前回の復習

エントロピーの変化

$$\begin{cases} \Delta S = \frac{Q}{T} & (\text{等温過程}) \\ \Delta S = 0 & (\text{断熱過程}) \end{cases}$$

準静的過程

(注)・ジュールの気体の自由膨張 … 断熱的だが準静的ではない。

$\Rightarrow \Delta S \neq 0$

・ジュール・トムソン過程 も同じ

一般に孤立系のエントロピーは増大する。

＜例題＞

nモルの理想気体が温度Tで等温膨張して体積が$V_1 \to V_2$に変化した時のエントロピーの変化ΔSを求めよ

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$V_2 > V_1$の時 $\Delta S > 0$

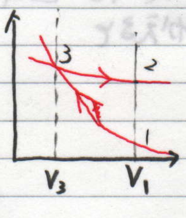
$V_2 = 2V_1$の時(体積2倍の時) $\Delta S = nR\ln 2$

(注)・エントロピーの単位は J/K (熱容量と同じ)

・エントロピーは物質の量に比例する示量変数

＜例題＞

nモルの理想気体が体積一定で温度が$T_1 \to T_2$になった時のエントロピーの変化を求めよ



1を通る断熱線と2を通る等温線の交点を3とする

$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32}$

$\Delta S_{13} = 0$

$\Delta S_{32} = nR\ln\left(\frac{V_1}{V_3}\right)$

$1 \to 3$は断熱過程なので

$TV^{\gamma-1} = \text{const} \to T_1 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$

$(T_3 = T_2)$

これより $\left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$

両辺の対数をとると、$(\gamma-1)\ln\left(\frac{V_1}{V_3}\right) = \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \to \ln\left(\frac{V_1}{V_3}\right) = \frac{1}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

従って、$\Delta S_{32} = \underbrace{nR\frac{1}{\gamma-1}}_{C_V}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = C_V\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

ここで $\begin{cases} \gamma = \frac{C_P}{C_V} \\ C_P - C_V = nR \end{cases}$ を使うと $\frac{nR}{\gamma-1} = \frac{C_P - C_V}{\frac{C_P}{C_V} - 1} = C_V$

$$\Delta S = \Delta S_{32} = C_V\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

3-4 エントロピーの微分

微小な状態変化（準静的）に対して系のエントロピー変化を

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

或は $d'Q = TdS$ (3.4.1) $\Longleftrightarrow$ $d'W = -pdV$ とかける。

熱力学第一法則により

$$dU = d'Q + d'W = TdS - pdV$$

$$dU = TdS - pdV \quad (3.4.2)$$

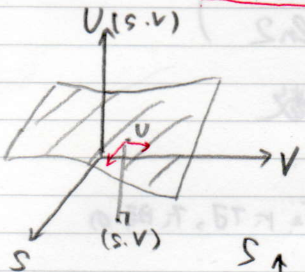
或は

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (3.4.3)$$

・(3.4.3)をエントロピーの定義と考えることもできる。
・(3.4.2)は、Uを(S.V)の関数とすると

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

ということを意味している。



Tは面S方向の傾き
−Pは面V方向の傾き

(3.4.3)式より Sを(U.V)の関数とした時

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

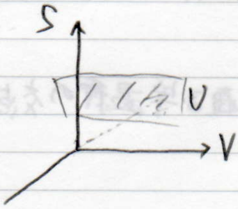


Fig1をV軸のまわりに90°回転させて、V ⇒ −V といいかえると S(U.V)の面が求まる。

$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ と $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ を用いると、

$$\frac{P}{T} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U}$$

なので、

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U = -1} \quad (3.4.4)$$

鎖則 (chain rule)

<例題>

理想気体のエントロピーをTとVの関数として求めよ。

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{C_v\,dT + \frac{nRT}{V}\,dV}{T}$$

$$\begin{cases} dU = C_v\,dT \\ pV = nRT \end{cases}$$

$$dS = C_v \frac{1}{T} dT + nR \frac{1}{V} dV$$

積分すると（経路によらない）

$$S_2 - S_1 = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$= C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

<例題>

0℃、100gの氷が融けて15℃の水になった時のエントロピーの変化を求めよ。

0℃、100gの氷が融けて0℃の水となった時のエントロピーの変化は

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_0} \quad \left(\begin{array}{l} T_0 = 273\,K\,(=0℃),\ T_1 = 288\,K \\ \Delta Q_1 = 80\,cal/g \times 100\,g \times 4.2\,J/cal = 3.36\times10^4\,J \end{array} \right)$$

$$= \frac{3.36\times10^3}{273} = 123\,J/K$$

0℃の100gの水が、15℃になる時のエントロピーの変化は

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \simeq \frac{C\,dT}{T}$$ より

$$\Delta S_2 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T} dT = C \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

$$\Delta S_2 = 420 \times \ln\left(\frac{288}{273}\right) = 22.5\,J/K$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 145\,J/K$$

エントロピーが状態量であることから得られる一般的な関係式

$$dS = \left(\frac{dU + p\,dV}{T} = \right) \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

これと $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ と比較すると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}C_V \quad (3.4.5) \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \quad (3.4.6$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

これが

これが等しいことから

$$-\cancel{\frac{1}{T^2}}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + T\cancel{\frac{1}{T}}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

これより

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (3.4.7)$$

これらの2式と(3.4.6)より

マクスウェルの関係式

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

復習

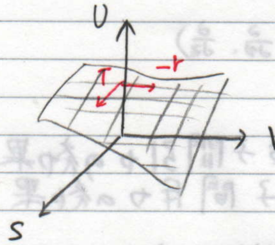
微分形のエントロピー

$$\begin{cases} d'Q = TdS \\ d'W = -pdV \end{cases}$$

$$dU = d'Q + d'U = Tds - pdv$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$U(S,V) \longrightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$



$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \\ \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \end{cases}$$

$$\Rightarrow S(T,V) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

(理想気体)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dT + \underbrace{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dV$$

$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ より Sが状態量であるための条件は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (3.4.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3.4.8)$$

(2本目の式をMaxwellの関係式という)

理想気体の場合 $(pV = nRT)$

$$(3.4.7) \longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \underbrace{T\frac{nR}{V}}_{p} - p = 0$$

$$(3.4.8) \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}$$

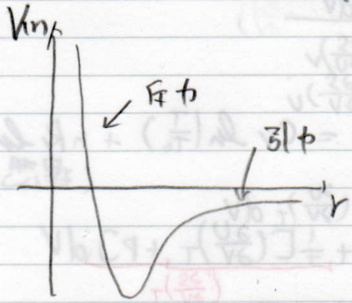
〈例題〉 ファンデルワールスの状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

に従う非理想気体のエントロピーと内部エネルギーを(T, V)の関数として求める。

分子間の力 → ポテンシャル

$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$ $\quad (\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}))$



a → 長距離分子間引力の効果
b → 短距離分子間斥力の効果

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}C_V$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-b}$$

C_V = 一定 として積分すると

$dS = \frac{1}{T}C_V dT + \frac{nR}{V-b}dV$ より

$$S(T,V) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S_0$$

また $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + ?$

ここで $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-b}$ より

$? = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V-b} - \left(\frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$

$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2}dV$

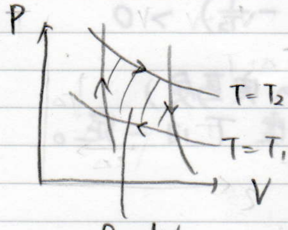
積分してやれば

$$U(T,V) = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$$

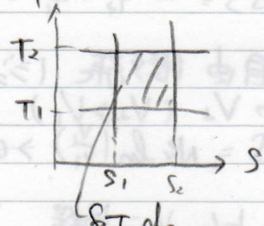
補足 〜マクスウェルの関係式の幾何学的導出〜

$dU = TdS - pdV$

pV図とTS図の関係を考える。そして、それらを閉じた経路に沿って積分してやる。



$\oint pdV$

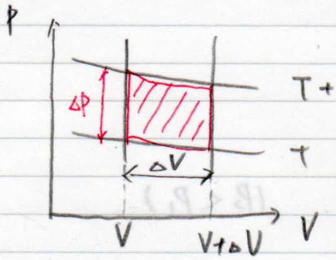


$\oint Tds$

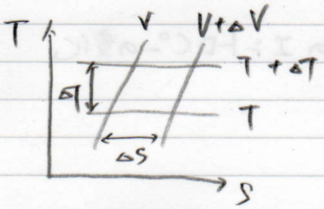
面積 $(T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$
$= T_2(S_2 - S_1) - T_1(S_2 - S_1)$
$= T_2\Delta S - T_1\Delta S$
$= Q_2 - Q_1$

$\therefore\ 0 = \oint dU = \oint Tds - \oint pdV = 0$

応用 微小スターリングサイクルを考える



面積 $= \Delta p \Delta V$
$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$



面積 $= \Delta T \Delta S$
$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$

ここで $\Delta p \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V = \Delta T \Delta S = \Delta T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$

すなわち $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$