

第 9 章 エントロピー増大則

人見祥磨

December 10, 2020

エントロピー増大則

- エントロピーはマクロ系に対して原理的に不可能な操作を示している量でもある。
- マクロ系を操作して状態を変えるということは、ミクロ系を操作するよりもずっときつい制約があり、それをエントロピーで表現できる。

9.1 簡単な例

マクロ系の状態には、ある種の序列のようなものが存在し、一方から他方へは簡単な操作で流れるが、逆はできないことがある。

この系の序列のようなものをエントロピーの大小で求めることができる。

9.2.1 内部束縛条件のオン・オフ

十分に大きい容器を考えれば、十分な精度で、コックの開閉がマクロ変数を直接変えることはないと思なせる。すなわち、コックの開閉はマクロ変数を変えないまま、内部束縛条件だけを変えるとみなすことができる。しかし、内部束縛条件を変えるだけで気体が自発的に動き始める。

9.2.1 内部束縛条件のオン・オフに伴うエントロピー変化

定理 3.2

任意の内部束縛 C_k について、それがあるときのエントロピーの値は、ないときのエントロピーの値以下である。

$$\begin{aligned} S[U, X_1, \dots, X_t; \dots, C_{k-1}, C_k, C_{k+1}, \dots] \\ \leq S[U, X_1, \dots, X_t; \dots, C_{k-1}, C_{k+1}, \dots] \quad (3.38) \end{aligned}$$

9.2.1 内部束縛条件のオン・オフに伴うエントロピー変化

定理 3.2 は次のように言い換えることができる。

定理 9.1

孤立系の内部束縛除去した後に達成される平衡状態のエントロピーは、除去する前の平衡状態のエントロピーよりも、大きい、または値が変わらない。後者の場合は、マクロには何も変化が起こらないが、そのようになるのは、内部束縛を除去する前から、部分系のマクロ変数の値が、内部束縛のないときの平衡状態における値になっていた場合に限られる。

9.2.1 内部束縛条件のオン・オフに伴うエントロピー変化

内部条件を課す場合を考える。

$$S[U, X_1, \dots, X_t; C_1, \dots, C_b] \geq \sum_i S^{(i)}[U^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}] \quad (3.35)$$

すでに式 (3.35) の右辺は最大値なので、変化しない。

定理 9.2

平衡状態にある孤立系に、どのマクロ変数の値も直接には変えないようにして新たに内部束縛を課すと、マクロには何も変化が起こらず、エントロピーの値も変化しない。

定理 9.3 エントロピー増大則 (1)

平衡状態にある孤立系に対して、外部から操作できるのが、どのマクロ変数の値も直接には変えないようにして内部束縛をオン/オフにすることだけだとすると、系のエントロピーは増加する。

定義：可逆仕事源

他の系と仕事を通じてエネルギーのやり取りを行うのだが、その際に自分自身のエントロピー変化が無視できて、エネルギー変化が仕事だけで勘定できる系を、可逆仕事源という。

定理 9.4 エントロピー増大則 (2)

断熱・断物の壁で囲まれた系に仕事をすると、系のエントロピーは増加する。特に、準静的に仕事が行なわれる場合は、一定値を保つ。

定理 9.5 熱の移動の向き

堅くて断物の透熱壁を介してふたつの系を熱接触させると、熱は高温の系から低温の系へと移動する。

定理 9.6 熱の移動の向き

温度の異なるふたつの系を透熱壁を介して接触させると、どちらの系にとっても準静的過程であれば、熱は高温の系から低温の系へと移動し、ふたつの系を合わせた複合系のエントロピーは強増加する。

定義：可逆過程・不可逆過程

断熱・断物の壁で囲まれた系について、内部束縛をオン・オフにすることと力学的仕事をするだけで、どんな平衡状態間を遷移させられるかを考える。ある平衡状態 A から別の平衡状態 B に変えることができたとする。もしも逆に B から A に変えることも可能ならばその過程を可逆過程とよび、不可能ならば不可逆過程と呼ぶ。

定理 9.7

系がいくつかの外部系と熱や力学的仕事をやり取りするとき、熱を交換する相手以外の外部系 e にとって準静的過程であれば、系のエントロピー変化は、以下の不等式を満たす。

$$\Delta S \geq \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \quad (9.13)$$

定理 9.8

系がいくつかの外部系と力学的仕事をやり取りしながら、外部系 e_1, e_2, \dots と次々に熱接触する過程が、系が熱を交換する相手の外部系 e_1, e_2, \dots にとって準静的過程であれば、系のエントロピー変化は以下を満たす。

$$\Delta S \geq \sum_i \int_{e_i \text{ と接触する終状態}}^{e_i \text{ と接触する終状態}} \frac{d'Q}{T_i} \quad (9.18)$$

以下の 2 条件を満たす場合、等号が成立する。

1. 系にとっても、系と熱をやり取りする外部系にとっても、準静的な過程である。
2. 系が熱を e_i とやり取りするときは、系の温度は T_i と等しい。