

可逆過程のエントロピー

(1) 定容過程 (constant volume process)

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(2) 定圧過程 (constant pressure process)

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(3) 等温過程 (isothermal process)

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(4) 断熱過程 (adiabatic process)

$$\Delta S = 0$$

理想気体可逆変化一覽表

変 化	等圧変化	等容変化	等温変化	等エントロピ変化
p, V, T の関係	$p_1 = p_2$ $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$V_1 = V_2$ $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$T_1 = T_2$ $p_1 V_1 = p_2 V_2$	$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$
比 熱	$c_p = \frac{\kappa R}{\kappa-1}$	$c_v = \frac{R}{\kappa-1}$		0
外部から得る熱量 Q_{12}	$mc_p(T_2 - T_1)$	$mc_v(T_2 - T_1)$	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $mRT \ln \frac{p_1}{p_2}$ W_{12}	0
外部にする密閉系の仕事 W_{12}	$p(V_2 - V_1)$ $mR(T_2 - T_1)$	0	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $mRT \ln \frac{p_1}{p_2}$ Q_{12}	$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\kappa-1}$ $mc_v(T_1 - T_2)$ $U_1 - U_2$
内部エネルギーの変化 $U_2 - U_1$	$mc_v(T_2 - T_1)$ $\frac{1}{\kappa-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ $\frac{Q_{12}}{\kappa}$	$mc_v(T_2 - T_1)$ $\frac{1}{\kappa-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ Q_{12}	0	$mc_v(T_2 - T_1)$ $\frac{1}{\kappa-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ $-W_{12}$
エンタルピーの変化 $H_2 - H_1$	$mc_p(T_2 - T_1)$ $\frac{\kappa}{\kappa-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ Q_{12}	$mc_p(T_2 - T_1)$ $\frac{\kappa}{\kappa-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ κQ_{12}	0	$mc_p(T_2 - T_1)$ $\frac{\kappa}{\kappa-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ $-\kappa W_{12}$
エントロピーの変化 $S_2 - S_1$	$mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ $mc_p \ln \frac{V_2}{V_1}$	$mc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ $mc_v \ln \frac{p_2}{p_1}$	$mR \ln \frac{V_2}{V_1}$ $mR \ln \frac{p_1}{p_2}$	0

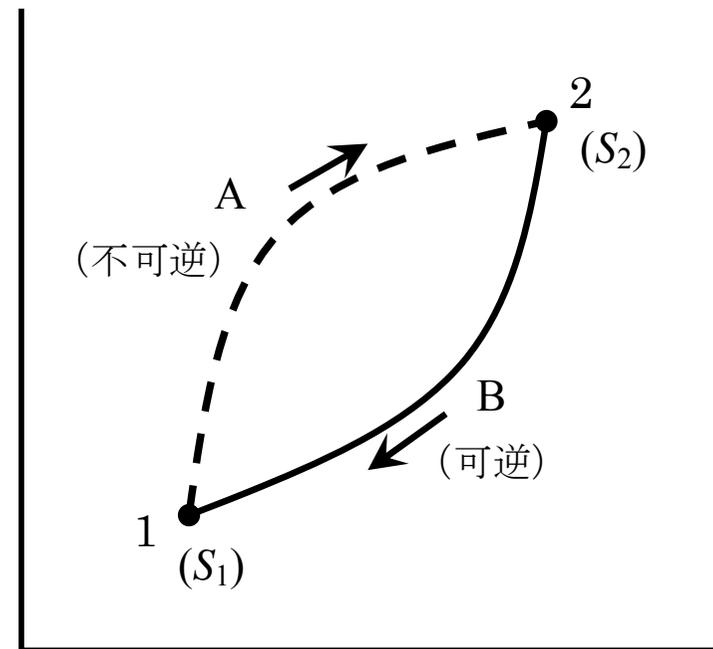
不可逆過程のエントロピー

断熱孤立系において、状態1から状態2への不可逆的に変化する過程を考える。このとき、求めたいエントロピー変化は

$\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ であるが、これを不可逆過程で

簡単に求めることはできない。

注目する不可逆過程Aに対し、状態2から状態1へ戻る可逆過程Bを考える。



この閉じた過程全体 $\oint \frac{dQ}{T}$ を $\int_{1A2B1} \frac{dQ}{T}$ と書くことにし、

不可逆過程のエントロピー

さらに、不可逆過程Aと可逆過程Bに分けて書くと

この過程全体は不可逆過程であり、不可逆過程のクラウジウス積分は負になるので

状態1, 2のエントロピーをそれぞれ S_1 , S_2 とすると、第2項は可逆なので、
と書ける。これを代入して、

不可逆過程のエントロピー

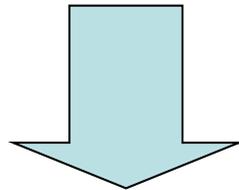
系を断熱的に不可逆変化させると $dQ = 0$ だから,

可逆の場合は, 可逆過程のクラウジウス積分が0になることから, 同様にして

注意)ここで断熱系を考えるのは, 注目している不可逆過程Aのみであり, 可逆過程Bは断熱ではない. これも断熱と考えると, 最初から $S_2 = S_1$ となり, 矛盾を生じる.

エントロピー増大の原理

1つの断熱系が不可逆変化をすれば必ず
エントロピーは増加する

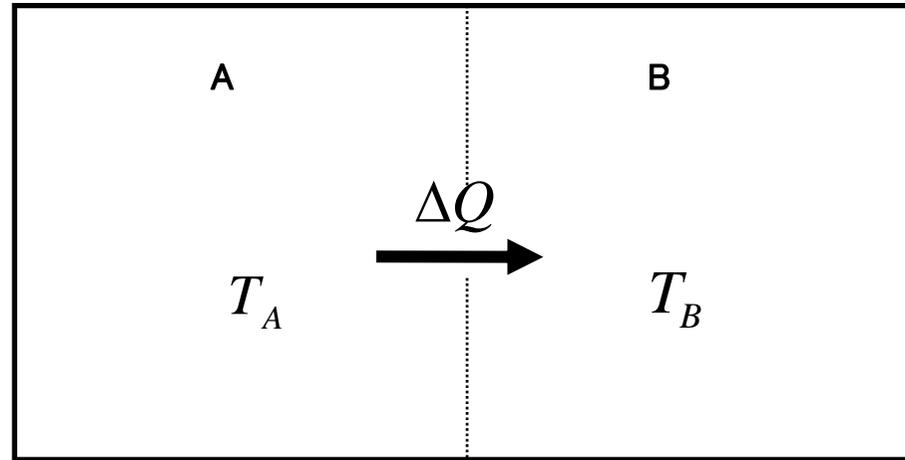


断熱的に変化が起こった場合

エントロピー増加 = 不可逆変化

エントロピー一定 = 可逆変化

(例) <断熱孤立系>



- 断熱孤立系に2つの熱容量が無限に大きな系A, Bがあり, それぞれの温度を T_A , T_B とする. 大小は「 $T_A > T_B$ 」である.
- わずかな熱「 ΔQ 」がAからBへ移動した場合, 各系および系全体でのエントロピーの変化量を考える.

(例) <断熱孤立系>

★ 各系のエントロピー変化

A:

B:

☆ 系全体のエントロピー変化

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

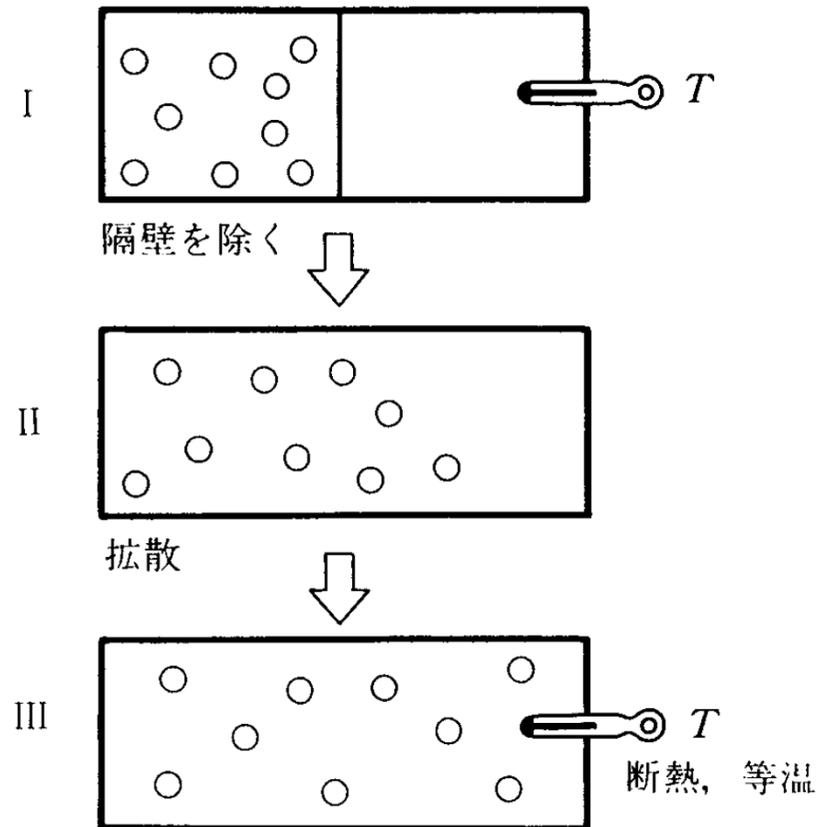
不可逆な熱移動により系全体のエントロピーが増加
エントロピーの導入により不可逆性の数量化に成功

例題19-1

- 0°C の氷2kgが 25°C の水になるときに必要となる熱とエントロピーの増加量を求めよ. ただし, 氷の融解熱は 334.0 kJ/kg , 水の比熱は $4.180 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ とする.

例題19-2

n molの理想気体が断熱壁に囲まれ、等温的に体積 V_A から V_B へ自由膨張（拡散）する場合、この過程は可逆か、不可逆か、エントロピー変化を計算することにより示せ。



例題19-2 回答の方針

状態Aから状態Bへ気体が拡散するとき、途中は準静的過程とは言えないので、経路は定まらない。しかし、エントロピーは状態量だから等温線に沿って準静的過程として計算すればよい。

熱力学第1法則 $dQ = dU + dW$ より,

これに $\begin{cases} dQ = TdS \\ dU = C_V dT \end{cases}$ を代入すると $TdS = C_V dT + pdV$

状態方程式 $pV = nRT$ より,

$$dS =$$

等温過程なので $dT = 0$ として,

$$dS =$$

等温過程でnモル気体の体積が V_A から V_B へ増加するときのエントロピー増加は,

$$\therefore \Delta S =$$

熱力学第2法則のまとめ

☆ 熱力学第2法則 … エネルギーの変換方向を制限(不可逆変化)

不可逆性の定量化 → エントロピー「 $S = \int \frac{dQ}{T}$ 」の導入

断熱変化の場合 … エントロピー増加 = 不可逆変化
… エントロピー一定 = 可逆変化

不可逆変化 → エントロピーの増加: $dS \geq 0$

熱力学第2法則のまとめ

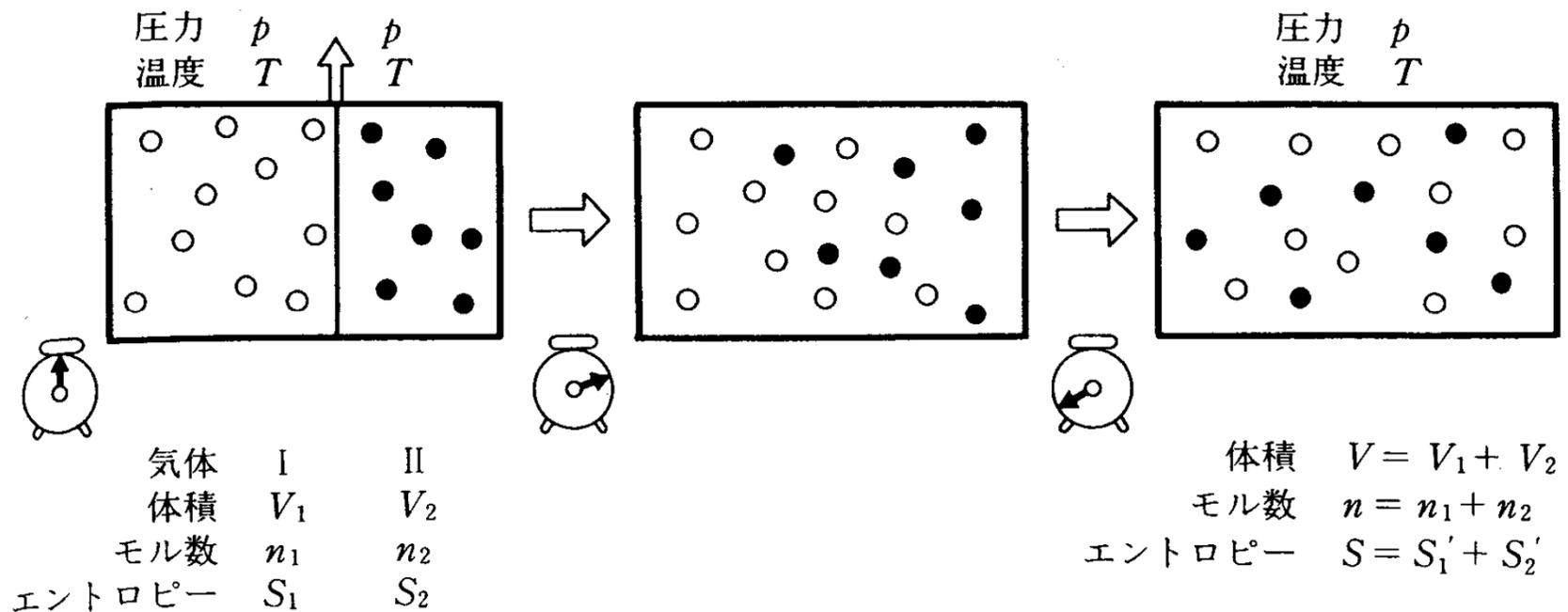
- 熱力学第2法則は、「クラウジウスの表現」によれば、熱はそれだけでは、低温物体から高温物体へ移ることはできない。
- 高温物体から低温物体への熱移動現象は、摩擦による熱の発生、真空中への気体の拡散、水中へのインクの拡散などの現象と同様、そのままでは元に戻らない不可逆現象である。
- エントロピーは、自然現象の不可逆性を計る尺度である。
- 不可逆現象が元に戻らないのは、エントロピーが増大することで説明される。
- 全ての自然現象は、不可逆現象であり、エントロピーが増大する方向におこる。
- 宇宙は、全体のエントロピーが究極的に最大となる増大となる方向に移りつつある。

まとめ

- 熱力学の第二法則
(クロージウスの表現)
熱はそれだけでは低温度の物体から
高温度の物体へ移ることはできない
- ⇒ 高温度の物体から低温度の物体への熱の移動
現象, 摩擦による熱の発生, 真空中へのガス
の拡散, 水中へのインクの拡散などの現象は,
もはやそのままでは元へもどらない不可逆現象
である
- ⇒ (不可逆現象が元へもどらないのは, エ
ントロピが増大するからである) ⇒ (不可逆現象 (すべての自然現象) は,
エントロピの増大する方向に起きる)
- ⇒ (宇宙は全体のエントロピが究極的に最
大となる方向に移りつつある) ⇒ (エントロピは自然現象の不可逆性をは
かる尺度である)
- ⇒ (ΔS (全体系) ≥ 0
等号は可逆過程, 不等号は不可逆過程)

例題19-3

- 体積 V_1, V_2 の断熱容器に封入された n_1, n_2 mol の2種類の理想気体を混合させる場合, この過程は可逆か, 不可逆か, エントロピー変化を計算することにより示せ.



例題19-4

- 熱容量が C で等しく、温度が T_A, T_B ($T_A < T_B$) の2種類の物体を接触させて、熱伝導を起こさせた場合（外界との熱の授受はない）、この過程は可逆か、不可逆か、エントロピー変化を計算することにより示せ。

