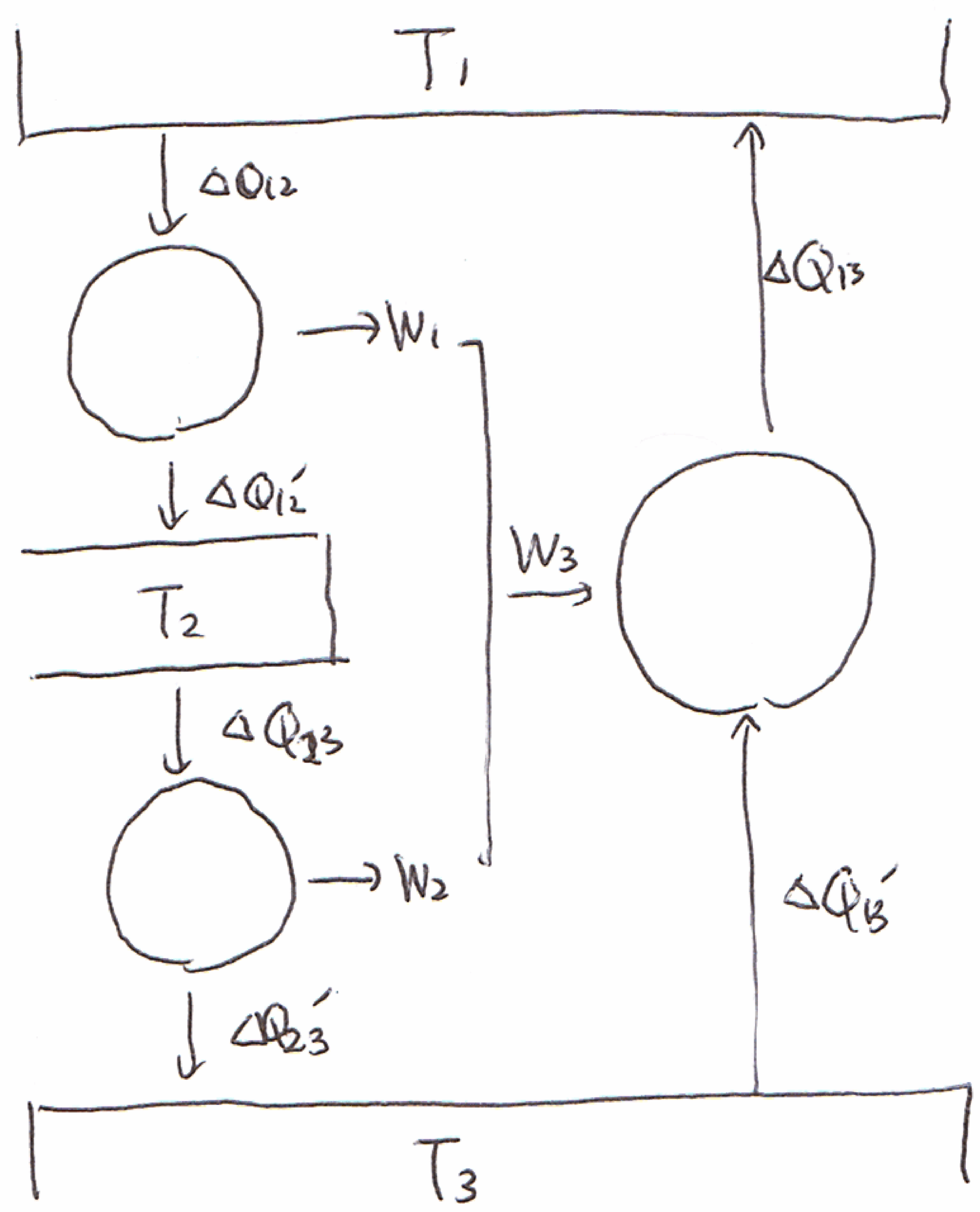
4/15

熱力学における温度

カルノーサイクルの効率

$\eta_c(T_1, T_2)$ … 最大（一意的）

Tの満たすべき関係を考える



$(T_1 > T_2 > T_3)$

仕事

$$W_1 = \Delta Q_{12} - \Delta Q_{12}' = \eta_{12} \Delta Q_{12} \quad -①$$

$$W_2 = \Delta Q_{23} - \Delta Q_{23}' = \eta_{23} \Delta Q_{23} \quad -②$$

$$W_3 = \Delta Q_{13} - \Delta Q_{13}' = \eta_{13} \Delta Q_{13} \quad -③$$

全体として可逆サイクルにする

$$\Delta Q_{12} = \Delta Q_{13} \quad -④$$

$$\Delta Q_{23}' = \Delta Q_{13}' \quad -⑤$$

$$\Delta Q_{12}' = \Delta Q_{23} \quad -⑥$$

① ⇔ $(1-\eta_{12}) \Delta Q_{12} = \Delta Q_{12}'$

② ⇔ $(1-\eta_{23}) \Delta Q_{23} = \Delta Q_{23}'$

↳ $(1-\eta_{12})(1-\eta_{23}) \Delta Q_{12} = \Delta Q_{23}'$ （∵ ⑥）

③ ⇔ $(1-\eta_{13}) \Delta Q_{13} = \Delta Q_{13}'$

∴ $(1-\eta_{12})(1-\eta_{23}) = 1-\eta_{13}$ （∵ ④, ⑤）

$(1-\eta_{12})(1-\eta_{23}) = 1-\eta_{13}$

$\to 1-\eta_c(T_1,T_2) = \dfrac{f(T_1)}{f(T_2)} \quad (T_1 > T_2)$

$0 \le \eta_c(T_1,T_2) \le 1$ より $f(T)$ を T の単調減少関数にとればよい

ex)

$f(T) = \dfrac{1}{T}$ → 採用：熱力学的温度（ジュールの法則に基づいた温度と一致）

$= e^{-T}$ ← これを選んだら…

温度計の目盛りの位置が変わるだけ

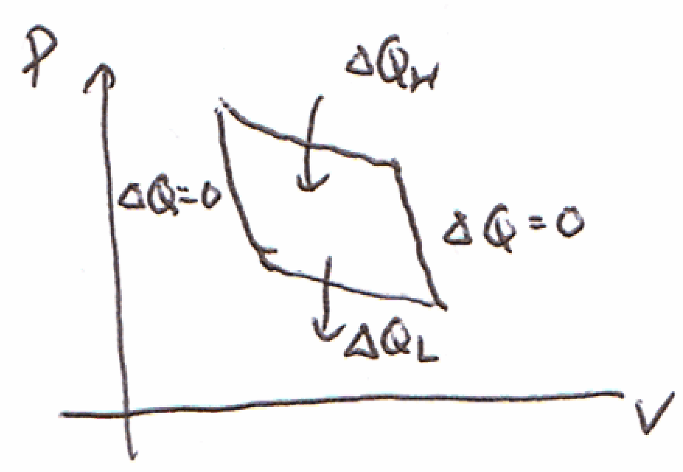
熱力学の定式化

$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

$= \Delta Q - pdV + \mu dN$

状態量（熱平衡状態に対して一意に決まっている量）で表したい

カルノーサイクル



$1-\eta_c(T_1,T_2) = \dfrac{\Delta Q_L}{\Delta Q_H} = \dfrac{T_2}{T_1}$

$\Leftrightarrow \dfrac{\Delta Q_H}{T_1} = \dfrac{\Delta Q_L}{T_2}$

$\to \oint_c \dfrac{\Delta Q}{T} = 0$， $S \equiv \dfrac{\Delta Q}{T}$ エントロピー

→ 状態量

任意の可逆サイクルはカルノーサイクルの和で表すことができるので，

任意の可逆サイクルに対しエントロピーは状態量となる（$\oint dS = 0$）

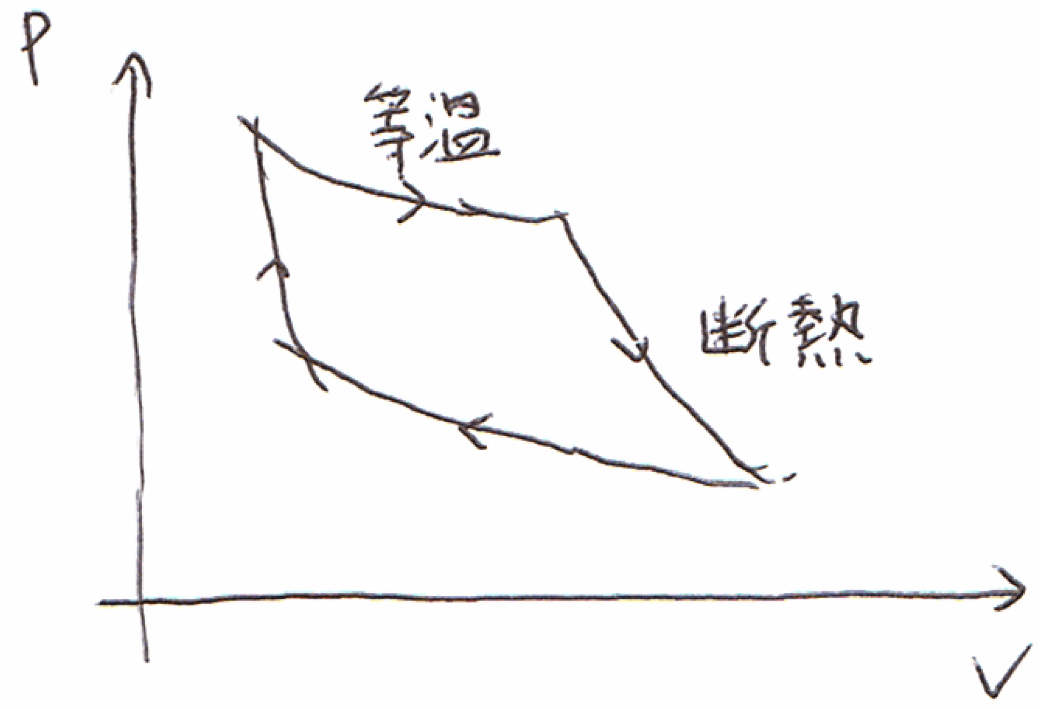
↳ $dU = TdS - pdV + \mu dN$

熱力学の基礎方程式

理想気体の熱力学

$$\begin{cases} pV = nRT' \\ U = C_v T' \end{cases} \quad \leftarrow T'(\text{経験温度})$$

これを用いてカルノーサイクルの効率を求め $T' = T$ となることを示す



等温 $pV = \mathrm{const}$

断熱 $pV^{\gamma} = \mathrm{const}$ $\left(\gamma = \frac{C_p}{C_v},\ C_p = C_v + R\right)$

$$\rightarrow \boxed{\eta_c(T_1', T_2') = 1 - \frac{T_2'}{T_1'}}$$

レポート（物理学科を除く）

〆切：GW明けの初めの授業

$dU = TdS - pdV + \mu dN$ 独立変数 S, V, N

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

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

$$= -p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

→ すっきりしない

－偏微分の公式－

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

熱力学ポテンシャル

$F = U - TS$ $\quad dF = (TdS - pdV + \mu dN) - (TdS + SdT)$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$= -SdT - pdV + \mu dN$$

$\rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P$ すっきり

$G = U - TS + PV$ $\quad dG = -SdT + VdP + \mu dN$

ギブスの自由エネルギー

$H = U + PV$ $\quad dH = TdS + VdP + \mu dN$

エンタルピー

$0 = U - TS + PV - \mu N$ $\rightarrow$ $0 = -SdT + VdP - Nd\mu$

ギブス・デュエムの関係

↑

Uの示量性より導かれる.