No. Date

5.4 理想気体

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1}\right]$$ が知られている

$(S_0 = S(U_0, V_0, N_0))$

$B = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{cRN}{U}$　∴ $\underline{U} = \frac{cRN}{B} = \underline{cRNT}$

$\Pi_V = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{RN}{V}$

∴ $P = -P_V = T\Pi_V = \frac{RNT}{V}$

∴ $\underline{PV = RNT}$

これは理想気体に対してのみ成立

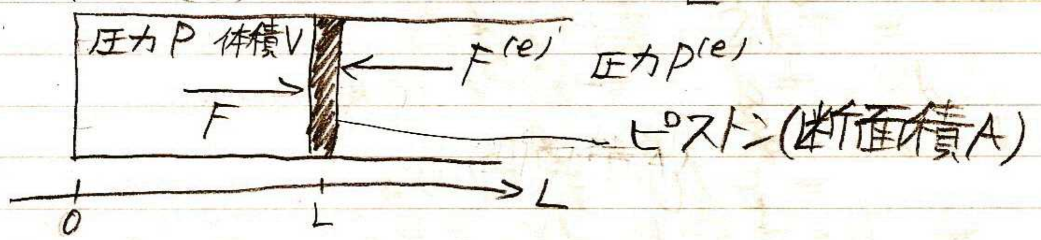
5.5 Nernst-Planck の仮説（熱力学第三法則）

$$\boxed{\lim_{T \to +0} S = 0}$$

第6章 仕事と熱

エネルギー移動に注目

6.1 マクロ変数としての力，圧力，位置



$F = PA$

$F^{(e)} = P^{(e)}A$

ピストン全体が受ける正味の力 $F_{total} = F - F^{(e)} = (P - P^{(e)})A$

$V = AL$

6.2 力学的仕事と熱の移動

$$\Delta U = W_M + Q$$

W_M：外部系が内部系にする力学的仕事

Q：吸収熱

6.3 仕事や熱についての注意

6.3.1 $Q > 0 \Rightarrow S$ が増加

6.3.2. U, V, N, S, T, P などは、各平衡状態に対して一意的に決まり、このような量を状態量という。

6.3.3 熱力学第1法則 $\Delta U = W_M + Q$

6.3.4 略

6.3.5 $\boxed{dU = d'W_M + d'Q}$

$(d'W_M \propto dL,\ d'Q \propto dL)$

6.4 無限にゆっくりした過程(準静的過程)における仕事

$F_{total} \to 0$ となるので

$$F^{(e)} = F = PA$$

$$\therefore W_M = -\int_L^{L+\Delta L} PA\,dL = -\int_V^{V+\Delta V} P\,dV$$

$\Delta L \to dL$ のとき

$$d'W_M = -P\,dV$$

$$\therefore \boxed{dU = d'Q - P\,dV}$$

6.5 準静的過程における熱の移動

1種類の気体の単純系で

$$U = U(S, V, N)$$

$$\therefore dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

$$= T\,dS - P\,dV \quad (\because dN = 0)$$

No. Date

$\therefore \boxed{\underline{d'Q} = dU - d'W_M = \underline{TdS}}$

断熱過程では$d'Q=0$なので
$dS = \frac{d'Q}{T} = 0$
よってSは変化しない

6.5.2
$Q = \int_{始}^{終} d'Q = \int_{始}^{終} TdS$

6.6 略

6.7 平衡と非平衡の狭間で
6.7.1 エネルギーが保存される
6.7.2 略

6.8 略

第7章 準静的過程における一般の仕事と熱

7.1 $Q \equiv \Delta U - W$ (W: 外からのエネルギー移動)

7.2 気体が透過性の容器に入っている場合
$dN \neq 0$となるため
$dU = TdS - PdV + \mu dN$
粒子の出入りによる仕事(化学的仕事) $d'W_c \equiv \mu dN$
$\therefore dU = d'Q + d'W_M + d'W_c$

7.3 一般の系の場合
$W = \sum_{k} W_k$ (ただし $W_k = \int_{始}^{終} d'W_k$, $d'W_k \equiv P_k dX_k$)

第8章　2つの系の間の平衡

8.1 熱交換が可能な単純系の間の温度の一致

$$S \geq S^{(1)} + S^{(2)}$$

$U^{(1)}$以外の変数 $X_1^{(1)}, X_2^{(1)}, \cdots$ を固定する内部束縛

$C_1, C_2 \cdots$ を与えたとき等号が成立するのは

$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(1)}} = 0$ のとき

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} = B^{(1)}$$

$$\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \frac{\partial U^{(2)}}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \frac{\partial}{\partial U^{(1)}}(U - U^{(1)}) = -\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} = -B^{(2)}$$

より

$$B^{(1)} - B^{(2)} = 0$$

$$\therefore B^{(1)} = B^{(2)} \quad \frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad \therefore \underline{T^{(1)} = T^{(2)}}$$

8.2 略

8.3 2つの系の示強変数の一致 ―― 一般の場合

$S^{(1)} + S^{(2)}$ が最大

$$\Rightarrow \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_k^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_k^{(1)}} = 0$$

$$\therefore \Pi_k^{(1)} - \Pi_k^{(2)} = 0$$

$$\therefore \boxed{\begin{aligned} \Pi_k^{(1)} &= \Pi_k^{(2)} \\ P_k^{(1)} &= P_k^{(2)} \end{aligned}}$$

8.4 部分系のマクロ変数の値の決定法

各単純形の基本関係式、一組の $U, X_1, \cdots X_t$ の値, $C_1, C_2, \cdots, C_b$ が与えられればマクロ変数が分かる。

8.5 略

第9章 エントロピー原理

9.1 略

9.2 略

No. Date . .

9.3. $S = \max(S^{(1)} + S^{(2)})$
内部束縛を除去すると、$(U^{(1)}, X_1^{(1)}, X_2^{(1)}, \cdots)$
の変域が広がるため、Sはそのままか、大きくなる

9.4 $S = \max(S^{(1)} + S^{(2)})$
$S^{(1)} + S^{(2)}$が最大値をとっているときに内部束縛を課してもSは変化しない

9.5 9.3、9.4より孤立系において内部束縛の変化によりSが減ることはないことがわかる
(エントロピー増加則)

9.6 $S_{total} = S^{(1)} + S^{(2)} + \cdots$
$\Delta S_{total} \geq 0$であるとき$\Delta S^{(1)} < 0$は可能
(ただし、制限あり)

9.6.1 エントロピー変化が無視できて、エネルギー変化が力学的仕事だけで勘定できる系を可逆仕事源という。

9.6.2 断熱変化
$$\Delta S_{全系} = \Delta S_{系} + \Delta S_{可逆仕事源} \geq 0$$
準静的過程では$\Delta S_{可逆仕事源} = 0 \Rightarrow \Delta S_{系} \geq 0$
(熱力学第2法則)

9.7 $T_H(U_H) \neq T_L(U_L) \longrightarrow T_H(U_H - Q) = T_L(U_L + Q)$
と変化するとき
$\beta = \frac{1}{T}$はUに関して単調減少するので
$Q > 0$では
$$\frac{1}{T_H(U_H)} \leq \frac{1}{T_H(U_H - Q)} = \frac{1}{T_L(U_L + Q)} \leq \frac{1}{T_L(U_L)}$$
$\therefore T_L(U_L) < T_H(U_H)$
$Q < 0$では $T_L(U_L) > T_H(U_H)$
よって熱は温度の高い方から低い方へ移動

9.8 準静的過程では

$$\Delta S = \int_{始}^{終} \frac{d'Q}{T}$$

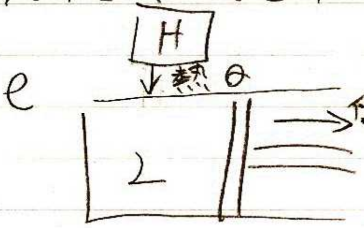
が成立

第10章 熱と仕事の変換

10.1 仕事から熱への変換は100%の効率で可能

仕事から熱への変換効率 $\eta_{W\to Q} = \frac{Q^{(e)}}{W^{(e)}}$

10.2 熱から仕事への変換



$T_H(U_H) > T_L(U_L)$

$$S_H(U_H - Q) + S_L(U_H + Q - W^{(e)}) + S^{(e)} + \Delta S^{(e)} \geq S_H(U_H) + S_L(U_L) + S^{(e)}$$

$$\therefore S_H(U_H - Q) - S_H(U_H) + S_L(U_L + Q - W^{(e)}) - S_L(U_L) + \Delta S^{(e)} \geq 0$$

数学の定理

上に凸な関数 $f(x)$ について

$$f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) \geq f(x)$$

即ち $f(x) - f(x_0) \leq f'(x_0)(x - x_0)$

$$\therefore \frac{-Q}{T_H(U_H)} + \frac{Q - W^{(e)}}{T_L(U_L)} + \Delta S^{(e)} \geq 0$$

$$\therefore (T_H - T_L)Q + T_H T_L \Delta S^{(e)} \geq T_H W^{(e)}$$

$$\eta_{Q\to W} \equiv \frac{W^{(e)}}{Q} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} + \frac{T_L \Delta S^{(e)}}{Q}$$

外部系が可逆仕事源のとき $\Delta S^{(e)} = 0$

$$\therefore \boxed{\eta_{Q\to W} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H}}$$

よって熱から仕事への変換は100%でない