

7. エントロピー (続き)

7-2 エントロピーの定義

定理1 系Sが状態AからBまで変化する過程を考える．可逆過程に沿った積分

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

の値は，両端の状態A，Bのみに依存し，過程にはよらない．

証明 AからBに至る異なる2つの可逆過程をI，IIとする．証明すべきは

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II} .$$

ここで両辺はそれぞれ過程I，IIに沿った積分．

循環過程AIBIIAを考える．これにクラウジウスの不等式を適用するとこれは可逆過程であるから

$$\oint_{AIBIIA} \frac{dQ}{T} = 0$$

積分を2つに分解

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II} = 0$$

IIに沿ったBからA，AからBの可逆過程でdQは符号を除いて等しいから，第2の積分は $-\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$ に等しい．ゆえに定理が証明された．

エントロピー 上記の定理から新しい状態量が定義可．系のある平衡状態Oを任意に選択，基準状態とする．Aを別の平衡状態として可逆過程にそった積分

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

を考える．この積分は状態OとAのみに依存．Oは固定．よって変数Sは状態Aのみの関数．この状態変数Sを状態Aにおける系のエントロピーと呼ぶ．

定理2 平衡状態A，Bにおける系のエントロピーを $S(A)$ ， $S(B)$ とする．このとき

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立．ただし積分は状態AからBに至る任意の可逆過程に沿って行う．

証明 一度 A から O に向かい, O を経由して B に至る可逆過程を考える. すると

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^O \frac{dQ}{T} + \int_O^B \frac{dQ}{T}$$

定義によって $\int_O^B \frac{dQ}{T} = S(B)$. また $\int_A^O \frac{dQ}{T} = -\int_O^A \frac{dQ}{T} = S(A)$. ゆえに定理が証明された.

問 新たな基準状態 O' を選んだ場合, 状態 A のエントロピーと状態 O を基準にとった場合の値との差は, 状態 A に無関係な定数であることを示せ.

微小可逆変化の場合のエントロピー変化 温度 T の熱源と交換する熱量を dQ , 系のエントロピー変化は

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

一様単成分流体系では熱力学第一法則の微分形は

$$dU = -PdV + TdS.$$

示量性 いくつかの部分からなる系のエントロピーは, 多くの場合, 各部分のエントロピーの和に等しい. そのための条件は

- 内部エネルギー = 各部分の内部エネルギーの和
- 仕事 = 各部分の行う仕事の和

多くの場合, この加算性の条件はよく成立¹. エントロピーは示量性変数とみなせる.

一様でない系にもエントロピーを定義可能. 一様で平衡状態にあるとみなせる部分系に分割して各部分のエントロピーを求め, その総和を取る.

7-3 エントロピー増大の法則

定理 系 S の状態 A, B のエントロピーをそれぞれ $S(A), S(B)$ とする. ある過程 (可逆でも不可逆でもよい) により系 S を A から B まで変化させたとき,

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立. ここで積分は過程に沿って行う. 等号は過程が可逆な場合に成立.

¹成り立っていない系としては, 表面エネルギーが重要な系や, 自己重力が重要な系などがある

証明 過程 I に沿って系を A から B に変化させ，次に可逆過程 II に沿って B から A に戻る循環過程を考える．クラウジウスの不等式により

$$\oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

左辺は

$$\begin{aligned} \oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} &= \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_I \\ &= \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + S(A) - S(B) \end{aligned}$$

移項して

$$S(B) - S(A) \geq \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I.$$

孤立系への適用 外界と熱交換なし． $dQ = 0$ ゆえ

$$S(B) \geq S(A).$$

孤立系では如何なる過程においても系のエントロピーは始状態における値よりも小さくなり得ない．

孤立系の安定性 孤立系の内部エネルギーが定まっているとき，系が最大のエントロピーを持てばそれ以上変化しない．つまり

- 孤立系ではエントロピー最大の状態が最も安定．
- 孤立系の自発的变化ではエントロピーは必ず増大する．

例 1: 熱伝導 A_1, A_2 の 2 つの部分からなる孤立系．各部の温度をそれぞれ $T_1, T_2, T_2 > T_1$ とする．このとき熱は高温の A_2 から低温の A_1 へ流れる．その量を Q とすれば全系のエントロピー変化は

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

例 2: 摩擦 可動ピストンで仕切られた 2 つの部分系を持つ孤立系．部分系の圧力が異なっていれば内部で仕事が生じる．これが摩擦によって熱に転換．摩擦の生じた部分は熱を受け取り，エントロピー増加．しかし他の部分は熱のやりとりはなく，エントロピー変化なし．系の全エントロピーは増加．

7-4 エントロピーの解釈

熱力学的状態と力学的状態 前者は温度，圧力など少数の変数で状態指定．後者は n 質点系なら $6N$ 個の変数で指定．1 つの熱力学的状態には多数の力学的状態 (微視的状态) が含まれている．

熱力学的状態に対応する力学的状態の個数を π とする (数え方は統計力学で与えられる) . 孤立系で起こる自発的变化はこの π の数が増す (より実現確率の高い) 方向に進むと考えられる . したがって π とエントロピーには関係がありそう .

実は π とエントロピーの間には

$$S = k \log \pi$$

の関係がある . ここで k はボルツマン定数 .

対数になる理由 $S = f(\pi)$ という関数関係を仮定 (これが成り立つことはここでは証明しない) . 2つの部分系 A_1, A_2 からなる系があり , 加算性の条件を満たすとする . それぞれのエントロピーと力学的状態数を S_1, S_2, π_1, π_2 とすると

$$S_1 = f(\pi_1), S_2 = f(\pi_2)$$

全系のエントロピーは

$$S = S_1 + S_2.$$

全系の状態数は

$$\pi = \pi_1 \pi_2.$$

したがって

$$f(\pi_1 \pi_2) = f(\pi_1) + f(\pi_2).$$

ここから関数 f は関数方程式 $f(xy) = f(x) + f(y)$ を恒等的に満たさなくてはならない .

$y = 1 + \epsilon$ (ϵ は微小量) とおくと $f(x + x\epsilon) = f(x) + f(1 + \epsilon)$. これをテイラー展開して 1 次の微小量までとれば

$$f(x) + f'(x)\epsilon x = f(x) + f(1) + f'(1)\epsilon$$

$\epsilon = 0$ において $f(1) = 0$, ゆえに

$$f'(x) = \frac{k}{x}$$

ここで $f'(1) = k$ とおいた . ゆえにこの式を積分すると

$$f(x) = k \log x + const.$$

したがって

$$S = k \log \pi + const.$$