

エントロピーの定義

山田龍

2020 年 5 月 22 日

1 最大仕事とヘルムホルツの自由エネルギー

等温準静過程において、その系が外界にする仕事の最大値を W_{max} と書く。ここで熱力学第二法則：

$$W_{cyc} \leq 0 \quad (1)$$

$(T, X_0) \rightarrow (T, X_1) \rightarrow (T, X_0)$ において、前半の過程での仕事を $-W$ 、後半での仕事を等温準静過程として W_{iq} と書く。熱力学第二法則より、

$$W - W_{iq} \leq 0 \quad (2)$$

$$W \leq W_{iq} \quad (3)$$

よって、 W_{iq} を、最大仕事と呼び W_{max} と書くことにする。いま、ある基準点における示量変数を X_0 と書き、ヘルムホルツの自由エネルギーを

$$F[T; X_1] = W_{max}((T, X_1) \rightarrow (T, X_0)) \quad (4)$$

と定義する。

1.1 ヘルムホルツの自由エネルギーの性質

$$W_{max}(T, V \rightarrow V + \Delta V) = F\Delta l = p\Delta V \quad (5)$$

ここで圧力は、

$$p = \frac{W_{max}(T, V \rightarrow V + \Delta V)}{\Delta V} \quad (6)$$

$$= \frac{F[T, V] - F[T, V + \Delta V]}{\Delta V} \quad (7)$$

$$= -\frac{\partial F}{\partial V} \quad (8)$$

を得る。逆に、 p を dv について積分すれば F を得る。

2 熱

等温過程において、 W_{max} は断熱操作のときと違い内部エネルギーの変化のみでは記述されない。

$$W_{max} = U((T, X_0) - (T, X_1)) + Q \quad (9)$$

内部エネルギーの変化に対する力学的なエネルギー以外の外界とのやりとりの量として熱を上のように定義する。

3 エントロピー

Carnot の定理より、断熱準静的操作で繋がった状態について $(T, X_0) \rightarrow (T', X'_0)$,

$$\frac{Q_{max}(T', X'_0 \rightarrow X'_1)}{T'} = \frac{Q_{max}(T, X_0 \rightarrow X_1)}{T} \quad (10)$$

$$\frac{F(T', X'_0) - F(T', X'_1) - U(T', X'_0) - U(T', X'_1)}{T'} = \frac{F(T, X_0) - F(T, X_1) - U(T, X_0) - U(T, X_1)}{T} \quad (11)$$

$$(12)$$

ここで

$$S(T, X) = U(T, X) - F(T, X) \quad (13)$$

と定義して、

$$S(T', X'_1) - S(T', X'_0) = S(T, X_1) - S(T, X_0) \quad (14)$$

エントロピーの差が断熱準静過程で不変であることがわかった。普通はエントロピーは断熱静的過程で不変であるように定義される。