



反応物理化学Ⅰ

マッカーリ・サイモン物理化学(下)

20章 エントロピーと第二法則

20.1 自発的過程の方向を決めるには エネルギーの変化だけでは不十分である

なぜ、ある現象は自発的に起こり、その逆の現象は自然に起こらないか？
エネルギーが低下する方向へ現象は進むと過去の科学者は判断。しかし...

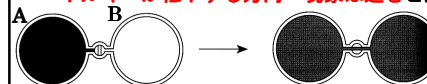


図 20-1 コックによってつながった二つの容器、はじめ、一方の容器には臭素のような有色の気体が入っており、もう一方は真空である。コックを開けて二つの容器をつなぐと臭素は両方の容器を均一な圧力(均一な色で表現する)で占める。

これらの ΔU および ΔH は、
ほぼゼロ。しかし、
逆の現象は自然に起こらない。

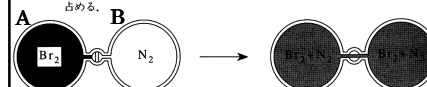


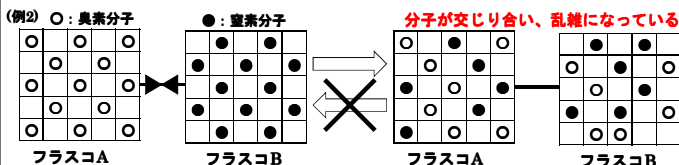
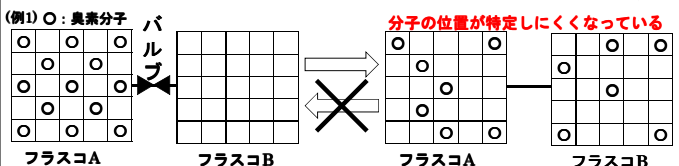
図 20-2 コックによってつながった二つの容器、はじめ、それぞれの容器には純粋な気体、たとえば臭素と窒素が入っている。コックを開けて二つの容器をつなぐと、2種類の気体は均一に混合し、どちらの容器も同じ均一な混合気体で占められる。

自発的に起こる吸熱反応

- 氷の融解 $\Delta_{\text{fus}}H = +6.0 \text{ at } 0^\circ\text{C}$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{NH}_3(\text{aq})$

吸熱反応により -20°C まで温度が低下

20.2 非平衡孤立系は乱れが大きくなる方向に変化する



エネルギーの変化がほとんどない場合
系は乱れを大きくする方向へ変化する

エネルギー変化がある場合
エネルギーを低下させる変化と
乱れを大きくしようとする変化が同時に起こり競合する

乱れの大きい系 \neq 低エネルギーの系の場合



より熱力学的安定な状態をとれる方へ系は変化する

系が変化する方向を定めるため、乱れを表す状態関数が必要

熱 q : 分子運動を激しくさせ、乱れを増加させるが、経路関数である
(状態関数ではない)

\Rightarrow 熱 q から乱れを表す状態関数を導入

熱力学第一法則 式(16・9) より (rev:可逆過程)

$$\begin{aligned}\delta q_{\text{rev}} &= dU - \delta w_{\text{rev}} = C_V(T) dT + P dV \\ &= C_V(T) dT + \frac{nRT}{V} dV\end{aligned}\quad (20\cdot1)$$

これを T で割ると

$$\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_V(T) dT}{T} + \frac{nR}{V} dV \quad (20\cdot2)$$

T または V の関数 (状態関数) の微分
 $d \left[\int \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \int \frac{dV}{V} + \text{定数} \right]$

したがって、 $(\delta q_{\text{rev}}/T)$ は完全微分の状態関数となる。

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (20\cdot3) \quad \text{S: エントロピー (乱雑さを表す状態関数)}$$

最初と最後が同じ循環過程では $\Delta S = 0$

20.3 q_{rev} とは異なりエントロピーは状態関数である

S が状態関数である証明

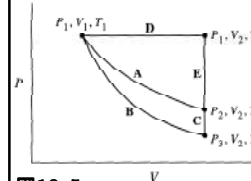


図19・5

A: 等温膨張

$$\Delta U_{\text{rev}, A} = 0, \delta q_{\text{rev}, A} = -\delta w_{\text{rev}, A}$$

$$\delta q_{\text{rev}, A} = \frac{nRT_1}{V} dV \quad (20\cdot6)$$

B: 断熱膨張

$$\delta q_{\text{rev}, B} = 0$$

C: 定容昇温

$$\delta q_{\text{rev}, C} = \int_{T_2}^{T_1} C_V(T) dT$$

$$\delta q_{\text{rev}, A} \neq \delta q_{\text{rev}, B} + \delta q_{\text{rev}, C}$$

A過程とB+C過程での ΔS を δq の値から計算すると

$$\begin{aligned}\text{A過程: } \Delta S_A &= \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}, A}}{T_1} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{T_1} \frac{nRT_1}{V} dV \\ &= nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}\quad (20\cdot9)$$

$$\text{B過程: } \Delta S_B = \int_2^3 \frac{\delta q_{\text{rev}, B}}{T} = 0$$

$$\text{C過程: } \Delta S_C = \int_3^1 \frac{\delta q_{\text{rev}, C}}{T} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V(T)}{T} dT = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT$$

断熱膨張の式 (19・18) より

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

したがって

$$\Delta S_{B+C} = \Delta S_B + \Delta S_C = 0 + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (20\cdot10)$$

式(20・9)と式(20・10) から

$$\Delta S_A = \Delta S_B + \Delta S_C$$

ΔS は、経路によらない状態関数

エントロピー変化について

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad \begin{array}{l} \cdot \text{熱が加わると系は乱れる}(\Delta S \text{の増大}) \\ \cdot \text{同じ熱量}(\delta q) \text{であっても } T \text{が低いと乱れ}(\Delta S) \text{が大きい} \end{array}$$

20.4 熱力学第二法則によれば孤立系のエントロピーは自発過程で増大する

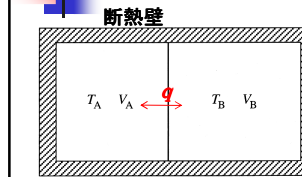


図 20-3 A と B という、ともに大きな 1 成分系で構成される 2 部屋から成る系。それぞれの系は平衡であるが互いには平衡でない。この二つの系は熱を通ず断熱壁によって隔てられている。2 部屋から成る系全体は孤立している。

・ A+B の部屋は断熱壁により孤立系
外への熱の出入りおよび仕事はない

$$U_A + U_B = \text{定数}$$

$$V_A = \text{定数} \quad V_B = \text{定数} \quad (\text{定容})$$

$$S = S_A + S_B$$

$$dU_A = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} = T_A dS_A \quad (20\cdot14)$$

$$dU_B = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} = T_B dS_B$$

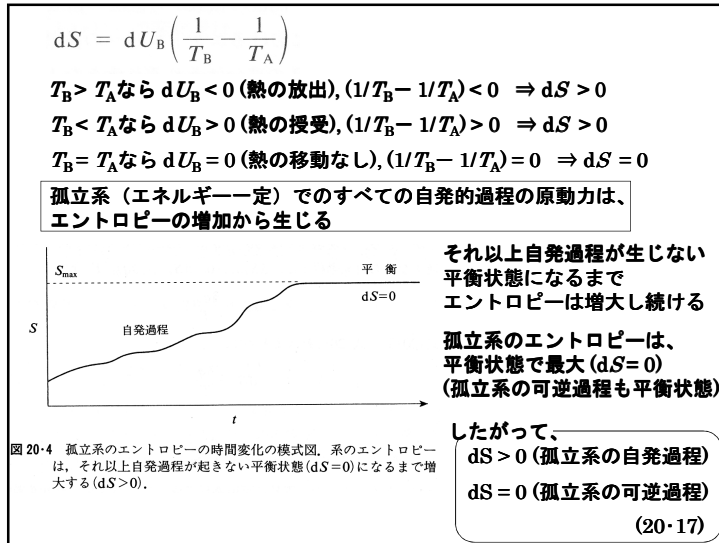
$$\left[dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}, \delta w_{\text{rev}} = 0 (\text{定容}) \text{より} \right]$$

この2部屋のエントロピー変化は、(20・14)式より

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} \quad (20\cdot15)$$

しかし、この部屋は孤立系であるため $dU_A = -dU_B$

$$dS = dU_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \quad (20\cdot16)$$



孤立系でない場合

系の自発(不可逆)過程によるエントロピー変化 dS_{prod} (prod: produce 生成)
 外界との熱のやりとりによるエントロピー変化 dS_{exch} (exch: exchange 交換)

全エントロピー変化 $dS = dS_{\text{prod}} + dS_{\text{exch}}$

$$dS = dS_{\text{prod}} + \frac{\delta q}{T} \quad (20-18)$$

可逆過程(平衡)であれば $dS_{\text{prod}} = 0$ より $dS = \frac{\delta q}{T} \quad (20-3)$
 不可逆過程であれば $dS_{\text{prod}} > 0$ より $dS > \frac{\delta q}{T} \quad (20-19)$

(20-3)式、(20-19)式より $dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (20-21)$ **クラジウスの不等式**
 等号は 可逆過程
 不等号は不可逆過程

熱力学第二法則の表現の一つ

宇宙=孤立系 自然の過程=不可逆過程
 \Rightarrow 宇宙のエントロピーは増大し続ける

熱力学第一法則、第二法則より **宇宙のエネルギーは一定でありエントロピーは最大値に向かう**

20.6 エントロピー変化を計算するにはいつも可逆過程を考案しなければならない

理想気体の等温可逆膨張のエントロピー変化

式(20-3)より $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (20-26)$
 熱力学第一法則より $\delta q_{\text{rev}} = dU - \delta w_{\text{rev}}$
 T 一定のため $dU = 0$ $\delta q_{\text{rev}} = -\delta w_{\text{rev}}$

$$\delta w_{\text{rev}} = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

したがって、ピストン内部では

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = -\int_1^2 \frac{\delta w_{\text{rev}}}{T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (20-27)$$

ここで $V_2 > V_1$ であり、 $\Delta S > 0$ である。
膨張 (空間の増大) \Rightarrow エントロピー増大

可逆膨張の場合、外界から吸収する熱 q は、 $\Delta U = 0$ より

$$\delta q_{\text{rev}} = -\delta w_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

したがって、外界のエントロピー変化 ΔS_{surr} は

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{q_{\text{rev}}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

したがって全エントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (\text{可逆過程})$$

等温不可逆膨張のエントロピー変化

例

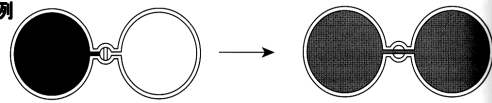


図 20-1 コックによってつながった二つの容器、はじめ、一方の容器には臭素のような有色の気体が入っており、もう一方は真空である。コックを開けて二つの容器をつなぐと臭素は両方の容器を均一な圧力(均一な色で表現する)で占める。

等温過程より $\Delta U = 0$

容積一定より $w_{irr} = 0$ (irr: irreversible 不可逆)

したがって、 $q_{irr} = \Delta U - w_{irr} = 0$ (外界からの熱の供給なし)

すなわち $\Delta S_{surr} = \frac{\delta q_{irr}}{T} = 0$

ゆえに、全エントロピー変化

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$ より、 $\Delta S_{total} > 0$ (不可逆過程)

二種類の理想気体の混合によるエントロピー変化

例

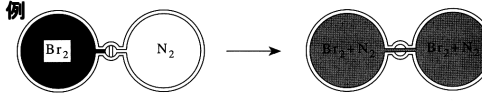


図 20-2 コックによってつながった二つの容器、はじめ、それぞれの容器には純粋な気体、たとえば臭素と窒素が入っている。コックを開けて二つの容器をつなぐと、2種類の気体は均一に混合し、どちらの容器も同じ均一な混合気体で占められる。

左の状態から右の状態へ各気体がお互いの容器に膨張すると考えると式(20・27) $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ より

窒素の場合

$$\Delta S_{N_2} = n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2} + V_{Br_2}}{V_{N_2}} = -n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}}$$

臭素の場合

$$\Delta S_{Br_2} = n_{Br_2} R \ln \frac{V_{N_2} + V_{Br_2}}{V_{Br_2}} = -n_{Br_2} R \ln \frac{V_{Br_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}}$$

全エントロピー変化は、

$$\Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{Br_2} = -n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}} - n_{Br_2} R \ln \frac{V_{Br_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}}$$

理想気体では V は n に比例するので

$$\Delta S = -n_{N_2} R \ln \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{Br_2}} - n_{Br_2} R \ln \frac{n_{Br_2}}{n_{N_2} + n_{Br_2}} \quad (20 \cdot 28)$$

両辺を全モル数 $n_{total} = n_{N_2} + n_{Br_2}$ で割り、

モル分率 ($y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{total}}$, $y_{Br_2} = \frac{n_{Br_2}}{n_{total}}$) で表すと式(20・28)は

$$\Delta_{mix} \bar{S} / R = -y_{N_2} \ln y_{N_2} - y_{Br_2} \ln y_{Br_2}$$

$\Delta_{mix} \bar{S}$: 1モルあたりの混合エントロピー

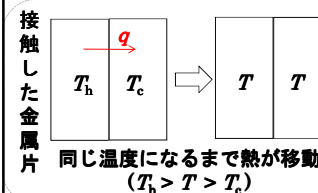
より一般的に N 種類の理想気体の等温混合について

$$\Delta_{mix} \bar{S} = -R \sum_{j=1}^N y_j \ln y_j \quad (20 \cdot 29)$$

モル分率 $y_j < 1$ より、 $\ln y_j < 0$ したがって、 $\Delta_{mix} \bar{S} > 0$

理想気体の等温混合は、常にエントロピーが増大

異なる温度 T_h と T_c にある同種、同サイズの金属片が接触した場合



温かい金属片が失った熱
= 冷たい金属片が得た熱

$$C_V (T_h - T) = C_V (T - T_c)$$

同種、同サイズの金属片であるため

$$T = \frac{T_h + T_c}{2}$$

仕事はしていないので $\delta w = 0 \Rightarrow \delta q = dU = C_V dT$

$$\text{すなわち} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$$T_1 \text{ から } T_2 \text{ の間で } C_V \text{ が一定とすると} \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (20 \cdot 30)$$

温かかった金属片のエントロピー変化 ΔS_h は、
 $T_1 = T_h$, $T_2 = (T_h + T_c)/2$ を利用すると

$$\Delta S_h = C_V \ln \frac{T_h + T_c}{2 T_h} \quad (20 \cdot 30)$$

一方、冷たい金属片も同様に

$$\Delta S_c = C_V \ln \frac{T_h + T_c}{2T_c}$$

したがって、全エントロピー変化は

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = C_V \ln \frac{(T_h + T_c)^2}{4T_h T_c} \quad (20 \cdot 31)$$

したがって、 $\Delta S > 0$

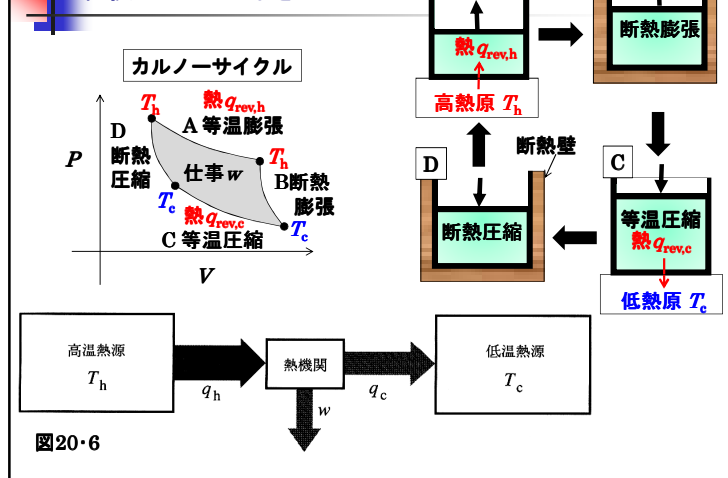
$$(T_h - T_c)^2 = T_h^2 - 2T_h T_c + T_c^2 > 0$$

$4T_h T_c$ を両辺に加えると

$$T_h^2 + 2T_h T_c + T_c^2 = (T_h + T_c)^2 > 4T_h T_c$$

したがって、
$$\frac{(T_h + T_c)^2}{4T_h T_c} > 1$$

20.7 エントロピーは熱から仕事への変換について洞察を与える



最初と最後の状態が同じ（循環的可逆過程）であるので

$$\Delta U_{\text{engine}} = w + q_{\text{rev},h} + q_{\text{rev},c} = 0 \quad (20 \cdot 32)$$

$$\Delta S_{\text{engine}} = \frac{\delta q_{\text{rev},h}}{T_h} + \frac{\delta q_{\text{rev},c}}{T_c} = 0 \quad (20 \cdot 33)$$

$\delta q_{\text{rev},h}, \delta q_{\text{rev},c}$: 高温熱源および低温熱源から得た熱量 (ただし、 $\delta q_{\text{rev},h} > 0, \delta q_{\text{rev},c} < 0$)

式(20・32)より $-w = q_{\text{rev},h} + q_{\text{rev},c}$

熱機関が外にした仕事 ($w < 0$ より、 $-w > 0$)

$$\text{熱機関の最大効率} = \frac{-w}{q_{\text{rev},h}} = \frac{q_{\text{rev},h} + q_{\text{rev},c}}{q_{\text{rev},h}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (20 \cdot 34)$$

(式(20・33)より $q_{\text{rev},c} = -q_{\text{rev},h} (T_c/T_h)$)

- ・最大効率は、低熱源と高熱原の温度差のみに依存する
- ・作業物質や設計に依存しない
- ・ $T_h = T_c$ で効率ゼロ

例) $T_h = 573 \text{ K}, T_c = 373 \text{ K}$ のとき、効率 $= (573 - 373)/573 = 35 \%$
実際の効率は摩擦などによりもっと悪い

20.5 統計熱力学の最も有名な等式は、 $S = k_B \ln W$ である

1つの量子状態をひとつの系とみなす
エントロピーの分子論的解釈

同じ N, V, T 条件下にある系の集合体をアンサンブルと呼び、その系の数を $A (=nQ)$ とする

状態 j にある系の数を a_j とすると状態1にある系の数を a_1 、状態2にある系の数を a_2 となる場合の数は(数学章Jより)、

$$W(a_1, a_2, a_3, \dots) = \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{A!}{\prod_j a_j!} \quad (20 \cdot 22)$$

ただし、 $\sum_j a_j = A$

もし、 A 個のすべての系が特定の状態($a_1 = A, a_2 = a_3 = \dots = 0$)なら $W=1$ (最小)
すべての a_j が等しい場合(乱れた配列) W =最大値

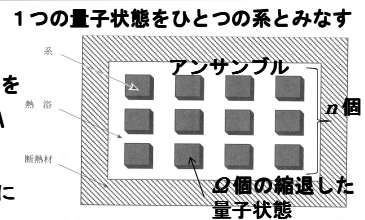


図 17-1 熱浴と熱平衡にある(巨視的な)系の集合体。すなわちアンサンブル。[エネルギーが $E_i(N, V, T)$ の状態 j にある系の数は a_j 。アンサンブル中の系の総数は A である。アンサンブルは概念上の産物だから、 A は望みの大きさに考えることができる。

W は、系の乱れの定量的な尺度であり、エントロピー S と $\ln W$ は比例する

$$S = k_B \ln W \quad (20 \cdot 23) \quad k_B: \text{ボルツマン定数}$$

完全に秩序化した状態 $W=1 \Rightarrow S=0$

完全に乱れた状態 $W=\text{最大値} \Rightarrow S=\text{最大値}$

A	B
S_A	S_B
W_A	W_B

$$S_{\text{total}} = S_A + S_B$$

S は量性の状態関数 の検証

$$W_{AB} = W_A \times W_B \quad W \text{は確立のようなもの}$$

$S \propto \ln W$ とすれば

$$\begin{aligned} S_{AB} &= k_B \ln W_{AB} = k_B \ln W_A W_B = k_B \ln W_A + k_B \ln W_B \\ &= S_A + S_B \end{aligned}$$

縮退した量子状態とエントロピーの関係

$$S_{\text{ensemble}} = k_B \ln W = k_B \ln \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \cdots}$$

スターリングの近似 $(\ln N! = N \ln N - N)$ より

$$S_{\text{ensemble}} = k_B (A \ln A - A) - k_B (a_1 \ln a_1 - a_1) - k_B (a_2 \ln a_2 - a_2) - k_B (a_3 \ln a_3 - a_3) \cdots - k_B (a_j \ln a_j - a_j) \quad \text{訂正}$$

$A = a_1 + a_2 + a_3 + \cdots + a_j$ であるため

$$S_{\text{ensemble}} = k_B (A \ln A - a_1 \ln a_1 - a_2 \ln a_2 - a_3 \ln a_3 - \cdots - a_j \ln a_j)$$

縮退した Q 個の量子状態がアンサンブルにおいて n 個ずつ複製されていた ($a_1 = a_2 = a_3 = \cdots = a_j = n, j=Q, A=nQ$) とすると、

$$S_{\text{ensemble}} = k_B (nQ \ln nQ - nQ \ln n) = k_B (nQ \ln Q)$$

$$\text{一つの系のエントロピー } S_{\text{system}} = S_{\text{ensemble}} / A = S_{\text{ensemble}} / nQ$$

$$S = k_B \ln Q \quad (20 \cdot 24)$$

例) N 個のスピン (等確率でどちらか一方を向く) の場合、縮退度 $Q=2^N$ したがって、 $S = N k_B \ln 2$

式(20・24)の応用

N 個の粒子からなる理想気体の膨張 $V_1 \Rightarrow V_2 (V_1 < V_2)$ のエントロピー変化

$$\Omega(E) = c(N) f(E) V^N$$

$C(N)$: N の関数, $f(E)$: エネルギー E の関数

1molの理想気体に対して式(20・24)を利用して ΔS を計算してみると

$$\Delta S = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1$$

$$= k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k_B \ln \frac{c(N) f(E_2) V_2^N}{c(N) f(E_1) V_1^N}$$

等温膨張の場合 $E_1 = E_2$, すなわち $f(E_2) = f(E_1)$

したがって、1molの理想気体について

$$\Delta \bar{S} = N_A k_B \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{式(20・9)と一致}$$

20.8 エントロピーは分配関数によって表現できる (分配関数の導出のため17・1, 17・2, 17・3を含む)

17・1

アンサンブル中でエネルギー $E_1(N, V)$ と $E_2(N, V)$ を持った2つの状態1と2の系の相対的な数は、 E_1 と E_2 の差に依存する

$$\frac{a_2}{a_1} = f(E_1 - E_2) \quad (17 \cdot 6)$$

a_1, a_2 は状態1と2にあるアンサンブル中の系の数

他の状態 (E_2 と E_3 , E_3 と E_1) についても同様の式が書ける

$$\frac{a_3}{a_2} = f(E_2 - E_3) \quad \text{および} \quad \frac{a_3}{a_1} = f(E_1 - E_3) \quad (17 \cdot 7)$$

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{a_3}{a_2} \quad \text{であるため式(17・6)、(17・7)より}$$

$$f(E_1 - E_3) = f(E_1 - E_2) f(E_2 - E_3) \quad (17 \cdot 8)$$

$$f(E_1 - E_3) = f(E_1 - E_2) f(E_2 - E_3) \quad (17\cdot8)$$

この関係を満足させる関数 $f(E)$ は、

(例)

$$f(E) = e^{\beta E}$$

$$e^{x+y} = e^x e^y$$

訂正

したがって、式(17・6)から

$$\frac{a_n}{a_m} = e^{\beta(E_m - E_n)} \quad (17\cdot10)$$

この式の形から a_m, a_n の両方を以下のように表せることがわかる。

$$a_j = C e^{-\beta E_j} \quad (17\cdot11)$$

ただし、 C は定数である。

17・2

$$a_j = C e^{-\beta E_j} \quad (17\cdot11)$$

C を決定するため、両辺を j について和をとると

$$\sum_j a_j = C \sum_j e^{-\beta E_j}$$

左辺の a_j の総和は、アンサンブル中の系の総和 A に等しいため

$$C = \frac{\sum_i a_i}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{A}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

この結果を式(17・11)に代入すると

$$\frac{a_j}{A} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (17\cdot12)$$

a_j/A は、アンサンブル内でエネルギー E_j の状態 j を見つけ出せる割合である

A の大きな極限では、 a_j/A は、確率となる。

したがって、アンサンブルの中でたまために選んだ系が、エネルギー $E_j(N, V)$ の状態 j をとる確率 P_j は

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (17\cdot13)$$

式(17・13)の分母を分配関数 $Q(N, V, \beta)$ と呼ぶ。

$$Q(N, V, \beta) = \sum_i e^{-\beta E_i(N, V)} \quad (17\cdot14)$$

$$\text{ただし、} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (17\cdot16)$$

$$\text{したがって、} \quad P_j(N, V, T) = \frac{e^{-E_j(N, V)/k_B T}}{Q(N, V, T)} \quad (17\cdot17)$$

17・3 式(17・15)よりアンサンブル内の系の平均エネルギー $\langle E \rangle$ を表すと

$$\langle E \rangle = \sum_j P_j(N, V, \beta) E_j(N, V) = \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} \quad (17\cdot18)$$

$\ln Q(N, V, \beta)$ を N, V を一定に保って β で微分すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right)_{N, V} &= \frac{1}{Q(N, V, \beta)} \left(\frac{\partial \sum_i e^{-\beta E_i(N, V)}}{\partial \beta} \right)_{N, V} \\ &= - \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} \quad (17\cdot19) \end{aligned}$$

$$\text{式(17・19)を式(17・18)と比べると} \quad \langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (17\cdot20)$$

T の微分の式に変換する場合

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial f}{\partial T} \quad \left[\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial \beta} \cdot \frac{d(1/k_B T)}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial f}{\partial \beta} \right]$$

f に $\ln Q$ をいれて式(17・20)に当てはめると

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (17\cdot21)$$

20・8 エントロピーを分配関数 Q で表現

$S_{\text{ensemble}} = k_B (A \ln A - a_1 \ln a_1 - a_2 \ln a_2 - a_3 \ln a_3 - \dots - a_j \ln a_j)$ より

$$S_{\text{ensemble}} = k_B A \ln A - k_B \sum_j a_j \ln a_j \quad (20 \cdot 37)$$

式(17・12)および(17・13)より、 $a_j = P_j A$ である。これを式(20・37)に代入

$$S_{\text{ensemble}} = k_B A \ln A - k_B \sum_j P_j A \ln P_j A$$

$$= k_B A \ln A - k_B \sum_j P_j A \ln P_j - \overbrace{k_B \sum_j P_j A \ln A}^{\substack{\text{確率の} \\ \text{総和}=1}} \quad (20 \cdot 38)$$

さらに S_{ensemble} を A で割ると

$$S_{\text{system}} = -k_B \sum_j P_j \ln P_j \quad (20 \cdot 39)$$

確率 $P_j = 1$ の場合 (一つの状態しか取りえないとき) $S_{\text{system}} = 0$

すべてが等確率 (P_j がすべて等しい) のとき $S_{\text{system}} = \text{最大}$

式(17・13) $p_j(N, V, \beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)}$ を式(20・39)に代入すると

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j$$

$$= -k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} (-\beta E_j - \ln Q)$$

$$= \underbrace{\beta k_B \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q}}_{\substack{\text{系の平均} \\ \text{エネルギー} \langle E \rangle}} + \underbrace{k_B \ln Q \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}}_{\substack{\text{確率の総和}=1}}$$

式(17・16) $\beta = \frac{1}{k_B T}$ より $S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q \quad (20 \cdot 41)$

式(17・21) $\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$ を式(20・41)に代入すると

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q \quad (20 \cdot 42)$$

基底状態にある原子だけからなる単原子理想気体の分配関数 (18章) より

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{\text{trans}} q_{\text{elec}})^N}{N!} \quad (18 \cdot 12)$$

ただし
並進運動エネルギーの分配関数 $q_{\text{trans}}(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$
電子エネルギーの分配関数 $q_{\text{elec}}(T) = g_{e1} + g_{e2} e^{-\beta \epsilon_{e2}} + \dots$

したがって、

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N g_{e1}^N \quad \text{教科書訂正}$$

h : プランク定数, m : 粒子の質量, g_{e1} : 基底状態の縮退度 (表18・1参照)
(希ガスの基底状態では1)

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N g_{e1}^N \quad (18 \cdot 13)$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q \quad (20 \cdot 42)$$

式(18・13)を式(20・42)に代入すると

$$\bar{S} = \frac{3}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \bar{V} g_{e1} \right] - k_B \ln N_A! \quad (20 \cdot 43)$$

$$\left(\begin{array}{l} \ln Q = -\ln N_A! + N_A \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \bar{V} g_{e1} \right] \\ \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial (N_A \ln (T)^{3/2} + \ln \dots)}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{3N_A}{2T} \end{array} \right) \quad N_A k_B = R$$

スターリングの近似より

$$-k_B \ln N_A! = -k_B N_A \ln N_A + k_B N_A = -R \ln N_A + R$$

したがって $\bar{S} = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V} g_{e1}}{N_A} \right] \quad (20 \cdot 44)$

例題 20・6 式(20・44)を用いて 298.2 K, 1 bar のアルゴンのモルエントロピーを計算し, 実験値 $154.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較せよ。

解答: 298.2 K, 1 bar では,

$$\begin{aligned}\frac{N_A}{\bar{V}} &= \frac{N_A P}{RT} = \frac{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1 \text{ bar})}{(0.08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298.2 \text{ K})} \\ &= 2.429 \times 10^{22} \text{ L}^{-1} = 2.429 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \\ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} &= \left[\frac{2\pi (0.03995 \text{ kg mol}^{-1}) (1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) (298.2 \text{ K})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2} \right]^{3/2} \\ &= 2.444 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}\end{aligned}$$

$$\bar{S} = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V} g_{\text{el}}}{N_A} \right] \quad (20 \cdot 44) \text{ に代入すると}$$

$$\frac{\bar{S}}{R} = \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{2.444 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}}{2.429 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}} \right] = 18.62$$

したがって $\bar{S} = (18.62) (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 154.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
(実験値と一致)

20・9 分子論的な式 $S = k_B \ln W$ は熱力学の式 $dS = \delta q / T$ と対応する

式(20・39) $S_{\text{system}} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$ を p_j について微分

$$\begin{aligned}dS &= -k_B \sum_j (p_j \ln p_j + \ln p_j dp_j) \quad (d \ln p_j = \frac{1}{p_j} dp_j) \\ &= -k_B \sum_j (dp_j + \ln p_j dp_j)\end{aligned}$$

$$\sum p_j = 1 \text{ であるため } \sum dp_j = 0$$

$$dS = -k_B \sum_j \ln p_j dp_j \quad (20 \cdot 45)$$

式(17・13) $p_j(N, V, \beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)}$ に代入すると

$$dS = -k_B \sum_j \ln \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q} dp_j$$

$$dS = -k_B \sum_j [-\beta E_j(N, V) - \ln Q] dp_j$$

$$\sum_j \ln Q dp_j = \ln Q \sum_j dp_j = 0 \quad \text{より}$$

$$dS = \beta k_B \sum_j E_j(N, V) dp_j(N, V, \beta) \quad (20 \cdot 46)$$

19・6 節 式(19・26)より

$$\delta q_{\text{rev}} = \sum_j E_j(N, V) dP_j(N, V, \beta)$$

$$\left[\begin{array}{l} U = \sum_j E_j P_j \quad dU = \underbrace{\sum_j E_j dP_j}_{\delta q_{\text{rev}}} + \underbrace{\sum_j P_j dE_j}_{\delta w_{\text{rev}}} \end{array} \right] \quad (19 \cdot 22)$$

したがって、

$$dS = \beta k_B \delta q_{\text{rev}}$$

$$\text{式(17・16)} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{であるなら} \quad dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$