

## 第12回 エントロピーと第二法則

### 1. 熱源温度一定のとき

カルノーの定理より、熱源の温度が一定の熱機関に関して、次式が成立する。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

動作物質を基準として熱の符号を約束:  $Q_2 \rightarrow |Q_2| = -Q_2$  と置き換えて、

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (Q_2 < 0)$$

つまり

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクル})$$

### 2. クラウジウスの定理

熱源の温度が変化する任意のサイクルについて、

微小なカルノーサイクルの組合せ

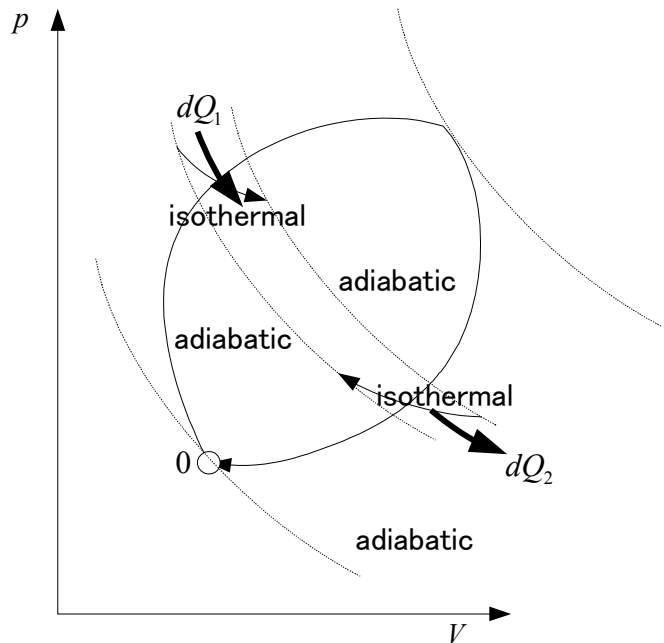
$$\sum \left( \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \right) \leq 0$$

極限で

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{クラウジウスの定理})$$

ただし、等号は可逆サイクルの場合

$$\int \frac{dQ}{T} \text{ をクラウジウス積分という。}$$



### 3. エントロピー

ある基準点 0 から可逆な経路 A を通って点 1 へ至り、さらに別の可逆な経路 B を通って 0 へ戻る可逆サイクルを考える。

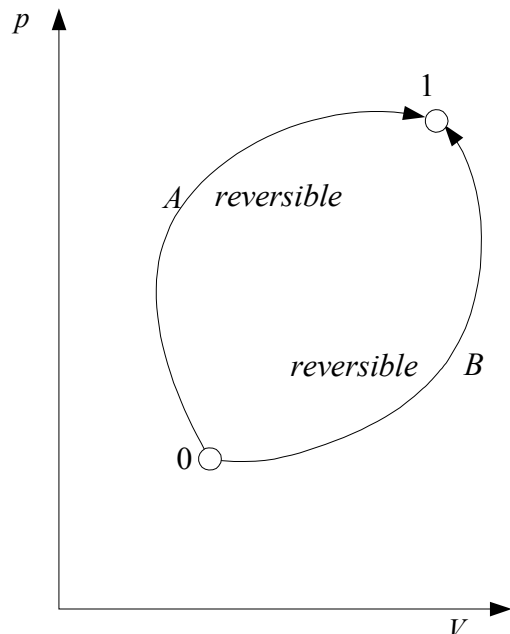
$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{0A}^1 \frac{dQ}{T} + \int_{1B}^0 \frac{dQ}{T} = 0$$

第2項の経路を逆にすると

$$\int_{0A}^1 \frac{dQ}{T} = \int_{0B}^1 \frac{dQ}{T}$$

つまり、積分値  $\int_0^1 \frac{dQ}{T}$  の値は、

始点と終点にのみ依存し、経路には依存しない。



基準状態 0 を適当に定めれば, この積分値は最終状態1にのみ依存する(つまり状態量)。  
 ---> エントロピー S という。

エントロピーの定義:

対象とする系が, ある基準点 0 から任意の可逆な経路 を通って対象とする状態 1 へ至るとき,  
 積分値  $\int_0^1 \frac{dQ}{T}$  の値を状態1のエントロピーと定義する。

$$\text{エントロピー: } S = \int_0^1 \frac{dQ}{T} \quad (0: \text{基準状態}, 1: \text{任意状態})$$

ただし, 経路は可逆変化とする。

クラウジウスの定理 により, 可逆でさえあれば任意の経路について積分値は同じ値。

エントロピーは示量性状態量ゆえ,

$$\text{比エントロピー: } s = \frac{S}{G} = \int_0^1 \frac{dq}{T}$$

#### 4. 任意の変化におけるエントロピー変化

系が状態1から状態2へ変化したときのエントロピー  
 の変化量(増加量)は,

今,

0 から可逆な経路で 1 へ行き,

1から実際の経路に沿って 2 へ行き,

2から可逆な経路に沿って 0 へ戻るサイクル

について,

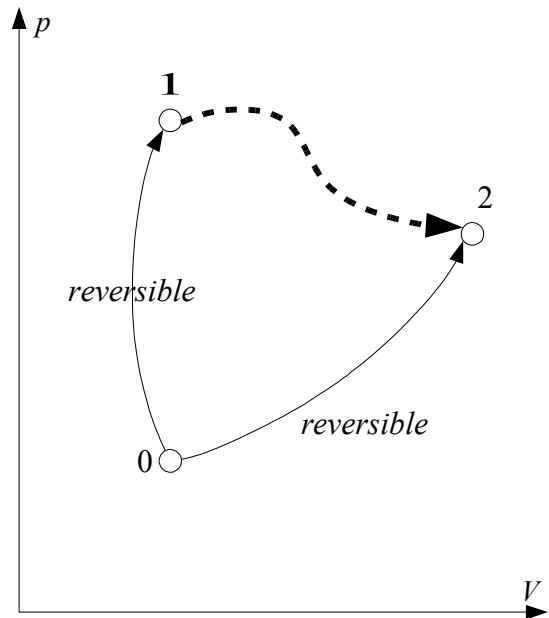
クラウジウスの定理より,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{0(R)}^1 \frac{dQ}{T} + \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2(R)}^0 \frac{dQ}{T} \leq 0$$

したがって,

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq \int_{0(R)}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{0(R)}^1 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

(等号は1~2が可逆変化のとき)



つまり, エントロピーの変化量(増加量を正)は,

可逆変化では:  $\int \frac{dQ}{T}$  で求めた値に等しい。

非可逆変化では:  $\int \frac{dQ}{T}$  で求めた値より大きくなる。

\* 非可逆変化におけるエントロピーの変化量を求めるには,

---> 始点と終点と同じ別の可逆な変化に置き換えて  $\int \frac{dQ}{T}$  を求めればよい。

## 5. 断熱系とエントロピー変化

すべての系は、熱源も含めて拡大して考えると、いつかは断熱系となると考えられる。

断熱系では、 $dQ=0$  より、  
 $\Delta S_{12}=S_2-S_1 \geq 0$  つまり、 $S_1 \leq S_2$

これより、断熱系ではエントロピーは必ず増加する。  
または、断熱系ではエントロピーが増大する方向へ変化が生じる。

熱力学第二法則を、エントロピーを用いて表すと、上記のようになる。  
つまり、熱力学第二法則は実際に生じる変化の方向を表す法則である。