

1. 気体 - 分子動力学 -

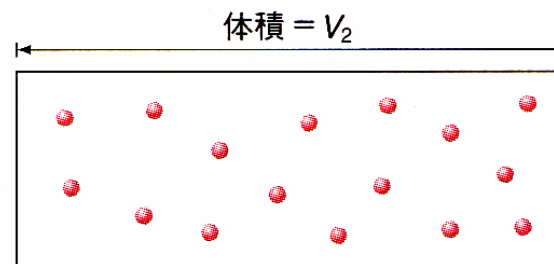
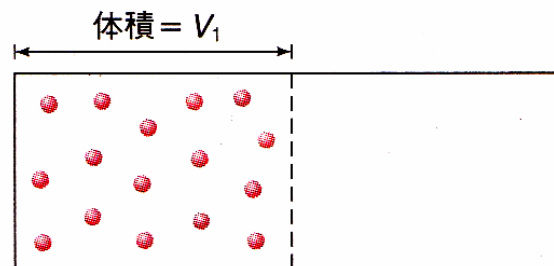
1.3. 熱力学第2法則

2007年4月27日

自発的な過程（気体が膨張するわけ）

自発的な過程は不可逆である

初めの状態	過程	終りの状態	ΔE
75° Ag 25° Ag	小片間での熱の流れ →	50°C Ag 50°C Ag	$\Delta E_{\text{system}} = 0$
Ice 25°	氷がとける (熱は水から流れる) →	水	$\Delta E_{\text{ice}} > 0$ $\Delta H_{\text{ice}} > 0$
順番どおりのカード	カードをきる →	順番が無秩序	$\Delta E_{\text{cards}} = 0$
香水 真空	し切を取り除く →	香水	$\Delta E_{\text{gas}} = 0$
水 砂糖	砂糖がとける (熱を周囲へあたえる) →	砂糖水	$\Delta E_{\text{system}} < 0$
	水の蒸発 (熱は皿から流れる) →	水蒸気	$\Delta E_{\text{water}} > 0$ $\Delta H_{\text{water}} > 0$



体積 V_1 と V_2 のシリンダに入った N 個のヘリウム原子

V_1 のみにヘリウム原子を見出す確率

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\cdots\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

$N=100$ なら

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^{100} = 8 \times 10^{-31}$$

自発的な過程は確率的に進行する
だから、気体は膨張する

エントロピーの統計力学的定義

$$S = k_B \ln W$$



断熱過程と等温過程での関係性

断熱 (adiabatic) 過程 = 外部との熱交換なし ($q=0$)

理想気体の可逆膨張を考えると、熱力学第1法則

$$dU = dq + dw = dw = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$dU \equiv C_V dT \text{ より}$$

$$\frac{C_V dT}{nT} = \overline{C_V} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

始状態 (T_1, V_1) から終状態 (T_2, V_2) の間で積分すると

$$\int_{T_1}^{T_2} \overline{C_V} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\therefore \overline{C_V} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$\overline{C_P} - \overline{C_V} = R$ を使うと

$$\overline{C_V} \ln \frac{T_2}{T_1} = (\overline{C_P} - \overline{C_V}) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\therefore \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\overline{C_P}}{\overline{C_V}} - 1 \right) \ln \frac{V_1}{V_2} \equiv \underline{\gamma - 1} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

熱容量比

$$\therefore \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$\therefore \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\therefore \underline{P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}}$$

そのときの仕事は

$$w = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) = n \overline{C_V} (T_2 - T_1)$$

エンタルピー変化 $dH = dU + d(PV)$

$$= dU + nRdT$$

$$dH = C_P dT, dU = C_V dT \text{ より}$$

$$C_P dT = C_V dT + nRdT$$

$$\therefore C_P - C_V = nR$$

等温 (isothermal) 過程

= 内部エネルギー変化なし ($dU=0$)

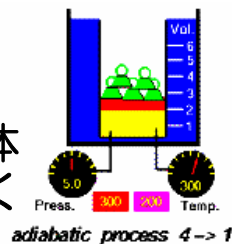
$$\Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

カルノーサイクル（理想的な熱機関）

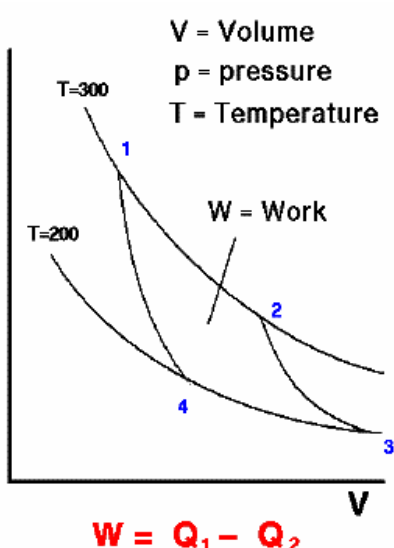
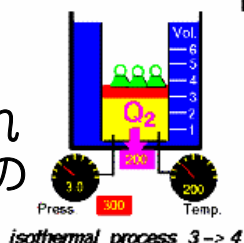
段階4

気体が体積 V_2 から V_3 へ断熱可逆圧縮され、気体の温度が T_1 から T_2 へ高くなる



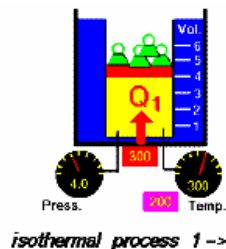
段階3

気体が V_3 から V_4 に等温可逆圧縮され、放出された熱 Q_2 は温度 T_1 の低温の熱源に伝達される



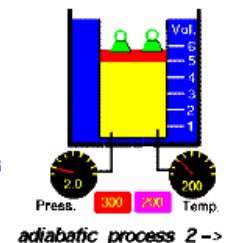
段階1

温度 T_2 (300K)の気体が熱 Q_1 を吸収し、体積 V_1 から V_2 へ等温可逆膨張する



段階2

気体が断熱可逆膨張して体積が V_2 から V_3 へ、温度が T_2 (300K) から T_1 (200K) へ低くなる



	内部エネルギー変化 ΔU	熱量変化 q	仕事量 w
段階1	0	$RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$- RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$
段階2	$C_v(T_1 - T_2)$	0	$C_v(T_1 - T_2)$
段階3	0	$RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$	$- RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$
段階4	$C_v(T_2 - T_1)$	0	$C_v(T_2 - T_1)$
計	0	$RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$	$- RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$

熱力学第2法則

エントロピー S は、可逆過程の
熱量変化 q_{rev} により定義

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T}$$

理想気体の可逆過程で役に立つ式
 $dU = TdS - PdV$
 $dH = dU + d(PV) = TdS + VdP$
 $dH - dU = C_p dT - C_v dT = d(PV) = nRdT$

エントロピーを状態量として考えるときは、常に可逆過程!
不可逆過程のときも、可逆過程に分割して考える!

等温可逆過程 ($P_1, V_1, T \rightarrow P_2, V_2, T$)

理想気体では、内部エネルギーが温度に比例

→ 内部エネルギー変化 $dU = TdS - PdV = 0 \rightarrow \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

定圧可逆過程 ($P, V_1, T_1 \rightarrow P, V_2, T_2$)

エンタルピー変化 $dH = dU + PdV = TdS \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$

定積可逆過程 ($P_1, V, T_1 \rightarrow P_2, V, T_2$)

エンタルピー変化 $dU = TdS \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T}$

断熱可逆過程 ($dq_{rev} = 0$)

エントロピー変化 $dS = 0 \rightarrow \Delta S = 0$

$dU = -PdV, C_v dT = -nRTdV/V, nR = C_p - C_v \rightarrow PV^\gamma = \text{一定} (\gamma = C_p/C_v)$

熱力学第3法則

物質	$\bar{S}_T^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C(グラファイト)	5.7
C(ダイヤモンド)	2.4
CO(g)	197.9
CO ₂ (g)	213.6
HF(g)	173.5
HCl(g)	186.5
HBr(g)	198.7
HI(g)	206.3
H ₂ O(g)	188.7
H ₂ O(l)	69.9
NH ₃ (g)	192.5
NO(g)	210.6
NO ₂ (g)	240.5
N ₂ O ₄ (g)	304.3
N ₂ O(g)	220.0
O ₂ (g)	205.0
O ₃ (g)	237.7
SO ₂ (g)	248.5
CH ₄ (g)	186.2
C ₂ H ₆ (g)	229.5
C ₃ H ₈ (g)	269.9
C ₂ H ₂ (g)	200.8
C ₂ H ₄ (g)	219.5
C ₆ H ₆ (l)	172.8
CH ₃ OH(l)	126.8
C ₂ H ₅ OH(l)	161.0
CH ₃ CHO(l)	160.2
HCOOH(l)	129.0
CH ₃ COOH(l)	159.8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	210.3
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	360.2

エントロピーは絶対零度0Kから温度Tまでのエントロピー寄与の総和であると定義できる

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{定圧過程なら、} S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}$$

$$= S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

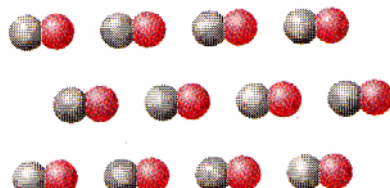
熱力学第3法則

「すべての物質は有限の正のエントロピーを持っているが、絶対零度のエントロピー値はゼロであるかもしれない」

$$S = k_B \ln W = k_B \ln 1 = 0$$

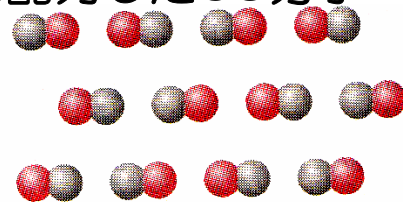
一酸化炭素COの残余エントロピー

(a)規則正しく配列したCO分子



分子1個 → $W=2$
 分子2個 → $W=2^2=4$
 分子1mol → $W=2^{N_A}$

(b)乱雑に配列したCO分子

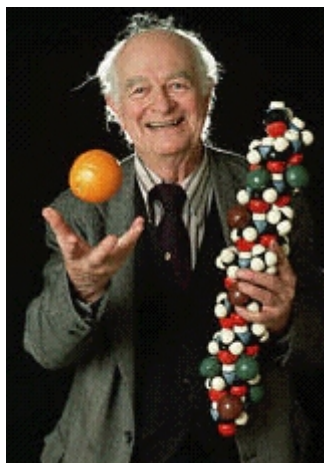


↓
 残余エントロピー
 $S_0 = k_B \ln W = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$
 $= (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln 2$
 $= 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

無機物と有機物の298K、
1気圧での標準モルエントロピー

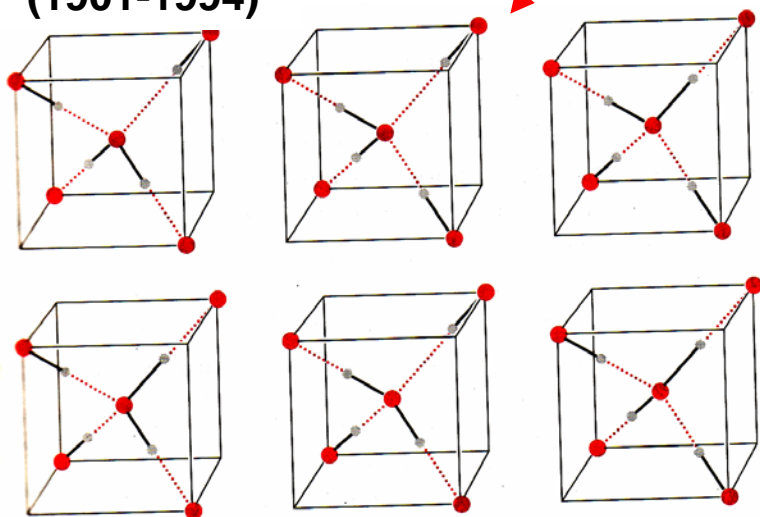
氷の残余エンタルピー計算

298Kの水蒸気のエントロピー
 統計熱力学 → 188.7 J K⁻¹ mol⁻¹
 熱力学第3法則 → 185.3 J K⁻¹ mol⁻¹
 氷の残余エントロピー 3.4 J K⁻¹ mol⁻¹



Linus Pauling
(1901-1994)

- 2N個のH原子を含むN個のH₂O分子からなる氷の結晶において、H原子はO原子に近い位置と遠い位置の2通りとれる
- 配列の数は2^{2N}通り
- O原子の周りに4つのH原子を置く場合、16通り。
- その中の10通りは電荷分離のため、エネルギー的に不利なので×
- 残りの6通りのみ可能なので、配列の数は、



氷の結晶構造の可能な6通りの配列

$$W = 2^{2N} \times \left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$



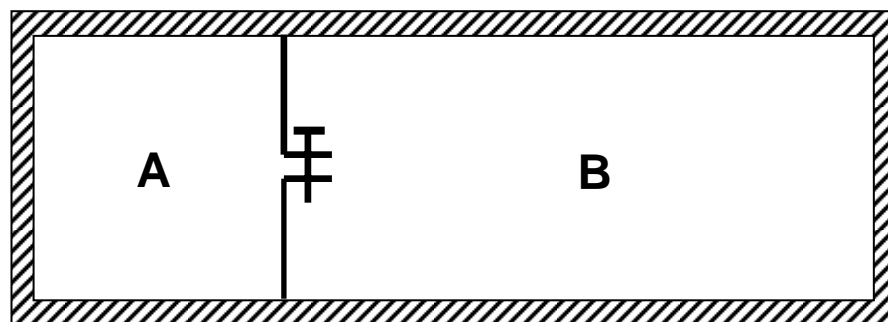
$$S_0 = k_B \ln \left(\frac{3}{2}\right)^{N_A}$$

$$= (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \left(\frac{3}{2}\right) = 3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

実験値にぴたり一致！

問題

体積 V_2 の断熱容器がある。この容器は、バルブの付いた障壁によって分割され、体積 V_1 のAの部分には温度 T_1 の気体 1mol が入っている。Bは真空である。いまバルブを開けた後、新しい平衡状態になったとする。気体のエントロピー変化 ΔS を求めよ。ただし、気体は理想気体とする。時間があれば、気体の内部エネルギー変化 ΔU および平衡温度 T_2 を求めよ。



ヒント

温度と体積の変化が分かっているときは、等温可逆過程と定積可逆過程に分けて考えればよい。

