

エントロピーと熱力学第二法則

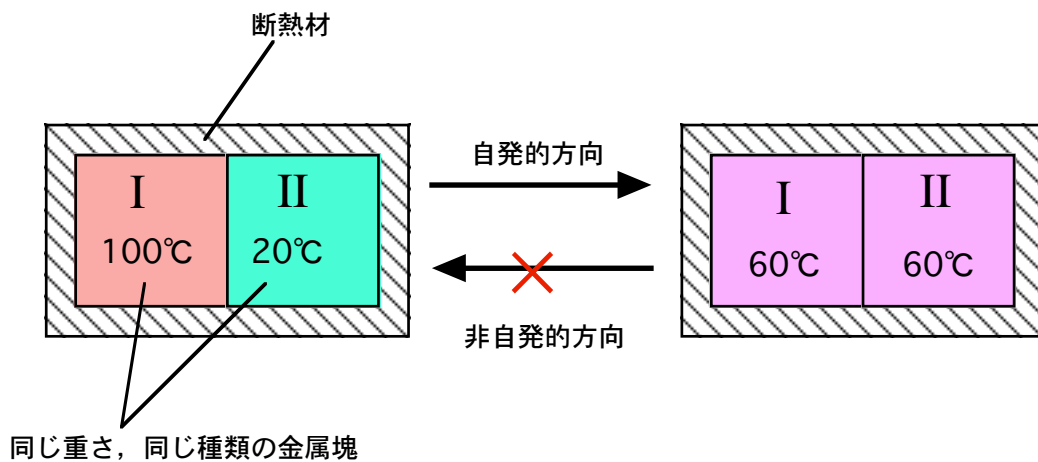
第一法則：エネルギーの変換が行われる全ての過程でエネルギーは保存される。

孤立系の内部エネルギーは変化しない。

(エネルギーの量に関する法則)

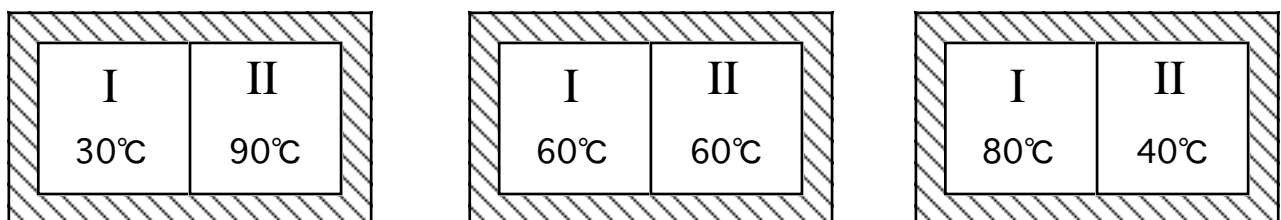
電気掃除機の場合：電気エネルギー → モーターの運動エネルギー → ファンの運動（回転）エネルギー → 空気の運動エネルギー → 部屋の空気の熱エネルギー

エネルギーの変換が行われる毎に、エネルギーの質は低下（利用し辛いエネルギーになる）し、最終的に熱エネルギーになる。最初の電気エネルギーの量と最終的な空気の熱エネルギーの量は等しい。これが第一法則のいうところである。



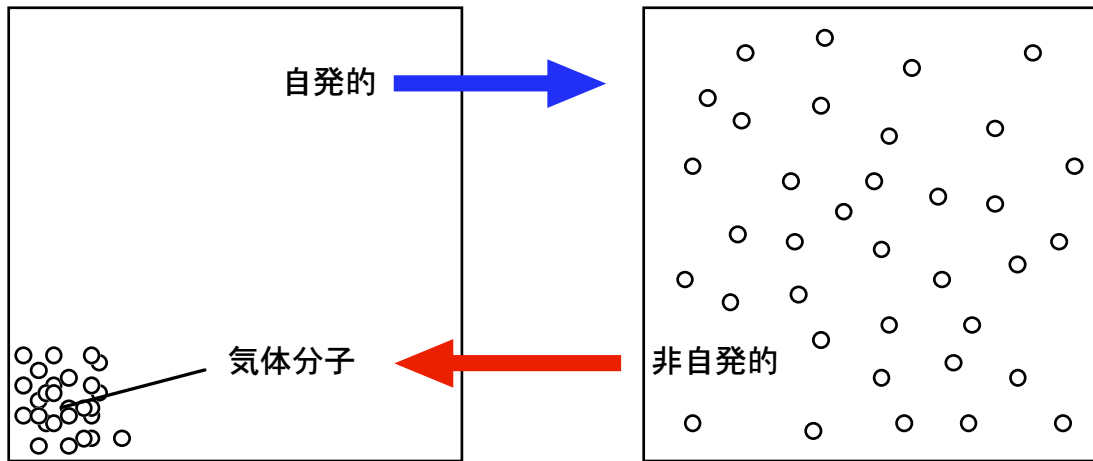
温度の異なる、同じ重さ、同じ種類の金属塊を接触させて、断熱材で覆い、孤立系とする。熱は高温の物体から低温の物体に移動し、やがて、両者は同じ温度になる（熱平衡という）。これが「自然現象が自発的に進む方向」である。同じ温度になった後で再び熱が移動し、両者に温度差が生じるというような現象は決して自発的には進行しない。

第一法則からは、以下のどの状態も許されるということになる（第一法則から、孤立系のエネルギーの総量は変化しないから）。しかし、実際にはこういった状態は途中経過では出現しても、最終的にこういった状態になることはない。

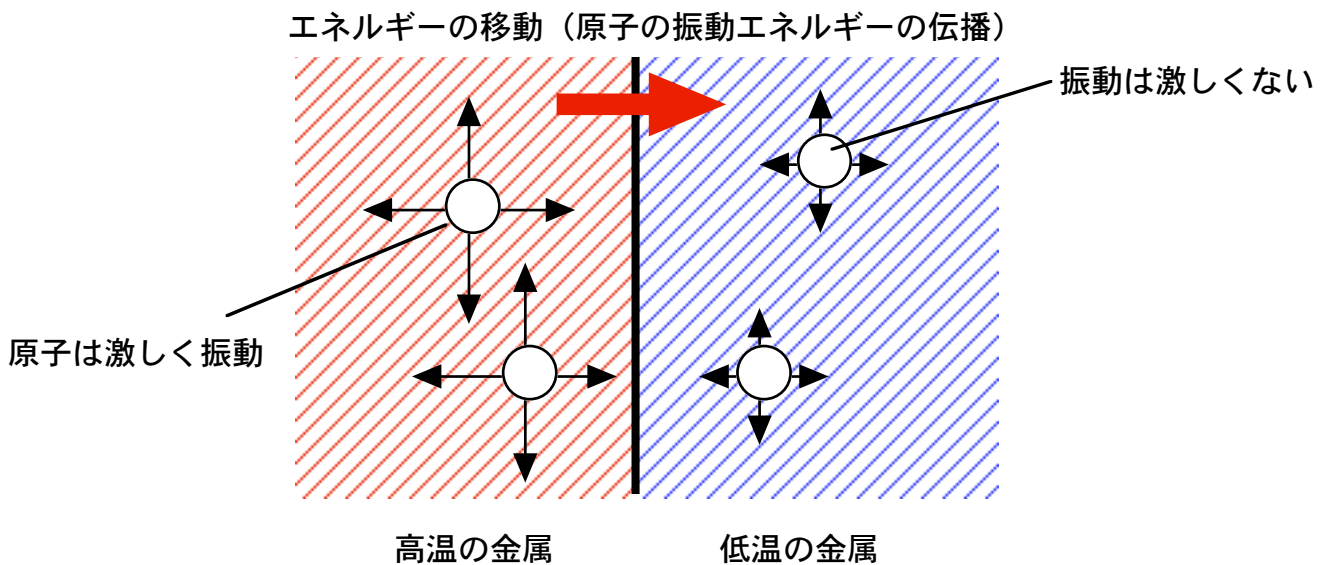


自然現象の起る方向性を決めるような自然界の法則がある、...

自発変化の方向の特徴



気体分子は容器全体に拡がり、容器の隅に集まるということはない



1. 分子は乱雑に分散する傾向を持つ（気体分子は容器一杯に拡がる）
2. エネルギーは乱雑に分散する傾向がある（熱いものは冷める）

床に落としたボールが跳ね返る現象では、ボールを注目する系、床を外界と考える。一回跳ね返る度にボールの運動エネルギーは床の分子の熱運動に変換される。最終的に、方向の揃ったボールの運動の運動エネルギーは床分子のランダムな方向の熱運動に変わってしまう。これが自発的な方向で、床を構成している分子の運動がある瞬間に揃って、床の上にあるボールが飛び上がることは決してない。物体のエネルギーが外界に熱運動として拡がっていくことは乱雑さが生み出される自然な結果である。

様々な自発変化の方向に見られる共通の特徴

ある変化が、孤立系の全エネルギーをいっそう乱雑に散逸させるような方向

エントロピー

第一法則 → 孤立系の内部エネルギーは一定 → 系と外界とのエネルギー分配方法は無限 → 無限の分配の組み合わせのうち自発変化がどれかを判定するための状態関数が「エントロピー S 」と呼ばれるものである → 熱力学第二法則は「孤立系（系+外界）」のエントロピーは自発変化の間増加することを教えている（このことは後に詳しく述べる）。

エントロピーの熱力学的な定義

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

dS はエントロピーの微小変化, dq_{rev} は可逆的に系に出入りする熱の微少量, T はそのときの絶対温度である。上式を積分して,

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

等温可逆過程では温度 T は積分の外に出せるので,

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

物質のエントロピー変化は、熱の形で可逆的に与えられたエネルギーを、そのときの温度で割ったものに等しい。

上式の厳密な理解のためには、統計力学の方から入った方がいいように思われるが、極々大雑把にイメージとして捉えるには、厳密さは多少犠牲になっても、以下のように考えるといいかも知れない。エントロピーというのが、系の乱れの尺度だとすると、そこには分子運動が必ず絡んでくる。分子運動は系に出入りする熱によって大きく変化する。たとえば、今現在の状況である量の熱が系内に注入されて、分子運動がどれだけ活発になるか？と考えれば、まず、どの程度の熱量が流入するのかわからなければならぬ。さらに、同じ量の熱でも、低温の系に流入した場合と高温の系に流入した場合とでは、その影響力が異なる（シンと静まり返ったコンサート会場での大声と、新宿駅での大声とは、同じ声でも影響力が違う）。したがって、流入した熱をその温度で割ることになる。

状態関数としてのエントロピー

ここでもう一度カルノーサイクルを考えよう。カルノーサイクルの4つの過程でのエントロピー変化を考えてみる。

1. T_H における等温可逆膨張過程：エントロピー変化は、 $\frac{Q_H}{T_H}$ である。
2. 断熱膨張過程：系への熱の出入りはないのでエントロピー変化はゼロである。
3. T_L における等温可逆圧縮過程：エントロピー変化は、 $\frac{Q_L}{T_L}$ である。
4. 断熱圧縮過程：系への熱の出入りはないのでエントロピー変化はゼロである。

サイクルを一巡するときのエントロピー変化は（熱の出入りの正負を考えて）、

$$\oint dS = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

したがって、エントロピーは状態量である（最初の状態に戻ると0になるから。登山などの標高と同じで、スタート地点に戻れば標高差は0）。

代表的な過程のエントロピー変化

(1) 理想気体の等温膨張 ($V_i \rightarrow V_f$)

第一法則より $\Delta U = w + q$ であり、さらに理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数となるから（等温過程であるから内部エネルギーの変化はない）、

$$\Delta U = w + q = 0 \quad \therefore q = -w$$

可逆的な等温膨張過程で系内に流入した熱量は

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

したがって、

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = -\frac{w_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

(2) 理想気体の温度変化 ($T_i \rightarrow T_f$; V 一定)

つぎに理想気体の温度変化のある場合のエントロピー変化を考える。ここで注意しなくてはならないことがある。つまり、前出のエントロピーの定義式の温度 T は熱の出入りの最中は変化してはいけないのである。一般的な感覚としてはちょっと理解に苦しむ。熱が流入したら温度が変わるのは当たり前だから。でも、定義が「可逆的に熱が出入りする」となっている。可逆というのは温度差がない状態で熱が移動することである（可逆とは釣り合いを保ちつつ現象が進行すること）。さて、ではどう考えるか？

ポイントは、温度変化が無視できるほどの微小な熱量を注入するということである。これなら、その熱量が出入りする間の系の温度は一定とみなせる。そして、そこでの「微小エントロピー」を計算し、次に、その熱量が出入りした結果わずかに変化した温度での微小熱量の出入りを考えるのである。要するに、等温可逆膨張の時の圧力変化と同じようなことを熱量と温度変化に対して考えればよいということになる。

基本式は

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

ここで、

$$dq_{rev} = C_v dT$$

熱量 = 比熱 × 温度差

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{C_v dT}{T}$$

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

(3) 相変化

この場合は、相変化が進行している過程（固体が融解しているとか、液体が沸騰しているとか）では、温度が一定であり、一定温度で相変化に必要な融解熱や蒸発熱が系に流れ込んでいることになるので、エントロピーの定義により以下のように表わすことが出来る。

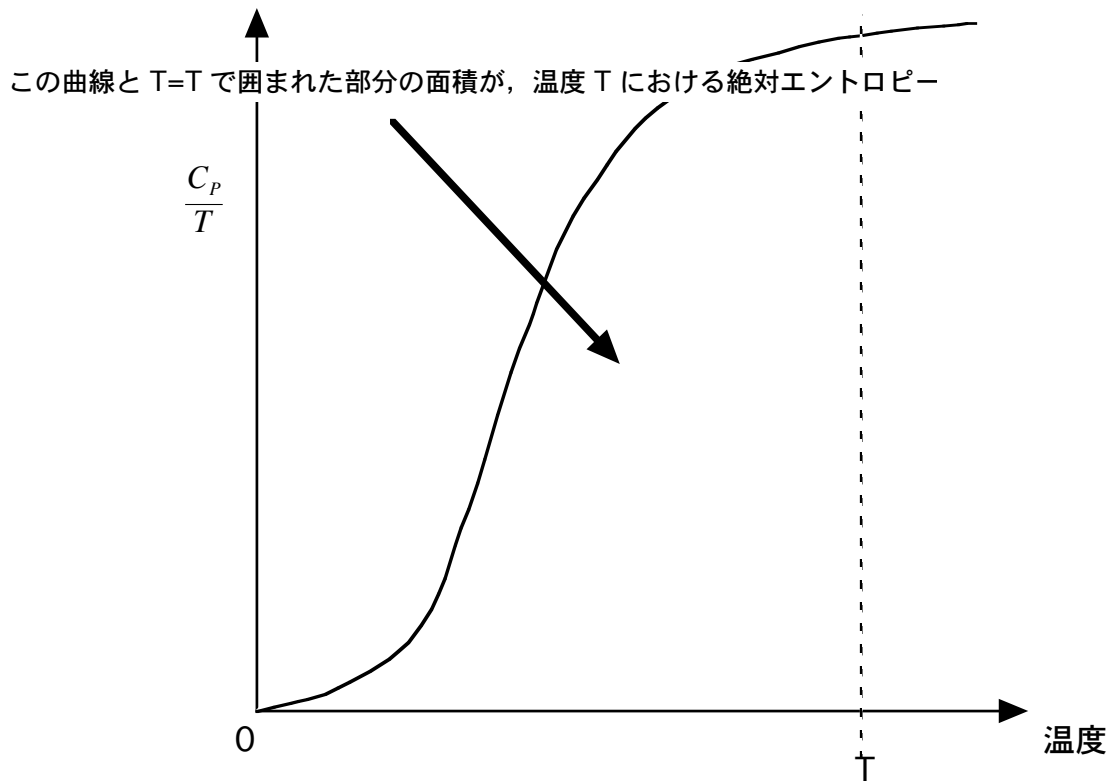
$$\text{融解} \quad \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} \quad \begin{array}{l} \Delta H_{fus} : \text{融解エンタルピー (融解熱)} \\ T_f : \text{融点} \end{array}$$

$$\text{沸騰} \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \quad \begin{array}{l} \Delta H_{vap} : \text{蒸発エンタルピー (蒸発熱)} \\ T_b : \text{沸点} \end{array}$$

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \doteq 85 \text{ J / (K}\cdot\text{mol)} \quad \text{トールトン (Trouton) の法則}$$

絶対エントロピーと熱力学第三法則

他の状態量（エンタルピーや内部エネルギーなど）は、決められた基準点からの差だけが問題になるが、エントロピーという状態量は、厳密に分子や原子の乱雑さを表すものであるから、すべての原子や分子の熱運動がストップする絶対温度零度を規準にした「絶対エントロピー」が定義できる。



$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} C_{P,S} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_{Pl} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{Pg} \frac{dT}{T}$$

$S(T)$ は、温度 T での絶対エントロピー、 $S(0)$ は温度 0 K でのエントロピー、 $\int_0^{T_f} C_{P,S} \frac{dT}{T}$ は、融点までの固体の温度上昇のエントロピー、 $\frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$ は融解のエントロピー、 $\int_{T_f}^{T_b} C_{Pl} \frac{dT}{T}$ は液体状態での沸点までの温度上昇のエントロピー、 $\frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$ は沸騰のエントロピー、 $\int_{T_b}^T C_{Pg} \frac{dT}{T}$ は気体状態での温度 T までの温度上昇のエントロピーである。もちろん、最終温度 T が融点よりも低かったり、融点と沸点の間だったりした場合は、そこまでで計算を打ち切る。

絶対温度零度 ($T=0$) : 原子の運動は停止し、熱的な無秩序さは消滅する。完全結晶であれば、空間的な無秩序さもない。

熱力学第三法則 : 完全結晶の物質は $T=0$ でエントロピーはゼロになる