$\Delta Q \to T\Delta S$ ← エントロピー

示強×Δ(示量)

熱力学的「状態」

巨視的

← 状態変数 $(P, V, N, T, U, \cdots)$

で指定される

独立な状態変数は通常2〜3個

(例) 理想気体

状態方程式 $PV = nRT$

モル数 $\propto N$

状態は $\underbrace{P, V, N, T}_{\text{独立なのは3つ}}$ で指定される

閉鎖系 (N一定) → P, V, T のうち2つが独立

状態変数の変化量

← 変化の経路に依らないものであるべき

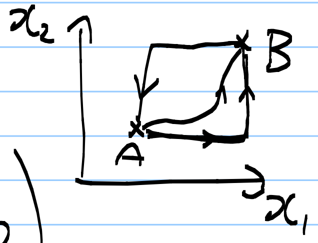
→ 完全微分で表現される

$F(x_1, x_2)$ の変化

☆ $$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2$$

dF が完全微分 $\Longleftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1}\right)_{x_2}$

変化量 $= \int_A^B dF$



$= \int_A^B \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2\right)$

$= F(B) - F(A)$ となり、経路によらない。

$\Rightarrow \oint_{\text{閉経路}} dF = 0$

仕事 W, 熱量 Q ≠ 状態量　　$d'Q$

$$dU = \text{đ}Q + \text{đ}W$$

以後 $\text{đ}W$ として $-PdV + \mu dN$ を考える。

<u>エントロピーの導入</u>

$\text{đ}Q =$ (示強変数) $\times\, d$(示量的状態変数)

と示されるとする　　↑ T とする　　↑ エントロピー S を定義

$\text{đ}Q = TdS$　または　$dS = \frac{\text{đ}Q}{T}$ …(*)

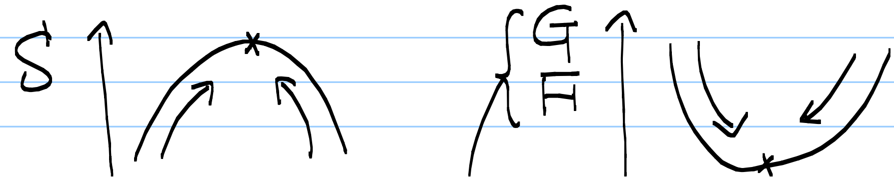
ただし (*) が成り立つのは

理想的な準静的な可逆過程

のときだけで、一般の不可逆過程
における有限の変化量 ΔS は

$$\Delta S \geqq \frac{\Delta Q}{T}$$ ← が成り立つ $\int \frac{dQ}{T}$

⇒ 孤立系または断熱系 $(\Delta Q = 0)$
における不可逆過程では
エントロピーは増大する $(\Delta S \geqq 0)$
熱力学第2法則のひとつの表現
熱平衡 → S が最大となり変化しない



自由エネルギー

S の増大 ⟷ 系の微視的状態数の増大
(乱雑さ)
(例) 2種の気体の自発的混合
分子間相互作用がなくても
自発的混合は起こる。

混合状態はエネルギー的に有利でなくても
<u>エントロピー的</u>に好ましい

巨視的、現象論的 熱力学量 S ⟷ 微視的 配置、状態数 W

統計力学

$$S = k_B \ln W$$

k_B：ボルツマン定数

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN \quad \cdots ①$$

Uは、S, V, N の関数であり

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

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

---

① より

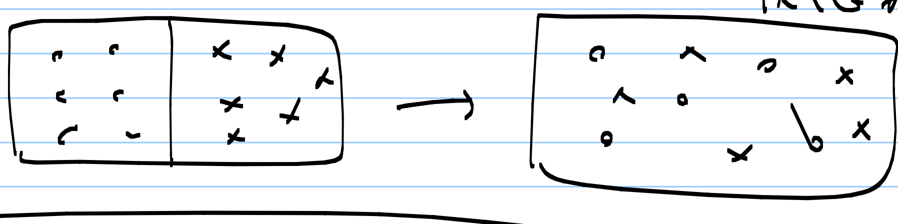
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

S は U, V, N の関数であり

(☆) $$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

統計力学 → $S = k_B \ln W$

W：状態数



種々の熱力学的ポテンシャル

$$F \equiv U - TS$$ （ヘルムホルツの自由エネルギー）