

例題 8 (孤立系のエントロピー増大則)

次の過程における系のエントロピーの変化 ΔS を求め、その過程が不可逆過程であることを示せ。

1. 熱伝導によって高温の熱源から低温の熱源に熱が移動する過程
2. 摩擦によって熱が発生する過程
3. (理想) 気体が真空中へ断熱的に膨張する過程

(解答例)

1. 二つの熱源の温度を T_1, T_2 ($T_1 > T_2$) とし、高温 T_1 の熱源から低温 T_2 の熱源に熱量 Q が移動する場合を考える。実際の過程では二つの熱源は外界から孤立しているとする。すなわち

$$\int \frac{d'Q}{T} = 0.$$

一方、エントロピーの変化を求めるために、この変化を準静的過程として実現する：二つの熱源の間にカルノーサイクルを働かせ、高温熱源から熱量 Q を吸収し、低温熱源に熱量 Q' を捨てる。さらに、透熱壁をもつピストン内に (理想) 気体を封入したものを、低温熱源に接触させて等温的に圧縮することで、カルノーサイクルから得られた仕事 $W = Q - Q'$ を熱に変換し低温熱源に移す。これらの準静的過程の間の、二つの熱源全体のエントロピーの変化は

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) Q > 0 \quad (T_1 > T_2).$$

これらの結果から

$$\Delta S > \int \frac{d'Q}{T} = 0$$

が成立しており、この過程は不可逆過程であることがわかる。

2. 他の物体との間の摩擦によって、温度 T の物体が熱量 Q を受け取り、暖められたとする。熱量 Q は系の他の部分から移動したのではなく、仕事から生じたものであるから、系全体のエントロピーの変化は

$$\Delta S = Q/T > 0.$$

従って、この過程は不可逆過程である。

3. 温度 T , 1 モルの理想気体が断熱的な自由膨張によって体積 V_1 から V_2 ($V_2 > V_1$) まで膨張するものとする . このとき理想気体の内部エネルギーの変化はない . 理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるから , 従って , 温度変化もない . 実際の過程は断熱的であるから , $\int \frac{d'Q}{T} = 0$.

一方 , エントロピーの変化を求めるために理想気体の状態の変化を準静的に実現する : 理想気体を温度 T の熱源に接触させて , 等温的に体積 V_1 から V_2 まで膨張させる . このとき , 内部エネルギーの変化はなく , 理想気体が吸収する熱量 Q は , 理想気体のする仕事 W に等しい : $Q = W = RT \log(V_2/V_1)$. これより理想気体のエントロピーの変化は

$$\Delta S = Q/T = R \log(V_2/V_1) > 0 .$$

従って , この過程は不可逆過程である .