

熱力学

8. 5 エントロピー

8. 6. 1 エントロピー(ミクロ)

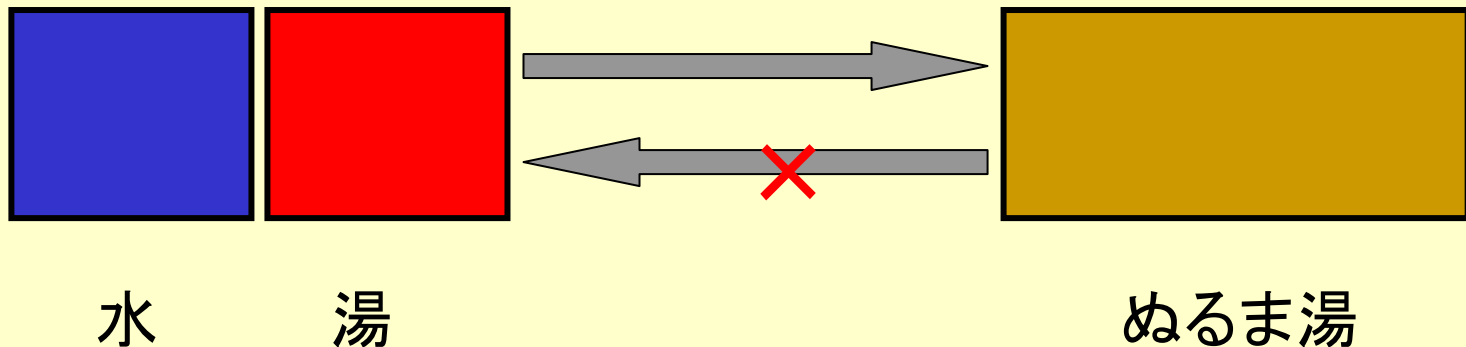
可逆, 不可逆

- なにが, それを制御しているのか?
- 覆水盆に帰らず
It is no use crying over spilt milk.
→ 不可逆性

可逆, 不可逆

- 例: 水と湯の混合
エネルギーは同一で区別できない

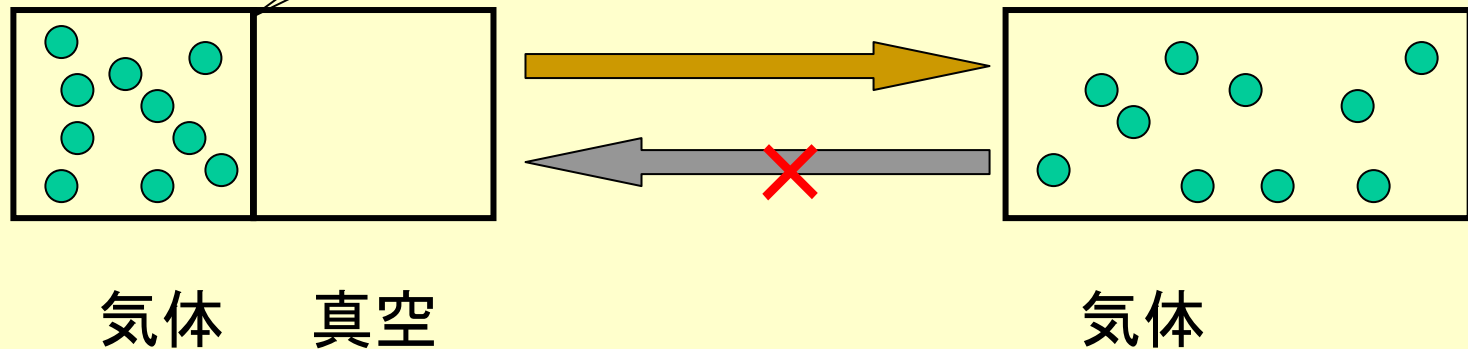
何が両者を区別しているのか？



可逆, 不可逆

- 例: 気体の自由拡散
エネルギーは同一で区別できない

何が両者を区別しているのか？

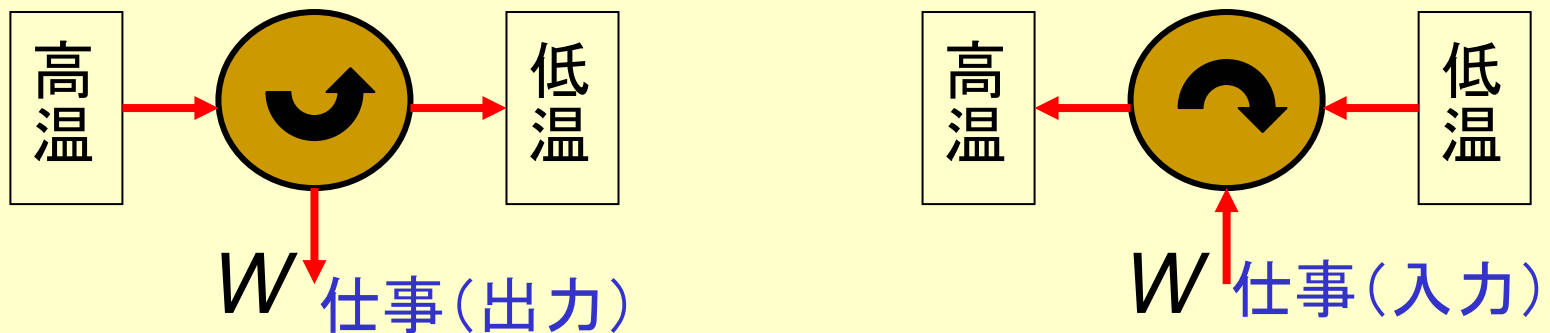


カルノーの定理

- <カルノーの定理> (p. 133)
可逆機関の効率は最大効率である
 $\eta \leq \eta$ (可逆)

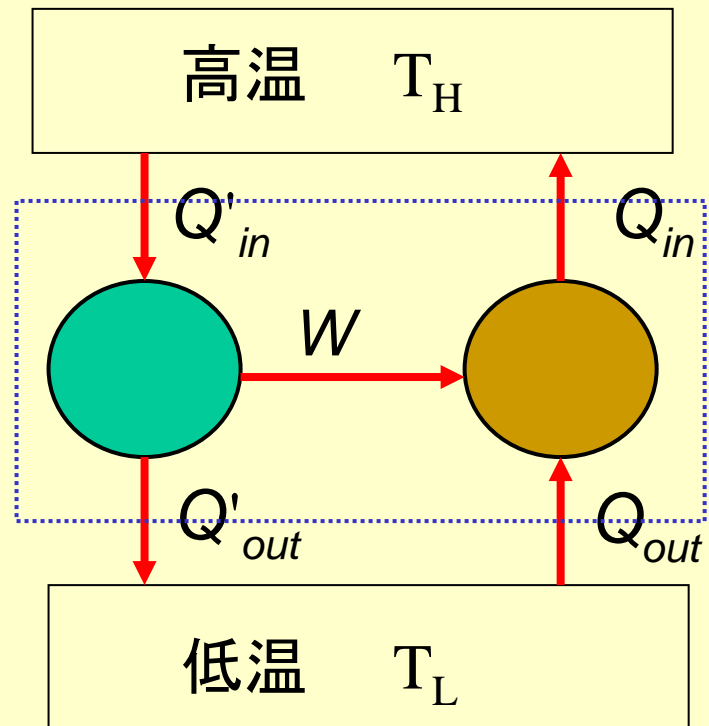
カルノーの定理

- 可逆機関は逆転運転できる
(逆転すれば, エアコンとなる)
⇒ 第2法則: クラウジウスの原理参照



カルノーの定理

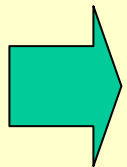
普通の熱機関
と「逆転運転し
た」可逆熱機
関を連結



カルノーの定理

- 1つの装置と考える
- 熱力学第2法則(クラウジウス)適用

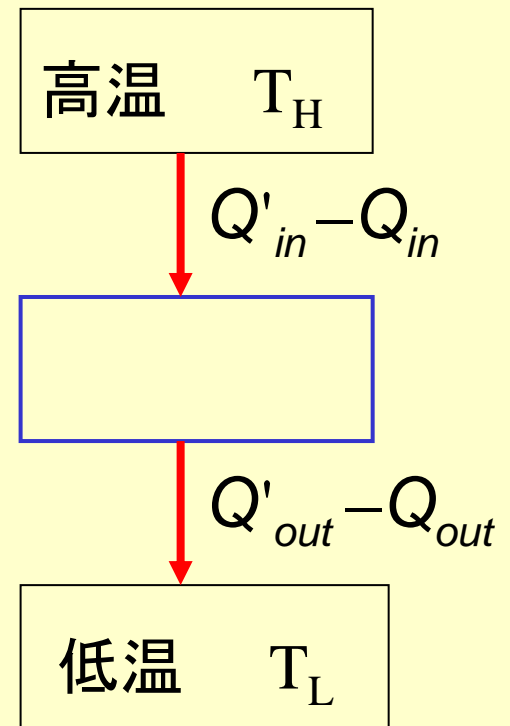
$$Q'_{in} - Q_{in} = Q'_{out} - Q_{out} \geq 0$$



$$\eta \leq \eta(\text{可逆})$$

が証明される

(8.68-69)式



クラウジウスの不等式

- カルノーの定理の発展
- 可逆機関の効率→前回:カルノーサイクルの式(8.65)

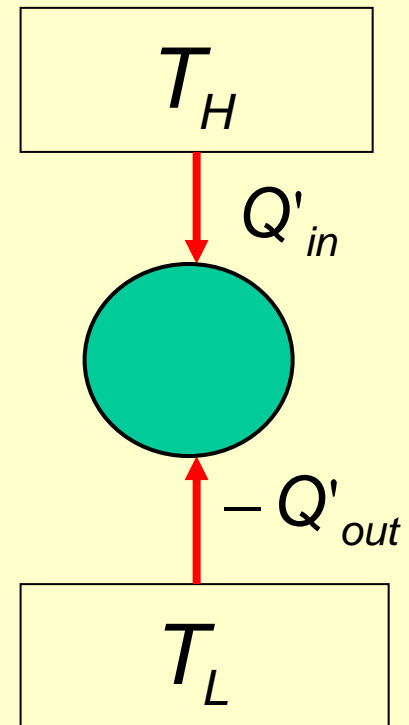
$\eta \leq \eta(\text{可逆})$ 等号は可逆変化のとき

$$1 - \frac{Q'_{out}}{Q'_{in}} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad \frac{Q'_{in}}{T_H} + \frac{-Q'_{out}}{T_L} \leq 0$$

クラウジウスの不等式

$$\frac{Q'_{in}}{T_H} + \frac{-Q'_{out}}{T_L} \leq 0$$

- 一般の熱機関について、熱の出入りの状況を考える。

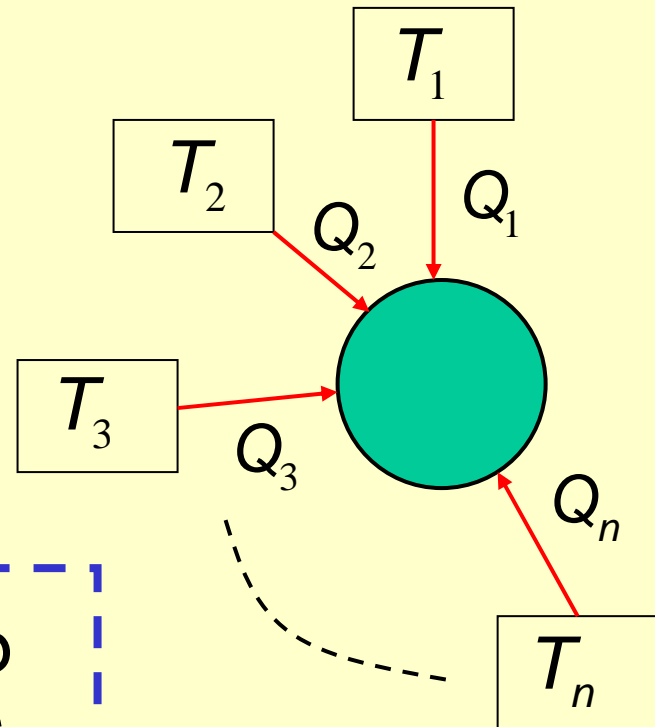


クラウジウスの不等式

- 一般化する
(熱は入る向きを正)

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

等号は可逆変化のとき



「可逆, 不可逆」を判定する
数量的な基準が見つかった

エントロピー

- エントロピー: 記号 S
- 以下証明される (p.134-136)

$$S \approx \frac{Q}{T}$$

1. エントロピーは状態量である

2. $A \rightarrow B$ が可逆変化なら

$$S_B - S_A = \sum \frac{\delta Q}{T}$$

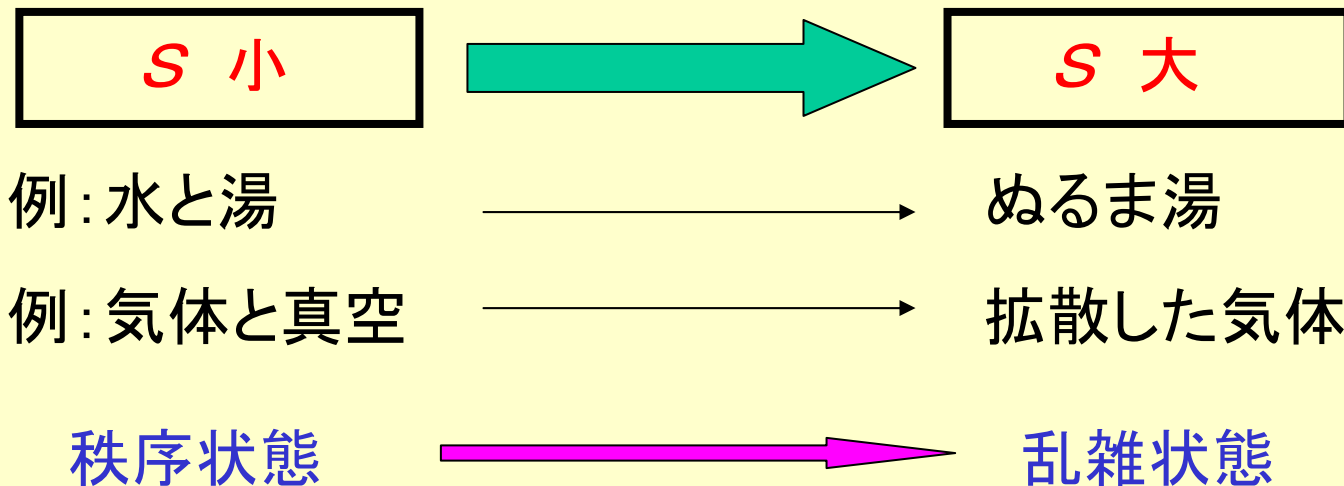
3. $A \rightarrow B$ が不可逆変化なら

$$S_B - S_A > \sum \frac{\delta Q}{T}$$

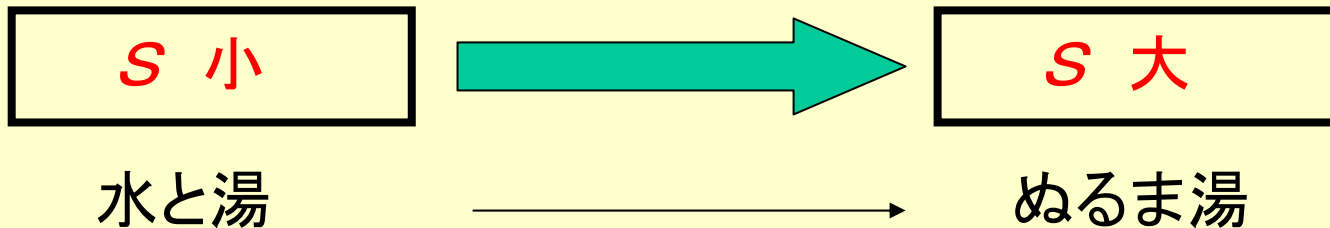
エントロピー

- 熱力学の第2法則の新しい形
孤立系のエントロピーは増大する

変化を支配する法則



エントロピー



温度差がある

仕事ができる

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

温度差がない

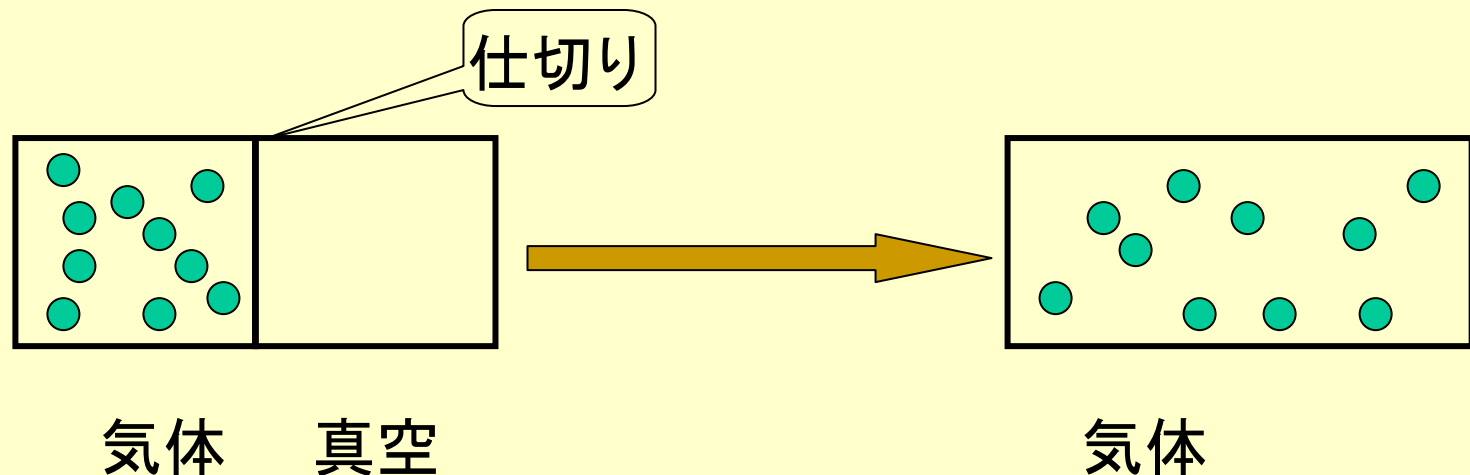
仕事ができない

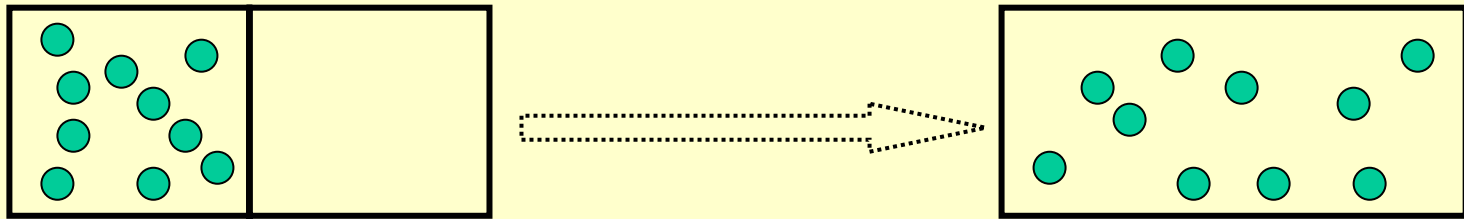
エントロピー... 熱エネルギーの「品質」

熱エネルギーは存在するだけでは使えない。
エントロピーの小さい状態だけが仕事に活用可能。

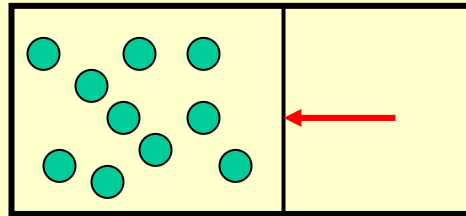
エントロピーの計算例

- 自由拡散 ← 不可逆変化
- トリック: 状態量なので, **可逆な別経路**で計算する。





等温変化



$$\Delta U = \delta Q - p\Delta V = 0$$

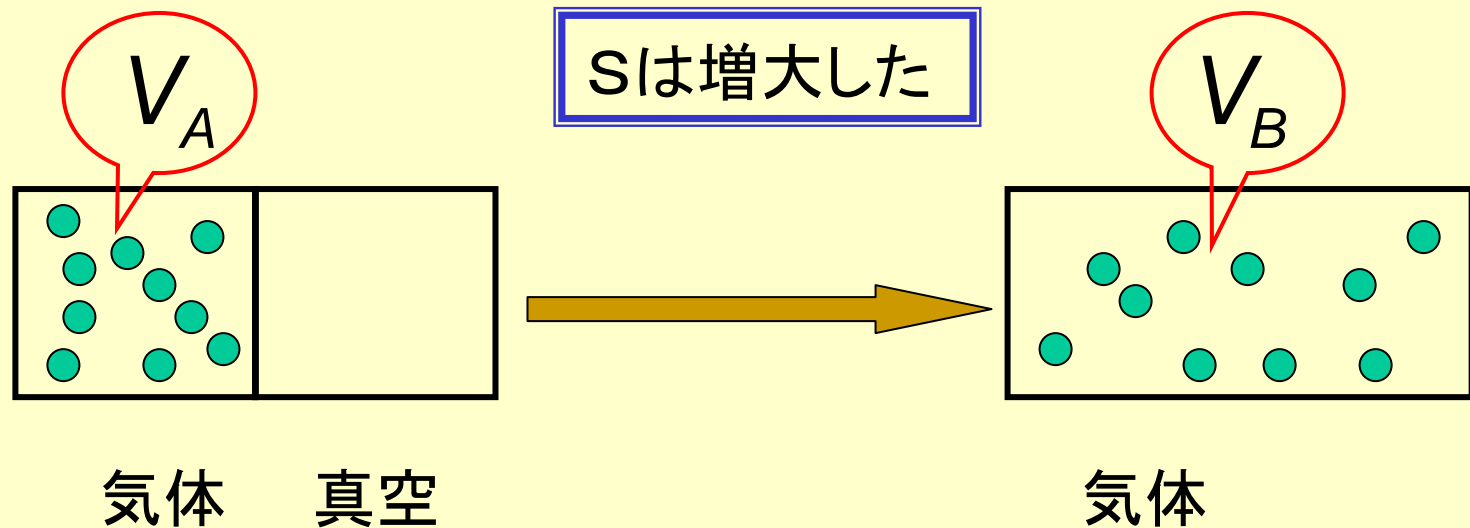
$$S_B - S_A = \sum \frac{\delta Q}{T} = \sum \frac{p\Delta V}{T}$$

$$pV = RT$$

$$S_B - S_A = \sum \frac{R\Delta V}{V} = R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

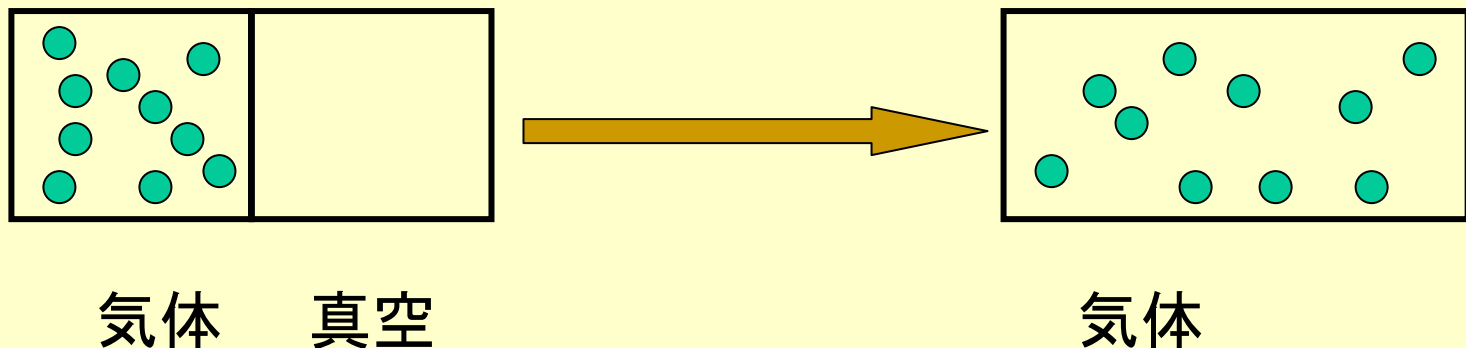
エントロピーの計算例

$$S_B - S_A = R(\log V_B - \log V_A)$$

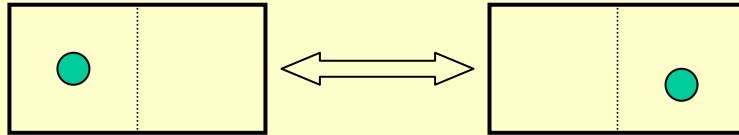


エントロピー：ミクロ

- 自由拡散
- 不可逆変化と考えた
この不可逆性を分子の運動から考える

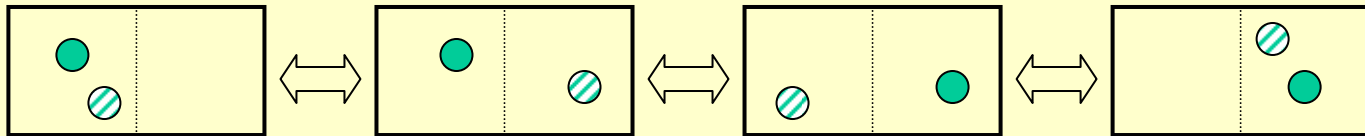


1個の分子



1/2の確率で始状態にある

2個の分子

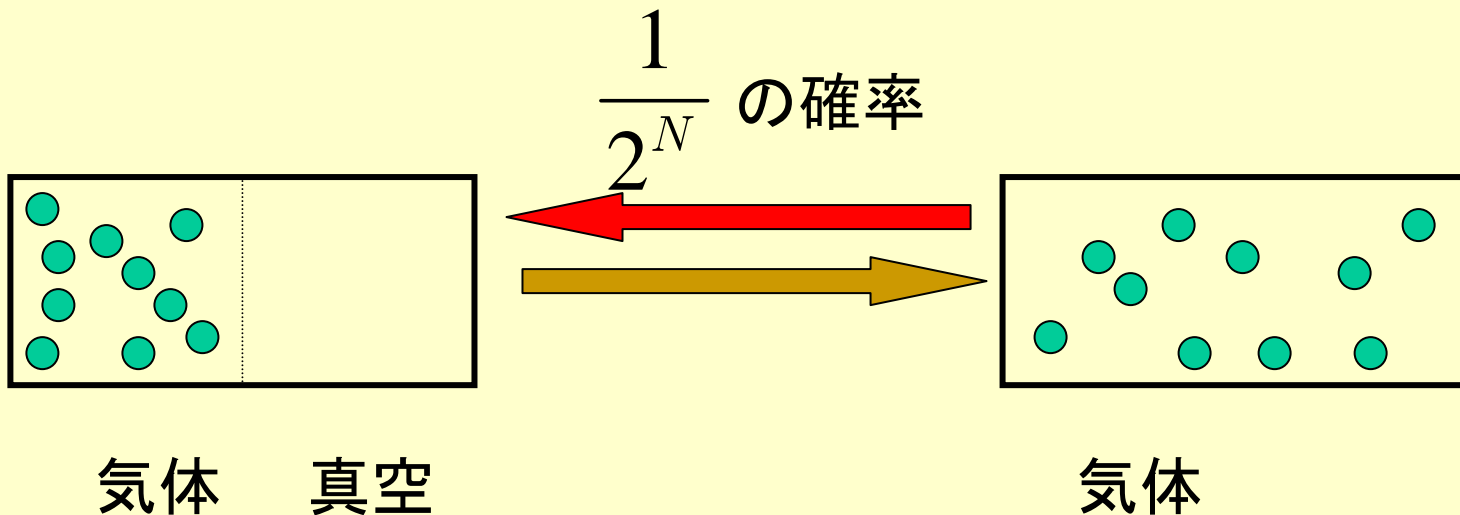


1/4の確率で始状態にある

エントロピー：ミクロ

- 気体：多数の分子：1モル = 10^{23} 個

事実上不可能...「不可逆変化」の解釈



エントロピー：ミクロ

- W = 微視的状態の数
- 1モルの気体が体積 V のなかにあるときの W (→p.139-140, 図8.22)

$$W = N^K = (V / v_0)^{N_A}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$k_B \log W = R(\log V - \log v_0)$$

エントロピー：ミクロ

- 体積 V_B と V_A で差をとる

$$k_B \log W_B - k_B \log W_A = R(\log V_B - \log V_A)$$

- これから、この式がマクロなエントロピー S と同じものであることがわかる(ボルツマン)

$$S = k_B \log W$$

ボルツマンによる
エントロピーの
微視的な定義

Wは微視的状態
の数

$$S = k_B \log W$$

ウィーンにて:

岡村浩先生撮影

