

エントロピーS

乱雑さの度合を表すための熱力学的概念で、物質または場からなる系の状態量の1つ。エントロピーという名称はクラウジウス(独 1822 ~ 1888)によるもので、ギリシア語の trop (変化)に由来し、変化容量を意味する。孤立系の可逆変化においては不変であるが、非可逆変化(不可逆変化)においては必ず増大する。

$$S = \frac{Q}{T} \quad \therefore Q = T S$$

S : エントロピー
Q : 熱量
T : 絶対温度

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \therefore \Delta Q = T \Delta S$$

ΔS : エントロピー変化量
 ΔQ : 熱量の変化量
T : 絶対温度

一般的に、エントロピーが増加する方向(エントロピー小から大)に変化する。エントロピーとは、そもそも複雑さの度合を表すための熱力学的概念であり、複雑さまたはでたらめさが増すほどエントロピーは大きくなる。理想気体が、温度一定の下で、非常にゆっくりと(すなわち準静的に)膨張してその体積がもとの体積の2倍になった状態を考えてみよう。どちらも同じ温度で平衡状態になっているが、これら二つの状態は、明らかに熱力学的に違った状態である。2倍の体積の状態のほうが熱的により乱れた状態であるといえる。なぜなら、体積が2倍となった容器の中央に仮想的な仕切りをつけたとすると、中の粒子は、もとの半分の体積の場合と比較して、仮想的な仕切りを乗り越えて両方に入り乱れることができるからである。もっと直観的にいってしまえば、ある体積の容器の中にハエを入れたとき、その2倍の体積の容器に入れたときとで、どちらのほうがハエの飛び方が複雑になるかを考えれば類推できるであろう。この乱れぐあいを定量的に表現する物理量がエントロピーなのである。エントロピーという概念は、熱力学的な状態の変化を特徴づけるものとして R. J. E. クラウジウスが導入したものであり、その名はギリシア語の entrop^h (反転する働きの意)に由来し、変化容量の意味で命名されたものである。

【問題】次の(1)、(2)の問いに答えなさい。

- S (エントロピー)をQ(熱量)とT(絶対温度)を用いて示せ。
- 下記の表の(ア)~(ウ)に当てはまるものを。語群①~④の中から選び、記号で答えなさい。

	[エントロピー 小]		[エントロピー 大]
気体の体積	小		大(拡散)
液体の濃度	高(濃縮)		低(希釈)
※ 熱	高温	→ 熱Eの流れ	低温
光	高温(6000K)の太陽から放射され、地球が受け取る質の高い光		地球から放射される(宇宙へ出て行く)質の低い光(250Kの赤外放射)

	[エントロピー 小]	[エントロピー 大]
気体の体積	体積小	体積大(拡散)
液体の濃度	(ア)	
※ 熱	(イ)	
光	(ウ)	

※ 高温の物体から低温の物体に移動するエネルギーの流れを「熱」という。

【語群】

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| ① 高温 | ② 低温 |
| ③ 液体の濃度大(高濃度・濃縮) | ④ 液体の濃度小(低濃度・希釈) |
| ⑤ 高温(6000K)の太陽から放射され、地球が受け取る質の高い光 | ⑥ 地球から放射され宇宙へ出て行く質の低い光(250Kの赤外放射) |

(1)	$S = \frac{Q}{T}$	(2)	(ア)	(イ)	(ウ)
			①	②	③

熱とは、熱伝導または熱放射によるエネルギー伝達の過程の間だけ定義される。熱と熱量は異なる。熱量(エネルギー)は示量性であり、熱は示強性である。

$$\text{熱とは、} \frac{\Delta \text{熱量}}{\Delta \text{時間}} \text{ or } \frac{\Delta \text{温度(温度変化量)}}{\Delta \text{時間}} \text{ or } \frac{\Delta \text{熱量}}{\Delta \text{温度}} \text{ or } \frac{y \text{ の変化量}}{x \text{ の変化量}} \dots??$$

『熱』の定義そのものが曖昧であるので、上式は参考に留めること。ちなみに、T(絶対温度)とΔT(温度変化量)は違いますよ!

自由エネルギー

ヘルムホルツの自由エネルギー F (定積自由エネルギー)

$$F = U - TS \quad \dots\dots (\text{体積一定})$$

仕事に変えられるエネルギー

U : 内部エネルギー T : 絶対温度 S : エントロピー

F は体積を一定にしたとき、内部エネルギー $U (= F + TS)$ のうち仕事に変えられる部分を表す。

クラウジウスは残りの部分 TS を束縛エネルギー (bound energy) とよんだ。

閉じた系の等温、等積での熱平衡条件は F の極小で与えられる。

ギブズの自由エネルギー G

$$G = F + PV \quad \dots\dots (\text{圧力一定})$$

$$= (U - TS) + PV$$

$$= (U + PV) - TS$$

$$= H - TS \quad (\because H = U + PV)$$

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

ΔH : エンタルピー変化
 T : 絶対温度
 ΔS : エントロピー変化

G は圧力を一定にしたとき、内部エネルギーのうち仕事に変えられる部分を表す。

$\Delta G < 0$: 発エルゴン反応。(自発反応)

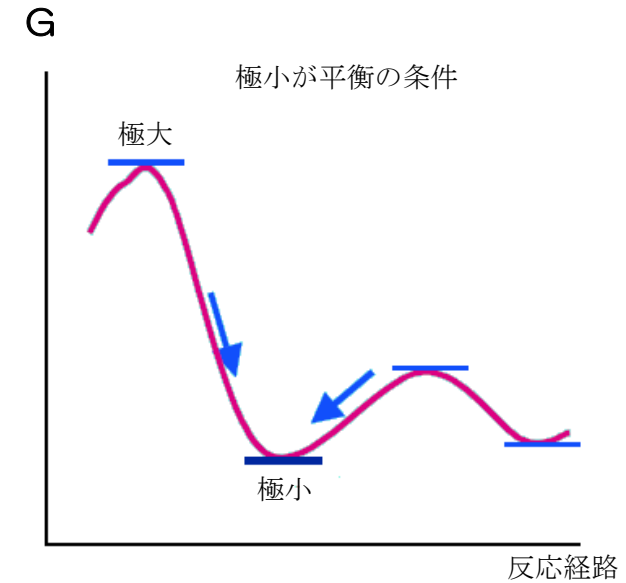
$\Delta G = 0$: 平衡状態。正味の反応は起こらない。(見かけ上反応は停止)

$\Delta G > 0$: 吸エルゴン反応。(非自発反応)

化学反応が自然に起きるとき、 ΔG は負である。

吸エルゴン反応は、発エルゴン反応と共役する(一緒に反応が進む)ことで主反応となることができる。

($ATP + H_2O \rightarrow ADP + H_3PO_4$ $\Delta G^\circ = -7.3$ (kcal/mol) ATP の加水分解は、発エルゴン反応である。) つまり、 ATP のエネルギーを用いて吸エルゴン反応が進むことになる。)



上り坂の反応は進みにくいが、下り坂の反応は進みやすい。

自由エネルギー G が極小になるというのが平衡の条件である。

$G = H - TS$ における G の減少には、 H の減少と、 S の増大の両方の要素がある。

燃焼は $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ の H の減少が大きな場合である。

氷の融解は S の増加が大きな場合である。

反応は平衡 ($dG=0$ 極小) へ向かって進み、また自由エネルギー G が減少する方向 ($\Delta G < 0$ の方向) へと進む。