12/3 熱力学 第8回

○ p.72 (4.28)式

$$S(T_2,V_2) - S(T_1,V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \phi(T_1,V)\,dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T,V_2)}{T}\,dT \quad ?$$

$$\text{または} \quad = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T,V_1)}{T}\,dT + \int_{V_1}^{V_2} \phi(T_2,V)\,dV \quad (4.28)$$

○ 例3

前式を用いて理想気体のエントロピー変化を求めよ。
ただし状態変化は $(T_0, V_0) \longrightarrow (T, V)$ とする。

(1) V_0 を保った $T_0 \longrightarrow T$

(2) T を保って $V_0 \longrightarrow V$

$$\phi(T,V) = \frac{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{T} \quad ?$$

0

$$S = \int_{T_0}^{T} \frac{nC_v}{T}\,dT + \int_{V_0}^{V} \frac{nR}{V}\,dV + S_0$$

?

$$\text{よって(?)} \quad S - S_0 = n\left(C_v \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0}\right) \quad (4.30)$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} \quad \text{より、}$$

$$C_p = C_v + R$$

$$S - S_0 = n\left(C_v \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{P_0T}{PT_0}\right)$$

$$= n\left(C_p \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{P_0T}{PT_0}\right)$$

$$= n\left(C_p \ln\frac{T}{T_0} - \cancel{R\ln\frac{T}{T_0}} + R\ln\frac{P_0}{P} + \cancel{R\ln\frac{T}{T_0}}\right)$$

$$= n\left(C_p \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{P_0}{P}\right) \quad (4.31)$$

ここで等温過程の場合、4.30, 4.31 より、$\left(\ln \frac{T}{T_0} = \ln 1 = 0 \right)$

$$S - S_0 = nR \ln \frac{V}{V_0} = nR \ln \frac{P_0}{P}$$

○ 問2. ?

(1) $(T_0, V_0) \longrightarrow (T_0, V)$

(2) $(T_0, V) \longrightarrow (T, V)$

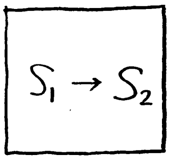
$$S = \int_{V_0}^{V} \phi(T_0, V)\, dV + \int_{T_0}^{T} \frac{C_v(T, V)}{T} dT + S_0$$

$$= \int_{V_0}^{V} \frac{nR}{V} dV + \int_{T_0}^{T} \frac{nC_v}{T} dT + S_0$$

よって、$S - S_0 = n\left(R \ln \frac{V}{V_0} + C_v \ln \frac{T}{T_0} \right) \longrightarrow$ 4.30 と同じ.

Q p.73 エントロピー増大の原理

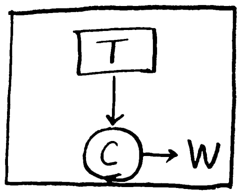
断熱系



$S_2 - S_1 \geq 0$

エントロピーが減少する変化は起こらない。

断熱系



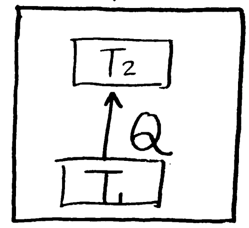
$$\Delta S = -\frac{Q^{㊣}}{T_{㊣}} < 0$$

エントロピー増大の原理が成り立てば、これは起こらない。

↓

トムソンの原理が正しい。

断熱系？



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

$$= Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

エントロピー増大の原理が成り立てばこれは起こらない。

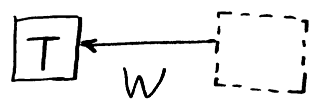
↓

クラウジウスの原理が正しい。

○ §4.5

(1) 摩擦

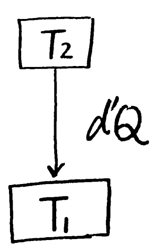
WがすべてQとして温度上昇を起こしたので、$\frac{Q}{T}$のエントロピー増



(2) 熱伝導

$$dS = \frac{d'Q}{T_1} - \frac{d'Q}{T_2}$$

$$= d'Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$



より、不可逆 ?

(3) 理想気体の自由膨張

$$\Delta S = \underbrace{nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}}_{=0} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

4.30

@ §4.6 孤立系（QもWもやりとりしない）

○ 例.

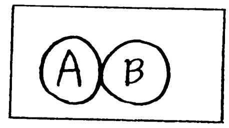
系が熱平衡のときエントロピーは最大であることを証明せよ。
2つの物体A,Bの温度と熱容量をそれぞれ T_A, T_B, C_A, C_B とする。

- $d'Q_A = C_A \, dT_A$

  $d'Q_B = C_B \, dT_B$

  $d'Q_A + d'Q_B = 0$

  $C_A \, dT_A + C_B \, dT_B = 0$



- $dS = dS_A + dS_B$

?

$$= \frac{C_A}{T_A} dT_A + \frac{C_B}{T_B} \boxed{dT_B}$$

$$= \frac{C_A}{T_A} dT_A + \frac{\cancel{C_B}}{T_B} \cdot \boxed{-\frac{C_A}{\cancel{C_B}} dT_A}$$

$$= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) C_A \, dT_A$$

- $T_A > T_B$ のときは　$dT_A < 0$ だから、　$dS > 0$

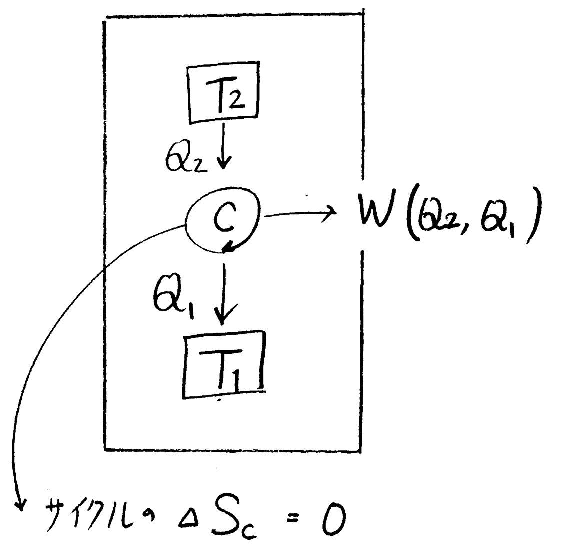
  $T_A < T_B$　〃　$dT_A > 0$　〃　$dS > 0$

  よって系が熱平衡のときに S が最大

○ §4.7

$$\begin{cases} Q\text{は} \dfrac{Q}{T} \text{とともに移動する。} \\ W\text{は} \dfrac{Q}{T} \text{を伴わない。} \end{cases}$$

エネルギーは不生不滅であるから、
移動するだけである。
しかしエントロピーは移動する他に、
不可逆可程があると発生して移動する。



サイクルの $\Delta S_c = 0$

全体の $\Delta S = \dfrac{Q_1}{T_1} - \dfrac{Q_2}{T_2} \geq 0$

可逆のみ等号が成り立つ

○ §4.8 熱力学第3法則

化学的に一様 = 純粋な単一成分の物質

$\dfrac{\partial S}{\partial T} > 0$

$0\,[\mathrm{K}]$ で $S = 0$

(1) クラウジウスの不等式を証明せよ。

(2) エントロピーが状態量であることを証明せよ。

(3) ネルンストの定理を述べよ。

(4) T_2 と T_1 のちがいがある状態のエントロピー差を
定積と定圧の場合について求めよ。

(5) p.70 問1

(6) 等方的で一様な物質において $(T_1, V_1) \to (T_2, V_2)$ の変化
をするときのエントロピー変化を求めよ。

(7) 理想気体の場合 $(T_0, V_0) \to (T, V)$ の変化をしたときのエントロピー変化は？

(8) 不可逆過程のエントロピー変化を示せ。
(摩擦、熱伝導、理想気体の自由膨張)

(9) 系が熱平衡であるとき、エントロピーは最大であることを証明せよ。
2つの物体A, Bについて、T_A, T_B, C_A, C_B とする。