第9回：熱力学第二法則 ～エントロピー～

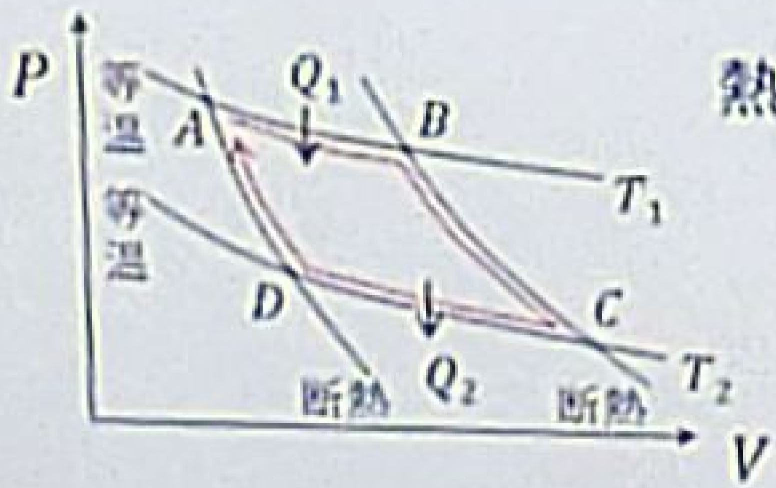
本日のゴール　エントロピーの理解 (Entropy)

前回のおさらい

エントロピー増大則

ピストン $\xrightarrow{\text{基本原理}}$ カルノーサイクル

拡張



熱効率： $\eta = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$ (< 1)

効率100%は不可能

⟶ 熱力学第二法則

本日のながれ　～　熱効率からエントロピーへ　～

エントロピーの導出

エンジン等を回すとき，熱はどこへいくのか?

熱効率の上限がある？　(カルノーサイクル)

第二種永久機関
は存在しない

↓ 任意のサイクルで**一般化**したい（クラウジウスの不等式）

カルノー効率 の概念へ拡張 (一般化された定式)

↓ この過程で**エントロピー**が登場

偉大な概念の誕生！
物質科学
ブラックホール
人工知能

全宇宙 の事象について説明できる！

1.1) クラウジウスの不等式

世の中の過程は二つしかない

- **可逆過程**　ex) カルノーサイクル, モータ, 振り子, ゼーベック効果　：　$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
- **不可逆過程**　ex) 蒸発, インク(水の拡散), 爆発 低温→高温, ピストン(摩擦あり)…　：　$\eta < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

シンプルだが偉大な不等号

→ 二つをあわせて…

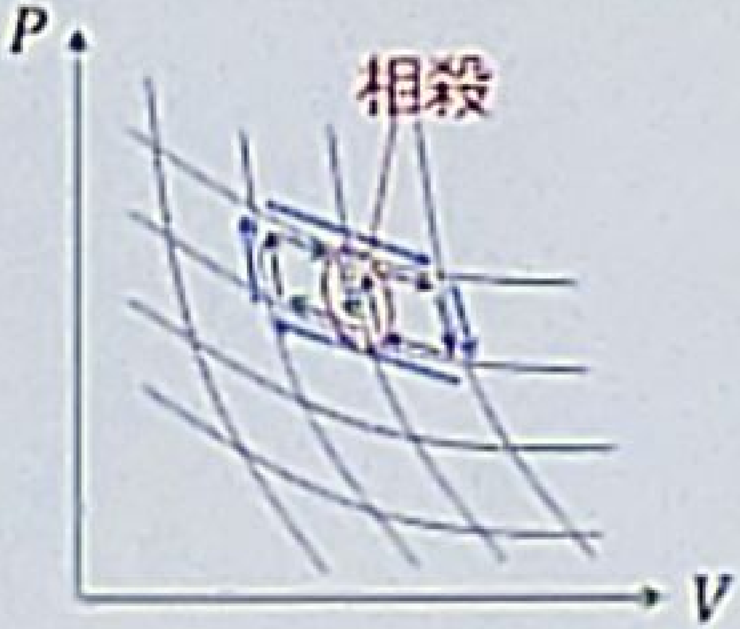
$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

：クラウジウスの不等式　(Clausius inequality)

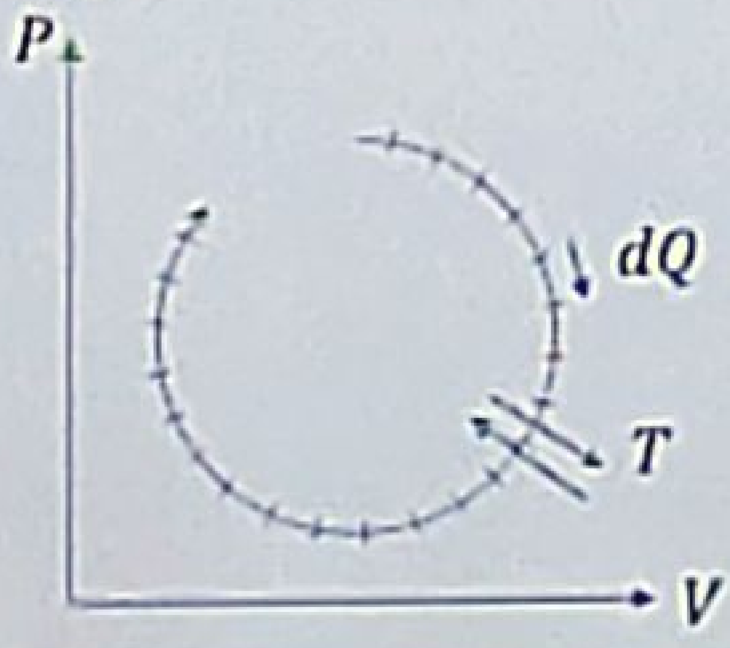
Halle Univ, ph.D

熱の不可逆性を数学的に取り扱えるようになった

1.2) カルノー効率



↓ 任意のサイクルに拡張



カルノーサイクルを細かくして一般化

熱効率は・・・

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

※可逆過程を前提

$$\downarrow$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

↓ 整理して移項

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

経路積分

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \xrightarrow[\text{拡張}]{} \oint \frac{d'Q}{T} = 0$$

任意の経路に一般化できた

1.2) カルノー効率 ～続き

可逆，不可逆の両方を取り入れると・・・

不等号を入れるだけ

ex) 摩擦で熱は逃げる

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

↓ 拡張

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

“クラウジウスの不等式”

任意の過程でのクラウジウスの不等式が求まった

(c.f.可逆過程のみの時

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

↓ 拡張

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

)

エントロピーに繋がる

↓

$$dS = \frac{d'Q}{T} \xrightarrow[\text{積分}]{} S = \frac{Q}{T}$$

：エントロピー

2.1)エントロピーとは？

状態A, Bを通る　準静的過程

可逆的過程　を考える

$\underset{(\mathrm{I})}{A \to} B \underset{(\mathrm{II})}{\to} A$の一周を考えると，0なので

※可逆のクラウジウスの式

$$\oint_{A\to B(\mathrm{I})}\frac{d'Q}{T}+\oint_{B\to A(\mathrm{II})}\frac{d'Q}{T}=0 \qquad \cdots ①$$

ここで，$A\to B(\mathrm{II})$の逆過程を考える

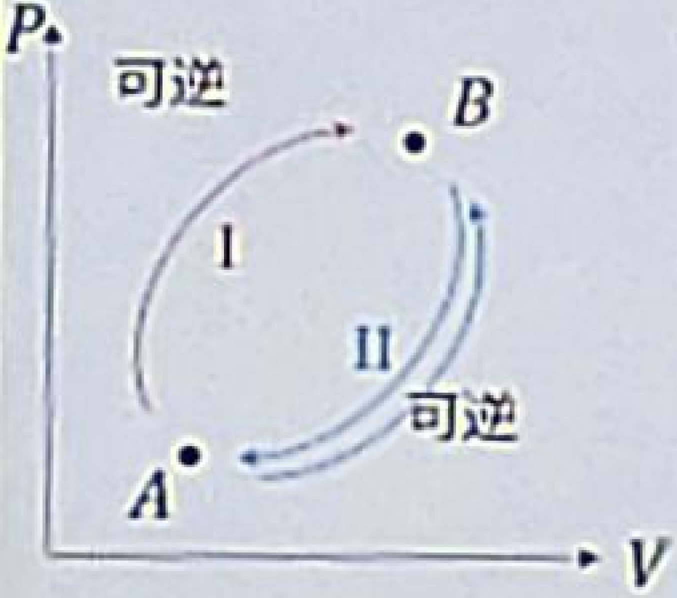
$B\to A(\mathrm{II})$では熱の吸収と放出が反転する

$$\oint_{B\to A(\mathrm{II})}\frac{d'Q}{T}=-\oint_{A\to B(\mathrm{II})}\frac{d'Q}{T} \qquad \cdots ②$$

2.1)エントロピーとは？～続き～

①に②を代入すると

$$\underline{\oint_{A\to B(\mathrm{I})}\frac{d'Q}{T}}-\underline{\oint_{A\to B(\mathrm{II})}\frac{d'Q}{T}}=0$$



$$\oint_{A\to B(\mathrm{I})}\frac{d'Q}{T}=\oint_{A\to B(\mathrm{II})}\frac{d'Q}{T}\equiv S$$ ：エントロピー

! 経路によらない = どんな経路でもO.K.!!

→ 状態関数

エントロピーSはA, Bの状態のみに依存

Columns:

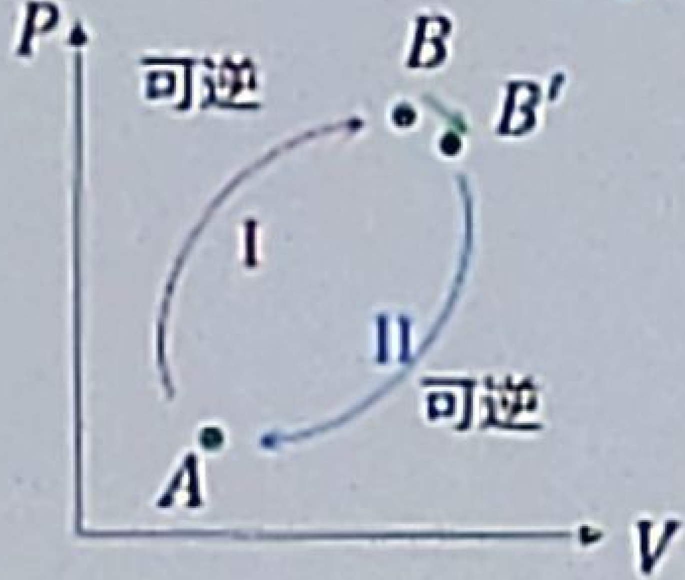
(Entropy ↔ Enthalpy

En + trope　En + thalp

内部の 変化　内部の 熱)

2.2)第一法則とエントロピーの結合

状態が近接したB, B'を考える



$A \to B$のエントロピー変化　$S(B)$

$A \to B'$のエントロピー変化　$S(B')$ とする

(※準静的, 可逆で考える)

$$S(B) = \int_{A\to B} \frac{d'Q}{T}$$

$$S(B') = \int_{A\to B'} \frac{d'Q}{T} = \int_{A\to B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B\to B'} \frac{d'Q}{T} = S(B) + \int_{B\to B'} \frac{d'Q}{T}$$

$$\longrightarrow S(B') - S(B) = \int_{B\to B'} \frac{d'Q}{T}$$

2.2)第一法則とエントロピーの結合～続き～

BとB'が十分近接しているとき，

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

$$d'Q = TdS$$ ⟵ 熱力学第二法則の変形ともいえる

熱力学第一法則より，

$d'Q = dU + PdV$ なので，

$$\boxed{TdS = dU + PdV} \quad \cdots ①$$

熱力学第一法則，第二法則を両方含む重要な式

2.2)第一法則とエントロピーの結合～続き2～

今，$1mol$の理想気体を考えると，

$C_v = \dfrac{dU}{dT}$ 　より，　$dU = C_v\,dT$

また，　$PV = RT$ 　より，　$P = \dfrac{RT}{V}$

これらを①に代入

①は，

$$TdS = C_v\,dT + RT\frac{dV}{V}$$

$$dS = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

↓ 積分

$$S = C_v \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0} + S_0$$

：エントロピーが測定できる

!

2.2)第一法則とエントロピーの結合～続き３～

例）定温膨張過程

$T = T_0$で，体積$V_0 \rightarrow V_1$ $(V_1 > V_0)$を考える。

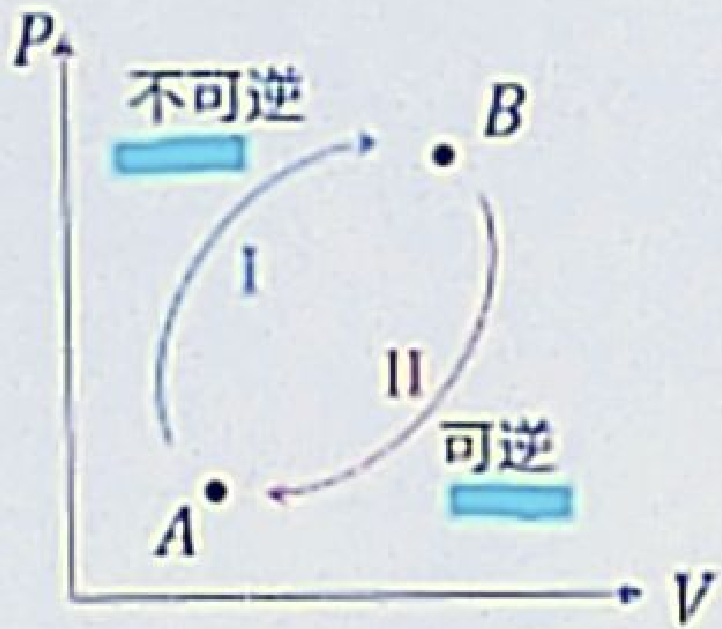
$$\Delta S = R \ln \frac{V_1}{V_0} \quad > 0$$

エントロピーは増大している！！

2.3)エントロピーは本当に増大しているか？

サイクルを一般化 ⟶ 可逆と不可逆過程の結合で考える

(II)　　(I)



クラウジウスの式より $\oint \frac{d'Q}{T} \le 0$ なので，

$$\underbrace{\oint_{A\to B(\mathrm{I})} \frac{d'Q}{T}}_{\text{不可逆}} + \underbrace{\oint_{B\to A(\mathrm{II})} \frac{d'Q}{T}}_{\text{可逆}} \le 0$$

$$\oint_{B\to A(\mathrm{II})} \frac{d'Q}{T} = S(A) - S(B)$$

確かに増大 ⟶ $$\underbrace{\oint_{A\to B(\mathrm{I})} \frac{d'Q}{T}}_{\text{不可逆}} \le S(B) - S(A) = \Delta S$$

必ず大きい

断熱不可逆過程では $d'Q = 0$ なので，

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

近接する2点B, B'において，上式は成立

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

$$\downarrow$$

$$\boxed{dS \geq 0}$$ ：エントロピー増大則

不可逆ならエントロピーは必ず増大

可逆ならエントロピー増分は0

熱力学第三法則 (Third law of thermodynamics)

完全結晶において，$T = 0$ で，エントロピー $S = 0$ となる

“ネルンストの熱定理” (Nernst heat theorem)

エントロピーの基準を決定付ける法則

課題

① エントロピー増大の例を示し、現象を説明してください。

グッとくる回答を期待しています。