田崎熱力学ノート

大上由人

2024 年 4 月 20 日

目次

1 前提など

1.1 はじめに

まず、田崎熱における熱力学への立場を明確にする。

前提

熱力学系は、その外にマクロな力学的な世界が存在する。

以上の過程の意味するところは、我々は、熱力学系を詳細に[*1]知ることはできないが、外から仕事を加えるなどして、系の状態を操作することができ、その操作によって、系の状態を操作することができるということである。

2 要請

2.1 熱力学系に関する要請

いくらかの要請を課す。

要請 2.1: 平衡状態

ある環境に熱力学系を置き、示量変数を固定したまま十分長い時間が経過した後、系は平衡状態に達する。また、同じ環境に置いた系の平衡状態は、示量変数の組の値だけで完全に決定される。

要請 2.2: 環境と温度

各々の環境を特徴づける温度という実数の量が存在する。環境に置いた熱力学系の平衡状態を左右するのは環境の温度のみであり、環境の温度以外の詳細によらない。

以上の二つを組み合わせると、以下のことがわかる。

結果 2.3: 平衡状態の記述

熱力学的な系の平衡状態は、環境の温度と示量変数の組 (T, X) だけで完全に指定できる。

すなわち、環境を T で、熱力学系を X で表すことで、平衡状態を区別しているのである。

[*1] 例えば、粒子一つ一つの運動状態を知ることができる程度のこと。

また、以下、熱力学系の状態は、系の形状や、重力による効果を無視して考える。

2.2 断熱系

断熱壁に囲まれた系について、以下の要請を行う。

要請 2.4: 断熱系の平衡状態

熱力学的な系を断熱壁で囲み、示量変数の組 X を固定したまま十分長い時間が経過すると、系はある平衡状態 (T,X) に達する。ただし、このときの平衡状態の温度 T は系の初めの状況によって決まる。

ここで注意したいこととしては、断熱壁に囲まれることによって達成される平衡状態 (T, X) が、環境のもと平衡状態に達した (T, X) と同じであることも要請している点である。

3 等温操作

3.1 等温操作

def: 等温操作

等温操作とは、温度一定の環境下で、ある平衡状態を、別の平衡状態に移すことである。すなわち、

$$(T, X_1) \xrightarrow{i} (T, X_2) \tag{1}$$

という操作を等温操作という。

ここで注意すべきことは、この操作の途中においては、(系が環境のもとにあるならば) どんな操作を行っても良いということである。例えば、途中で断熱壁で囲ってしまうことをしても良い。というのも、操作の途中においては、系は平衡状態とは限らず、系の温度が定義されないからである。

def: 等温準静操作

等温操作のうち、系がいつも平衡状態にあるような操作を等温準静操作という。これを、

$$(T, X_1) \xrightarrow{iq} (T, X_2) \tag{2}$$

と表す。

例えば、平衡状態にある系に、壁をそっと差し込む操作は準静的である。
しかし、逆に、平衡状態にある系からそっと壁を引き抜く行為は一般に準静的でない。というの

も、壁の両側でそれぞれ平衡状態にあるとしても、両者の平衡状態が一致するとは限らず、壁を引き抜いたときに流れが生じてしまうからである。
ただし、すでに両側の平衡状態が釣り合っている場合、壁を引き抜く過程は準静的である。これは、系に対する力学的操作および系の状態の両方を、「平衡状態にある系から壁をゆっくり引き抜く」操作の真逆になっていることに対応する。[*1]

上の例を見てみると、等温準静操作においては、示量変数の組の動きを完全に逆向きにたどることで、逆向きの等温準静操作を行うことができることがわかる。このとき、系の示量変数の組の動きは、ちょうど時間反転対称性を持つ。
しかし、準静的でない場合については、このような時間反転対称性は成り立たない。というのも、系の示量変数がそもそも定まるかもよくわからないし[*2]、定義できたとしても、非平衡状態なのだから、逆向きの操作を行っても、元の状態に戻るとは限らない。

3.2 Kelvin の原理

Kelvin の原理

任意の温度における任意の等温サイクルについて、系は外部に正の仕事を行うことなく、そのサイクルを完了することはできない。すなわち、

$$W_{\rm cyc} \leq 0 \tag{3}$$

が成り立つ。

prop: 等温準静サイクルの仕事

等温準静サイクルにおいて、系が外部に行う仕事は、

$$W_{\rm cyc} = 0 \tag{4}$$

である。

Prf

Kelvin の原理より、

$$W_{\rm cyc} \leq 0 \tag{5}$$

また、逆過程も等温準静であるから、

$$-W_{\rm cyc} \leq 0 \tag{6}$$

以上より、

$$W_{\rm cyc} = 0 \tag{7}$$

[*1] ここは嘘をついている可能性がある。
[*2] ここ自信ない

が成り立つ。

3.3　最大仕事

def: 最大仕事

示量変数の組 X で記述される系において、等温操作

$$(T, X_1) \xrightarrow{i} (T, X_2) \tag{8}$$

を考える。操作の間に系が外界にする仕事の最大値を $W_{\max(T;X_1 \to X_2)}$ と書き、最大仕事という。

prop: 最大仕事の原理

最大仕事 $W_{\max(T;X_1 \to X_2)}$ は、等温準静操作において系が外界にする仕事に等しい。

Prf
ある等温準静操作を、$(T, X_1) \xrightarrow{iq} (T, X_2)$ とする。このとき、系が外界にする仕事を W とする。以下、この W が $W_{\max(T;X_1 \to X_2)}$ に等しいことを示す。
準静的とは限らない任意の等温操作 $(T, X_1) \xrightarrow{i} (T, X_2)$ を考える。このとき、系が外界にする仕事を W' とする。このとき、

$$(T, X_1) \xrightarrow{i} (T, X_2) \xrightarrow{iq} (T, X_1) \tag{9}$$

という操作を考えると、系が外界にする仕事は、

$$W_{\text{cyc}} = W' - W \tag{10}$$

である。
ここで、Kelvin の原理より、

$$W_{\text{cyc}} \leq 0 \tag{11}$$

であるから、

$$W' \leq W \tag{12}$$

が成り立つ。今、準静的とは限らない等温操作の選び方は任意であったから、最大仕事 $W_{\max}(T; X_1 \to X_2)$ は、等温準静操作において系が外界にする仕事に等しい。

最大仕事の原理により、準静的操作において系が外界にする仕事を測定することで、最大仕事を求めることができる。

prop: 最大仕事の性質

最大仕事の性質は以下の通りである。

1. 等温準静操作を逆向きに行うときに系が外界にする仕事は $W_{\max}(T; X_2 \to X_1) = -W_{\max}(T; X_1 \to X_2)$ である。
2. 最大仕事に結合率が成り立つ。すなわち、$W_{\max}(T; X_1 \to X_2) + W_{\max}(T; X_2 \to X_3) = W_{\max}(T; X_1 \to X_3)$ である。
3. 最大仕事には相加性がある。すなわち、$W_{\max}(T; X_1 \to X_2) + W_{\max}(T; Y_1 \to Y_2) = W_{\max}(T; \{X_1, Y_1\} \to \{X_2, Y_2\})$ である。
4. 最大仕事には示量性が成り立つ。

Prf
あとで書く。

3.4 Helmholtz 自由エネルギー

def: 基準点

各々の T に対して、示量変数の組の適当な値 X_0 を固定し、温度 T での基準点と呼ぶ。このとき、系のスケールを λ 倍すると、基準点も λ 倍され、λX_0 となる。

例えば、系を λ 倍して N を λN にすると、基準点は、$X_0(T) = (v(TN), N)$ から $\lambda X_0(T) = (\lambda v(TN), \lambda N)$ になる。

def:Helmholtz 自由エネルギー

任意の温度 T と、$X_0(T)$ から、何らかの操作で到達できる任意の X に対して、ヘルムホルツ自由エネルギーを、

$$F(T, X) = W_{\max}(T; X_0 \to X) \tag{13}$$

と定義する。

ここで、最大仕事は、状態の始点と終点および温度を定めることで一意に決まるため、ヘルムホルツ自由エネルギーは、温度と示量変数の組 (T, X) だけで決まる。(すなわち、ヘルムホルツ自由エネルギーは状態量である。)

最大仕事の性質より、ヘルムホルツ自由エネルギーには以下の性質がある。

prop:Helmholtz 自由エネルギーの性質

ヘルムホルツ自由エネルギーの性質は以下の通りである。

1. ヘルムホルツ自由エネルギーは、相加性および示量性を持つ。
2. $F(T, X_1) - F(T, X_2) = W_{\max}(T; X_1 \to X_2)$ である。

とくに、二つ目の性質から、熱力学的な系が等温操作により別の状態に移る時、系が外界に為す仕事の最大値は、二つの状態のヘルムホルツ自由エネルギーの差に等しいことがわかる。

ヘルムホルツ自由エネルギーの気持ち

上で見たように、ヘルムホルツ自由エネルギーの差が、系が外界にする仕事となっている。これと対応する力学的な現象としては、「始状態において粒子が静止しているところに、仕事を加え、終状態においても粒子を静止させる」といった状況に対応する。式として書くと、

$$W_{in} = V(x_2) - V(x_1) \tag{14}$$

といった状況である。ここで、$V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。
これの仕事の向きを反転させると、

$$W_{out} = V(x_1) - V(x_2) \tag{15}$$

となる。これとヘルムホルツ自由エネルギーの性質 2 を比較すると、

$$W_{\max}(T; x_1 \to x_2) = F(T, x_1) - F(T, x_2) \tag{16}$$

となる。
こうしてみると、力学における「ポテンシャルエネルギーによる外への仕事」と、熱力学における自由エネルギー変化は、非常によく似ていることがわかる。*3
また、ヘルムホルツ自由エネルギーが、「自由に使えるエネルギー」と呼ばれる理由も、まさに外に (自由に) 取り出すことのできるエネルギーが、ヘルムホルツ自由エネルギー (の差) であることに由来する。

3.5 Helmholtz 自由エネルギーと圧力

体積をわずかに変化させる等温操作に注目して、圧力を導入する。
平衡状態 (T, V, N) に対して、等温準静操作を施し、体積を ΔV だけ変化させる。すなわち、

$$(T, V, N) \xrightarrow{iq} (T, V + \Delta V, N) \tag{17}$$

*3 熱力学特有の「温度」を固定した状況を考えているから力学っぽいのかなーなどと思いながら書いている。

を考える。この操作の間に系が外界に行う仕事は、最大仕事の原理により、

$$W_{\max}(T; V \to V + \Delta V) = F(T, V) - F(T, V + \Delta V) \tag{18}$$

である。
また、この仕事は、力学的な仕事としても書くことができ、

$$W_{\max}(T; V \to V + \Delta V) = P\delta V \tag{19}$$

と書くことができる。ここで、P は系の圧力である。
したがって、

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{20}$$

となる。ただし、ここで、$P(T, V, N)$ が、任意の状態において正の値をとり、T, V, N に関して連続的であることを仮定している。
ここで、圧力が示強性を持つことを示す。
今、ヘルムホルツ自由エネルギーと圧力との関係をもう一度書くと、

$$P(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{21}$$

であった。ここで、系のスケールを λ 倍すると、

$$\begin{aligned}
P(T, \lambda V, \lambda N) &= -\frac{\partial F(T, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda V} && (22)\\
&= -\frac{\lambda \partial F(T, V, N)}{\lambda \partial V} && (23)\\
&= -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} && (24)\\
&= P(T, V, N) && (25)
\end{aligned}$$

となる。したがって、圧力は示強性を持つ。

　また、N と T が適当な値で固定されているとき、圧力とヘルムホルツ自由エネルギーの関係を積分することで、ヘルムホルツ自由エネルギーが求まる。すなわち、

$$F(T, V, N) = -\int_{v(T)N}^{V} P(T, V', N)dV' \tag{26}$$

である。

4　断熱操作とエネルギー

4.1　断熱操作

def: 断熱操作

熱力学的な系が平衡状態 (T, X) にある。この系を断熱壁で囲み、示量変数の組を X から X' に変化させる。操作の後、断熱壁で囲ったまま十分長い時間放置すると、系はある平衡状態 (T', X') に達する。この操作を断熱操作という。式で書くと、

$$(T, X) \xrightarrow{a} (T', X') \tag{27}$$

となる。

操作の過程においては、断熱壁で系をかこっている限りは、どのような操作を行ってもよい。

prop: 断熱準静操作

断熱操作のうち、系がいつも平衡状態にあるような操作を断熱準静操作という。これを、

$$(T, X) \xrightarrow{aq} (T', X') \tag{28}$$

と表す。

等温準静操作のときと同様に、断熱準静操作においては、逆向きの操作を行うことで、逆向きの断熱準静操作を行うことができる。

4.2　断熱操作に関する要請

要請 4.1: 温度を上げる断熱操作の存在

(T, X) を任意の平衡状態とする。$T' > T$ を満たす任意の温度 T' に対して、示量変数の組を変化させずに温度を上げる操作、すなわち、

$$(T, X) \xrightarrow{a} (T', X) \tag{29}$$

が存在する。

この要請は非常に現実的な要請である。例えば、手のひらをこすり合わせると、摩擦によって温度が上がるといった経験事実が存在する。
この要請と、断熱準静操作の性質から、以下のことがわかる。

結果 4.2: 断熱操作の存在

示量変数の組 X から X' へ何らかの操作で移ることが可能であるとすると、T, T' を任意の温度としたとき、二つの断熱操作

$$(T, X) \xrightarrow{a} (T', X') \tag{30}$$

$$(T', X') \xrightarrow{a} (T, X) \tag{31}$$

の少なくとも一つが存在する。

Prf

まず、(T, X) に断熱準静操作を行い、

$$(T, X) \xrightarrow{aq} (T'', X') \tag{32}$$

とする。ここで、$T' \geq T''$ とすると、要請 4.1 より、

$$(T'', X') \xrightarrow{a} (T', X') \tag{33}$$

という操作が存在する。したがって、

$$(T, X) \xrightarrow{aq} (T'', X') \xrightarrow{a} (T', X') \tag{34}$$

という操作が存在する。

また、$T'' \geq T'$ のときは、(T', X') からスタートすることで、

$$(T', X') \xrightarrow{a} (T'', X') \xrightarrow{aq} (T, X) \tag{35}$$

という操作が存在する。

以上より、結果 4.2 が示された。

4.3 熱力学におけるエネルギー保存則と断熱仕事

等温過程においては、系が外部にする仕事は操作の仕方に依存したが、断熱操作においては系の初めと終わりの状態により一意に決まることが知られている。以下我々はこのことを要請として用いる。

要請 4.3: 熱力学におけるエネルギー保存則

任意の断熱操作の間に熱力学的な系が外界に行う仕事は、はじめの平衡状態と最終的な平衡状態だけで決まり、操作方法や過程には依存しない。

以上の要請を踏まえると、ある断熱操作 $(T, X) \xrightarrow{a} (T', X')$ において、系が外界に行う仕事は、(T, X) と (T', X') だけで決まる。この時の仕事を断絶仕事という。

def: 断熱仕事

熱力学的な系が平衡状態 (T, X) にある。この系を断熱壁で囲み、示量変数の組を X から X' に変化させる。操作の後、断熱壁で囲ったまま十分長い時間放置すると、系はある平衡状態 (T', X') に達する。この操作において系が外界に行う仕事を断熱仕事という。
この断熱仕事を、$W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T', X'))$ と書く。

断熱仕事は、最大仕事と同様の性質を示す。

prop: 断熱仕事の性質

断熱仕事の性質は以下の通りである。

1. 断熱操作を逆向きに行うときに系が外界に行う仕事は、$W_{\mathrm{ad}}((T', X') \to (T, X)) = -W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T', X'))$ である。
2. 断熱仕事に結合率が成り立つ。すなわち、$W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T', X')) + W_{\mathrm{ad}}((T', X') \to (T'', X'')) = W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T'', X''))$ である。
3. 断熱仕事には相加性がある。すなわち、$W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T', X')) + W_{\mathrm{ad}}((T', X') \to (T'', X'')) = W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T'', X''))$ である。
4. 断熱仕事には示量性が成り立つ。

Prf
あとで書く。

4.4 断熱仕事と内部エネルギー

最大仕事から、ヘルムホルツ自由エネルギーを導入することができたように、断熱仕事から内部エネルギーを導入することができる。[*4]

def: 基準点

基準の温度 T^* と示量変数の組 X^* を適当うに定め、基準点と呼ぶ。このとき、系のスケールを λ 倍すると、基準点も λ 倍され、λX^* となる。

結果 4.2 より、任意の温度 T に対して、$(T, X) \xrightarrow{a} (T^*, X^*)$ か $(T^*, X^*) \xrightarrow{a} (T, X)$ のどちらかの断熱操作が存在する。このことを用いて内部エネルギーを定める。

[*4] ただし、最大仕事のときは、準静操作を用いて定義していたのに対し、今回は準静的とは限らない断熱操作を用いて定義するので、結果 4.2 の場合分けが必要になってしまう。

def: 内部エネルギー

上で述べた操作のうち、一つ目の操作が可能なとき、

$$U(T,X) = W_{\mathrm{ad}}((T,X) \to (T^*,X^*)) \tag{36}$$

と定義する。もし、二つ目の操作が可能なときは、

$$U(T,X) = -W_{\mathrm{ad}}((T^*,X^*) \to (T,X)) \tag{37}$$

と定義する。
また、二つの操作がともに可能なときは、二つの定義は一致する。

ただし、ここで、温度や示量変数を微小変化させるのに必要な仕事は小さいはずなので、内部エネルギーは T や X について連続であることを要請する。
内部エネルギーが断熱仕事で定義されていることから、以下の性質が分かる。

prop: 内部エネルギーの性質

内部エネルギーの性質は以下の通りである。

1. 内部エネルギーは、相加性および示量性を持つ。
2. $U(T,X) - U(T',X') = W_{\mathrm{ad}}((T,X) \to (T',X'))$ である。

Prf
あとで書く。

prop: エネルギーは温度の増加関数

任意の熱力学的な系において、示量変数の組 X を固定したとき、エネルギー $U(T,X)$ は温度 T の増加関数である。

Prf
温度を上げる操作について、系が外界にする仕事は負である。[*5]すなわち、

$$W_{\mathrm{ad}}((T,X) \to (T',X')) \le 0 \tag{38}$$

である。一方、内部エネルギーの性質 2 より、

$$U(T,X) - U(T',X') = W_{\mathrm{ad}}((T,X) \to (T',X')) \tag{39}$$

であるから、

$$U(T,X) \le U(T',X') \tag{40}$$

[*5] それはそうという感じではあるが、どこかしらの要請からかっちり言えないんかな

が成り立つ。したがって、エネルギーは温度の増加関数である。

def: 定積熱容量

熱力学的な系において、温度 T と示量変数の組 X が固定されているとき、系に供給された熱量と温度の変化量の比を定積熱容量という。すなわち、

$$C_V(T, X) = \frac{\partial U(T, X)}{\partial T} \tag{41}$$

である。

このとき、定積比熱は示量性を持つ。

5 熱と Carnot の定理

5.1 熱

断熱変化においては、仕事と内部エネルギーの関係は、

$$W = U(T, X) - U(T', X') \tag{42}$$

であった。このときは、たしかに仕事は内部エネルギーの変化に等しい。しかし、例えば等温変化を考えてみると、右辺が 0 になるが、左辺は 0 でないことがある。
以上のことを考えると、仕事以外に、系が環境とのやり取りを行うもう一つのエネルギーの形式が必要であることがわかる。このエネルギーの形式を熱と呼ぶ。

def: 熱

操作の間に、系が環境から受け取る熱 Q を、

$$W = U(T, X) - U(T', X') + Q \tag{43}$$

を用いて定義する。すなわち、

$$Q = U(T', X') - U(T, X) - W \tag{44}$$

である。

def: 最大吸熱量

等温操作による最大吸熱量を、最大仕事を用いて以下のように定義する。

$$Q_{\max}(T; X \to X') = W_{\max}(T; X \to X') + U(T, X') - U(T, X) \tag{45}$$

また、ヘルムホルツ自由エネルギーを用いて書き換えると、

$$Q_{\max}(T; X \to X') = F(T, X) - F(T, X') + U(T, X') - U(T, X) \tag{46}$$

である。

以上の定義からわかるように、最大吸熱量を求めるためには、さまざまな等温操作や断熱操作をによる仕事を測定すればよい。*6 また、最大吸熱量には以下の性質がある。

prop: 最大吸熱量の性質

最大吸熱量の性質は以下の通りである。

1. 最大吸熱量は、相加性および示量性を持つ。
2. 最大吸熱量には、結合律が成り立つ。すなわち、$Q_{\max}(T; X \to X') + Q_{\max}(T; X' \to X'') = Q_{\max}(T; X \to X'')$ である。

Prf

あとで書く。

5.2 Carnot の定理

異なる温度における最大吸熱量の比を考える。

---

*6 このとき F については準静等温過程から求めればよい。U については少し工夫が必要である。今、熱力学系に対する操作を二通り考える。

1. $(T, X) \xrightarrow{aq} (T', X') \xrightarrow{a} (T, X') \quad (T' < T)$
2. $(T, X') \xrightarrow{a} (T', X') \xrightarrow{aq} (T, X) \quad (T' > T)$

一つ目の過程における内部エネルギーと仕事の関係は、

$$U(T, X) - U(T', X') + U(T', X') - U(T, X') = W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T', X')) + W_{\mathrm{ad}}((T', X') \to (T, X')) \tag{47}$$

である。また、二つ目の過程における内部エネルギーと仕事の関係は、

$$U(T, X') - U(T', X') + U(T', X') - U(T, X) = W_{\mathrm{ad}}((T, X') \to (T', X')) + W_{\mathrm{ad}}((T', X') \to (T, X)) \tag{48}$$

である。したがって、

$$U(T, X) - U(T, X') = \pm(W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T', X')) + W_{\mathrm{ad}}((T', X') \to (T, X))) = \pm W_{\mathrm{ad}}((T, X) \to (T, X')) \tag{49}$$

となり、たしかに測定可能である。

Carnot の定理

熱力学的な系が、温度 T と T' の二つの熱浴に接触しているとする。このとき、$Q_{\max}(T; X_0 \to X_1)$ と $Q_{\max}(T'; X_0' \to X_1')$ を比較することを考える。ただし、$(T, X_0) \xrightarrow{aq} (T', X_0')$ かつ $(T, X_1) \xrightarrow{aq} (T', X_1')$ であるとする。このとき、

$$\frac{Q_{\max}(T; X_0 \to X_1)}{Q_{\max}(T'; X_0' \to X_1')} = \frac{T}{T'} \tag{50}$$

が成り立つ。

この結果は熱力学的系の選び方や、参照点の選び方に依存しない。

Prf

あとで書く。

6 エントロピー

6.1 エントロピーの導入

Carnot の定理をもとに、断熱準静操作における不変量を探る。Carnot の定理を変形することで、

$$\frac{Q_{\max}(T; X_1 \to X_2)}{T} = \frac{Q_{\max}(T'; X_1' \to X_2')}{T'} \tag{51}$$

となる。これを、ヘルムホルツ自由エネルギーと内部エネルギーを用いて書き直すと、

$$\frac{F(T, X_1) - F(T, X_2) + U(T, X_2) - U(T, X_1)}{T} = \frac{F(T', X_1') - F(T', X_2') + U(T', X_2') - U(T', X_1')}{T'} \tag{52}$$

となる。ここで、同じ状態にかかわる量をまとめて書いてみると、

$$\frac{U(T, X_2) - F(T, X_2)}{T} - \frac{U(T, X_1) - F(T, X_1)}{T} = \frac{U(T', X_2') - F(T', X_2')}{T'} - \frac{U(T', X_1') - F(T', X_1')}{T'} \tag{53}$$

となる。ここで、$U - F$ の量を新たな関数 S で定義すると、

$$S(T, X) = \frac{U(T, X) - F(T, X)}{T} \tag{54}$$

となる。この関数 S をエントロピーと呼ぶ。
これを用いると、

$$S(T, X_2) - S(T, X_1) = S(T', X_2') - S(T', X_1') \tag{55}$$

となる。この関係式は、断熱準静操作において、エントロピーの差が不変であることを示している。エントロピー自体が断熱準静操作で不変となるように基準点を調整したい。ここの議論よくわかんないので一旦飛ばす。

また、エントロピーは示量性および相加性を持つ。
以下、エントロピーに対する性質をまとめる。

prop: 断熱準静操作とエントロピー

$(T,X) \overset{aq}{\longleftrightarrow} (T',X')$ のとき、エントロピーの差は不変である。すなわち、

$$S(T,X) = S(T',X') \tag{56}$$

である。

prop: エントロピーと断熱準静操作

X,X' を互いに何らかの操作で移りあうことのできる状態ととし、T,T' を任意の温度とする。このとき、

$$S(T,X) = S(T',X') \tag{57}$$

ならば、断熱準静操作

$$(T,X) \overset{aq}{\longleftrightarrow} (T',X') \tag{58}$$

が存在する。

prop: エントロピーの温度依存性

エントロピーは温度 T の増加関数である。つまり、任意の $T < T'$ と任意の X に対して、

$$S(T,X) \leq S(T',X) \tag{59}$$

が成り立つ。またえ、エントロピー $S(T,X)$ とエネルギー $U(T,X)$ が、ある T,X において共に T について微分可能ならば、

$$\frac{\partial U(T,X)}{\partial T} = T\frac{\partial S(T,X)}{\partial T} \tag{60}$$

が成り立つ。

Prf

三つ目の性質から示す。T と T' を、$T < T'$ をみたす任意の温度とする。このとき、何らかの操作で結ばれている X_1,X_2,X_3 に対して、

$$(T,X_2) \overset{aq}{\longleftrightarrow} (T',X_1) \tag{61}$$

および、

$$(T,X_1) \overset{aq}{\longleftrightarrow} (T',X_3) \tag{62}$$

が可能とする。
面倒になってきたので、一旦飛ばす。

6.2 エントロピーと可逆性

def: 断熱可逆過程

ある断熱操作が可逆であるとは、断熱操作

$$(T, X) \xrightarrow{a} (T', X') \tag{63}$$

が可能な時、初めの状態と最終的な状態を逆にする操作

$$(T', X') \xrightarrow{a} (T, X) \tag{64}$$

が可能であることをいう。ただし、この逆向きの操作は、必ずしももとの断熱操作の途中経過をそのまま逆転したものとは限らない。

例えば、準静的断熱過程は可逆である。
ここで、不可逆な過程が存在することを示す。

prop:Planck の原理

任意の X ち $T < T'$ に対して、示量変数を固定したまま温度を上げる操作

$$(T, X) \xrightarrow{a} (T', X) \tag{65}$$

は不可逆である。

Prf
背理法を用いて示す。もし、この操作が可逆であるとすると、温度 T' での等温サイクルを、

$$(T', X) \xrightarrow{a} (T, X) \xrightarrow{i'} (T', X) \tag{66}$$

とすることができる。ここで、i' は、系を温度 T' の環境に接触させる操作である。このとき、二つ目の操作において、系は仕事をしないので[*7]、サイクル全体の仕事は、

$$W = W_{\mathrm{cyc}} = U(T', X) - U(T, X) \geq 0 \tag{67}$$

である。これは Kelvin の原理に反する。したがって、この操作は不可逆である。

[*7] 等積操作がいつでもできるかは知らん