

自然に起きる変化

非平衡状態から
熱平衡状態へ

外界と遮断された系 (孤立系)

- 仕事や熱が出入りしない
- 行き着くところは
 - エントロピー最大の熱平衡状態
 - 熱平衡状態で起きる変化は可逆的
 - エントロピーは変化しない
- 熱平衡に至る過程で
 - 自然に起きる変化は非可逆的
 - 熱の流入がなくても系の内部状態は変化する:
 - 自然に起きる変化ではエントロピー増加

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{0}{T} = 0$$

$$\Delta S \geq 0$$

$$\Delta S > 0$$

外界との間に 熱や仕事の入りがある系（開放系）

- 系と外界をあわせて孤立系

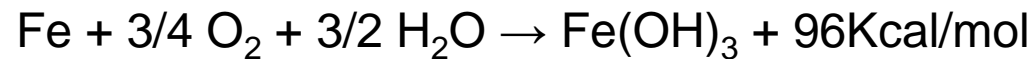


- **自然に起きる変化**では、(あわせて孤立系だから)系のエントロピー ΔS と外界のエントロピー $\Delta S'$ の**和が増加**する

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0$$

例：自然に進む発熱反応

(ホカロン) 鉄粉がさびることによる発熱



鉄 + 酸素 + 水 → 水酸化第2鉄

鉄と酸素と水からなる系で反応が進むと

- ・分子の数が減る → 系のエントロピーが減る
- ・発熱する → 外界のエントロピーが増える

温度一定の外界と接触する系 1

- 系が吸収した熱 ΔQ は、外界(温度一定とする、 T)が放出したもの: 外界は熱を失ったのでエントロピーが変化($\Delta S'$)

$$\Delta S' = -\frac{\Delta Q}{T}$$

- 系と外界をあわせて孤立系: 自然に起きる変化では、系のエントロピー ΔS と外界のエントロピーの和が増加する

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S + \left(-\frac{\Delta Q}{T}\right) \geq 0$$

$$\Delta Q \leq T \Delta S$$

系が吸収した熱量(ΔQ)よりも
絶対温度 \times 系のエントロピー増加($T\Delta S$)が大きいとき
その変化は自然に起きる

温度一定の外界と接触する系 2

- 系の変化とエネルギー保存則 (第1法則)
 - 系が吸収した熱エネルギーは, 系の内部エネルギーを増やすか, 系が外部にする仕事となる

$$\Delta Q = \Delta E + P\Delta V$$

- 開放系の変化が「自然に起きる」ための条件を「系の状態量」の不等式で表す

$$\Delta Q \leq T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta E + P\Delta V \leq T\Delta S$$

温度Tと圧力Pが一定で起きる自然な変化

$$\Delta E + P\Delta V - T\Delta S \leq 0$$

$$T = \text{一定} \rightarrow \Delta T = 0 \rightarrow S\Delta T = 0$$

$$\rightarrow T\Delta S = T\Delta S + S\Delta T = \Delta(TS)$$

$$\Delta(E - TS) + P\Delta V \leq 0$$

$$P = \text{一定}, P\Delta V = P\Delta V + V\Delta P = \Delta(PV)$$

$$\Delta(E - TS + PV) \leq 0$$

ギブスの自由エネルギー G :

$G \equiv E - TS + PV$ が減少する方向に変化する

G が最小になったときが熱平衡状態

温度 T と体積 V が一定で起きる自然な変化

$$\Delta(E - TS) + P\Delta V \leq 0$$

ヘルムホルツの自由エネルギー F :

$F \equiv E - TS$ が減少する方向に変化する

F が最小になったとき, 熱平衡状態

新陳代謝は自然な変化か？

- ブドウ糖 + 酸素 → 炭酸ガス + 水
- $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$
- 粒子数が増える：系のエントロピー増加： $T \Delta S > 0$
- 燃焼で発生した熱が外に逃げる：内部エネルギーの減少： $\Delta E < 0$
- 環境は熱を吸収してエントロピーが増加する

$$\Delta F = \Delta(E - TS) = \Delta E - T\Delta S < 0$$