

ギブスの自由エネルギーとは？ エントロピーとは？

娘 **D** (大学生で高校生の家庭教師をしている) と父 **F** (高校物理の教師) の会話です。

D: 化学の教科書見てびっくり! 変わったところいろいろあるみたい。「 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 」がなくなっていた。それに「反応熱がエンタルピー」になって、参考として「ギブスとエントロピー」が出ていたんだ。高校で、化学の先生たちどうしてる?

F: ちょうどこのあいだ「エンタルピー」の話をしたところだった。先生たちはとくに混乱なくやってるようだよ。でも、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のことは父さん知らなかったよ。教えにくくなるね〜。

D: 物理ほどじゃないと思うけど。ところで、「エントロピー」を物理の専門家としてはどう教える?

F: 待ってました! 実はそう来るかと思って準備してたんだ。

D: うえ〜、長くなりそう。

F: いくぞ〜。まず、自然現象の変化の方向を決めるのは2つある。

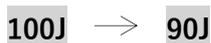
1つは、「エネルギーの低い方に進む」こと。高いところに物体を置くと、エネルギーの低い下の方に落下していくのと同じだ。鉄が自然にさびていくのは、鉄と酸素がバラバラのときよりも、酸化鉄のエネルギーが低いためだ。

2つめは、「バラバラになろうとする方に進む」こと。温度の高い物体と温度の低い物体をくっつけると、やがて同じ温度になる。外部からのエネルギーの出入りがないとすると、全体のエネルギーは変わらないが、高温物体から低温物体にエネルギーが移動する。全体が同じ温度のなるというのは、混ぜてバラバラな状態になることなんだ。

D: 酸化鉄より鉄と酸素の方がバラバラだから、逆に反応が進むんじゃない?

F: そこが重要なところだ。「エネルギーの低い方に進む」向きと、「バラバラになろうとする方に進む」向きが逆のとき、どちらに進むか決めるのが「ギブスの自由エネルギー」だ。

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ この反応がどちらに進むのか考える。左側の状態でのエネルギーを 100J, 右側の状態でのエネルギーを 90J とすると、エネルギーの低い右に反応が進もうとする。このエネルギーを「エンタルピー」といい、その変化量を $\Delta H = 90\text{J} - 100\text{J} = -10\text{J}$ と表す。



① 50J → 60J 次にバラバラになろうとする強さだが、これもエネルギーで表す。その値が大きいほどバラバラになろうとする強さが強く、大きな値の方に反応が進もうとする。①〜③の場合で考えると、①は右、②と③は左に反応を進めようとする。では実際に反応はどちらに進むのか?

① のときは、右に進めようとする強さ $100\text{J} - 90\text{J} = 10\text{J}$, 同じく右に進めようとする強さ $60\text{J} - 50\text{J} = 10\text{J}$ で右に反応が進む。

② のときは、右に進めようとする強さ $100\text{J} - 90\text{J} = 10\text{J}$, 左に進めようとする強さ $50\text{J} - 40\text{J} = 10\text{J}$ でどちらにも進まない。

③のときは、右に進めようとする強さ $100\text{J} - 90\text{J} = 10\text{J}$ 、左に進めようとする強さ $50\text{J} - 30\text{J} = 20\text{J}$ で左に反応が進む。

D: ややこしい!

F: そこであまりくどくど考えなくてもいいように、右から左を引いて、

$$\textcircled{1} (90\text{J} - 100\text{J}) - (60\text{J} - 50\text{J}) = -20\text{J}, \textcircled{2} (90\text{J} - 100\text{J}) - (40\text{J} - 50\text{J}) = 0\text{J}$$

$$\textcircled{3} (90\text{J} - 100\text{J}) - (30\text{J} - 50\text{J}) = +10\text{J}$$

と計算した値を「ギブスの自由エネルギーの変化」と名付けて、この値が負の方向に反応が進むと考えることにしたんだ。正の値のときは逆向きに反応が進むことになる。

D: 反応熱も変わるの?

F: ギブスの自由エネルギーは、反応の方向を決めるときに用いる道具みたいなものだ。発熱量や吸熱量などの実際のエネルギーの出入りは、エンタルピーで求めるよ。この例の場合、反応が右に進んだとすると 10J の発熱、左に進んだとすると 10J の吸熱となる。

D: じゃあ、バラバラになろうとする強さを表すエネルギーって何なの?

F: バラバラな方に反応を進めようとする強さをエネルギーで表したもので、物体が実際に持っているエネルギーではない。ここが一番ややこしいところだ。

実は、バラバラ度合いを表すための新しい物理量「エントロピー」を勝手に作ってしまったんだ。突然だけど、水! 温度が高いとバラバラになろうとする強さが大きくなり水蒸気になる。温度が低いとバラバラになろうとする強さが小さくなり氷になる。そこで、バラバラになろうとする強さを考えるとき使いやすいうように、「温度×エントロピー=エネルギー」になるように定義を調整したんだ。

D: ム〜リ〜。お父さんの話って、一方的で眠くなる。

F: 確かに。これじゃあアクティブラーニングにならないな。

じゃあ問題! 図のような容器に2個の分子が入っている。間の仕切りをとると、分子の右と左の配置は何通りあるか?



D: 4通り。



F: 正解。このとき、最初の状態よりバラバラ度合いが4倍になったと考えるんだ。

D: でも分子は均等に分布するから、まんなかの2つだけ考えるんじゃないのかな。

F: ところが、分子は乱雑に動き回っているから、両側の状態もあるんだ。

D: うそでしょ〜、信じられない。容器の片側が突然真空になるってことでしょうか?

F: じゃあ、分子が 100 個あったら何通りの配置になる？

D: 組み合わせだね。私得意なんだ。左側を a, 右側を b として、

$(a+b)^{100} = {}_{100}C_0 a^{100} b^0 + {}_{100}C_1 a^{99} b^1 + \dots + {}_{100}C_{99} a^1 b^{99} + {}_{100}C_{100} a^0 b^{100}$, $a=b=1$ とおいて、 2^{100} 通りだね。

F: 正解。では、その中でちょうど半分ずつになる確率を考えてごらん。

D: よ〜し、 ${}_{100}C_{50} \div 2^{100}$ だね。 ${}_{100}C_{50} = 100! / (50!50!)$ だから、計算機を使って… 0.08 (8%) だ。

え〜、こんなに確率低いの？ 分子が 4 個のときは、 $2/4=0.5$ (50%) だったのに。

F: ちょっと待った！ここで視点を変えて、 $({}_{100}C_{49} + {}_{100}C_{50} + {}_{100}C_{51}) \div 2^{100}$ とまんなかから 1 つずつ広げて
いって確率が 0.9 (90%) を超すところを見つけてごらん。

D: う〜ん、面倒…そうだ！エクセルで 0.08 (もう少し正確に $0.0795\dots$) $\times 50/51 \times 2$ (両側) を計算して、
この値 $\times 49/52$, さらにその値 $\times 48/53\dots$ という欄を作り、求めた値をその都度足し合わせていく欄を
別に作って、0.9 を超すところを見つければいいね。

F: なるほど、やるね〜。じゃあついでに、分子 1000 個のときでも計算してみて。

D: うひゃ〜、… (しばらくして) …できた！

100 個のときは ${}_{100}C_{43} \sim {}_{100}C_{57}$, 1000 個のときは ${}_{1000}C_{479} \sim {}_{1000}C_{521}$ で確率が 0.9(90%) を超した。

F: ご苦労さん。この結果を次のように見る。

$15({}_{100}C_{43} \sim {}_{100}C_{57}) \div 101 ({}_{100}C_0 \sim {}_{100}C_{100}) = 0.15$ より、100 個のときは、ちょうど半分ずつに分かれたと
ころを中心として、全分布パターンの 15% 幅の状態が可能性 90% になる。

$43({}_{1000}C_{479} \sim {}_{1000}C_{521}) \div 1001 ({}_{1000}C_0 \sim {}_{1000}C_{1000}) = 0.04$ より、1000 個のときは、ちょうど半分ずつに分
かれたところを中心として、全分布パターンの 4% 幅の状態が可能性 90% になる。

D: わかった、分子数が増えると 90% の幅がどんどん狭くなるんだね。分子の数が 1mol だと 6×10^{23} 個
だから、ほぼ半分に近い状態しかとらないということになるね。

F: そうなんだ。でも、全ての分子が左または右に集まる可能性も完全に 0 ではない。この部屋の分子
が全て部屋の半分が集まることが絶対にないとは言いきれない。あつたとしても気がつかないくらい
一瞬だろうけど。

そこで、話が戻るけど、バラバラ度合い「エントロピー」を S として、次のように定義する。

$S = (R/N_A) \times \log W$ R は気体定数, N_A はアボガドロ数だよ。

W は全分布パターンの組み合わせ数, さっきの例であれば、 N 個の分子が仕切りで全部左側に閉じ
込められているとき $W=1$, 仕切りをとったとき $W=2^N$ とする。仕切りをとると、バラバラ度合い
が次のように増加する。

$\Delta S = (R/N_A) \times (\log 2^N - \log 1) = (R/N_A) \times (N \log 2 - 0) = n \times R \times \log 2$ この n はモル数だ。

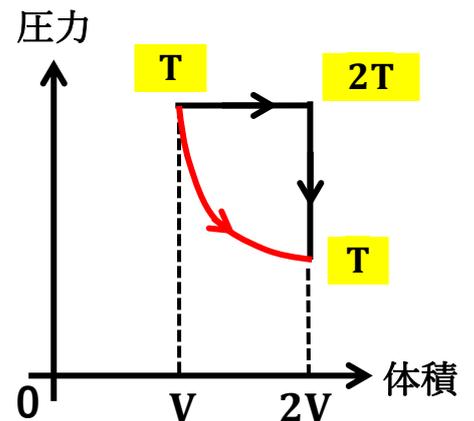
D: 一気にきたね。あれ、この間家庭教師先で、等温変化で体積を2倍にするときの仕事やったけど、確か、 $仕事=nRT \times \log 2$ だった。え〜、「温度×エントロピー」にするとおんなじだ！

F: よかった、説明が楽になる。等温変化で体積を2倍にするとき、熱量の出入りは？

D: 熱力学第1法則（内部エネルギーの変化）=（加えられた熱量）+（加えられた仕事）を使うよ。膨張しているから（加えられた仕事） $= -nRT \times \log 2$ 、（内部エネルギーの変化） $= nC_V \Delta T = 0$ だから（加えられた熱量） $= nRT \times \log 2$ だね。

F: よろしい。「バラバラにするとき加えた熱=バラバラにする強さ=温度×エントロピー」となるんだ。

D: でもね、家庭教師で解いた問題、右のような変化だったんだけど、右の図で赤が等温変化、黒が定圧変化と定積変化。変化のさせ方によって仕事や熱の値が違ってたと思うんだ。



F: 黒の線で変化したとき、加熱した値いくらになる？

D: $Q = nC_p(2T - T) + nC_V(T - 2T) = n(C_p - C_V)T = nRT$
 $\log 2 = 0.69$ だから、加えた熱量が違ってている…

F: 突然だけど、 $\int_T^{2T} \frac{nC_p}{T} dT + \int_{2T}^T \frac{nC_V}{T} dT$ を計算して。 T は積分範囲の T ではなく変化途中の変数だ。

D: $nC_p(\log 2T - \log T) + nC_V(\log T - \log 2T) = n(C_p - C_V) \log \frac{2T}{T} = nR \log 2$ え〜、何なのこれ。

F: 実はエントロピーの定義はもう一つ $s = \int \frac{dQ}{T}$ というのがあるんだ。

さっきの例では、定圧変化のとき $dQ = nC_p dT$ 、定積変化のとき $dQ = nC_V dT$ とした。

等温変化のときは、熱力学第1法則 $0 = dQ - pdV$ と $pV = nRT$ から $\int \frac{dQ}{T} = \int_V^{2V} \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T}$ とした。

$s = \int \frac{dQ}{T} = (R/N_A) \times \log W$ ということだ。

D: でも、ここの値が変化のさせ方によって違うことになり、矛盾してるよ。

F: バラバラの度合いは、途中の変化のさせ方に関係なく同じだよ。だから、この値は実際に加えた熱と一致するとは限らないんだ。この値は、ギブスの自由エネルギーを考えるときに使う仮想的な熱と考えてくれ。等温変化のときは実際の熱と一致するが…

D: でも、なんかハイそうですかといかない感じ。例えば断熱膨張で体積2倍にしたら？組み合わせの数はさっきのままだけど、もう一つの定義は $dQ=0$ だから結果が合わなくなるよね。これも同じ理由なの？

F: 厳しいところ付いてくるね。前の例をもう一度見てごらん。 $S = \int \frac{dQ}{T}$ の dQ は実際に入出力した

熱で計算してたよね。断熱変化も $dQ=0$ として計算していいんだ。だから $\int \frac{dQ}{T} = 0$ となる。

バラバラ度合いは、分子の位置と運動が関係しているから、速度に関連したバラバラ度合いも考慮しなければならないんだ。等温変化は分子の速度が変わらないから、位置だけで計算できたけど断熱膨張させると温度が下がって、速度の分布のバラバラ度合いが小さくなる。それが体積が増加してバラバラ度合いが増えた分を打ち消してしまうんだ。

D: 速度に関連したバラバラ度合いというのが、今ひとつイメージできないけど…。

ところで、この例は気体の状態変化で、物質の反応ではないような感じだけど？

F: この質問は予想していたよ。

水素の元素記号ではないよ。

ところで、エンタルピーは物質ごとに 25°C, 1気圧 の値が一覧で示されていたよね。

H₂ はバラバラの H と H よりエネルギーが低く、『H+H → H₂ ΔH = -436kJ (水素分子 1mol あたりの値)』, 同じように O₂ はバラバラの O と O, H₂O はバラバラの H と H と O より、いくらエネルギーが低いかわかっていて、一覧に示されている。

したがって、ヘスの法則を使うと『2H₂+O₂ → 2H₂O ΔH = -286kJ (水分子 1mol あたりの値)』を求めることができる。

同じように、エントロピーも物質ごとに 25°C, 1気圧 の値が一覧で示されている。

各物質のエントロピーは、0K のとき $S = 0$ として、 $S = \int \frac{dQ}{T}$ を用いて、熱量 dQ と温度 T を測定して、実験的に求めていくんだ。固体、液体、気体に関係なく、また融解や気化する過程でもこの式を使うことができる。 $S = (R/N_A) \times \log W$ でも求められるが、分子の回転や分子を構成する原子の振動などいろいろなバラバラ度合いを考慮することになり、分子や原子レベルでの分子の振るまいがはっきりわかっていないところが多いので、使えないことが多い。

問題!

25°C, 1気圧 で各 1mol のエントロピーは、H₂ が 131J/K, O₂ が 205J/K, H₂O が 70 J/K である。

2H₂+O₂ → 2H₂O のギブスの自由エネルギーの変化『ΔG = ΔH - TΔS』を求めよ。

D: H₂ + $\frac{1}{2}$ O₂ → H₂O として計算した方が楽だね。ΔH = -286kJ, 温度は T = 25 + 273 = 298K だから、
ΔG = (-286kJ) - 298K × {70 J/K - (131J/K + $\frac{1}{2}$ × 205J/K)} ÷ 1000 = -237kJ だね。負の値だから、右に反応が進むというわけだ。

F: 大正解! ご苦労さん。

後日

D:大学の友達と話をしたんだけど、父さんの説明だどつじつまの合わない現象があるといわれたんだ。
気体の「体積が2倍、はじめと変化後の温度が同じ」ときのエントロピー変化だけど、右側の容器が真空のとき、真空に膨張するとき温度が変わらないから分子の運動状態が変わらず $S = (R/N_A)\log W$ で計算して $\Delta S = nR\log 2$ でいいと思う。だけど、真空に膨張するとき、外部との熱や仕事の出入りが

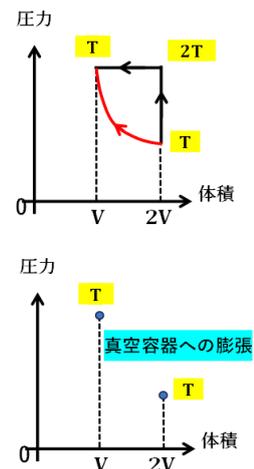
ないから、 $s = \int \frac{dQ}{T}$ で計算すると、 $\Delta S = 0$ となるよ。

F:するどい質問だ。

実は、 $S = (R/N_A)\log W$ は全てに使えるけど、 $s = \int \frac{dQ}{T}$ は使えない場合がある。使えない変化を「不可逆変化」という。

右図を見てくれ。前に扱った変化は、熱や仕事の出入りを逆方向にすると元に戻ることができる。これを「可逆変化」という。

ところが真空に膨張させたときは、途中の変化をグラフに示すことができない。熱や仕事の出入りなしで元の状態に戻せないのだ!
不可逆変化のときは、「はじめと変化後の状態が同じ可逆変化」でエントロピーを計算することになる。



D:熱力学って、他の分野に比べてすっきりしないことが多いって聞いていたけどこういうことか。
ところで、自然現象は全てエントロピーが増加するって聞いていたけど…。

F:最初に、自然現象の変化の方向を決めるのは2つあり、「エネルギーの低い方に進む」と「バラバラになろうとする方に進む」といったよね。「エネルギーの低い方に進む」度合いを「エントロピー」といって、それって変化に伴う外部との熱の出入りだった。実は、「エネルギーの低い方に進む」は、外部が「バラバラになろうとする方に進む」に書き換えることができ、外部も含めた全体で考えると、自然現象は常に全体が「バラバラになろうとする方に進む」、エントロピーが増加する方向に進むことになるんだ。

D:ふ〜ん…。