

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. (理想) 気体が真空中へ断熱的に膨張する過程
3. 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 ($T_2 > T_1$) 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

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

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. 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。

3. 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．