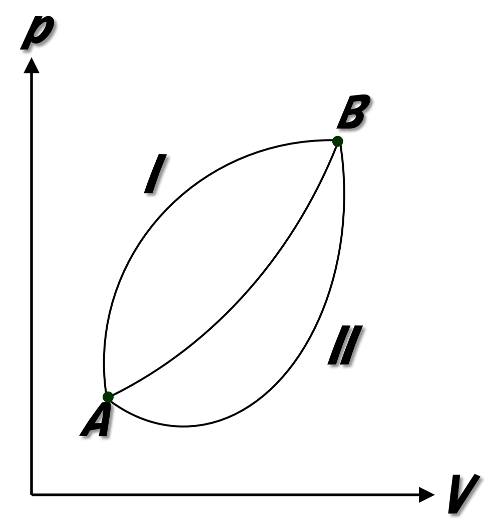
12. エントロピー

■ 可逆過程における $\int_A^B \frac{d'Q}{T}$

$$\oint_{AIBIIA} \frac{d'Q}{T} = 0$$

$$\left(\int_A^B \frac{d'Q}{T}\right)_{\mathrm{I}} + \left(\int_B^A \frac{d'Q}{T}\right)_{\mathrm{II}} = 0$$

$$\left(\int_A^B \frac{d'Q}{T}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T}\right)_{\mathrm{II}} \qquad (67)$$



積分 $\int_A^B \frac{d'Q}{T}$ はAからBまでのすべての可逆過程に対して同一である.

→ 積分は状態量:新しい熱力学変数

$$S(A) = \int_0^A \frac{d'Q}{T} \qquad (68)$$

0:任意の平衡状態(基準状態)
A:別の平衡状態

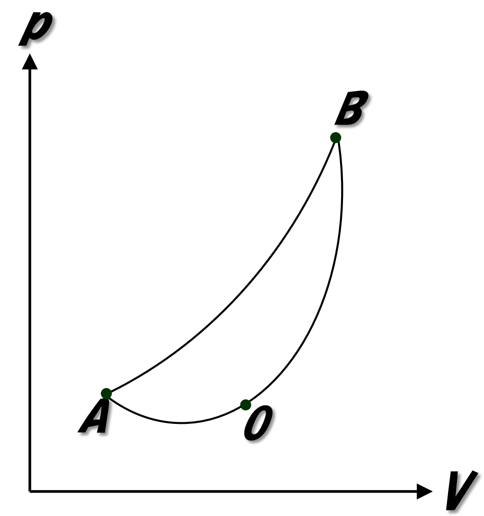
状態Aのエントロピー(積分は可逆過程について行う)

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} = \int_A^O \frac{d'Q}{T} + \int_O^B \frac{d'Q}{T} \qquad (70)$$

$$= -\int_O^A \frac{d'Q}{T} + \int_O^B \frac{d'Q}{T}$$

$$= S(B) - S(A)$$

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{d'Q}{T} \qquad (69)$$



可逆過程

■ エントロピーの基準の取り方

新しい基準O':　$$S'(A) = \int_{O'}^A \frac{d'Q}{T} = \int_{O'}^O \frac{d'Q}{T} + \int_O^A \frac{d'Q}{T} = S(A) - S(O')$$

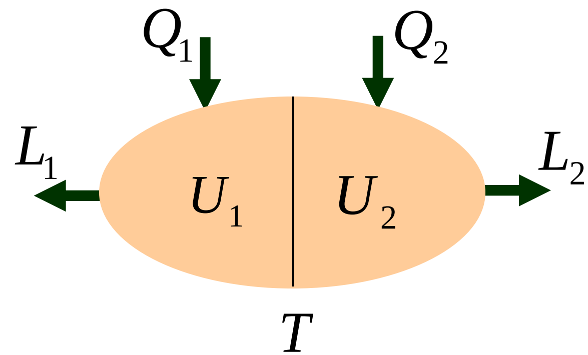
$$S'(A) = S(A) - S(O') \qquad (71)$$

$$S(A) - S'(A) = S(O')$$

新しい基準O'は固定されているので，$S(O')$は定数

■ エントロピーの微分形と加算性

$$dS = \frac{d'Q}{T} \qquad (72)$$



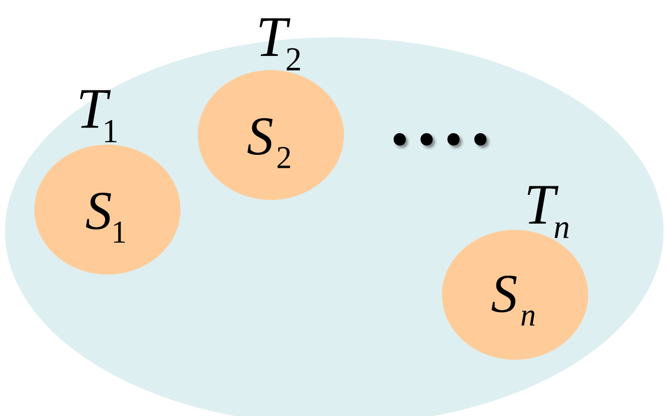
$$U = U_1 + U_2$$
$$L = L_1 + L_2$$
$$Q = Q_1 + Q_2$$

$$S(A) = \int_O^A \frac{d'Q}{T} = \int_O^A \frac{d'Q_1}{T} + \int_O^A \frac{d'Q_2}{T} = S_1(A) + S_2(A)$$

■ 系全体が平衡状態ではないが，各部分が平衡状態の場合

$$dS = \frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} + \frac{d'Q_3}{T_3} + \cdots = \sum_{i=1}^{n} \frac{d'Q_i}{T_i}$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \cdots = \sum_{i=1}^{n} S_i$$

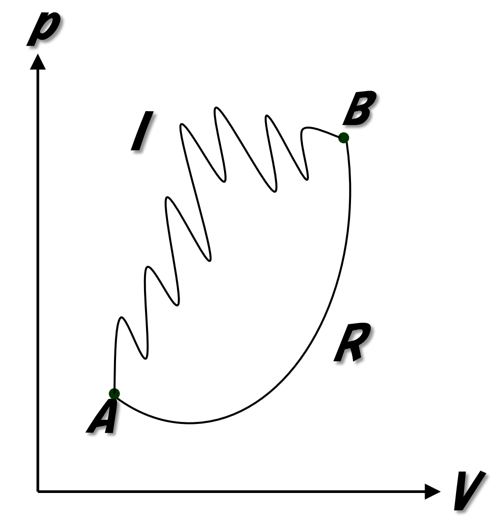


13. エントロピーの性質

■ 不可逆過程のエントロピー

可逆過程R： $S(B)-S(A)=\int_A^B \frac{d'Q}{T}$

不可逆過程I： $S(B)-S(A)\geq\int_A^B \frac{d'Q}{T}$　(73)



● [証明]

$$0\geq\oint_{AIBRA}\frac{d'Q}{T}=\left(\int_A^B\frac{d'Q}{T}\right)_I+\left(\int_B^A\frac{d'Q}{T}\right)_R$$

$$0\geq\left(\int_A^B\frac{d'Q}{T}\right)_I-\left[S(B)-S(A)\right]$$

$$\left(\int_B^A\frac{d'Q}{T}\right)_R=S(A)-S(B)$$

$$S(B)-S(A)\geq\int_A^B\frac{d'Q}{T}$$

■ 孤立系のエントロピー

$$S(B) \geq S(A) \qquad \textbf{(74)} \qquad \Leftarrow \qquad d'Q = 0$$

・孤立系で起こるいかなる過程に対しても，

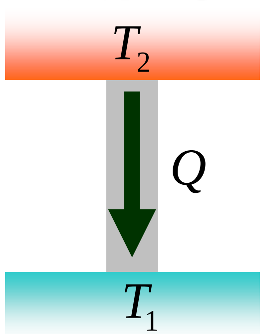
終りの状態のエントロピー≧始めの状態のエントロピー

・過程が可逆であれば，エントロピー変化はない

・孤立系でエントロピー最大の状態が最も安定な状態

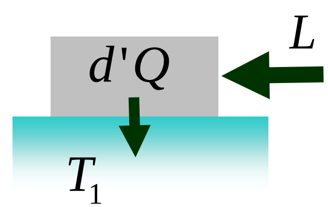
→ 孤立系では全ての自発的変化はエントロピーを増大する方向に起こる

熱伝導



$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} > 0$$

摩擦



$$dS = \frac{d'Q}{T_1} > 0$$

■ エントロピーの統計力学的解釈

$$S = k \log \pi \qquad (75)$$

π ：系の確率

$$k = \frac{R}{N_A} \qquad (76)$$

● エントロピーは系の確率の関数であると仮定

$$S = f(\pi) \qquad (77)$$

2つの部分からなる系： $S_1 = f(\pi_1)$

$S_2 = f(\pi_2)$

全系のエントロピー： $S = S_1 + S_2$

全系の確率： $\pi = \pi_1 \pi_2$

式(77)より

$$f(\pi_1\pi_2) = f(\pi_1) + f(\pi_2)$$

$$f(xy) = f(x) + f(y) \qquad (78)$$

この式は全てのx，yで成り立つので，

$$f(x(1+\varepsilon)) = f(x + x\varepsilon) \quad \leftarrow \quad y = 1+\varepsilon$$

$$= f(x) + f(1+\varepsilon)$$

↓ テーラー展開

$$f(x) + x\varepsilon f'(x) = f(x) + f(1) + \varepsilon f'(1)$$

$$\varepsilon = 0 \rightarrow f(1) = 0 \qquad f(x) + x\varepsilon f'(x) = f(x) + \varepsilon f'(1)$$

$$xf'(x) = f'(1) = k$$

$$f'(x) = \frac{k}{x}$$

$$f(x) = k \log x + const.$$

$$S = k \log \pi + const.$$

$$S = k \log \pi \qquad \Leftarrow \qquad f(1) = 0$$

１４．状態が(V, p)図に表わされる系のエントロピー

$$\mathrm{d}'Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V \qquad (79)$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V \qquad (80)$$

$$S = S(T, V) \qquad (81)$$

$$\mathrm{d}z = M(x, y)\mathrm{d}x + N(x, y)\mathrm{d}y \qquad (82)$$

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \qquad (83)$$

完全微分

全微分

一般に$z(x,\ y)$がある領域で微分可能なとき，その全微分は，

$$dz(x,y)=\frac{\partial z}{\partial x}dx+\frac{\partial z}{\partial y}dy$$

■ ある領域において，$\frac{\partial z}{\partial x},\frac{\partial z}{\partial y}$ が存在してかつ連続ならば，zはその領域に
おいて微分可能である．

■ ある領域において，$\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y},\frac{\partial^2 z}{\partial y\partial x}$ が連続ならばその領域で $\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 z}{\partial y\partial x}$

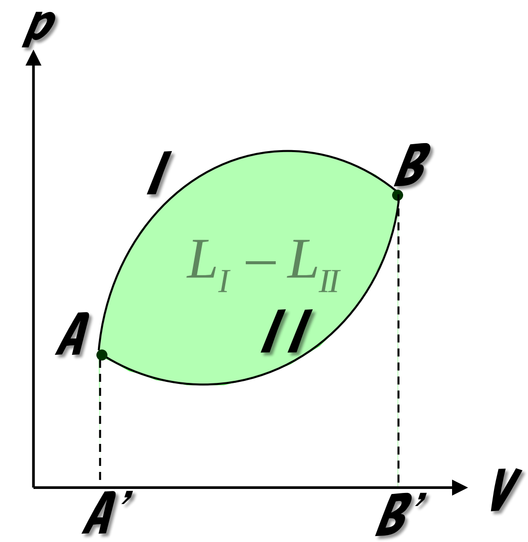
$$\oint dz=0$$

■ エントロピーと熱量の積分経路依存性

$$\int_A^B \mathrm{d}S = S(B) - S(A)$$

$$\int_A^B \mathrm{d}'Q = \int_A^B (\mathrm{d}U + \mathrm{d}'L) = \int_A^B \mathrm{d}U + \int_A^B \mathrm{d}'L$$

$$= U(B) - U(A) + \int_A^B p\mathrm{d}V$$



$$Q_I = U(B) - U(A) + L_I$$

$$Q_{II} = U(B) - U(A) + L_{II}$$

$$Q_I - Q_{II} = L_I - L_{II} \neq 0$$

経路によって積分値が異なる

■ $d'Q$, dS の表式

● 1モルの理想気体

$$d'Q = C_V dT + p dV$$

$$d'Q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \qquad (84)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{V} = \frac{R}{V}$$

➡ 完全微分ではない

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \qquad (85)$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V}{T} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial T}\frac{R}{V} = 0$$

➡ 完全微分

$$S = C_V \log T + R \log V + a \qquad (86)$$

$$S = C_p \log T - R \log p + a + R \log R \qquad (87)$$