

## 3-8 熱力学第二法則の応用

(熱力学第二法則)  $\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_e}, \quad \Delta S + \Delta S_e \geq 0$

<基本> 系の(1→2)の変化に対して,  $\Delta S$ と換算熱量の総和を比較する。  
あるいは,  $\Delta S$ と $\Delta S_e$ との和を求める。

上式で, **不等号が成立: 実際に生じた(1→2)の変化は不可逆変化**  
**等号が成立: 実際に生じた(1→2)の変化は可逆変化**

<注> 換算熱量の総和や外界のエントロピー変化の値は, 実際に生じた変化[(1→2)の方向]に対応させて求める。ただし, **系のエントロピー変化は可逆変化を想定して計算する。**

## (1) 理想気体の真空への拡散(定温変化) &lt;ジュールの実験参照&gt;

[系: 状態1( $P_1, V_1, T$ )→状態2( $P_2, V_2, T$ )] (注: 状態1は真空も含める)

・系のエントロピー変化:  $\Delta S = nR \ln(V_2 / V_1) > 0$

理想気体の定温変化:  $\Delta U = 0$ , 系がした仕事:  $-W = \int P_e dV = 0$ ,  $\therefore Q = 0$

・外界のエントロピー変化:  $\Delta S_e = Q_e / T_e = -Q / T_e = 0$  ( $Q = 0$ )

$\therefore \Delta S + \Delta S_e > 0 \longrightarrow$  この変化は不可逆変化

## (2) 理想気体の定温・定圧混合

[系の状態1(A, Bが独立に存在): A( $n_A, P, V_A, T$ ), B( $n_B, P, V_B, T$ )  
→状態2(混合後): ( $n_A + n_B, P, V_A + V_B, T$ )]

・系のエントロピー変化:  $\Delta S = \Delta_{\text{mix}} S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) > 0$

・外界のエントロピー変化:  $\Delta U = 0, -W = \int P_e dV = 0, \therefore Q = \Delta U - W = 0$

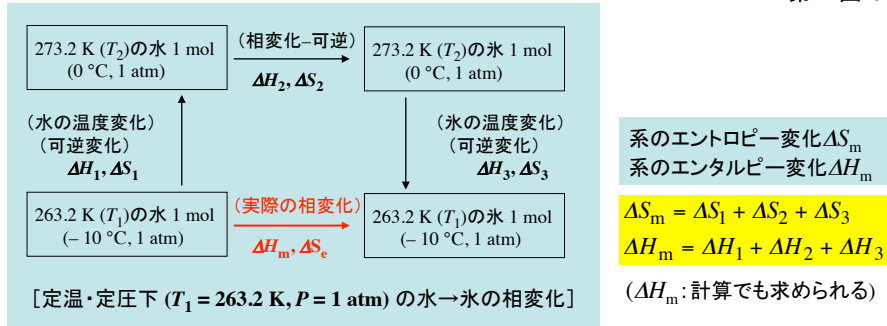
実際の変化:  
 $P_e = P, \Delta V = 0$   
 $\therefore \Delta S_e = Q_e / T_e = -Q / T_e = 0$

$\therefore \Delta S + \Delta S_e = \Delta_{\text{mix}} S + \Delta S_e > 0 \longrightarrow$  この変化は不可逆変化

## (3) 相変化(定温・定圧下での変化): 練習問題 3.4

[系の状態1(-10°C, 1 atm下の過冷水)→状態2(-10°C, 1 atm下の氷)]  
凝固熱(固化熱)が発生

- ・この変化は不可逆変化(自発変化)である。熱力学第二法則に基づいて, このことを証明する。
- ・その際, **系のエントロピー変化 $\Delta S$ を求めるには, 最初と最後の状態は系と同じであるが, 実際に系が辿った過程とは関係なく, 可逆過程を考える必要がある。**
- ・外界のエントロピー変化 $\Delta S_e$ は, 実際に発生した凝固熱(あるいは計算値 $\Delta H$ )から求める。



$$\Delta S = C_{P,m}(l) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_f^\circ H_m (< 0, \text{ at } T_2)}{T_2} + C_{P,m}(s) \ln \frac{T_1}{T_2} = -20.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} < 0$$

$$\Delta S_e = \frac{-Q}{T_e} = \frac{-\Delta_f^\circ H_m (> 0, \text{ at } T_1)}{T_1} = 21.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\therefore \Delta S + \Delta S_e = 0.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (> 0) \longrightarrow$  この変化は不可逆変化

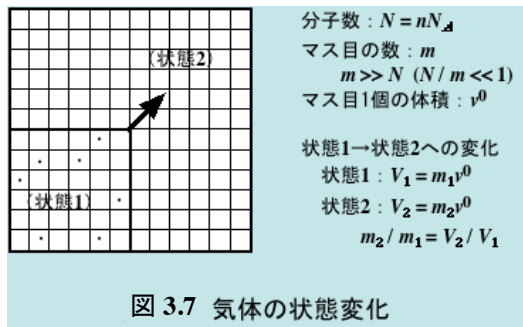
$C_{P,m}(l) = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, C_{P,m}(s) = 37.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$   
 $\Delta_f^\circ H_m (\text{at } 0^\circ \text{C}) = -6.01 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f^\circ H_m (\text{at } -10^\circ \text{C}) = -5.63 \text{ kJ mol}^{-1}$

3-9 エントロピーの分子論的意味

(1) エントロピー  $S$  と微視的状态数  $W$  との関係式 (Boltzmannの公式)

$S = k_B \ln W$  ( $k_B = k$ : Boltzmann constant)

<例> 理想気体の定温変化 (内部エネルギー  $U$  一定, 配置の問題)



・微視的状態数  $W$  の計算

$m$  個のマス目に  $N$  個の **区別できる分子** を入れる方法の数  $W'$

$$W' = m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdots (m-N+1) \quad (\text{図を書いて考えよ})$$

実際は分子は区別できない。一つの分子配置に対して  $N!$  個多く数え過ぎている。(分子が区別できるときは、一つの配置に対して、 $N!$  個の順序がある) したがって、区別できる(独立な)分子配置の数=微視的状態数  $W$  は

$$N! \cdot W = W', \quad \therefore W = W' / N!$$

$$W = \frac{m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdots (m-N+1)}{N!} = \frac{m!}{(m-N)! \cdot N!}$$

[マス目の数  $m \rightarrow$  多(体積  $V \rightarrow$  大), 分子数  $N \rightarrow$  少] のとき, 微視的状態数  $W \rightarrow$  大

・マス目の数  $m$  および分子数  $N$  の値が非常に大きく(Avogadro数), また  $(N/m)$  の値が非常に小さいとき, 以下の近似式を用いて微視的状態数  $W$  を求める。

$$x \text{ is very large: } \ln x! \cong x \ln x - x$$

$$y \text{ is very small: } \ln(1+y) \cong y, \quad y^2 \cong 0$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln m! - \ln(m-N)! - \ln N! \\ &\cong m \ln m - (m-N) \ln(m-N) - N \ln N \\ &= -(m-N) \ln(m-N) - m \ln m + N \ln N \\ &= -(m-N) \ln(m-N) - (m-N) \ln m + N \ln N - N \ln m \\ &= -m \left[ \left(1 - \frac{N}{m}\right) \ln \left(1 - \frac{N}{m}\right) + \frac{N}{m} \ln \left(\frac{N}{m}\right) \right] \\ &\cong -m \left[ -\frac{N}{m} + \left(\frac{N}{m}\right)^2 + \frac{N}{m} \ln \left(\frac{N}{m}\right) \right] \cong N - N \ln \frac{N}{m} \end{aligned}$$

Starlingの公式

上式の項の並び変え

$N \ln m$  の足し算と引き算

上式の第1項と第2項, および第3項と第4項をまとめる

上式第1項の対数のテイラー展開, および  $(N/m)^2 = 0$  の近似

・状態1から状態2への理想気体の定温変化に伴うエントロピー変化  $\Delta S$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ \therefore \Delta S &= S_2 - S_1 = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 \\ &= k_B \left( N - N \ln \frac{N}{m_2} \right) - k_B \left( N - N \ln \frac{N}{m_1} \right) = k_B N \ln \frac{m_2}{m_1} = n(k_B N_A) \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (R = k_B N_A) \end{aligned}$$

(2) エントロピー $S$ の加成性と, Boltzmannの公式( $S = k \ln W$ )

独立な系Aと系Bが存在しているとき, これら全体を一つの系と見なすとき,  
全体の微視的状态数 $W$ と, 全体のエントロピー $S$ はそれぞれ

$$W = W_A \times W_B, \quad S = S_A + S_B$$

これらの $W$ (積)と $S$ (和)の関係を結びつける関数 $F(W)$ を見いだす。

$$\begin{array}{ccc} S & = & S_A + S_B \\ \updownarrow & & \downarrow \quad \downarrow \\ F(W_A \times W_B) & = & F(W_A) + F(W_B) \end{array}$$

関数 $F(W)$ として, 対数を考えれば

$$\begin{array}{l} k_B \ln(W_A \times W_B) = k_B \ln W_A + k_B \ln W_B \\ \therefore F(W) = k_B \ln W \quad \rightarrow \quad S = k_B \ln W \end{array} \quad \begin{array}{l} (k_B: \text{比例定数}) \\ \text{Boltzmann定数} \end{array}$$