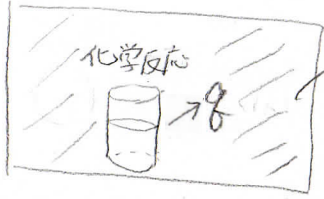


等温、定圧、定積変化とエントロピー

☆ 外界のエントロピー



大気 反応系と周の大気を
まとめて孤立系とみなす

↓
エントロピー増大則が成立
 $ds \geq 0$

反応の自発性も議論できる

周りの大気は体積がとて大きい

$$dV \approx 0, \quad dq \approx dU \quad (\text{仕事なし})$$

$$C_V \rightarrow \infty, \quad dT \approx 0 \quad (\text{温度変化なし})$$

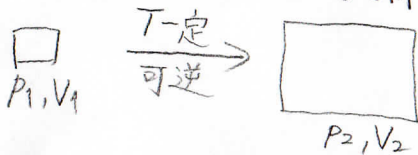
内部エネルギー U は状態量であるため、変化の経路に依らない

→ 経路の可逆、不可逆を考えなくとも、等号が成り立つ

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{dU}{T}$$

$$\Delta S = \int ds = \frac{q}{T} = \frac{\Delta U}{T}$$

☆ 等温変化 (理想気体)



$$\Delta U = 0$$

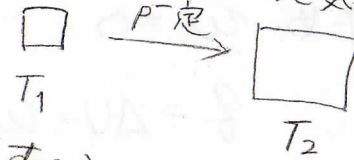
$$w_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

- 膨張 ($V_1 < V_2$) のとき、 $\Delta S > 0$
- 収縮 ($V_1 > V_2$) のとき、 $\Delta S < 0$

☆ 定圧変化 (理想気体)



$$(dq)_p = (dH)_p = C_p(dT)_p$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

$$= C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

(C_p の温度依存性を無視した場合)

- 昇温 ($T_1 < T_2$) のとき、 $\Delta S > 0$
- 降温 ($T_1 > T_2$) のとき、 $\Delta S < 0$

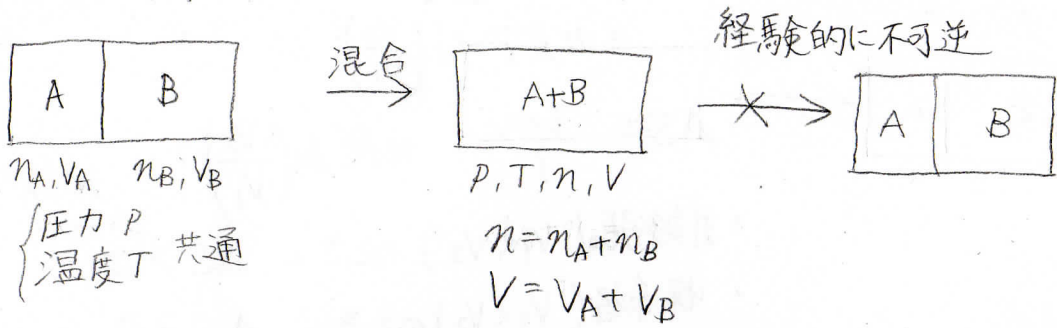
☆ 定積変化 (理想気体)

$$(dq)_V = (dU)_V = C_V(dT)_V$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

(C_V の温度依存性を無視した場合)

★混合エントロピー



系全体で T 一定より $\Delta U = 0$

体積変化もないため $w = 0$

$$q = \Delta U - w = 0$$

$$\Delta S = 0?$$

• 気体 A について

$$V_A = \frac{n_A R T}{P}$$

$$V = \frac{(n_A + n_B) R T}{P}$$

$$\Delta S_A = n_A R \ln\left(\frac{V}{V_A}\right)$$

$$= -n_A R \ln \chi_A$$

モル分率 $\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$

• 気体 B について

$$\Delta S_B = -n_B R \ln \chi_B = -n_B R \ln(1 - \chi_A)$$

• 全体のエントロピー変化 $\Delta_{mix} S$

$$\Delta_{mix} S = -n R (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad \text{混合エントロピー}$$

$0 < \chi_A, \chi_B < 1$ より $\ln \chi_A, \ln \chi_B < 0$
 よって $\Delta_{mix} S > 0$ 熱の出入りがなくてもエントロピーは増大する