

クラウジウスによる熱力学的エントロピー

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{V} dV \quad (\because PV = n R T)$$

$$= n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$= n R T \left[\ln V \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= n R T (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$= n R T \left(\ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$= n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \frac{Q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

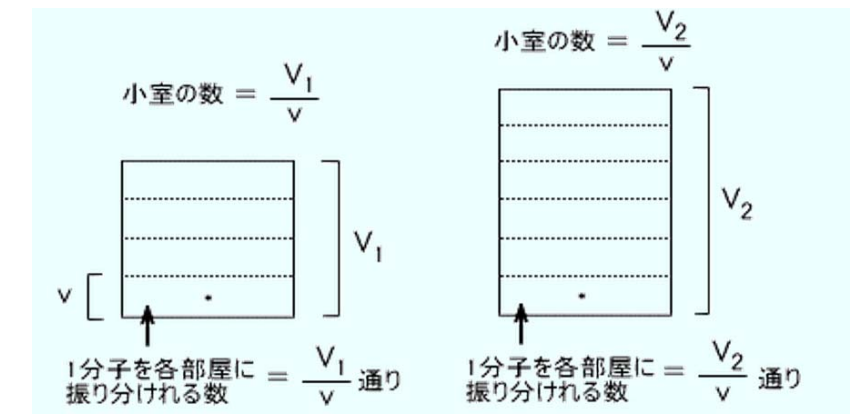
$\frac{V_2}{V_1}$ は状態量、エントロピーの単位は (J/K)

ボルツマンによるミクロに定義されたエントロピー

$$S = k \ln W$$

k : ボルツマン定数
 S : エントロピー
 W : 微視的状态数 (状態確率)
 ミクロ的な状態の数

W……空間に仮想的な仕切りを考えて、『粒子が、どちらの部屋に入るか』という確率的な場合の数



$V_2 = 2 V_1$ のとき

$$S = k \ln W$$

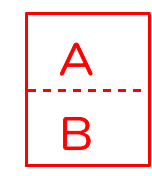
$$= k \ln 2^{n N_0}$$

n : モル数 N_0 : アボガドロ数

$$= k \ln 2^N$$

N : n モルの粒子数

2^N ……体積が2倍になったとして、仮想的な仕切りを考えて、A側またはB側のどちら側に、粒子が存在するかを (入るかを) 考えたときの場合の数。



それぞれの粒子について、A側に入るか、B側に入るかの2通りの場合がある。

N個

$$\underbrace{2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2}_{N \text{ 個}} = 2^N \text{ 通り}$$

クラウジウスのエントロピーとボルツマンのエントロピーの同一性

$V_2 = 2 V_1$ のとき

$$\frac{Q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (n : \text{モル数})$$

$$= n R \ln \frac{2 V_1}{V_1} \quad (\because V_2 = 2 V_1)$$

$$= n (N_0 k) \ln 2 \quad (\because R = N_0 k)$$

$$= k \ln 2^{n N_0}$$

$$= k \ln 2^N$$

N : n モルの粒子数

$$N = n N_0$$

$$S_A = k \ln W_A$$

$$S_B = k \ln W_B$$

$$\begin{aligned} S_A + S_B &= k \ln W_A + k \ln W_B \\ &= k \left(\ln W_A + \ln W_B \right) = k \ln (W_A \times W_B) \end{aligned}$$

エントロピーは、加算することができる。

⇒ エントロピーは、**示量性**である。