

温度の定義 と エントロピー

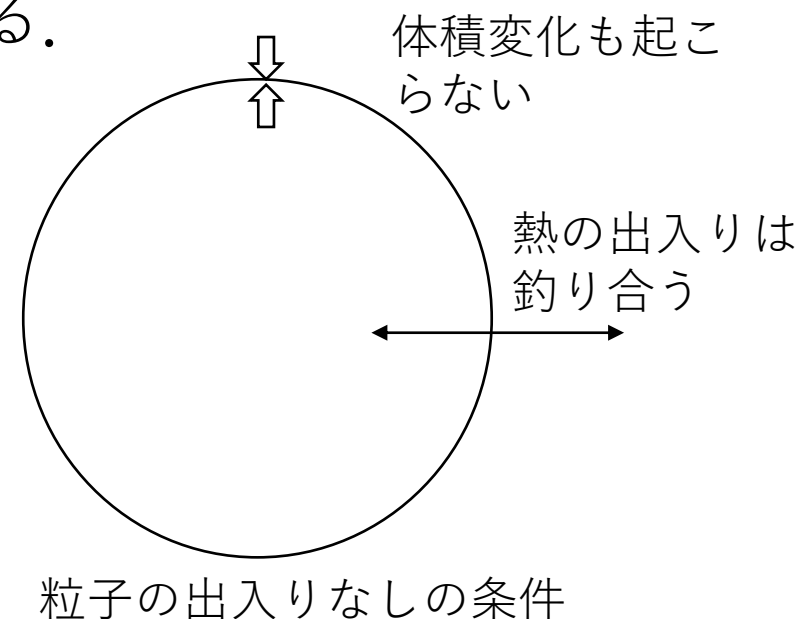
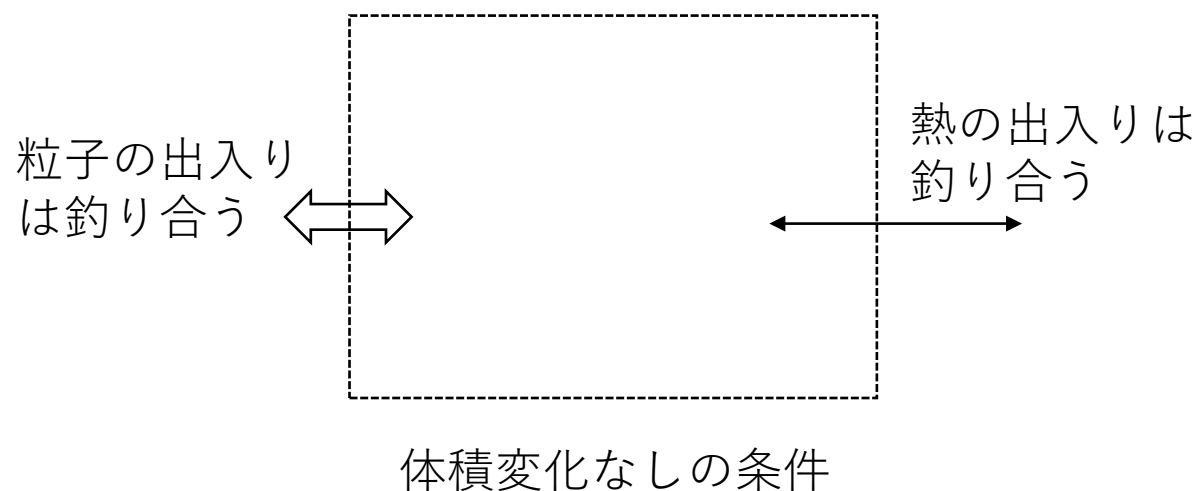
平衡状態

熱力学の対象は平衡状態である。（最近是非平衡をいかに扱うかが問題となっている。）

熱や粒子の出入りが無い、釣り合っており、体積変化もおこらないような状態が、どこで区切っても実現しているような状態。

熱力学第零法則：AとBが熱平衡でBとCが熱平衡ならAとCも熱平衡

平衡状態なら温度、圧力、化学ポテンシャルが定まる。

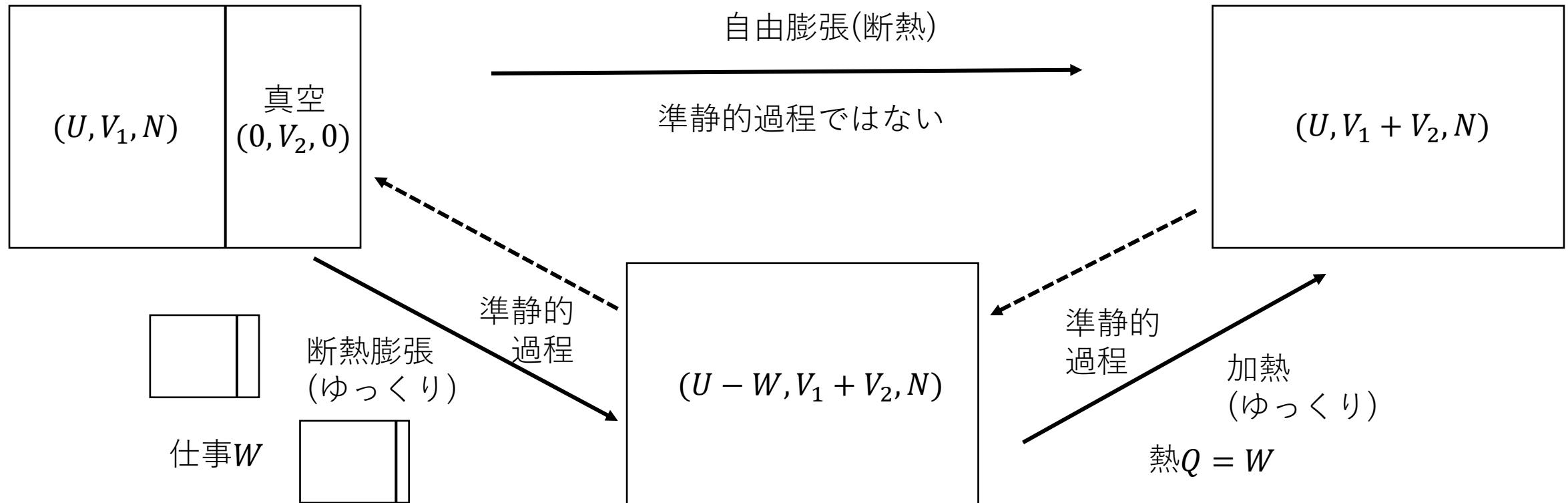


準静的過程

変化の過程におけるどの一時点を取りだしても平衡状態が成立しているとき、その過程を準静的過程とよぶ。

準静的過程は逆向きの操作も可能である。(----->)

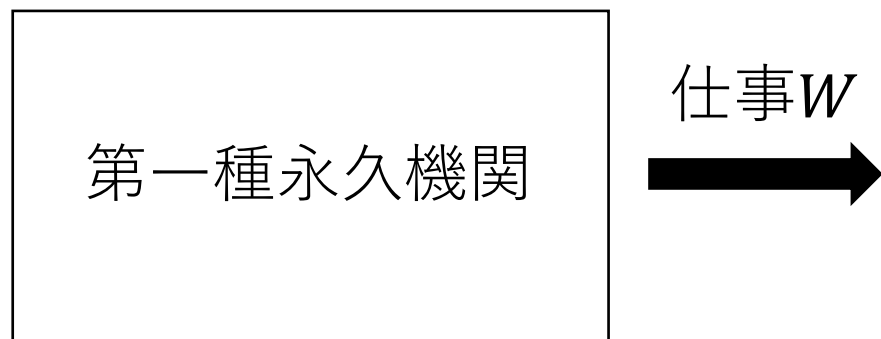
以降断りのない限り操作は準静的過程として行われるとする。



永久機関は作れない

第一種永久機関

- 第一種永久機関とはエネルギーを受け取らず仕事をし続けることができる装置

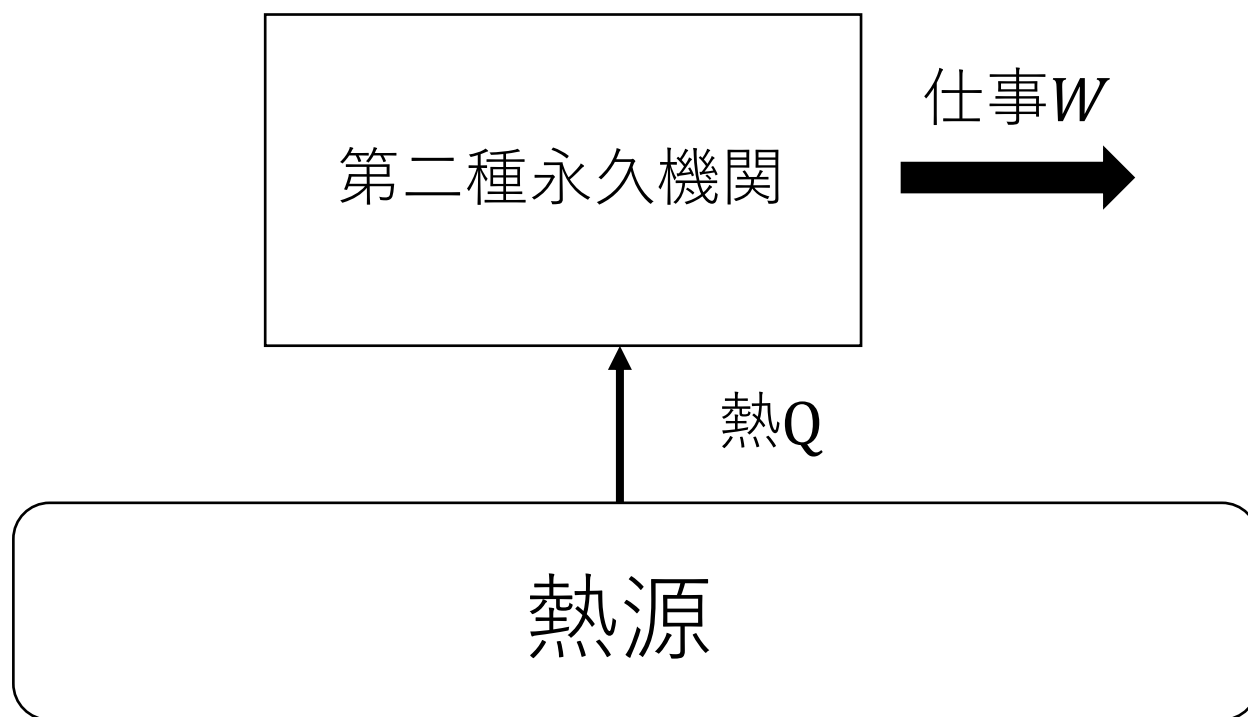


- 熱力学第一法則：エネルギー保存則

永久機関は作れない

第二種永久機関

- 第二種永久機関とは熱源からエネルギーを受け取り、そのエネルギーをすべて仕事にできる装置 ($W = Q$)



見方を変えれば電力消費のないクーラー
どこか発電機兼クーラーとして機能してしまう

作ることのできる熱機関

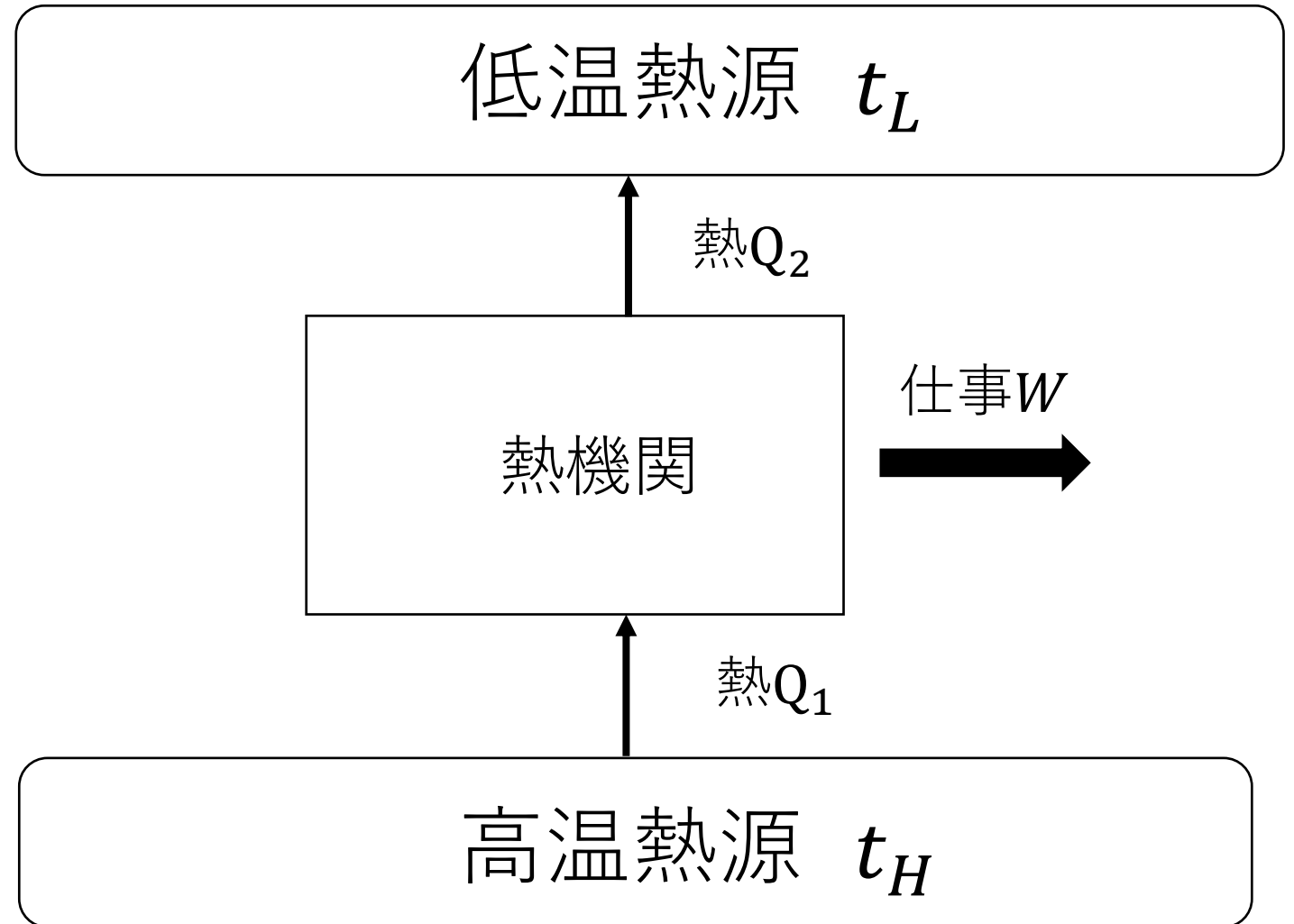
$$W = Q_1 - Q_2$$

Q_1 と Q_2 が満たすべき条件があるが、それはなにか？

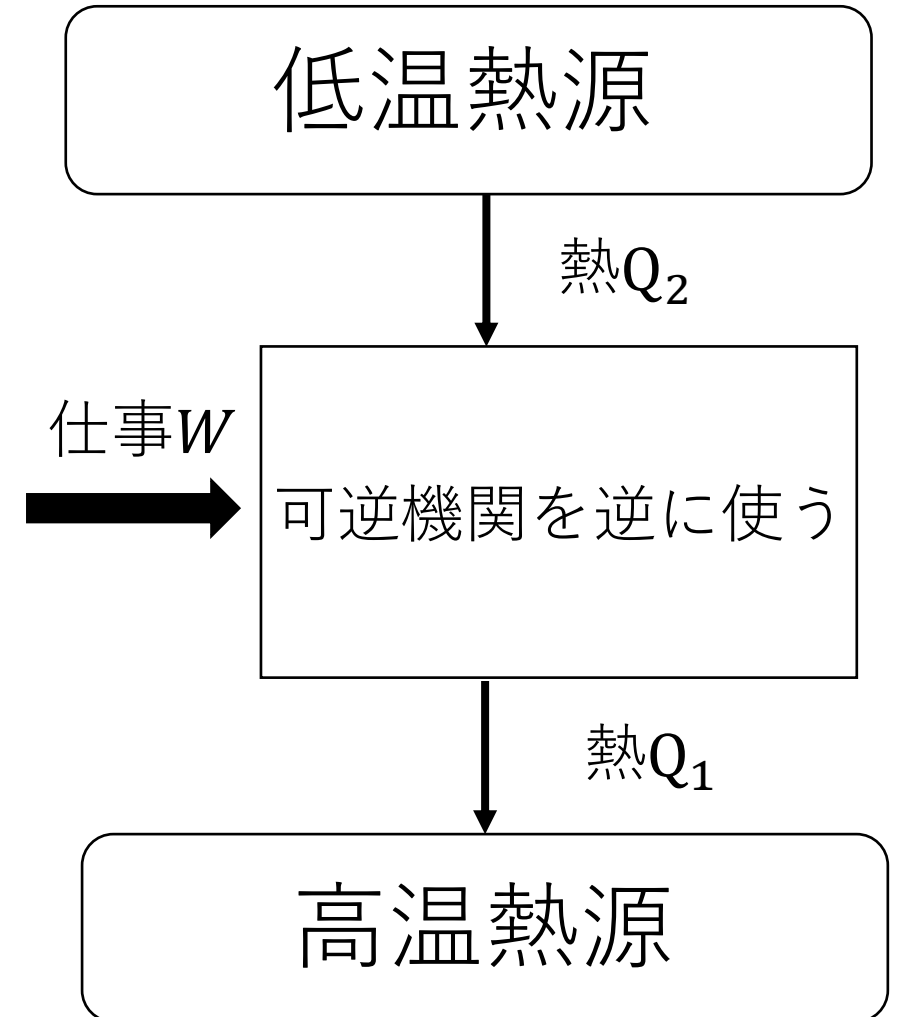
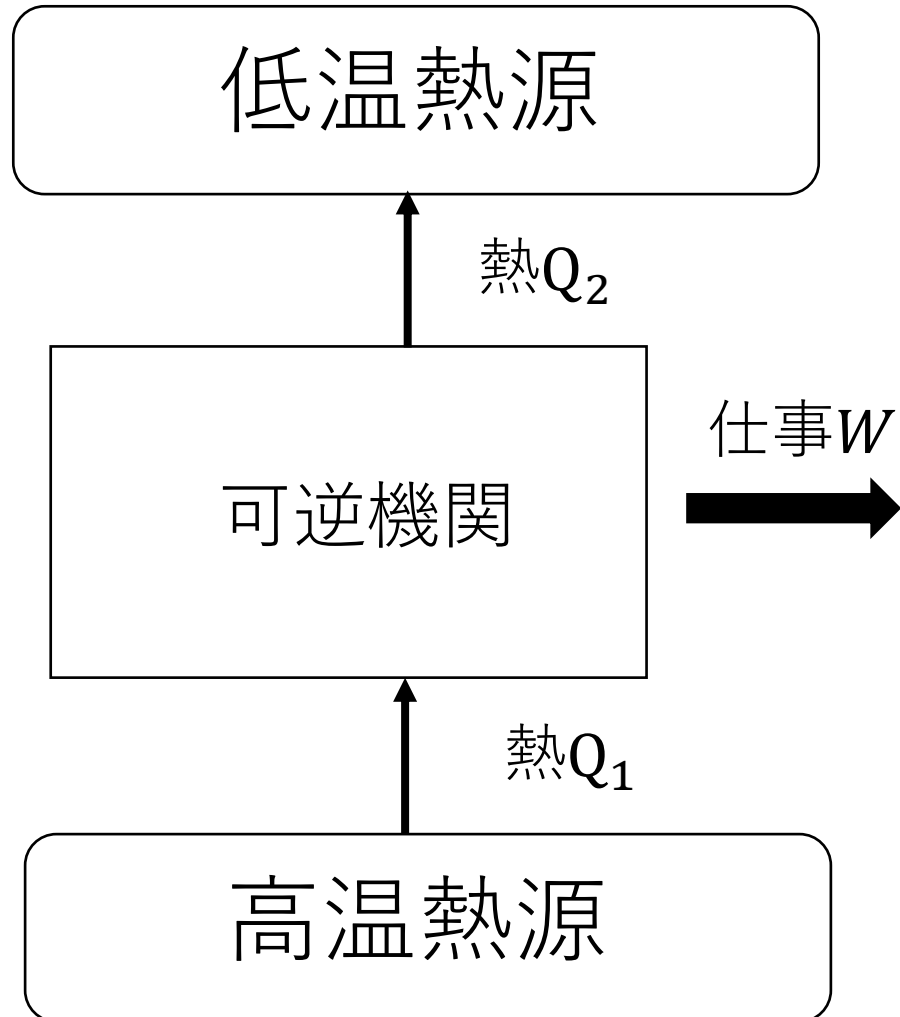
(開始時点と終了時点で熱機関の状態は同じ)

熱機関の熱効率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

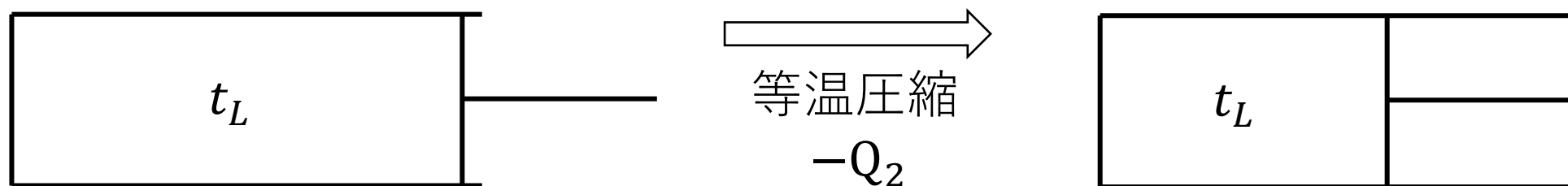


可逆機関とは何か



可逆機関を作ろう（カルノー機関）

低温熱源 t_L

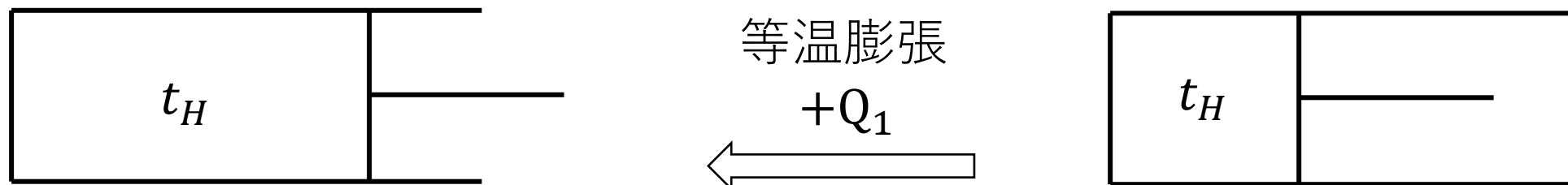


断熱膨張
 $-W_2$

$$W_1 - W_2 + Q_1 - Q_2 = 0$$

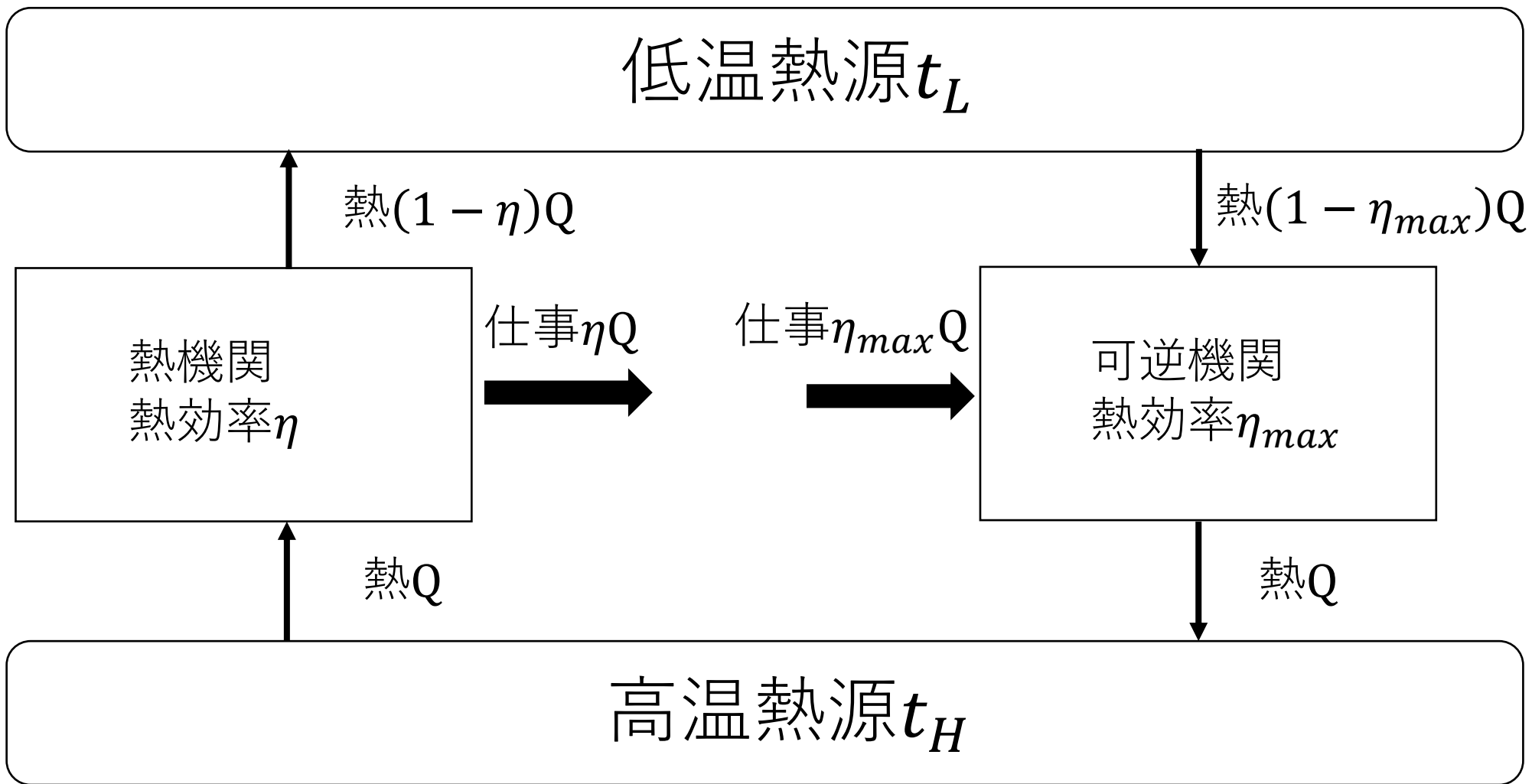
断熱圧縮
 $+W_1$

仕事
 $W = W_2 - W_1$

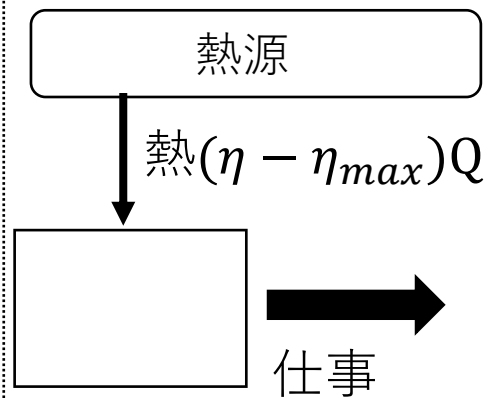


高温熱源 t_H

可逆機関の熱効率は最大



$\eta_{max} < \eta$ であると
仮定すると,



$$W = (\eta - \eta_{max})Q$$

第二種永久機関が作れ
てしまうので矛盾.
よって, $\eta_{max} \geq \eta$

可逆機関の熱効率は温度だけで決まる

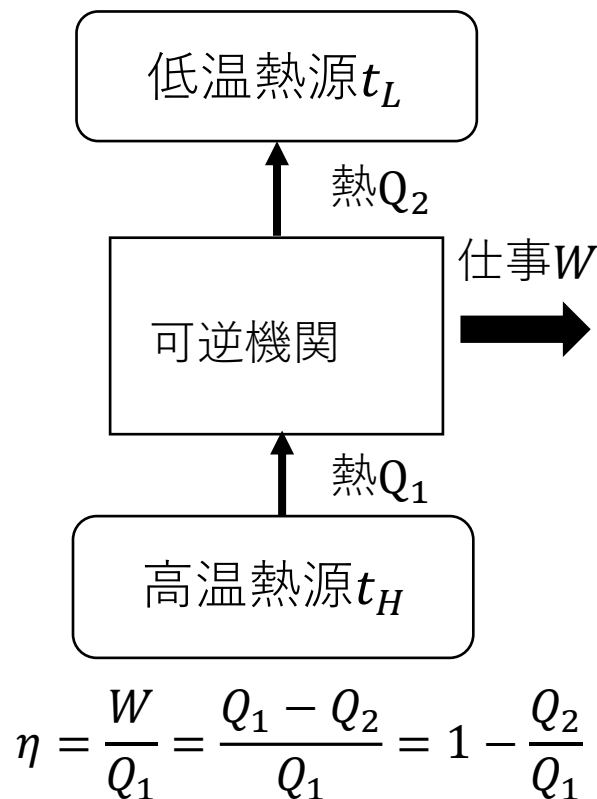
温度 t_L, t_H の間で動く二つの可逆機関がありそれぞれの熱効率を η_0, η_1 とする.
先ほどの議論で, $\eta_{max} = \eta_0, \eta = \eta_1$ とすれば, $\eta_0 \geq \eta_1$ であり,
 $\eta_{max} = \eta_1, \eta = \eta_0$ とすれば, $\eta_0 \geq \eta_1$ である. よって, $\eta_0 = \eta_1$.

温度 t_L, t_H の間で動く可逆機関の熱効率を $\eta(t_L, t_H)$ と書くことにする.

また,

$$f(t_L, t_H) = 1 - \eta(t_L, t_H) = \frac{Q_2}{Q_1}$$

と定義する.



熱力学温度

$$f(t_1, t_2) = \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$f(t_2, t_3) = \frac{Q_3}{Q_2}$$

$$f(t_1, t_3) = \frac{Q_3}{Q_1}$$

である.

$$f(t_2, t_3) = \frac{Q_3}{Q_2} = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_1, t_2)}$$

だから, t_1 を適当に決めて,

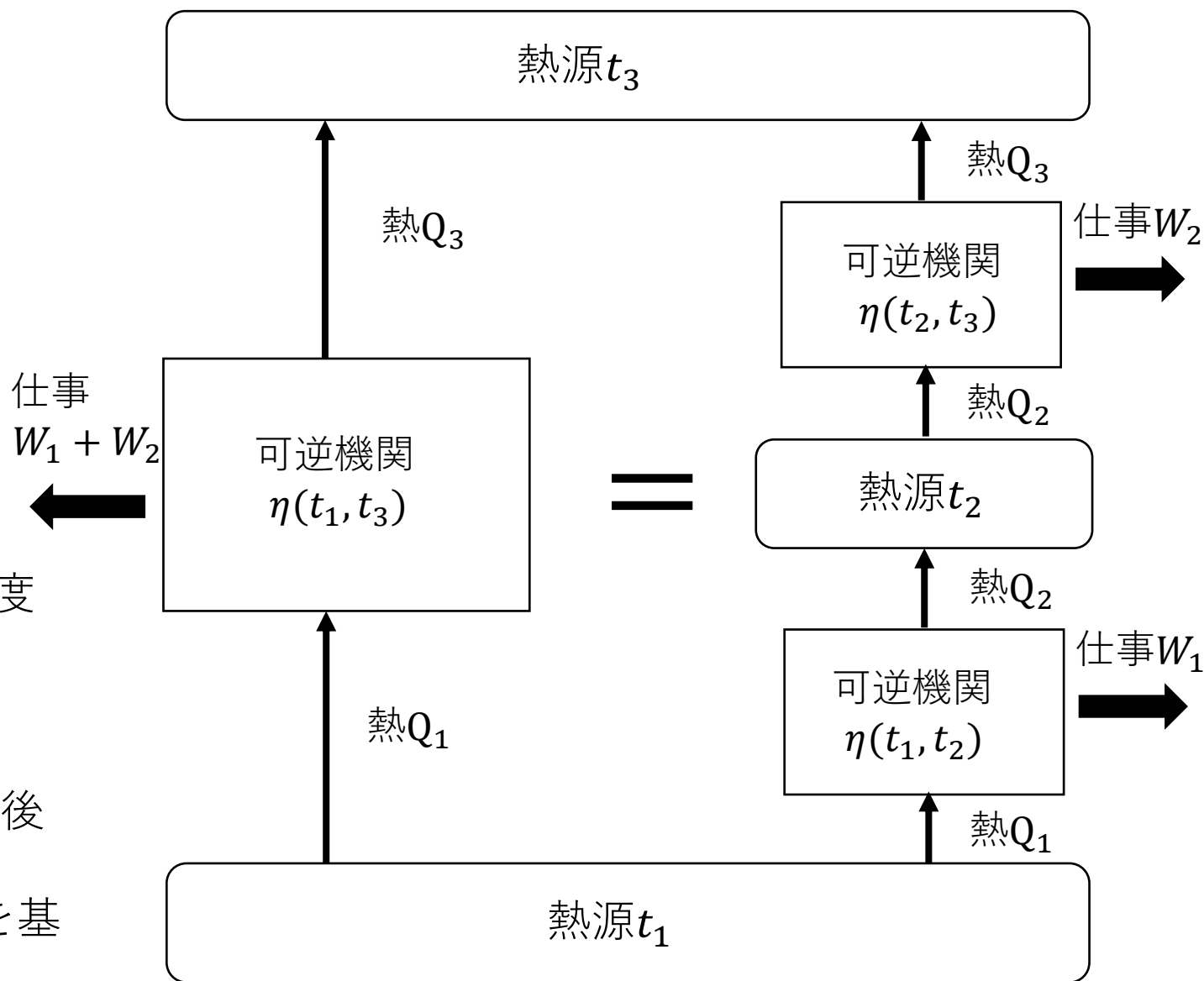
$$T = f(t_1, t)$$

と新しい温度 T を定義する. これを熱力学温度と呼ぶ. このとき,

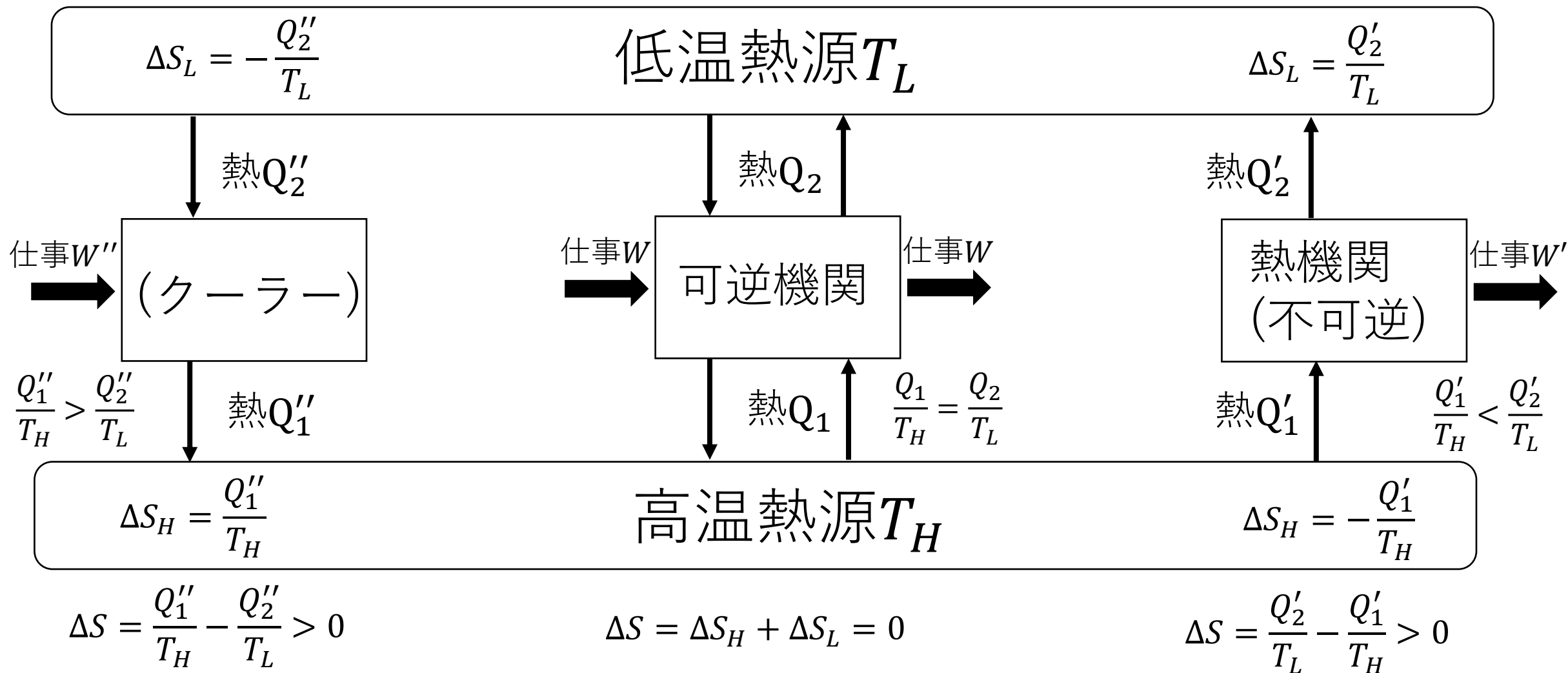
$$\frac{Q_3}{Q_2} = \frac{T_3}{T_2} \text{ であり, } \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} \text{ である.}$$

t_1 の決め方によって定数倍の差が出るが, 今後の議論に影響はない.

旧国際単位(2019.5.20以前)では水の三重点を基準としていた.



エントロピーの変化 $\Delta S = \frac{Q}{T}$



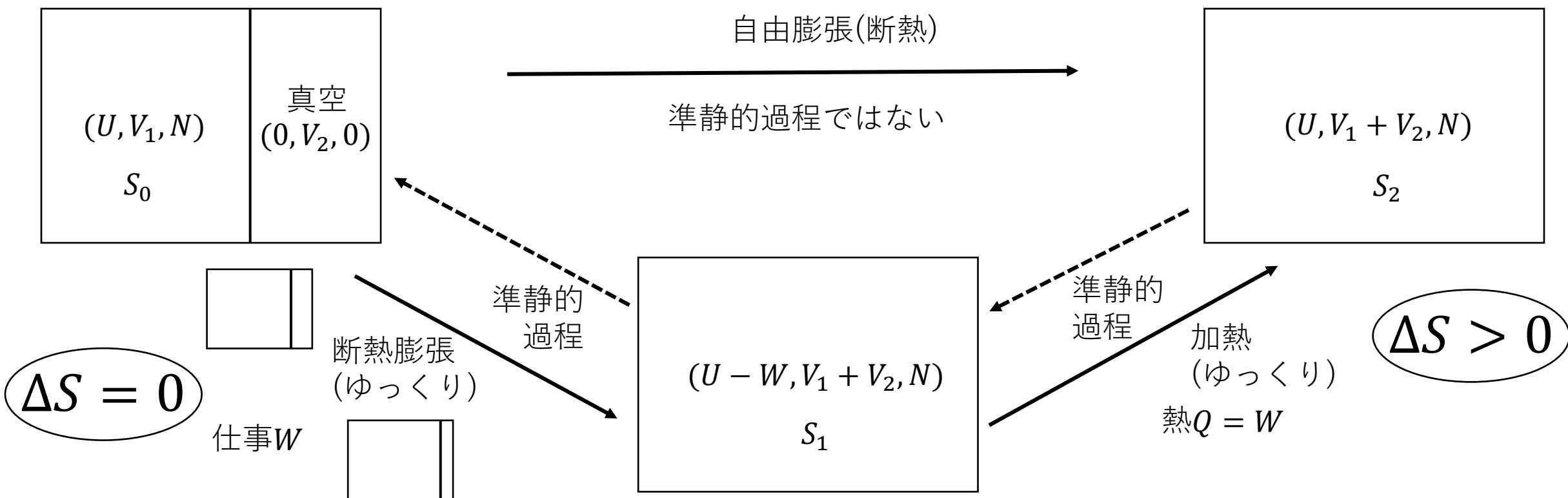
熱力学第二法則(エントロピー増大の法則)

外部とエネルギーのやり取りがないとき、エントロピーの変化は全体で和をとると必ず非負である($\Delta S \geq 0$). したがってエントロピーは増えつづける.

断熱過程であっても、準静的でない場合、エントロピーは増える.

もしあれば、準静的過程と組み合わせて、第二種永久機関が作れてしまう.

計算は準静的過程をもとに行う. $S_0 = S_1 < S_2$



エントロピー

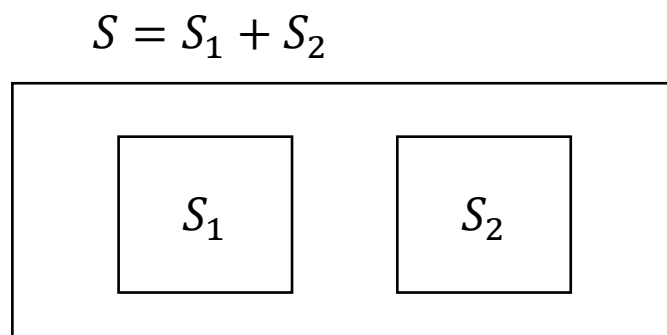
熱力学第三法則(p93,久保亮五『大学演習 熱学・統計力学 修訂版』,裳華房,2013)

「化学的に一様で有限な密度をもつ物体のエントロピーは，温度が絶対零度に近づくにしたがい，圧力，密度，集合状態（相）によらず一定に近づく．」

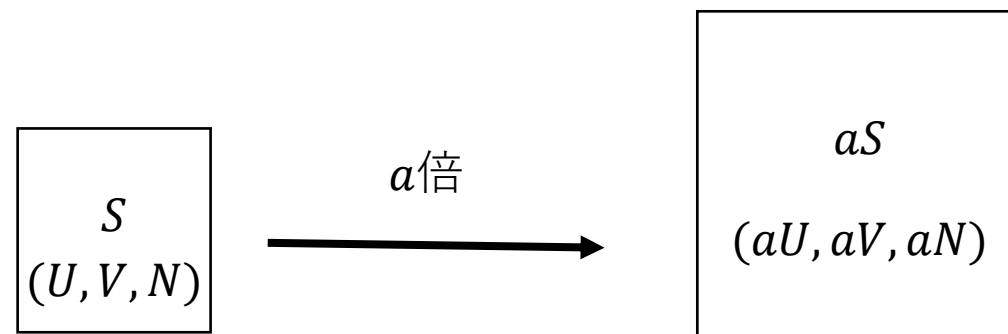
これによりエントロピーの基準値が決められる． $T = 0$ で $S = 0$ と定める．

エントロピーには相加性や示量性がある．

相加性



示量性



エントロピーと偏微分

$\Delta S = \frac{Q}{T}$ であったが、体積や粒子数を一定にしておけば、内部エネルギーの変化 $\Delta U = Q$ である。ただし、内部エネルギーの変化によって温度が変化してしまうため、 $Q, \Delta S, \Delta U$ は温度がほぼかわらないほど小さいとする。

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\Delta U}{T} \\ \frac{1}{T} &= \frac{\Delta S}{\Delta U} \quad (V, N \text{ 一定})\end{aligned}$$

$Q, \Delta S, \Delta U$ を0に近づけたとき、偏微分を用いて以下のように書ける。

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$$

$()_{V, N}$ は省略することが多い。

統計力学のエントロピー

ここまでは熱力学の話であった。 U, V, N を決めれば熱力学としては 1 つの平衡状態が決まるが、ミクロに見れば粒子の位置や速度などはさまざまである。
このミクロな状態に注目するのが統計力学の特徴である。
 U, V, N を決めたときのミクロな状態の数を $\Omega(U, V, N)$ と書くことにする。
ボルツマンはエントロピーが以下のように書けると主張した。

$$S = k \log \Omega(U, V, N)$$

k はボルツマン定数と呼ばれ、新国際単位(2019.5.20以降)では $k = 1.380649 \times 10^{-23}$ と定められており、これによって温度が定義されている。

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial U} k \log \Omega$$

logの説明

$y = \log x$ は対数関数と呼ばれるもので、 $x = e^y$ を満たすように定義される。

e は自然対数の底やオイラー数と呼ばれ、

$$e = \frac{1}{0!} + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots$$

である。 $n! = n \times (n-1) \times \dots \times 1$ を表し階乗という。
ただし $0! = 1$ とする。

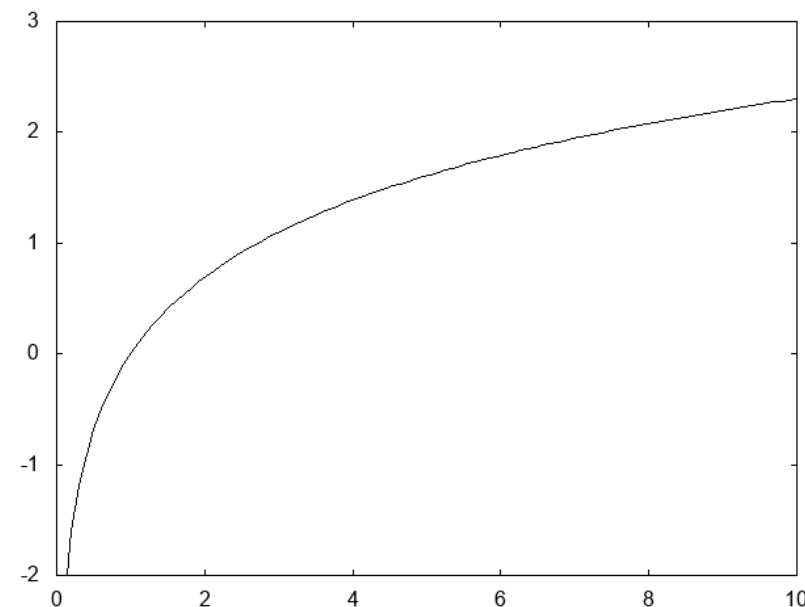
$\log(x_1 \times x_2) = \log x_1 + \log x_2$ となることは大事な性質である。

このことは、 $y_1 = \log x_1, y_2 = \log x_2$ とすれば、

$$x_1 \times x_2 = e^{y_1} \times e^{y_2} = e^{y_1+y_2}$$

$$\log(x_1 \times x_2) = \log e^{y_1+y_2} = y_1 + y_2$$

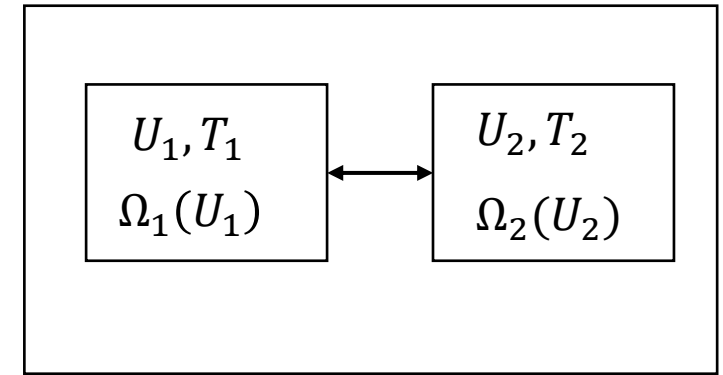
であることからわかる。



$y = \log x$ のグラフ

熱力学のエントロピーと 統計力学のエントロピー (1)

二つの部分(1,2)に分け，熱だけをやり取りできると考える。
体積 V_1, V_2 ，粒子数 N_1, N_2 は一定とし，全体の内部エネルギー
 $U = U_1 + U_2$ も一定とする。
それぞれが取りうる状態の数は $\Omega_1(U_1), \Omega_2(U_2)$ であるとする。



十分時間を置き，熱の出入りが釣り合ったとき，温度 T_1, T_2 は等しくなっている。
また， U_1, U_2 は最も確率の高い値になっていると考える。

$\Omega_1(U_1) \times \Omega_2(U_2) = \Omega_1(U_1) \times \Omega_2(U - U_1)$ が最大になるときが確率が最も高い時だから，このときの U_1 を求めたい。

$0 < x_1 < x_2$ ならば， $\log x_1 < \log x_2$ が成り立つから，
対数をとって $\log\{\Omega_1(U_1) \times \Omega_2(U - U_1)\} = \log \Omega_1(U_1) + \log \Omega_2(U - U_1)$ が最大になる U_1 を求めればよい。

最大値をとるとき

$f(x)$ が最大値をとるとき,

$$\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x) < 0$$

$$\Delta x < 0 \text{ のとき } \frac{\Delta f}{\Delta x} > 0 \text{ であり, } \Delta x > 0 \text{ のとき } \frac{\Delta f}{\Delta x} < 0$$

$\Delta x, \Delta f$ を0に近づけたときを考えれば, 微分を用いると,

$$\frac{df}{dx} = 0$$

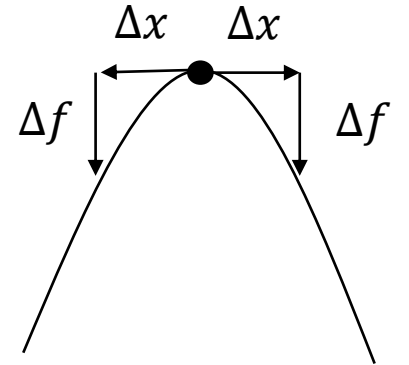
である必要がある.

$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$ では, V, N は固定し U のみ変化させることを表すため偏微分の記号 ∂ を用いたが, 今はもともと x しか変数がないため微分の記号 d を用いた.

$\log \Omega_1(U_1) + \log \Omega_2(U - U_1)$ が最大になるとき,

$$\frac{\partial}{\partial U_1} \{ \log \Omega_1(U_1) + \log \Omega_2(U - U_1) \} = 0$$

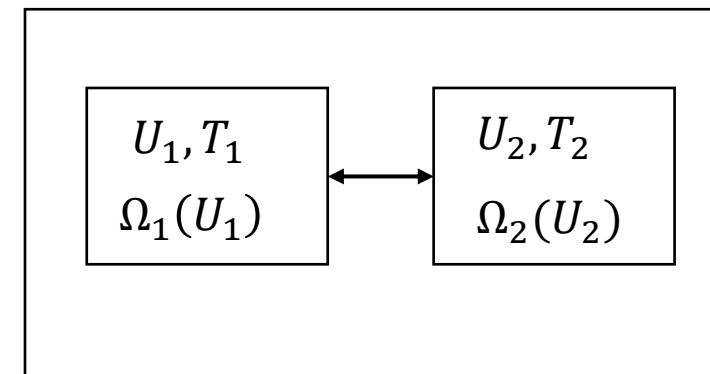
となる必要がある.



熱力学のエントロピーと 統計力学のエントロピー (2)

微分の性質として

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}\{f(x) + g(x)\} &= \frac{df}{dx} + \frac{dg}{dx} \\ \frac{d}{dx}f(ax + b) &= a \frac{d}{dx'}f(x') \\ \frac{d}{dx}\{af(x) + b\} &= a \frac{d}{dx}f(x)\end{aligned}$$



を用いると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial U_1}\{\log \Omega_1(U_1) + \log \Omega_2(U - U_1)\} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial U_1}\log \Omega_1(U_1) &= \frac{\partial}{\partial U_2}\log \Omega_2(U_2) \\ \frac{\partial}{\partial U_1}\{k \log \Omega_1(U_1) + s_0\} &= \frac{\partial}{\partial U_2}\{k \log \Omega_2(U_2) + s_0\} \longleftrightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2}\end{aligned}$$

$S = k \log \Omega$