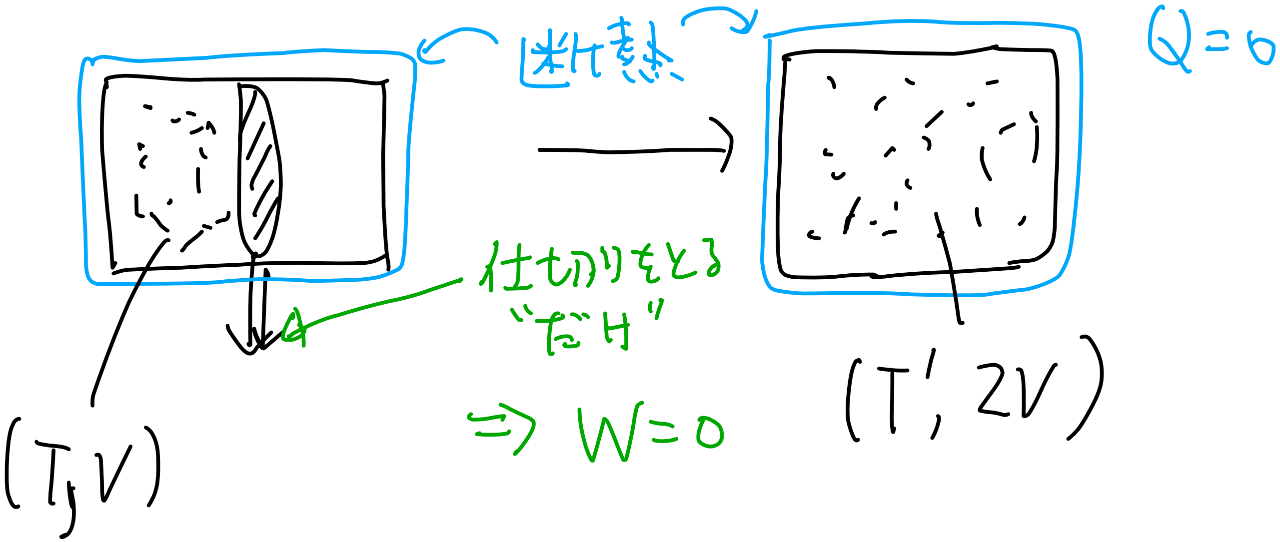
熱力学講義XII

20/07/29

§ 断熱自由膨張



- $U(T', 2V) - U(T, V) = 0$

- $S(T', 2V) - S(T, V) \geq 0$

§ 例：ファンデルワールス気体

✓ $$p(T,V) = \frac{NRT}{V-Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \qquad (a>0) \quad (b>0;\ V>Nb)$$

$$\Rightarrow \quad F(T,V) - F(T,V_0) = -\int_{V_0}^{V} dV'\, p(T,V')$$

$$= -NRT \log\frac{V-Nb}{V_0-Nb} - aN\left(\frac{N}{V} - \frac{N}{V_0}\right)$$

$$\Rightarrow \quad S(T,V) - S(T,V_0) = +NR\log\frac{V-Nb}{V_0-Nb} \quad \leftarrow \quad dF = -SdT - pdV$$

$$U(T,V) - U(T,V_0) = -aN\left(\frac{N}{V} - \frac{N}{V_0}\right) \quad \leftarrow \quad F = U - TS$$

§ 例: ファンデルワールス気体 II

✓ $$C(T, V) = \frac{3}{2} NR$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$U(T, V) - U(T_0, V) = \frac{3}{2} NR (T - T_0)$$

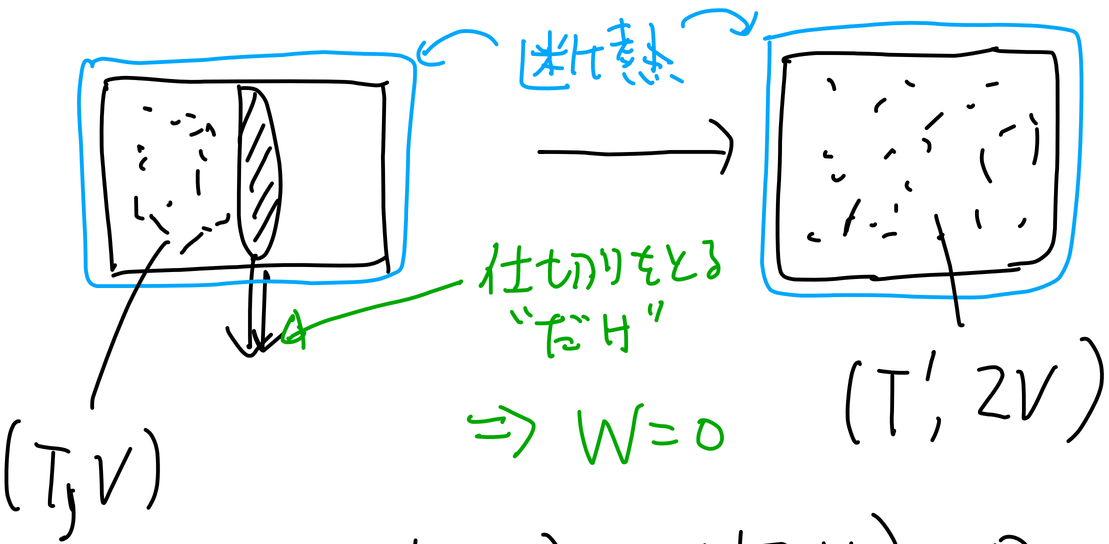
$$S(T, V) - S(T_0, V) = \frac{3}{2} NR \log \frac{T}{T_0}$$

∴

$$\begin{cases} U(T, V) = \frac{3}{2} NRT - a\left(\frac{N^2}{V}\right) + \text{const} \\ S(T, V) = \frac{3}{2} NR \log T + NR \log \frac{V - Nb}{N} \\ F(T, V) = \frac{3}{2} NRT - a\left(\frac{N^2}{V}\right) - TNR \log \frac{T^{3/2}(V - Nb)}{N} + \text{const} \end{cases}$$

§ 温度変化

断熱自由膨張



$Q=0$

$\Rightarrow W=0$

$$U(T', 2V) - U(T, V) = 0$$

$$\Longleftrightarrow \frac{3}{2}NR(T'-T) - aN^2\left(\frac{1}{2V} - \frac{1}{V}\right) = 0$$

$$T' - T = -\frac{aN}{3RV} < 0$$

▶ $T' < T$ 物理的描像

$T' > 0$ より

$$T > \frac{aN}{3RV}$$ 必要

一般に

$$T > \frac{2aN}{3RV}$$

§ エントロピー変化

$$S(T, V) = \frac{3}{2}NR\log T + NR\log\frac{V-Nb}{N}$$

$$S(T', 2V) - S(T, V) = \frac{3}{2}NR\log\frac{T'}{T} + NR\log\frac{2V-Nb}{V-Nb}$$

$$= \underbrace{\frac{3}{2}NR\log\left(1-\frac{aN}{3RVT}\right)}_{負} + \underbrace{NR\log\frac{2V-Nb}{V-Nb}}_{正}$$

$S(T', 2V) - S(T, V) > 0$ のはずだが・・・？

~Intermission~

§ 安定性の条件

・ $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leq 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \geq 0$

$$F(T, V) = \frac{3}{2} NRT - a\left(\frac{N^2}{V}\right) - TNR \log \frac{T^{3/2}(V - Nb)}{N} + \text{const}$$

$$\Longrightarrow \quad -2a\frac{N^2}{V^3} + TNR\frac{1}{(V - Nb)^2} \geq 0$$

$$2\frac{aN}{RT V^3} \leq \frac{1}{(V - Nb)^2}$$

$$\frac{aN}{3RVT} = \frac{aN V^2}{3RT V^3}$$

$$\leq \frac{1}{6}\frac{V^2}{(V - Nb)^2} \quad //$$

§ エントロピー変化

$$\Delta S \equiv S(T', 2V) - S(T, V)$$

$$= \frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{aN}{3RVT}\right) + NR \log \frac{2V - Nb}{V - Nb}$$

$$\geq \frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{1}{6}\frac{V^2}{(V-Nb)^2}\right) + NR \log \frac{2V - Nb}{V - Nb}$$

$b = 0$

$$= \frac{3}{2} NR \log \frac{5}{6} + NR \log 2$$

$$= \frac{3}{2} NR \left(\log \frac{5}{6} + \log 2^{2/3}\right)$$

$$> 0$$

$$36 \times 6 = 216$$

$$2^{2/3} \cdot \frac{5}{6} > 1$$

$$\Longleftrightarrow 4 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^3 > 1$$

$$\Longleftrightarrow \frac{4 \times 125}{216} > 1$$

$$4\left(\frac{2}{3}\right)^3 = \frac{32}{27}$$

§ エントロピー変化（一般）

$$\Delta S \equiv S(T, 2V) - S(T, V)$$

$$= \frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{aN}{3RVT}\right) + NR \log \frac{2V - Nb}{V - Nb}$$

$$\geq \underbrace{\frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{1}{6}\frac{V^2}{(V-Nb)^2}\right)} + NR \log \frac{2V - Nb}{V - Nb}$$

負の大きな数になりうる?

$b > 0$

?

36

$6\overline{)216}$

$\Delta S > 0$ を示せない…??

§ エントロピー変化 (続)

$$\Delta S \equiv S(T, 2V) - S(T, V)$$

$$= \frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{aN}{3RVT}\right) + NR \log \frac{2V - Nb}{V - Nb}$$

$$\frac{aN}{3RVT} < \frac{1}{2}, \qquad 2V - Nb > 2V - 2Nb$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S > \frac{3}{2} NR \log \frac{1}{2} + NR \log 2$$

$$= \frac{3}{2} NR \log \left(\frac{1}{2}\right) \cdot 2^{2/3}$$

$$= \frac{1}{2} NR \log \frac{2^2}{2^3} \quad \cancel{> 0}$$

§ エントロピー変化 （続）

$$\Delta S \equiv S(T', 2V) - S(T, V)$$

$$= \frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{aN}{3RVT}\right) + NR \log \frac{2V - Nb}{V - Nb}$$

$$= \frac{3}{2} NR \log\left(1 - \frac{a\rho}{3RT}\right) + NR \log\left(\frac{2 - b\rho}{1 - b\rho}\right)$$

$$= NR\,\psi(\rho)$$

$$\psi(\rho) = \frac{3}{2} \log\left(1 - \frac{a\rho}{3RT}\right) + \log\left(\frac{2 - b\rho}{1 - b\rho}\right)$$

$$\begin{cases} a\rho(1 - \rho b) \leq TR & \text{（圧力正）} \\ 2a\rho(1 - b\rho)^2 \leq TR & \text{（安定性）} \end{cases}$$

§ 計算

$$\Psi(\rho) = \frac{3}{2}\log\left(1-\frac{a\rho}{3RT}\right) + \log\left(\frac{2-b\rho}{1-b\rho}\right)$$

$$\begin{cases} a\rho(1-\rho b) \leq TR & \text{(圧力正)} \\ 2a\rho(1-b\rho)^2 \leq TR & \text{(安定性)} \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{2}a\rho \leq TR$$

$$\Psi'(\rho) = \underbrace{\frac{3}{2}\frac{(-1)}{1-\frac{a\rho}{3RT}}\frac{a}{3RT}}_{\text{負}} + \underbrace{\frac{-b}{2-b\rho} + \frac{b}{1-b\rho}}_{\text{正}}$$

. . . . o o o . . . .

~Intermission~

§ 考え方の転換

$$U(T,V) = \frac{3}{2}NRT - a\left(\frac{N^2}{V}\right) + \text{const}$$

$$S(T,V) = \frac{3}{2}NR\log T + NR\log\frac{V-Nb}{N}$$

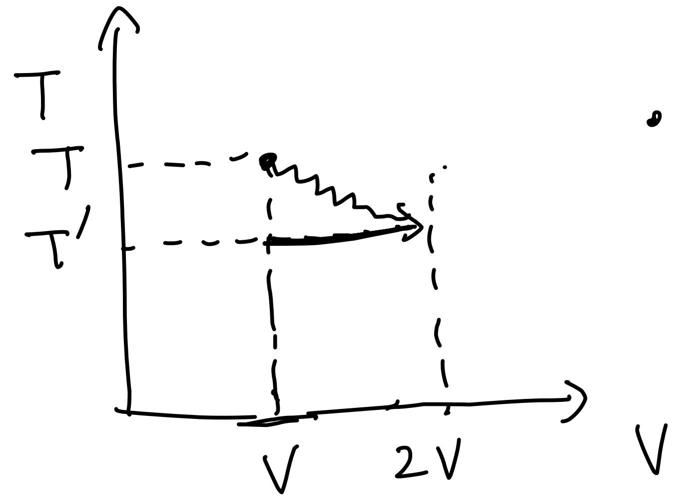
$$\Longrightarrow S(U,V) = \frac{3}{2}NR\log\left(\frac{U + a\frac{N^2}{V}}{N}\right) + NR\log\frac{V-Nb}{N}$$

$$\Delta S = S(T',2V) - S(T,V)$$

$$= S(U,2V) - S(U,V)$$

$$= \int_V^{2V} dV' \left(\frac{\partial S}{\partial V'}\right)_U = \int_V^{2V} dV' \frac{P(T(U,V'),V')}{T(U,V')} > 0$$

§ 一般論



・ $U(T',2V)-U(T,V)=0$

$(T',2V) \xrightarrow{a} (T,V)$ が実現可能 とする

$\Rightarrow (T',2V) \xrightarrow{a} (T,V) \xrightarrow{i} (T',V) \xrightarrow{iq} (T',2V)$

$$Q = U(T',V)-U(T,V)+U(T',2V)-U(T',V)+\int_V^{2V} p(T',V'')dV''$$

$$= \int_V^{2V} p(T',V'')dV'' > 0$$

第2種永久機関

§ 安定性 ?

$$\Delta S = S(T', 2V) - S(T, V)$$

$$= S(U, 2V) - S(U, V)$$

$$= \int_V^{2V} dV' \left(\frac{\partial S}{\partial V'}\right)_U$$

$$= \int_V^{2V} dV' \frac{P}{T} > 0$$

(圧力の正値性)