

第4章 熱力学第一法則

現代文明は、主に石炭、石油および天然ガスのような化石燃料からのエネルギーに依存している。このエネルギーを取り出す過程で物質の変化が行われ、また力学的エネルギーや電氣的エネルギーへの変換などが行われる。物質の変化には燃焼などの化学変化と、液体から気体への状態変化がある。本章では、物質の変化やエネルギー変換過程における熱の発生や移動を定量的に取り扱うために必要な熱化学の基礎として、内部エネルギー U と仕事 w 、熱 q との関係式、新しい熱力学的基本量であるエンタルピー H 、そして熱容量 C を学ぶ。

エネルギーの相互変換

熱 q と仕事 w

仕事と熱の等価性

熱力学第一法則

$$q + w = \Delta U$$

内部エネルギーは保存

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

系

- 孤立系
- 閉鎖系
- 開放系

状態量

- 示強性
- 示量性

気体の体積変化と仕事

→ 自由膨張過程

→ 定圧過程

→ 等温可逆過程 (準静的過程)

→ 定容過程

→ 断熱過程

エンタルピー $\Delta H = \Delta U - p\Delta V$

熱容量

— 定容熱容量 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

— 定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

→ 反応熱

→ 標準生成エンタルピー

→ Hess の熱量加算の法則

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V, \quad q = \Delta H$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad q = -w$$

$$w = 0, \quad q = \Delta U$$

$$w = \Delta U, \quad q = 0$$

4・1 熱や仕事は移動するエネルギーである

熱エネルギー^{*1}はエネルギーの1つの形態であり、エネルギーとはギリシャ語で“仕事をする能力”の意味をもつエネルギーが語源とされる。仕事とは、“力に逆らう動き”である。熱機関は、化学エネルギーから熱エネルギーへの変換を行い、直接仕事に結びつける場合もあるが、さらに目的に応じて様々な形のエネルギーに変換される。エネルギーの変換と等価性、熱や仕事のやり取りの際に重要な系の分類について取り扱う。

*1 熱とは、温度差のある物体間で移動するエネルギーである。熱エネルギーとは、原子や分子の運動に伴うエネルギーをいう。

4・1・1 エネルギーはいろいろな形態に変換できる

エネルギーの分類の仕方にはいくつかあるが、ここでは便宜的に、化学エネルギー、熱エネルギー、電磁エネルギー、原子核エネルギー、光エネルギー、力学的エネルギー（図4・1）に分類している。

- ① エネルギーの性質を説明することができる。
- ② エネルギーの種類を複数あげることができる。

図4・1から、熱エネルギーはすべてのエネルギーとの変換が可能な重要なエネルギーであることがわかる。化石エネルギーは、もともとは太陽からの光エネルギーを植物の光合成反応によって化学エネルギーとして蓄えられたものである。原子力発電においても、原子核エネルギーを熱エネルギーに変換してから電気エネルギーに変えられる。矢印のない変換についてもまだ見出されていないだけで、これから出てくる可能性はある。

光エネルギーは大気中の分子の熱運動のエネルギー、すなわち熱エネ

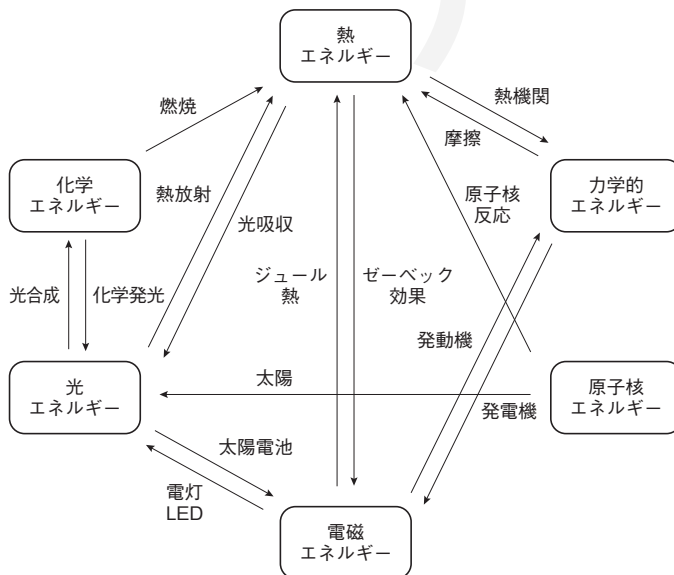


図4・1 エネルギーの相互変換

ルギーに変換される。太陽の光エネルギーも元は太陽内の原子核エネルギーが変換されたものである。熱エネルギーを使って蒸気を発生させ、タービンを回す力学的エネルギーに変換させ、それで発電機を回せば、電気エネルギーに変換される。このように、あるエネルギーから様々な形態のエネルギーに変換され、あるエネルギーの大きさと変換された様々な形態のエネルギーの大きさは等しい。エネルギーの大きさは保存され、消滅することはない。すなわちエネルギーは保存量である。

③ 仕事と熱を例をあげて説明することができる。

④ Joule の実験を説明し、仕事と熱の等価性を説明できる。

4・1・2 Joule は仕事と熱の定量的互換性を証明した

仕事は力に逆らって行われる動きであり、エネルギーの移動を引き起こす。表 4・1 に典型的な仕事の例を示す。一般に系の巨視的な量（長さ、体積、表面積等）が変化することによって系と外界との間でやりとりするエネルギーを仕事 w という。一方、系の巨視的な量は変化しないで系と外界との間でやりとりするエネルギーを熱 q という。どちらのエネルギーも、前章で述べた気体分子運動論からわかるように、ミクロには原子や分子の運動によるものであることを覚えておく必要がある。仕事と熱エネルギーの関連を定量的に初めて示したのは J. P. Joule（ジュール）である。

表 4・1 仕事の種類の例

	w	記号
物体移動の仕事	$F\Delta x$	F : 力, Δx : 移動距離
重力による仕事	$mg\Delta h$	m : 質量, g : 重力加速度, Δh : 高さ変化
体積変化に伴う仕事	$p\Delta V$	p : 外圧, ΔV : 体積変化
電気的工作	$q\Delta E$	q : 電荷量, ΔE : 電位変化

Joule は、羽根車とおもりを使った実験を行った（図 4・2）。おもりの位置エネルギー変化と水の温度変化の関係を求める実験である。この実験ではおもりを降下させることによって水槽中の羽根車を回転させる。

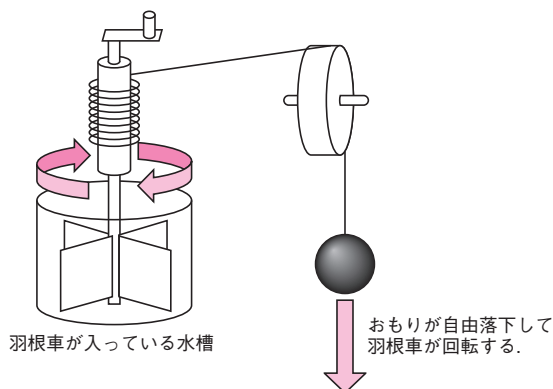


図 4・2 Joule の実験の装置図

おもりの位置エネルギーが水の熱エネルギーの増加へ定量的に変換される。

このとき羽根と水の摩擦熱によって水槽中の水の温度が上昇する。すなわち、おもりの位置エネルギー変化により水中の羽根車に仕事をさせ、それに伴う水の温度変化を精密に測定し、発生した熱エネルギーを求めた。この実験で、初めて力学的エネルギーから熱エネルギーへの変換が、定量的に求められた。

また、Joule は電気エネルギーと熱エネルギーの関係も実験から求めた*2。Joule によるこれらの実験から各エネルギー間の定量的な互換性が明らかになった。

現在、熱の仕事当量として

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

の関係が得られている。ここで、1 cal (カロリー) は 1 g の水の温度を 1°C 上げるために必要な熱で、1 J (ジュール) は 1 N (ニュートン) の力が物体を 1 m 動かしたときの仕事として定義される。

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

4・1・3 系は注目する部分であり、系と外界との関係で3種類に分類される

熱力学はエネルギーの変換や移動を扱うので、系の概念が大事である。ここで、系とはわれわれが注目する部分のことであり、この系以外を外界という。系と外界を合わせて宇宙を形成するが、注目する実験系でも、完全な断熱壁で囲まれた系も孤立系として扱うことがある。系と外界の関係は大きく分けて3通りある(図4・3)。系と外界との境界を通してエネルギーおよび物質の移動がない系を「孤立系」、エネルギーのみの移動がある系を「閉鎖系」、エネルギーと物質の両方の移動がある系を「開放系」という。

⑤ 系の種類を3つあげて、それらの違いを説明できる。

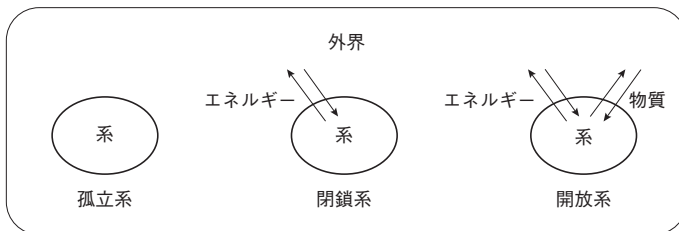


図4・3 系の分類

- 観測対象の部分を「系」、そして「系」以外の部分を「外界」という。
 「孤立系」：系と外界との間でエネルギー、物質ともやりとりがない系
 「閉鎖系」：エネルギーのみやりとりがある系
 「開放系」：エネルギー、物質ともやりとりがある系

*2 抵抗 r に電流 i が時間 t 流れたときに発生する熱 q は次の式で表される。

$$q = i^2 r \cdot t$$

この熱を Joule 熱とよぶ。

4・2 熱力学第一法則とはエネルギー保存則である

① 状態量の種類を2つあげて、それらの違いを説明できる。

② 変化量の符号の定義の説明ができる。

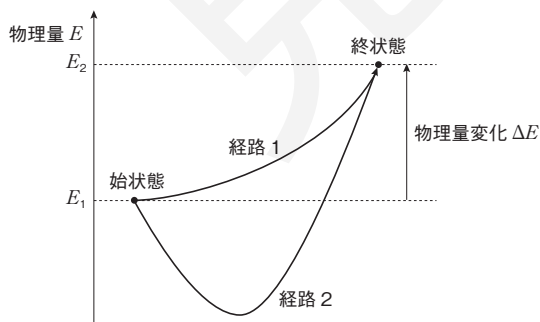
*3 状態関数と書く場合もある。標準化学用語辞典(第2版)では、状態関数は状態量と同義としている。

*4 図4・4に示したように、状態量の変化 ΔE は経路1でも経路2でも変わらない。変化量 ΔE の符号は(終状態の物理量 E_2 -始状態の物理量 E_1)の式で決まる。

4・2・1 変化の経路に依存しない物理量は状態量*³である

系を構成する原子・分子の数がどんなに膨大であろうとも、マクロな系の状態はある限られた状態量で記述できる。気体の場合を例にとれば、圧力 p 、体積 V 、温度 T 、物質 n でその状態が表される。内部エネルギーも状態量である。系の状態を一義的に決める物理量である状態量の値は、系がどんな経路で現在の状態になったかについては関係しない。すなわち、ある系の状態が変化したとき、状態量の変化は、系の最初の状態と最後の状態だけで決まり、その系の状態変化の経路には無関係である(図4・4)*⁴。したがって、始状態と終状態の状態量の変化を知りたければ、わかりやすい経路を選んで変化量を計算すればよい。現実の経路が複雑な場合、架空の経路でも単純な経路で計算すればその変化量が求められる。このような便利な性質を持つことから、熱力学において、状態量は非常に重要である。

状態量は系の大きさに依存しないものと依存するものの2種類に分けられる。例えば系を2倍にしたときに変わらない状態量と変わる状態量がある。前者を示強性状態量、後者を示量性状態量という。示強性、示量性の状態量の例として表4・2に示した物理量があげられる。



物理量変化 ΔE =終状態の物理量 E_2 -始状態の物理量 E_1 ;

図4・4 状態量の概念図

状態量の変化 ΔE は経路1でも経路2でも変わらない。その符号は、上式で決まる。

表4・2 状態量の分類

示強性状態量	示量性状態量
圧力 p	長さ l, d
温度 T	体積 V
化学ポテンシャル μ	Gibbsエネルギー G
濃度 C	物質 n
密度 d	内部エネルギー U
	エンタルピー H
	エントロピー S

Gibbsエネルギー G 、化学ポテンシャル μ 、エントロピー S は5章、6章で後述。

③ 熱力学第一法則の説明ができる。

④ 仕事 w と熱 q の符号の定義ができる。

*5 系の内部エネルギー U は、系が持つエネルギーの総量である。原子、

4・2・2 熱力学第一法則は系の内部エネルギーは保存されることを表している

物質の出入りのない閉鎖系について考えよう。系の内部エネルギー*⁵変化 ΔU は、外界と系との間でやりとりされる2つのエネルギー、熱 q

と仕事 w との和で記述される。

$$\Delta U = q + w \quad (4-1)$$

この関係は、熱と仕事に加えられたときの系のエネルギー保存の法則を表すもので、熱力学第一法則とよばれる。系のエネルギーである内部エネルギー U およびその変化 ΔU は、系の変化の経路に依存しない状態量である*6。

ここで、系からの熱 q の出入りや仕事 w が行われる向きを、変数の前の符号で表わされていることに注意しよう。仕事 w と熱 q の符号は、系全体のエネルギー変化を反映するもので、数値と同じくらいに重要な情報である。系がエネルギーを得る方向の符号を正とする。

系に流入する熱：正

系から流出する熱：負

系に外部から加えられた仕事：正

系が外部にする仕事：負

また、孤立系では、系内の部分、部分でエネルギーのやりとりが行われたとしても、系全体としては内部エネルギーの変化がない ($\Delta U=0$)。したがって、熱力学第一法則は、“孤立系では、内部エネルギーは不変である”*7とも言い換えられる。

4・3 理想気体の状態変化に伴う仕事，熱，内部エネルギー変化を求める

4・3・1 自由（真空）膨脹過程では，仕事 w はゼロで内部エネルギー U も変わらない

理想気体の場合、分子間力がないため、温度 T が一定の条件では、膨脹や収縮による圧力変化や体積変化で分子間距離が変化しても、内部エネルギー U は一定である。第3章で学んだ気体分子運動論より、内部エネルギー U は温度 T のみの関数であり、次式で表される。

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (3-20)$$

上式は、温度 T 一定の条件での変化では、内部エネルギー U は不変であることを示している。

理想気体の自由（真空）膨脹（図4・5）を考えよう。理想気体では分子間の相互作用を考えていないので、体積変化によって、系の温度 T が変わらない*8。自由（真空）膨脹であるから外圧 p_{ex} は0である。このため、膨脹に抗する力がないので、力学的エネルギーである仕事 w

電子、核子のエネルギーも含むものであるため、絶対値を求めることは難しいが、内部エネルギー変化 ΔU を求めることはできる。理想気体の場合、第3章の気体分子運動論から、気体分子の運動エネルギーで表され、温度 T に比例する。

*6 気体の状態変化の仕方によって、熱と仕事の出入りは異なってくる。すなわち、内部エネルギー U および内部エネルギー変化 ΔU は変化の仕方に依存しない状態量であるが、熱 q と仕事 w は状態量ではないことに注意してほしい。

*7 このことは、無から仕事を生み出すような永久機関がないことを意味する。永久機関とは、外部からエネルギーを加えなくとも仕事を続ける機関のことであり、第一種永久機関ともいう。このような永久機関が存在するなら、孤立系の内部エネルギーが増大することになってしまう。無から有が生じないことを第一法則が示している。

- ① 理想気体の自由（真空）膨脹で温度および内部エネルギーが変わらない理由を説明できる。
- ② 理想気体の自由（真空）膨脹で仕事 w が0であることを説明できる。
- ③ 式 (4-2) を導出できる。

*8 Jouleの実験として知られている。

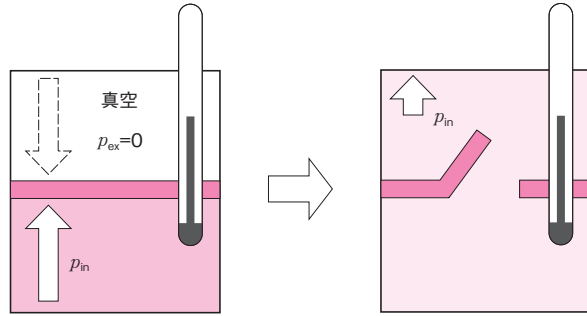


図4・5 気体の自由（真空）膨張過程. p_{ex} : 外圧, p_{in} : 内圧. 膨張前後で温度 T は不変.

*9 内部エネルギー U は変数が複数あるため、偏微分で表される。微分記号 ∂ は rounded d (「丸みのある d」の意) とよばれ、変数が複数ある関数の微分である偏微分を意味する (Appendix 1 を参照のこと)。

は 0 になる。温度 T の変化がないことから熱 q の出入りもない。すなわち、系の内部エネルギー U は自由（真空）膨張前後で一定である。

これを式で表すと、以下のようなになる*9。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (4-2)$$

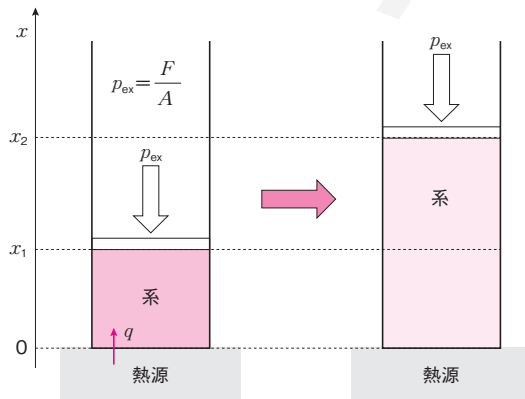
すなわち、内部エネルギー U は温度一定のとき、体積変化および圧力変化に対して不変であることを表現している。

- ④ 仕事 w の式 (4-8) を導出できる。
- ⑤ 符号も含めて、仕事 w の計算ができる。
- ⑥ p - V 図に、仕事の大きさを図示できる。
- ⑦ 定圧過程による内部エネルギー変化の計算ができる。

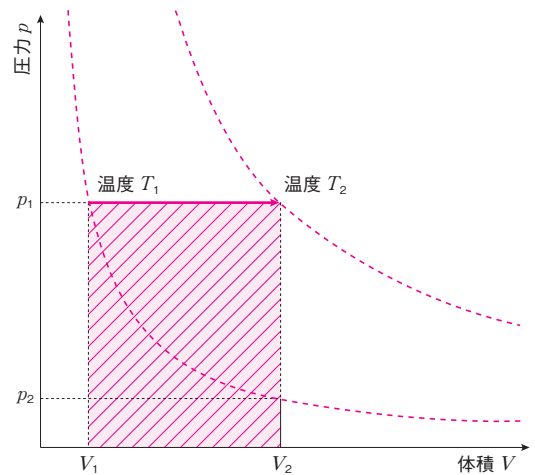
4・3・2 定圧過程における膨張・収縮は温度変化を伴う

閉鎖系で、図4・6 (a) に示すように熱源から熱 q_p *10 を系に加えて、一定の外圧 p_{ex} で体積 V が膨張したときの仕事 w を求めてみよう。この過程を定圧過程という。ここでは体積 V および温度 T を変化させて

*10 熱 q_p の添え字 p は圧力一定であることを意味する。



(a) 定圧膨張過程



(b) 定圧過程の p - V 図

熱源から熱 q が移動して、ピストンが外圧 p_{ex} に逆らって気体が膨張する。

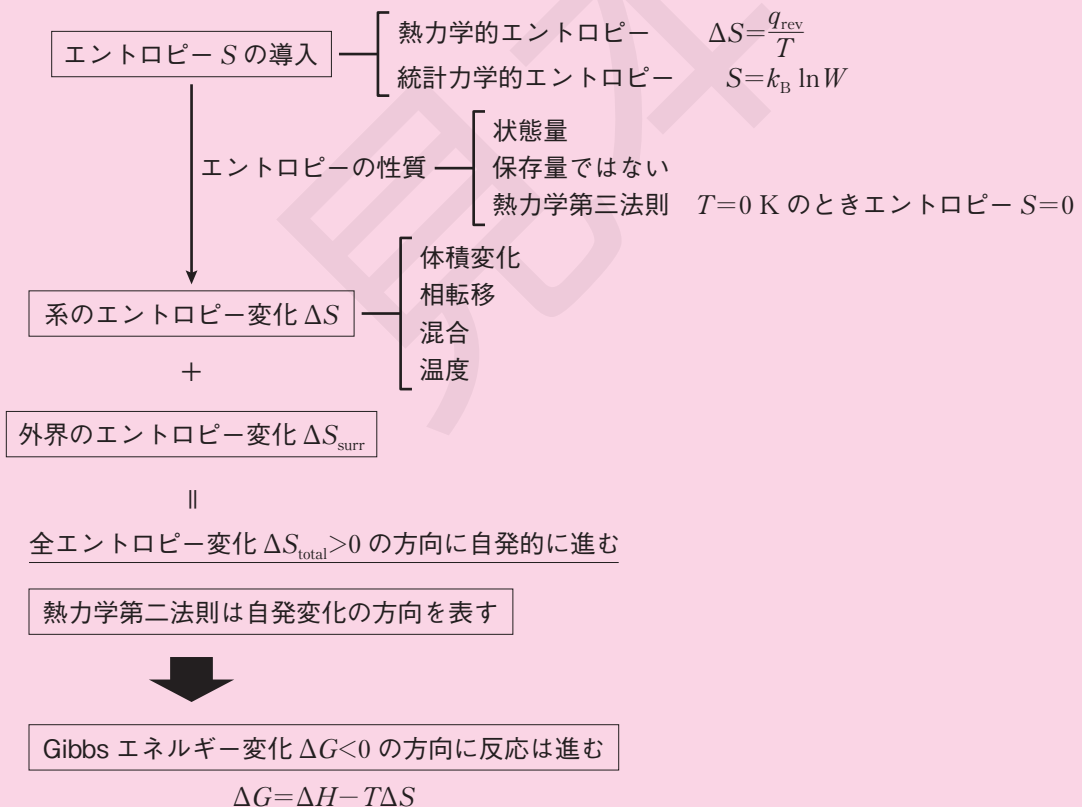
2本の点線は、それぞれ温度 T_1 および温度 T_2 の等温線を表す。矢印は、体積を V_1 から V_2 まで変化させた定圧過程を表す。

図4・6

第5章

変化の方向と Gibbs エネルギー

本章ではエネルギーと同様に、熱力学の基本量として重要なエントロピー (entropy, S) について学ぶ。エントロピーは自発変化 (spontaneous change) の方向を示すものであり、状態量であるが、エネルギーのような保存量ではない。エントロピーには熱力学的な考え方と統計力学的な考え方の2つがあり、両者は同じ結果を示す。系と外界のエントロピーの和が正の場合、自発変化が生ずる。さらに、考えている系だけの性質で、自然現象や反応の方向を知ることができるので有用な Gibbs エネルギー (Gibbs energy, G) について学ぶ。



5・1 エントロピーという新しい状態量を導入する

全エネルギーが変わらないのに、自発的に進行する現象がある。例えば、高温の物体から低温の物体への熱の移動や気体の自由膨張である。また、化学反応においてエネルギーの観点から安定な状態になる反応は発熱反応であるが、実際には吸熱反応で自発的に起こる例もみられる。これらの現象はエネルギーだけが自発的に進行する方向を決めているわけではないことを示しており、変化の方向を理解するにはエネルギーだけでは十分ではなく、新たな熱力学的基本量が必要であることを示している。これがエントロピーである。

- ① 熱力学的エントロピーの式を説明できる。
- ② 統計力学的エントロピーの式を説明できる。

5・1・1 熱力学的エントロピーと統計力学的エントロピーの2種類の表現がある

エントロピーの概念を初めて提案したのは R. J. E. Clausius (クラウジウス) であり、熱 q は状態量ではないが、熱を温度で割ったものが状態量であることを示した。ある状態から別の状態への変化におけるエントロピー変化 ΔS を、可逆過程 (reversible process) で出入りする熱 q_{rev} を用いて、次式で定義した。

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (5-1)^{*1}$$

*1 Clausius の式では、 T を熱源の温度としているが、ここでは、無限小の温度差での可逆的熱移動過程を扱うため、系と熱源 (外界) が熱平衡状態にあるとする。これ以降、 T (外界) = T (系) とする。

これを熱力学的エントロピーとよび、単位は J K^{-1} である。上式は、同じ量の q_{rev} でも、高温の系と低温の系では、エントロピー変化 ΔS が異なることを示している。

式 (5-1) の本質的な意味はすぐには理解されず、激しい論争をよんだ。L. Boltzmann (ボルツマン) は分子レベルのミクロな視点から、統計力学的エントロピーを提案した。

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (5-2)$$

ここで k_{B} は Boltzmann 定数 ($k_{\text{B}} = R/N_{\text{A}}$)、 $\ln W$ は粒子の配置の組み合わせの数である状態数 W (5・1・3 で述べる) の自然対数である。

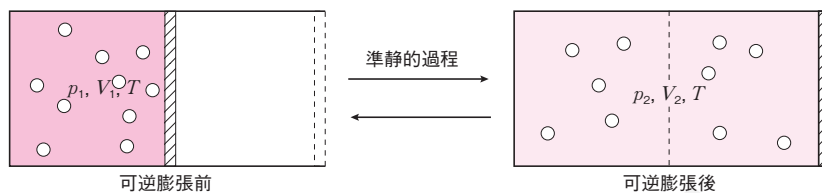
両者の式の形はまったく異なるが、物理化学変化に応用すると、両者は同じ結果を与えることが示されている。

5・1・2 熱力学的エントロピーを使って体積変化に伴うエントロピー変化を求める

③ 可逆過程（準静的過程）のエントロピー変化を導出することができる。
 ④ エントロピー変化が状態量であることを説明することができる。

気体の等温可逆膨張過程（4・3・3）について、 q_{rev} からエントロピーを求めよう（図5・1（a））。系の温度 T 一定で、 p_1, V_1 から p_2, V_2 へ、外圧と系の内圧が常に等しくなるように圧力を無限小ずつ変化させる。等温過程では、内部エネルギー変化 ΔU は0である。仕事 w と熱 q は、熱力学第一法則より、以下のような関係になる。

(a) 等温可逆膨張過程（準静的過程）



(b) 自由膨張過程（不可逆過程過程）

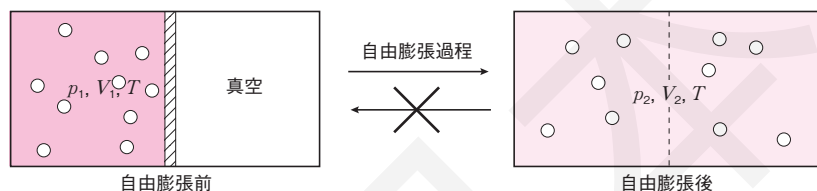


図5・1 体積変化によるエントロピー変化

等温可逆過程（a）と自由膨張過程（b）の膨張前の圧力、体積と温度条件と膨張後の圧力、体積と温度条件は同じである。

$$\Delta U = 0 = q + w \tag{4-1}$$

より、 $q = -w$ となる。式（4-10）より

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{4-10}$$

したがって

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5-3}$$

となる。上式を式（5-1）に代入すると

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{q_{\text{rev}}}{T} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \tag{5-4}$$

となる。膨張過程では $V_2 > V_1$ であるから、エントロピー変化 ΔS は正

の値になる。したがって、膨張によるエントロピー変化 ΔS は正であることを示している。

上記の結果は、 ΔS が変化前の体積 V_1 と変化後の体積 V_2 で決まることを示している。すなわち ΔS は途中の経路に依存しない状態量である(図5・2)。始状態から終状態への経路はいろいろあり、出入りする熱は経路によって異なる。可逆変化過程で出入りする熱 q_{rev} は、不可逆過程(irreversible process)に伴う熱 q_{irr} に比べて常に大きい。

*2 可逆変化過程で出入りする熱 q_{rev} が不可逆過程に伴う熱 q_{irr} より大きくなる理由は、5・4のClausiusの不等式(式(5-45))のところでふれる。

$$q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}} \quad (5-5)^{*2}$$

経路には依存しない状態量であるエントロピーの変化量 ΔS は、可逆変化過程で出入りする熱 q_{rev} から計算できることを記憶にとどめてほしい。

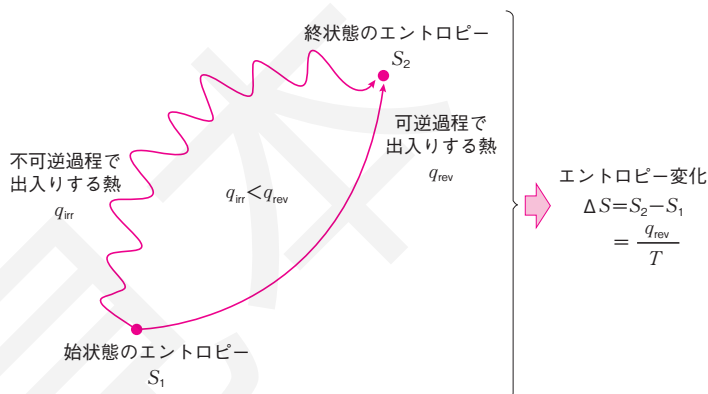


図5・2 エントロピー S は状態量
エントロピー変化 ΔS は可逆過程において出入りする熱 q_{rev} から計算できる。

- ⑤ 自由膨張をミクロな視点から図示することができる。
- ⑥ 状態数 W を説明することができる。
- ⑦ 自由膨張過程におけるエントロピー変化の計算で、状態数 W の計算をすることができる。
- ⑧ 統計力学的エントロピーの式で自由膨張過程のエントロピー変化を求めることができる。
- ⑨ 熱力学的エントロピー変化と統計力学的エントロピー変化が等しいことを示すことができる。

*3 4・3・1 自由(真空)膨脹過程を参照のこと。この過程では、温度 T は変わらない。

5・1・3 統計力学的エントロピーを使って体積変化に伴うエントロピー変化を求める

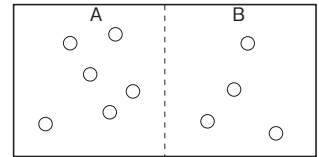
本節ではミクロな視点からの式 $S = k_B \ln W$ を使って、前節と同じように等温膨張過程における ΔS を求め、その結果を熱力学的エントロピーからの結果と比較する。

等温膨張過程において気体分子が容器内でとりうる分布を考えてみよう。始めに左半分の領域(領域Aとする)にいた分子が、仕切りを外して右半分の領域(領域Bとする)を含めた全体に膨張したとする(図5・1(b)、表5・1)。この過程は、自由(真空)膨脹過程と同じである*3。簡単のために、AとBの体積は等しいとおき、全分子数 $N=10$ の場合を例にとる。AおよびBそれぞれに存在する気体分子数の分布は表5・1に示したように、11通りが可能である。

それぞれの場合について組み合わせの数を求める。気体分子が容器内

表 5・1 粒子の分布の組合せの数

A にいる粒子数	B にいる粒子数	状態数	確率	相対的確率
10	0	1	0.001	0.004
9	1	10	0.010	0.040
8	2	45	0.044	0.179
7	3	120	0.117	0.476
6	4	210	0.205	0.833
5	5	252	0.246	1.000
4	6	210	0.205	0.833
3	7	120	0.117	0.476
2	8	45	0.044	0.179
1	9	10	0.010	0.040
0	10	1	0.001	0.004



で A または B に存在する確率は等しく、組み合わせの数は ${}_{10}C_r$ 等 ($r=0\sim 10$) になる*4。これらの組み合わせの数を状態数 W という*5。ある場合の状態数 W が大きいということは、その場合をとる確率が高いことを意味する。 $N=10$ の場合は、A と B の領域に 5 個ずつ同じ数だけ分布している場合の状態数 W が最も大きい。逆に A あるいは B の領域だけに 10 個全部ある場合の状態数が最も小さい。すなわち、A、B のどちらの領域も同じ圧力になっている状態が最も起こりやすく、逆にどちらか一方の領域に全気体分子が片寄っている状態が最も起こりにくいことを示している。

上記の気体分子の状態数の確率計算の結果は、等温膨張過程において、その前後でエネルギーは不変であるのに、A、B 領域とも均一な分布がもっとも起こりやすく、また初めの分布が片寄った状態に自発的に戻ることはないことと対応している。状態数 W が大きいほど起こりやすいので、 W と対数関数 ($S=k_B \ln W$) *6 で関係づけられるエントロピー S が大きいほど、その現象が起こりやすいことを示唆している。

等温膨張過程によって、体積 V_1 から V_2 に膨張したとき、1 個の粒子が V_1 に存在する確率は V_1/V_2 となる。粒子が N 個の場合、 N 個の粒子全てが V_1 にある確率は $(V_1/V_2)^N$ に比例する。すなわち、状態数 W_1 と W_2 の間の関係式は

$$W_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N W_2 \quad (5-6)$$

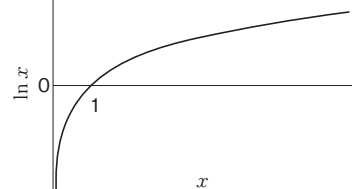
となる。膨張前のエントロピーを S_1 、膨張後のエントロピーを S_2 とすると、等温膨張によるエントロピー変化 ΔS は、式 (5-6) を考慮すると

*4 組み合わせの計算式は以下のようになる。

$$\begin{aligned} {}_n C_r &= \frac{n(n-1)(n-2)\cdots(n-r+1)}{r(r-1)(r-2)\cdots 3\cdot 2\cdot 1} \\ &= \frac{n!}{r!(n-r)!} \end{aligned}$$

*5 実際の分子の状態数についてはコラムを参照のこと。

*6 対数関数は単調増加関数である。
 $y = \ln x$ のグラフ



$x=1$ で対数関数が 0 になることに注意。

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_2 - S_1 \\
 &= k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 \\
 &= k_B \ln \frac{W_2}{W_1} = k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \\
 &= Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5-7)
 \end{aligned}$$

*7 n は物質質量である。式の変形の最後のところで、以下の関係式を用いた。

$$k_B = \frac{R}{N_A}, \quad n = \frac{N}{N_A}$$

となる*7。気体分子の分布の組み合わせの確率論から始めた計算であるが、結果はマクロな物理量である体積 V と物質質量 n で表されることがわかる。すなわち、状態数 W を具体的に計算することなく、 ΔS がマクロな物理量である体積 V の比と物質質量 n から求められることがわかる。

以上のようにして得られた式 (5-7) は、熱力学的エントロピー式 (5-1) を使って求めた結果と同じである。すなわちミクロな視点から得られる熱力学的エントロピー式 (5-1) とマクロな視点から得られる統計力学的エントロピー式 (5-2) は同じ内容を扱っていることを示している。

さらに、膨張過程が準静的に進行するのか、自由膨張で進行するのかにかかわらず、同じ結果を示すことから、エントロピーが経路に依存しない状態量であることがわかる。

5・2 系のエントロピー変化を求める

前節の熱力学的エントロピーと統計力学的エントロピーの一般論から、エントロピーの概要が示され、可逆過程で生成する熱 q_{rev} を温度 T で割った物理量が統計的な起こりやすさを反映していることがわかった。本節では具体的に、いくつかの変化過程について系のエントロピー変化を計算により求める。

- ① 融解によるエントロピー変化を求めることができる。
 ② 蒸発によるエントロピー変化を求めることができる。

5・2・1 相転移に伴うエントロピー変化を計算する

相転移過程では、系の温度は一定のまま、外部からの熱の流入によって、固体と液体あるいは液体と気体の成分量が変わる。相転移温度（融点や沸点）における ΔS の計算において、次の条件をもとにしている。

- (1) 相転移温度では、系の温度が一定である。
- (2) 相転移温度では、熱は可逆的に出入りする。
- (3) 一定圧力下での相転移なので、出入りする熱は物質のエントロピー変化に等しい。