

物理化学

目次

1. 可逆と不可逆のエントロピー
2. 系と自発変化

理工学部 応用化学コース
友野 和哲

物理化学_オンデマンド授業 1

1

物理化学で何を知らなければならないか？

物理化学

>> 物質やエネルギーの変換が、**実際に試さなくても**、

🔄 **自発的に**起こりうるものなのか??

↓ 実際(自発的に)起こりうるとわかった場合、我々が有用な形で、

🔄 **どれだけ、使えるエネルギー**を取り出せるか??
※エネルギー(エネルギー保存則)と使えるエネルギーは別物です

↓ これらを知るためのエネルギーが、**自由エネルギー(Free energy)**と呼ばれる。

- > どちらに進むか?
- > 利用できるエネルギー量は?

物理化学_オンデマンド授業 2

2

(続エントロピー)可逆過程と不可逆過程

第6回の講義では、**可逆過程**であるカルノーサイクルにおいてエントロピーが見出された。



物理化学_オンデマンド授業 3

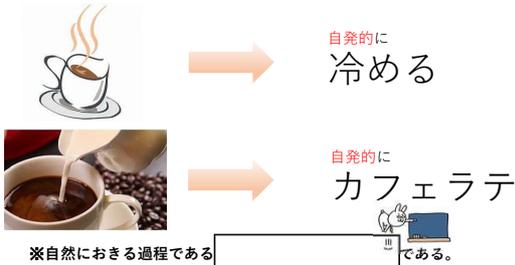
3

(続エントロピー)可逆過程と不可逆過程

可逆過程

ある系の状態が別の状態に変化したとき、外部と系との間でやりとりした熱と仕事を元に戻して、外部に何ら変化を残さずに系を元の状態に戻すことができることを可逆 (reversible) と言い、このような変化 (過程) を可逆過程 (reversible process) と言う。

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』



※自然におきる過程である [] である。

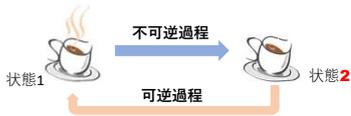
物理化学_オンデマンド授業

4

4

(続エントロピー)不可逆過程のエントロピーは？

不可逆過程のエントロピーを考える。



不可逆過程を含むために全体の総量は0より小さくなる。(摩擦熱等)

$$\int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \frac{\Delta Q}{T} + \int_{\text{状態2}}^{\text{状態1}} \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} < 0$$

物理化学_オンデマンド授業

5

5

(続エントロピー)不可逆過程のエントロピーは？

状態2から状態1へ戻す過程は、可逆過程のため以下の式が成立する

$$\int_{\text{状態2}}^{\text{状態1}} \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = - \int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = - \int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \Delta S$$

$$\int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \frac{\Delta Q}{T} + \int_{\text{状態2}}^{\text{状態1}} \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} < 0$$



$$\int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \frac{\Delta Q}{T} - \int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta S > \frac{\Delta Q}{T}$$

※不可逆過程のエントロピーと熱と温度の関係

物理化学_オンデマンド授業

6

6

(続エントロピー)不可逆過程のエントロピーは？

可逆過程のエントロピー

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

不可逆過程のエントロピー



※不可逆系においては、必ずエントロピーは正の値をとる



自発変化においてΔSは増加

7

目次

1. 可逆と不可逆のエントロピー
2. 系と自発変化

8

系と外界と宇宙



	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 (isolated system)	No	No	
閉鎖系 (closed system)	Yes	No	
開放系 (Open System)	Yes	Yes	



9

系について

	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 (isolated system)	No	No	
閉鎖系 (closed system)	Yes	No	
開放系 (Open System)	Yes	Yes	

孤立系：宇宙全体は、外側に何もないので孤立系と考えられる。物質やエネルギーのやり取りするものがないので、**乱雑さ**のみが変化する。

閉鎖系：密閉容器が閉鎖系と考えられる。物質のやり取りは、密閉のため不可能であるが熱等の**エネルギー**は容器関係なく**出入り**できる。

開放系：蓋が開いた容器を考えられる。我々が実験系に一番近い。**物質**のと**エネルギー**のやり取りができる。

物理化学_オンデマンド授業

10

10

孤立系の自発変化の方向と熱力学第2法則 ①

カルノーサイクルより、ひと回りして元の状態に戻った際の【系】の**エネルギー収支はゼロ**であった。(第6回講義p.23)
エントロピー($\Delta S=Q/T$)についても、ひと回りすると**ゼロ**が成立する。

$$\Delta S_{\text{系, Cycle}} = 0$$

続いて、【外界】のエントロピー変化は、高温部では Q_{12} の熱量を系に与えて、低温部では Q_{34} の熱量を受け取っている。(第6回講義p.26-27)
エントロピー変化としては、**ゼロ**が成立する。

$$\Delta S_{\text{外界, Cycle}} = \frac{Q_{12}}{T_H} + \frac{Q_{34}}{T_L} = 0$$

物理化学_オンデマンド授業

11

11

孤立系の自発変化の方向と熱力学第2法則 ②

【系】と【外界】を足し合わせたものが宇宙全体となる。宇宙は、その外には何もないので、熱を受け取ったり放出したりすることはない。すなわち、【宇宙】は孤立系でありエントロピー変化は**ゼロ**が成立する。

$$\Delta S_{\text{宇宙, Cycle}} = \Delta S_{\text{系, Cycle}} + \Delta S_{\text{外界, Cycle}} = 0$$

現実世界では、装置駆動時に自発的に生じる摩擦熱や熱の離散等による



クラジウスの不等式(Clausius's inequality)

$$\frac{Q_{12}}{T_H} < \frac{Q_{34}}{T_L}$$

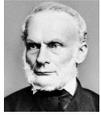
※低温部(Q_{34} or Q_{out})が理論より大きな値となる

物理化学_オンデマンド授業

12

12

孤立系の自発変化の方向と熱力学第2法則 ③



クラジウスの不等式(Clausius's inequality)

$$\frac{Q_{12}}{T_H} < \frac{Q_{34}}{T_L}$$

つまりは、【外界】におけるエントロピー変化は【正】となる。

$$\Delta S_{\text{外界, Cycle}} = \frac{Q_{12}}{T_H} + \frac{Q_{34}}{T_L} > 0$$

【外界】のエントロピー変化が【正】であれば、

$$\Delta S_{\text{宇宙, Cycle}} = \Delta S_{\text{系, Cycle}} + \Delta S_{\text{外界, Cycle}} > 0$$

物理化学_オンデマンド授業

13

13

孤立系の自発変化の方向と熱力学第2法則 ④

現実世界を考慮すれば、
宇宙全体(孤立系)のエントロピー変化は【正(増加)】するといえる。

$$\Delta S_{\text{宇宙, Cycle}} = \Delta S_{\text{系, Cycle}} + \Delta S_{\text{外界, Cycle}} > 0$$



孤立系で自発的に起こる過程では、
エントロピーは**増大**する。(熱力学第2法則)

$$\Delta S_{\text{孤立系}} > 0$$

※孤立系では、その状態量であるエントロピーにより、
現実世界の物質の自発的変化の方向性を判断できる。

物理化学_オンデマンド授業

14

14

孤立系から閉鎖系の自発変化の方向 ①

閉鎖系；エネルギーのやり取りは許されている。

宇宙全体(孤立系)のエントロピー変化を【系】のエントロピー変化と【外界】
のエントロピー変化とに分けて考える。

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \Delta S_{\text{外界(閉鎖系)}}$$

※【系】だけの関数にしたい

系と外界の温度は一定と仮定する。(等温過程)
外界が系から熱を受け取る(系から外界へ熱を捨てる)場合、系と外界でやり取りした熱は一定なので、

$$Q_{\text{外界(閉鎖系)}} = -Q_{\text{系(閉鎖系)}}$$

エントロピーは、

$$\frac{Q_{\text{外界}}}{T} = \frac{-Q_{\text{系}}}{T}$$

物理化学_オンデマンド授業

15

15

孤立系から閉鎖系の自発変化の方向 ②

前ページの2式から、

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} &= \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \Delta S_{\text{外界(閉鎖系)}} \\ \frac{Q_{\text{外界}}}{T} &= \frac{-Q_{\text{系}}}{T} \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \frac{-Q_{\text{系(閉鎖系)}}}{T} \quad \text{※これだけ経路関数}$$

経路関数を状態関数に統一するために、 $\Delta H = Q_p$
定圧下における熱(エンタルピー変化)

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \frac{-\Delta H_{\text{系(閉鎖系)}}}{T}$$

物理化学_オンデマンド授業

16

16

孤立系から閉鎖系の自発変化の方向 ③

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \frac{-\Delta H_{\text{系(閉鎖系)}}}{T}$$

※等温・定圧という条件下において、孤立系である宇宙全体のエントロピー(物事の進む方向)を、閉鎖系のエントロピー、エンタルピー、温度の状態量のみで表現できた。

ここで、右辺を参考にして新しい熱力学量(状態量)を定義する。この状態量をギブス自由エネルギー(Gibbs's free energy)という。

$$G = H - TS$$

本条件が、等温(定圧)過程であることを考慮して、

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

物理化学_オンデマンド授業

17

17

孤立系から閉鎖系の自発変化の方向 ④

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \rightarrow \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \frac{-\Delta H_{\text{系(閉鎖系)}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \frac{-\Delta G_{\text{系(閉鎖系)}}}{T} \quad \text{※温度(ケルビン)は0か正の値}$$

孤立系において $\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} > 0$ であり、閉鎖系における自発変化の方向は、

$$\Delta G_{\text{系(閉鎖系)}} < 0 \quad (\text{等温定圧過程})$$

※閉鎖系であり等温定圧過程では、ギブスエネルギーにより、自発変化の方向性を判断できる。

物理化学_オンデマンド授業

18

18

孤立系と閉鎖系(等温定圧過程)の自発変化方向

孤立系の場合、熱($Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$)のやり取りがない。
エントロピーのみで、自発の方向を考える。

$$\Delta S_{\text{孤立系}} > 0$$

閉鎖系の場合、熱($Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$)のやり取りがある。
定圧下において、エンタルピー変化(ΔH)も考慮する必要があるので、ギブスエネルギーで自発の方向を考える。

$$\Delta G_{\text{系(閉鎖系)}} < 0$$

物理化学_オンデマンド授業

19

19

閉鎖系(等温定容過程)の自発変化方向

等温定容過程における熱量 $Q = \Delta U$ なので

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \Delta S_{\text{系(閉鎖系)}} + \frac{-\Delta U_{\text{系(閉鎖系)}}}{T}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta S_{\text{宇宙(孤立系)}} = \frac{-\Delta A_{\text{系(閉鎖系)}}}{T}$$

$$\Delta A_{\text{系(閉鎖系)}} < 0 \quad (\text{等温定容過程})$$

※閉鎖系であり等温定容過程では、ヘルムホルツエネルギーにより自発の変化の方向性を判断できる。

物理化学_オンデマンド授業

20

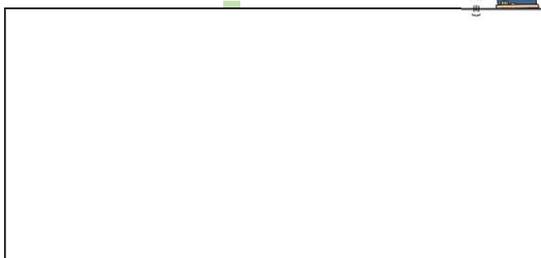
20

自発変化の判定条件のまとめ

物理化学

>> 物質やエネルギーの変換が、実際に試さなくても、

☞ 自発的に起こりうるものなのか??



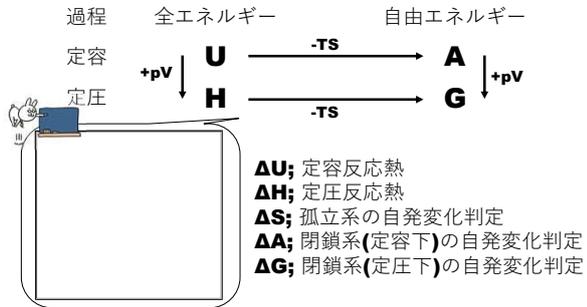
物理化学_オンデマンド授業

21

21

系のエネルギー状態

系のエネルギー状態を表す4つの状態量がそろったので、
関係を整理(覚え方)



物理化学_オンデマンド授業

22

22

来週,

非膨張仕事

開放系での自発変化判定

物理化学_オンデマンド授業録①

23

23
