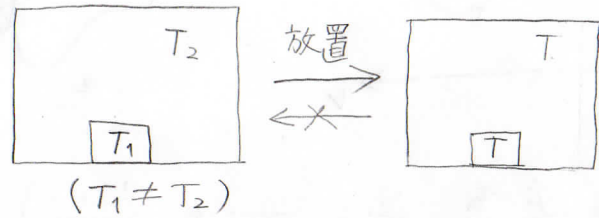


熱力学第二法則とエントロピー

★熱力学第二法則とは？

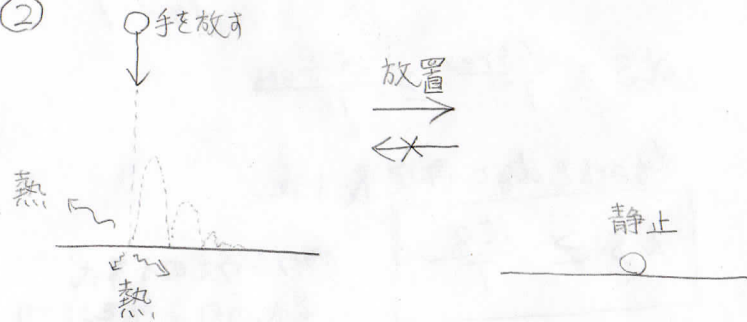
自発的な変化には方向がある

例) ①



一度均一な温度になった後は、外界から干渉されない限り、不均一に戻ることはない。

②



静止した物体が、周囲から熱を集めて再び跳ね上がることはない。

エネルギーが散逸する方向(不均一から均一)へ自発的な変化が起こる



散逸の度合いを表す量を定義することで

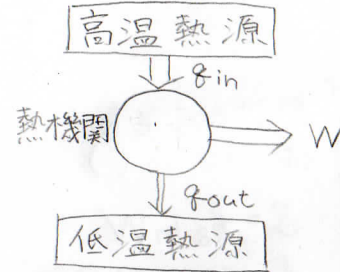
自発的な変化の方向を式で表現できる

→ エントロピー S

★熱力学第二法則の表現

•ケルビンの法則(トマソンの原理)

熱源から熱を吸収して、その全量を仕事に転換するような過程は存在しない。

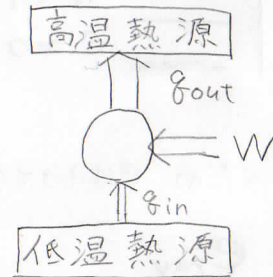


$$Q_{in} = W \text{ とはならない}$$

$$\text{熱効率 } e < 1$$

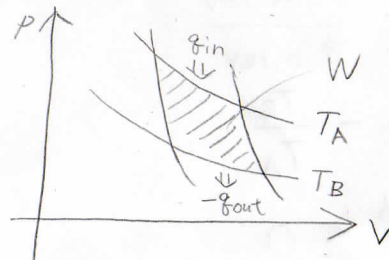
•クラウジウスの法則(一の原理)

低温熱源から高温熱源へ、自発的に熱が流れることはない



$$Q_{in} > 0 \Rightarrow W > 0$$

★カルノーサイクル



タービンが回る際の摩擦などに伴い不可逆となる

$$e = \frac{W}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} + Q_{out}}{Q_{in}} = \frac{T_A - T_B}{T_A} \text{ (可逆)}$$

$$\frac{q_{out}}{q_{in}} = - \frac{T_B}{T_A}$$

$$\frac{q_{in}}{T_A} + \frac{q_{out}}{T_B} = 0$$

エントロピー - S を定義

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

サイクル 1 周分のエントロピー変化 ΔS

$$\Delta S = \frac{q_{in}}{T_A} + \frac{q_{out}}{T_B} = 0$$

$$= 0 \text{ (可逆)}$$

統計的な定義
(ボルツマンの式)

$$S = k_B \ln W$$

k_B はボルツマン定数
 W : 微視的状態の数

$T \approx 0 \text{ K}$ のとき

$\uparrow E$

_____ $W \approx 1$
_____ $S \approx 0 \text{ J/K}$
●●●●●

不可逆な場合、余計に熱が出ていくため、 e は小さくなる

$$e_{arb} = 1 + \frac{q_{out,arb}}{q_{in,arb}} \leq e_{rev}$$

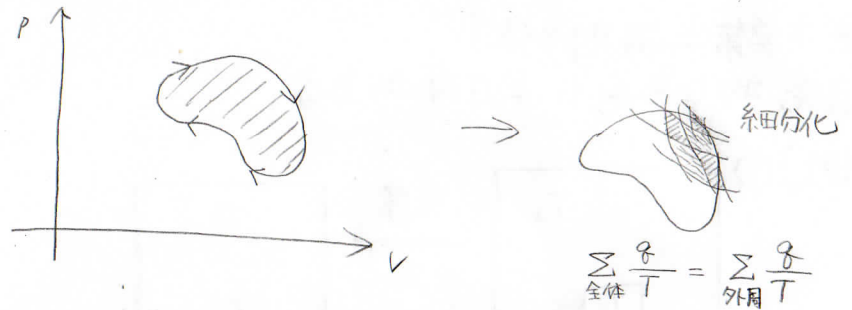
$$\frac{q_{out,arb}}{q_{in,arb}} \leq \frac{q_{out,rev}}{q_{in,rev}} = - \frac{T_B}{T_A}$$

$$\frac{q_{in,arb}}{T_A} + \frac{q_{out,arb}}{T_B} \leq 0$$

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0$$

サイクル 1 周分

より一般的な熱機関でも、



可逆系 $\sum_i \left(\frac{q_{in,i}}{T_{A,i}} + \frac{q_{out,i}}{T_{B,i}} \right) = 0$
 ΔS_i

不可逆系 $\sum_i \left(\frac{q_{in,i}}{T_{A,i}} + \frac{q_{out,i}}{T_{B,i}} \right) < 0$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \geq \frac{dq_{arb}}{T}$$

dq_{arb} を dq と再定義すると、

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

クラウジウスの不等式
変化の自発性を説明

外界から隔離された孤立系 ($dq=0$) では、

$$dS \geq 0$$

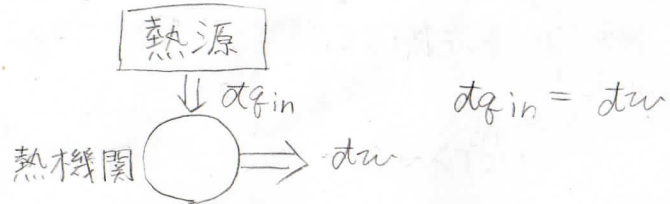
エントロピー増大則
孤立系において、エントロピーは
減少しない

★ 先に挙げた熱力学第二法則の2通りの表現を式を使って証明すると?

答え

・ケルビンの法則

$dq_{out} = 0$ と仮定



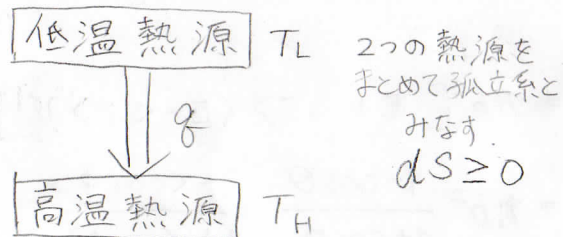
熱機関について

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_{in}}{T} > 0$$

$\oint \frac{dq}{T} \leq 0$ に反するため、このような熱機関は存在しない。

$$dq_{out} \neq 0$$

・クラウジウスの法則



$$dS = -\frac{dq}{T_L} + \frac{dq}{T_H}$$

$$T_L < T_H \text{ より } T_L^{-1} > T_H^{-1}$$

したがって、 $dS < 0$

エントロピー増大則と矛盾。

このような熱の移動は起こらない