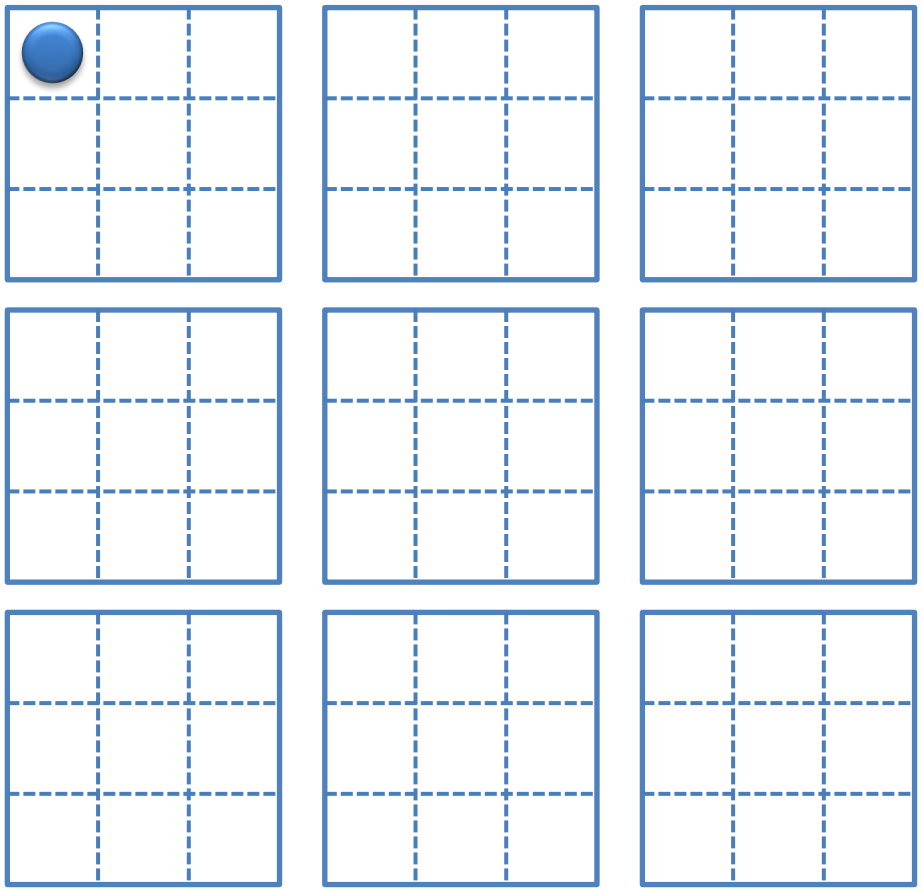
イメージしやすいように
マス目を入れている

（体積4）



3. 自由度 W ＝ ［　　］

（体積9）



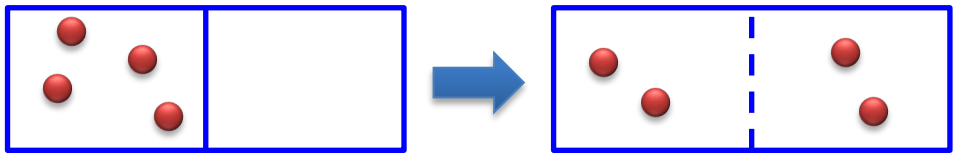
4. 自由度 W ＝ ［　　］

Boltzmannのエントロピーの定義

$$S = k \ln W \qquad (3\text{-}2\text{-}1)$$

W：微視的状態の数（**自由度**）

等温変化



粒子1個（粒子i）に着目：

仕切りをとると動ける体積が増える（$V_{\mathrm{ini}} \rightarrow V_{\mathrm{fin}}$）→ **エントロピー増大**

$$\Delta S_i = k \ln W_{\mathrm{fin}} - k \ln W_{\mathrm{ini}} = k \ln \frac{W_{\mathrm{fin}}}{W_{\mathrm{ini}}} = k \ln \frac{\alpha V_{\mathrm{fin}}}{\alpha V_{\mathrm{ini}}} = k \ln \frac{V_{\mathrm{fin}}}{V_{\mathrm{ini}}}$$

α：比例定数

粒子4個：$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 4k \ln \dfrac{V_{\mathrm{fin}}}{V_{\mathrm{ini}}}$

1 molの分子：

$$\Delta S = N_{\mathrm{A}} \times k \ln \frac{V_{\mathrm{fin}}}{V_{\mathrm{ini}}} = R \ln \frac{V_{\mathrm{fin}}}{V_{\mathrm{ini}}}$$

N_{A}：アボガドロ数

n molの場合 → $\Delta S =$ (3-2-2)

(3-2-2)の右辺、どこかで見たことがない？

$$\ln \frac{V_1}{V_0} = \int_{V_0}^{V_1} \frac{\mathrm{d}V}{V} \quad \rightarrow \quad \Delta S = nR \int \frac{\mathrm{d}V}{V} = \int \frac{nR}{V} \mathrm{d}V = \int \frac{p}{T} \mathrm{d}V$$

エントロピーの熱力学的定義

完全気体の等温変化：$\Delta U = 0 \rightarrow q = -w = \int p \mathrm{d}V$ なので、

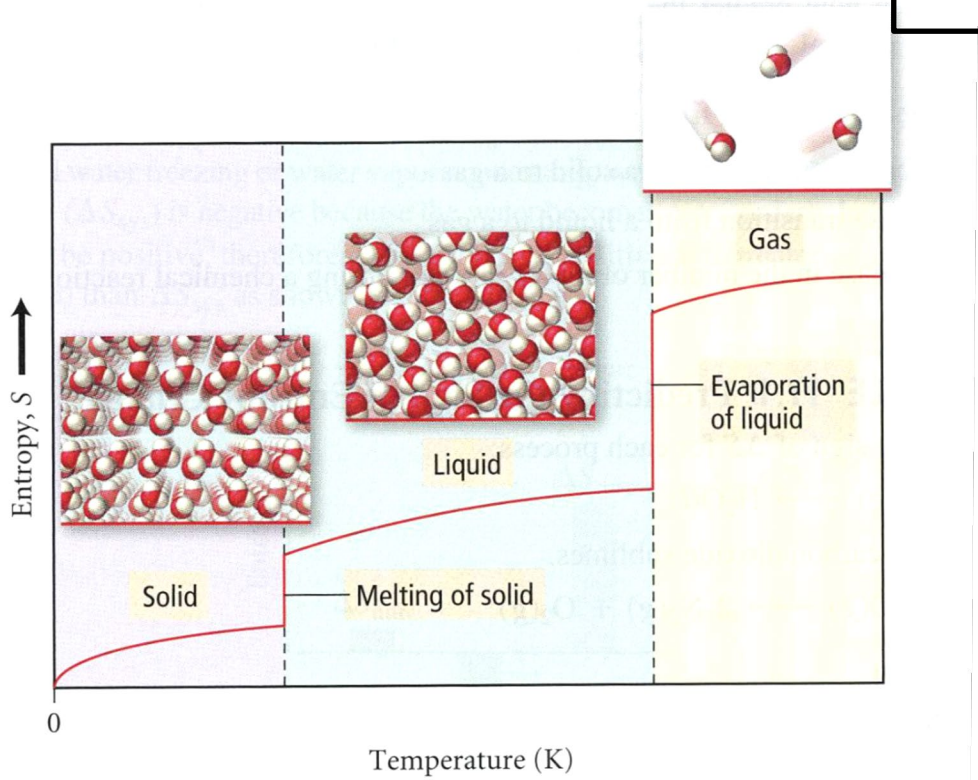
『熱をTで割ったものにエントロピーは関係していそう』

詳細は3-4, 3-5節

気体が拡散するのは、エントロピーの効果であることがわかった

問題：氷が溶けるとエントロピーが大きくなるのか考えよう。
氷が水になると、より乱雑な状態になる？水が水蒸気になるとどう？

物質の3態のエントロピーの大小関係：



実験事実
- 気体は拡散する
- 氷は室温で溶ける
- 水は0°C以下で凍る

氷→水　液体の方が乱雑さが増す → 自発変化 ・・・とはいかない。

この説明では、0°C以下で、水→氷の変化が説明できない。

→ エントロピーを詳しく学習していこう!

3-3 熱力学第２法則（The Second Law of Thermodynamics）

熱力学第１法則　$\Delta U = q + w$　　$\Delta U_{\text{univ}} = \Delta U_{\text{sys}} + \Delta U_{\text{surr}} = 0$

熱力学第２法則：自発変化に関する法則　　3-2節 → 自発変化は乱雑な方向

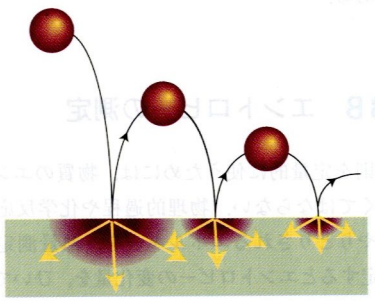


図 3A·1　床の上で弾んでいるボールに起こる自然な変化の向き．弾むごとにそのエネルギーのいくぶんかが床の構成原子の熱運動へと劣化し，散逸していく．その逆が巨視的なスケールで起こることは，まず観測されない．

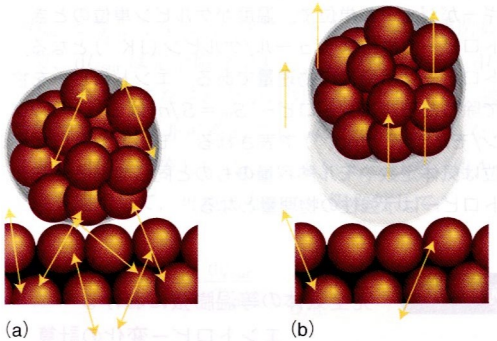


図 3A·2　第二法則が表す非可逆性の分子論的解釈．(a) 温かい表面上に静止しているボール．原子は矢印で示したように熱運動（この例では振動）している．(b) ボールが上方

床に静置しているボール

床を熱しても上方に跳び上がることはない

解説　ボール(系)が勝手に弾むには、

床(外界)を構成する原子の熱振動（方向が無秩序）

→　ボールを構成する原子の振動（上方向の秩序）に移る必要がある

『エネルギーがボールと床に分散している状態』

→『ボールにエネルギーが集まる変化』は起こらない

系から外界に分散したエネルギーが、再び偏ることはない

系は任意に選べる → ΔS_{univ} を考える必要がある

「氷 → 水」、「水 → 氷」の変化も、外界を考える必要がある

熱力学第２法則：自発変化に関する法則

熱力学第２法則の表現には、複数ある

①自発変化は全系（Universe）のエントロピーを増大させる。

Point!

・気体：高圧→低圧に流れる　・熱：高温→低温　など

→ 均一になろうとすると $\Delta S_{\mathrm{Univ}} > 0$

②Thomson（Kelvin卿）の原理：1つの機関で高温熱源から低温熱源へ熱の移動を伴わず、熱を吸収し、これを仕事に変えることはできない。

高温熱源から低温熱源に必ず熱を捨てなければ、仕事は得られない

第２種永久機関が作れない

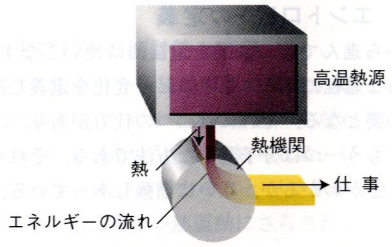


図 3A·3　第二法則のケルビンの表現は，ここに描かれた，熱が完全に仕事に変換され，それ以外には何の変化も残さないような過程の可能性を否定する．この過程ではエネルギーは保存されているので第一法則とは矛盾しない．

機関 ＝ エンジン ＝ サイクル

③Clausiusの原理：低温の物体から高温の物体に向かって熱が自発的に流れることはない。

熱は自発的に高温から低温へ移る

①, ②, ③は、本質的には同じことを述べている（後でまとめる）

第2種永久機関：熱をすべて仕事に変える機関

ポンポン船（熱 → 仕事 の機関の1つ）

http://www2.nhk.or.jp/school/movie/bangumi.cgi?p=general&das_id=D0005110324_00000

「大科学実験　ポンポン船」で視聴可能

－ ポンポン船の原理 －

- 水が熱せられて水蒸気が膨張
- 水蒸気がパイプの外に出る
  船が進む
- 勢いよく出るので、水が逆流
  四方八方から水が入る
  →船は動かない
- パイプが冷やされる
- 水蒸気が水になる
- パイプの中が減圧状態
- 外界から水が供給

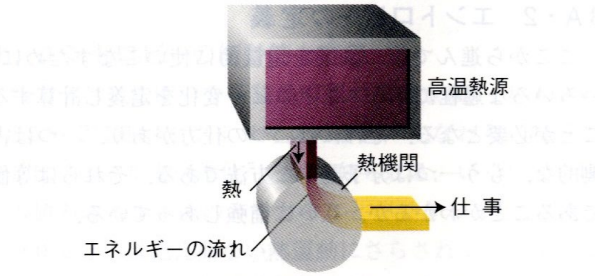


図 3A·3　第二法則のケルビンの表現は，ここに描かれた，熱が完全に仕事に変換され，それ以外には何の変化も残さないような過程の可能性を否定する．この過程ではエネルギーは保存されているので第一法則とは矛盾しない．

第2種永久機関は作れない

3-4　カルノーサイクル（Carnot Cycle）

机上の理論的なエンジン（機関）

→ **エントロピーの熱力学的定義が導出される**

機関：必ず元の状態に戻るサイクルを繰り返す

以下の4つの過程からなる

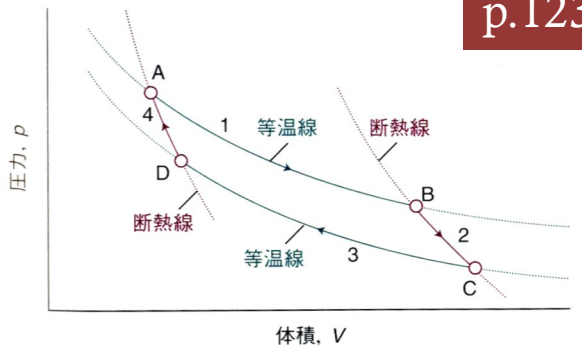
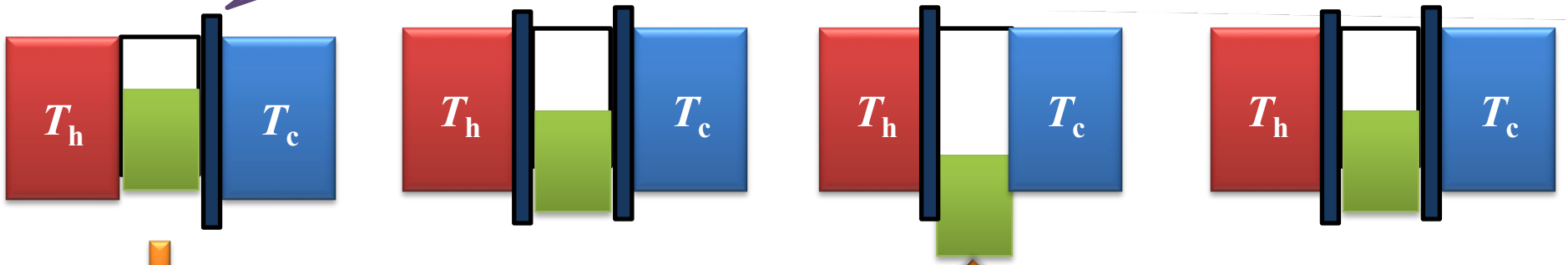


図 3A·7　カルノーサイクルの基本構造．段階 1 は温度 T_h における可逆な等温膨張である．段階 2 は可逆な断熱膨張で，温度は T_h から T_c に低下する．段階 3 は T_c における可逆な等温圧縮で，つづいて起こる可逆な断熱圧縮で系は始状態に戻る．

断熱材

$T_h > T_c$



仕事　　仕事　　仕事　　仕事

等温可逆膨張　$V_1 \rightarrow V_2$　T_h

断熱可逆膨張　$V_2 \rightarrow V_3$　$T_h \rightarrow T_c$

等温可逆圧縮　$V_3 \rightarrow V_4$　T_c

断熱可逆圧縮　$V_4 \rightarrow V_1$　$T_c \rightarrow T_h$

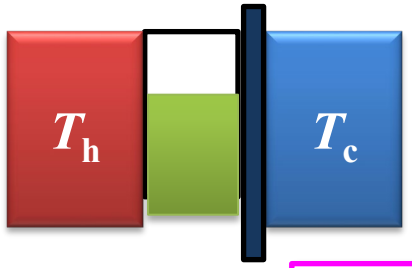
次頁から各過程で q, w, ΔU がどのように変化するか見ていく

↓

『エントロピーの熱力学的定義』が導かれる

I. 等温可逆膨張　$V_1 \rightarrow V_2$

等温 → $\mathrm{d}T =$ ［　　］ T_h



$\Delta U = q + w$

$$\Delta U_\mathrm{I} = \int C_\mathrm{V}\mathrm{d}T = \quad (3\text{-}4\text{-}1)$$

仕事

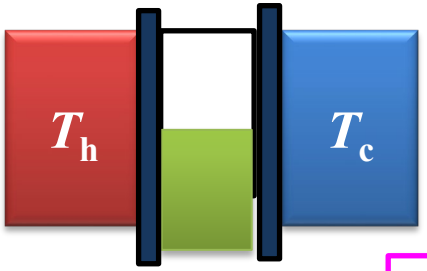
$$q_\mathrm{I} = -w_\mathrm{I} = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_\mathrm{h}}{V}\mathrm{d}V = \quad (3\text{-}4\text{-}2)$$

問題3-3　(3-4-2)の空欄に入る式を選びなさい

(1) $nRT_\mathrm{h}\ln\dfrac{V_2}{V_1}$　(2) $nRT_\mathrm{h}\ln(V_2 - V_1)$　(3) $-nRT_\mathrm{h}\left(\dfrac{1}{V_2^2} - \dfrac{1}{V_1^2}\right)$　(4) $nR\dfrac{V_2}{V_1}\ln T_\mathrm{h}$

II. 断熱可逆膨張　$V_2 \rightarrow V_3$　$T_\mathrm{h} \rightarrow T_\mathrm{c}$

断熱 → $q_\mathrm{II} =$ (3-4-3)



$\Delta U = q + w$

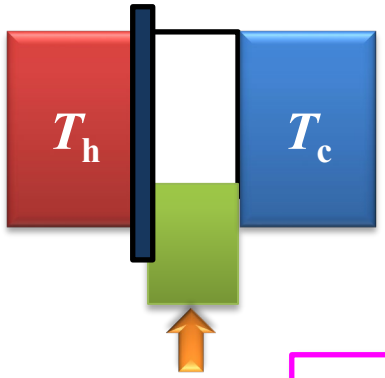
（C_V は温度変化しないとする）

仕事

$$\Delta U_\mathrm{II} = w_\mathrm{II} = \int_{T_\mathrm{h}}^{T_\mathrm{c}} C_\mathrm{V}\mathrm{d}T = C_\mathrm{V}\int_{T_\mathrm{h}}^{T_\mathrm{c}} \mathrm{d}T = \quad (3\text{-}4\text{-}4)$$

III. 等温可逆圧縮　$V_3 \rightarrow V_4$

等温 $\rightarrow$ $\mathrm{d}T = 0$　　T_c



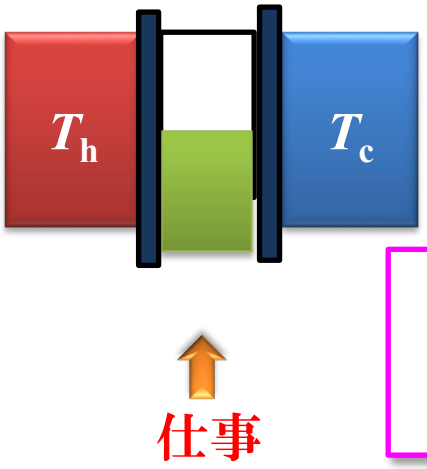
$\Delta U = q + w$

$$\Delta U_{\mathrm{III}} = \int C_\mathrm{V}\mathrm{d}T = 0 \qquad (3\text{-}4\text{-}5)$$

$$q_{\mathrm{III}} = -w_{\mathrm{III}} = \int_{V_3}^{V_4} p\mathrm{d}V = \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_\mathrm{c}}{V}\mathrm{d}V = nRT_\mathrm{c}\ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (3\text{-}4\text{-}6)$$

IV. 断熱可逆圧縮　$V_4 \rightarrow V_1$　　$T_\mathrm{h} \rightarrow T_\mathrm{c}$

断熱 $\rightarrow$ $q_{\mathrm{IV}} = 0$　　(3-4-7)



$\Delta U = q + w$

(C_V は温度変化しないとする)

$$\Delta U_{\mathrm{IV}} = w_{\mathrm{IV}} = \int_{T_\mathrm{c}}^{T_\mathrm{h}} C_\mathrm{V}\mathrm{d}T = C_\mathrm{V}(T_\mathrm{h} - T_\mathrm{c}) \qquad (3\text{-}4\text{-}8)$$

(3-4-1)～(3-4-8)をまとめる（カルノーサイクルをまとめる）と、

	ΔU_{sys}	q_{sys}	w_{sys}
I	0	$nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$
II	$C_V(T_c - T_h)$	0	$C_V(T_c - T_h)$
III	0	$nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$	$-nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$
IV	$C_V(T_h - T_c)$	0	$C_V(T_h - T_c)$
Total	$\mathbf{0}$	$\boldsymbol{nR\left\{T_h \ln \frac{V_2}{V_1} + T_c \ln \frac{V_4}{V_3}\right\}}$	$\boldsymbol{-nR\left\{T_h \ln \frac{V_2}{V_1} + T_c \ln \frac{V_4}{V_3}\right\}}$

I.等温膨張・II.断熱膨張・III.等温圧縮・IV.断熱圧縮

断熱変化（IIとIV）による仕事は、打ち消される

Point!

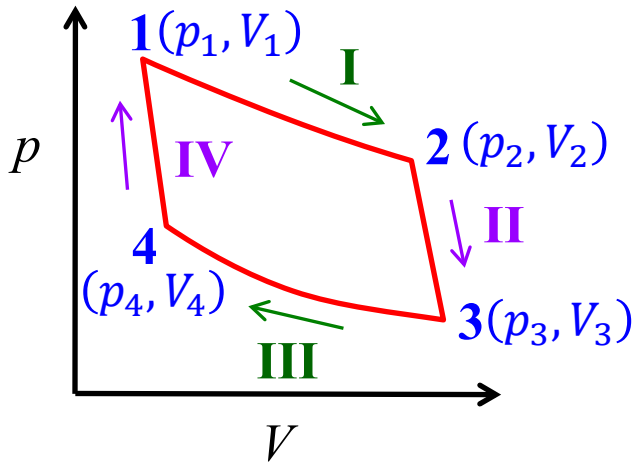
➡ この機関が行う仕事 ＝ 『等温変化』で出入りした熱量

内部エネルギー変化 ΔU_{sys} は状態関数 → 1周すると0になる
熱 q_{sys} と仕事 w_{sys}：等温過程が含まれるので経路関数

トータルの q_{sys} （w_{sys}）に含まれる V_1, V_2, V_3, V_4 をまとめていこう

体積V_1, V_2, V_3, V_4 の関係式を導く

$$\frac{p_2}{p_1}\frac{p_3}{p_2}\frac{p_4}{p_3}\frac{p_1}{p_4} = 1 \quad (3\text{-}4\text{-}9)$$



I, III：等温変化
II, IV：断熱変化

完全気体の等温変化（I, III）

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad p_3V_3 = p_4V_4 \quad (2\text{-}11\text{-}1)$$

完全気体の断熱変化（II, IV）

(2-11-5)

$$\frac{V_1}{V_2}\frac{V_2^{\gamma}}{V_3^{\gamma}}\frac{V_3}{V_4}\frac{V_4^{\gamma}}{V_1^{\gamma}} = 1$$

$$\frac{V_2^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}}\frac{V_4^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = 1$$

(3-4-10)

膨張・圧縮の割合が等しい

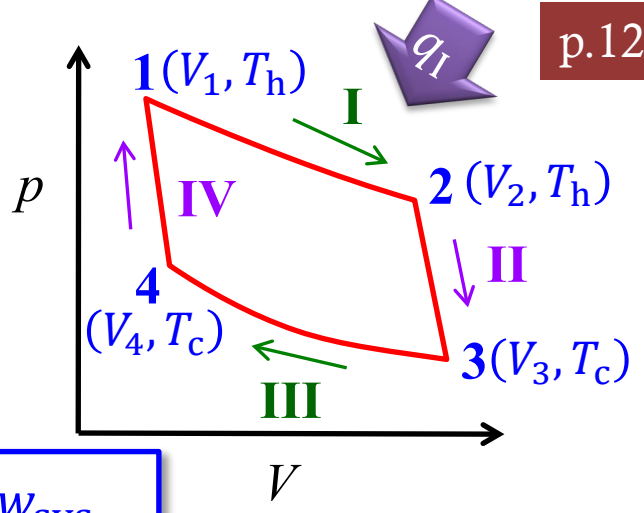
前頁表より

$$q_{\mathrm{sys}} = nR\left\{T_{\mathrm{h}}\ln\frac{V_2}{V_1} + T_{\mathrm{c}}\ln\frac{V_4}{V_3}\right\}$$

$$q_{\mathrm{sys}} = nR\left\{T_{\mathrm{h}}\ln\frac{V_2}{V_1} - T_{\mathrm{c}}\ln\frac{V_2}{V_1}\right\}$$

$$q_{\mathrm{sys}} = nR\left\{T_{\mathrm{h}} \ln\frac{V_2}{V_1} - T_{\mathrm{c}} \ln\frac{V_2}{V_1}\right\}$$

$$q_{\mathrm{sys}} = nR(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{c}}) \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}11)$$



$$\Delta U_{\mathrm{sys}} = 0 = q_{\mathrm{sys}} + w_{\mathrm{sys}}$$

②Thomsonの原理

$$w_{\mathrm{sys}} = -nR(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{c}}) \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}12)$$

『仕事を得るには2つの熱源が必要』

あれ？カルノーサイクル見てきたけど、エントロピーが出てこない。

・サイクルの効率（Efficiency）η：

系視点：高温熱源から吸収した熱でなされた仕事

＝外界視点：加えた熱で、どれだけの仕事が得られるか

$$w_{\mathrm{surr}} = -w_{\mathrm{sys}} \rightarrow \eta = \frac{w_{\mathrm{surr}}}{q_{\mathrm{I}}} = -\frac{w_{\mathrm{sys}}}{q_{\mathrm{I}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}13)\ (3\mathrm{A}\cdot 8)$$

$$q_{\mathrm{I}} = nRT_{\mathrm{h}} \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}2)$$

$$(q_{\mathrm{I}} = q_{\mathrm{h}})$$

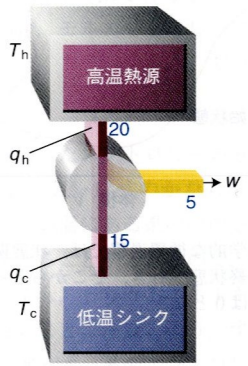
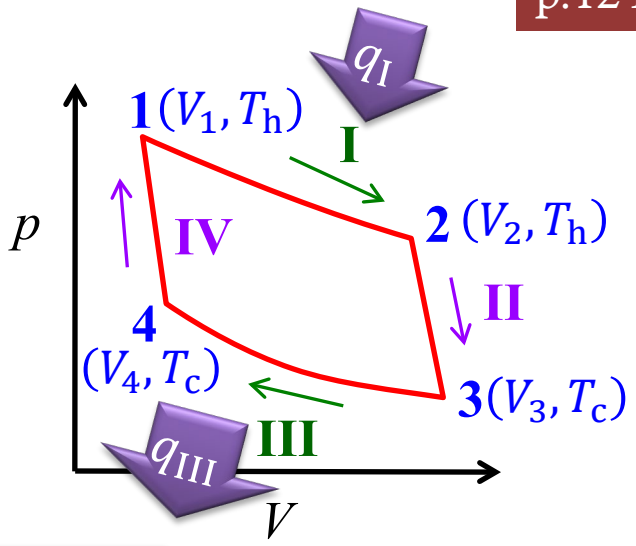


図 3A·8　エネルギー q_{h}（たとえば 20 kJ）が熱機関に供給され，q_{c}（たとえば，$q_{\mathrm{c}} = -15$ kJ）が熱機関から失われて低温シンクに捨てられるとする．熱機関によってなされる仕事は $|q_{\mathrm{h}}| - |q_{\mathrm{c}}|$（たとえば，20 kJ − 15 kJ = 5 kJ）となる．効率は，高温熱源から得られた熱で，なされた仕事を除したものである．

$$\eta = \frac{w_{\mathrm{surr}}}{q_{\mathrm{I}}} = -\frac{w_{\mathrm{sys}}}{q_{\mathrm{I}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}13)$$

$$w_{\mathrm{sys}} = -nR(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{c}}) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}12)$$

$$q_{\mathrm{I}} = nRT_{\mathrm{h}} \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}2)$$



$$\eta = \qquad (3\text{-}4\text{-}14)\ (3\mathrm{A}\cdot 9)$$

問題3-4 機関の効率を上げる条件として、適しているものを選びなさい。

(1) T_{c}を高温にする　　$T_{\mathrm{h}} = 800\ \mathrm{K},\ T_{\mathrm{c}} = 400\ \mathrm{K}$

(2) T_{c}を低温にする　　$T_{\mathrm{h}} = 500\ \mathrm{K},\ T_{\mathrm{c}} = 100\ \mathrm{K}$

(3) T_{c}とT_{h}の温度差を大きくする　　$T_{\mathrm{h}} = 700\ \mathrm{K},\ T_{\mathrm{c}} = 200\ \mathrm{K}$

(4) T_{c}とT_{h}の温度差を小さくする　　$T_{\mathrm{h}} = 500\ \mathrm{K},\ T_{\mathrm{c}} = 200\ \mathrm{K}$

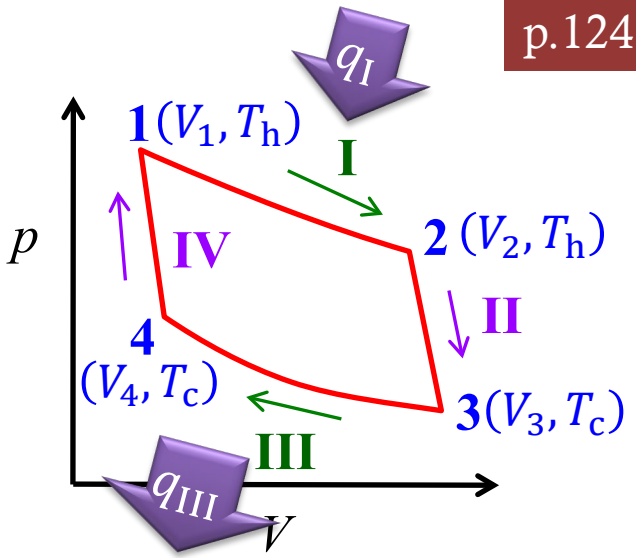
効率100%：熱をすべて仕事にする

疑問：これは実現可能？

$$\eta = \frac{w_{\mathrm{surr}}}{q_{\mathrm{I}}} = -\frac{w_{\mathrm{sys}}}{q_{\mathrm{I}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}13)$$

前ページ：右辺を展開

$$\eta = 1 - \frac{T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{h}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}14)\ (3\mathrm{A}\cdot 9)$$



中辺を展開

$w_{\mathrm{surr}} = -w_{\mathrm{sys}}$ ← 可逆変化

カルノーサイクルで得られる仕事 は**等温変化**のとき
（4頁前の表確認）

$-w_{\mathrm{sys}} = q_{\mathrm{sys}}$ ← 等温変化

$q_{\mathrm{sys}} = q_{\mathrm{I}} + q_{\mathrm{III}}$ ← $q_{\mathrm{II}} = 0,\ q_{\mathrm{IV}} = 0$

IIとIV：断熱過程

$$w_{\mathrm{surr}} = q_{\mathrm{I}} + q_{\mathrm{III}} \qquad (3\text{-}4\text{-}15)$$

$$\eta = \frac{q_{\mathrm{I}} + q_{\mathrm{III}}}{q_{\mathrm{I}}} = 1 + \frac{q_{\mathrm{III}}}{q_{\mathrm{I}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}16)$$

$$\eta = \frac{w_{\mathrm{surr}}}{q_{\mathrm{I}}} = -\frac{w_{\mathrm{sys}}}{q_{\mathrm{I}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}13)$$

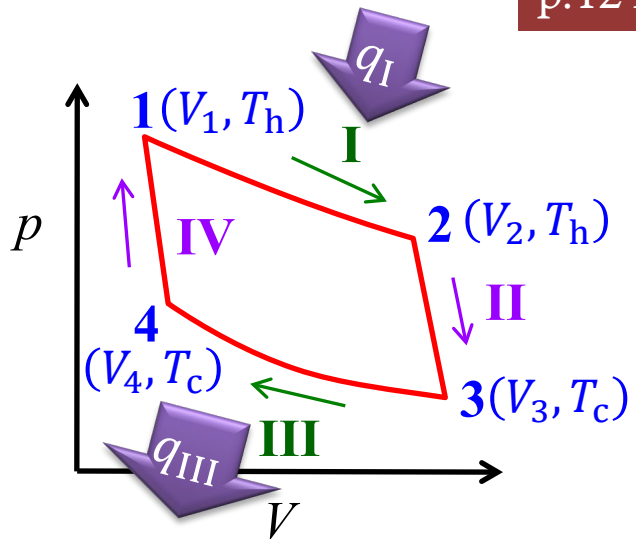
$$\eta = 1 + \frac{q_{\mathrm{III}}}{q_{\mathrm{I}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}16)$$

前ページ

$$\eta = 1 - \frac{T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{h}}} \qquad (3\text{-}4\text{-}14)\ (3\mathrm{A}\cdot 9)$$

前々ページ

$$\frac{q_{\mathrm{III}}}{q_{\mathrm{I}}} + \frac{T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{h}}} = 0$$



(3-4-17) (3A・7)

$$q_{\mathrm{I}} = nRT_{\mathrm{h}} \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}2)$$

$$q_{\mathrm{III}} = nRT_{\mathrm{c}} \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (3\text{-}4\text{-}6)$$

$$\frac{q_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{h}}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{q_{\mathrm{III}}}{T_{\mathrm{c}}} = nR \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (3\text{-}4\text{-}18)$$

右辺どこかで見た・・・

$\frac{q}{T}$ は何だろう？

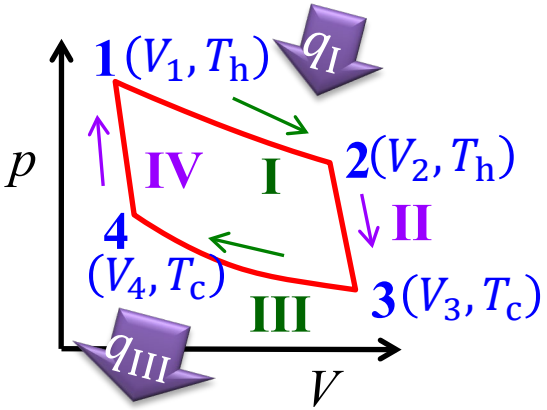
$$\frac{q_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{h}}}+\frac{q_{\mathrm{III}}}{T_{\mathrm{c}}}=0 \qquad \begin{matrix}(3\text{-}4\text{-}17)\\(3\mathrm{A}\cdot 7)\end{matrix}$$

$$\frac{q_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{h}}}=nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \frac{q_{\mathrm{III}}}{T_{\mathrm{c}}}=nR\ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (3\text{-}4\text{-}18)$$

$$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}2\text{-}2)$$

Point!

(3-4-19)



$$\Delta S_{\mathrm{I}}+\Delta S_{\mathrm{III}}=0$$

$$q_{\mathrm{II}}=q_{\mathrm{IV}}=0$$

I, III：等温変化
II, IV：断熱変化

$$\Delta S_{\mathrm{I}}+\Delta S_{\mathrm{II}}+\Delta S_{\mathrm{III}}+\Delta S_{\mathrm{IV}}=0$$

断熱変化 ＝ 等エントロピー変化

$$\oint \mathrm{d}S=0 \qquad (3\text{-}4\text{-}20)$$

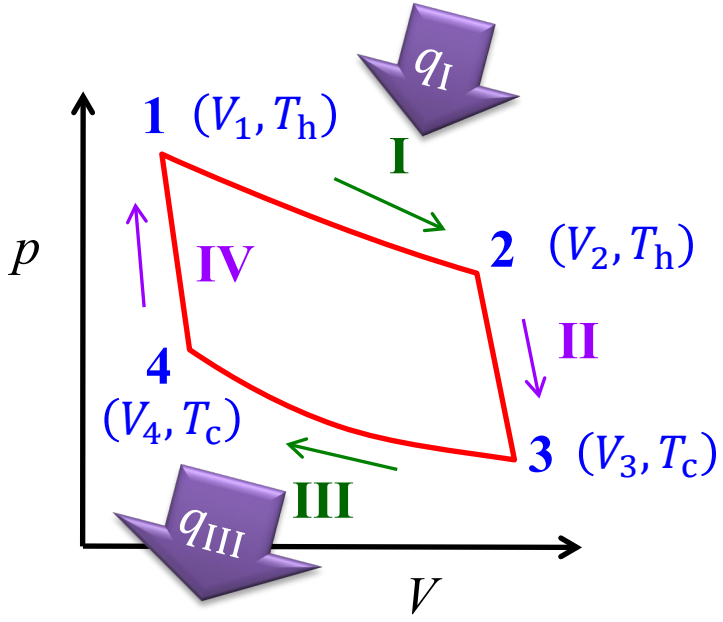
Point!

***S*は循環過程で保存**

カルノーサイクル → エントロピー導出 & エントロピーが状態関数

$$\Delta S = \frac{q}{T} \qquad (3\text{-}4\text{-}19)$$

エントロピー　単位：J K^{-1}



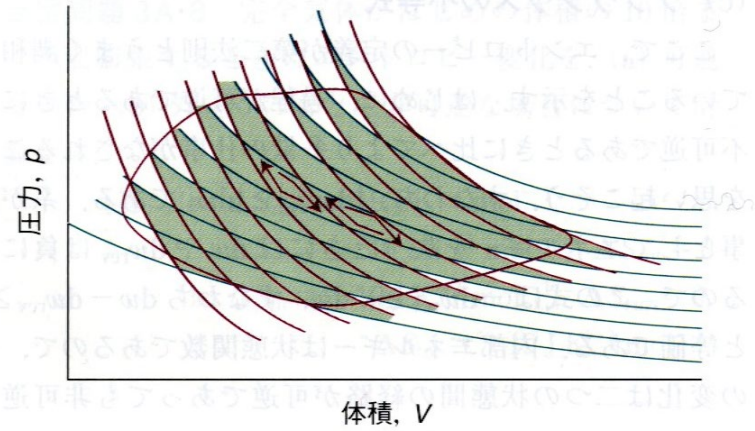


図 3A·10　一般の循環過程は小さなカルノーサイクルへと分割することができる．無限に小さいサイクルの極限では厳密に一致する．寄せ集めた内部の経路は相殺し，サイクルの数を増すほど良い近似となって，縁の部分だけが残る．個々のサイクル 1 周分でのエントロピー変化は 0 なので，縁の経路を 1 周するエントロピーの積分もやはり 0 となる．

S：状態関数
q：経路関数
$\frac{1}{T}$：積分因子（Integrating Factor）

任意のサイクルは小さなカルノーサイクルの集まりとして扱える

エントロピーは乱雑さを表すが、熱の価値も表す

熱によってどれだけ系が乱雑になるかは系の温度で変わる

3-5 エントロピー part 2　熱力学的アプローチ

（3-2節：エントロピーの統計的アプローチ）

エントロピーの統計的定義　$S = k \ln W$　(3-2-1)　(3A･5)

k：Boltzmann定数　W：自由度（微視的状態の数）

3-4節：カルノーサイクル → エントロピー導出

$\Delta S = \frac{q}{T}$　(3-4-19)

エントロピーの熱力学的定義

Point!

微分型　(3-5-1)

積分型　(3-5-2)

＊熱は経路関数

覚える！

エントロピーは状態関数

S：エントロピー　単位：J K^{-1}

S_m or $\overline{S}$：モルエントロピー

単位：J K^{-1} mol^{-1}

示強変数

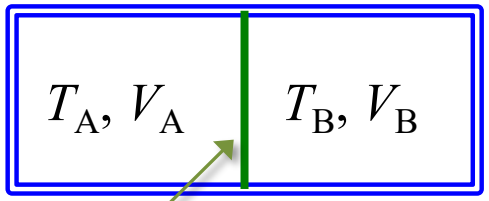
エントロピーの定義が2種類（統計的と熱力学的）

統計的定義(3-2-1)で気体の拡散で S が増大することを3-2節で見た

→ 熱力学的定義式を用いて熱の移動が自発変化であることを見ておこう

・熱は、高温 → 低温 に流れることを S を用いて考えよう

孤立系



熱のみ通す固定された壁

熱力学第２法則： 自発変化 → $dS_{univ} > 0$

$dS_{univ} = dS_A + dS_B$

$$dS = \frac{\delta q_{Rev}}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}1)$$

$dV = 0$

熱力学第１法則

$dU = \delta q - p dV$

$dU = \delta q$

$$dS_{univ} = \frac{\delta q_A}{T_A} + \frac{\delta q_B}{T_B}$$

熱力学第１法則
全系（孤立系）の内部エネルギー変化は0

$dU_{univ} = dU_A + dU_B = 0$

$dU_A = -dU_B$

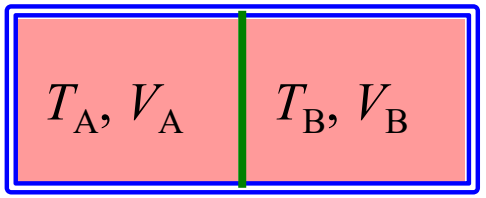
$$dS_{univ} = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B}$$

$$dS_{univ} = \qquad\qquad (3\text{-}5\text{-}3)$$

全系（孤立系）のエントロピー変化

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} = \mathrm{d}U_{\mathrm{A}}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{A}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{B}}}\right) \qquad (3\text{-}5\text{-}3)$$

孤立系



例題：$T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{B}}$ のとき、熱がA → Bに流れたとする（つまり、部屋Aの温度が下がる）。 $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}}$の符号を答えなさい。

考え方　(3-5-3)式の $\mathrm{d}U_{\mathrm{A}}$ の符号と（　）内の符号を考える

- 熱がA → Bに流れた ＝ 部屋Aの温度下がる ➡ $\mathrm{d}U_{\mathrm{A}} < 0$
- $T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{B}}$ ➡（　）内は負

➡ $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} > 0$

問題3-5　正しい関係式を選びなさい

3. $T_{\mathrm{A}} < T_{\mathrm{B}}$ のとき、熱がA → Bに流れたときの $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}}$ の符号

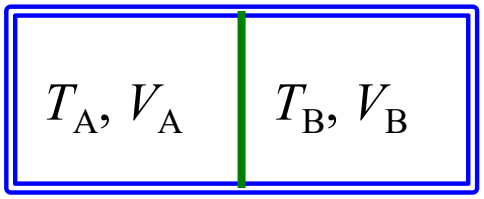
(1) $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} < 0$　　(2) $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} = 0$　　(3) $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} > 0$

4. $T_{\mathrm{A}} < T_{\mathrm{B}}$ のとき、熱がB → Aに流れたときの $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}}$ の符号

(1) $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} < 0$　　(2) $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} = 0$　　(3) $\mathrm{d}S_{\mathrm{univ}} > 0$

熱が「高温 → 低温」 に流れる変化は **自発過程**

熱が「高温 → 低温」 に流れると、全系のエントロピーは



孤立系のエントロピー変化

$$dS_{univ} = dU_A\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) \quad (3\text{-}5\text{-}3)$$

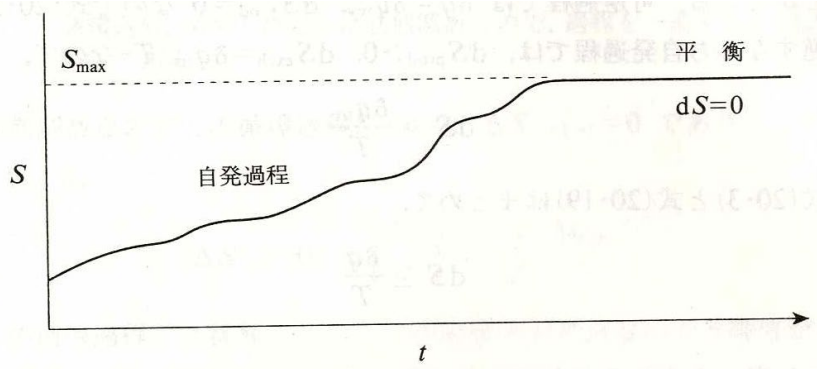


図 20·4　孤立系のエントロピーの時間変化の模式図．系のエントロピーは，それ以上自発過程が起きない平衡状態（$dS=0$）になるまで増大する（$dS>0$）．

$T_A \neq T_B$ のとき、非平衡状態（熱が高温から低温に移動）→　$dS_{univ} > 0$

$T_A = T_B$ のとき、平衡状態（熱の正味の移動なし）→　$dS_{univ} = 0$

Point!

右上図より、孤立系のエントロピー：熱平衡状態で、最大値をとる

可逆過程は、平衡状態を維持した変化。よって、

$dS_{univ} > 0$ | $dS_{univ} = 0$

＊我々の宇宙：不可逆変化を含む → 常にエントロピーが増大している

2 章の疑問：20℃の水と60℃の水を混ぜると、60℃の水の温度が下がる。なぜ下がる？逆の現象（20℃の水が混合により温度が下がる）が起こらないのはなぜ？を理解できた！

熱力学第２法則のまとめ

① 自発変化は全系（Universe）のエントロピーを増大させる。

$\Delta S_{\mathrm{univ}} = \Delta S_{\mathrm{sys}} + \Delta S_{\mathrm{surr}}$　（教科書ではS_{univ}をS_{tot}と記している）

② Thomsonの原理

1つのサイクル（機関）で高熱源から低熱源へ熱の移動を伴わず、熱を吸収して、これを仕事に変えることはできない。

→　第２種永久機関が作れない

熱が高熱源→低熱源 に流れると、全系のエントロピーは増大する。

③ Clausiusの原理

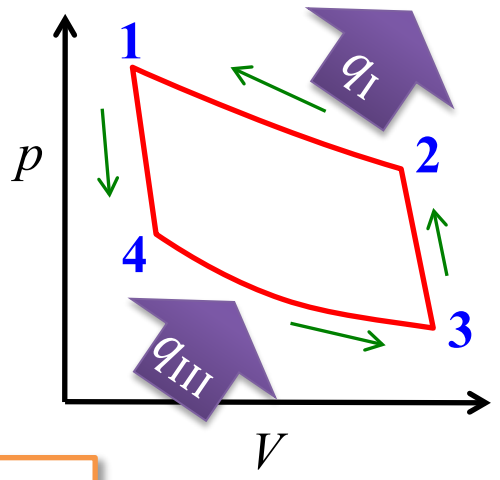
外界に何の変化も残さずに、低熱源から高熱源へ熱を移動させることはできない。　→　熱は自発的に高温から低温へ移る

②と③は①と同じことを意味していること理解しましたか？

＊エントロピーを減少させるには必ず仕事や熱量の変化が必要
＊不可逆過程・不可逆変化では、エントロピーが増大する

3-6 逆カルノーサイクル（Reverse Carnot Cycle）

p.155



仕事により低熱源から熱を奪い、高熱源に熱を移す機関

イメージ：冷蔵庫　カルノーサイクルを逆に回す

＊ 式は3-4節と同じ（積分範囲が逆転するだけ）

I等温圧縮 (2→1)　II断熱膨張 (1→4)　III等温膨張 (4→3)　IV断熱圧縮 (3→2)

$$q_{\mathrm{I}} = -w_{\mathrm{I}} = nRT_{\mathrm{h}} \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}2)$$

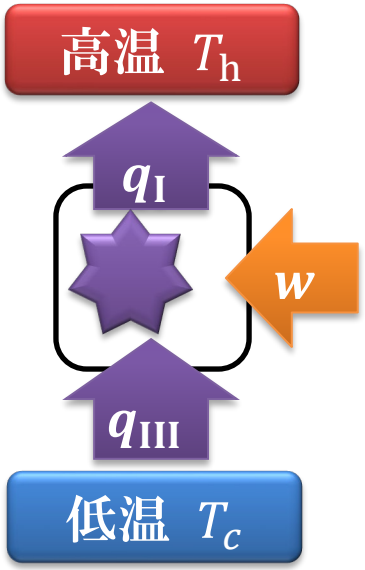
$$q_{\mathrm{III}} = -w_{\mathrm{III}} = nRT_{\mathrm{c}} \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (3\text{-}4\text{-}6)$$

カルノーサイクル

I等温膨張 (1→2)　II断熱膨張 (2→3)

III等温圧縮 (3→4)　IV断熱圧縮 (4→1)

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \qquad (3\text{-}4\text{-}10)$$



カルノーサイクル

$$q_{\mathrm{sys}} = -w_{\mathrm{sys}} = nR(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{c}}) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3\text{-}4\text{-}11)$$

逆回転 → 分母分子入れ替わる → 符号が反転　$\ln \frac{V_1}{V_2} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$

逆カルノーサイクル

$$q_{\mathrm{sys}} = -w_{\mathrm{sys}} = \qquad (3\text{-}6\text{-}1)$$

逆カルノーサイクル

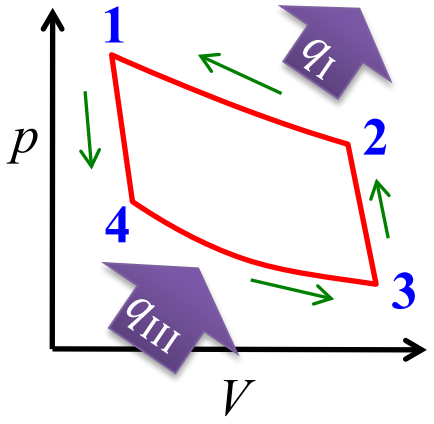
$$q_{\mathrm{sys}} = -w_{\mathrm{sys}} = -nR(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{c}}) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3\text{-}6\text{-}1)$$

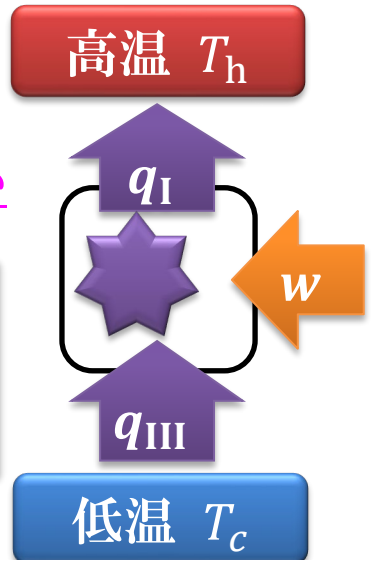
(3-4-2)
(3-4-6)

逆回転
符号反転

$$q_{\mathrm{I}} = -w_{\mathrm{I}} = -nRT_{\mathrm{h}} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q_{\mathrm{III}} = -w_{\mathrm{III}} = nRT_{\mathrm{c}} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3\text{-}6\text{-}2)$$





冷却効果 e_{C} ：系に加えた仕事でどれだけの熱を外界から奪うか

(3-6-2)

$$e_{\mathrm{C}} = -\frac{q_{\mathrm{III}}}{w_{\mathrm{sys}}} = \frac{nRT_{\mathrm{c}} \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{c}}) \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$e_{\mathrm{C}} = \qquad (3\text{-}6\text{-}3)$$

問題3-6 間違っている表現を選びなさい

(1) 外気温が高い(T_{h} が高い)ほど、 エアコンの電気代（仕事）がかかる

(2) 屋内温度を低く(T_{c} が低い)するほど、エアコンの電気代（仕事）がかかる

(3) 頑張れば絶対零度に到達できる

(4) どんなに頑張っても絶対零度に到達できない

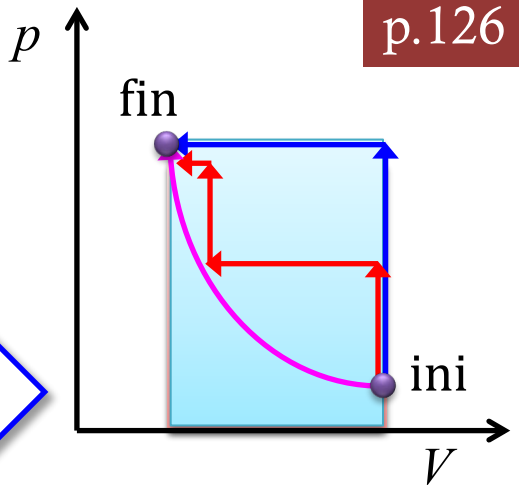
3-7 クラウジウスの不等式(Inequality of Clausius)

これまでは可逆過程を中心にエントロピーを見てきた

$$dS = \frac{\delta q_{Rev}}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}1)$$

2章の復習
- 仕事と熱は等温過程で経路関数
- 仕事はpV図の面積

等温過程
$w = -q$



(3-5-1)より q が変わると、 S も変わる → 可逆・不可逆で S 変わる？

問題3-7 間違っている表現を予想しなさい

(1) 等温可逆過程と等温不可逆過程では、qが変わる

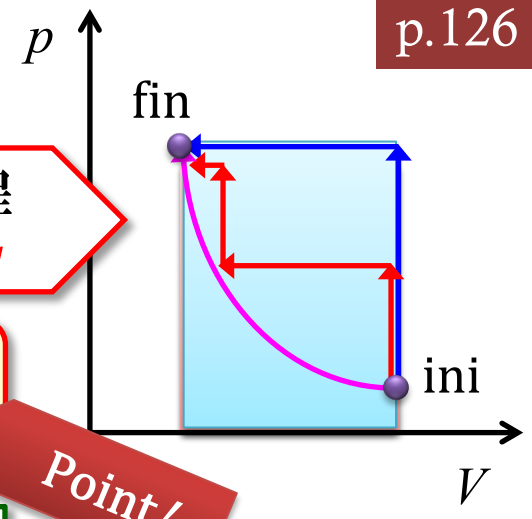
(2) 等温過程では、T は一定である

(3) よって、等温可逆過程と等温不可逆過程では、S が変わる。
つまり、等温過程では、Sは経路関数

(4) Sは状態関数なので、等温可逆過程と等温不可逆過程で、 Sは変わらない

疑問：なんで上の問いの正解（間違え）なんだろう？

$$dS = \frac{\delta q_{Rev}}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}1)$$



等温過程
$w = -q$

等温可逆過程と等温不可逆過程で S が同じ？
T 一定で、q が変わるのに？

(3-5-1)は［　　］でしか成り立たない！

Point!

2章　$\delta w_{Rev} \leq \delta w$ → $\delta w_{Rev} - \delta w \leq 0$　(3-7-1)

(δw は可逆・不可逆のどちらでもよい → 任意の変化)
(「＝」は可逆過程で成り立つ)

内部エネルギーは状態関数 → 経路によらない

$dU = \delta q + \delta w = \delta q_{Rev} + \delta w_{Rev}$ → $\delta q - \delta q_{Rev} = \delta w_{Rev} - \delta w$

任意の変化　可逆変化

クラウジウスの不等式

［　　］　(3-7-2)
(3A・12)

T で割る

$\delta q - \delta q_{Rev}$ ［　　］ 0

Point!

不可逆変化の q から S 求まらない

では、どうすれば良い？

3-8 状態変化とエントロピー

2-10節で、等温・等圧・等積・断熱変化時のΔU、w、q、ΔHを見た

→ 各状態変化時のΔSを調べよう！

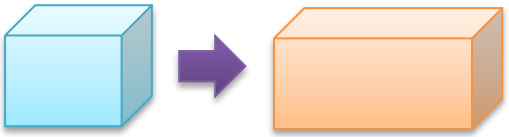
$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\mathrm{Rev}}}{T} \quad (3\text{-}5\text{-}2)$$

方針：可逆変化の熱量qを求める

等圧・等積・断熱変化：qは状態関数 → 可逆・不可逆関係ない
等温変化：qは経路関数 → 可逆・不可逆で変わる

Point!

①完全気体の等圧可逆・不可逆変化



p_0, V_0, T_0　　p_0, V_1, T_1

等圧変化　$\mathrm{d}p = 0$

熱：$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}H$

$\mathrm{d}H = C_{\mathrm{p}}\mathrm{d}T \quad (2\text{-}10\text{-}4)$

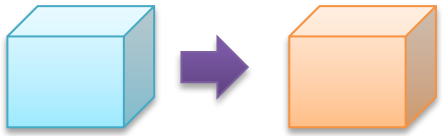
完全気体の場合

C_{p}が温度に依存しない場合

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_{\mathrm{p}}}{T}\mathrm{d}T$$

$$\Delta S = \qquad (3\text{-}8\text{-}1)$$

②完全気体の等積可逆・不可逆変化



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_0, T_1

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\mathrm{Rev}}}{T} \quad (3\text{-}5\text{-}2)$$

等積変化

$$\mathrm{d}V = 0$$

熱：$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}U$

$$\delta q = \mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T \quad (2\text{-}10\text{-}2)$$

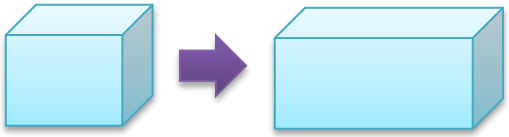
完全気体の場合

C_{V}が温度に依存しない場合

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_{\mathrm{V}}}{T}\mathrm{d}T$$

$$\Delta S = C_{\mathrm{V}} \ln \frac{T_1}{T_0} \quad (3\text{-}8\text{-}2)$$

③完全気体の等温可逆変化　（不可逆変化はあとで）



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_0

等温変化　$\mathrm{d}T = 0$

$$\mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T \quad (2\text{-}10\text{-}2)$$

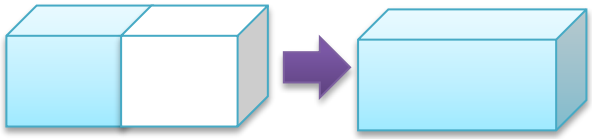
$$p = \frac{nRT}{V}$$

熱：$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = p\mathrm{d}V$

$$\Delta S = nR \int_{V_0}^{V_1} \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\Delta S = \quad (3\text{-}8\text{-}3)$$
$$(3\mathrm{A}\cdot 14)$$

③’ 完全気体の等温自由膨張



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_0

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\mathrm{Rev}}}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}2)$$

自由膨張　$\mathrm{d}U = \mathrm{d}H = w = q = 0$

問題3-8　等温自由膨張変化について正しい表現を選びなさい

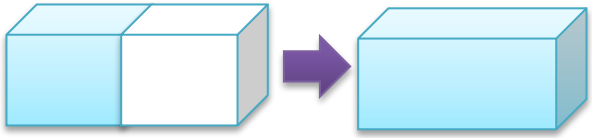
(1) $q = 0$なので、 $\Delta S = 0$ である

(2) クラウジウスの不等式を考えると、 $\Delta S < 0$ である

(3) 不可逆変化なので、 $\Delta S > 0$ である

(4) 不可逆変化なので、 ΔS の値は定まらない

値は求められない？



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_0

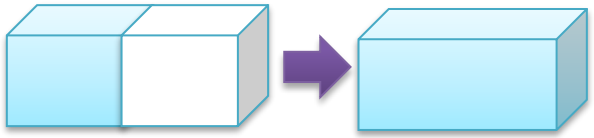
$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\mathrm{Rev}}}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}2)$$

自由膨張　$\mathrm{d}U = \mathrm{d}H = w = q = 0$ ✖

Point!　ΔSを求めるには、可逆過程を考えなければならない！

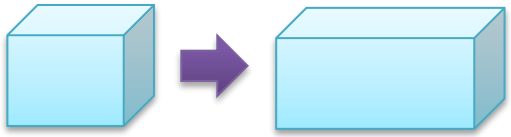
エントロピーは状態関数 → 最初と最後の状態で決まる

Point!　最初と最後の状態が同じ可逆過程を探す！



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_0

等温自由膨張



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_0

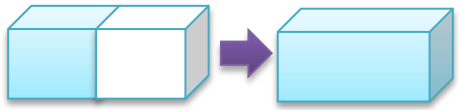
等温可逆膨張

等温自由膨張のエントロピー変化　$\Delta S = nR \ln \frac{V_1}{V_0}$　(3-8-3)

疑問：等温自由膨張と等温可逆膨張では、系に入る熱 q が異なるのに、ΔS が等しい。等温自由膨張と等温可逆膨張で何かΔSに違いがあるはず！

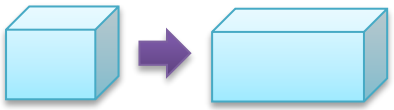
疑問：等温自由膨張と等温可逆膨張では、系に入る熱 q が異なるのに、ΔS が等しい。等温自由膨張と等温可逆膨張で何かΔSに違いがあるはず！

等温自由膨張



p_0, V_0, T_0　p_1, V_1, T_0

等温可逆膨張



p_0, V_0, T_0　p_1, V_1, T_0

系

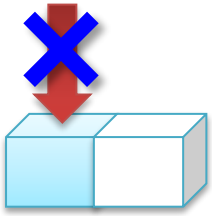
$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (3\text{-}8\text{-}3)$$

$$\Delta U_{sys} = C_V \Delta T = 0$$

$$q_{sys} = w_{sys} = 0$$

$$q_{sys} = -w_{sys} = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \neq 0$$

q_{Irr}

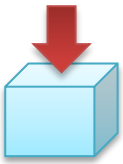


$q_{surr} =$ □

外界

$$\Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T_0} = \square \quad (3\text{-}8\text{-}4)$$

q_{Rev}



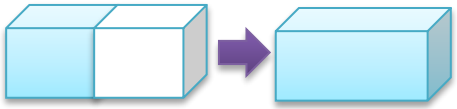
$$q_{surr} = -q_{sys} = -nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \neq 0$$

外界

$$\Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T_0} = -nR \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (3\text{-}8\text{-}5)$$

つまり、可逆過程・不可逆過程で、ΔS_{sys} は等しいが、ΔS_{surr} が異なる

等温自由膨張

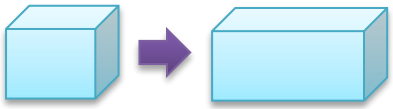


p_0, V_0, T_0 p_1, V_1, T_0

系

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (3\text{-}8\text{-}3)$$

等温可逆膨張



p_0, V_0, T_0 p_1, V_1, T_0

外界

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0 \quad (3\text{-}8\text{-}4)$$

外界

$$\Delta S_{\text{surr}} = -nR \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (3\text{-}8\text{-}5)$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \ln \frac{V_1}{V_0} \square 0 \quad (3\text{-}8\text{-}6)$$

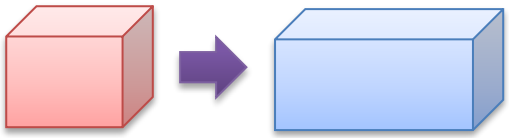
$$\Delta S_{\text{univ}} = 0 \quad (3\text{-}8\text{-}7)$$

熱力学第２法則：

① 自発変化は全系（Universe）のエントロピーを増大させる

２章の疑問（自由膨張は$\Delta U, \Delta H, q, w$が0。気体はなぜ膨張する？）が解決

④完全気体の断熱可逆変化



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_1

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\mathrm{Rev}}}{T} \quad (3\text{-}5\text{-}2)$$

断熱変化

$$\delta q_{\mathrm{Rev}} = 0$$

$$\Delta S_{\mathrm{sys}} = \square \quad (3\text{-}8\text{-}8)$$

断熱可逆変化 ＝ 等エントロピー変化

可逆膨張：気体の温度下がる

---

④'完全気体の断熱自由膨張

$$\mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T$$ (完全気体)

自由膨張　$\mathrm{d}U = w = q = 0$

$$\mathrm{d}T = \square$$

比較

自由膨張：気体の温度変化なし

等温自由膨張と同じ！

断熱自由膨張　$\Delta S_{\mathrm{sys\ Irr}} = nR \ln \dfrac{V_1}{V_0}$　(3-8-3) = (3-8-3) = (3-8-3)

等温自由膨張　等温可逆変化

外界も等温自由膨張と同じ：熱の移動なし

よって、$\Delta S_{\mathrm{univ\ Irr}} = \Delta S_{\mathrm{sys\ Irr}} + \Delta S_{\mathrm{surr\ Irr}}$　□　0

完全気体の可逆変化のまとめ（C_p と C_V が温度に依存しない場合）

	等温変化	等圧変化	等積変化	断熱変化
ΔU	0	$C_V(T_1 - T_0)$	$C_V(T_1 - T_0)$	$C_V(T_1 - T_0)$
q	$nRT\ln\dfrac{V_1}{V_0}$	$C_p(T_1 - T_0)$	$C_V(T_1 - T_0)$	0
w	$-nRT\ln\dfrac{V_1}{V_0}$	$-nR(T_1 - T_0)$	0	$C_V(T_1 - T_0)$
ΔH	0	$C_p(T_1 - T_0)$	$C_p(T_1 - T_0)$	$C_p(T_1 - T_0)$
ΔS	$nR\ln\dfrac{V_1}{V_0}$	$C_p\ln\dfrac{T_1}{T_0}$	$C_V\ln\dfrac{T_1}{T_0}$	0

等温自由膨張・断熱自由膨張　$\Delta U = q = w = \Delta H = 0$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{univ} = nR\ln\frac{V_1}{V_0}$$

＊この表の値は<u>完全気体の場合</u>であり、実在気体では異なる場合がある

3-9 エントロピーの応用　◎3-11節等で使う関係式を導出する

熱力学第１法則　$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$　(3-9-1)

エンタルピーの定義式　$\mathrm{d}H \equiv \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$　(3-9-2)

(3-9-1)と(3-9-2)より　$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$　(3-9-3)

この節のロードマップ

(3-9-3)式

$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

$\delta q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p \quad (3\text{-}9\text{-}3)$$

$$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

$U = U(V,T)$なので、

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + p\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta q}{T}$$

両辺をTで割る

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V \quad (3\text{-}9\text{-}4)$$

問題3-9 (3-9-4)式からSの関数として、最も適しているものを選びなさい

(1) $S = S(V,T)$　(2) $S = S(p,T)$　(3) $S = S(p,V)$　(4) $S = S(U,T)$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (3\text{-}9\text{-}4)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \boxed{} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \boxed{} \quad (3\text{-}9\text{-}5)$$

Point! エントロピーは状態関数 → 完全微分が成り立つ

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}_V$$

微分を実効

$$\frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)\right\}_V \quad (3\text{-}9\text{-}6)$$

$$\frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)\right\}_V \qquad (3\text{-}9\text{-}6)$$

両辺に T をかけ、移項する

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T - \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}_V = -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Uは状態関数 → 完全微分が成り立つ

$$\square = -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

まとめると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \square \qquad (3\text{-}9\text{-}7)\ (3\text{D}\cdot6)$$

求めたかった関係式

完全微分

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \begin{matrix}(3\text{-}9\text{-}7)\\(3\mathrm{D}\cdot 6)\end{matrix}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \qquad (3\text{-}9\text{-}5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \square \qquad (3\text{-}9\text{-}8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \square \qquad (3\text{-}9\text{-}9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3\text{-}9\text{-}5)$$

(3-9-3)式

$$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (3\text{-}9\text{-}7)$$

$$\delta q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\delta q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p \quad (3\text{-}9\text{-}3)$$

$$\delta q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$$

$H = H(p,T)$なので、

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$\delta q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p - V\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta q}{T}$$

両辺をTで割る

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p \quad (3\text{-}9\text{-}10)$$

問題3-10 (3-9-10)式からSの関数として、最も適しているものを選びなさい

(1) $S = S(V,T)$　(2) $S = S(p,T)$　(3) $S = S(p,V)$　(4) $S = S(H,T)$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \quad (3\text{-}9\text{-}10)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \qquad (3\text{-}9\text{-}11)$$

Point! エントロピーは状態関数 → 完全微分が成り立つ

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right\}_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\right\}_p$$

微分を実効

$$\frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right\}_T = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] + \frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\right\}_p \quad (3\text{-}9\text{-}12)$$

$$\frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right\}_T = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] + \frac{1}{T}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\right\}_p \qquad (3\text{-}9\text{-}12)$$

両辺に T をかけ、移項する

$$\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right\}_T - \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right\}_p = -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Hは状態関数 → 完全微分が成り立つ

$$\square = -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

完全微分

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

まとめると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \square \qquad (3\text{-}9\text{-}13)$$

求めたかった関係式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3\text{-}9\text{-}13)$$

(3-9-13)はJoule-Thomson効果で使う

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \quad (3\text{-}9\text{-}11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \square \quad (3\text{-}9\text{-}14)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \square \quad (3\text{-}9\text{-}15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (3\text{-}9\text{-}11)$$

これらの関係式からエントロピーを求めることができる

例) 完全気体の等温変化

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{p}\right)_p = -\frac{nR}{P}$$

$$\rightarrow \int_1^2 \mathrm{d}S = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{nR}{p}\,\mathrm{d}p \rightarrow \Delta S = -nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ からも求められる

完全気体について以下の量を求める

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (3\text{-}9\text{-}7)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3\text{-}9\text{-}13)$$

$pV = nRT$

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - p = p - p = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \square$$

つまり、完全気体では、これまで見てきたように

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad (3\text{-}9\text{-}16)$$

式から導くのは(3-9-7), (3-9-13)から

内部エネルギーとエンタルピーは、温度のみの関数である

π_T：内圧「分子間相互作用に関係」 → van der Waals方程式で見よう！

van der Waals気体について以下の量を求めてみよう

例題3D・2

内圧

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (3\text{-}9\text{-}7)$$

van der Waals状態方程式

$$\left[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right][V - nb] = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right]\right)_V - p$$

$$= \frac{nRT}{V - nb} - \left[\frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right] = \boxed{} \qquad (3\text{-}9\text{-}17)$$

π_T：内圧「分子間相互作用に関係」　**納得！**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \pi_T dV \qquad \begin{matrix}(3\text{-}9\text{-}18)\\(2D\cdot5)\end{matrix}$$

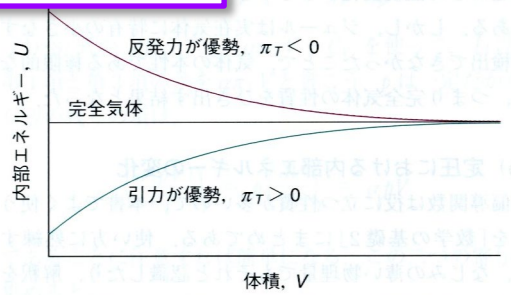


図 2D·4　完全気体では，内部エネルギーは（一定温度では）体積に依存しない．実在気体で引力が優勢な場合，体積が増加すると，分子は平均としていっそう離れることになるから内部エネルギーは増加する．反発力が優勢な場合，内部エネルギーは気体の膨張によって減少する．

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \pi_T dV \qquad (3\text{-}9\text{-}18)$$

圧力一定下の内部エネルギーの温度変化を求めてみよう！
＊関係式の作り方を学ぶ

p一定の条件で
dTでわる

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3\text{-}9\text{-}19)$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$：定圧条件下で温度を変えたときの体積変化

膨張率

$$\alpha = \boxed{\phantom{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}} \qquad (3\text{-}9\text{-}20)$$

(2D･6)

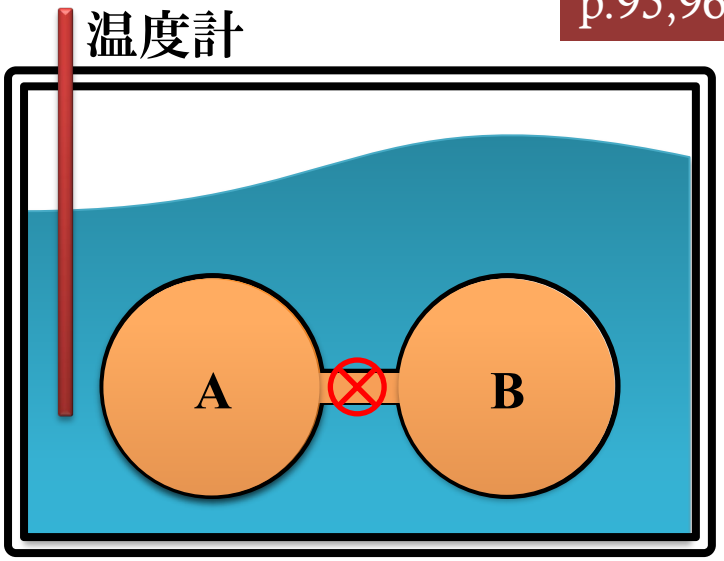
表 2D･1[a] 298 K における膨張率 (α) と等温圧縮率 (κ_T)

物　質	$\alpha/(10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6}\,\mathrm{atm}^{-1})$
ベンゼン	12.4	92.1
ダイヤモンド	0.030	0.187
鉛	0.861	2.21
水	2.1	49.6

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある.

3-10 Jouleの実験

1845年 Jouleは右のような実験装置を作成し、乾燥空気が膨張するときの内部エネルギー変化を測定し、π_T を求めようとした。容器Bは真空



p_A, V_A　　$p_B=0, V_B$

実験結果：温度は変わらなかった

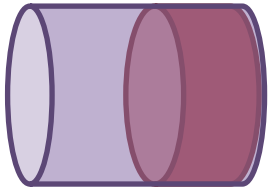
解説

自由膨張

$$w = -\int p_{ex}\mathrm{d}V = -\int p_B\mathrm{d}V = 0$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q \quad (3\text{-}10\text{-}1)$$



p_{ex}

実験結果：水の温度が変わらない

等温変化 & 気体と水の熱交換なし

$$q = 0 \quad (3\text{-}10\text{-}2)$$

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T + \pi_T\mathrm{d}V \quad (3\text{-}9\text{-}18)$$

$$\Delta U = 0 \quad (3\text{-}10\text{-}3)$$

$$\Delta U = \pi_T\Delta V$$

$$\pi_T = \square \quad (3\text{-}10\text{-}4)$$

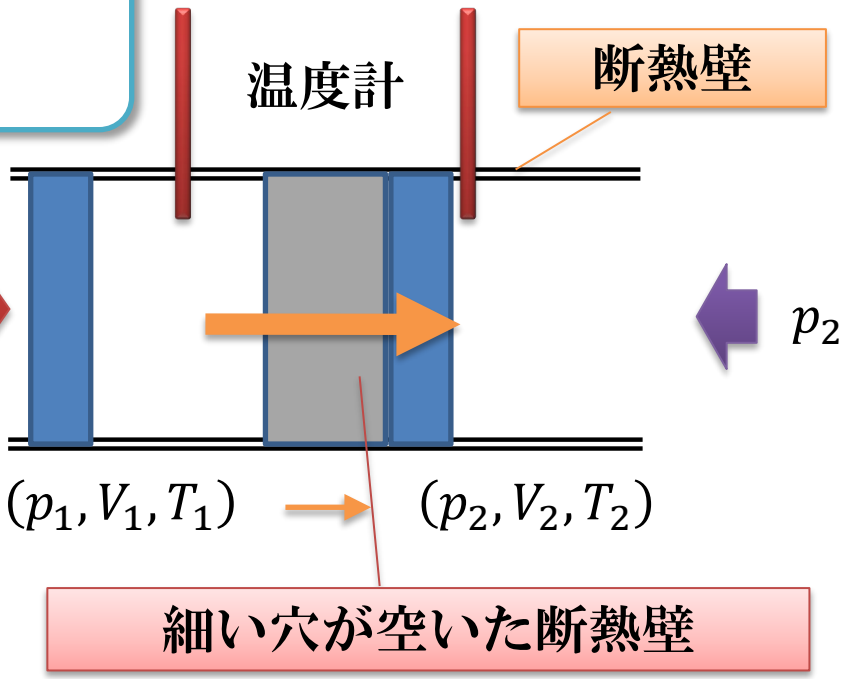
Jouleの実験結果：測定精度の問題 → 結果的に完全気体の性質を導いた

3-11 Joule-Thomson Effect　(1852-1862年)

断熱材で覆われ、$p_1 > p_2$ で可逆的に気体を1から2へ移す系

部屋1：気体{状態(p_1, V_1, T_1)}が体積変化$V_1 \to 0$

部屋2：体積変化$0 \to V_2$　状態(p_2, V_2, T_2)



気体の仕事

$$w = -\int_{V_1}^{0} p_1 \, dV + \left(-\int_{0}^{V_2} p_2 \, dV \right)$$

等圧条件下

w = [　　] (3-11-1)

断熱過程　$q = 0$

$\Delta U = U_2 - U_1$

$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$

[　　] (3-11-2)

部屋1と2のエンタルピーが等しい（$\Delta H = 0$）→ 等エンタルピー変化

$H = H(p,T)$なので、

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

等エンタルピー変化 $\mathrm{d}H = 0$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -C_p \mathrm{d}T \qquad (3\text{-}11\text{-}3)$$

この実験はH 一定 → H一定で両辺を $\mathrm{d}p$ でわる

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

Point!

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (3\text{-}11\text{-}3)\ (2\mathrm{D}\cdot 13)$$

$\mu_{\mathrm{J.T.}}$ ： Joule-Thomson係数

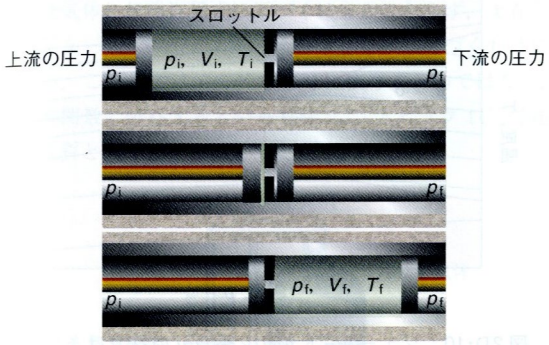


図 2D·7　ジュール-トムソンの膨張の熱力学的な基礎を説明する図．ピストンは上流と下流の気体を表し，これがスロットルの両側でそれぞれ一定の圧力を維持する．上の図から下の図へいくにつれて，一定量の気体がスロットルを通過する様子を示す．それがエンタルピーの変化なしに起こる．

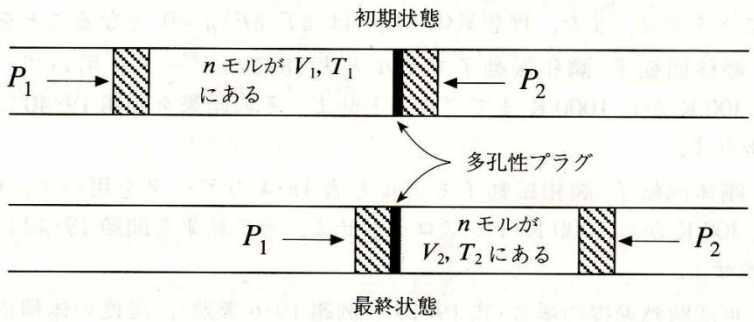


図 19·11　ジュール-トムソンの実験の概略図．

問題3-11 $\mu_{\mathrm{J.T.}} > 0$ の場合、気体を膨張すると気体の温度はどのようになる？

(1) 上がる　　(2) 変わらない　　(3) 下がる

$\mu_{J.T.} > 0$ 場合：圧力を増加 → 温度上昇
$\mu_{J.T.} < 0$ 場合：圧力を増加 → 温度下降

ここからは$\mu_{J.T.}$の性質が何によって決まっているのか調べていこう！
それを、明らかにするために、(3-11-3)をさらに式変形する。

$$\mu_{J.T.} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad \begin{matrix}(3\text{-}11\text{-}3)\\(2D\cdot13)\end{matrix}$$

等温Joule-Thomson係数

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (2D\cdot14)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3\text{-}9\text{-}13)$$

$$\mu_{J.T.} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (3\text{-}11\text{-}4)$$

よって、$\mu_{J.T.}$の符号は温度により変わる。

問題3-12 完全気体の$\mu_{J.T.}$として正しいものを選びなさい

(1) 低温で $\mu_{J.T.} < 0$　　(2) 高温で $\mu_{J.T.} < 0$

(3) どんな温度でも $\mu_{J.T.} < 0$　　(4) どんな温度でも $\mu_{J.T.} = 0$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

• van der Waals状態方程式の$\mu_{J.T.}$

$$\mu_{J.T.} = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (3\text{-}11\text{-}4)$$

$\mu_{J.T.}$の符号が温度によって変わることを見たい！

van der Waals状態方程式で調べてみよう！

van der Waals状態方程式

$$\left[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right][V - nb] = nRT$$

方針 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ を求めたい

→ van der Waals状態方程式を『$V =$』の形に変形したい

左辺を展開

$$pV + an^2\frac{1}{V} - abn^3\frac{1}{V^2} - nbp = nRT \qquad (3\text{-}11\text{-}5)$$

『$V =$』の形にするのが難しい → 近似を使う

「圧力が小さく、体積が大きい」場合を考える

$$\frac{1}{V} = \frac{p}{nRT} \qquad \frac{1}{V^2} = 0 \qquad (3\text{-}11\text{-}6)$$

$$pV + an\frac{p}{RT} - nbp = nRT \qquad (3\text{-}11\text{-}7)$$

$$\mu_{\mathrm{J.T.}} = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (3\text{-}11\text{-}4)$$

$\mu_{\mathrm{J.T.}}$の符号が温度によって変わることを見たい！

$$\left[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right][V - nb] = nRT$$

方針 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ **を求めたい**

van der Waals状態方程式を『$V =$』の形に変形したい

「圧力が小さく、体積が大きい」場合という近似を使う

$$pV + an\frac{p}{RT} - nbp = nRT \qquad (3\text{-}11\text{-}7)$$

$$pV = nRT - an\frac{p}{RT} + nbp$$

p でわる

$$V = \frac{nRT}{p} - \frac{an}{RT} + nb \qquad (3\text{-}11\text{-}8)$$

p で一定条件下で、T で微分

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p} - \frac{an}{RT} + nb\right)\right]_p = \qquad (3\text{-}11\text{-}9)$$

$$\mu_{\mathrm{J.T.}} = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (3\text{-}11\text{-}4)$$

$\mu_{\mathrm{J.T.}}$の符号が温度によって変わることを見たい！

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} + \frac{an}{RT^2} \qquad (3\text{-}11\text{-}9)$$

$$V = \frac{nRT}{p} - \frac{an}{RT} + nb \qquad (3\text{-}11\text{-}8)$$

$$\mu_{\mathrm{J.T.}} = -\frac{1}{C_p}\left[\frac{nRT}{p} - \frac{an}{RT} + nb - T\left(\frac{nR}{P} + \frac{an}{RT^2}\right)\right]$$

$$= \boxed{} \qquad (3\text{-}11\text{-}10)$$

$\mu_{\mathrm{J.T.}}$の符号が温度によって変わることが分かる！

$$\mu_{\mathrm{J.T.}} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{n}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \qquad (3\text{-}11\text{-}10)$$

Point!

van der Waals気体の場合

- 気体の種類でa, bの値が異なる → $\mu_{\mathrm{J.T.}}$の符号は温度で異なる
- $\mu_{\mathrm{J.T.}} = 0$ になる温度が各気体に存在する → **逆転温度 T_{i}**

$$T_{\mathrm{i}} = \frac{2a}{Rb} \qquad (3\text{-}11\text{-}11)$$

逆転温度 T_{i}	計算値 (K)	実験値 (K)
He	35	40
H_2	224	202
N_2	867	621
O_2	1043	764
CO_2	2051	1500

TABLE 5.5 Van der Waals Constants for Common Gases

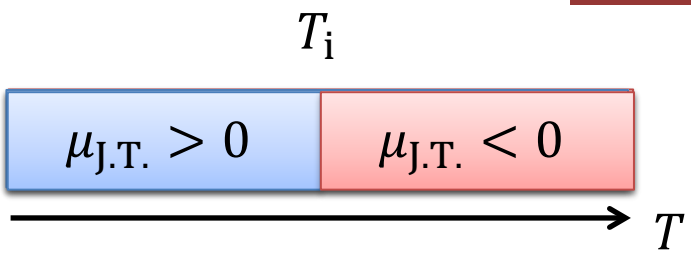
Gas	a ($L^2 \cdot atm/mol^2$)	b (L/mol)
He	0.0342	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0511
H_2	0.244	0.0266
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
Cl_2	6.49	0.0562
H_2O	5.46	0.0305
CH_4	2.25	0.0428
CO_2	3.59	0.0427
CCl_4	20.4	0.1383

問題3-13 等エンタルピー変化について記している以下の表現が「(1)正しい、(2)間違っている」を答えなさい

3. 気体が膨張する変化は、気体の $\Delta p < 0$ である
4. 水素は100 Kで膨張すると気体の温度が下がる
5. 水素は室温で膨張すると気体の温度が下がる

• Joule-Thomson効果についての考察

$$\mu_{\mathrm{J.T.}} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{n}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \qquad (3\text{-}11\text{-}10)$$



Point!

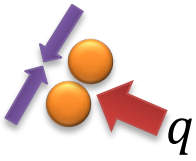
$\mu_{\mathrm{J.T.}} < 0$ ：**膨張で温度上がる**

$\mu_{\mathrm{J.T.}} > 0$ ：**膨張で温度下がる**

$$T_\mathrm{i} = \frac{2a}{Rb} \qquad (3\text{-}11\text{-}11)$$

- ***a*が大きい ＝ 分子間力（分子間引力）が支配的 → T_i 高い**
  N_2, O_2, CO_2など　　室温 $\mu_{\mathrm{J.T.}} > 0$ 膨張 → **温度下がる**

  分子間引力を切って膨張
  → 分子間力を切るエネルギーが必要

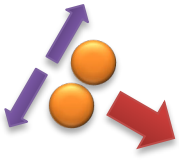


$\mu_{\mathrm{J.T.}} > 0$ の場合

等エンタルピー変化 → 断熱材で覆われている → 外界から熱がもらえない
分子の内部エネルギーを使う → 温度が下がる

- ***b*が大きい ＝ 分子体積（分子間斥力）が支配的 → T_i 低い**
  He, H_2など　　室温 $\mu_{\mathrm{J.T.}} < 0$ 膨張 → **温度上がる**

  分子間斥力が緩和される → 熱として放出 → 温度上がる



$\mu_{\mathrm{J.T.}} < 0$ の場合

Joule-Thomson効果の応用例：ヘリウムの液化・冷凍機など

ハム（イギリス）とリンデ（ドイツ）空気の液化
デュワー（スコットランド）水素の液化
カーマングーネオス（オランダ）ヘリウムの液化

エアコンや冷蔵庫にも応用

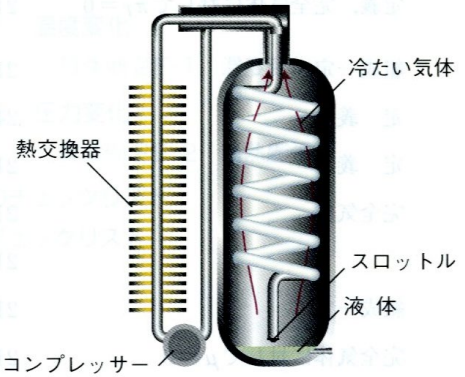


図 2D·12　リンデの冷凍機の原理を示す図．気体を還流させるので，その温度が上部逆転温度以下にある限り，スロットルを通って膨張すれば冷却が起こる．冷却された気体が高圧側の気体を冷やし，その冷えた気体がさらに膨張で冷却する．ついには液化した気体がスロットルから滴下する．

＊注意

- van der Waals状態方程式は実在気体の近似である
- (3-11-10)は、「圧力が小さく、体積が大きい」という近似を使っている

$$\mu_{\mathrm{J.T.}} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{n}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \qquad (3\text{-}11\text{-}10)$$

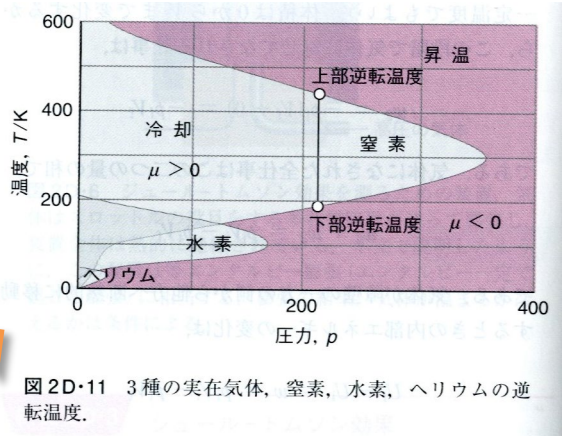


図 2D·11　3種の実在気体，窒素，水素，ヘリウムの逆転温度．

- 逆転温度が1つしか導けないが、圧力が大きいところでは2つある
- 今回扱った部分は、圧力の低いところ（$p \sim 0$）

疑問：完全気体は断熱膨張すると温度が下がる。でも $\mu_{\mathrm{J.T.}} = 0$ ？ 矛盾？

• Joule-Thomson効果と断熱膨張

疑問：完全気体は断熱膨張すると温度が下がる。でも $\mu_{\mathrm{J.T.}} = 0$ ？ 矛盾？

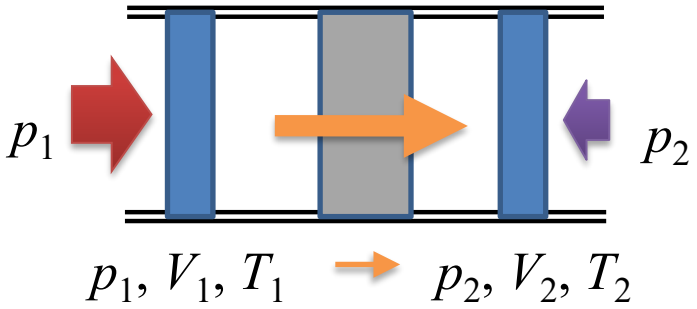
◎完全気体の場合

- **Joule-Thomson効果(断熱過程)**： $\mu_{\mathrm{J.T.}} = 0 \rightarrow \Delta T = 0$
- **断熱**　：$q = 0 \rightarrow w = \Delta U = \int C_{\mathrm{V}} \mathrm{d}T = C_{\mathrm{V}} \Delta T$（$C_{\mathrm{V}}$が温度変化しないとき）

  膨張：$w < 0 \rightarrow \Delta T < 0$

何が違うんだろう？

共通点：外界から熱移動がない



J.T.膨張は、仕事をされ、仕事をする

Point!

J.T.膨張(断熱過程)

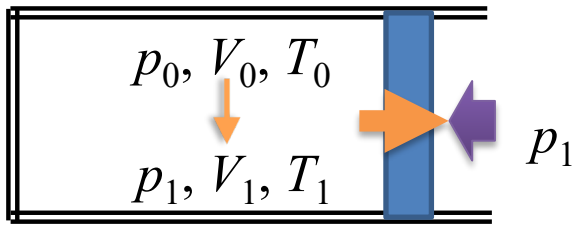
等エンタルピー過程

完全気体のΔH ：温度のみの関数

等エンタルピー変化 → 温度変化しない

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$$

等温変化と同じ



断熱膨張は、仕事をする

→ ΔU下がる → 温度も下がる

断熱過程

等エントロピー過程

◎ van der Waals気体の場合

- **Joule-Thomson効果(断熱過程)**：

$\mu_{\mathrm{J.T.}} < 0$ ：**膨張で温度上がる**

$\mu_{\mathrm{J.T.}} > 0$ ：**膨張で温度下がる**

- **断熱過程**：$q = 0 \rightarrow w = \Delta U$

$$\mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T + \pi_T \mathrm{d}V \qquad \begin{matrix}(3\text{-}9\text{-}18)\\(2\mathrm{D}\cdot 5)\end{matrix}$$

$$\pi_T = a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad (3\text{-}9\text{-}17)$$

$$\mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \mathrm{d}V \qquad (3\text{-}11\text{-}12)$$

$$\Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C_{\mathrm{V}}\,\mathrm{d}T + \int_{V_0}^{V_1} a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \mathrm{d}V$$

C_{V}が温度変化しないとき

$$\Delta U = \qquad (3\text{-}11\text{-}13)$$

膨張：$w < 0 \rightarrow \Delta U < 0$, $V_0 < V_1$ ➡ ΔT ＿＿ **0**

完全気体

$$\pi_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

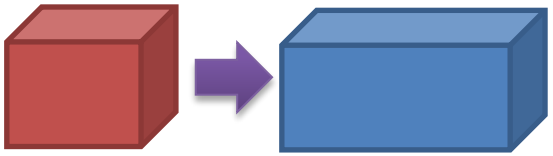
断熱変化

$$\Delta U = C_{\mathrm{V}}\Delta T$$

$$w = \Delta U = C_V(T_1 - T_0) - an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0}\right) \qquad (3\text{-}11\text{-}13)$$

$a = 0$のとき、完全気体

問題3-14 完全気体とvan der Waals気体を比べる。



p_0, V_0, T_0　　p_1, V_1, T_1

断熱膨張で同じ圧力、同じ体積まで膨張させたとき、完全気体とvan der Waals気体、どちらの方が温度が下がる？その理由も考えなさい（ΔU は同じとする）

(1) 完全気体　　(2) van der Waals気体　　(3) どちらとも言えない

理由：

＊断熱変化とJ.T.変化は混乱しないように理解して下さい

3-12 熱力学第３法則（The Third Law of Thermodynamics）

エントロピーは状態量 → 基準を決めることができる

熱力学第３法則
『完全結晶になるすべての物質のエントロピーは $T = 0$ において０である』

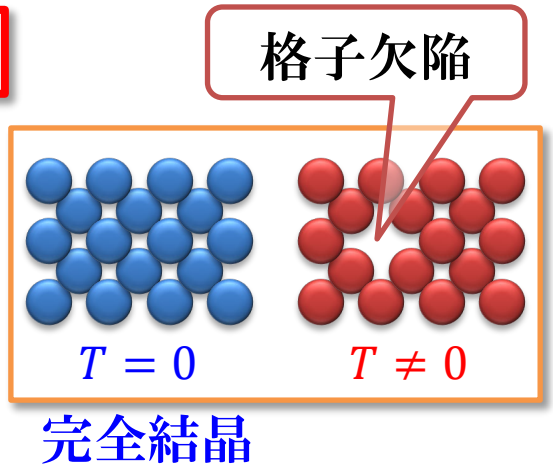
完全結晶（perfect crystal）：分子が規則正しく配列した結晶
（熱運動がない・空間的乱れがない → 乱雑さがない）

一言で言うと・・・ **熱力学第３法則：$S(0) = 0$**

統計的解釈 $S = k \ln W$ (3-2-1)

$T = 0 \rightarrow W = 1$：完全結晶（perfect crystal）

分子論解釈 熱運動がない → 乱雑さがない



対比 エンタルピー：元素が標準状態で最も安定な形 $\Delta_f H^{\ominus} = 0$

3-10 標準エントロピー

・標準エントロピー（Standard Entropy）

標準状態(1 bar)のエントロピー

記号：$S^{\ominus}$　単位：$\mathrm{J\,K^{-1}}$

・標準モルエントロピー（Standard Molar Entropy）

標準状態(1 bar)の**物質**1 molのエントロピー

＊$\overline{S}^{\circ}$を使う教科書もある

・標準反応エントロピー（Standard Reaction Entropy）

標準状態(1 bar)における化学反応によるエントロピー変化

$$\Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus} = \sum_{\mathrm{Product},i} \nu_{\mathrm{P},i}\, S_{\mathrm{m},i}{}^{\ominus} - \sum_{\mathrm{Reactant},j} \nu_{\mathrm{R},j}\, \Delta_{\mathrm{f}}S_{\mathrm{m},j}{}^{\ominus} \qquad (3\text{-}12\text{-}1) \quad (3\mathrm{B}\cdot 2\mathrm{a})$$

＊対比　エンタルピー H

考え方はエンタルピーと同じ　Point!

$S_m^{\ominus}$と同じ

表 21·2　298.15 K におけるさまざまな物質の標準モルエントロピー($\bar{S}°$)

物　質	$\bar{S}°$/J K^{-1} mol^{-1}	物　質	$\bar{S}°$/J K^{-1} mol^{-1}
Ag(s)	42.55	HCl(g)	186.9
Ar(g)	154.8	HCN(g)	201.8
Br_2(g)	245.5	HI(g)	206.6
Br_2(l)	152.2	H_2O(g)	188.8
C(s)(ダイヤモンド)	2.38	H_2O(l)	70.0
C(s)(グラファイト)	5.74	Hg(l)	75.9
CH_4(g)	186.3	I_2(s)	116.1
C_2H_2(g)	200.9	I_2(g)	260.7
C_2H_4(g)	219.6	K(s)	64.7
C_2H_6(g)	229.6	N_2(g)	191.6
CH_3OH(l)	126.8	Na(s)	51.3
CH_3Cl(g)	234.6	NH_3(g)	192.8
CO(g)	197.7	NO(g)	210.8
CO_2(g)	213.8	NO_2(g)	240.1
Cl_2(g)	223.1	O_2(g)	205.2
H_2(g)	130.7	O_3(g)	238.9
HBr(g)	198.7	SO_2(g)	248.2

熱力学第3法則

エントロピーの絶対値は、0 Kのときに0である

→ 全物質に対し$S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) \neq 0$

対比　エンタルピー：元素が標準状態で最も安定な形 $\Delta_f H^{\ominus} = 0$

3-13 化学反応におけるエントロピー

エンタルピーと同様に、化学反応のエントロピー変化を求めることができる。

$$aA + bB + \cdots \rightarrow xX + yY + \cdots$$

$$\Delta_r S^{\ominus} = \sum_{\text{Product},i} \nu_{P,i} S_{m,i}^{\ominus} - \sum_{\text{Reactant},j} \nu_{R,j} \Delta_f S_{m,j}^{\ominus} \quad (3\text{-}13\text{-}1) \quad (3B\cdot 2a)$$

具体的に書くと $\Delta_r S = \{xS(X) + yS(Y) + \cdots\} - \{aS(A) + bS(B) + \cdots\}$

例）水の標準生成エントロピーを求めなさい。表21.2を用いること

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta_r S^{\ominus} = 70.0 - \left(130.7 + \frac{1}{2}205.2\right) = -163.3\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

$S_m^{\ominus}[H_2O(l)]$　$S_m^{\ominus}[H_2(g)]$　$S_m^{\ominus}[O_2(g)]$

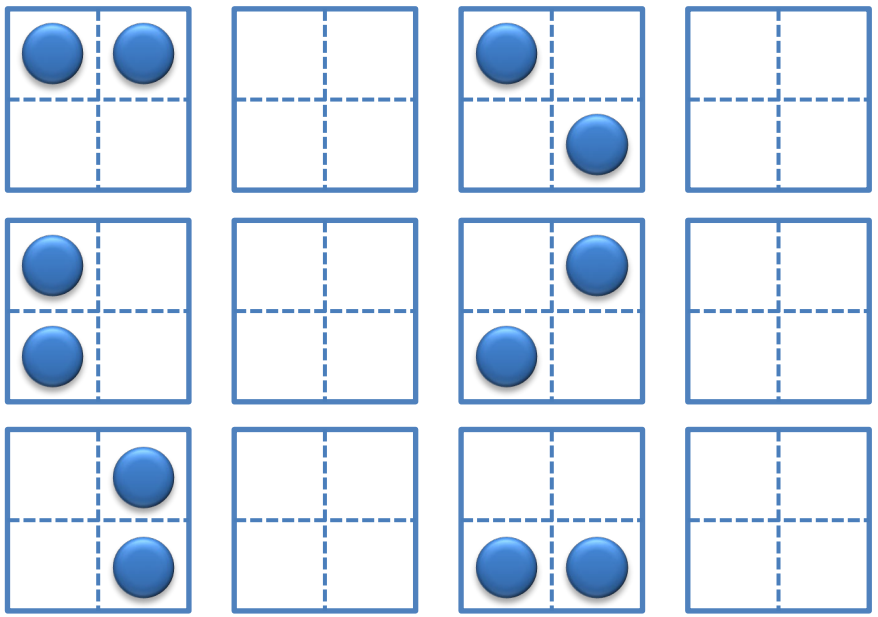
この反応は、気体が液体になるので、

化学反応では、一般に
「気体の分子数（反応の係数）が多い方がエントロピー大きい」

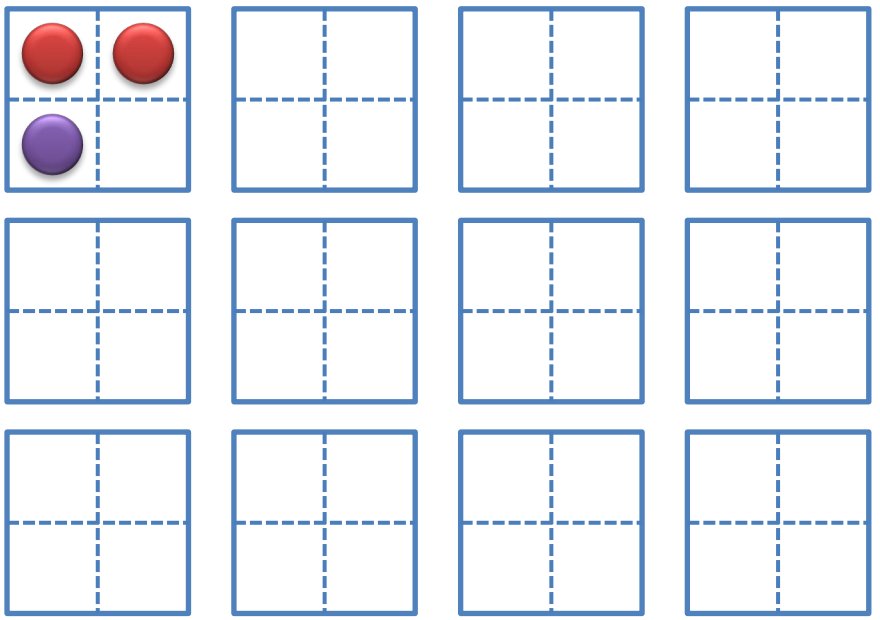
問題3-15 下記反応の生成物の自由度Wを答えなさい。

$$2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

だたし、体積一定の容器とし、自由度は反応物のように求められるとする



反応物　$W = 6 \times 2$ (分子1 ⇄2)

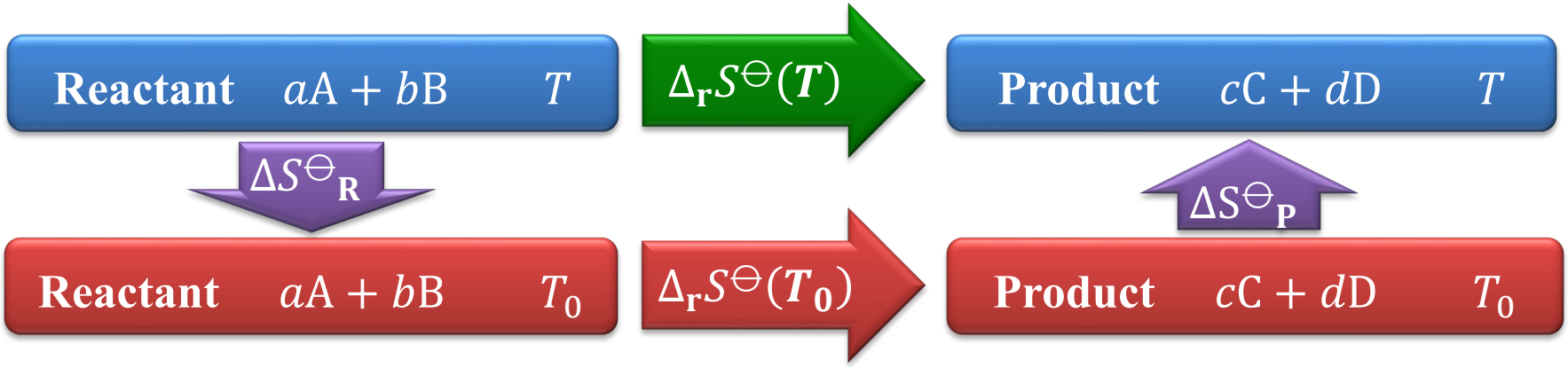


生成物　$W =$

・任意の温度のエントロピー変化

エンタルピーと同様の方法で求めることができる。

$$aA + bB + \cdots \rightarrow xX + yY + \cdots$$



$$\Delta_r S^{\ominus}(T) = \Delta S^{\ominus}_R + \Delta_r S^{\ominus}(T_0) + \Delta S^{\ominus}_P \qquad (3\text{-}13\text{-}2)$$

定圧条件下（$dp = 0$）では、熱は状態関数 ⇒

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}1)$$

完全気体以外でも成り立つ

$$\delta q = \boxed{} \qquad (2\text{-}10\text{-}4)$$

$$\Delta S^{\ominus}_R = \int_T^{T_0} \frac{C_{p,R}}{T} dT \qquad \Delta S^{\ominus}_P = \int_{T_0}^{T} \frac{C_{p,P}}{T} dT \qquad (3\text{-}13\text{-}3)$$

C_P の温度依存性から反応のエントロピー変化が求められる

例題： 1 bar、500 KにおけるCH_4の生成エントロピーを求めよ。ただし、298 Kにおける$S^{\ominus}$は以下の通りである。

$$S^{\ominus}(\mathrm{C}) = 5.74 \quad S^{\ominus}(\mathrm{H_2}) = 130.7 \quad S^{\ominus}(\mathrm{CH_4}) = 186.3\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$\mathrm{C(graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)}$$

$$C_\mathrm{p}(\mathrm{graphite}) = 16.9 + 4.77 \times 10^{-3}T - 8.54 \times 10^{-5}T^2$$
$$C_\mathrm{p}(\mathrm{H_2}) = 27.3 - 3.30 \times 10^{-3}T + 5.00 \times 10^{-6}T^2$$
$$C_\mathrm{p}(\mathrm{CH_4}) = 23.6 + 4.79 \times 10^{-2}T - 1.90 \times 10^{-5}T^2$$

$$\Delta S^{\ominus} = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_\mathrm{p}}{T}\,\mathrm{d}T$$

解答

(3−13−2) $$\Delta_\mathrm{f}S^{\ominus}(500\ K) = \Delta_\mathrm{f}S^{\ominus} + \Delta a \ln\frac{T}{T_0} + \Delta b(T - T_0) + \frac{\Delta c}{2}\left(T^2 - T_0^2\right)$$

$$\Delta_\mathrm{f}S^{\ominus} = 186.3 - (5.74 + 2 \times 130.7) = -80.84$$
$$\Delta a = 23.6 - (16.9 + 2 \times 27.3) = -47.9$$
$$\Delta b = \{47.9 - (4.77 - 2 \times 3.3)\} \times 10^{-3} = 4.973 \times 10^{-2}$$
$$\Delta c = \{-1.9 - (-8.54 + 2 \times 0.50)\} \times 10^{-5} = 5.64 \times 10^{-5}$$

$$\Delta_\mathrm{f}S = -80.84 - 47.9 \ln\frac{500}{298} + 4.973 \times 10^{-2}(500 - 298) + \frac{5.64 \times 10^{-5}}{2}(500^2 - 298^2)$$

$$\Delta_\mathrm{f}S^{\ominus}(500\ K) = -91.0\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

この反応は、$\Delta_\mathrm{f}H^{\ominus}(500\ K) = -84.3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$である

$\Delta_\mathrm{f}H < 0\ ,\Delta_\mathrm{f}S < 0$ この反応は500 Kで起こる？ → 4章

3-14 相転移におけるエントロピー変化

＊2章のエンタルピーと同様の考え方

定圧条件下　$\delta q = \mathrm{d}H$ → 熱は状態関数

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\mathrm{Rev}}}{T} \qquad (3\text{-}5\text{-}2)$$

→

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}H}{T} \qquad (3\text{-}14\text{-}1)$$

温度変化

定圧変化　$\mathrm{d}H = C_{\mathrm{p}}\mathrm{d}T$ →

$$\Delta S = \int \frac{C_{\mathrm{p}}}{T}\mathrm{d}T$$

図(a)の面積が図(b)の高さ

相転移中
温度一定

$$\Delta_{\mathrm{trs}}S = \frac{\Delta_{\mathrm{trs}}H}{T_{\mathrm{trs}}} \qquad (3\text{-}14\text{-}2)$$

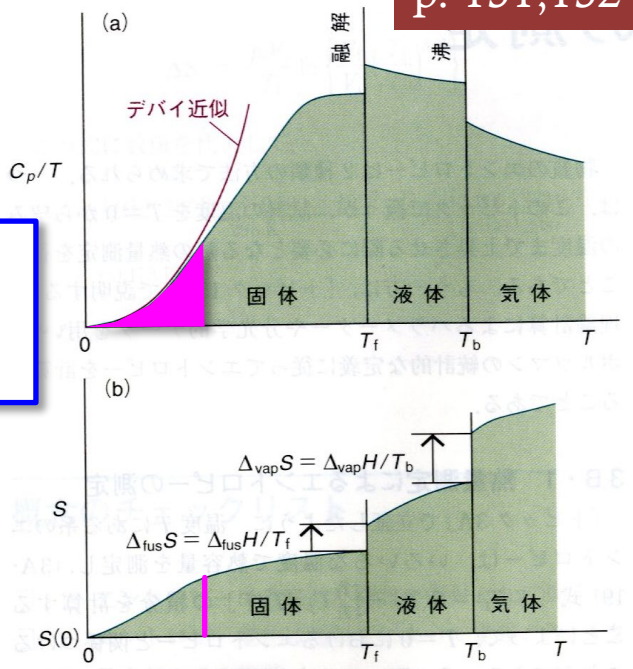
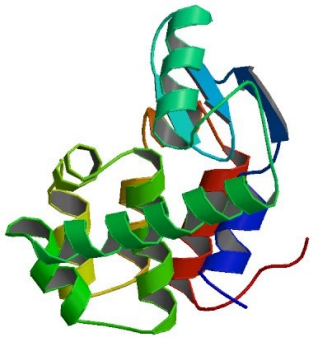


図 3B·1　熱容量データからのエントロピーの計算. (a) ある試料の C_p/T の温度変化. (b) エントロピーの温度変化. ある温度 T におけるエントロピー $S(T)$ は，0 K から温度 T までの (a) の曲線 $C_p(T)/T$ の下の部分の面積に，途中にある相転移それぞれのエントロピー $\Delta_{\mathrm{trs}}S$ を加えたものに等しくなる.

溶液中のある温度Tでのエントロピー

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{\mathrm{fus}}} \frac{C_{\mathrm{p}}(\mathrm{s})}{T}\mathrm{d}T + \frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H}{T_{\mathrm{fus}}} + \int_{T_{\mathrm{fus}}}^{T} \frac{C_{\mathrm{p}}(\mathrm{l})}{T}\mathrm{d}T \qquad (3\text{-}14\text{-}3)$$

例題： リゾチームは細菌の細胞壁を加水分解する酵素タンパク質で、人の場合、涙、鼻汁、母乳などに含まれる。
リゾチームは温度を上げると75.5℃で変性する。その際の $\Delta_{trs}H^{\ominus} = 509\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ である。$\Delta_{trs}S^{\ominus}$ を求め、75.5℃以上でリゾチームがどのような状態になっているか考察しなさい。



Lysozyme

方針 相転移は定圧可逆変化&温度一定 → $\delta q = \mathrm{d}H$

計算 $\Delta_{trs}S^{\ominus} = \dfrac{\Delta_{trs}H^{\ominus}}{T_{trs}} = \dfrac{509 \times 10^3}{273.15 + 75.5} = \mathbf{1.46\ kJ\ K^{-1}mol^{-1}} > 0$

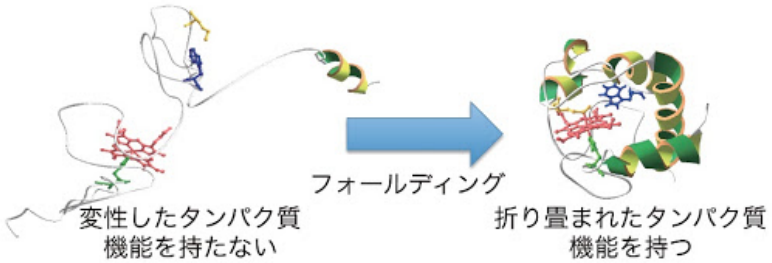
考察

$S = k \ln W$ (3-2-1) → $\Delta_{trs}S_m = R \ln \dfrac{W_{HTP}}{W_{LTP}}$ (3-13-4)

$1.46 \times 10^3 = 8.31 \times \ln \dfrac{W_{HTP}}{W_{LTP}}$

$\dfrac{W_{HTP}}{W_{LTP}} = 1.82 \times 10^{76}$

ホールドディング → アンフォールディング
（タンパク質の2次・3次構造の変化）



タンパク質のフォールディング

http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/forweb/outline.php?lang=ja&no=2035

第3章のまとめ

エントロピー S　　**状態関数**

Boltzmannの定義　　$S = k \ln W$　← 分子1個の場合

Clausiusの不等式
（等号は可逆過程）　　$\mathrm{d}S \geq \dfrac{\delta q}{T}$　　$\Delta S \geq \int \dfrac{\delta q}{T}$

熱力学第２法則

$\Delta S_{\mathrm{Univ}} > 0$　→　**自発変化**

Joule-Thomson効果　　$\mu_{\mathrm{J.T.}} \equiv \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\dfrac{1}{C_p}\left[V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$

熱力学第３法則　$S(0) = 0$

標準エントロピー $S^{\ominus}$　　**標準モルエントロピー $S_{\mathrm{m}}{}^{\ominus}$**

第3章のまとめ

2章の疑問： 自由膨張のとき、$\Delta U, \Delta H, q, w$ がすべて0なのに、気体はなぜ膨張するのだろう？

$$\Delta S_{\mathrm{univ}} > 0$$

氷は0℃以上で水になるけど、0℃以下で水にならないのはなぜだろう？

＊氷になるのはHで説明できるけど水への変化は説明できない

$\Delta S_{\mathrm{univ}} > 0$ ｛ 氷→水：系のSが増大するから
水→氷：系のHが減少するから

同量の20℃の水と60℃の水を混ぜると、60℃の水の温度が下がる。なぜ下がる？逆の現象（20℃の水が混合により温度が下がる）が起こらないのはなぜ？

＊熱力学第1法則では説明できない　熱力学第2法則（$\Delta S_{\mathrm{univ}} > 0$）

3章の疑問： 500 Kにおける $\mathrm{C(graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)}$ の反応は、$\Delta H < 0, \Delta S < 0$　この反応は起こる？