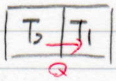
3−5 不可逆過程とエントロピー

一般に、不可逆過程ではエントロピーは増大する。

〈例1〉高温熱浴から低温熱浴への熱伝導



$T_2 > T_1$

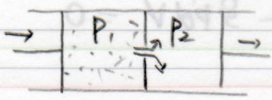
$$\Delta S = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

〈例2〉気体の自由膨張(ジュールの実験)

体積 $V_1 \to V_2$ $(V_2 > V_1)$、温度 T は一定。

とすれば $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$

〈例3〉ジュール・トムソン過程



$P_2 < P_1$

$H = U + pV =$ 一定 の過程

理想気体の場合 ($T =$ 一定)

$P_1 V_1 = nRT = P_2 V_2$

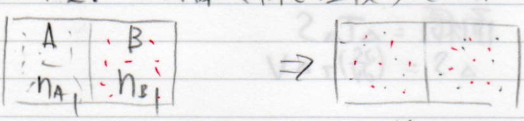
$V: V_1 \to V_2$

$V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1 > V_1$

$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) > 0$ $\quad (P_2 < P_1)$

〈例4〉混合のエントロピー

2つの異なる気体(同じ温度)を混合した時のエントロピーの変化



V_A V_B 拡散

それぞれの気体(A、B)の自由膨張 ($V_A \to V_A + V_B$, $V_B \to V_A + V_B$)

$S = S_A + S_B \longrightarrow S' = S'_A + S'_B$

$S_A = C_A \ln T + n_A R \ln V_A \longrightarrow S'_A = C_A \ln T + n_A R \ln V$

$S_B = C_B \ln T + n_B R \ln V_B \longrightarrow S'_B = C_B \ln T + n_B R \ln V$

$$\Delta S = S' - S = n_A R \ln\left(\frac{V}{V_A}\right) + n_B R \ln\left(\frac{V}{V_B}\right)$$

3−6 統計力学的エントロピーと理想気体の法則

熱力学的状態：状態量(T, P, V, S)により決まる巨視的状態
微視的状態：物質を構成するミクロな粒子の位置や運動量が与えられた状態

1つの熱力学的状態について沢山の微視的状態が対応
その数を $W(U, V, N)$
N：粒子数，V：体積，U：内部エネルギー
統計力学的エントロピーは

ボルツマンの定理

$$S(U, V, N) = k_B \ln W(U, V, N)$$

$$(S = k_B \ln W)$$

で与えられる。

（補足　統計力学的エントロピー

$S(U.V.N) = k_B \ln W(U.V.N)$

$W(U.V.N)$：微視的状態の数）

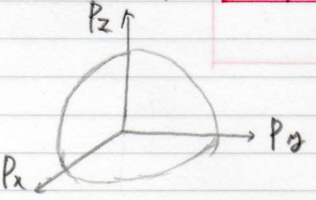
理想気体

空間を小さいセルに分割し、N個の粒子をこのセルに分配する場合の数は、v_0をセルの体積として

$$W_R = \left(\frac{V}{v_0}\right)\times\left(\frac{V}{v_0}\right)\times \cdots\cdots \times\left(\frac{V}{v_0}\right) = \left(\frac{V}{v_0}\right)^N$$

次に、このそれぞれの場合に対し エネルギーUをN個の粒子の個々の運動エネルギーに分配する場合の数は、 $U = \frac{\langle p^2\rangle}{2m} N$

この式より $\langle p^2\rangle = \frac{U}{N}\cdot 2m$ となる。



この時、運動量座標で考えると、半径 $R_p = \sqrt{\langle p^2\rangle}$ 程度の球のまわりに運動量は分布すると予想される。

より
$$W_p \cong \left(\frac{\frac{4}{3}\pi R_p^3}{v_p}\right)^N = \left(C\frac{U}{N}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

$$\therefore W = W_R \times W_p = \left(\frac{V}{v_0}\right)^N\cdot\left(C\frac{U}{N}\right)^{\frac{3}{2}N}$$

となるので
$$S = k_B \ln W = k_B N \ln\left(\frac{V}{v_0}\right) + k_B\cdot\frac{3}{2}N\ln\left(C\frac{U}{N}\right)$$

$$\left(\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dS &= \frac{1}{T}dS + \frac{p}{T}dV \end{aligned}\right.$$

また、
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V.N} = k_B\cdot\frac{3}{2}N\cdot\frac{1}{U} \longrightarrow U = \overbrace{\frac{3}{2}k_B N}^{C_V} T$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U.N} = k_B N\cdot\frac{1}{V} \longrightarrow pV = k_B NT = nRT$$

4. 自由エネルギーと熱力学ポテンシャル

力学系：仕事 → ポテンシャルエネルギー → 仕事
というように 保存力の場合、自由に変換可能
熱力学系：第二法則の拘束(制約)の下で、変換可能
この時取り出すことのできるエネルギーの
ことを自由エネルギーと呼ぶ。

4-1 ヘルムホルツ(Helmholts)の自由エネルギー

等温過程 $Q \leqq T\Delta S$
この時、系が外界にした仕事をWとすると、第一法則より
$\Delta U = Q - W$ であるから、

$$W = Q - \Delta U \leqq T\Delta S - \Delta U$$

$\Delta S = S_2 - S_1$, $\Delta U = U_2 - U_1$ より、

$$\begin{aligned} T\Delta S - \Delta U &= T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \\ &= (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \\ &= F_1 - F_2 \end{aligned}$$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$\boxed{F = U - TS \quad (4.1.1)}$$

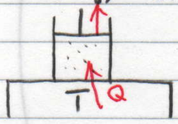
を導入した。

従って

$$W \leqq F_1 - F_2$$

つまり、等温過程で、仕事として取り出すことができるエネルギーの上限値は、ヘルムホルツの自由エネルギーの差で与えられる。

<例> 気体の等温膨張

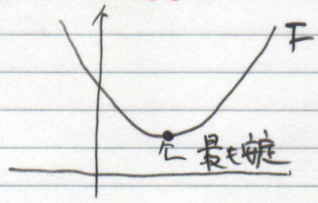


$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
温度一定なので $\Delta U = 0$
ところが $\Delta F = -T\Delta S$
ここで、$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ より $\Delta F = -T \cdot nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -W$
従って確かに外界にした仕事Wは自由エネルギーの減少に一致する。□

系の体積が一定の時、$W = 0$ なので

$$0 \leqq F_1 - F_2 \Leftrightarrow F_1 \leqq F_2$$

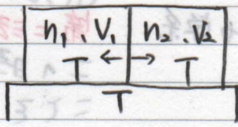
これは、不可逆な変化では必ずFが減少する方向におこることを意味する。
自由エネルギーが最低値をとる状態はもうこれ以上変化できない最も安定な状態。



この時 Fを定積熱力学ポテンシャルと呼ぶ。

<例題>

体積 V の箱の中に自由に動くことのできるしきりを入れて、その両側に n_1 モル、n_2 モルの気体を入れる。温度は T で一定の時 平衡状態での仕切りの位置はどのように決まるか。



自由エネルギー $F(T,V,V_1) = F_1(T,V_1) + F_2(T,V_2)$

(但し $V_1 + V_2 = V$ で一定)

F が最小になる条件は、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_{T,V} = 0$$ である。

ここで
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T \left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1}\right)_V$$
$$= \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T \cdot (-1) = 0$$

$V_2 = V - V_1$ なので $\left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1}\right)_V = -1$

平衡条件は $\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T$ である。

これが意味するのは、

$F(T,V) = U - TS$

$dU = TdS - pdV$ より

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &= dU - (TdS + SdT) \\ &= (TdS - pdV) - (TdS + SdT) \\ &= -SdT - pdV \end{aligned}$$

$\therefore\ dF = -SdT - pdV$

つまり、F を (T,V) の関数とみた時

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ となることを意味する

$\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T = -P_1 \qquad \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T = -P_2$ であるから

平衡条件は

$$P_1 = P_2 \iff \begin{cases} P_1V_1 = n_1RT \\ P_2V_2 = n_2RT \end{cases} \iff \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

4-2 ギブス(Gibbs)の自由エネルギー

温度と圧力が一定の時

$$W = p(V_2 - V_1) \leqq F_1 - F_2$$ であるから、

$F_2 + pV_2 \leqq F_1 + pV_1$ となる。

従って $G_2 \leqq G_1$ となる。

ギブスの自由エネルギー

$$G = F + pV \quad (4.4.2)$$

これを定圧熱力学ポテンシャルとも言う。

等温、定圧の条件下で最も安定なのは、Gが最低値をとる状態

$$dG = dF + d(pV)$$
$$= -SdT - pdV + (pdV + Vdp)$$

$$\therefore \quad dG = -SdT + Vdp$$

これより Gを(T.p)の関数とすると

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$