第 9 章 エントロピー増大則

人見祥磨

January 7, 2021

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みなせる。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。

9.2.2 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。

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

9.2.2 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、大きいか、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、その様になるのは、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。

9.2.2 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。

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

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。

9.2.3 孤立系のエントロピー増大則

定理 9.1 と 9.2 から次を得る。

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。

単に、**孤立系のエントロピーは増大する**とも表現し、

$$\Delta S \geq 0 \quad (孤立系) \tag{9.3}$$

などと書くこともある。

これは、**熱力学第 2 法則**のひとつの表現である。

9.3 部分系のエントロピーの変化

- 孤立系も、孤立系を含む十分大きな系（全系）を考えれば、孤立系とみなせる。
- 全系は孤立系なので、（全系のエントロピーが増大するよう）他の部分系のエントロピーを増大させ、特定の部分系のエントロピーを減少させることは可能である。
- しかしながら、全く無制限に部分系のエントロピーを減少させることは、実はできない。
    - $\Delta S_{\text{全系}} \geq 0$ を満たしても、$\Delta S^{(1)} \geq 0$ が禁止されるケースがある。

9.3.1 可逆仕事限

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。

例えば、

- 重りをゆっくりと上下させて、全体の位置エネルギーだけを変化させるような系。$d'Q = 0 = T\,dS$ で、エントロピー変化なし。
- 断熱可動壁で気体 A, B が区切られていて、圧力差で可動壁が動くとする。片方の気体 A は平衡状態に緩和する暇がなく非平衡状態になり、もう片方 B は準静的過程になっているとする。B を断熱壁で区切れば、$0 = d'Q = T\,dS$ でエントロピー変化なし。

9.4 断熱された系のエントロピー増大則

可逆仕事源が部分系に仕事をするときのエントロピーの変化は

$$\Delta S_{\text{全系}} = \Delta S_{\text{部分系}} + \Delta S_{\text{可逆仕事源}} \geq 0$$

であるから、

$$\Delta S_{\text{部分系}} \geq 0 \tag{9.4}$$

となる。ここで、部分系は可逆仕事源を介して仕事を受け取るだけなので、可逆仕事源でない仕事源から全く同じ仕事を受け取ることもできるし、どちらでも部分系にとっては全く同じで、(9.4) 式が成り立つ。

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、準静的に仕事がなされる場合は、一定値を保つ。

9.4 断熱された系のエントロピー増大則

定理 9.4 もエントロピー増大則だとか、熱力学第 2 法則と呼ばれる。
言い換えれば、

- 断熱・断物の壁で囲まれた系は、どんな力学的仕事をしようとも、必ず系のエントロピーが増加する。
- 一旦系のエントロピーが増加すると、力学的仕事だけで元の状態には戻らない。
- 系のエントロピーを減少させるには、熱や物質の出入りを許すしかない。

ふたつの系 H, L がエネルギー U_H, U_L で平衡状態になっていて、それらを堅くて断物の透熱壁を介して熱接触させる。最初は逆温度 B が異なっていたとする。

$$B_H[U_H] \neq B_L[U_L] \tag{9.5}$$

平衡状態では、熱 $Q \neq 0$ をやり取りして B が等しくなる。

$$B_H[U_H - Q] = B_L[U_L + Q] \tag{9.6}$$

$Q > 0$ だとすると、B は U に関して単調で、

$$B_H[U_H - Q] \geq B_H[U_H] \quad B_L[U_L + Q] \leq B_L[U_L] \tag{9.7}$$

以上の式と、温度 $T = 1/B$ より、$T_H[U_H] \geq T_L[U_L]$ を得る。

9.4 熱の移動の向き

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せると、熱は高温の系から低温の系へと移動する。

エントロピー増大則より、H, L をあわせた全系のエントロピーは増大しているので、熱が流れるのはエントロピー増大則の帰結と見ることもできる。

これは途中が非平衡状態でも成り立つ。

9.4 熱の移動の向き

準静的な高温系 H と低温系 L を熱接触させ、わずかの熱 $d'Q \neq 0$ が H から L へ流れたところで断熱すと、断熱の前後は平衡状態で、

$$d'Q = -T_H\, dS_H = T_L\, dS_L \tag{9.9}$$

となり、

$$dS_{\text{全系}} = dS_H + dS_L = \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}\right) d'Q \tag{9.10}$$

となるが、$dS_{\text{全系}} \geq 0, T_H > T_L$ より、$d'Q > 0, dS_{\text{全系}} > 0$ を得る。

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。

9.5 可逆過程と不可逆過程

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ことだけで、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。

内部束縛のオン・オフではエントロピーを下げられないため、不可逆過程が存在する。

これはミクロ系にはない、マクロ系に特有な制限である。

9.6 熱とエントロピー

着目系（系）が外部系 e と透熱壁と接触していて、断熱ピストンで外部系 e' と力学的仕事をやり取りすることができるとする。最初平衡状態にあった系が、あらたな平衡状態になったとして、系のエントロピーが ΔS 変化し、全部で Q だけの熱が系に流れ込んだとする。ΔS と Q の関係を考察する。

(6.31) 式より

$$\Delta S^{(e)} = -\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \tag{9.11}$$

$\Delta S_{\text{全系}} = \Delta S + \Delta S^{(e)} + \Delta S^{(e')} \geq 0$ なので、

$$\Delta S \geq \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(e)}} - \Delta S^{(e')} \tag{9.12}$$

可逆仕事源を考えたときと同じ議論で、$\Delta S^{(e')}$ であるから、

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。

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

つぎつぎと系が異なる外部系と熱接触する場合でも、定理 9.7 を繰り返し適用すれば、

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 $e_1, e_2, \ldots$ 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 $e_1, e_2, \ldots$ 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。

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

定理 9.8 (続き)

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。

条件 1 を満たせば、定理 6.5 が使えて、条件 2 を満たせば、$T = T^{(e)}$ だから、

$$\Delta S = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T} = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \tag{9.17}$$