

3-6 熱力学第二法則

- 不可逆過程を含むサイクル(図3.4)  
状態1→実際に生じた変化(不可逆変化)→  
状態2→思考的な可逆変化→状態1

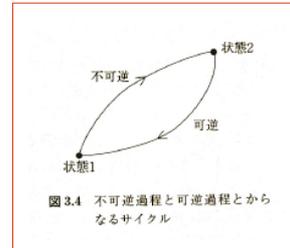


図 3.4 不可逆過程と可逆過程とからなるサイクル

- Clausiusの不等式より

$$\oint \frac{d'Q}{T_e} = \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} + \int_2^1 \frac{d'Q_r}{T}$$

$$= \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} - \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} = -\int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e}, \quad \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} \neq -\int_2^1 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} \quad (\text{注意: 状態量と経路関数})$$

$$\therefore \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} < \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T}$$

- 状態1→状態2の変化に対するエントロピー変化と換算熱量の総和との比較

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} > \int_1^2 \frac{d'Q_{ir}}{T_e} \quad (\text{熱力学第二法則})$$

- 熱力学第二法則-自発変化の方向を規定するもの  
状態1→状態2の変化に対して, エントロピー変化が換算熱量の総和よりも大きければ, その変化は自発変化(不可逆変化)である。

$$\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_e} \quad \left( dS \geq \frac{d'Q}{T_e} \right) \quad (\text{等号は可逆変化})$$

(可逆変化が基準となる)

- 外界のエントロピー変化( $dS_e, \Delta S_e$ )の定義と熱力学第二法則  
[系が吸収した熱量( $d'Q$ ), 外界が吸収した熱量( $-d'Q$ )]  
熱力学第二法則の微分形より

$$dS + \frac{(-d'Q)}{T_e} = dS + dS_e \geq 0$$

有限の変化では

$$\Delta S + \Delta S_e = \int_1^2 dS + \int_1^2 dS_e = \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T} + \int_1^2 \frac{(-d'Q)}{T_e} \geq 0$$

“系と外界を含めた全エントロピーは減少することはない, 増加し続けている”

3-7 エントロピー変化 $\Delta S$  の計算

・基本:熱力学第一法則に可逆変化を適用すること

$$d'Q_r = dU - d'W_r = dU + PdV = dH - VdP$$

$$\therefore dS = \frac{d'Q_r}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$

(1) 系の温度変化に伴う $\Delta S$  ( $T_1 \rightarrow T_2$  に可逆変化)

・定圧変化  $dS = dH/T = nC_{P,m}dT/T$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m} dT/T = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

・定積変化  $dS = dU/T = nC_{V,m}dT/T$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT/T = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

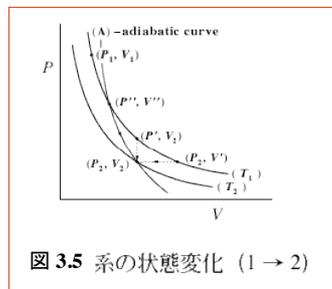
(2) 相変化(相転移)に伴う $\Delta S$  (温度 $T_t$ , 圧力 $P$ 一定の定温定圧可逆変化)

( $\Delta_\alpha^\beta S$  :  $\alpha$  相 $\rightarrow\beta$  相の相変化に伴うエントロピー変化)

$$\Delta_\alpha^\beta S = n(S_m^\beta - S_m^\alpha) = \int dS = \int \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T_t} \cdot \int d'Q_r = \frac{1}{T_t} \cdot \int_{n=0}^{n=n} \Delta_\alpha^\beta H_m dn$$

$$= \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T_t} \int_{n=0}^{n=n} dn = \frac{n \cdot \Delta_\alpha^\beta H_m}{T_t} \quad \left( \Delta_\alpha^\beta S_m = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T_t} \text{ per 1 mol} \right)$$

(3) 理想気体の状態変化に伴う $\Delta S$  [状態1( $P_1, V_1, T_1$ ) $\rightarrow$ 状態2( $P_2, V_2, T_2$ )]



次の3つの変化(経路)を考える。

- (a) (定温 $\rightarrow$ 定積)可逆変化
- (b) (定温 $\rightarrow$ 定圧)可逆変化
- (c) (定温 $\rightarrow$ 断熱)可逆変化

エントロピー $S$  は状態量であるので、その変化量 $\Delta S$ は経路に依らず、一定である。<考察事項>

理想気体:  $dU = nC_{V,m}dT$ ,  $dH = nC_{P,m}dT$ ,  $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

(a) 定温変化 $\Delta S_1[V_1 \rightarrow V_2 (P_1 \rightarrow P^*)]$  → 定積変化 $\Delta S_2[T_1 \rightarrow T_2 (P^* \rightarrow P_2)]$

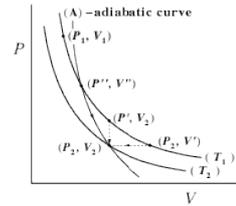
$$dS = (dU + PdV) / T = n(C_{V,m}dT / T + R dV / V)$$

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = n \left\{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \right\}$$

(b) 定温変化 $\Delta S_3[P_1 \rightarrow P_2 (V_1 \rightarrow V^*)]$   
→ 定圧変化 $\Delta S_4[T_1 \rightarrow T_2 (V^* \rightarrow V_2)]$

$$dS = (dH - VdP) / T = n(C_{P,m}dT / T - R dP / P)$$

$$\Delta S = \Delta S_4 + \Delta S_3 = n \left\{ C_{P,m} \ln(T_2 / T_1) - R \ln(P_2 / P_1) \right\}$$



(c) 定温変化 $\Delta S_5[V_1 \rightarrow V^* (P_1 \rightarrow P^*)]$  → 断熱変化 $\Delta S_6[T_1 \rightarrow T_2 (V^* \rightarrow V_2)]$

$$\Delta S_6 = \int d'Q_r / T = 0$$

$$dS = (dU + PdV) / T = n(C_{V,m}dT / T + R dV / V) \rightarrow nR dV / V$$

$$\Delta S = \Delta S_5 + \Delta S_6 = nR \ln(V^* / V_1) = n \left\{ R \ln(V_2 / V_1) + [R / (\gamma - 1)] \ln(T_2 / T_1) \right\}$$

$$T_1 V^{(\gamma-1)} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \therefore V^* = (T_2 / T_1)^{1/(\gamma-1)} V_2$$

<(a), (b), (c) での $\Delta S$ は当然同じ値>

(4) 理想気体 A, B の定温・定圧混合に伴う $\Delta S$

・可逆混合の過程

- (1) 理想気体 A, B それぞれが混合後の体積  $V_f$  になるまで、定温可逆膨張(圧縮)する。(  $V_f = V_A + V_B$  )
- (2) 続いて、定温可逆混合する。

・混合に伴うエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$

- (1) 理想気体 A, B の定温可逆膨張

$$\Delta S_1 = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= n_A R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + n_B R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

$$= -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

- (2) 理想気体 A, B の定温可逆混合

$$\Delta U = 0, \quad W_r = 0, \quad \therefore Q_r = \Delta U - W_r = 0$$

$$\therefore \Delta S_2 = Q_r / T = 0$$

したがって

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

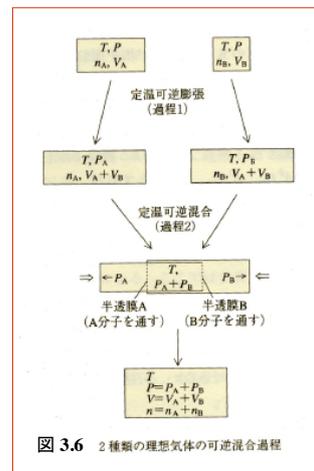


図 3.6 2 種類の理想気体の可逆混合過程

- 多種類の理想気体の混合に伴うエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_i \ln x_i$$

- ・ 混合後の系のエントロピー  $S$

$$\Delta_{\text{mix}}S = S - (n_A S_{A,m} + n_B S_{B,m}) = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$\therefore S = (n_A S_{A,m} + n_B S_{B,m}) + \Delta_{\text{mix}}S$$

$$= n_A(S_{A,m} - R \ln x_A) + n_B(S_{B,m} - R \ln x_B)$$

- 多種類の理想気体から成る系のエントロピー  $S$

$$S = \sum n_i (S_{i,m} - R \ln x_i)$$

- ・ 混合前の理想気体 A, B の圧力が異なる場合のエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$   
[混合の過程(1): 混合後の体積  $V_f$  になるまで, 可逆膨張(圧縮)]

$$\Delta_{\text{mix}}S = n_A R \ln(V_f / V_A) + n_B R \ln(V_f / V_B)$$

### <3章 練習問題 : 3.1> エントロピー変化 $\Delta S$ の計算

- (a) 理想気体の定温可逆膨張(圧縮)

$$\Delta S = n \{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \}, \quad \Delta S = n \{ C_{P,m} \ln(T_2 / T_1) - R \ln(P_2 / P_1) \}$$

- (b) 相変化(定温・定圧可逆変化)

$\text{H}_2\text{O}$  は,  $0^\circ\text{C}$  で氷と水が平衡,  $100^\circ\text{C}$  で水と水蒸気が平衡(可逆変化)

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = n \cdot \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m / T_t$$

- (c) 理想気体の定温不可逆膨張

エントロピーは状態量であるので, 経路に依存しない。最初と最後の状態で  $\Delta S$  は決まる。

$$\Delta S = n \{ C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + R \ln(V_2 / V_1) \}$$

- (d) 単原子分子理想気体の断熱可逆膨張

系の最初と最後の温度と体積が分かっている。(Poissonの式など使う必要がない)

- (e) 単原子分子理想気体の断熱不可逆膨張

(c), (d)と同じ。惑わされないように注意すること。

- (f) 実在気体の定圧下での温度変化(可逆変化を想定する)

$$dS = dH / T = n C_{P,m} dT / T, \quad \Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} n C_{P,m} dT / T$$