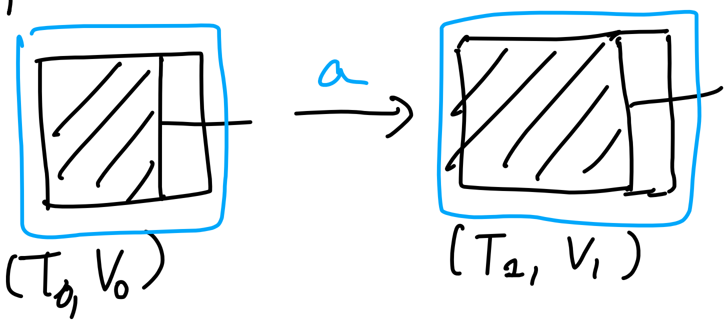
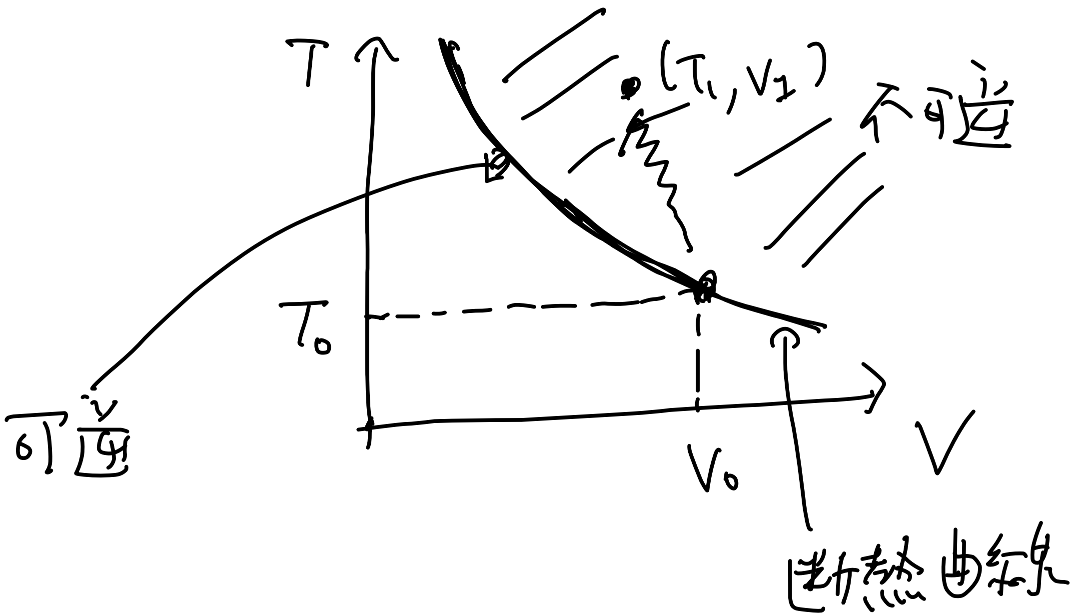
熱力学講義VII

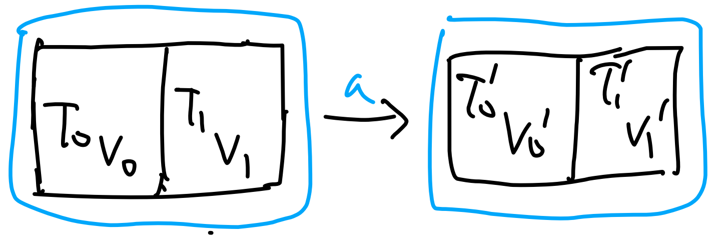
20/06/24

§ 前回の話

例







▷ 断熱過程で実現可能かどうか？

▷ 可逆かどうか？

§ 定理

平衡状態 Σ, Σ' （eg. $\Sigma = (T, V)$, $\Sigma = \{(T_0, V_0), (T_1, V_1)\}$ etc…）

「$\Sigma \xrightarrow{a} \Sigma'$ が実現可能

$\iff S(\Sigma') \geq S(\Sigma)$」となる示量変数 S

が本質的に一意に存在する。

相加性を満たす

S：エントロピー

§ 証明(理解)の手順

ステップI 「$\Sigma \xrightarrow{aq} \Sigma' \Longleftrightarrow S(\Sigma') = S(\Sigma)$」

を満たす示量変数 S が本質的に一意に決まること。

⇒ S の具体的表現! (クラウジウス)

ステップII このSに対して

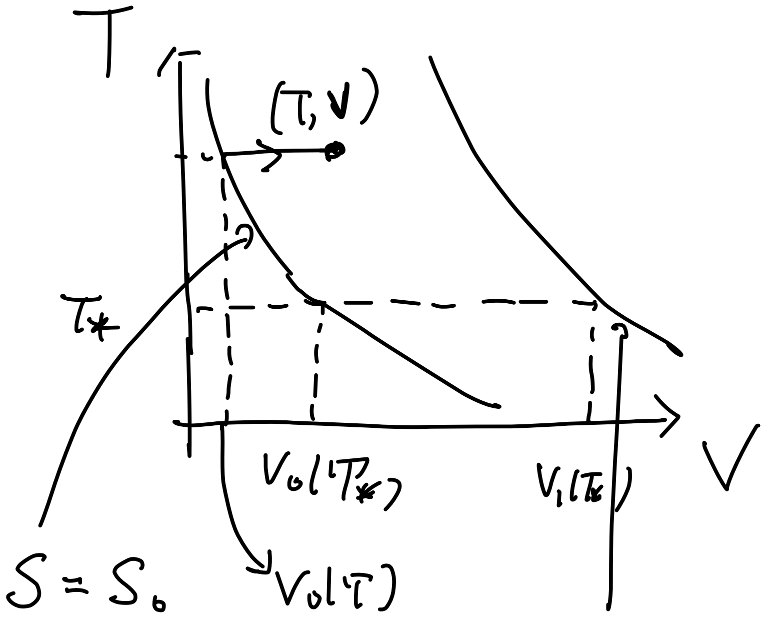
「$\Sigma \xrightarrow{a} \Sigma' \Longleftrightarrow S(\Sigma') \geqq S(\Sigma)$」

であること。

次回

~ Intermission ~

§ 本質的一意性



$S = S_0$ const

$V = V_0(T)$

fix

$S = S_1$ const

$V = V_1(T)$

断熱準静的過程で一定の値をとる示量変数 S があある

$\Downarrow$

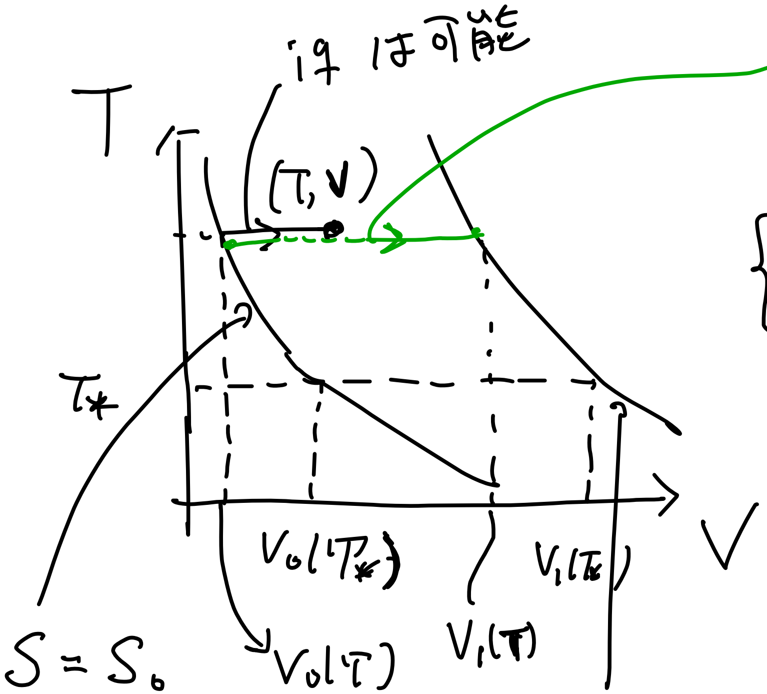
$$S(T,V) = aN + b\,\frac{Q[(T,V_0(T)) \xrightarrow{\text{準}} (T,V)]}{T}$$

定数

エントロピーの熱による表現

(クラウジウス公式)

§ 導出



const

$V = V_0(T)$

$S = S_1$

const

$V = V_1(T)$

fix

$$Q_{01}(T) \equiv Q[(T, V_0(T)) \xrightarrow{iq} (T, V_1(T))]$$

補償の考えで "$\xrightarrow{aq}$" をつくる。

$$\{(T, V_0(T); N), (T, \alpha V_1(T); \alpha N)\}$$

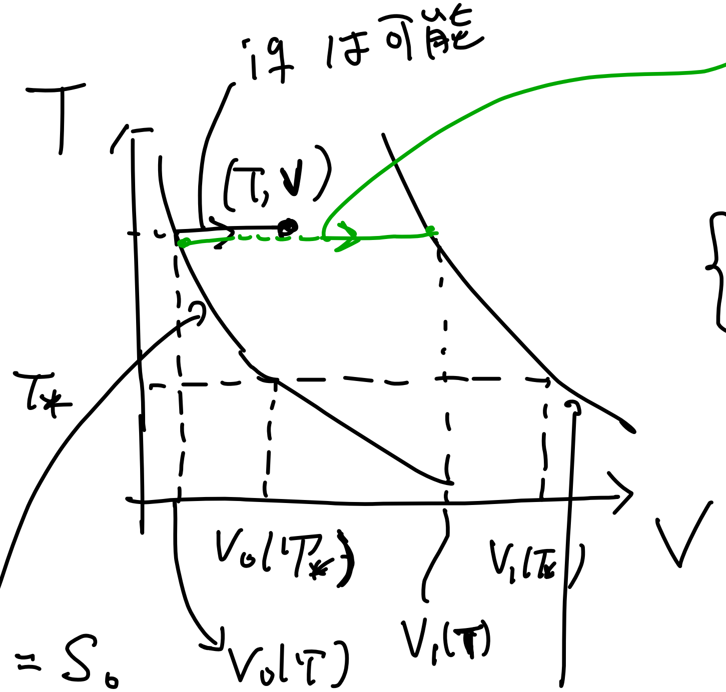
α : ある定数

$$\xrightarrow{iq} \{(T, V; N), (T, \alpha V_0(T); \alpha N)\}$$

$$Q[\cdots\cdots]$$
$$= Q[(T, V_0(T)) \xrightarrow{iq} (T, V)]$$
$$+ Q[(T, \alpha V_1(T); \alpha N) \xrightarrow{iq} (T, \alpha V_0(T); \alpha N)]$$
$$= Q[(T, V_0(T)) \xrightarrow{iq} (T, V)] - \alpha Q_{01}(T) = 0$$

となるように α を選ぶ。

§ 導出 II



$S = S_0$ const

$V = V_0(T)$

$S = S_1$ const

$V = V_1(T)$

fix

$$Q_{01}(T) \equiv Q[(T, V_0(T)) \xrightarrow{iq} (T, V_1(T))]$$

補償の考えで "$\xrightarrow{aq}$" をつくる。

$$\alpha \equiv \frac{Q[T; V_0(T) \xrightarrow{iq} V]}{Q_{01}(T)}$$

$$\{(T, V_0(T); N), (T, \alpha V_1(T); \alpha N)\}$$

$$\xrightarrow[aq]{iq} \{(T, V; N), (T, \alpha V_0(T); \alpha N)\}$$

$$\Downarrow$$

$$S_0 \text{ ॥ } S(T, V_0(T)) + S(T, \alpha V_1(T); \alpha N) \Rightarrow \alpha S_1$$

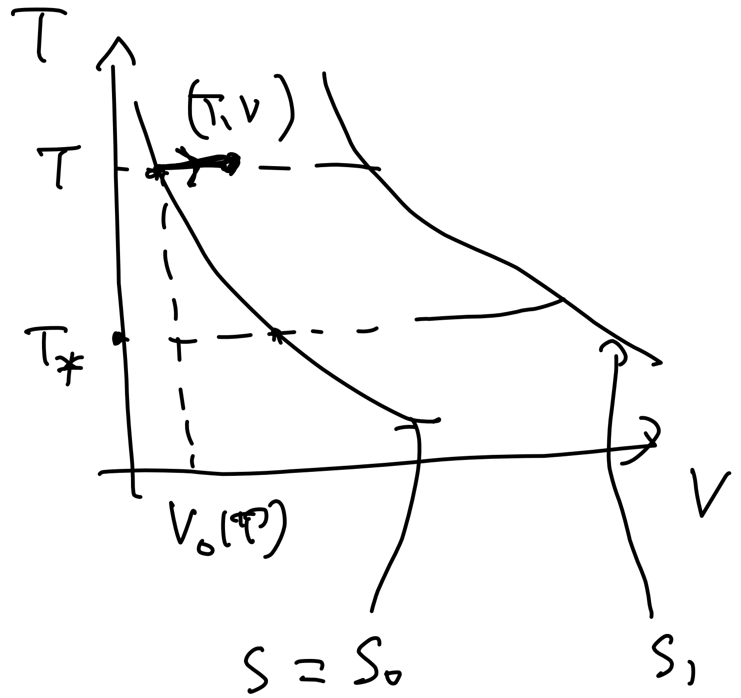
$$= S(T, V) + S(T, \alpha V_0(T); \alpha N) \Rightarrow \alpha S_0$$

$$\Downarrow$$

$$S(T, V) = S_0 + \alpha(S_1 - S_0)$$

§ 導出 III

$$S(T,V) = S_0 + \frac{Q[(T,V_0(T)) \xrightarrow{\text{等}} (T,V)]}{Q_{01}(T)}(S_1 - S_0)$$



カルノーの定理より

$$\frac{Q_{01}(T)}{T} = \frac{Q_{01}(T_*)}{T_*}$$

$$S(T,V) = S_0 + \frac{T_*}{Q_{01}(T_*)} \times (S_1 - S_0) \frac{Q[(T,V_0(T)) \xrightarrow{\text{等}} (T,V)]}{T}$$

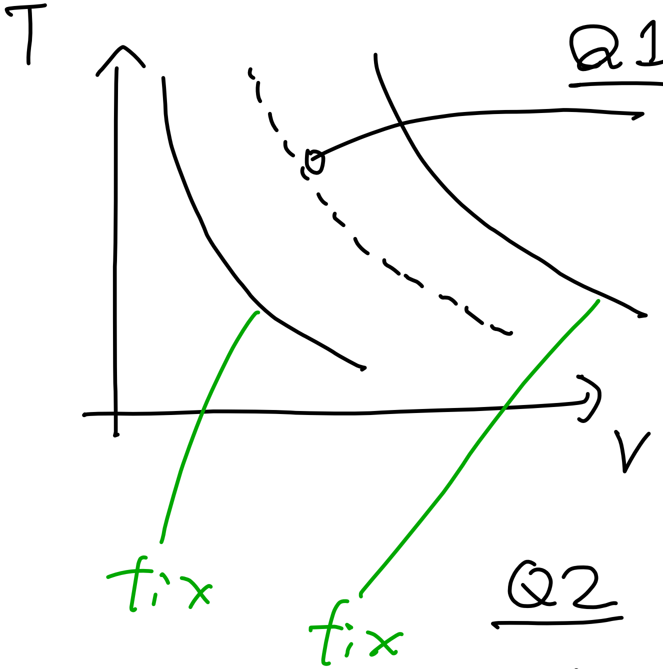
示量的定数 $= aN$

定数 b

以下, $b = 1$ とおく (世界共通)

§注釈

確認する必要がある



Q1 任意の断熱曲線に沿って

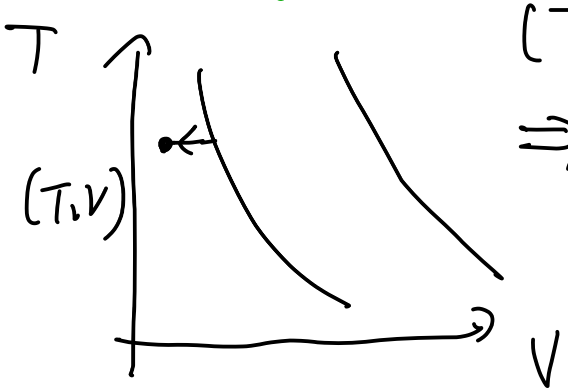
"このS(T,V)"は一定か？

(Yes: カルノーの定理より)

Q2

(T,V)が規準の外側の場合？

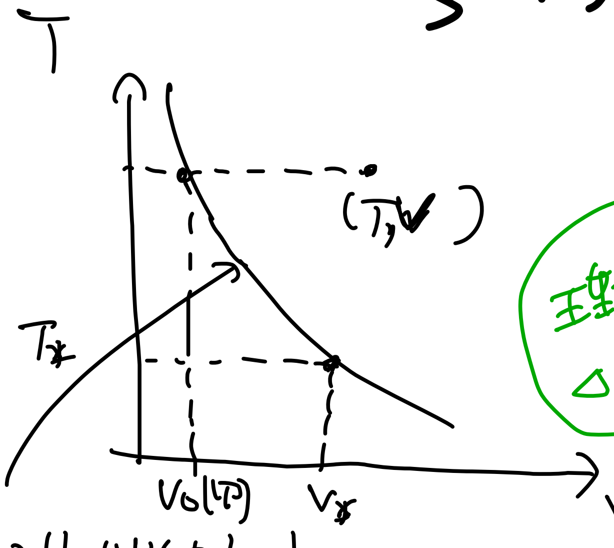
⇒ 打ち消す設定を考える



Q3 $\xrightarrow[ag]{iq}$ は実際に実現できるのか？

~ Intermission ~

§ 例：理想気体



規準断熱曲線

$$T^{3/2}V = T_*^{3/2}V_* \quad (= \mathrm{const})$$

$$V_0(T) = V_*\left(\frac{T_*}{T}\right)^{3/2}$$

$$S(T,V) = aN + \frac{Q[(T,V_0(T)) \xrightarrow{準} (T,V)]}{T}$$

$$Q[(T,V_0(T)) \xrightarrow{準} (T,V)]$$

$$= \underbrace{\Delta U}_{} - W[(T,V_0(T)) \xrightarrow{準} (T,V)]$$

理想気体
$\Delta U = 0$

$$= \int_{V_0(T)}^{V} P(T,V')\,dV' = NRT\log\frac{V}{V_0(T)}$$

$$= NRT\log\frac{T^{3/2}V}{N}\frac{N}{T_*^{3/2}V_*}$$

(T,V)に依存しない

定数

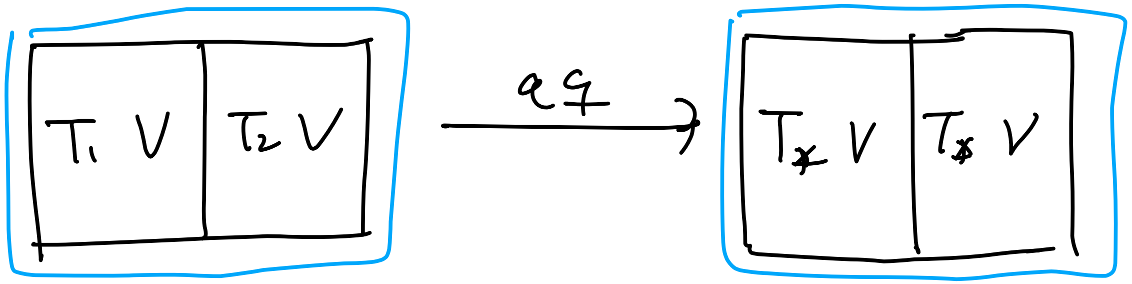
$$= a'N + NRT\log\frac{T^{3/2}V}{N}$$

$$a' = R\log\frac{N}{V_*}$$

$$\therefore\ S(T,V) = a''N + NR\log\frac{T^{3/2}V}{N}$$

$a'' = a + a'$

§ 可逆熱接触

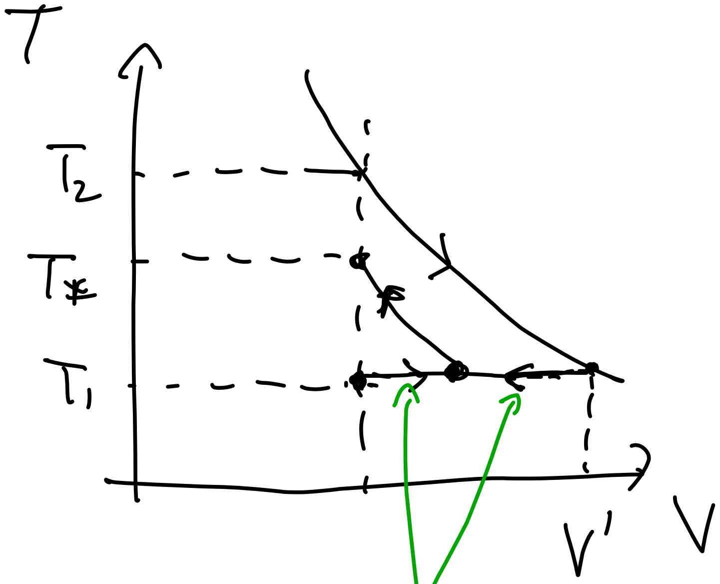


$$\log \frac{T_1^{3/2} V}{N} + \log \frac{T_2^{3/2} V}{N} = 2 \log \frac{T_*^{3/2} V}{N}$$

$$\Rightarrow \log T_1 + \log T_2 = 2 \log T_*$$

$$\therefore \quad T_* = \sqrt{T_1 T_2} \quad //$$

§ 操作的実現



等温過程の吸熱と発熱
を打ち消して断熱にする

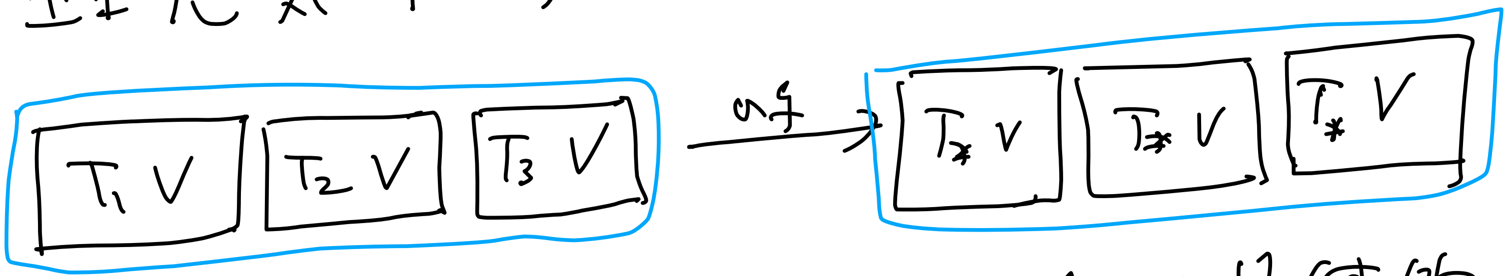
エントロピーを
使わずに
$T_* = \sqrt{T_1 T_2}$ を具体的に
計算できる！

§ レポート（成績評価と関係ない）

1. ファンデルワールス気体に対して
$S(T, V)$ を計算せよ。

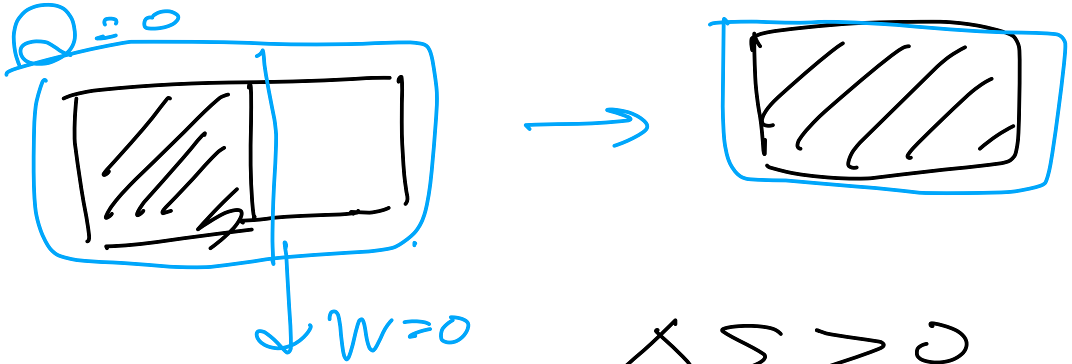
（← 成績評価レポートとも関係）

2. 理想気体に対して



となる T_* を求め、この操作を具体的に構成せよ。

断熱自由膨張



$$\underline{\underline{\Delta S > 0}}$$