

20章 エントロピーと熱力学第二法則

20.1 自発的過程の方向を決めるにはエネルギーの変化だけでは不十分である

自発的に進行する化学反応 \Rightarrow 発熱反応(?)

気体の拡散: ΔU も ΔH もほとんど0 \Rightarrow なのに逆反応はまず起きない

気体の混合、氷の融解、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と NH_4NO_3 の反応など...

20.2 非平衡孤立系は乱れが大きくなる方向に変化する

自発的变化 \rightarrow 系の乱れが増加

↓
エネルギーを最小にしようとする傾向
乱れを最大にしようとする傾向

第一法則から $\delta q_{\text{rev}} = dU - \delta W = C_V(T)dT + PdV$

$$= C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV \quad \dots \text{完全微分ではない}$$

(TとVの関数の微分になっていない)

20. 2 非平衡孤立系は乱れが大きくなる方向に変化する(つづき)

$$C_v(T)dT = d\int C_v(T)dT + const.$$

$$\frac{nRT}{V}dV \neq d\int \frac{nRT}{V}dV + const. \quad TがVに依存している$$

Tで割ると、

$$\begin{aligned} \frac{\delta q_{rev}}{T} &= \frac{C_v(T)}{T}dT + \frac{nR}{V}dV \\ &= dS \end{aligned}$$

S: エントロピー

Sは状態関数 $\oint dS = 0$

20.3 q_{rev} と異なり、エントロピーは状態関数である

● $\delta q_{\text{rev,A}} = \frac{nRT_1}{V} dV$ ● $\delta q_{\text{rev,B}} = 0$
● $q_{\text{rev,A}} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ● $\delta q_{\text{rev,C}} = C_V(T) dT$
 $q_{\text{rev,B+C}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$

↓

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

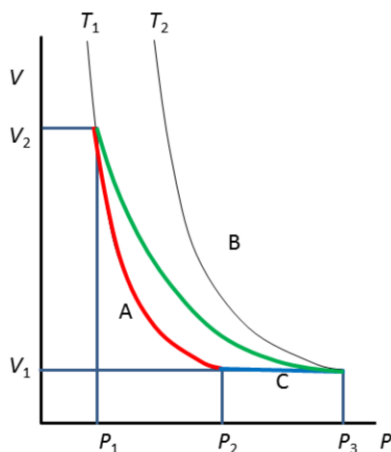
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

● $\Delta S_A = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

● $\Delta S_B = 0$

● $\Delta S_C = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT$ $\left. \begin{array}{l} \Delta S_{B+C} = 0 + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_A \end{array} \right\}$

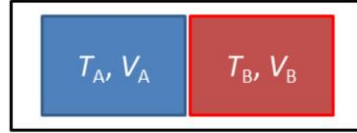
低温であるほど δq_{rev} による系の乱れは大きい



20. 4 熱力学第二法則によれば孤立系のエントロピーは自発過程で増大する

熱エネルギー：高温領域から低温領域へ自発的に移動(観測事実)

$$\begin{aligned} U_A + U_B &= \text{定数} \\ V_A &= \text{定数}, \quad V_B = \text{定数} \\ S &= S_A + S_B \end{aligned}$$



$$\left. \begin{aligned} dU_A &= \delta q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = T_A dS_A \\ dU_B &= \delta q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = T_B dS_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B}$$

$$dU_A = -dU_B$$

$$dS = dU_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

$T_B > T_A$ ならば $dU_B < 0$ なので、 $dS > 0$
 平衡状態では $dS = 0$

$$\begin{aligned} dS_{\text{prod}} &: \text{系から生じた} \\ dS_{\text{exch}} &: \text{外界との熱交換} \end{aligned} \quad dS = dS_{\text{prod}} + dS_{\text{exch}} = dS_{\text{prod}} + \frac{\delta q}{T} \geq \frac{\delta q}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta q}{T}$$

20.5 最も有名な式 $S = k_B \ln W$

孤立系 \mathcal{A} 個のアンサンブル

エネルギー E (縮退度 $\Omega(E) \rightarrow J = 1, 2, \dots, \Omega(E)$)

体積 V

粒子数 N



状態 j における孤立系の数 $= a_j$ $\sum_j a_j = \mathcal{A}$

場合の数 $W(a_1, a_2, \dots, a_\Omega) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1! a_2! \dots a_\Omega!} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_j a_j!}$ $\Leftrightarrow \begin{cases} S_{\text{total}} = S_A + S_B \\ W_{AB} = W_A W_B \end{cases}$

エントロピー $S = k_B \ln W$

S は平衡系において最大 $\Rightarrow W$ が最大 \Rightarrow すべての n_j が等しい

$\forall j, a_j = n \Rightarrow \mathcal{A} = n\Omega$

$$S_{\text{ensemble}} = k_B \ln W = k_B \left[\mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \sum_{j=1}^{\Omega} a_j \ln a_j \right] = k_B \left[n\Omega \ln n\Omega - \sum_{j=1}^{\Omega} n \ln n \right] = k_B (n\Omega \ln \Omega)$$

$\because \ln N! \cong N \ln N - N$ (スターリングの式)

$S_{\text{system}} = k_B \ln \Omega \Rightarrow S_{\text{ensemble}} = n\Omega S_{\text{system}}$

20.6 可逆過程

気体の自由膨張



$$\delta W_{\text{rev}} = -PdV = \frac{nRT}{V} dV \quad \text{より} \quad \Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

異なる温度の金属片が接している

$$\text{エネルギー} \quad C_v(T_h - T) = C_v(T - T_c) \Rightarrow T = \frac{T_h + T_c}{2} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

エントロピー

$$\left. \begin{array}{l} \text{熱かった方} \quad \Delta S_h = C_v \ln \frac{T_h + T_c}{2T_h} \\ \text{冷たかった方} \quad \Delta S_c = C_v \ln \frac{T_h + T_c}{2T_c} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{全エントロピー変化} \\ \Rightarrow \Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = C_v \ln \frac{(T_h + T_c)^2}{4T_h T_c} \end{array}$$

$$(T_h + T_c)^2 > 4T_h T_c \quad \text{なので} \quad \Delta S > 0$$

20.7 熱から仕事への変換

$$\Delta U_{\text{engine}} = W + q_{\text{rev,h}} + q_{\text{rev,c}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{engine}} = \frac{\delta q_{\text{rev,h}}}{T_h} + \frac{\delta q_{\text{rev,c}}}{T_c} = 0 \quad (\text{可逆})$$

$$-W = q_{\text{rev,h}} + q_{\text{rev,c}}$$

$$\text{最大効率} \quad \eta_{\text{max}} = \frac{-W}{q_{\text{rev,h}}} = \frac{q_{\text{rev,h}} + q_{\text{rev,c}}}{q_{\text{rev,h}}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad \leftarrow \text{温度だけで決まる}$$

20.8 エントロピーと分配関数

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad \therefore \frac{d\beta}{dT} = - \frac{1}{k_B T^2}$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$S_{\text{ensemble}} = k_B \ln \frac{\mathcal{A}!}{\prod_j a_j!} \cong k_B \left[\mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \sum_{j=1}^{\Omega} a_j \ln a_j \right] = \mathcal{A} S_{\text{system}}$$

20.8 エントロピーと分配関数(つづき)

系の状態が j である確率は $p_j = \frac{a_j}{\mathcal{A}}$ であるので

$$S_{\text{ensemble}} = -\mathcal{A}k_B \sum_j p_j \ln p_j \Rightarrow S_{\text{system}} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

$$p_j = p_j(N, V, \beta) = \frac{\exp[-\beta E_j(N, V)]}{Q(N, V, \beta)} \quad \text{より}$$

$$S_{\text{system}} = -k_B \sum_j \frac{\exp[-\beta E_j]}{Q} (-\beta E_j - \ln Q) = \frac{U}{T} + k_B \ln Q = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q$$

基底状態にある単原子理想気体 $Q = Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N g_{\text{el}}$

$$\begin{aligned} \text{1 molあたりエントロピーは } \bar{S} &= \frac{3}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \bar{V} g_{\text{el}} \right] - k_B \ln N_A! \\ &= \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V} g_{\text{el}}}{N_A} \right] \end{aligned}$$

20.9 $S = k_B \ln W$ と $dS = \delta q_{\text{rev}} / T$ は対応する

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

$$p_j \text{ で微分すると } dS = -k_B \sum_j (dp_j + \ln p_j dp_j)$$

$$\sum_j dp_j = 0 \text{ なので } dS = -k_B \sum_j \ln p_j dp_j$$

$$\ln p_j \text{ に } p_j = \frac{\exp[-\beta E_j]}{Q} \text{ を代入すると}$$

$$dS = -k_B \sum_j [-\beta E_j - \ln Q] dp_j$$

$$\sum_j [\ln Q] dp_j = \ln Q \sum_j dp_j = 0 \text{ なので}$$

$$dS = -\beta k_B \sum_j E_j dp_j$$

$\sum_j E_j dp_j$ は可逆過程で系に熱として出入りしたエネルギー

$$\Rightarrow dS = -\beta k_B \delta q_{\text{rev}} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$