

## クラウジウスによる熱力学的エントロピー

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

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

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

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

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

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

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

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

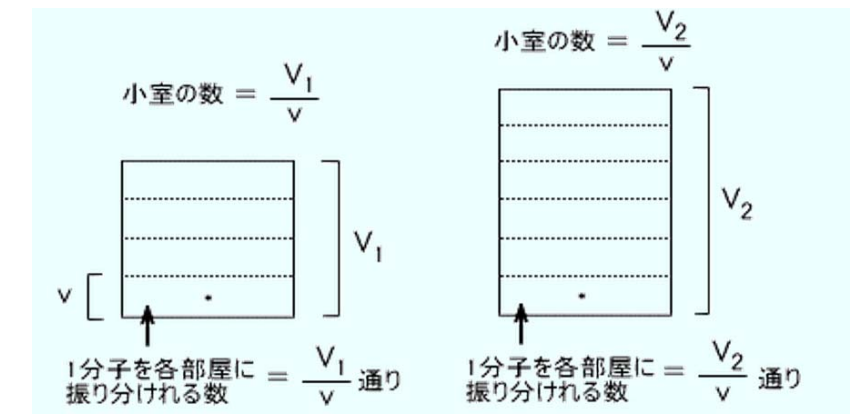
$\frac{V_2}{V_1}$  は状態量、エントロピーの単位は (J/K)

## 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

$$S = k \ln W$$

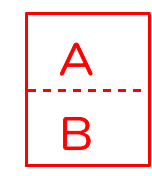
$$= k \ln 2^{n N_0}$$

$n$  : 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

$$\frac{Q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (n : \text{モル数})$$
$$= n R \ln \frac{2 V_1}{V_1} \quad (\because V_2 = 2 V_1)$$

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

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

$N_0$  : アボガドロ数  
 $k$  : ボルツマン定数

$$= k \ln 2^N$$

$N$  :  $n$ モルの粒子数

$$N = n N_0$$

$$S_A = k \ln W_A$$

$$S_B = k \ln W_B$$

$$S_A + S_B = k \ln W_A + k \ln W_B$$
$$= k \left( \ln W_A + \ln W_B \right) = k \ln (W_A \times W_B)$$

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。