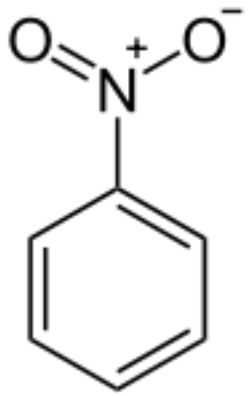
混合のエントロピー

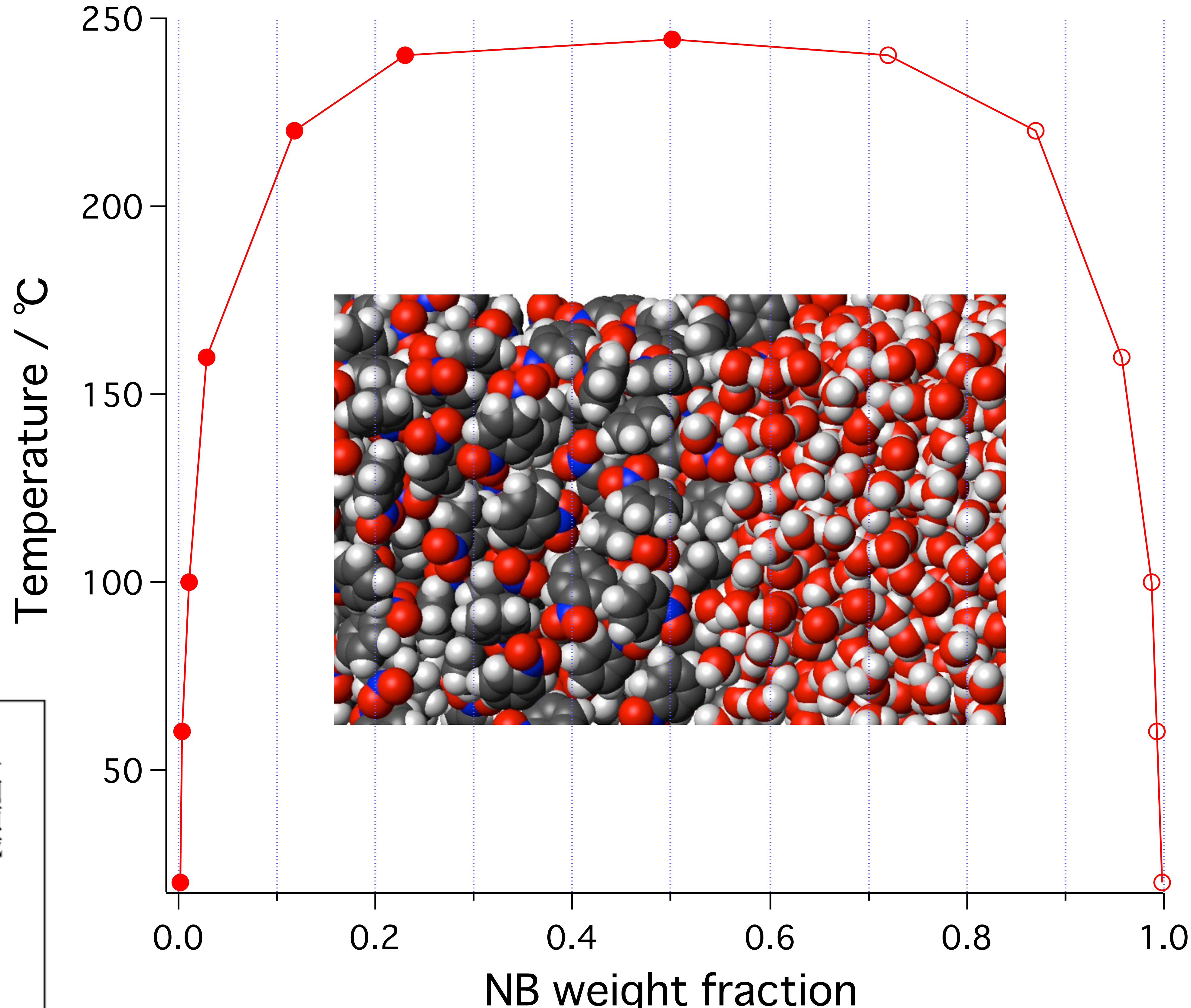
mixing entropy

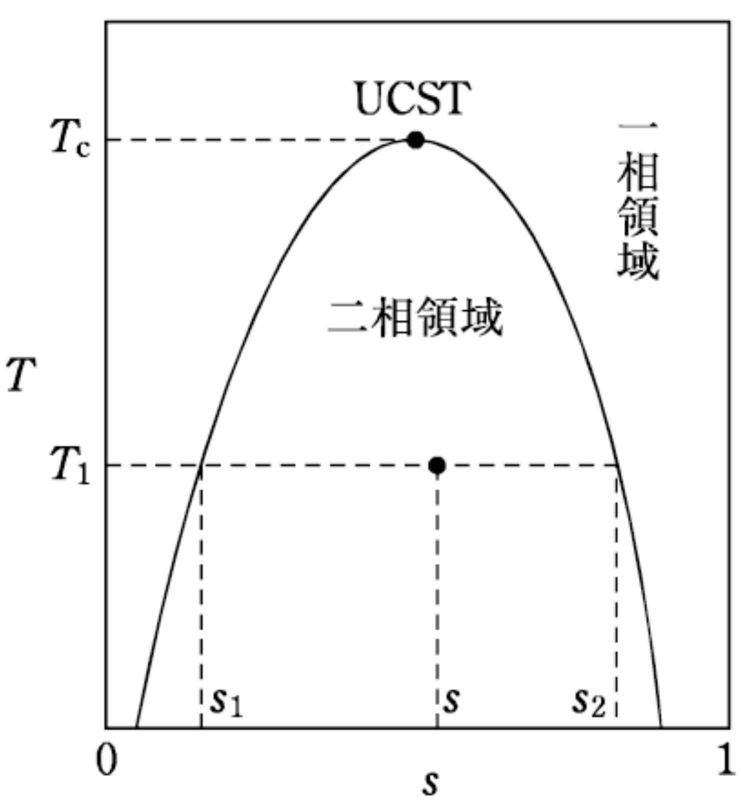
水と油



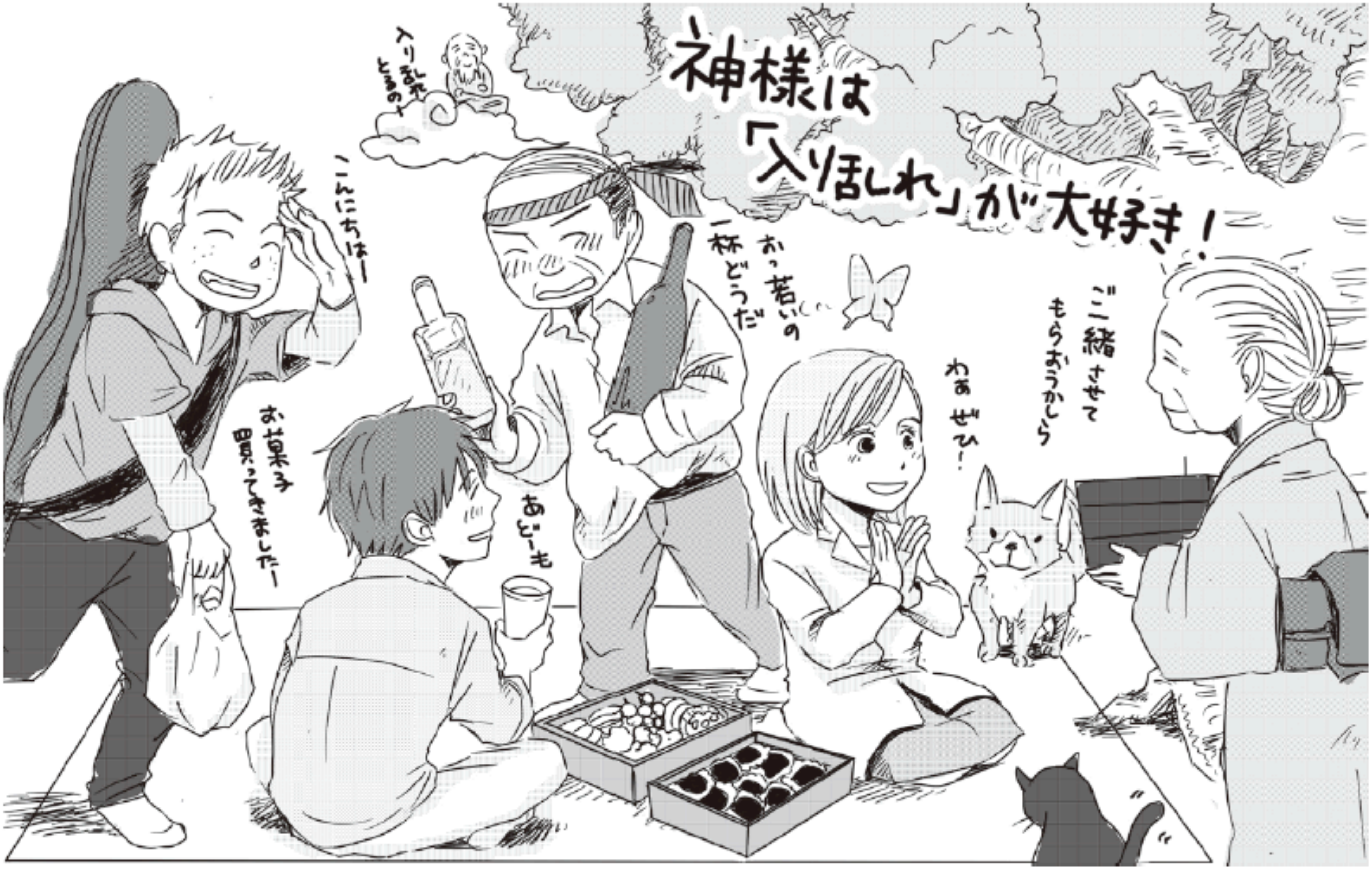
100%油
100%水
はない

混合してエン
トロピーを稼ぐ





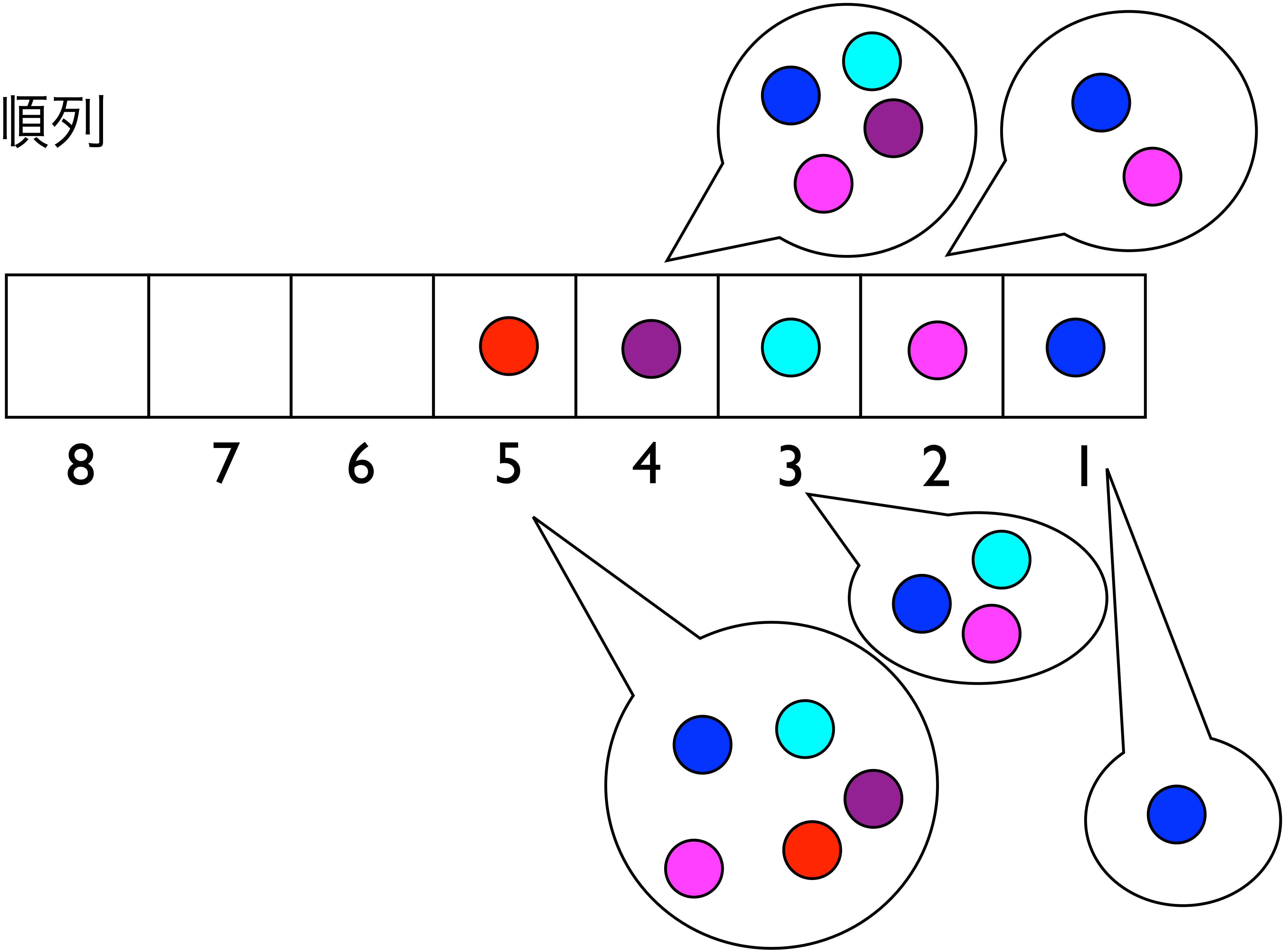
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$


神様は「入り乱れ」が大好き！
ご緒させて
もらおうかしら
わあ ぜひ！
おっ若いの
一杯どうだ
あ どーも
入り乱れ
とるの〜
こんにちは〜
お菓子
買ってきました〜

少々，高校の確率のお話を

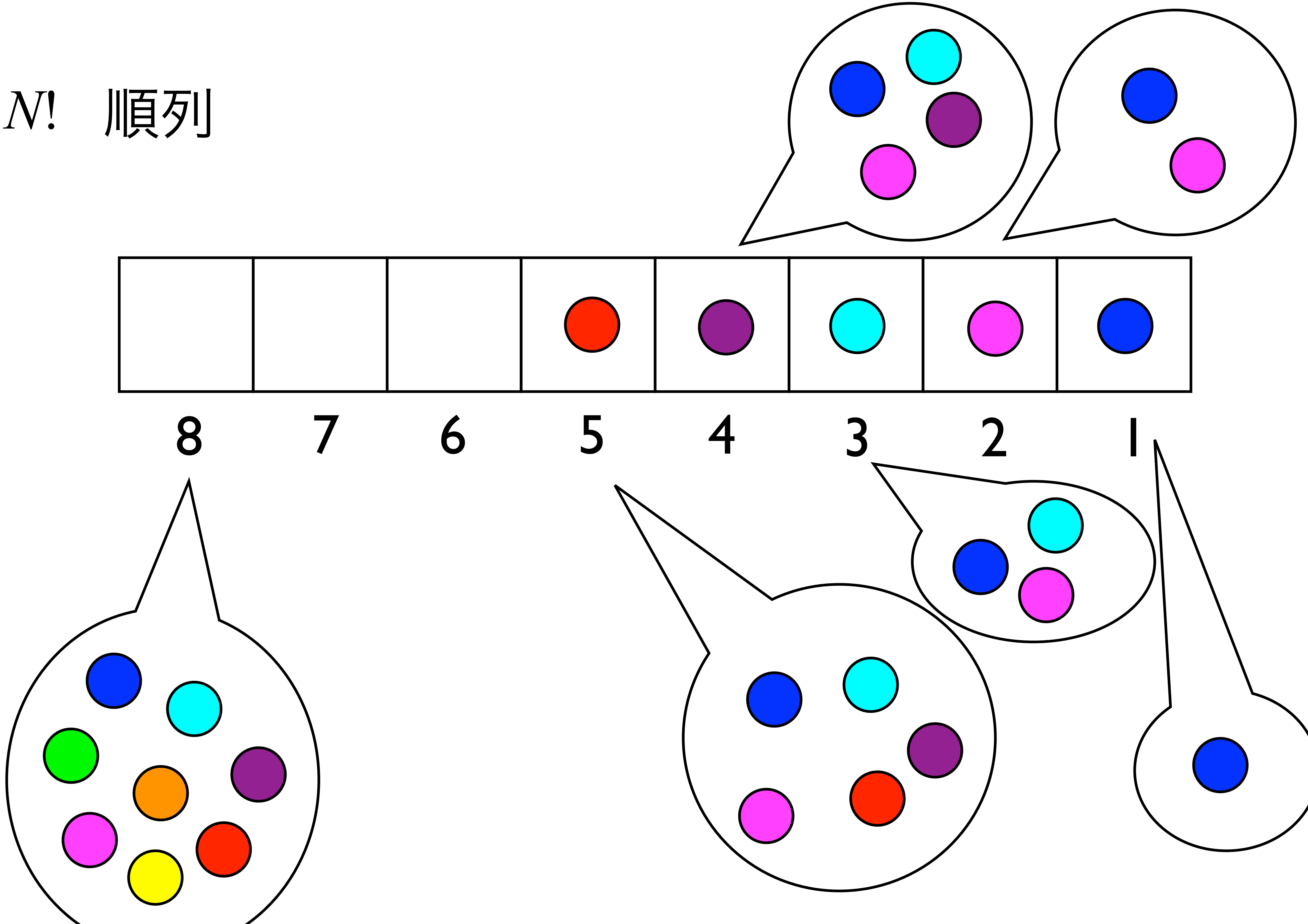
順列

$N!$ 順列



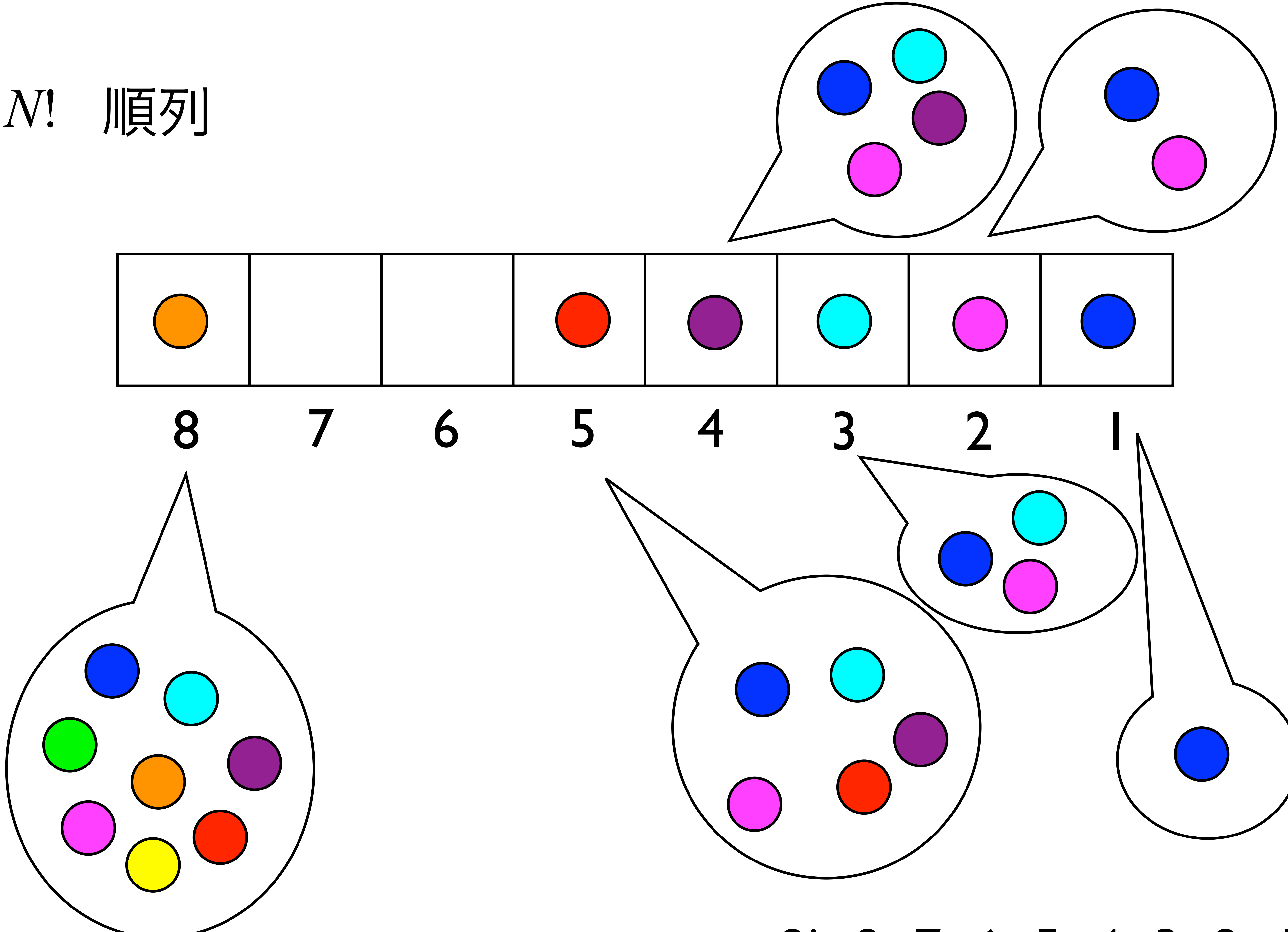
$8! = 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$

$N!$　順列



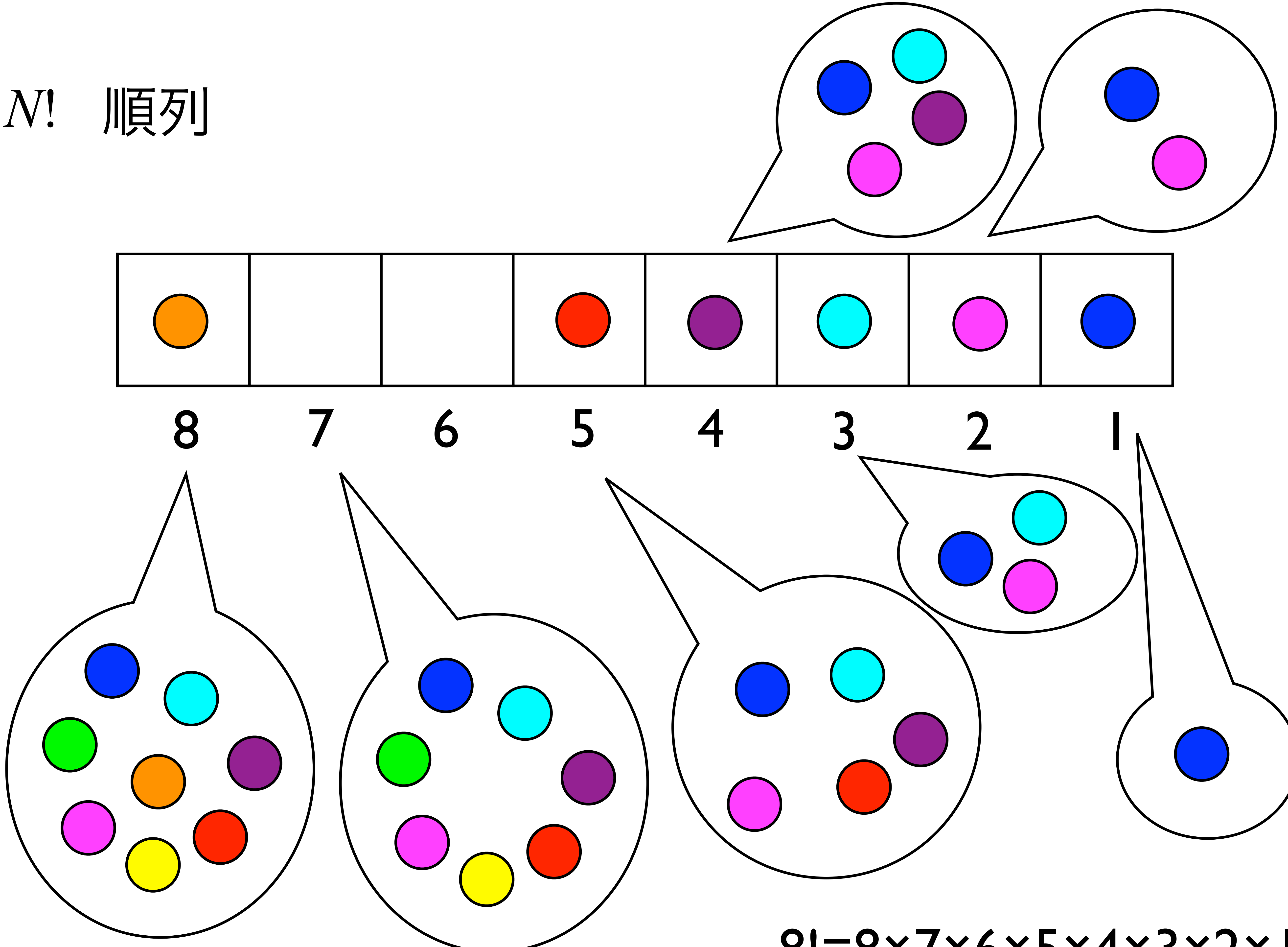
$$8! = 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$$

$N!$ 順列



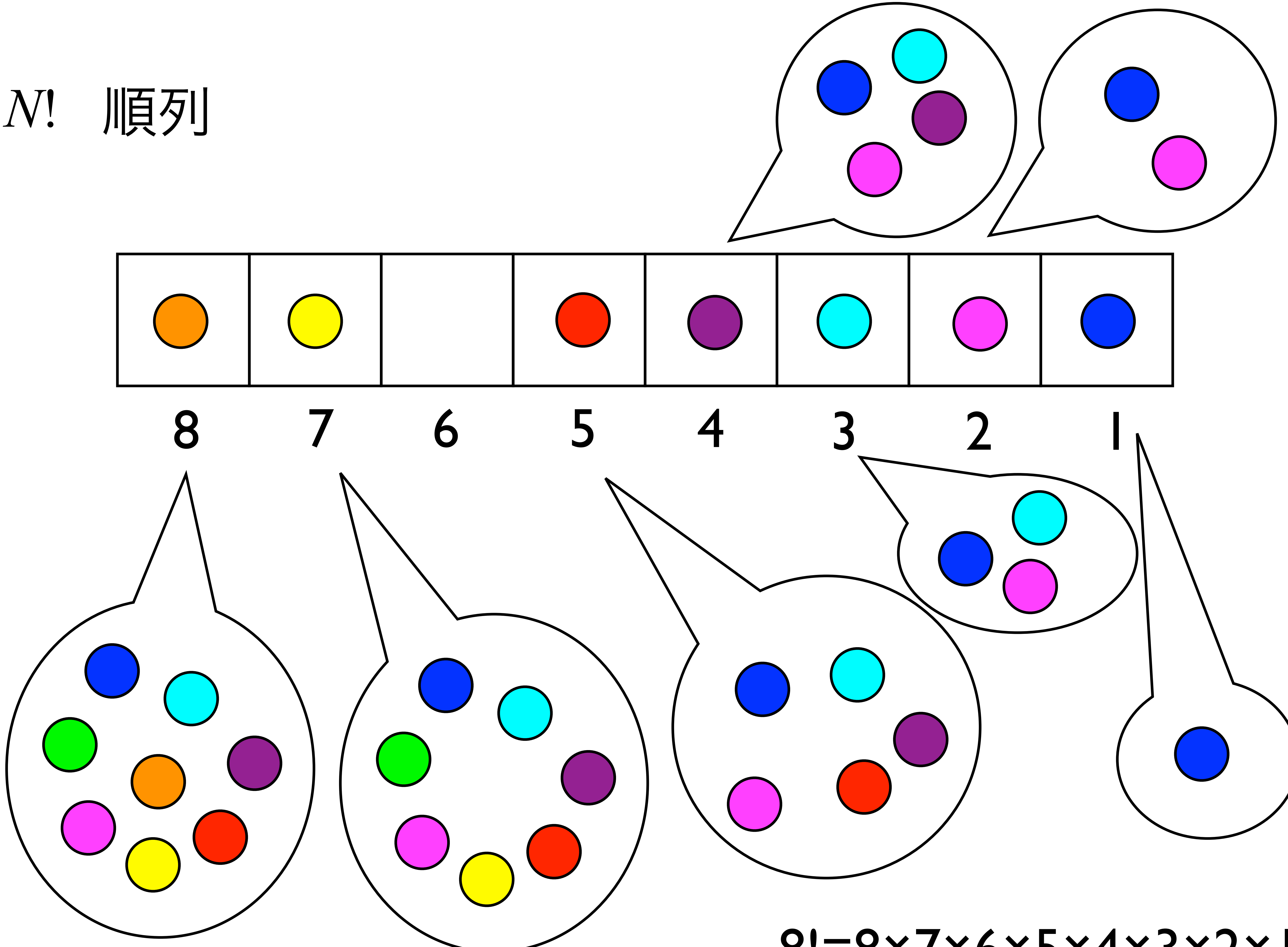
8!=8×7×6×5×4×3×2×1

$N!$ 順列



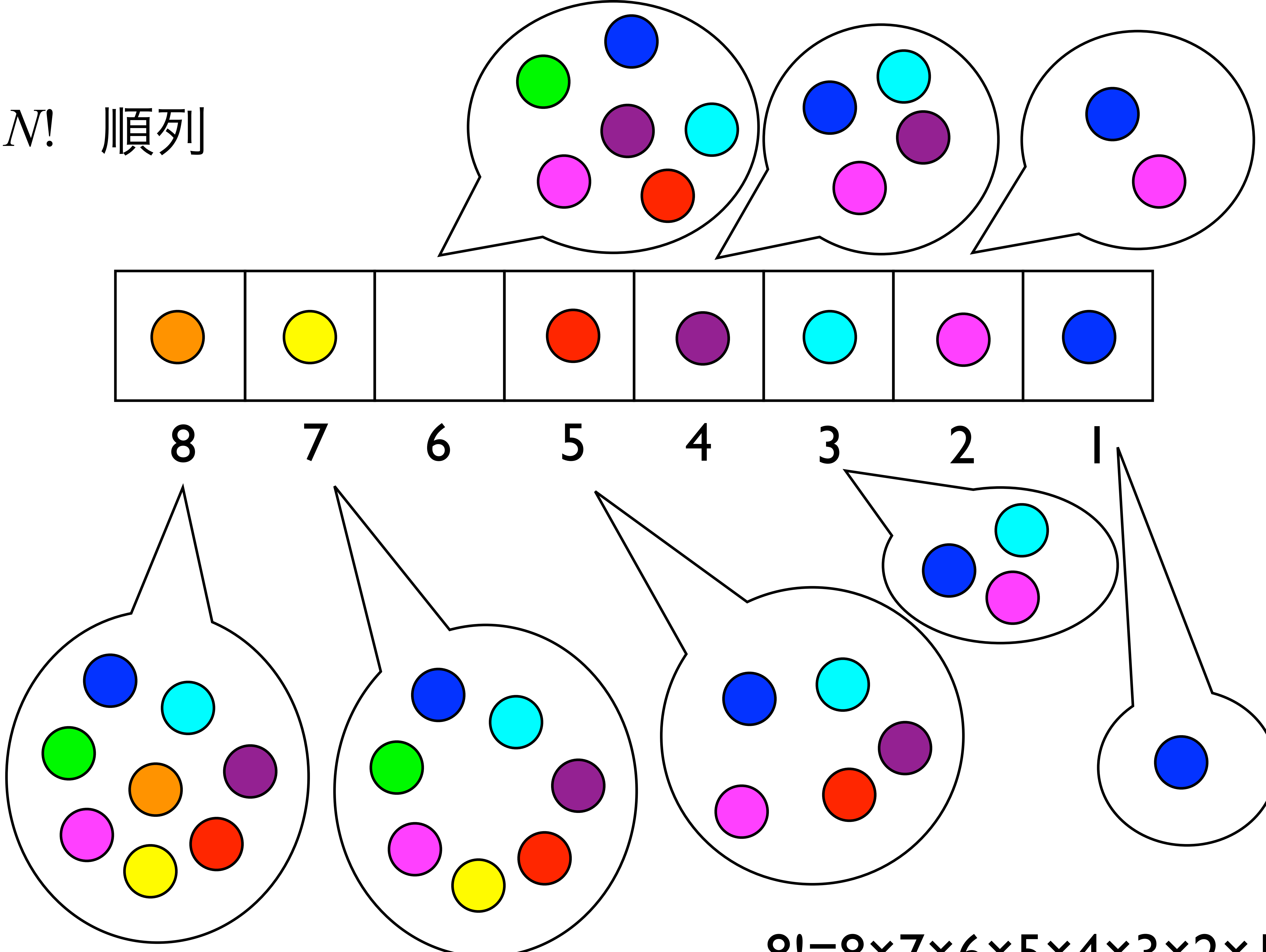
$8!=8\times7\times6\times5\times4\times3\times2\times1$

$N!$　順列



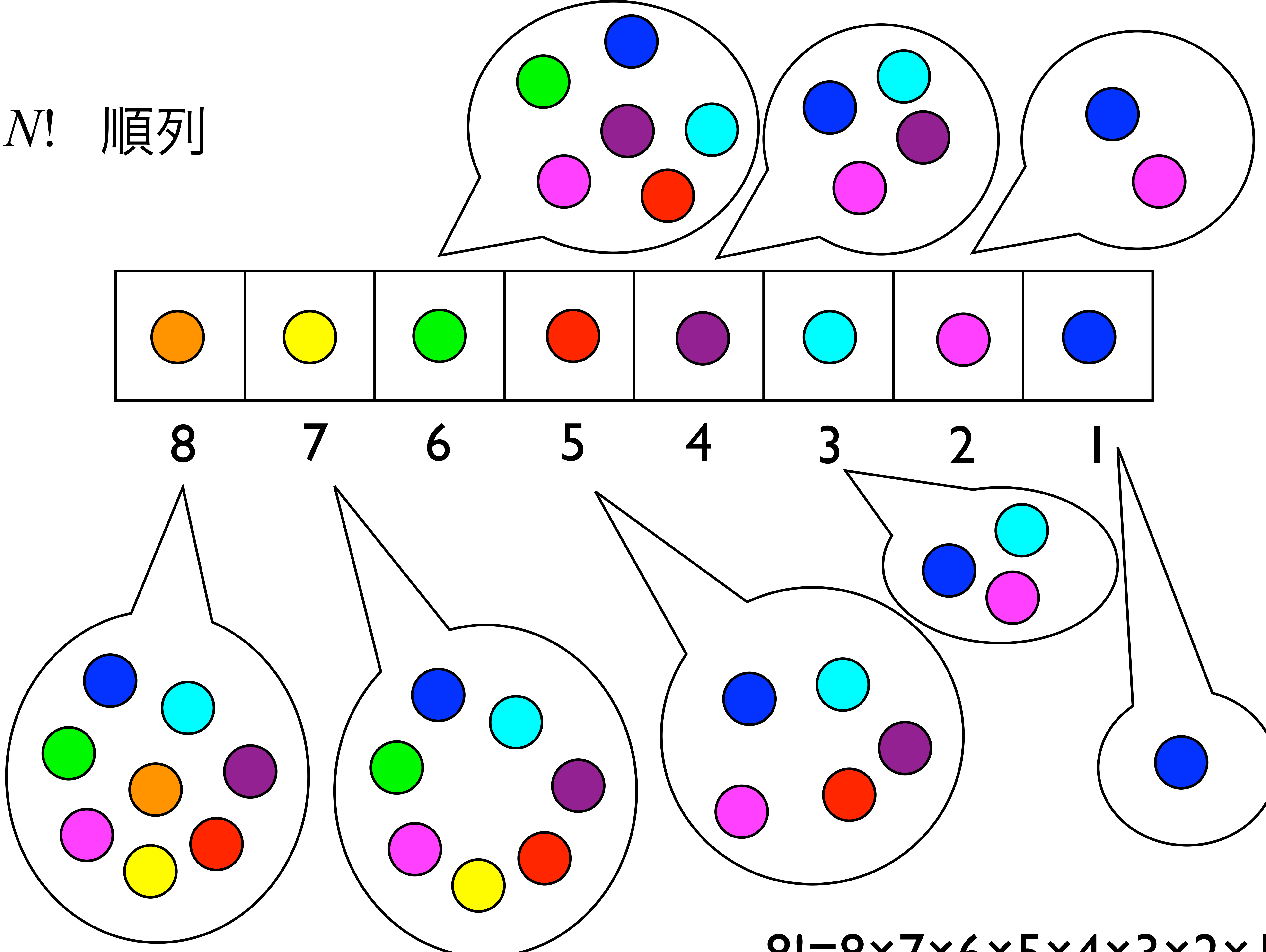
8!=8×7×6×5×4×3×2×1

$N!$　順列



$$8! = 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$$

$N!$ 順列



8!=8×7×6×5×4×3×2×1

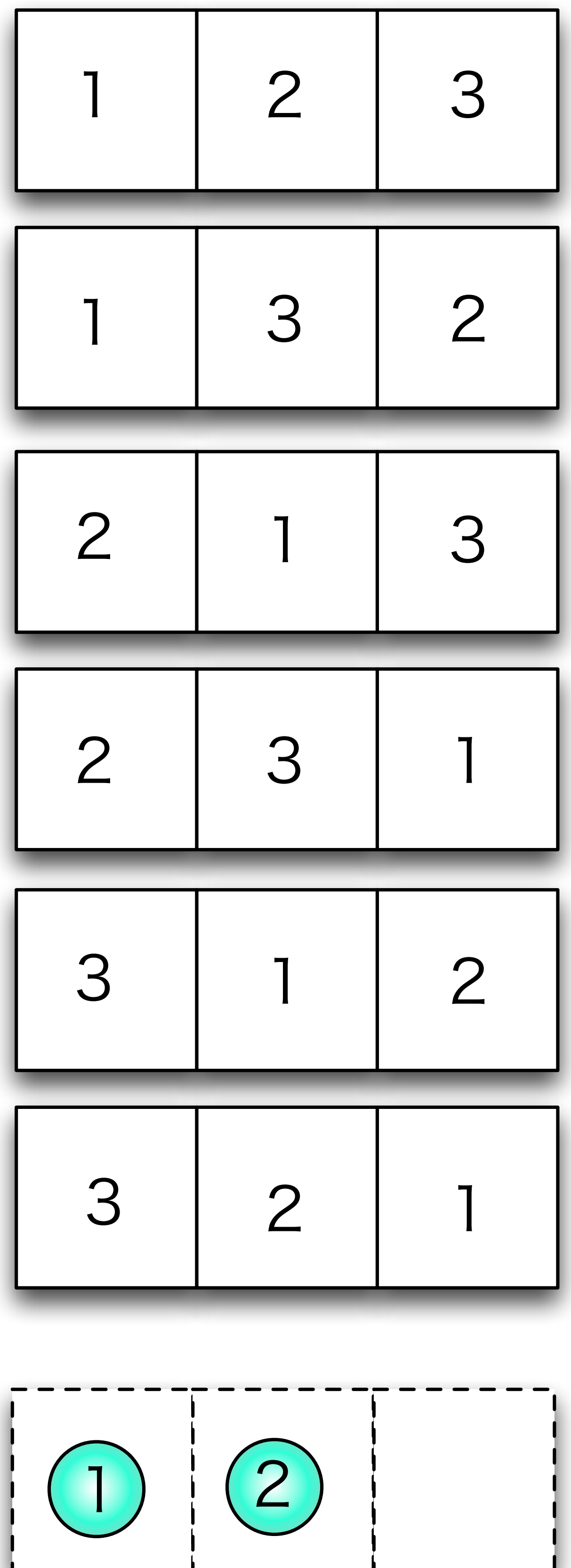
組み合わせ

N個の箱にr個の赤玉とN-r個の白球をばらまく方法

具体的に

箱を並べ替える

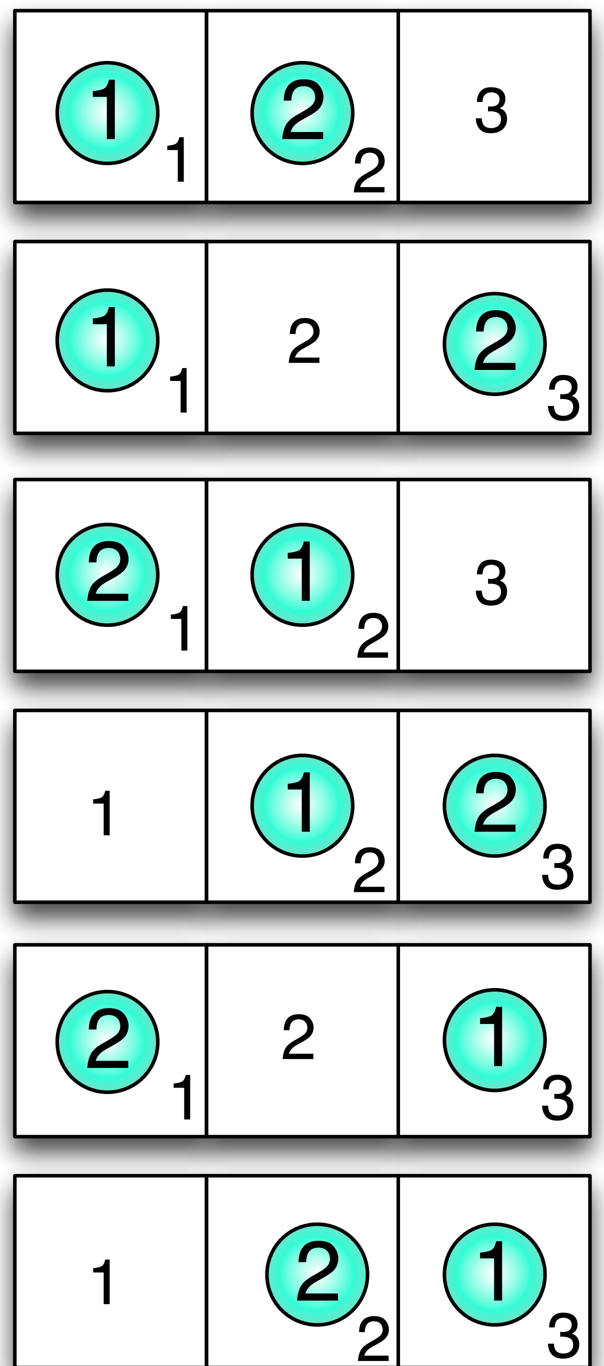
3!



最初の二つの箱に二つ玉をいれる

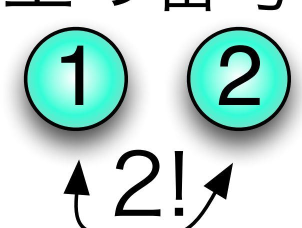
玉にも番号を

箱の順番を元に戻す

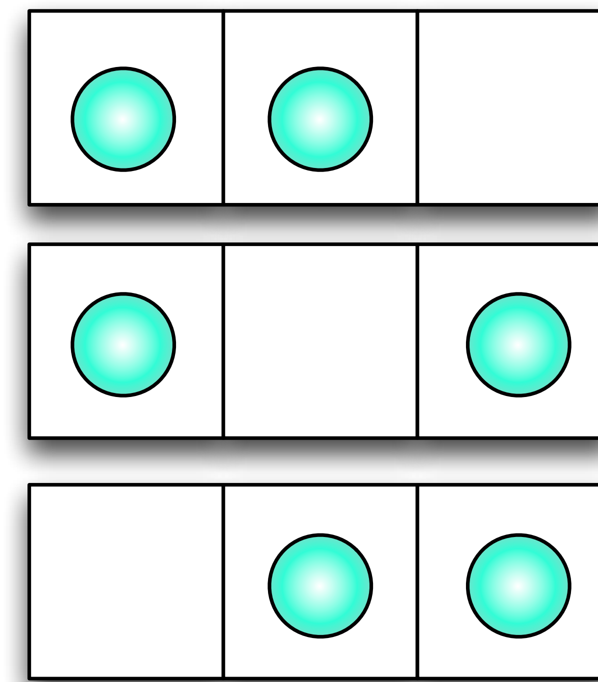


箱の番号を消す

玉の番号を消す



玉の入れ替え



$$3! = \ W\times 2!$$

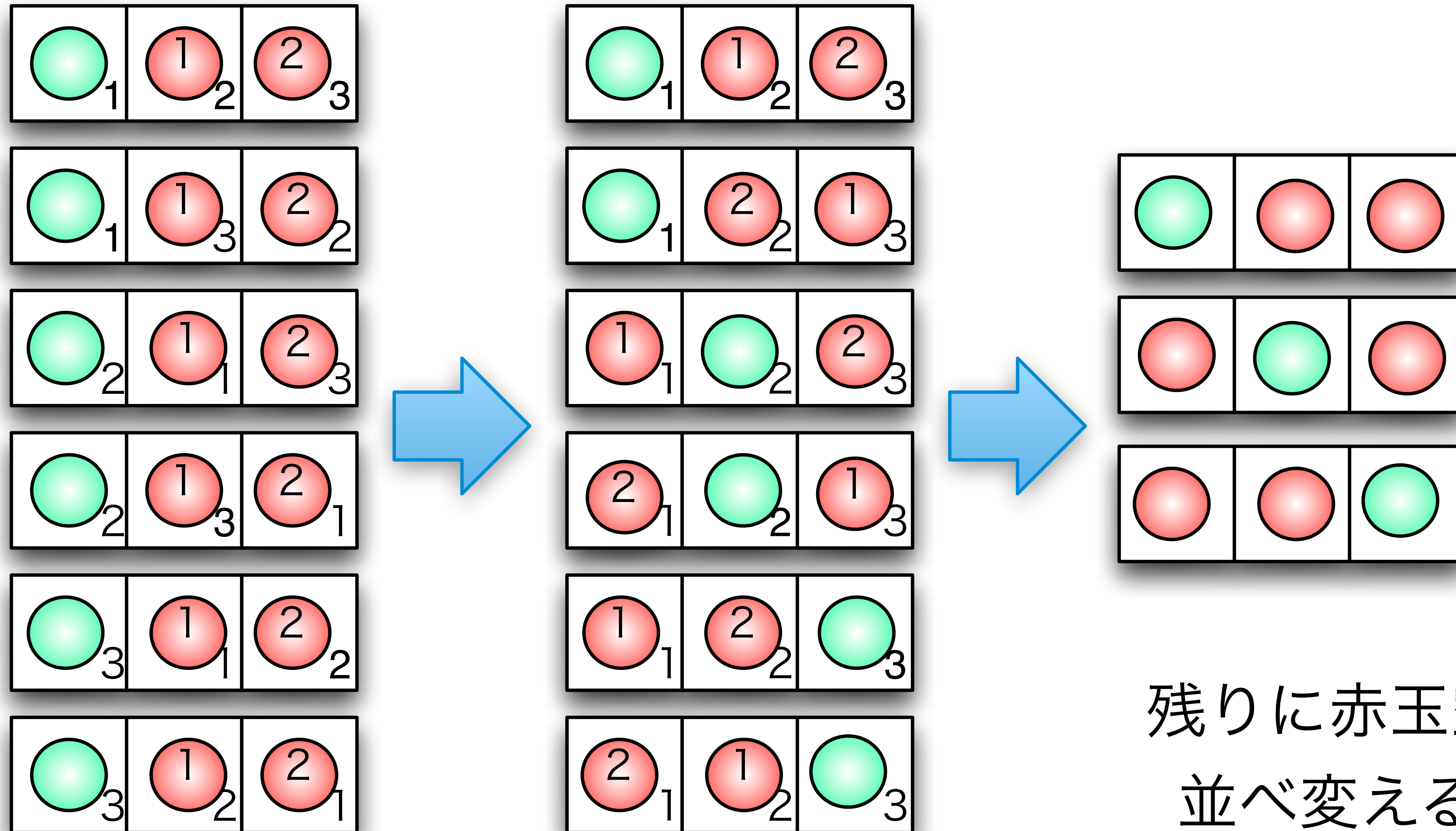
求める場合の数

$$W = {}_3\mathrm{C}_1 = \frac{3!}{1!(3-1)!} = 3$$

box,玉に番号をつける

boxを並べる 3!通り

最初の1つのboxに緑玉を入れる

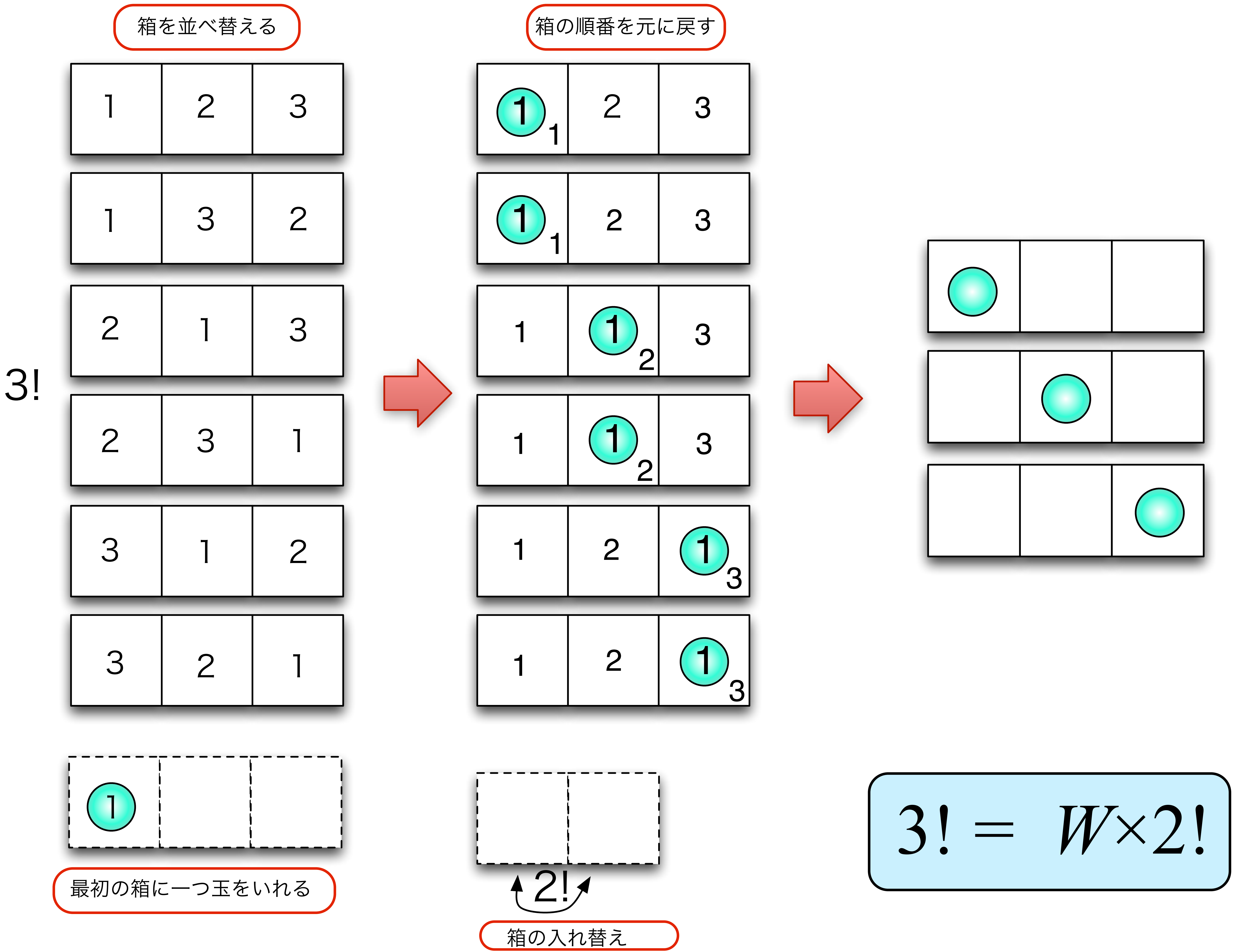


残りに赤玉空

並べ変える

場合の数2!

$$3! = W \times 2!$$


箱を並べ替える
箱の順番を元に戻す
3!
最初の箱に一つ玉をいれる
2!
箱の入れ替え
3! = W×2!

4個の箱

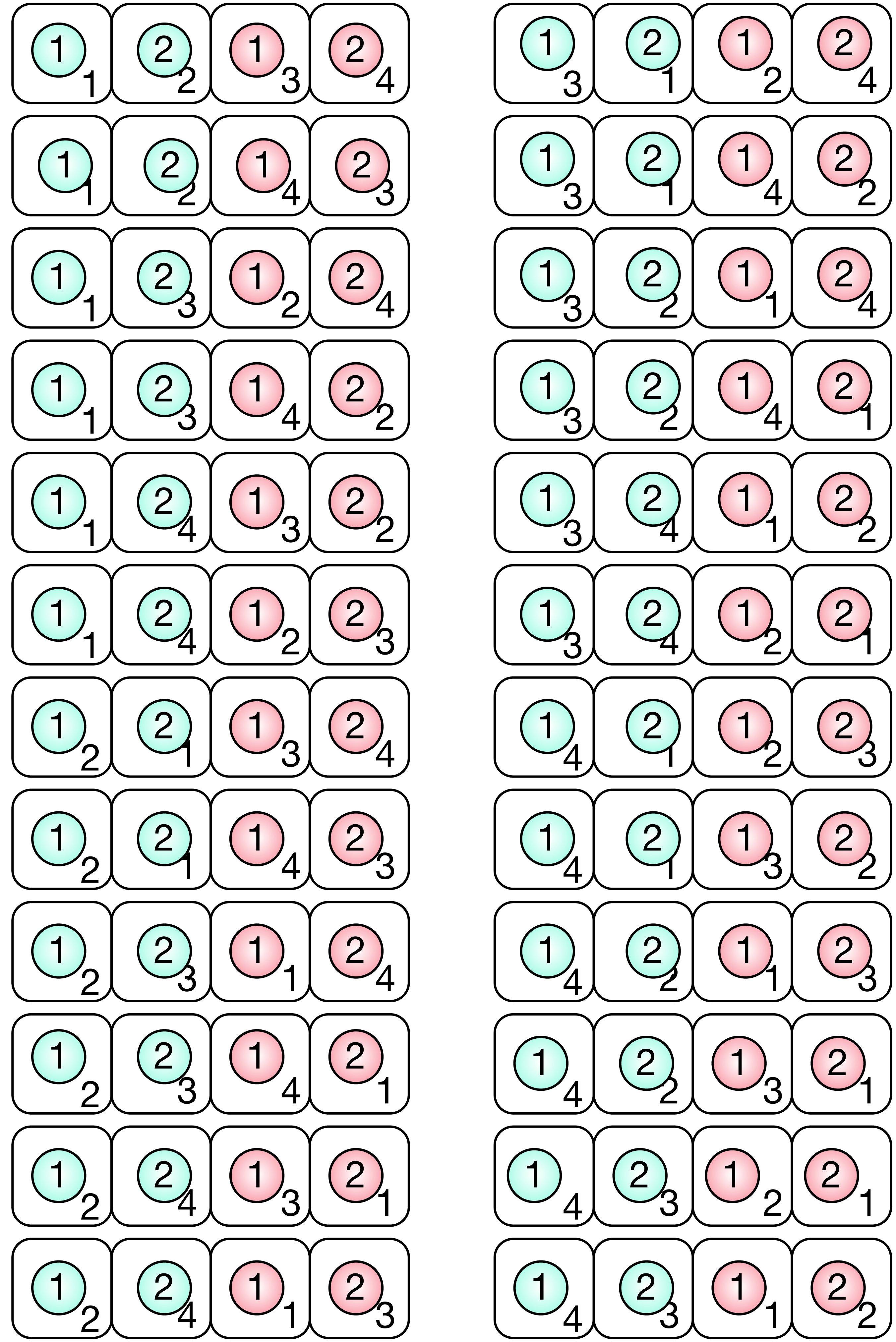
並べ替え4! =

4×3×2×1= 24 通

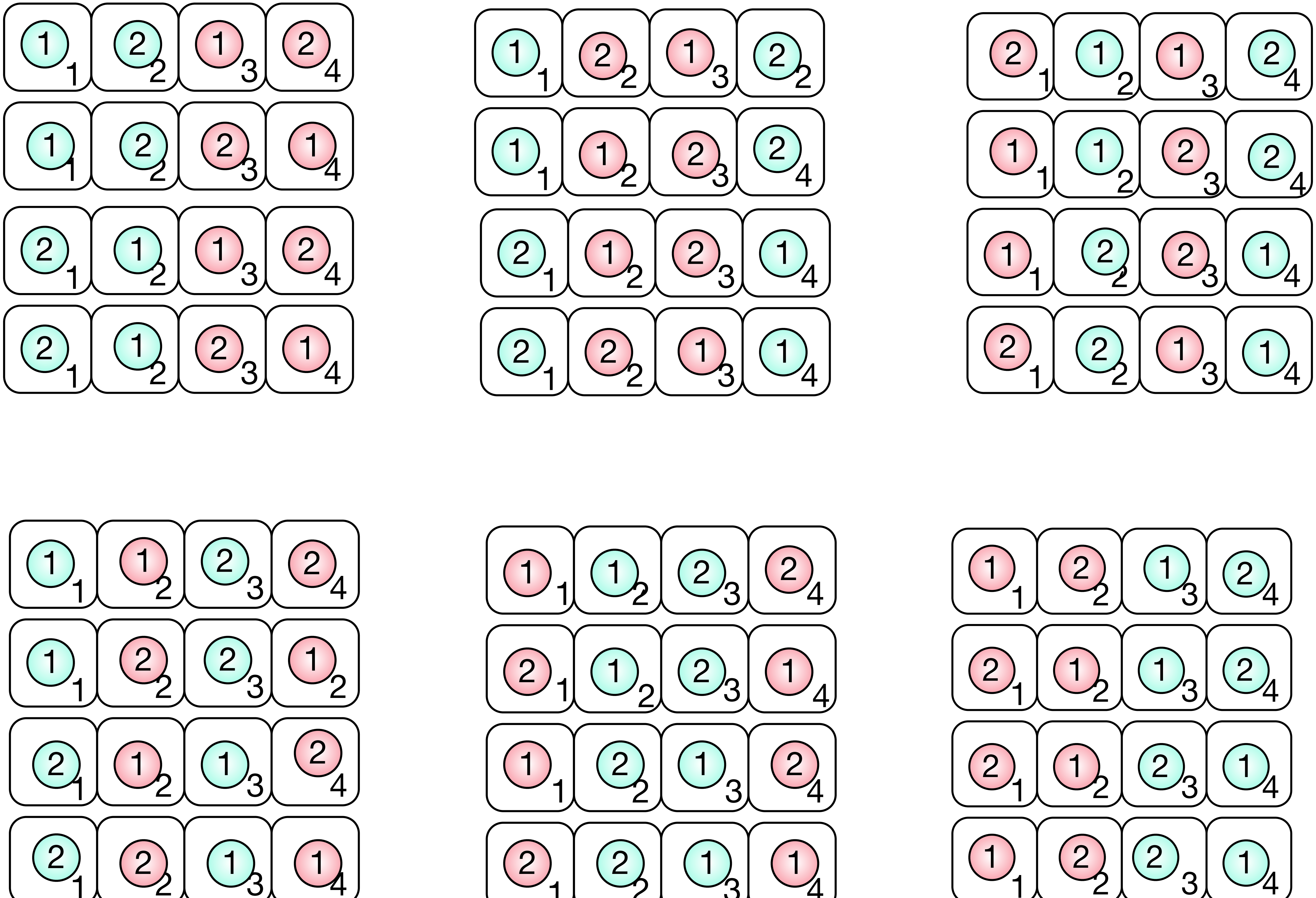
1	2	3	4
1	2	4	3
1	3	2	4
1	3	4	2
1	4	3	2
1	4	2	3
2	1	3	4
2	1	4	3
2	3	1	4
2	3	4	1
2	4	3	1
2	4	1	3

3	1	2	4
3	1	4	2
3	2	1	4
3	2	4	1
3	4	1	2
3	4	2	1
4	1	2	3
4	1	3	2
4	2	1	3
4	2	3	1
4	3	2	1
4	3	1	2

ランダムに並べ替えた箱に，順番に緑玉1,2，赤玉1,2を入れる



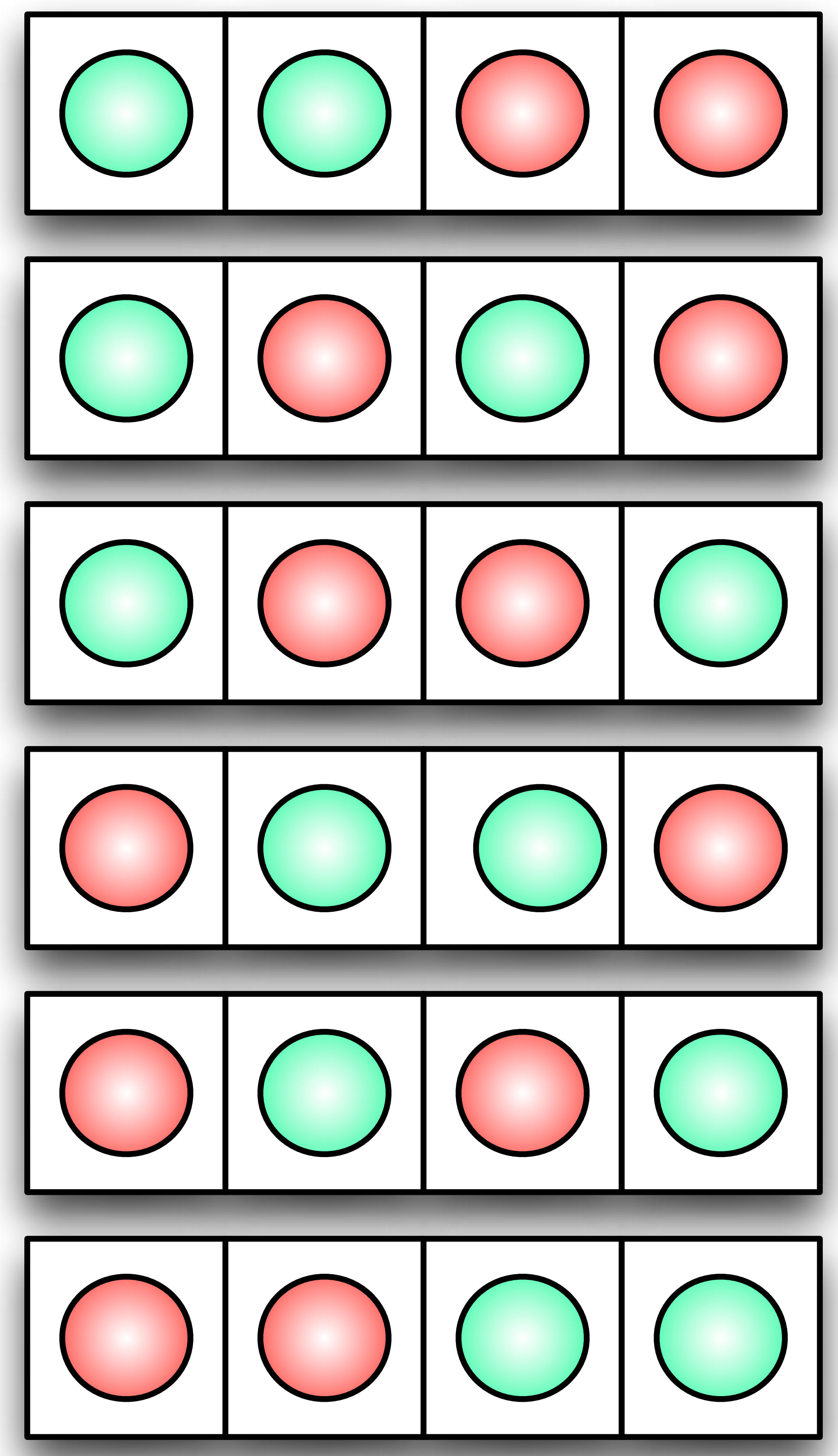
箱の順番を元に戻し，同じパターン毎に集める



緑玉同士，赤玉同士の番号を消す：ダブルカウントしている

$$4! = W \times 2! \times 2!$$

$$W = {}_4C_2 = 4!/(2!2!)$$
$$= 4 \times 3 \times 2 \times 1/2/2$$
$$= 6$$



1　2　3

1　3　2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

N個の箱に番号をつけておく

1 2 3

1 3 2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

N個の箱に番号をつけておく

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧

1 2 3

1 3 2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

N個の箱に番号をつけておく

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧

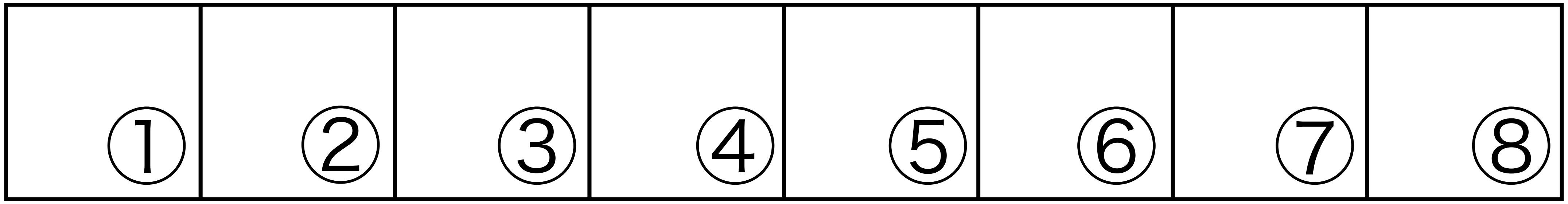
並べ替える($N!$通り)

1 2 3

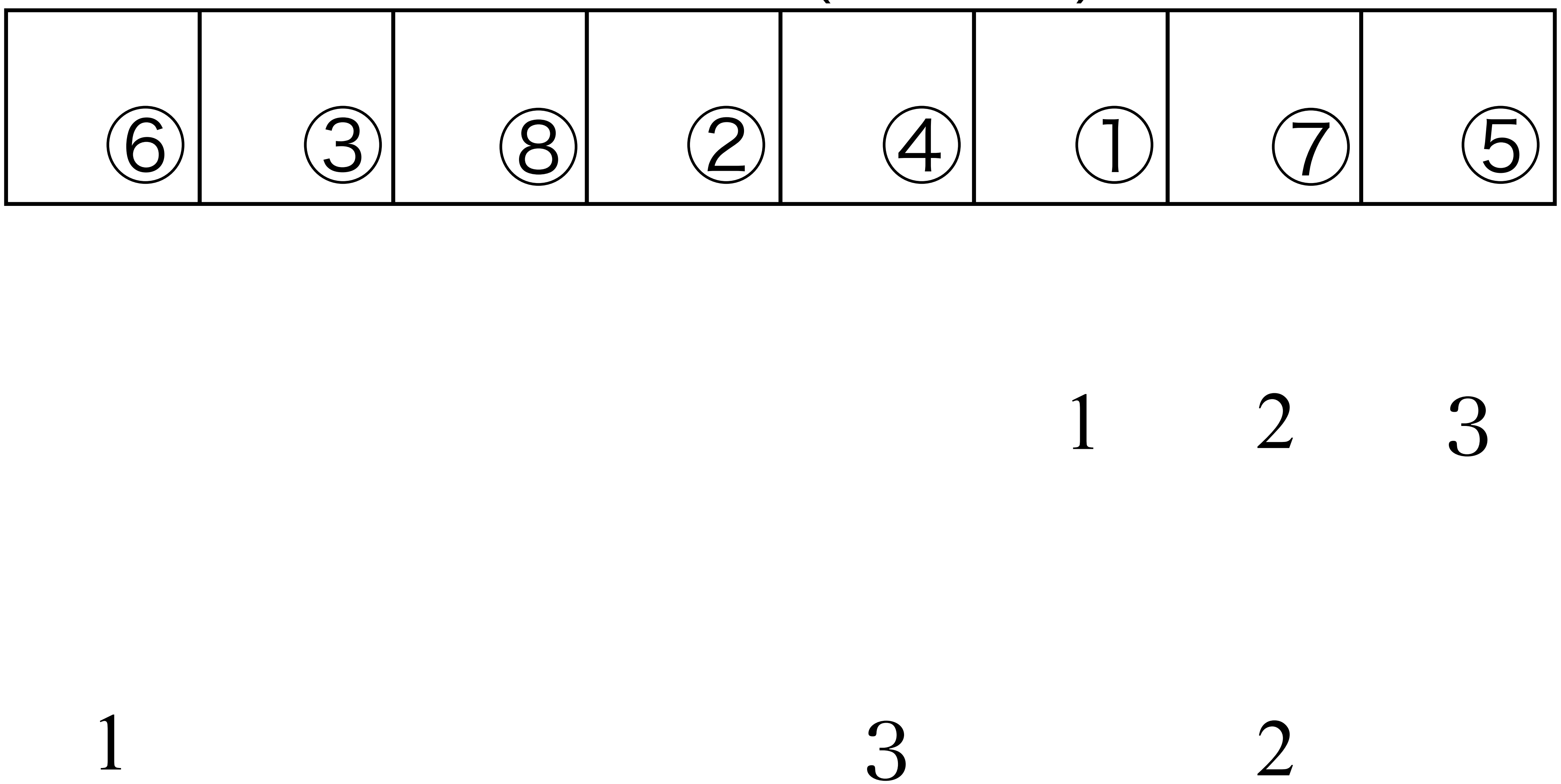
1 3 2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

N個の箱に番号をつけておく



並べ替える(N!通り)



箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

N個の箱に番号をつけておく

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧

並べ替える(N!通り)

⑥	③	⑧	②	④	①	⑦	⑤

先頭のr個に赤い球をいれる 残りのN-r個に白球をいれる

1 2 3

1 3 2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

N個の箱に番号をつけておく

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧

並べ替える(N!通り)

⑥	③	⑧	②	④	①	⑦	⑤

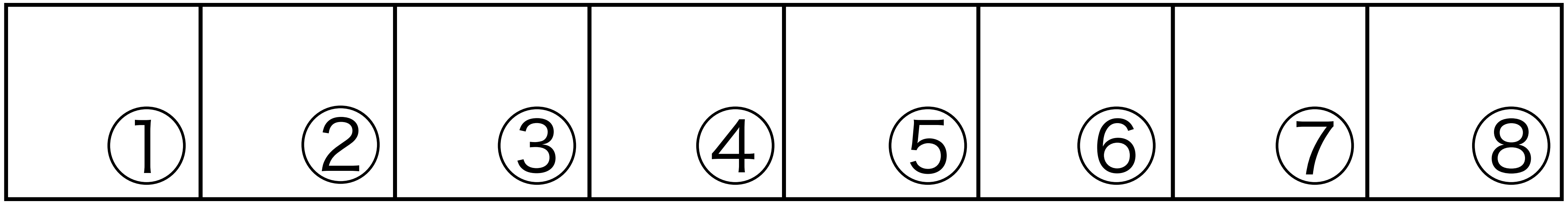
先頭のr個に赤い球をいれる 残りのN-r個に白球をいれる

⑥	③	⑧	②	④	1 ①	2 ⑦	3 ⑤

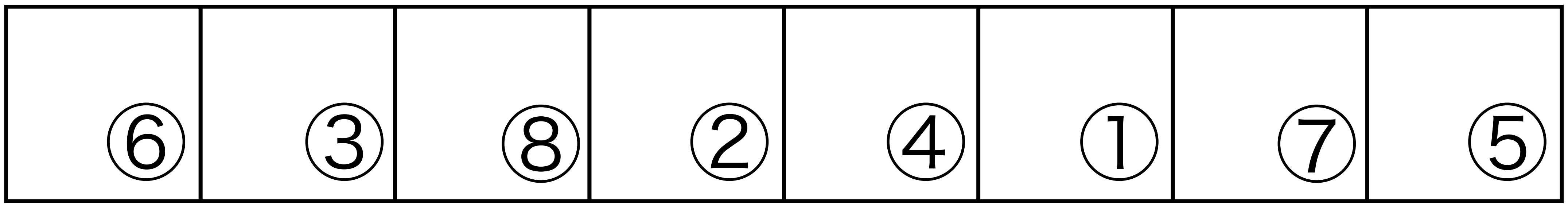
1				3		2	

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

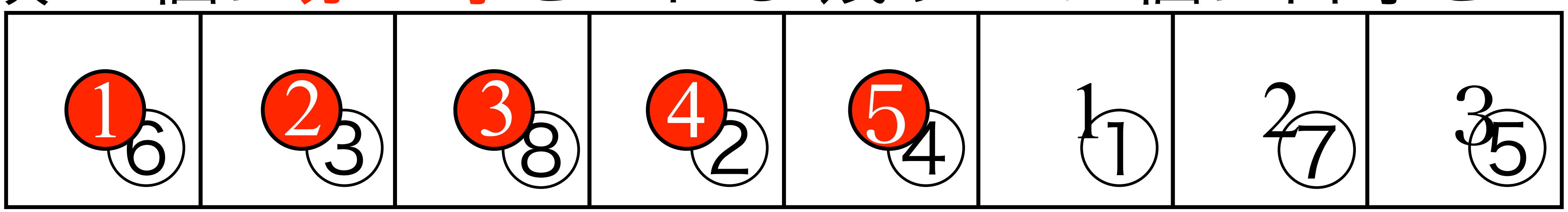
N個の箱に番号をつけておく



並べ替える($N!$通り)



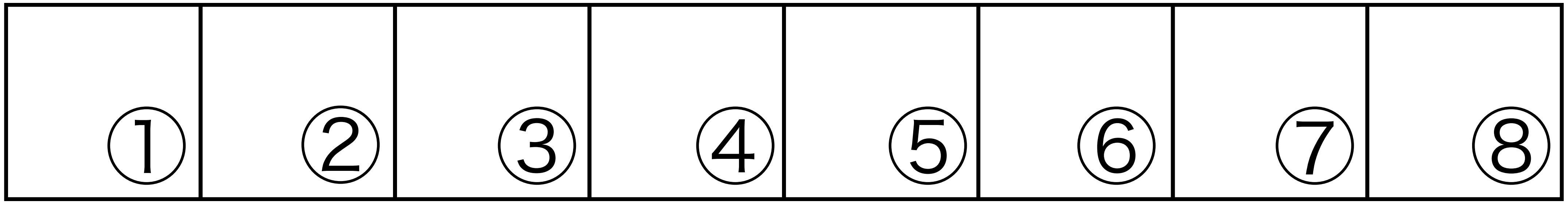
先頭のr個に赤い球をいれる 残りのN-r個に白球をいれる



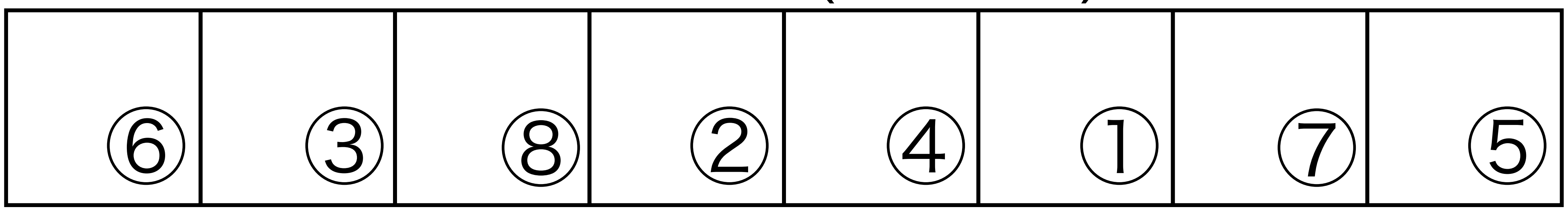
1　3　2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

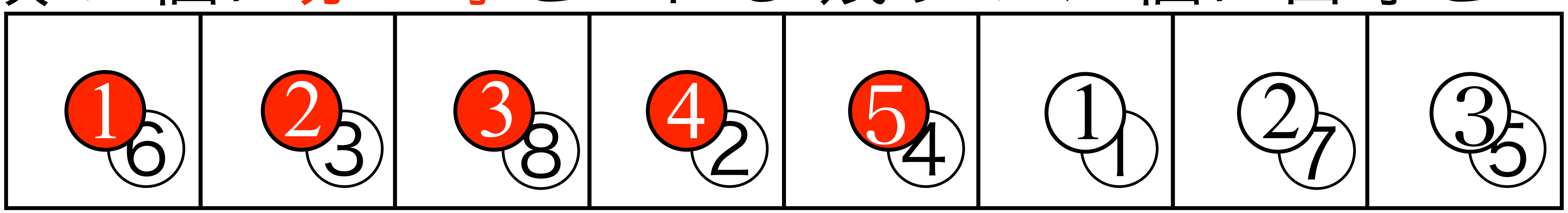
N個の箱に番号をつけておく



並べ替える(N!通り)



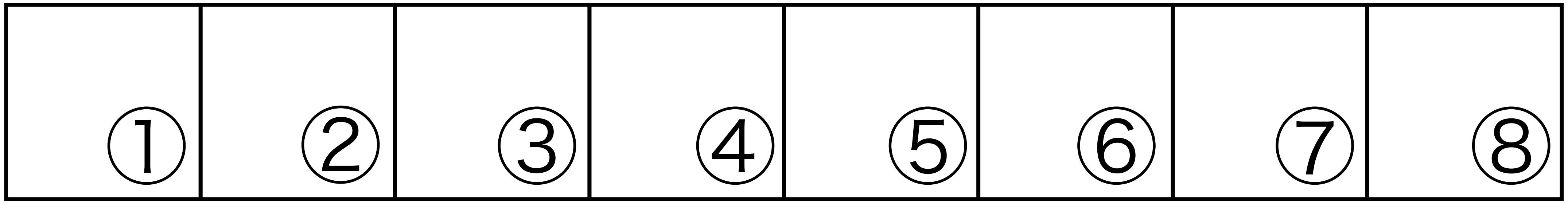
先頭のr個に赤い球をいれる 残りのN-r個に白球をいれる



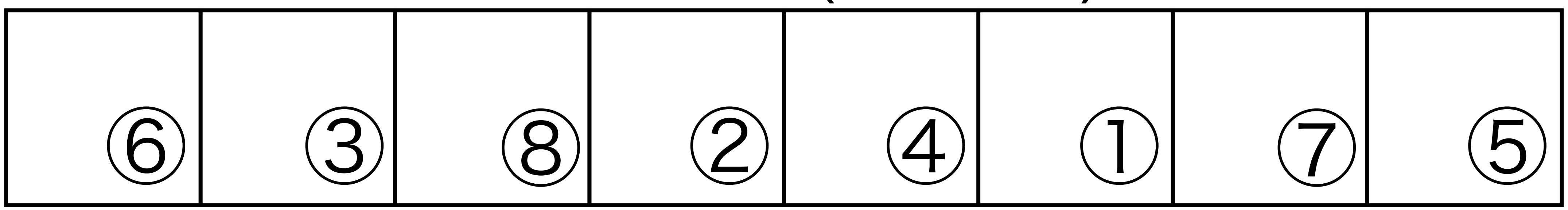
1 3 2

箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

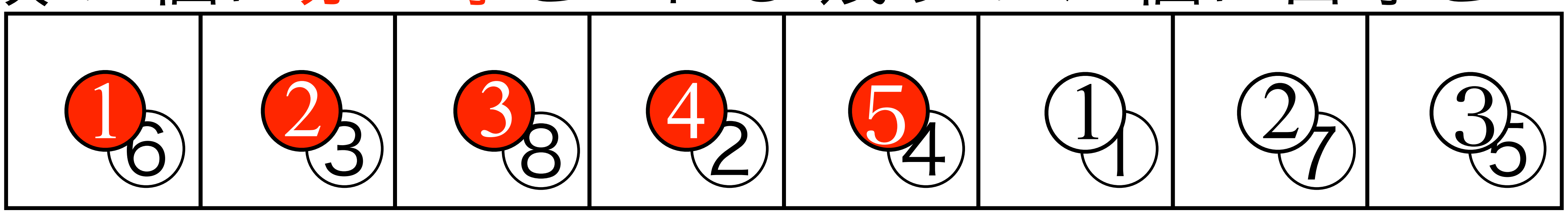
N個の箱に番号をつけておく



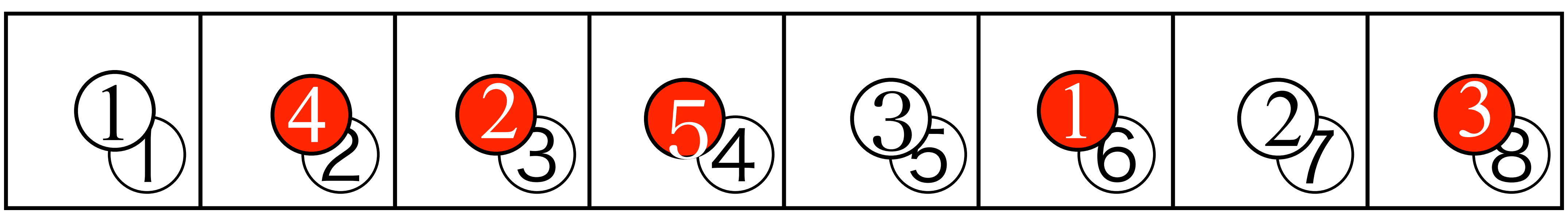
並べ替える(N!通り)



先頭のr個に赤い球をいれる 残りのN-r個に白球をいれる

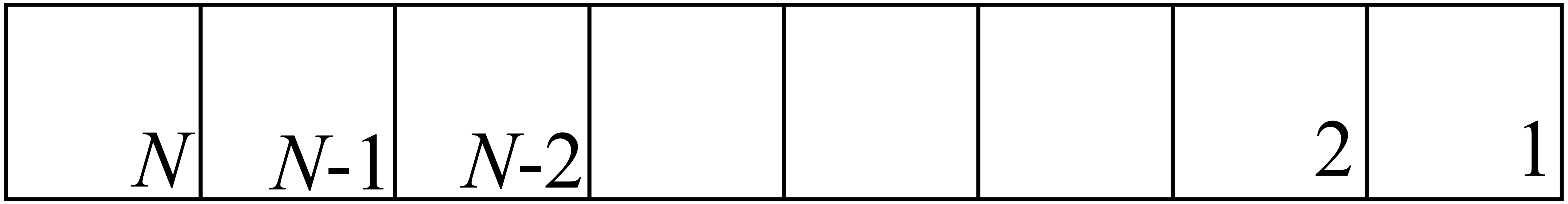


箱を番号順に戻す



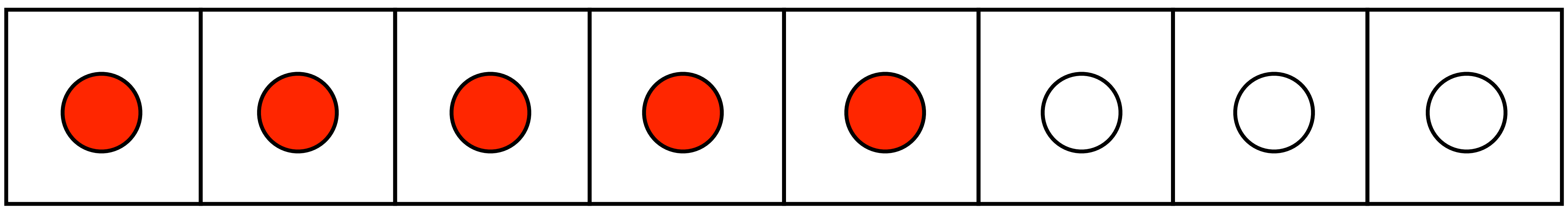
箱と玉の番号を消したときのパターンの数が，場合の数がW

箱に番号をつけて，その並べ替えの数 $N!$



先頭のr個に赤い球をいれる

残りのN-r個に白球をいれる



先頭のr個は箱を入れ替えても同じ：その場合の数 $r!$

N-r個の白球の入った箱を入れ替えても同じ：その場合の数 $(N$-$r)!$

→箱を番号順に戻す

（N個の箱にr個の赤玉とN-r個の白球をばらまく場合の数W）

$$N! = W \times r! \times (N - r)!$$

$$W = {}_N\mathrm{C}_r = \frac{N!}{r!(N-r)!}$$

同様に，N 個の箱に，N_A 個の赤玉，N_B 個の白玉，N_C 個の青玉.... をばらまく場合の数は，

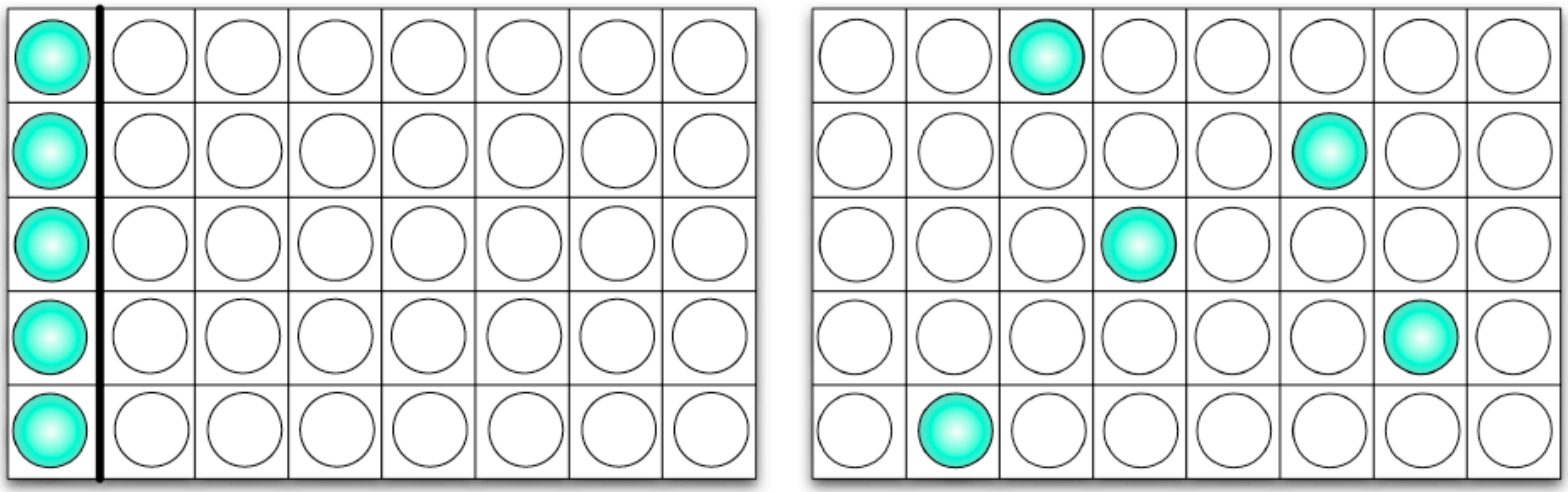
$$\frac{N!}{N_A!N_B!N_C!...(N-N_A-N_B-N_C-...)!}$$

となる。ここで，$(N-N_A-N_B-N_C-...)!$ は空箱同士の並び方の場合の数である。

格子ガスモデル: Lattice gas model

エントロピー　溶質 (分子数 N_A) と溶媒 (分子数 N_B) で, $N = N_A + N_B$

$$W_{\mathrm{before}} = (N_A!/N_A!)(N_B!/N_B!) = 1$$



溶質 (分子数 N_A) と溶媒 (分子数 N_B) の混合エントロピー

$$W_{\mathrm{after}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$$

系のエントロピー（配置エントロピー）は, 乱雑であるすなわち場合の数 W が増えれば，系のエントロピー S は増大する。場合の数とエントロピーは、以下の式[1]で記述できることが知られている。

$$S = k \ln W$$

[1] Boltzmann の墓にも刻まれている

分子論的な式$S=k_\mathrm{B}\ln W$は,

熱力学の式$\mathrm{d}S=\delta q_\mathrm{rev}/T$

と対応することを統計熱力学

で示すことができる！！

教科書「楽しい物理化学I」

発展4.1に詳しく書いてあります

エントロピーの加成性 additive property

(加成性: $V_{\mathrm{AB}} = V_{\mathrm{A}} + V_{\mathrm{B}}$)

場合の数 W_{A} W_{B}

100通り 100通り

$W_{\mathrm{AB}} = W_{\mathrm{A}} W_{\mathrm{B}}$

10000通り

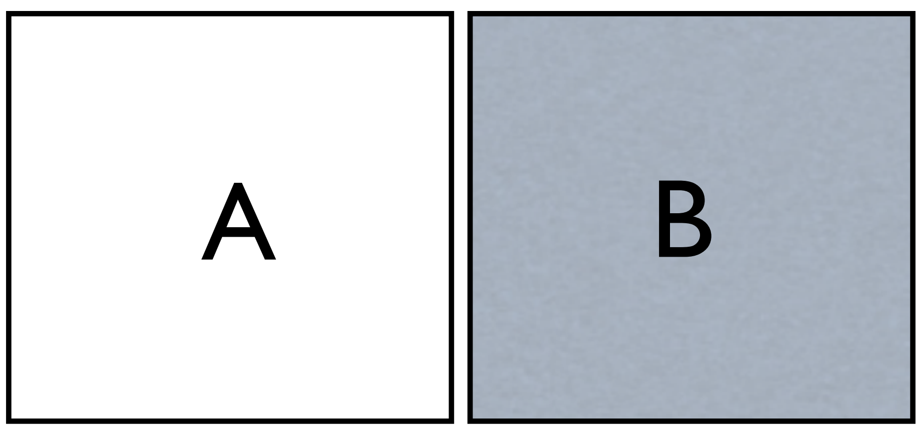
$$S_{\mathrm{AB}} = k \ln W_{\mathrm{AB}} = k \ln W_{\mathrm{A}} + k \ln W_{\mathrm{B}}$$

$$= S_{\mathrm{A}} + S_{\mathrm{B}}$$

エントロピーの加成性 additive property

(加成性: $V_{\mathrm{AB}} = V_{\mathrm{A}} + V_{\mathrm{B}}$)

場合の数 W_{A} W_{B}



100通り 100通り

$$W_{\mathrm{AB}} = W_{\mathrm{A}} W_{\mathrm{B}}$$

10000通り

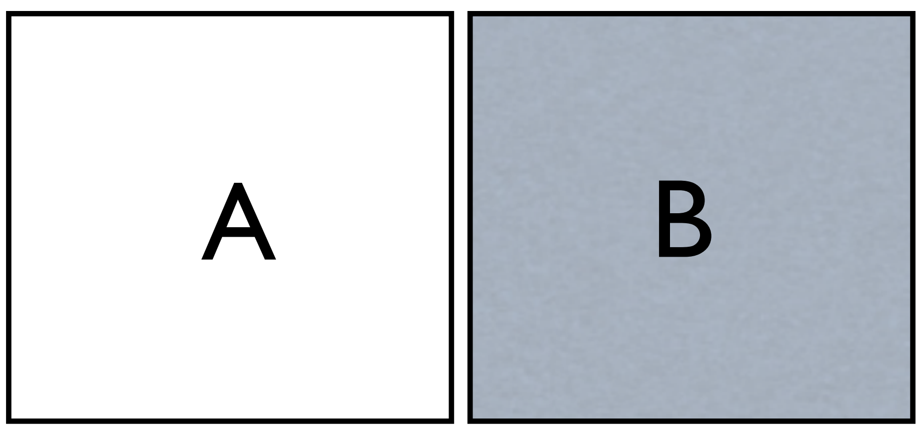
$$S_{\mathrm{AB}} = k \ln W_{\mathrm{AB}} = k \ln W_{\mathrm{A}} + k \ln W_{\mathrm{B}}$$

$$= S_{\mathrm{A}} + S_{\mathrm{B}}$$

エントロピーの加成性 additive property

(加成性: $V_{\mathrm{AB}} = V_{\mathrm{A}} + V_{\mathrm{B}}$)

場合の数 W_{A} W_{B}



$W_{\mathrm{AB}} = W_{\mathrm{A}} W_{\mathrm{B}}$

100通り 100通り 10000通り

$$S_{\mathrm{AB}} = k \ln W_{\mathrm{AB}} = k \ln W_{\mathrm{A}} + k \ln W_{\mathrm{B}}$$

$$= S_{\mathrm{A}} + S_{\mathrm{B}}$$

$\ln A + \ln B$, $\ln A - \ln B$：憶えるな！迷ったら自分で証明せよ!

e^xのxを抽出するのが，ln関数： $\ln e^x = x$

$$x \pm y = \ln e^x \pm \ln e^y$$

$$x \pm y = \ln e^{x \pm y}$$

$e^x = A$, $e^y = B$とする

$$e^{x+y} = e^x e^y = AB \qquad e^5 = e^2 e^3$$

$$e^{x-y} = e^x e^{-y} = e^x/e^y = A/B \qquad e^5 = e^7/e^2$$

$$\ln e^x + \ln e^y = \ln e^{x+y} \longrightarrow \ln A + \ln B = \ln AB$$

$$\ln e^x - \ln e^y = \ln e^{x-y} \longrightarrow \ln A - \ln B = \ln(A/B)$$

$\ln A + \ln B$, $\ln A - \ln B$：憶えるな！迷ったら自分で証明せよ!

e^xのxを抽出するのが，ln関数： $\ln e^x = x$

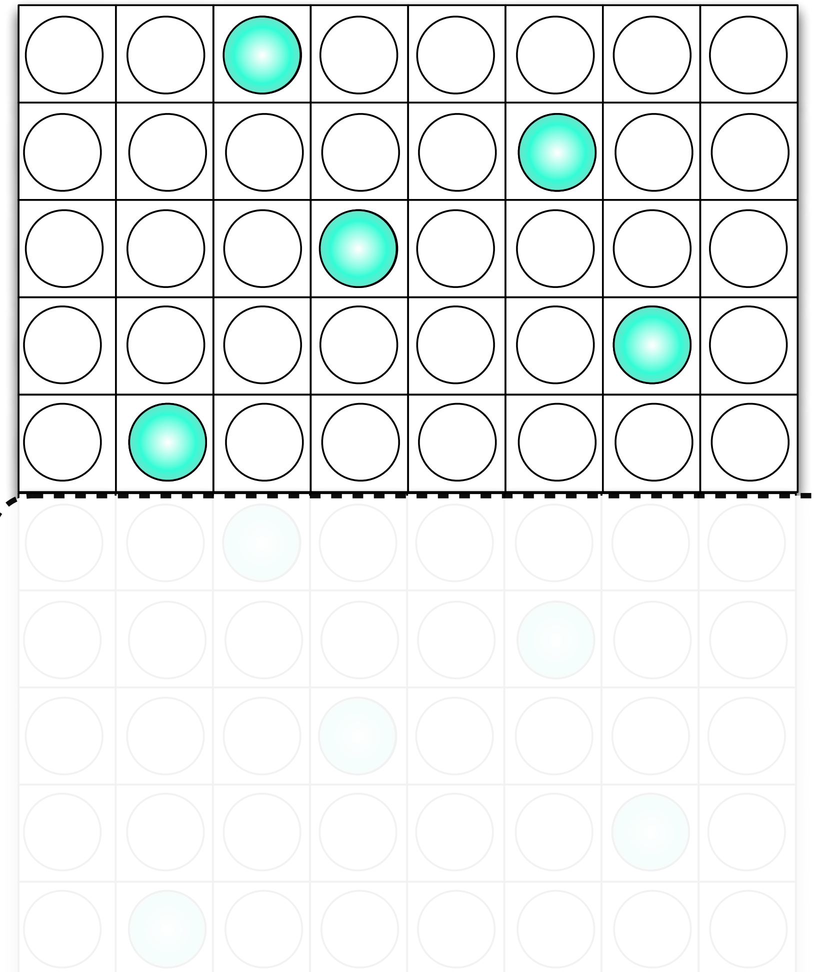
$$x \pm y = \ln e^x \pm \ln e^y$$
$$x \pm y = \ln e^{x \pm y}$$

$e^x = A$, $e^y = B$とする

$$e^{x+y} = e^x e^y = AB \qquad e^5 = e^2 e^3$$
$$e^{x-y} = e^x e^{-y} = e^x / e^y = A/B \qquad e^5 = e^7 / e^2$$

$$\ln e^x + \ln e^y = \ln e^{x+y} \rightarrow \ln A + \ln B = \ln AB$$

$$\ln e^x - \ln e^y = \ln e^{x-y} \rightarrow \ln A - \ln B = \ln(A/B)$$



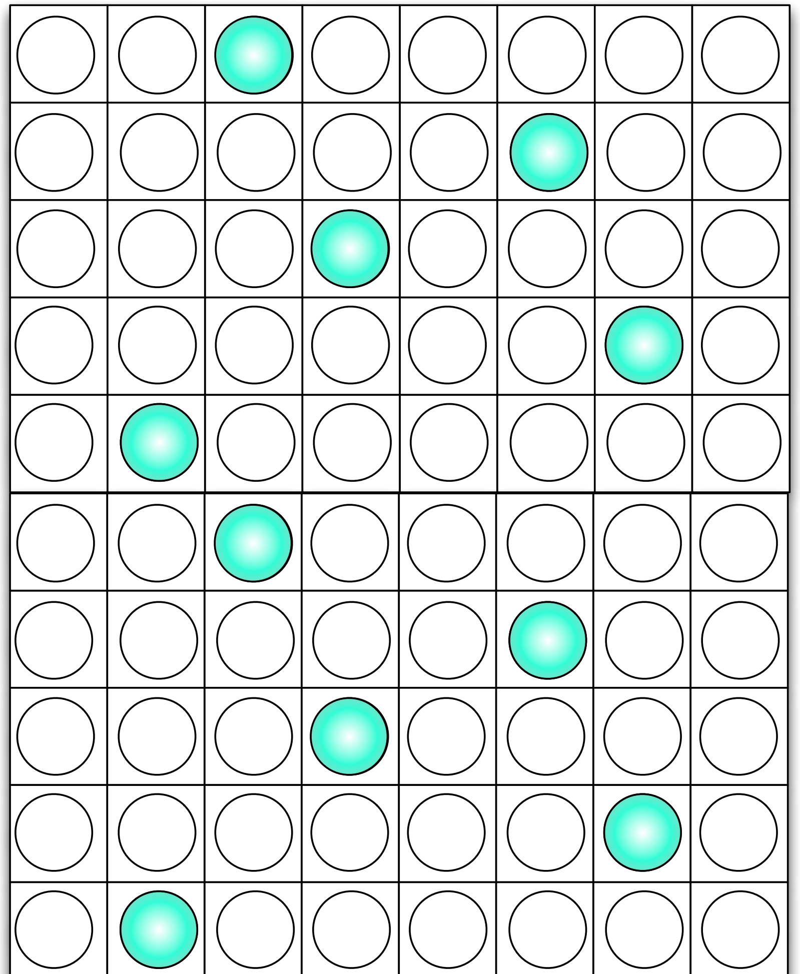
エントロピーの加成性

additive property

$$\frac{40!}{5!35!} = \frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}$$

$$\frac{80!}{10!70!} = \frac{80\cdot 79}{10\cdot 9}\frac{78\cdot 77}{8\cdot 7}\frac{76\cdot 75}{6\cdot 5}\frac{74\cdot 73}{4\cdot 3}\frac{72\cdot 71}{2\cdot 1}$$
$$\simeq \left(\frac{40}{5}\right)^2\left(\frac{39}{4}\right)^2\left(\frac{38}{3}\right)^2\left(\frac{37}{2}\right)^2\left(\frac{36}{1}\right)^2$$
$$= \left(\frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}\right)^2$$

$$\ln\frac{(2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})!}{(2N_\mathrm{A})!(2N_\mathrm{B})!} \simeq (2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})\ln(2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}) - (2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})$$
$$- [2N_\mathrm{A}\ln(2N_\mathrm{A}) - 2N_\mathrm{A} + 2N_\mathrm{B}\ln(2N_\mathrm{B}) - 2N_\mathrm{B}]$$
$$= 2N_\mathrm{A}\ln\frac{2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}}{2N_\mathrm{A}} + 2N_\mathrm{B}\ln\frac{2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}}{2N_\mathrm{B}}$$
$$= 2\left[N_\mathrm{A}\ln\frac{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}{N_\mathrm{A}} + N_\mathrm{B}\ln\frac{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}{N_\mathrm{B}}\right]$$



エントロピーの加成性

additive property

$$\frac{40!}{5!35!} = \frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}$$

$$\frac{80!}{10!70!} = \frac{80\cdot 79}{10\cdot 9}\frac{78\cdot 77}{8\cdot 7}\frac{76\cdot 75}{6\cdot 5}\frac{74\cdot 73}{4\cdot 3}\frac{72\cdot 71}{2\cdot 1}$$

$$\simeq \left(\frac{40}{5}\right)^2\left(\frac{39}{4}\right)^2\left(\frac{38}{3}\right)^2\left(\frac{37}{2}\right)^2\left(\frac{36}{1}\right)^2$$

$$= \left(\frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}\right)^2$$

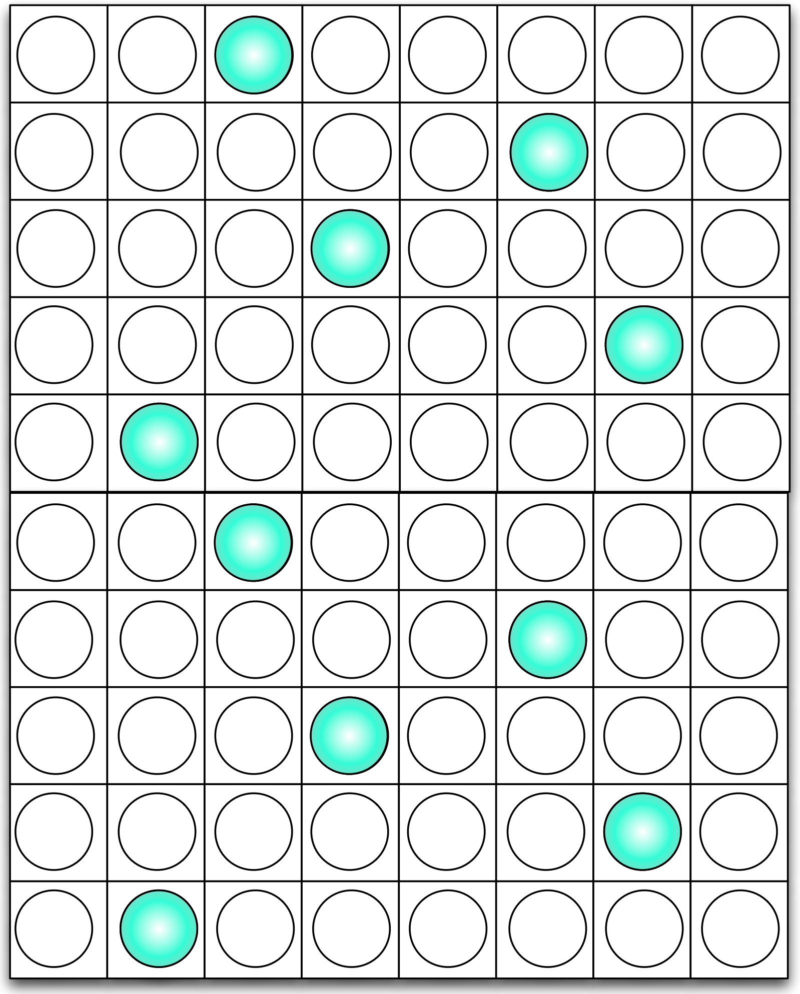
$$\ln\frac{(2N_{\mathrm{A}}+2N_{\mathrm{B}})!}{(2N_{\mathrm{A}})!(2N_{\mathrm{B}})!} \simeq (2N_{\mathrm{A}}+2N_{\mathrm{B}})\ln(2N_{\mathrm{A}}+2N_{\mathrm{B}}) - (2N_{\mathrm{A}}+2N_{\mathrm{B}})$$

$$- [2N_{\mathrm{A}}\ln(2N_{\mathrm{A}}) - 2N_{\mathrm{A}} + 2N_{\mathrm{B}}\ln(2N_{\mathrm{B}}) - 2N_{\mathrm{B}}]$$

$$= 2N_{\mathrm{A}}\ln\frac{2N_{\mathrm{A}}+2N_{\mathrm{B}}}{2N_{\mathrm{A}}} + 2N_{\mathrm{B}}\ln\frac{2N_{\mathrm{A}}+2N_{\mathrm{B}}}{2N_{\mathrm{B}}}$$

$$= 2\left[N_{\mathrm{A}}\ln\frac{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}}} + N_{\mathrm{B}}\ln\frac{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{B}}}\right]$$

エントロピーの加成性



additive property

$$\frac{40!}{5!35!} = \frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}$$

$$\frac{80!}{10!70!} = \frac{80\cdot 79}{10\cdot 9}\,\frac{78\cdot 77}{8\cdot 7}\,\frac{76\cdot 75}{6\cdot 5}\,\frac{74\cdot 73}{4\cdot 3}\,\frac{72\cdot 71}{2\cdot 1}$$

$$\simeq \left(\frac{40}{5}\right)^2\left(\frac{39}{4}\right)^2\left(\frac{38}{3}\right)^2\left(\frac{37}{2}\right)^2\left(\frac{36}{1}\right)^2$$

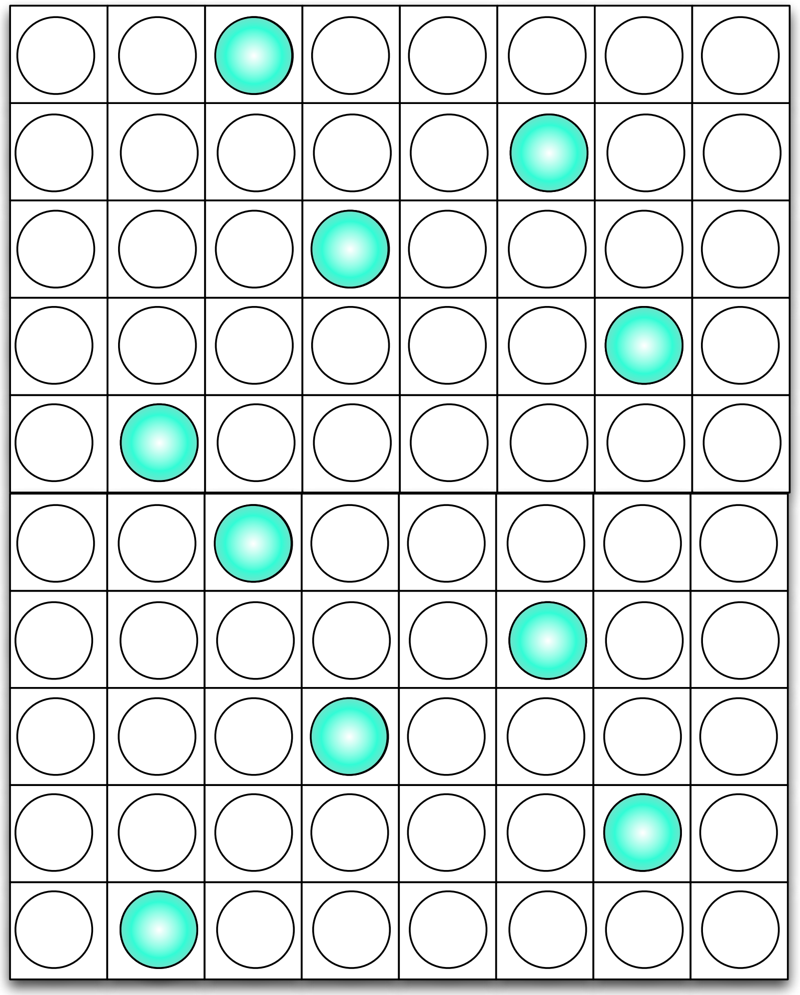
$$= \left(\frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}\right)^2$$

$$\ln\frac{(2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})!}{(2N_\mathrm{A})!(2N_\mathrm{B})!} \simeq (2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})\ln(2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}) - (2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})$$

$$- [2N_\mathrm{A}\ln(2N_\mathrm{A}) - 2N_\mathrm{A} + 2N_\mathrm{B}\ln(2N_\mathrm{B}) - 2N_\mathrm{B}]$$

$$= 2N_\mathrm{A}\ln\frac{2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}}{2N_\mathrm{A}} + 2N_\mathrm{B}\ln\frac{2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}}{2N_\mathrm{B}}$$

$$= 2\left[N_\mathrm{A}\ln\frac{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}{N_\mathrm{A}} + N_\mathrm{B}\ln\frac{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}{N_\mathrm{B}}\right]$$



エントロピーの加成性

additive property

$$\frac{40!}{5!35!} = \frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}$$

$$\frac{80!}{10!70!} = \frac{80\cdot 79}{10\cdot 9}\frac{78\cdot 77}{8\cdot 7}\frac{76\cdot 75}{6\cdot 5}\frac{74\cdot 73}{4\cdot 3}\frac{72\cdot 71}{2\cdot 1}$$

$$\simeq \left(\frac{40}{5}\right)^2\left(\frac{39}{4}\right)^2\left(\frac{38}{3}\right)^2\left(\frac{37}{2}\right)^2\left(\frac{36}{1}\right)^2$$

$$= \left(\frac{40\cdot 39\cdot 38\cdot 37\cdot 36}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}\right)^2$$

$$\begin{aligned}
\ln\frac{(2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})!}{(2N_\mathrm{A})!(2N_\mathrm{B})!} &\simeq (2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B})\ln(2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}) - (2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}) \\
&- [2N_\mathrm{A}\ln(2N_\mathrm{A}) - 2N_\mathrm{A} + 2N_\mathrm{B}\ln(2N_\mathrm{B}) - 2N_\mathrm{B}] \\
&= 2N_\mathrm{A}\ln\frac{2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}}{2N_\mathrm{A}} + 2N_\mathrm{B}\ln\frac{2N_\mathrm{A}+2N_\mathrm{B}}{2N_\mathrm{B}} \\
&= 2\left[N_\mathrm{A}\ln\frac{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}{N_\mathrm{A}} + N_\mathrm{B}\ln\frac{N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B}}{N_\mathrm{B}}\right]
\end{aligned}$$

溶質と溶媒の混合のエントロピー変化は、

$$
\begin{aligned}
\frac{\Delta S_{\mathrm{mix}}}{k} &= \ln W_{\mathrm{after}} - \ln W_{\mathrm{before}} \\
&= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} - \ln 1 \\
&= (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B \\
&= -N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B}
\end{aligned}
$$

Stirling の公式 $\ln n! \simeq n \ln n - n, (n >> 0)$

上記式を導いてみよう

$$N = N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B}$$

$$x_\mathrm{A} = \frac{N_\mathrm{A}}{N}, \quad x_\mathrm{B} = \frac{N_\mathrm{B}}{N}, \quad x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B} = 1$$

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta S_\mathrm{mix}}{k_\mathrm{B} N} &= -x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} - x_\mathrm{B} \ln x_\mathrm{B} \\
&= -x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} - (1 - x_\mathrm{A}) \ln(1 - x_\mathrm{A})
\end{aligned}$$

1 分子あたり

$$\begin{aligned}
\boxed{\Delta_\mathrm{mix} \bar{S}} &= N_\mathrm{Avogadro} \boxed{\frac{\Delta S_\mathrm{mix}}{N}} \\
&= -k_\mathrm{B} N_\mathrm{Avogadro} [x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} + (1 - x_\mathrm{A}) \ln(1 - x_\mathrm{A})] \\
&= -R[x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} + (1 - x_\mathrm{A}) \ln(1 - x_\mathrm{A})]
\end{aligned}$$

1 mol
あたり

上記式を導いてみよう

x_Aで微分すると

$$
\begin{aligned}
-\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}\Delta_\mathrm{mix}\bar{S}}{\mathrm{d}x_\mathrm{A}} &= \ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{A}\frac{1}{x_\mathrm{A}} \\
&\quad + (-1)\ln(1-x_\mathrm{A}) + (1-x_\mathrm{A})\frac{-1}{1-x_\mathrm{A}} \\
&= \ln\frac{x_\mathrm{A}}{1-x_\mathrm{A}}
\end{aligned}
$$

微分がゼロとなるのは

$x_\mathrm{A} = 1/2$

$$\Delta_{\mathrm{mix}}\bar{S} = -R[x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + (1-x_{\mathrm{A}})\ln(1-x_{\mathrm{A}})]$$

0	**0**
0.01	0.202206102
0.02	0.353992211
0.03	0.486516824
0.04	0.606400019
0.05	0.716783818
0.06	0.819517154
0.07	0.915820315
0.08	1.006559351
0.09	1.092380676
0.1	1.173784999
0.11	1.251171355

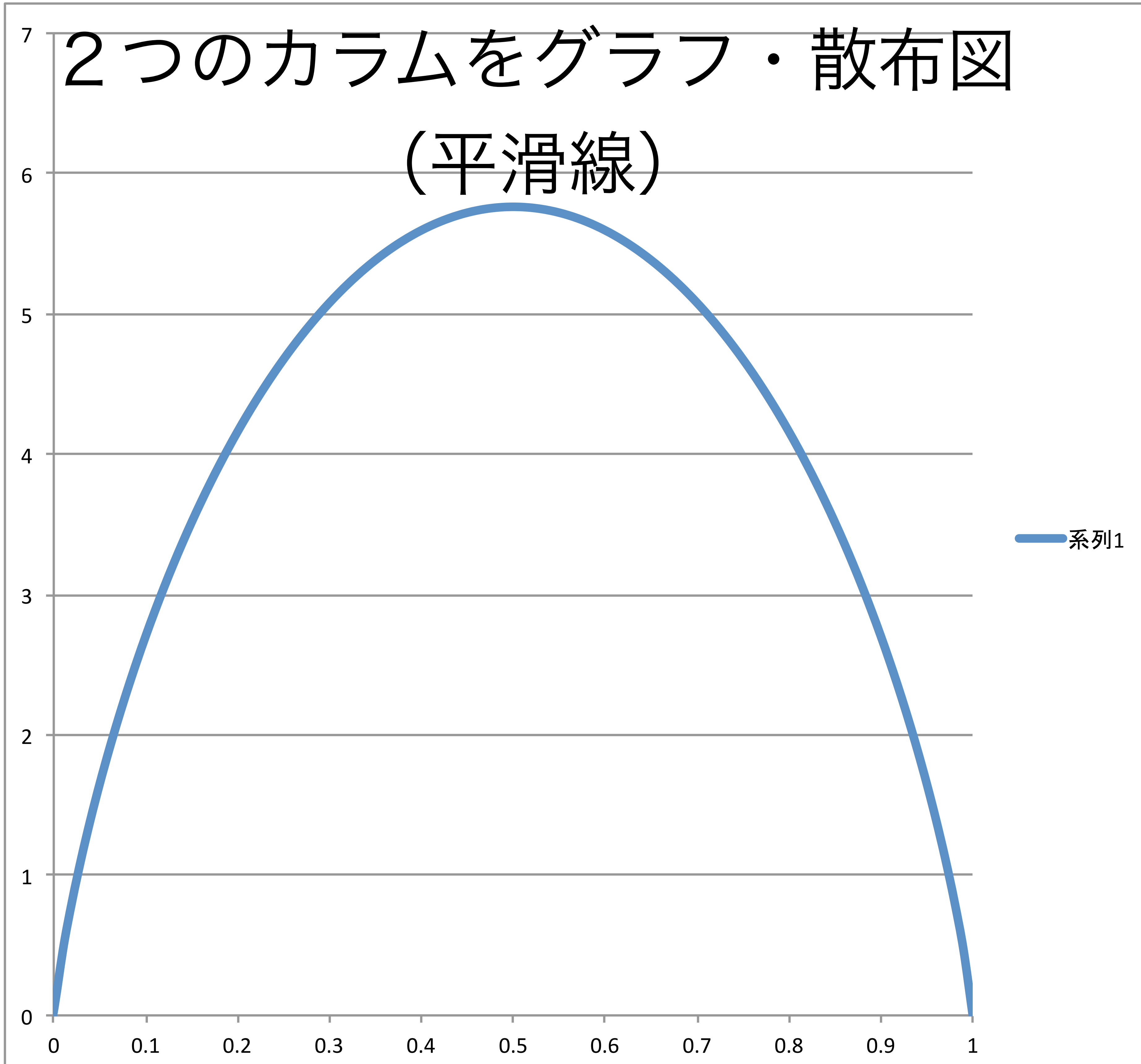
…

0.95	0.716783818
0.96	0.606400019
0.97	0.486516824
0.98	0.353992211
0.99	0.202206102
1	**0**

=(ROW(A1)-1)*0.01

=-8.314*(A2*LN(A2)+(1-A2)*LN(1-A2))

２つのカラムをグラフ・散布図（平滑線）



$$\Delta_{\mathrm{mix}}\bar{S} = -R[x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + (1 - x_{\mathrm{A}}) \ln(1 - x_{\mathrm{A}})]$$

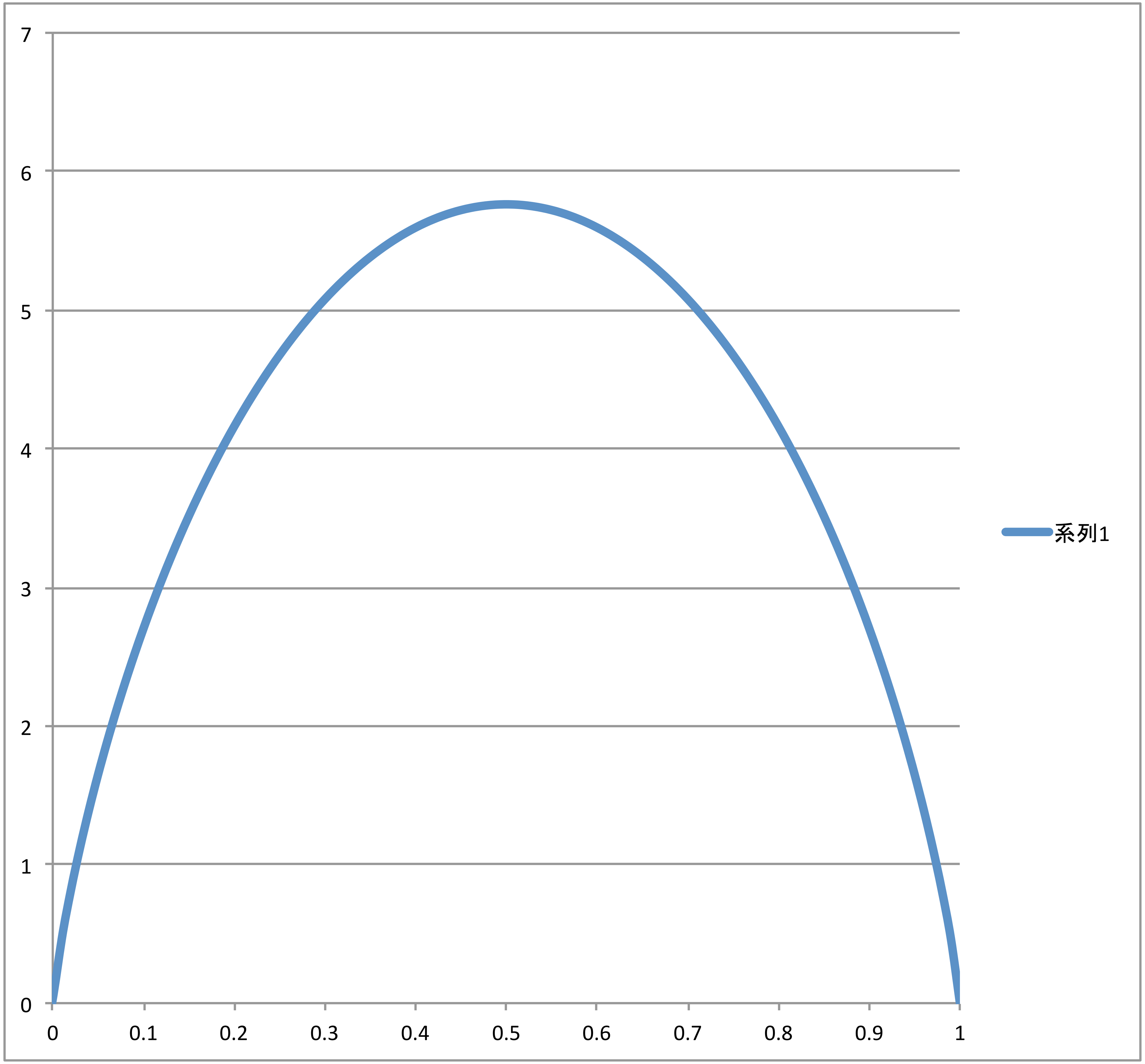
0	**0**
0.01	0.202206102
0.02	0.353992211
0.03	0.486516824
0.04	0.606400019
0.05	0.716783818
0.06	0.819517154
0.07	0.915820315
0.08	1.006559351
0.09	1.092380676
0.1	1.173784999
0.11	1.251171355

…

0.95	0.716783818
0.96	0.606400019
0.97	0.486516824
0.98	0.353992211
0.99	0.202206102
1	**0**

=(ROW(A1)-1)*0.01

=-8.314*(A2*LN(A2)+(1-A2)*LN(1-A2))

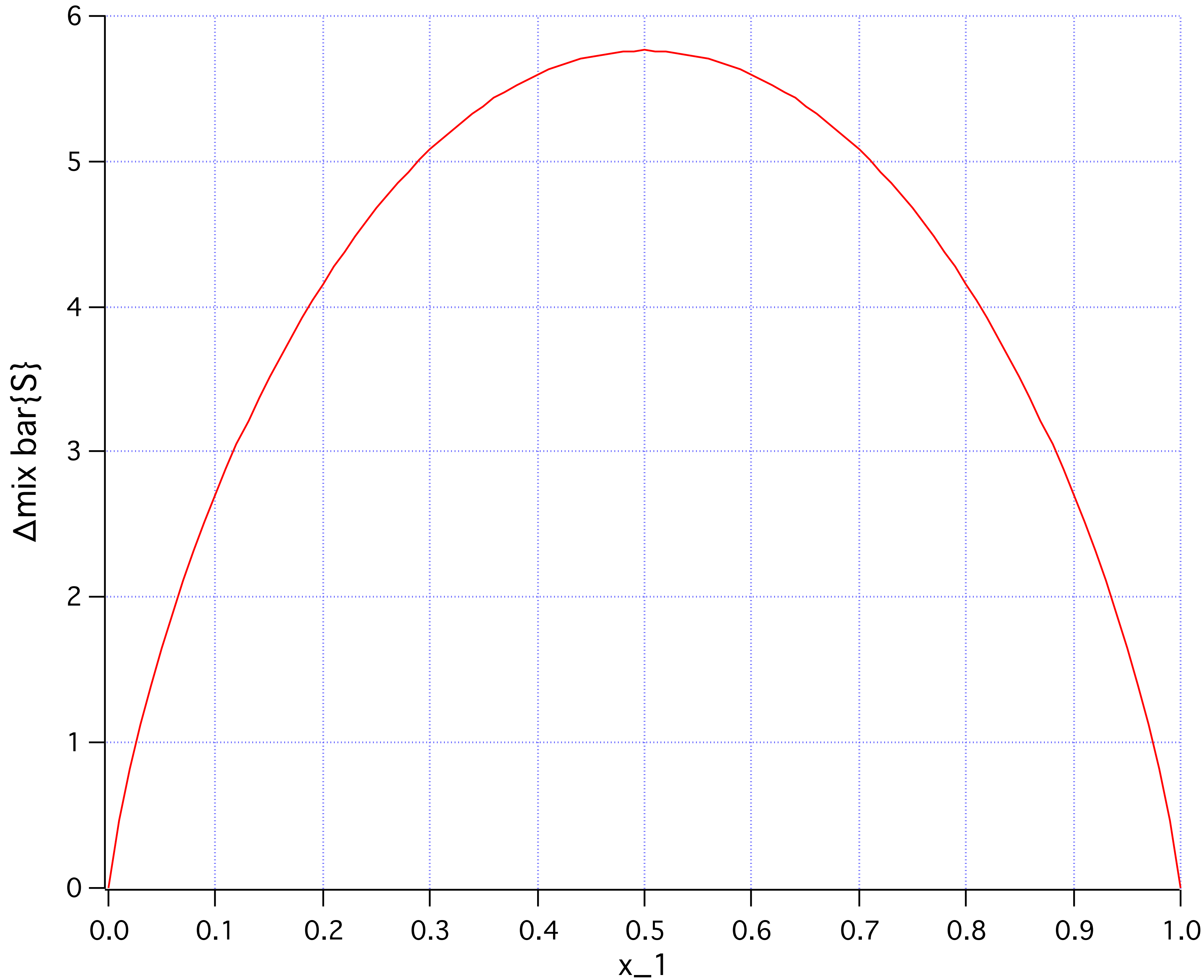


$$\Delta_{\text{mix}}\bar{S} = -R[x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + (1 - x_{\text{A}}) \ln(1 - x_{\text{A}})]$$

0	0
0.01	0.202206102
0.02	0.353992211
0.03	0.486516824
0.04	0.606400019
0.05	0.716783818
0.06	0.819517154
0.07	0.915820315
0.08	1.006559351
0.09	1.092380676
0.1	1.173784999
0.11	1.251171355

...

0.95	0.716783818
0.96	0.606400019
0.97	0.486516824
0.98	0.353992211
0.99	0.202206102
1	0



=(ROW(A1)-1)*0.01

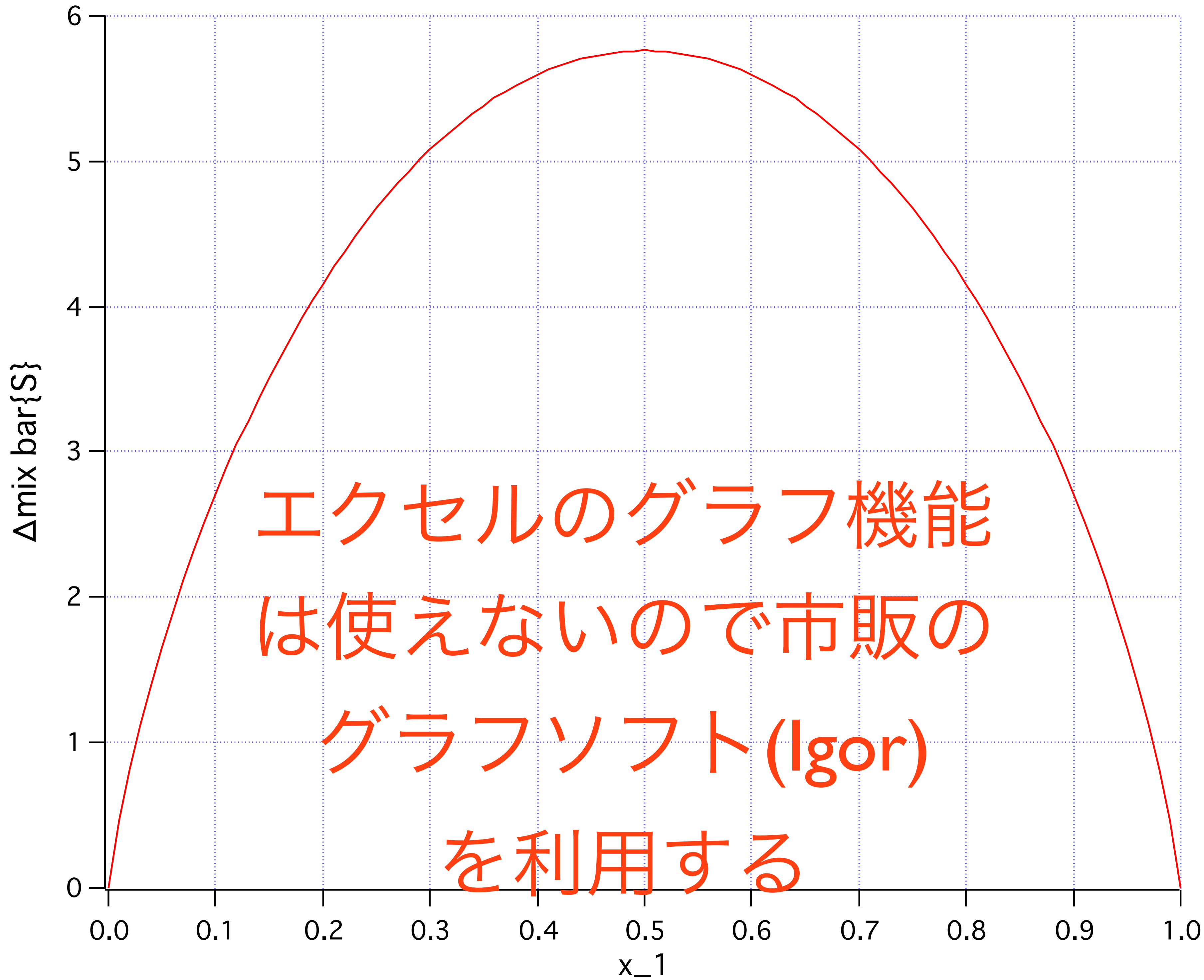
=-8.314*(A2*LN(A2)+(1-A2)*LN(1-A2))

$$\Delta_{\mathrm{mix}}\bar{S} = -R[x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + (1-x_\mathrm{A})\ln(1-x_\mathrm{A})]$$

0	**0**
0.01	0.202206102
0.02	0.353992211
0.03	0.486516824
0.04	0.606400019
0.05	0.716783818
0.06	0.819517154
0.07	0.915820315
0.08	1.006559351
0.09	1.092380676
0.1	1.173784999
0.11	1.251171355

…

0.95	0.716783818
0.96	0.606400019
0.97	0.486516824
0.98	0.353992211
0.99	0.202206102
1	**0**



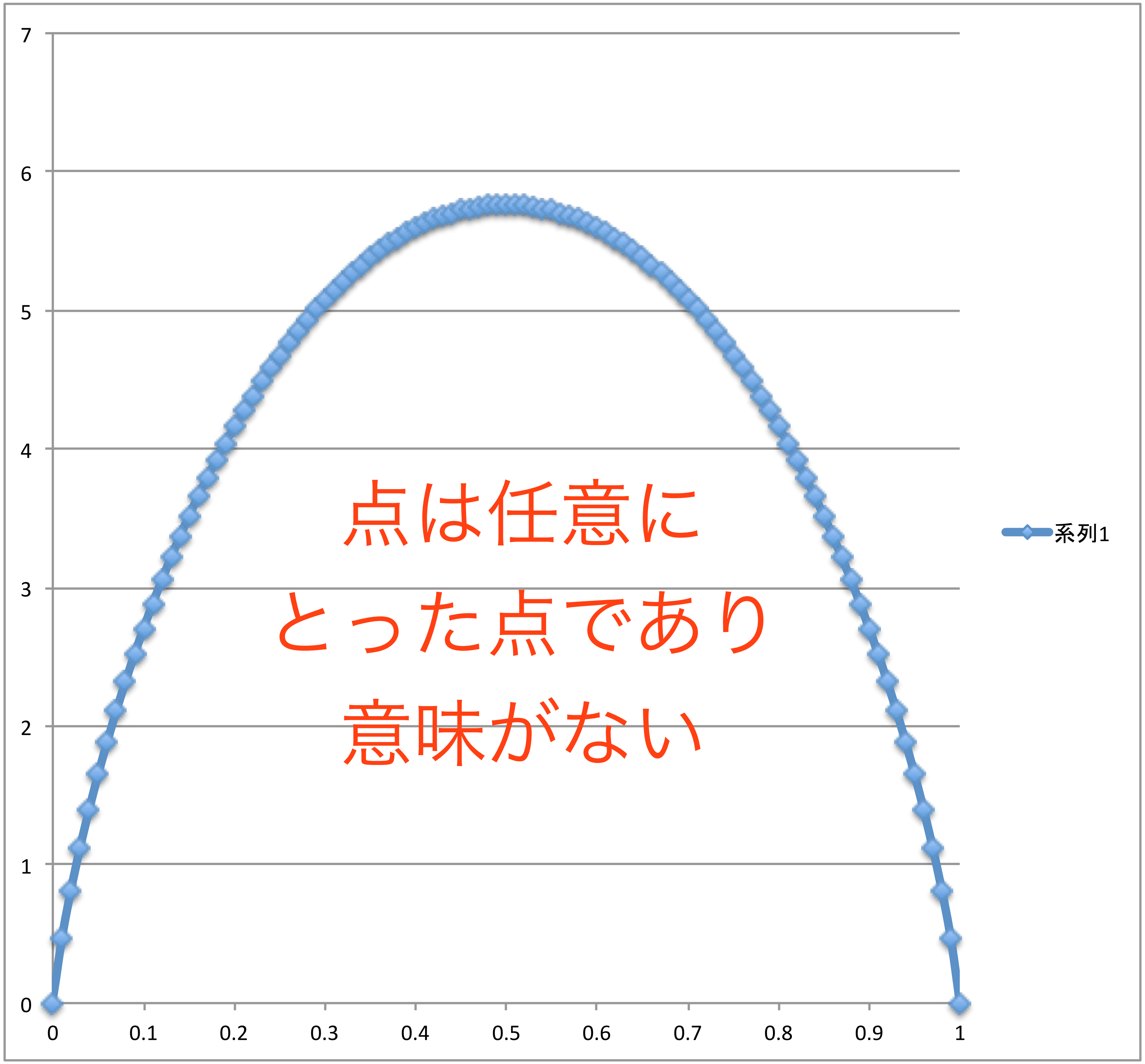
エクセルのグラフ機能
は使えないので市販の
グラフソフト(Igor)
を利用する

=(ROW(A1)-1)*0.01

=-8.314*(A2*LN(A2)+(1-A2)*LN(1-A2))

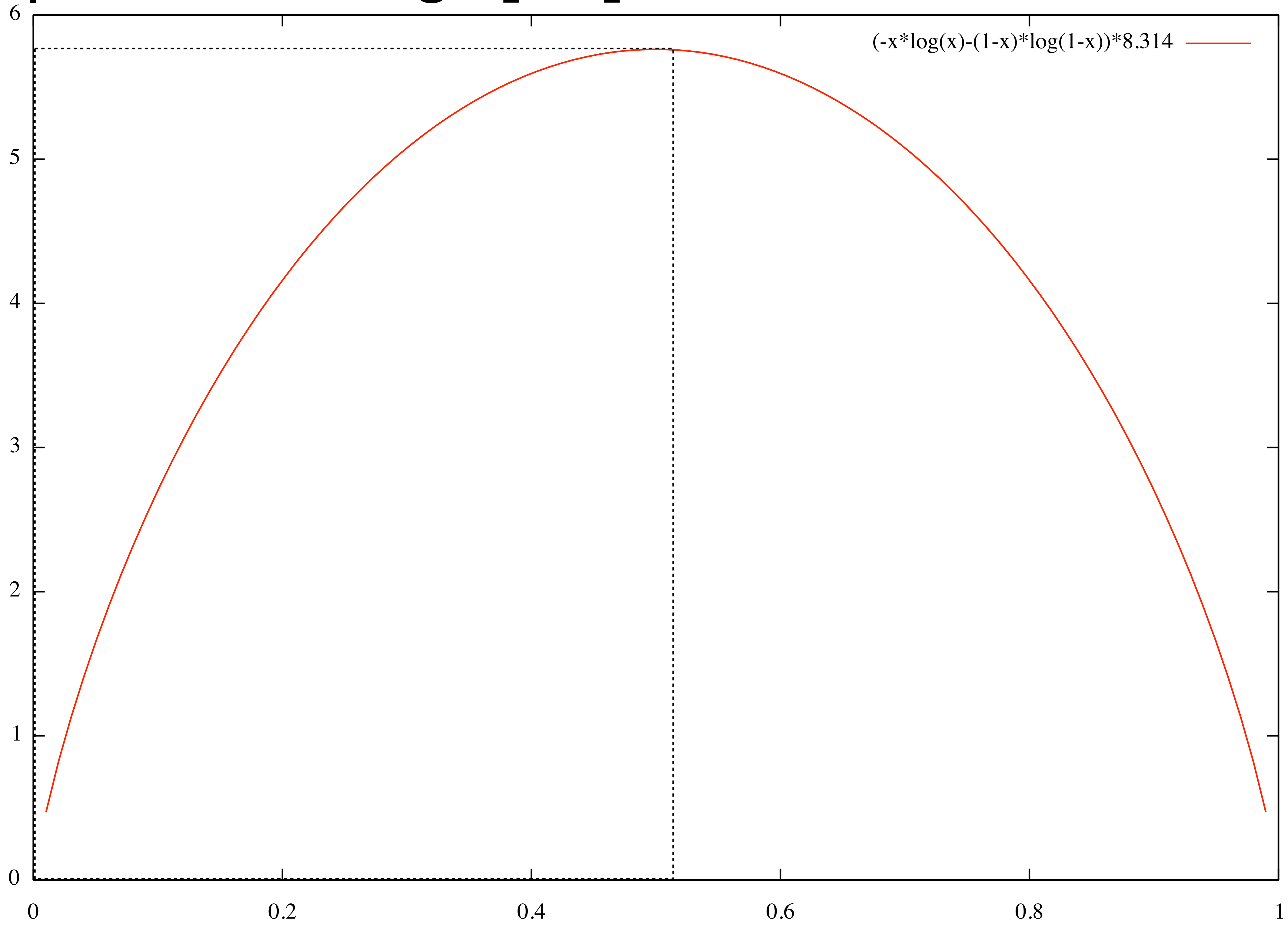
グラフ

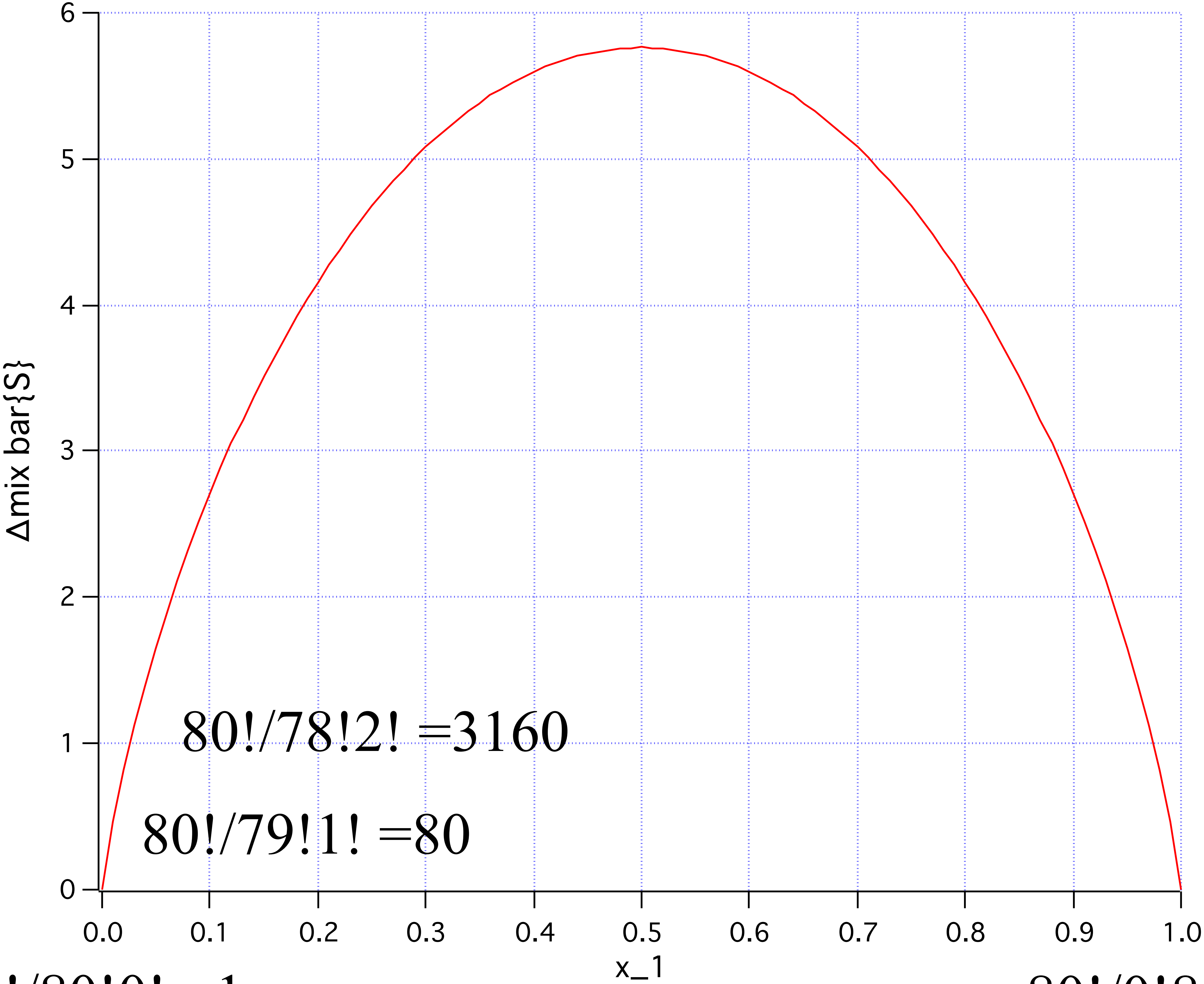
- 理論：線で
- 実験：点で



フリーソフト gnuplot(wgnuplot)でプロットすると

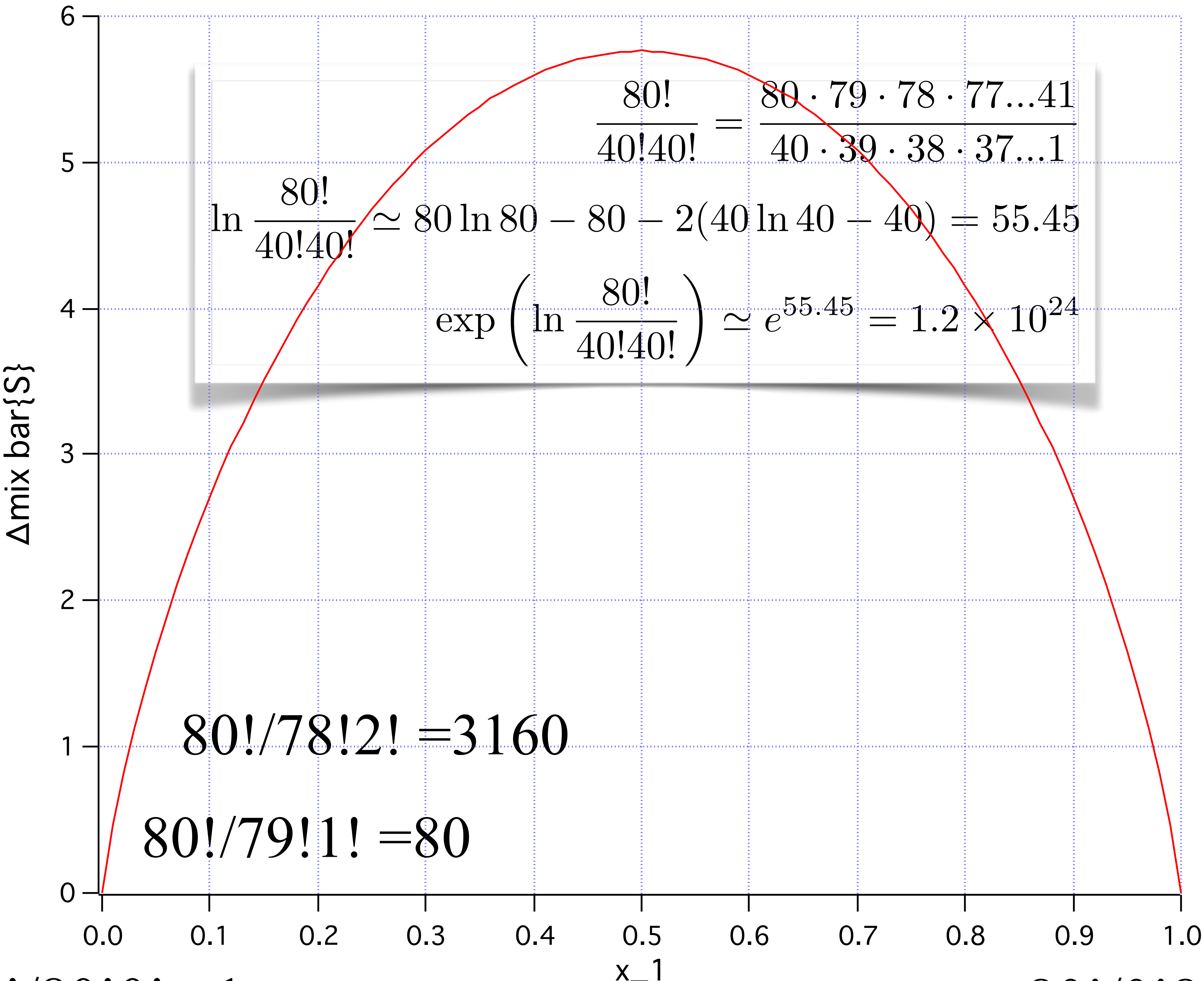
gnuplot> plot (-x*log(x)-(1-x)*log(1-x))*8.314
gnuplot> set xrange [0:1]





80!/80!0! =1

80!/0!80! =1



$$\frac{80!}{40!40!} = \frac{80 \cdot 79 \cdot 78 \cdot 77 \ldots 41}{40 \cdot 39 \cdot 38 \cdot 37 \ldots 1}$$

$$\ln \frac{80!}{40!40!} \simeq 80 \ln 80 - 80 - 2(40 \ln 40 - 40) = 55.45$$

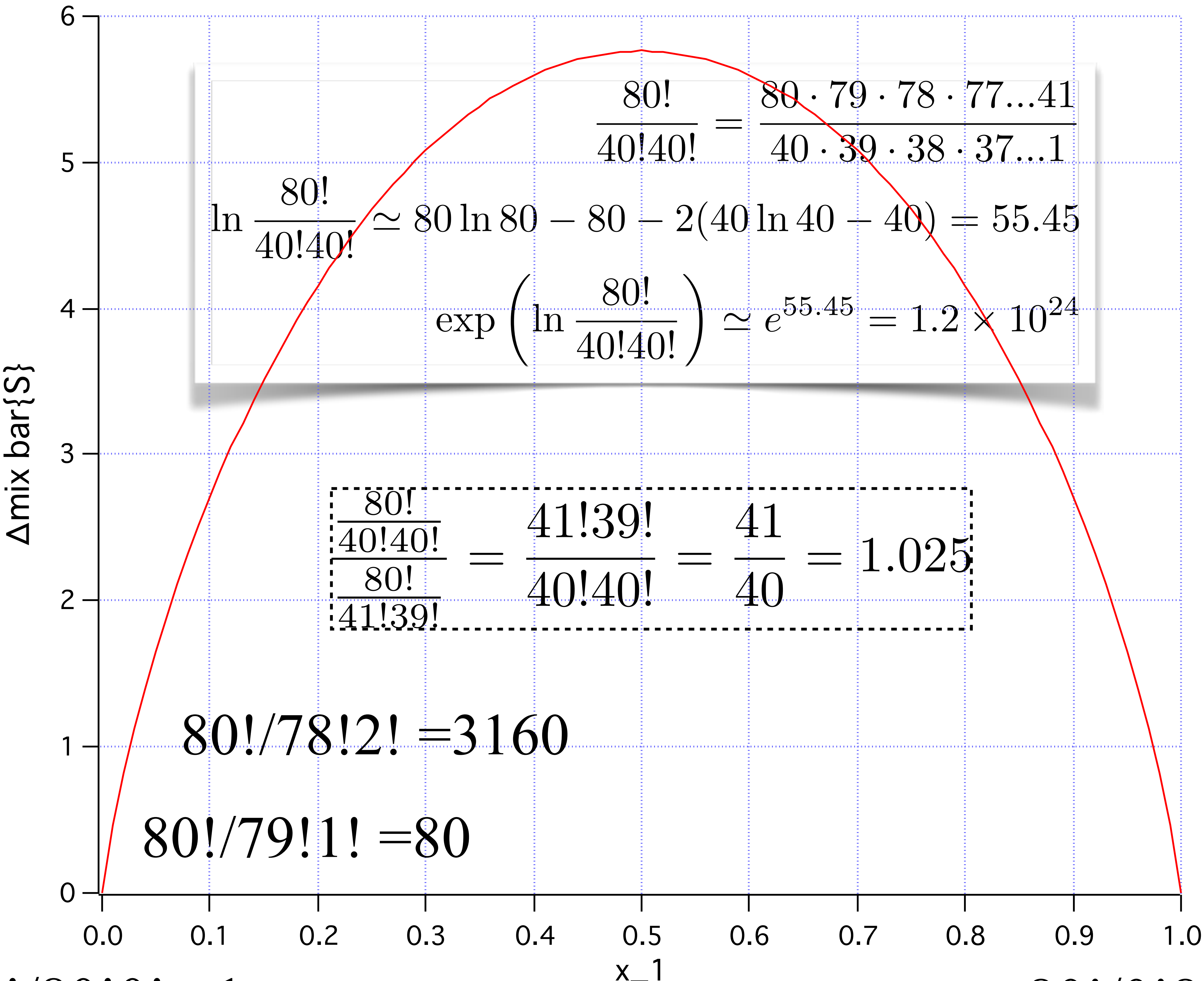
$$\exp\left(\ln \frac{80!}{40!40!}\right) \simeq e^{55.45} = 1.2 \times 10^{24}$$

80!/78!2! =3160

80!/79!1! =80

80!/80!0! =1

80!/0!80! =1



$$\frac{80!}{40!40!} = \frac{80 \cdot 79 \cdot 78 \cdot 77 \ldots 41}{40 \cdot 39 \cdot 38 \cdot 37 \ldots 1}$$

$$\ln \frac{80!}{40!40!} \simeq 80 \ln 80 - 80 - 2(40 \ln 40 - 40) = 55.45$$

$$\exp\left(\ln \frac{80!}{40!40!}\right) \simeq e^{55.45} = 1.2 \times 10^{24}$$

$$\boxed{\frac{\frac{80!}{40!40!}}{\frac{80!}{41!39!}} = \frac{41!39!}{40!40!} = \frac{41}{40} = 1.025}$$

80!/78!2! =3160

80!/79!1! =80

80!/80!0! =1

80!/0!80! =1

混合エントロピーの溶質の化学ポテンシャルへの寄与は、N_{B}一定の下で偏微分すると

$$\frac{1}{k}\frac{\partial \Delta S_{\mathrm{mix}}}{\partial N_A} = -\ln\frac{N_A}{N_A+N_B} - N_A\frac{N_A+N_B}{N_A}\left(\frac{1}{N_A+N_B} - \frac{N_A}{(N_A+N_B)^2}\right) + N_B\frac{N_A+N_B}{N_B}\frac{N_B}{(N_A+N_B)^2}$$

$$= -\ln\frac{N_A}{N_A+N_B} - 1 + \frac{N_A}{N_A+N_B} + \frac{N_B}{N_A+N_B}$$

$$\frac{\partial \Delta S_{\mathrm{mix}}}{\partial N_A} = -k\ln\frac{N_A}{N_A+N_B}$$

$N_A/(N_A+N_B)$ は溶質の分率であるが、希薄溶液 $(N_A << N_B)$ では溶質の活量 a_A と考えてよい。溶質の化学ポテンシャルへの $-T\partial\Delta S_{\mathrm{mix}}/\partial N_A$ 以外の寄与（ここでは分子間の相互作用を考えてない。）を $\mu_A^{\ominus}$ とおけば、溶質の化学ポテンシャルは Eq.(8) より

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + kT\ln a_A$$

と記述することができる。ここでは、N_A は溶質の個数であるが、化学では N_A をモル数単位で考えることが多い。上の式にアボガドロ数 N_{Avo} をかけると、$kN_{\mathrm{Avo}} = R$ なので、

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + RT\ln a_A$$

上記式を導いてみよう