

まとめ 6. エントロピーと不可逆性

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:

$$\oint_{[\text{準静的}]} \frac{d'Q}{T} = 0$$

※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

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

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

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

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

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

一般の過程におけるエントロピー変化 (Clausius の不等式) :

一般的な過程 $A(T, V) \longrightarrow B(T', V')$:

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

※ 始点 A , 終点 B は熱平衡状態. 中間は一般に非平衡状態.

※ 右辺の T は熱源の温度, $d'Q/T$ は $(dU + pdV)/T$ とは表せない.

※ 不可逆過程の判定条件

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

孤立系 (断熱過程) のエントロピー増大則 :

断熱過程 $A(T, V) \longrightarrow B(T', V')$:

$$S(B) - S(A) \geq 0$$

※ 断熱過程の不可逆性 (一方向性) はエントロピーの大小で決まる.

※ 準静的断熱過程では $S = \text{一定}$ (断熱曲線上).

※ 断熱過程で達する終状態は, 始状態がのる断熱曲線上かその上側 (高温側)

