

※ 理想気体の場合は、分子と分子の間に相互作用がないので、体積が変化しても内部エネルギーは、変化しない。(分子どうしに力が働かないので、仕事はなされない。)

$$\Delta U = Q + W \dots\dots ①$$

(一定圧で内部に仕事をした)

体積変化  $\Rightarrow$  分子間距離の変化

W(仕事) = F(力) × s(距離) において、F = 0 なのだから、s(距離)が大であろうと、小であろうと関係ない。

$$\therefore Q = \Delta U - W$$

よって  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$  である。

$$\therefore dQ = dU - dW \quad (\quad d|\Delta U| = dU \text{とする} \quad)$$

$$dQ = nC_v dT + nRT \frac{dV}{V} \dots\dots ②$$

内部エネルギーは、TとVの関数だから

$$= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right\} - dW$$

$$= nC_v dT - dW \quad \because C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= nC_v dT + PdV \quad \because \pm dW = \mp dV$$

仕事の方向と体積変化の+、-は逆になる。

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$= nC_v dT + nRT \frac{dV}{V} \quad \because P = \frac{nRT}{V}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \dots\dots ③$$

エントロピーの定義

①、②、③式を使って、定温変化・定積変化・定圧変化でのエントロピー変化を求めよう。

定温変化  $T_2 = T_1$  ( $d T = 0$ )

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{n C_v d T + n R T \frac{d V}{V}}{T} \\ &= \int_1^2 n R \frac{d V}{V} \\ &= n R \int_1^2 \frac{1}{V} d V \\ &= n R \left[ \ell_n V \right]_1^2 \\ &= n R ( \ell_n V_2 - \ell_n V_1 ) \\ &= n R ( \ell_n \frac{V_2}{V_1} ) \\ &= n R \ell_n \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

定温変化  $T_2 = T_1$  ( $d T = 0$ )

$$\Delta S = n R \ell_n \frac{V_2}{V_1} \dots\dots \textcircled{a}$$

定積変化  $V_2 = V_1$  ( $d V = 0$ )

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{n C_v d T + n R T \frac{d V}{V}}{T} \\ &= \int_1^2 n C_v \frac{d T}{T} \\ &= n C_v \int_1^2 \frac{1}{T} d T \\ &= n C_v \left[ \ell_n T \right]_1^2 \\ &= n C_v ( \ell_n T_2 - \ell_n T_1 ) \\ &= n C_v ( \ell_n \frac{T_2}{T_1} ) \\ &= n C_v \ell_n \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

定積変化  $V_2 = V_1$  ( $d V = 0$ )

$$\Delta S = n C_v \ell_n \frac{T_2}{T_1} \dots\dots \textcircled{b}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{n C_v dT + n R T \frac{dV}{V}}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{n(C_p - R) dT + n R T \frac{dV}{V}}{T} \\ &= n(C_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \therefore \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$  の説明

$$PV = nRT \quad \therefore V = \left(\frac{nR}{P}\right)_{\text{一定} T}$$

$$\therefore \frac{V}{T} = k \text{ (一定)}$$

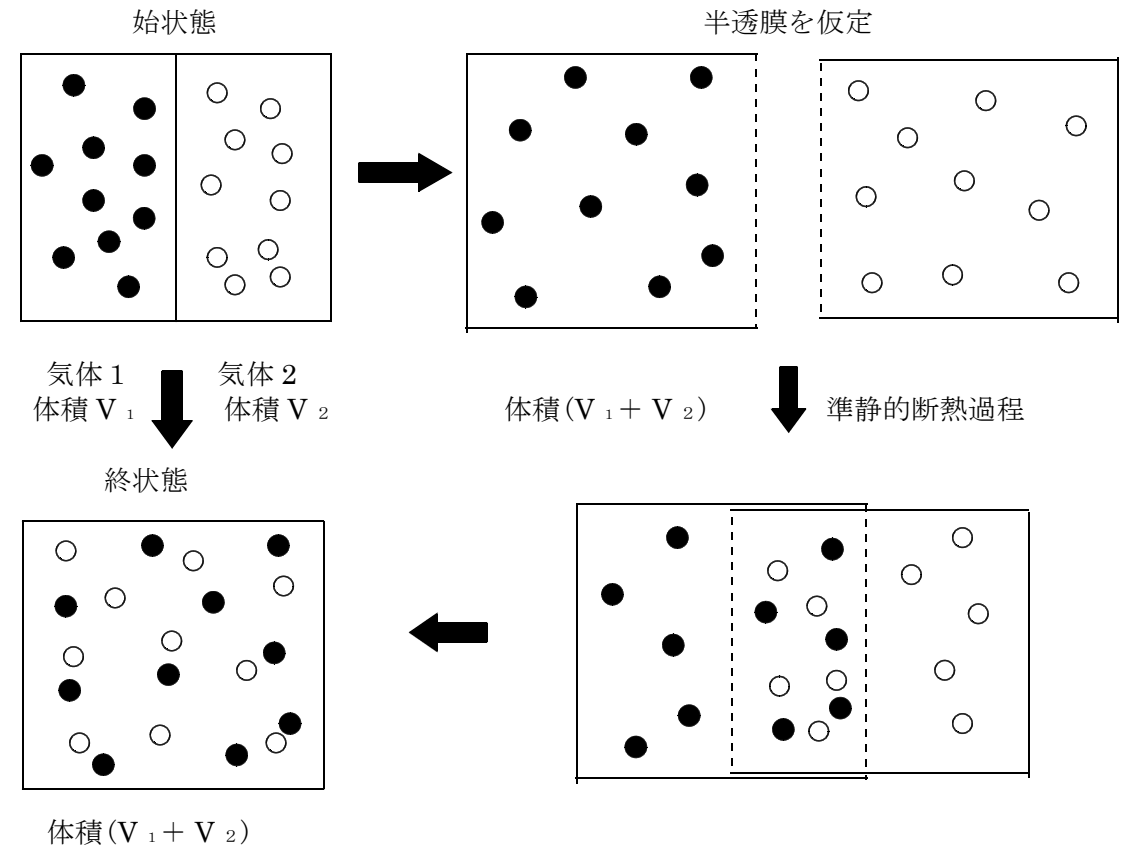
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{よって} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

定圧変化

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots \textcircled{c}$$

混合エントロピー (2種以上の気体の混合)

不可逆過程, 熱や仕事の交換をせず、エントロピー変化だけが起る。



断熱膨張過程 ( $dU = 0$ ) では、

$$T dS = P dV \text{ (第一法則) より}$$

$$\therefore dS = \frac{P dV}{T}$$

$$= \frac{\frac{nRT}{V} \cdot dV}{T}$$

$$= \frac{nR dV}{V}$$

$$dS = \frac{nR dV}{V}$$

自由膨張による気体 1 のエントロピー変化は、

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{n_1 R dV}{V} \\ &= n_1 R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{1}{V} dV \\ &= n_1 R \left[ \ln V \right]_{V_1}^{V_1+V_2} \\ &= n_1 R \left\{ \ln (V_1+V_2) - \ln V_1 \right\} \\ &= n_1 R \left( \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} \right) \\ &= n_1 R \ln \frac{n_1+n_2}{n_1} \\ &= -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} \\ &= -n_1 R \ln X_1\end{aligned}$$

$X_1$  ……気体 1 のモル分率       $n_1$  ……気体 1 のモル数

同様にして、気体 2 のエントロピー変化は、

$$\Delta S_2 = -n_2 R \ln X_2$$

$X_2$  ……気体 2 のモル分率       $n_2$  ……気体 2 のモル数

始状態と終状態のエントロピー差  $\Delta S$  は、

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= (-n_1 R \ln X_1) + (-n_2 R \ln X_2) \\ &= -R (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)\end{aligned}$$

始状態と終状態のエントロピー差  $\Delta S$  は、

$$\Delta S = -R \sum_{j=1}^m n_j \ln X_j$$

始状態と終状態のエントロピー差  $\Delta S$  は、

$$\Delta S = -R \sum_{j=1}^m n_j \ln X_j \quad \cdots \textcircled{d} \quad (\text{混合エントロピー})$$

## 混合後のエンタルピー&自由エネルギー

気体1, 気体2のモルエントロピーをそれぞれ、 $S_1^\circ$ ,  $S_2^\circ$  ( $S_1^\circ$ ,  $S_2^\circ$ は、基準値) とすると、系全体のエンタルピーSは、

$$\begin{aligned} S &= n_1 S_1^\circ + n_2 S_2^\circ - R (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \\ &= n_1 (S_1^\circ - R \ln X_1) + n_2 (S_2^\circ - R \ln X_2) \end{aligned}$$

$$S = n_1 (S_1^\circ - R \ln X_1) + n_2 (S_2^\circ - R \ln X_2) \quad X: \text{モル分率} \quad (1)$$

混合後のエンタルピーHは、気体1, 気体2のモルエンタルピーをそれぞれ、 $h_1^\circ$ ,  $h_2^\circ$  とすると、

$$H = n_1 h_1^\circ + n_2 h_2^\circ \quad \text{と表すことができる。}$$

$$H = n_1 h_1^\circ + n_2 h_2^\circ \quad (2)$$

混合後のギブスの自由エネルギー (2成分以上を混合したとき)

気体1と気体2の混合後のギブスの自由エネルギーGは、

$$G = H - TS$$

$$G = H - TS \quad (3)$$

では、(1), (2), (3)式を用いて、混合系のGを、求めてみよう。

$$G = H - TS$$

$$\begin{aligned} &= (n_1 h_1^\circ + n_2 h_2^\circ) - T \{ n_1 (S_1^\circ - R \ln X_1) + n_2 (S_2^\circ - R \ln X_2) \} \\ &= n_1 h_1^\circ + n_2 h_2^\circ - T n_1 (S_1^\circ - R \ln X_1) - T n_2 (S_2^\circ - R \ln X_2) \\ &= n_1 (\underbrace{h_1^\circ - T S_1^\circ}_{*} + R T \ln X_1) + n_2 (\underbrace{h_2^\circ - T S_2^\circ}_{*} + R T \ln X_2) \\ &= n_1 (\mu_1^\circ + R T \ln X_1) + n_2 (\mu_2^\circ + R T \ln X_2) \end{aligned}$$

ただし、\*  $\mu_j^\circ = h_j^\circ - T S_j^\circ$  とする。

(  $\mu_j^\circ$  : 成分気体 j のギブスの標準自由エネルギー )

$$\mu_j = \mu_j^\circ + R T \ln X_j$$

$\mu_j$  : (混合気体中の) 成分気体 j の化学ポテンシャル(自由エネルギー)

$$X_j = \frac{n_j}{n_1 + n_2 + \dots + n_m}$$

(  $X_j$  : m種の気体からなる混合気体の、成分気体 j のモル分率 )

よって、系全体の自由エネルギーGは、

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + n_3 \mu_3 + \dots + n_m \mu_m$$

$\mu_j$  ……成分気体 j の化学ポテンシャル(自由エネルギー)

$n_j$  ……成分気体 j のモル数

混合後の系全体でのギブスの自由エネルギーGは、

$$G = \sum_{j=1}^m n_j \mu_j \quad \dots \textcircled{e}$$