



4セメスター
木曜日 2限
第6回目

物理化学2

目次
1. エントロピー **S**
2. カルノーサイクルと熱効率
3. 熱力学方程式まとめ


理工学部 応用化学コース
友野 和哲
tomono@kanto-gakuin.ac.jp

物理化学_オンライン授業2020

1

(復習)内部エネルギー変化と熱力学第1法則

内部エネルギー U
絶対量はわからないけど、変化量(=終状態-始状態)はわかる



Final state U_f
Initial state U_i

熱 **Q**
仕事 **W**

外界からのエネルギー

外界からのエネルギーは、
内部エネルギー変化に保存される。
(熱力学第1法則)

$$U_f = U_i + Q + W$$

$$U_f - U_i = \Delta U = Q + W$$

物理化学_オンライン授業2020

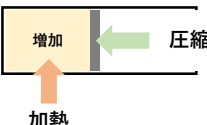
2

(復習)仕事(W)の移動方向と符号

□ 内部エネルギー変化(状態関数)
 $\Delta U = (U_f - U_i) = Q + W$

内部エネルギー
増加

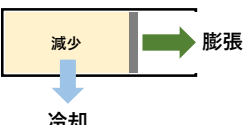
$\Delta U = (+Q) + (+W)$



増加 圧縮
加熱

内部エネルギー
減少

$\Delta U = (-Q) + (-W)$



減少 膨張
冷却

※膨張するのに内部のエネルギーが消費された

物理化学_オンライン授業2020

3

(復習)定圧下および定容下における熱量Qは

$$\Delta U = Q + W$$

定圧下における熱 (エンタルピー変化の事)

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

定圧下での熱(エンタルピー変化)が、内部エネルギー変化の増加と系が外界にする仕事(体積膨張)に分配される。
※高校化学の「物質の変化と熱」における化学エネルギーのこと

定容下における熱 (内部エネルギー変化の事)

$$\Delta U = Q_v$$

定容下での熱は、体積一定のため、体積膨張にエネルギーを消費せず全て内部エネルギーとなる。

4

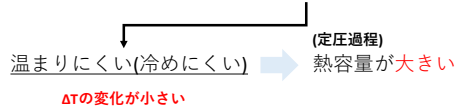
(復習)定圧と定容の熱容量；マイヤーの関係式

定圧過程 $Q_p = C_p \Delta T$ マイヤーの関係式 (導出は別紙)

定容過程 $Q_v = C_v \Delta T$ $C_p = C_v + nR$
定圧過程の熱容量の方が大きい

定圧過程は、体積膨張にも(熱)エネルギーが使われる。
つまり、同じ温度変化(ΔT)を与えるには、

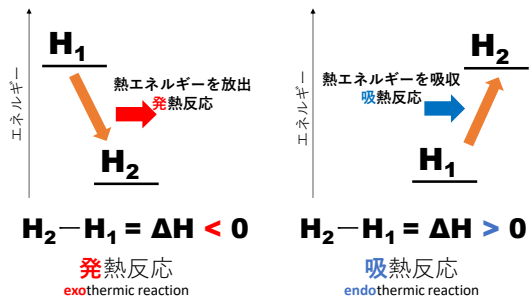
同じ物質でも
体積膨張を伴う定圧過程の方が、定容過程に比べて、
余計に熱エネルギーが必要 = 温まりにくい(冷めにくい)



5

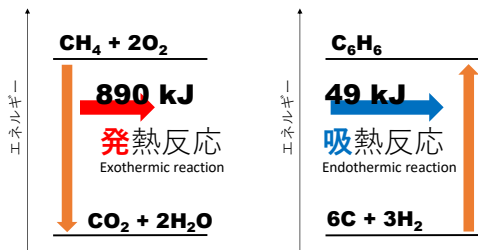
(復習)発熱・吸熱反応とエンタルピーの関係

我々の取り扱う化学反応による発熱・吸熱反応は、大気圧下(定圧下)における熱(エンタルピー)のことである。



6

(復習)発熱・吸熱反応とエンタルピーの関係 3



反応することで、890 kJという(熱)エネルギーが回収(可能性) 反応させるには、49 kJという(熱)エネルギーが必要(可能性)

エンタルピーからは、反応が**自発的**かどうかは**判断できない**
(自発的か否かは、必ず【**エントロピー**】が関与します。)

物理化学_オンライン授業2020

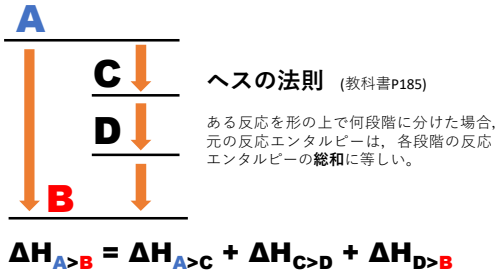
7

7

(復習)エンタルピーは状態関数(ヘスの法則)

状態関数：状態が決まれば、経路や履歴に関係なく一定

つまり、反応経路によらず
出発物と生成物のエンタルピー変化の値は一定



ヘスの法則 (教科書P185)

ある反応を形の上で何段階に分けた場合、元の反応エンタルピーは、各段階の反応エンタルピーの**総和**に等しい。

$$\Delta H_{A>B} = \Delta H_{A>C} + \Delta H_{C>D} + \Delta H_{D>B}$$

物理化学_オンライン授業2020

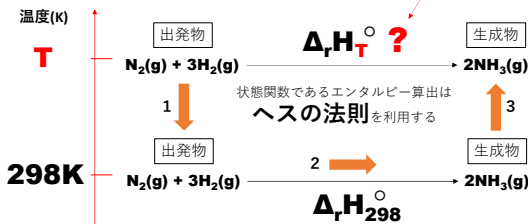
8

8

(復習)所望温度のエンタルピーを算出(キルヒホッフの法則)

表を使えば、容易に25°Cの標準エンタルピーは算出できる。
25°Cではない反応、つまり自分が必要としている**所望の温度T**でのエンタルピー変化を算出するにはどうすればよいか？

例えば、500Kの $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ の生成エンタルピーは？



状態関数であるエンタルピー算出は
ヘスの法則を利用する

※標準状態は表から算出

物理化学_オンライン授業2020

9

9

(復習)キルヒホッフの法則；**所望の温度**のエンタルピー

表を使えば、容易に25°Cの標準 ΔH° エンタルピーは算出できる。
25°Cではない反応，つまり自分が必要としている**所望の温度T**でのエンタルピー変化を算出するにはどうすればよいか？



出発物と反応物の定圧熱容量 c_p がわかれば算出できる。

キルヒホッフの法則

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT$$

所望の温度(T) 25°C ※ ΔC_p ：出発物と反応物の定圧熱容量

キルヒホッフの法則を用いれば、
所望の温度(T)におけるエンタルピー変化を算出(予想)できる。

物理化学_オンライン授業2020

10

10

まとめると、エンタルピー(熱量)は色々学んだ！

$$\Delta U = Q + W \quad \rightarrow \quad Q = \Delta U - W$$

定圧下の熱量
エンタルピー $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$

定容下の熱量
内部エネルギー $Q_v = \Delta U$

発熱反応
exothermic reaction $H_2 - H_1 = \Delta H < 0$

吸熱反応
endothermic reaction $H_2 - H_1 = \Delta H > 0$

キルヒホッフの法則(目的温度)

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT$$

ヘスの法則(298K) ※ ΔC_p ：出発物と反応物の定圧熱容量

11

11

目次

1. エントロピー **S**
2. カルノーサイクルと熱効率
3. 熱力学方程式まとめ



Sadi Carnot
サディ・カルノー

物理化学_オンライン授業2020

12

12

エントロピーについて

氷(Ice) 0°C 0°C 水(Water)

徐々に熱(エネルギー)を加えると、
温度は変わらないのに、
氷は溶けて、水になり、自由度が増すことがある。

↓

系が吸収した熱エネルギーは、温度には感知されない(温度上昇に使われない)。
熱エネルギーがどこに収容されたのか？

↓

エントロピー変化として、物質の状態変化に使われている。
※「乱雑さ」と表現されるのは、「エントロピーは粒子の乱雑さを量的に表した物理量」のため

物理化学_オンライン授業2020 13

13

エントロピーと温度と熱(エネルギー)の関係

温度(T)が高い場合

粒子の乱雑さが、すでに大きい
同じ熱エネルギーでは
乱雑さの変化の度合いは小さい

同じ熱エネルギー

温度(T)が低い場合

粒子の乱雑さが、まだ大きくない
同じ熱エネルギーでは
乱雑さの変化の度合いは大きい

物理化学_オンライン授業2020 14

14

エントロピーについて

- 束縛エネルギーであること
- 物質粒子の乱雑さの度合いのこと
- 熱現象の方向性を示すこと (後述)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{rev: Reversible(可逆過程)}$$

温度が高い場合、
同じ熱エネルギー変化(ΔQ)でもエントロピー変化(ΔS)は小さくなる。

温度が低い場合、
同じ熱エネルギー変化(ΔQ)でもエントロピー変化(ΔS)は大きくなる。

※等温可逆過程でやり取りされる熱量を、その時の温度で割った値がエントロピー変化

物理化学_オンライン授業2020 15

15

目次

1. エントロピー S
2. カルノーサイクルと熱効率
3. 熱力学方程式まとめ



Sadi Carnot
サディ・カルノー

物理化学_オンライン授業2020 16

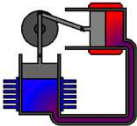
16

カルノーサイクルについて

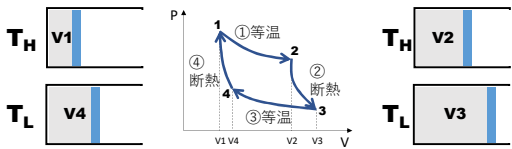
カルノーサイクルとは、いかにして、効率的に燃料(熱エネ)から動力(仕事)を生み出すか? から考案された理論サイクル

高熱源と低熱源を利用して、①等温膨張、②断熱膨張、③等温圧縮、④断熱圧縮の4過程を繰り返し、熱エネルギーから仕事に変換する。

※等温過程: 外部との熱のやり取りが可能な過程、断熱過程: 外部との熱のやり取りが不可能な過程



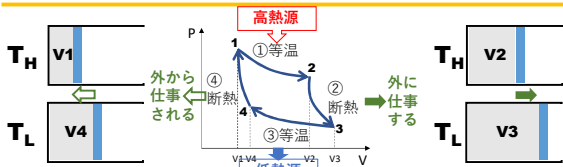
ウィキペディア(Wikipedia): スターリングエンジン



物理化学_オンライン授業2020 17

17

カルノーサイクル; 文字で理解



- ① 等温膨張
膨張すると内部の気体温度は下がる。等温過程は熱の出入りが可能な過程のため、熱が流入することで温度は一定(T_H)となる。
- ② 断熱膨張
膨張すると内部の気体温度は下がる。断熱過程は熱の出入りが不可能な過程のため、熱が流入できずに温度は下がる(T_1)。体積膨張に伴い外界に仕事をさせる。
- ③ 等温圧縮
圧縮すると内部の気体温度は上がる。等温過程は熱の出入りが可能な過程のため、熱を排出することで温度は一定(T_L)となる。
- ④ 断熱圧縮
圧縮すると内部の気体温度は上がる。断熱過程は熱の出入りが不可能な過程のため、熱を排出できずに温度は上がる(T_2)。体積収縮に伴い(外界から)仕事をされる。

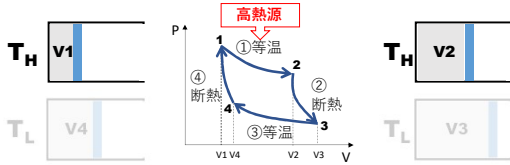
物理化学_オンライン授業2020 18

18

カルノーサイクル; 数式で理解1; 等温膨張

① 等温膨張

膨張すると内部の気体温度は下がる。等温過程は熱の出入りが可能な過程のため、熱が流入することで温度は一定(T_H)となる。



理想気体において、内部エネルギーは温度のみの関数なので、温度変化がない等温過程においては内部エネルギー変化はゼロと考えられる。

$$\Delta U_{12} = (+Q_{12}) + (-W_{12}) = 0$$

$$Q_{12} = W_{12} = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_H}{V} dV$$

等温過程を保つために取り入れた熱エネ($+Q_{12}$)はすべて外側への仕事($-W_{12}$)に使われる。

物理化学_オンライン授業2020

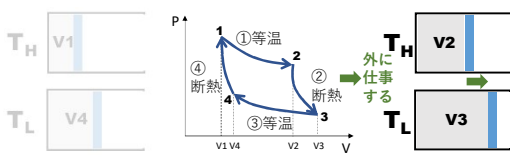
19

19

カルノーサイクル; 数式で理解2; 断熱膨張

② 断熱膨張

膨張すると内部の気体温度は下がる。断熱過程は熱の出入りが不可能な過程のため、熱が流入できず温度は下がる(T_L)。体積膨張に伴い外界に仕事をする。



断熱過程においては熱エネルギーの出入りが不可能なためゼロと考えられる。

$$Q_{23} = 0$$

$$\Delta U_{23} = Q_{23} + (-W_{23})$$

$$W_{23} = -\Delta U_{23} = -C_v \Delta T = -C_v \int_{T_H}^{T_L} dT = -C_v(T_L - T_H) = C_v(T_H - T_L)$$

断熱過程において、熱の出入りがないうえに、体積膨張(W_{23})に内部エネルギーが消費される($-\Delta U_{23}$)。

物理化学_オンライン授業2020

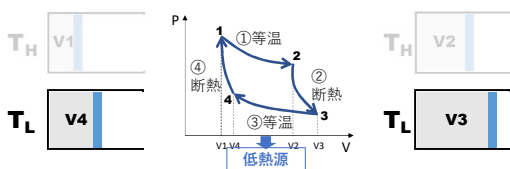
20

20

カルノーサイクル; 数式で理解3; 等温圧縮

③ 等温圧縮

圧縮すると内部の気体温度は上がる。等温過程は熱の出入りが可能な過程のため、熱を排出することで温度は一定(T_L)となる。



① 等温膨張と同様。圧縮なので仕事(W_{34})はプラス、温度は T_L です。

$$\Delta U_{34} = (-Q_{34}) + (+W_{34}) = 0$$

$$Q_{34} = W_{34} = nRT_L \ln \frac{V_4}{V_3}$$

等温過程を保つために排出した熱エネ($-Q_{34}$)は、すべて内側への仕事($+W_{34}$)に使われる。

物理化学_オンライン授業2020

21

21

カルノーサイクル; 数式で理解4; 断熱圧縮

④ 断熱圧縮

圧縮すると内部の気体温度は上がる。断熱過程は熱の出入りが不可能な過程のため、熱を排出できずに温度は上がる(T_H)。体積収縮に伴い(外界から)仕事をされる。



断熱過程においては熱エネルギーの出入りが不可能なためゼロと考えられる。

$$Q_{41} = 0$$

$$\Delta U_{41} = Q_{41} + (+W_{41})$$

$$W_{41} = \Delta U_{41} = C_v \Delta T = C_v \int_{T_L}^{T_H} dT = C_v (T_H - T_L)$$

断熱過程において、熱の出入りがないために、体積収縮(W_{41})のエネルギーが内部エネルギーの増加に変換される(ΔU_{41})。

物理化学_オンライン授業2020

22

22

カルノーサイクルのエネルギー収支

カルノーサイクルとは、いかにして、効率よく燃料(熱エネ)から動力(仕事)を生み出すか?

利用した熱エネルギー(燃料)

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{12} + Q_{34} = nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\left\{ \begin{array}{l} Q_{12} \text{ 受け取った熱エネルギー} \\ Q_{34} \text{ 排出した熱エネルギー} \\ Q_{23}, Q_{41} \text{ 断熱過程}(Q=0) \end{array} \right.$

 $\left\{ \begin{array}{l} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \text{ ポアソンの式} \end{array} \right.$

系が外界にした仕事(動力)

$$-W_{\text{cycle}} = (-W_{12}) + (-W_{34}) = -nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{外界に仕事する } W_{23} = C_v(T_H - T_L) \\ \text{外界から仕事される } W_{41} = C_v(T_H - T_L) \\ \text{相殺される。}(W_{23} = W_{41}) \end{array} \right.$

内部エネルギー変化 $\Delta U = Q_{\text{cycle}} + (-W_{\text{cycle}}) = 0$

エネルギー保存則が成立している。けど・・・

物理化学_オンライン授業2020

23

23

カルノーサイクルにおける熱効率

カルノーサイクルとは、受け取った熱を使って仕事を行い、熱を吐き出します。熱の一部を利用して仕事をするので、この熱量の差が仕事と考えられます。

行った仕事Wは,

$$W = Q_{12} + Q_{34} = nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\left\{ \begin{array}{l} Q_{12} \text{ 受け取った熱エネルギー} \\ Q_{34} \text{ 排出した熱エネルギー} \end{array} \right.$

 $\left\{ \begin{array}{l} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \text{ ポアソンの式} \end{array} \right.$

熱効率(η)は、受け取った熱エネルギー(Q_{12})に対する仕事なので

$$\eta = \frac{W}{Q_{12}} = \frac{nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR(T_H) \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

熱効率は、高温と低温の温度のみの関数となる。

物理化学_オンライン授業2020

24

24

熱効率を高めるためには

Q. 熱効率を高めるためには？

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

Ans. $\frac{T_L}{T_H}$ を、**ゼロ**にする。

- ① 分子(T_L)を小さくする。 → ① 絶対零度(-273.15°C)
 - ② 分母(T_H)を大きくする。 → ② 無限に高い温度
- ①絶対零度以下の温度も②無限に高い温度も**実現不可**



熱効率1 (熱エネルギーを100%仕事に変換)は不可能

ウィリアム・トムソン(ケルビン卿)
循環過程により、ひとつの熱源から熱を取り、それを完全に仕事に変えることは不可能である。(熱力学第2法則)

物理化学_オンライン授業2020

25

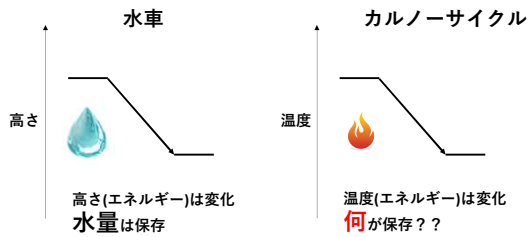
25

エントロピーの発見1 by ルドルフ・クラジウス



ルドルフ・クラジウス

熱力学第1法則、第2法則の定式化
(※1885年の講演にて、化石燃料の問題を取り上げ、自然エネルギーへの移行を提唱した。エネルギー問題への先見性を示すものとして科学史にでる。)



物理化学_オンライン授業2020

26

26

エントロピーの発見2 by ルドルフ・クラジウス

水車の水量はカルノーサイクルでは、
どのような熱力学量に相当するの？

系に入ってくる熱量と出ていく熱量が同じ(保存されている)のでは!!

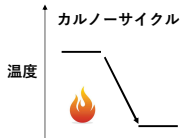
$$\text{外界から流入する熱量 } Q_{in} = Q_{12} = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{外界へ放出する熱量 } Q_{out} = -Q_{34} = -nRT_L \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1}$$

温度(T_L と T_H)が異なるため、保存されていない??
温度で割ってみよう

$$\frac{Q_{in}}{T_H} = \frac{Q_{out}}{T_L} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S$$

※同じ値なので保存されている



等温可逆過程においてやり取りされる熱量を、その時の温度で割った値をエントロピー(Entropy)と名付けよう
by クラジウス 1865年

物理化学_オンライン授業2020

27

27

目次

1. エントロピー **S**
2. カルノーサイクルと熱効率
3. 熱力学方程式まとめ



Sadi Carnot
サディ・カルノー

物理化学_オンライン授業2020 28

28

熱力学方程式のまとめ

- 熱力学 第**0**法則
温度は物質の種類によらず、物質の熱的な状態を表す絶対的な指標のこと。
- 熱力学 第**1**法則
エネルギー保存則 $\Delta U = Q + W$
- 熱力学 第**2**法則 (※いろいろな表現方法がありますが、同じ意味です)
高温熱源から低温熱源へ伝わるが、低温熱源から高温熱源へ自然に伝わることはない。
(熱的現象が起こるかどうかの判断基準を示す法則)
- 熱力学 第**3**法則
完全結晶のエントロピーは絶対零度ですべて等しくなる。つまり、エントロピーの基準を示す法則のこと。絶対零度下では、すべてのエントロピーがゼロと考える。

ざっくりいうと、
第**0**法則は、温度の概念について、第一法則はエネルギー(内部エネルギーと熱と仕事)の概念について、第**2**と第**3**法則はエントロピーの概念とその基準値について記述している。

物理化学_オンライン授業2020 29

29

今週までの熱量まとめ

過程	記号	対応する系の状態量変化
定圧過程	Q_p	$= \Delta H (= \Delta U + p\Delta V)$
定容過程	Q_v	$= \Delta U$
可逆過程	Q_{rev}	$= T\Delta S$

物理化学_オンライン授業2020 30

30

来週から、

今週までの授業で、下記4つの状態量を学んだ

	示強性	示量性	対応ペアの積でエネルギー
力学的	P(N/m²)	V(m³)	PV(Nm) = W
熱的	T(K)	S(J/K)	TS(J) = Q

示強性変数は、別名**ポテンシャル**といわれる**変数**であり、ポテンシャルの**高いところから低いところ**に向かって対応する**示量性変数**が移動する。
例えば、圧力は高い圧力から低い圧力へ移動するに伴い体積は膨張(小>大)する。

孤立系、閉鎖系、開放系について、そのエネルギーと方向性の講義を進める。

	エネルギー	物質	温度一定における自発変化の方向性を決める因子
孤立系	No	No	エントロピー
閉鎖系	Yes	No	自由エネルギー
開放系	Yes	Yes	化学ポテンシャル

物理化学_オンライン授業2020

31
