§　第二法則　エネルギー変換過程の方向性

※　“平衡状態”とは？

$(v_1, v_2) \to (v_1', v_2')$ と $(v_1', v_2') \to (v_1, v_2)$ の単位時間当りの数が等しい

可逆性

ある平衡状態 $(T_1, V_1, \cdot\cdot)$　から別の平衡状態 $(T_2, V_2, \cdot\cdot)$ への変化とは？

２種類に分類される．　　熱力学的過程＝$\begin{cases} \bullet\ \text{可逆過程}\quad \text{(reversible process)} \\ \bullet\ \text{不可逆過程}\quad \text{(irreversible process)} \end{cases}$

不可逆過程:　非平衡状態から平衡状態へ接近する過程のこと

例えば T, P, c などが不均一の系から均一化する過程　⇒　他の系に影響なしに逆行できない

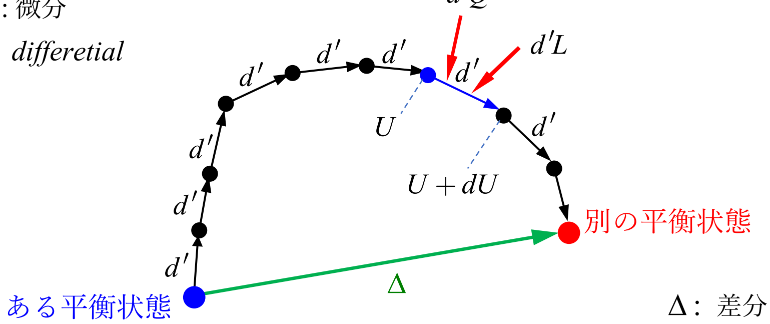
※　“均一”とは？

空間的濃度の勾配がある　→　拡散が生じる

$$d'Q + d'L = dU$$

d'：微分

differetial



Δ：差分

finite difference 有限な差

状態変数が途中で意味を持ち続けることができる程の極限に近い中間状態のつながり　　**可逆過程**

↓

微小な段階に分割（無限小の推進力で変化）

↓

各段階では可逆過程（逆行可能）

つまり可逆過程は理想化された概念であり，熱力学の理解にとって重要である

自然変化の諸過程は一定の方向性を持っている．　　**不可逆過程**

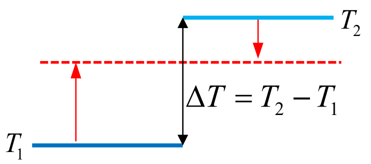
一方向へ進行する過程はすべて不可逆過程である．

変化の原因（推進力）が有限である過程＝不可逆過程

例　高温物質と低温物質との接触　温度差　ΔT

気体の混合，拡散　濃度差　Δc

膨張　圧力差　ΔP



$$\text{力} = m\frac{d^2x}{dt^2} = -k\,x - \gamma\frac{dx}{dt}$$　摩擦　←　散逸過程

揺動散逸定理　fluctuation-dissipation theorem

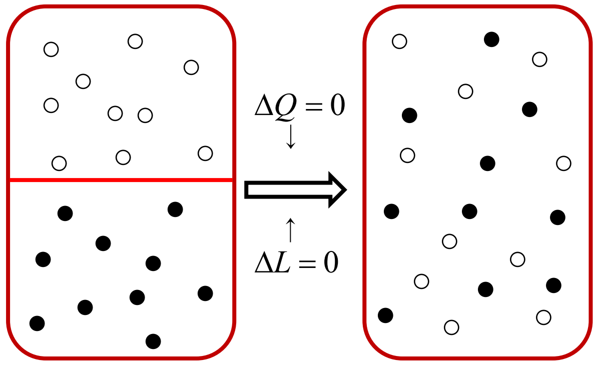
例外　力学的運動（摩擦力がなければ速度を逆転させることができる）

$$\text{力} = m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = -G\frac{mM}{r^2}\,,\qquad m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = \frac{qQ}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\,,\qquad m\frac{d^2x}{dt^2} = -k\,x\,,\qquad m\frac{d^2x}{dt^2} = mg$$　←時間反転対称性

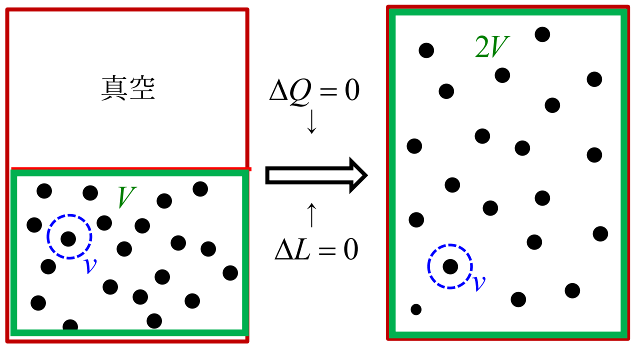
§　エントロピー：S　　entropy

不可逆過程を特徴づけ，可逆過程（平衡状態）では一定となる量

系の状態に応じて一義的に定められる状態量の一つ



理想気体の混合



$\frac{V}{v}$　真空中への液体の蒸発　$\frac{2V}{v}$

空間的に狭い状態から広い状態への変化　　※ 前回講義のノート参照（断熱自由膨張における ΔS の計算）

不可逆過程は，系の微視的状態確率の小さな状態から，より大きな確率の状態へ変化する過程である．到達した状態が平衡状態であり，このとき最大確率を実現している．

系のエントロピー: S　の微分量の定義は

$$dS^{可逆} = \frac{d'Q_{可逆}}{T}, \qquad d'Q_{可逆}\ \text{は可逆過程で系に入る熱量} \tag{1}$$

ここで　$dS = dS_{変化後} - dS_{変化前}$

$$\begin{cases} dS^{可逆} = \dfrac{d'Q_{可逆}}{T} & ：\text{可逆過程} \\ \qquad\qquad \| & \\ dS^{不可逆} > \dfrac{d'Q_{可逆}}{T} & ：\text{不可逆過程 or 自然な変化} \end{cases} \tag{2}$$

1→2 の状態変化をした時の系のエントロピー変化: $\Delta S_{系}$ は式(1)を積分して

$$\leftarrow \quad \Delta S_{系}^{可逆} = \int_1^2 dS^{可逆} = \int_1^2 \frac{d'Q_{可逆}}{T} \tag{3}$$

$$\leftarrow \quad \Delta S_{系}^{不可逆} = \int_1^2 dS^{不可逆} > \int_1^2 \frac{d'Q_{可逆}}{T}$$

$$\therefore \quad \Delta S_{系}^{不可逆} > \Delta S_{系}^{可逆} \tag{4}$$

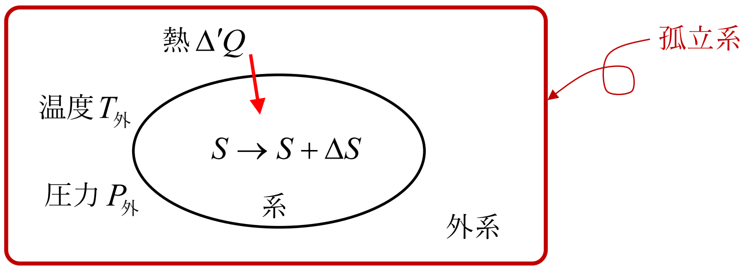
可逆過程では系のエントロピー変化と外系のエントロピー変化の和は常に 0 である．

不可逆過程での系のエントロピー変化と外系のエントロピー変化の和は常に 0 より大きい．

$$\text{即ち，}\begin{cases} \Delta S_{系}^{可逆} + \Delta S_{外系} = 0, & or \quad \Delta S_{系+外系}^{可逆} = 0 & ：\text{可逆過程} \\ \Delta S_{系}^{不可逆} + \Delta S_{外系} > 0, & or \quad \Delta S_{系+外系}^{不可逆} > 0 & ：\text{不可逆過程 or 自然な変化} \end{cases} \tag{5}$$

※　系＋外系＝孤立系

§ **熱力学的恒等式**　　熱力学の第一法則 ＋ 第二法則



← とりあえず $dN = 0$

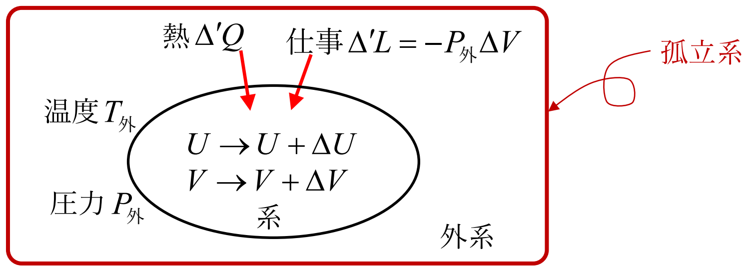
系が外系から熱量 $\Delta' Q$ を吸収すると，系のエントロピー変化は

$$\Delta S \geq \int \frac{d'Q}{T_{外}} \qquad \text{第二法則} \qquad (6)$$

ここで，$\Delta S \geq 0$：時間の矢　　$d'Q$：熱の移動　　$T_{外}$：温度　　Clausius (1822-1888)

等号は可逆過程，不等号は自発的変化（不可逆過程）

一方，第一法則（エネルギー保存則）は



外系から系に $\Delta' Q$ が流入し，加えて外系から系に仕事 $\Delta' L = -P_{外} \Delta V$ をすると，
系の内部エネルギーは ΔU 増加する．

i.e., $\Delta U = \Delta' Q + \Delta' L = \Delta' Q - P_{外} \Delta V$　　　第一法則　　　(7)

$\therefore \quad \Delta' Q = \Delta U + P_{外} \Delta V$　　　(7)'

↓←"外"の添字を取って，差分量を微分量として定義すると

$d'Q = dU + PdV \ \ (= dU - d'L)$　　可逆過程の第一法則　　(8)

(7)'→(6)に代入すると

$T_{外} \Delta S \geq \Delta U + P_{外} \Delta V$　　　(9)

↓←　可逆過程であると，外部圧力＝系の圧力，　$P_{外} = P$

↓←　　　　　　　　　　外部温度＝系の温度　　$T_{外} = T$　のはずである

↓←　可逆過程では差分は無限小すなわち微分量であるとする

↓　　不等号が外れて

$$\boxed{TdS = dU + PdV}$$

熱力学的恒等式　(Thermodynamic identity)　　(10)

※　全て状態量である！　　可逆過程が前提！

この式は第一法則と第二法則をともに含んでおり，熱力学の中心的方程式である．

※　ランダウ，リフシッツ　統計物理学　岩波書店

$\boxed{TdS = dU + PdV}$　　熱力学的恒等式　(Thermodynamic identity)　　(10)再掲

式(10)の**熱力学的恒等式**より，以下の関係式を導くことができる．

U は S と V の関数なので　$dU = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$　　←全微分

一方，式(10)より　　$dU = T\,dS - P\,dV$　　←熱力学的恒等式

対応する項を比較して，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{or} \quad \text{分母分子をひっくり返して，} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad (11)$$

←温度の定義

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad (12)$$

準静的過程における式(6)は，$\Delta' Q = T\Delta S$　($\Delta S \to dS$, $\Delta' Q \to d' Q$))

定積比熱：　$C_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\dfrac{\Delta' Q}{\Delta T}\right)_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\dfrac{T\Delta S}{\Delta T}\right)_V = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$　　(13)

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \qquad (14)$$

積分して　　$S = \int dS = \int \dfrac{C_V}{T} dT$　　←測定可能　　(14)'

式(10)より　　$TdS = dU + PdV$

一方，エンタルピー $H = U + PV$ の全微分は

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$\downarrow \leftarrow$　$dP = 0$　**定圧**条件下とすると

$$dH = dU + PdV \qquad (15)$$

(10)，(15)を比較して，$dH = TdS$　　←熱

$$dS = \frac{dH}{T} \qquad \text{at } dP = 0 \qquad (16)$$

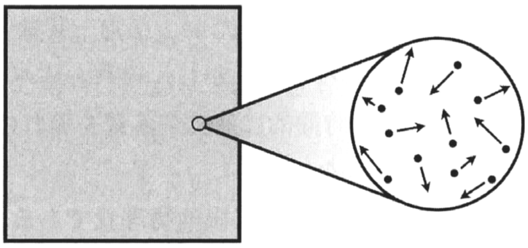
積分して　　$S = \int \dfrac{dH}{T}$　　←**熱力学的エントロピー**　　(16)'

※　エントロピーを測定できる！！

§　エントロピーと確率

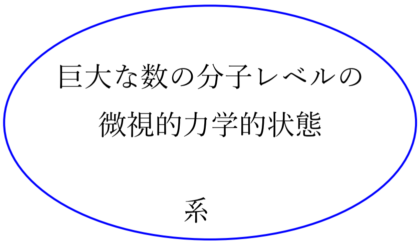
熱力学の対象となるものは系，あるいはシステムである．

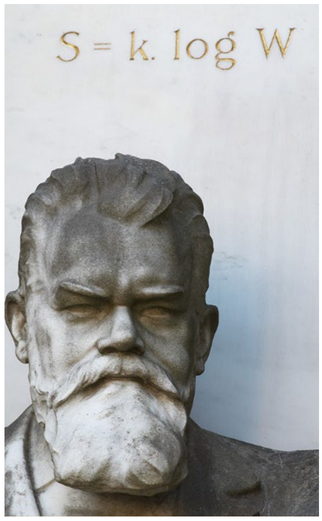
熱力学は内部に微視的な構造があり，多くの自由度が内在している系で適応可能である．



cf　Q', L' は非状態量

力学的系とは？　→　熱力学的**状態量**　$U, V, T, \cdots$ で指定できる





Boltzmann の仮定

熱力学的確率（巨視的に区別できない状態が出現する相対的確率）は
巨大な数の分子レベルの力学的状態数（状態数）：W **に比例する．**
個々の**微視的状態は等しい確率で出現している**．

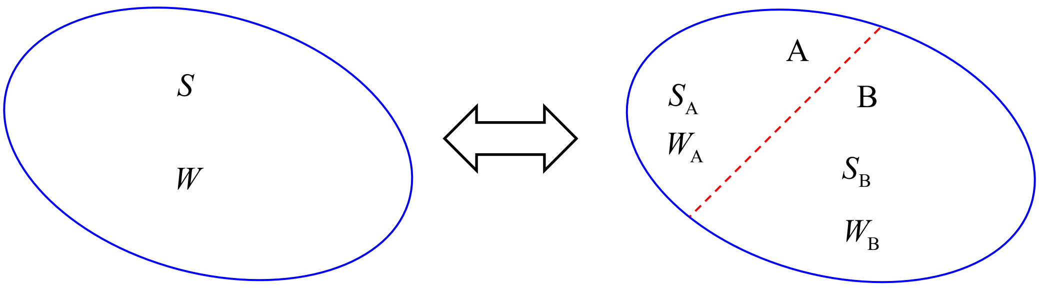
エントロピーの関数の形 を考える．

系全体のエントロピーは系の全分子の力学的状態数: W の関数であるとする．

Boltzmann (1844-1906)

$$S \equiv S(W) \tag{17}$$

今，１つの系を A,B の二つに分けることを考える．



添字で A と B の部分系を区別すると

$$S = S_A + S_B \qquad \leftarrow \because \quad S \text{ は示量的} \tag{18}$$

$$W = W_A \times W_B \tag{19}$$

式(17)を考慮して

$$\therefore \quad S(W) = S(W_A \times W_B) = S(W_A) + S(W_B) \tag{20}$$

この形を満足するエントロピーの関数の形は対数でなければならないので

$$\therefore \quad S = k_B \ln W \tag{21}$$

$$\text{ここで}\quad k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314[\mathrm{J/K}mol]}{6.025\times10^{23}[1/mol]} = 1.380\times10^{-23}[\mathrm{J/K}] \quad \text{Boltzmann 定数} \tag{22}$$

§§　エントロピー　再確認

「エントロピー」に対する要請

① **エントロピーの存在**　エントロピーと呼ぶ示量的な巨視的物理量が存在する．
エントロピーは，3つの示量変数 U, V, N によって決まる関数 $S[U, V, N]$ である．
この関数は系の熱力学性質の情報をすべて持っている．そうした関数を熱力学関数と呼ぶ．

② **関数としてのエントロピーの性質**　熱力学関数 $S[U, V, N]$ は定義域内において
連続で微分可能であり，U で偏微分したものは常に正となり，その下限は 0 で，上限はない．

③ **エントロピー最大の原理**　いくつかの単純系から成る複合系を考えると，複合系の平衡状態は与えられた条件下でそれぞれの単純系が平衡状態で，且つエントロピーの合計が最大となるような状態となる．
即ち，m 個の単純系からなる複合系の場合，

$$S_{\text{複合系}} = \sum_{i=1}^{m} S_i[U_i, V_i, N_i] \tag{1}$$

が最大となる．平衡状態 $U_1, V_1, N_1, \cdots, \cdots\cdots, U_m, V_m, N_m$ が実現する．

§　エントロピーの存在　S に対する要請 ①

問　次の $S[U, V, N]$ の関数形が示量性を示すか否かを確認してみよう．

$$S[U, V, N] = \gamma \times \{UVN\}^2 \qquad \gamma > 0 \text{ は定数} \tag{2}$$

解　例えば，系を半分に分割すると，示量変数の値は 1/2 となるので，

問　次の $S[U, V, N]$ が示量性を満たすとき x を求めよ．

$$S[U, V, N] = \gamma \times \{UVN\}^x \qquad \gamma > 0 \text{ は定数} \tag{5}$$

解　例えば，系を α 倍すると，示量変数 U, V, N も α 倍となるので，

§ 関数としてのエントロピーの性質 Sに対する要請 ②

問 $\gamma > 0$ として $S[U,V,N] = \gamma\{UVN\}^{1/3}$ が連続で微分可能であり，U で偏微分したものは常に正となる．その下限は 0 で，上限はないことを確認せよ．U,V,N の定義域は 0 以上とする．

解 先ず，

$S[U,V,N] = \gamma\{UVN\}^{1/3}$ は連続で微分可能である．

続いて，偏微分は

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\gamma}{3}(VN)^{\frac{1}{3}}U^{-\frac{2}{3}} \tag{8}$$

この式の右辺の変数U,V,N はすべて 0 以上なので，右辺は常に正である．

加えて変数に対して単純増加関数となっている．

そこで，式(8)に対して変数U の極限0及び∞を取ると

$$\lim_{U\to 0}\left(\frac{\gamma}{3}(VN)^{\frac{1}{3}}U^{-\frac{2}{3}}\right) = \infty$$

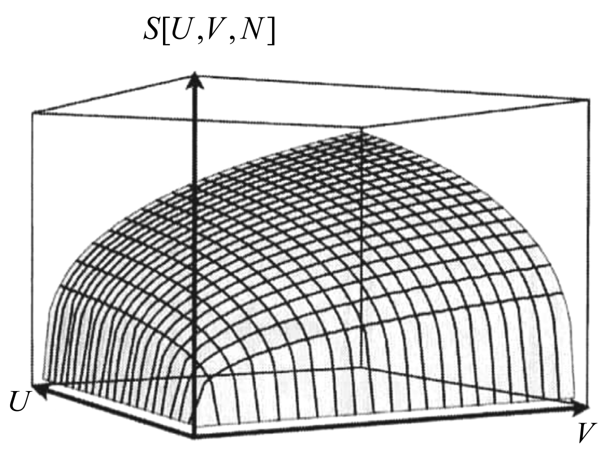
$$\lim_{U\to \infty}\left(\frac{\gamma}{3}(VN)^{\frac{1}{3}}U^{-\frac{2}{3}}\right) = 0$$

つまり，U が$U = 0$ から増加するとき，$\dfrac{\partial S}{\partial U}$ は∞から減少し，$U \to \infty$で$\dfrac{\partial S}{\partial U} = 0$ となる．

※ この傾向は示量変数V,N についても成立する．ただし$V = 0$, $N = 0$ は意味をなさない．

※ $\left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_X = \dfrac{1}{T}$ ここで X は示量変数 ←熱力学における温度の定義

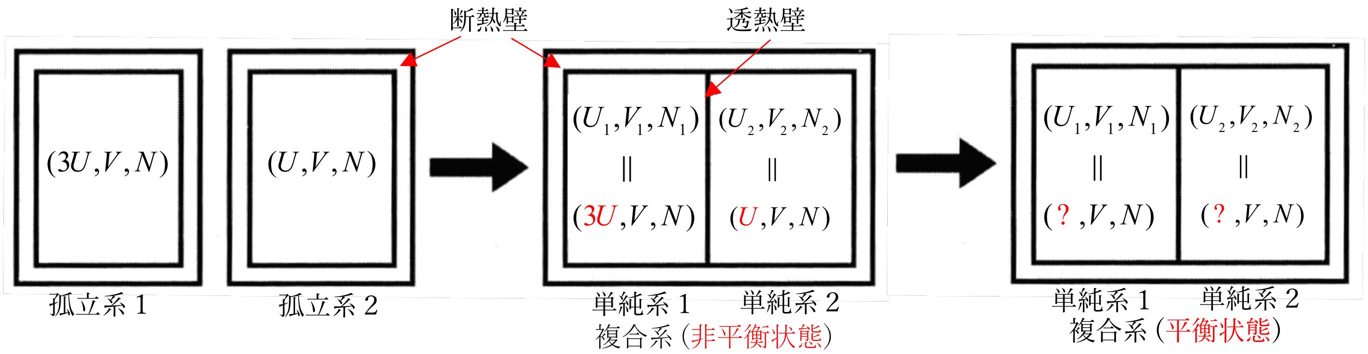
式(8)のエントロピーは，$N =$一定とすると，次の下図のような局面となる．傾きに注目！



$S = \gamma\{UVN\}^{1/3}$ $N =$一定 の関数曲面

§ エントロピー最大の原理　S に対する要請 ③

問　下図に示すような２つの単純系から成る複合系を考える．
それぞれの単純系のエントロピーは $S[U,V,N]=\gamma(UVN)^{1/3}$ の関数形で表されるとする．
単純系１，２は透熱壁で隔てられて複合系を構成している．複合系構成前の孤立系１，２の状態は，
それぞれの始状態は，$(U_1,V_1,N_1)=(3U,V,N)$，$(U_2,V_2,N_2)=(U,V,N)$ とする．
それぞれの系の体積は変化しないとする．複合系で実現する平衡状態（終状態）を予測せよ．



単純系から成る複合系　（断熱壁も透熱壁も物質は通さない）

解　透熱壁は動かないので，$V_2=V_1=V$．また，透熱壁は物質を透過しないので，$N_2=N_1=N$．

エントロピーは示量的なので，

$S_{複合}=$

$=$

i.e.，$S_{複合}=\gamma(VN)^{1/3}$ 　(9)

内部エネルギーに関しては，２つの単純系の間で熱は移動可能で総量は変わらないので，

$U_{複合}=$

$\therefore\quad U_2=$ 　(10)

これを式(9)に代入して U_2 を消去すると

$S_{複合}=\gamma(VN)^{1/3}$ 　(11)

平衡状態では複合系のエントロピーは最大となっているので，(11)を微分して０と置く．

$\dfrac{\partial S_{複合}}{\partial U_1}=\gamma(VN)^{1/3}$ 　$\equiv 0$

$\therefore\quad U_1=$ 　(12)

これを式(10)に代入して

$U_2=$ 　(13)

したがって，平衡状態に至っては，

$(U_1,V_1,N_1)=$ 　，　$(U_2,V_2,N_2)=$ 　//　(14)となる