

例題 6B (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
 4. 2 種類の (理想) 気体が拡散によって混合する過程
-

(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.

4. 体積 V の箱が体積 V_1, V_2 の二つの領域にしきりで区切られている. 二つの領域には, 2 種類の理想気体が, それぞれ N_1 モル, N_2 モルずつ入っている. 理想気体はいずれも温度 T , 圧力 p になっているものとする. しきりを取り去ると, 2 種類の理想気体は箱全体に拡散・混合して, 平衡に達する. この 2 種類の理想気体の状態の変化を準静的に実現する: まず, それぞれの理想気体の体積を等温的に体積 V まで膨張させる. このとき, それぞれの理想気体が吸収する熱量 Q_1, Q_2 は外界にする仕事に等しい:

$$Q_1 = N_1 RT \log(V/V_1), \quad Q_2 = N_2 RT \log(V/V_2).$$

次に, それぞれ体積 V を占める 2 種類の理想気体を, 半透膜を用いて, 一つの体積 V の箱にまとめる. これらの準静的過程の間の, 2 種類の理想気体のエントロピーの変化は, それぞれ,

$$\Delta S_1 = Q_1/T = N_1 R \log(V/V_1), \quad \Delta S_2 = Q_2/T = N_2 R \log(V/V_2)$$

ただし, ここで $V_1 = N_1 RT/p$, $V_2 = N_2 RT/p$, $V = (N_1 + N_2)RT/p$ が成り立つ. これより, 系全体のエントロピーの変化は

$$\Delta S = -R \left\{ N_1 \log \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 \log \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \right\} > 0.$$

従って, この過程は不可逆過程である.