

6 熱力学第2法則、エントロピー

6.1 可逆過程と不可逆過程

可逆過程と不可逆過程の区別は簡単である。その過程をビデオにとり、時間を逆転させて再生したとき、全く不自然な感じがしなければ、その逆過程も可能ということで、可逆過程 (reversible) と呼ぶ。不自然な感じがすれば、その過程は不可逆である。例えば、竜巻により家が崩壊する過程は、その逆の過程は常識的にはありえないので、不可逆過程 (irreversible) である。

1. 不可逆過程の例

- (a) 熱が高温の物体から低温の物体に拡散する。
- (b) 容器の片隅の濃厚な気体が容器全体に広がる。
- (c) 動いている物体が摩擦により減速を受け、最後に静止する。

2. 可逆過程の例

- (a) 容器を温度 T の熱浴に浸して、ピストンの操作によりゆっくりと体積を変化させる。
- (b) バネに取り付けられた物体が振動をする。ただし摩擦は考えない。

日常での経験とか、頭の中での想像によると、不可逆過程では時間を反転すると変な現象になっているが、可逆ではごく自然な現象である。

6.2 クラウジウスの原理とトムソンの原理

熱力学における不可逆現象は、次のような言葉で表せる：

熱は低温源から高温源へひとりでに流れない。

これクラウジウスの原理と呼ぶ。或いは、

熱はひとりでに力学的な仕事に変わらない

と言ってもよい。これをトムソンの原理と呼ぶ。両者は同じことを表現していて、まとめて熱力学の第2法則と呼び、日常生活で実感している事実である。

クラウジウスの原理とトムソンの原理が同じことを述べていることは次のように説明できる。カルノーサイクルを考えて、高温源は熱機関に熱量 Q_1 だけ与えて、その一部を低温源に Q_2 だけ移し、その差 $Q_1 - Q_2$ を仕事 W に変換する。そして、低温源から何の変化も残さずに熱量 Q_2 だけ高温源に返すことが出来れば、高温源の熱 $Q_1 - Q_2$ がそっくり W に変わったことになる。すなわち熱が後に何の変化も残さずに、ひとりでに仕事に変わったことになる。したがって両者の原理は等価であることが分かる。

6.3 可逆サイクルと不可逆サイクル

可逆サイクルと不可逆サイクルでの効率の計算を試みよう。ある熱機関（可逆、不可逆のどちらでもよい） C と可逆なカルノーサイクル C' の二つを用意して、それらを組み合わせた図 6.1 のような熱機関を考える。温度 T_1 の高温源 R_1 と温度 T_2 の低温源 R_2 の間で C と C' が働く。 C では R_1 から熱 Q_1 を受け取り、 R_2 から熱 Q_2 (< 0) を受け取り、 $Q_1 + Q_2$ の熱を仕事に変える。 C' では、 R_1 から熱 Q'_1 (< 0) を受け取り、 R_2 から熱 Q'_2 を受け取り、そして $Q'_1 + Q'_2$ に相当する仕事を外部にする。全体として、 R_1 から熱 $Q_1 + Q'_1$ を受け取り、 R_2 から熱 $Q_2 + Q'_2$ を受け取り、外に対して $Q_1 + Q'_1 + Q_2 + Q'_2$ の仕事をするようになる。低温源への熱の出入りがゼロであるという条件をつける：

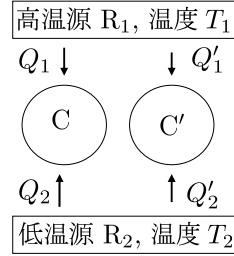


図 6.1: ある熱機関 C とカルノー熱機関 C' 。

$$Q_2 + Q'_2 = 0.$$

すると全体として、 R_1 から熱 $Q_1 + Q'_1$ を受け取り、それをそっくり仕事に変換する。しかしトムソンの原理によると、 R_1 から正の熱を得て、それを仕事に変えることは許されないの、

$$Q_1 + Q'_1 \leq 0 \tag{6.1}$$

である。

次にこの熱機関を逆に働かせる。すなわち Q_1, Q_2, Q'_1, Q'_2 の符号が反転するから、 C は R_1 から熱 $-Q_1$ を受け取り、 R_2 から熱 $-Q_2$ を受け取り、 $-Q_1 - Q_2$ の熱を仕事に変える。 C' では、 R_1 から熱 $-Q'_1$ を受け取り、 R_2 から熱 $-Q'_2$ を受け取り、 $-Q'_1 - Q'_2$ の熱を仕事に変える。全体で高温源が出す熱量は $-(Q_1 + Q'_1)$ である。これが正になることはないの、

$$-(Q_1 + Q'_1) \leq 0 \longrightarrow Q_1 + Q'_1 \geq 0 \tag{6.2}$$

である。(6.1) と (6.2) が両立するのは

$$Q_1 + Q'_1 = 0 \tag{6.3}$$

であり、熱機関が可逆の場合である。 C' は可逆なカルノーサイクルであり、 C が可逆サイクルであれば、全体で可逆である。分かったことは

(6.1) の等号はサイクルが可逆の場合、不可逆の場合は不等号。

である。

それでは熱機関 C の効率を求めよう。カルノーサイクルは可逆であるので、そこでは

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0$$

であることを前の章で示した。(温度はカルノーサイクルの定義を通じて入ってくる)。これに $Q'_2 = -Q_2$ を代入すれば、

$$\frac{Q'_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \longrightarrow Q'_1 = \frac{T_1}{T_2} Q_2.$$

これを (6.1) に代入すれば、

$$Q_1 + \frac{T_1}{T_2} Q_2 \leq 0 \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} \leq 0 \quad (6.4)$$

である。熱機関 C の効率 η は

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (6.5)$$

である。最大効率 $1 - T_2/T_1$ は可逆熱機関に対してであり、不可逆の場合は必ずそれより小さい。

1 サイクルの間に、温度 T_1, T_2 の熱源から熱量 Q_1, Q_2 を受け取る熱機関 C に対しては、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (6.6)$$

の条件が成り立つ。等号は C が可逆の場合で、C が不可逆の場合は不等号である。

6.4 クラウジウスの不等式

図 6.2(a) のように、1 サイクルの間に温度 T_1, T_2, \dots, T_n の熱源 R_1, R_2, \dots, R_n から Q_1, Q_2, \dots, Q_n の熱をもらう熱機関 S を考える。 Q_i が正の場合は S が熱をもらい、負の場合は熱源に対して放出するものとする。すると

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

を示すことが出来る。

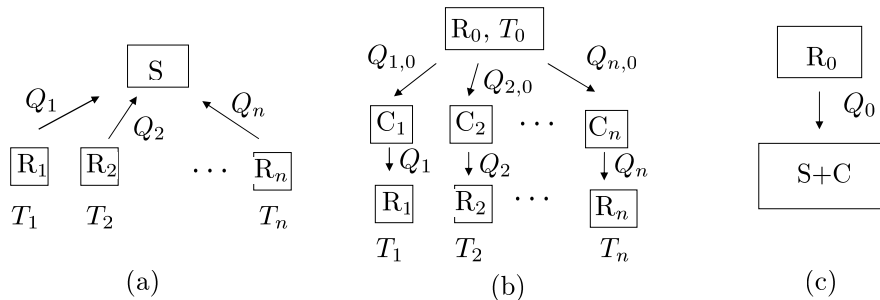


図 6.2: クラウジウスの不等式の導出

それを示すために、図 6.2(b) のように、 n 個のカルノーサイクル C_i を用意する。 C_i は温度 T_i の熱源 R_i と共通の温度 T_0 の熱源 R_0 の間で作動するものとする。 C_i は R_i に Q_i の熱を与え、共通の熱源 R_0 から熱量 $Q_{i,0}$ をもらう。カルノーサイクルの計算から

$$Q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i$$

である。

それでは、図 6.2(c) のように、S と n 個のカルノーサイクル C_i 全体 (C と名づける) を結合させた統合熱機関 S+C をつくり、それを 1 サイクル動かしてみる。全体の熱量の受け渡しの収支は、 R_i からの熱の受け取りの合計はゼロであり、 R_0 から

$$Q_0 = \sum_i Q_{i,0} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

だけの熱を受け取り、それを仕事に変換する。しかしトムソンの原理によると、熱をそっくり仕事に変換できないから、 $Q_0 \leq 0$ でなければならない。ゆえに

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (6.7)$$

でなければならない。

もしシステム全体が可逆なら、逆転可能で、その場合は

$$\sum_i \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0$$

である。ゆえに (6.7) の等号はサイクル S が可逆な場合であり、S が不可逆な場合は不等号が成り立つ。

6.5 エントロピー

(6.7) を無限に多くの熱源と熱を交換する場合に拡張する。すなわち温度 T_i の熱源から dQ_i の熱を受け取りながら、1 サイクルする。すると

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} \leq 0$$

である。微小量の和は積分であるから、

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0. \quad (6.8)$$

ここで \oint は 1 周した積分という意味である。 T' は系の温度 T ではなく、熱源の温度であることを強調するためにプライムをつけた。

特に可逆の場合は

$$\oint \frac{dQ}{T'} = 0. \quad (6.9)$$

である。ここでもう一つ重要なポイントがある。熱源の温度 T' と系の温度 T が異なれば熱の移動は不可逆的に起こる。もし $T' > T$ なら熱は系に移動するが、逆過程では低温の系から高温の熱源に移動するようになるからである。しかしそのような逆過程は許されないので、 $T' > T$ は可逆過程ではゆるされない。同様に、 $T' < T$ も許されない。逆転が可能な可逆過程が許されるためには $T' = T$ が条件である。すなわち可逆なら (6.9) の熱源の温度 T' を系の温度 T で置き換えてもよい:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (6.10)$$

外部の熱源と熱のやり取りをゆっくり行いながら、状態を少しずつ変えて元に戻る図 6.3 のような可逆熱機関の 1 サイクルを考えよう。(6.10) によれば、1 周してくると dQ/T の積分はゼロである：

$$\int_{A\{C\}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B\{C'\}}^A \frac{dQ}{T} = 0 \quad (6.11)$$

しかし可逆であるので、

$$\int_{B\{C'\}}^A \frac{dQ}{T} = - \int_{A\{C\}}^B \frac{dQ}{T}.$$

したがって (6.11) は

$$\int_{A\{C\}}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A\{C'\}}^B \frac{dQ}{T}$$

となる。 C と C' は任意に選べるから、このような性質を持つためには任意の経路に対して、

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A) \quad (6.12)$$

でなければならない。すなわち経路によらず、出発点と最終点での関数値の差で表される。したがって S は、状態が指定されればその値が決まる状態量である。このような S はエントロピーと呼ばれる。温度 T において、微小熱量 dQ が移動すると、そのときのエントロピーの変化 dS は

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (6.13)$$

であり、 dS は積分可能な量である。しかし dQ は積分できない。

6.5.1 エントロピーの変化の例

エントロピーとは、系のランダムさの程度を測る量である。それを直観的に感じ取られる例を考えてみよう。

1. 体積を 2 倍にすると、一つの分子が運動できる空間が 2 倍に広がったのであるから、自由に運動できる空間が増すからエントロピーは増加するであろう。それは次のように裏付けられる。

状態を少し変えれば、内部エネルギーが変化する：

$$dU = dQ - PdV.$$

これは熱力学の第一法則である。しかし変化の過程が可逆過程だとすれば、(6.13) により

$$dQ = TdS$$

であるので、

$$dU = -PdV + TdS \quad (6.14)$$

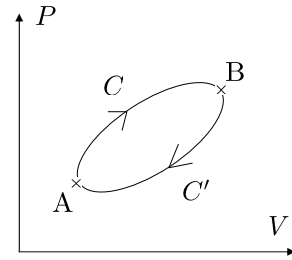


図 6.3: 可逆熱機関の 1 サイクル

である。 n モルの理想気体では、定積比熱を C_v とすれば、 $dU = nC_v dT$, $PV = nRT$ であるので、

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

である。積分が実行できて、

$$S = nC_v \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (6.15)$$

である。 C_v が T の関数であってもよいが、 V の関数ではだめである。理想気体でない場合はエントロピーの表現が (6.15) とは異なる。 S_0 は積分定数であり、ここでは深く考えない。

確かに体積が 2 倍になれば、エントロピーが $nR \ln 2$ だけ増加したことになる。エントロピーは粒子数に比例して、1 モル当たり R の次元を持つ。分子 1 個あたりでは k_B のオーダーである。

- (6.15) は、気体の体積を一定に保って、温度を 2 倍にすると、 $nC_v \ln 2$ だけ増加することを示している。温度が高くなるほうが運動が活発になり、ランダム度は増す。
- 液体を気体にするには、気化熱を加える。1 気圧、 100°C において、水を水蒸気にするには、1g 当たり、 $2.26 \times 10^3 \text{ J}$ の熱を加えなければならない。それによりエントロピーは

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{2.26 \times 10^3}{373} = 6.06 \text{ J}/(\text{g K})$$

だけ増加する。これは水蒸気の状態の方がランダムさが大きいからである。

6.6 不可逆過程におけるエントロピー変化

図 6.4 のように可逆過程と不可逆過程から成り立つ熱機関の 1 サイクルを考えよう。サイクルとして、不可逆過程で A から B へ、可逆過程で B から A に行き、全体として 1 サイクルをなす。全体として不可逆サイクルであるから、(6.8) より

$$\int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T'} + \int_{B(R)}^A \frac{dQ}{T} \leq 0$$

である。可逆過程は反転可能であるから、

$$\int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T'} \leq \int_{A(R)}^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A).$$

孤立した系があり、それは必ずしも熱平衡ではない。例えば粒子が空間的に一様に分布していないかもしれない。しかし外部とは熱的に遮断されているので、 $dQ = 0$ であるので、

$$S(B) - S(A) \geq 0 \quad (6.16)$$

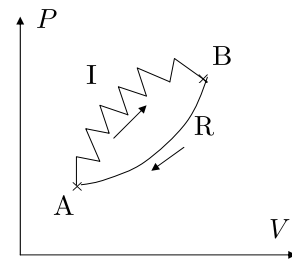


図 6.4: 不可逆過程でのエントロピー変化

である。系は A から B に移行したから、B の時間は進んでいる。すなわちエントロピー $S(B)$ は $S(A)$ より小さくなることはない。エントロピーが最大の状態が実現され、それが熱平衡状態である。

第 6 章問題

問題 6-1. あるサイクルが温度 T_0, T_1, T_2 の熱源から夫々 Q_1, Q_2, Q_3 の熱量を受け取り、元の状態に戻ると、クラウジウスの不等式はどのように表されるか。

問題 6-2. ガス冷蔵庫は、温度 T_0 の燃焼ガスから Q_0 の熱を受け取り、低温源（温度 T_2 ）から熱量 Q_2 を受け取り、高温源（温度 T_1 ）に熱量 Q_1 を与えて、元に戻った。全ての変化が可逆的として、効率 $\eta = Q_1/Q_0$ を求めなさい。

問題 6-3. 前の問題で $T_0 = 1000\text{K}$ 、 $T_1 = 500\text{K}$ 、 $T_2 = 300\text{K}$ とする。 $Q_0 = 1\text{J}$ のとき、 Q_1, Q_2 はいくらになるか。

問題 6-4. 可逆な断熱過程では確かにエントロピーは変化しないことを (6.15) を用いて示しなさい。

問題 6-5. 氷が 1 気圧、 0°C で融解して水になる。融解熱は 1g あたり 335J である。エントロピーの増加は 1g 当たりいくらか。

問題 6-6. (6.15) は理想気体にだけ成り立つので、水の気化には使えないであろうが、水も水蒸気も理想気体と見做せるという乱暴な仮定で 1 モルの水から水蒸気になるにはどれだけのエントロピーが変化するかを調べなさい。