まとめ　3. **熱力学第二法則** (4)：Clausius **の不等式** (**連続極限**), **エントロピー**

Clausius の不等式 (連続極限)： 任意のサイクルについて

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

特に，任意の準静的なサイクルについては次の等式が成り立つ:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0$$

※準静的なサイクルは，(1) 準静的等温過程，(2) 準静的断熱過程，(3) 熱ポンプによる準静的等積加熱，等積冷却 の組み合わせで表現できる.（分割の無限小極限をとる）

エントロピー： 状態量 $S = S(T, V, N)$ の存在

$$\begin{aligned} \frac{d'Q}{T} &= dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ S(B) - S(A) &= \int_{A \ \text{(準静的)}}^{B} \frac{d'Q}{T} \end{aligned}$$

積分可能条件：

$$\begin{aligned} \frac{d'Q}{T} &= \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \end{aligned}$$

$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ より

$$\frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}$$

$$\therefore \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$