

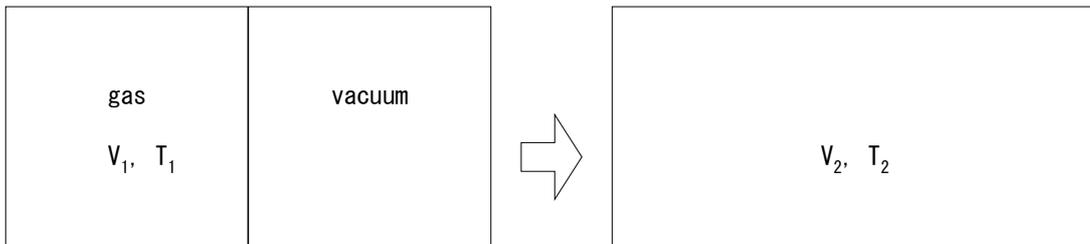
第14回 エントロピーの意味

1. 非可逆変化とエントロピー

断熱系で生じる非可逆変化について、エントロピー変化を求め、エントロピーの意味を考える。

(例1A) 気体の自由膨張

完全ガスが体積 V_1 から V_2 まで自由膨張
adiabatic free expansion



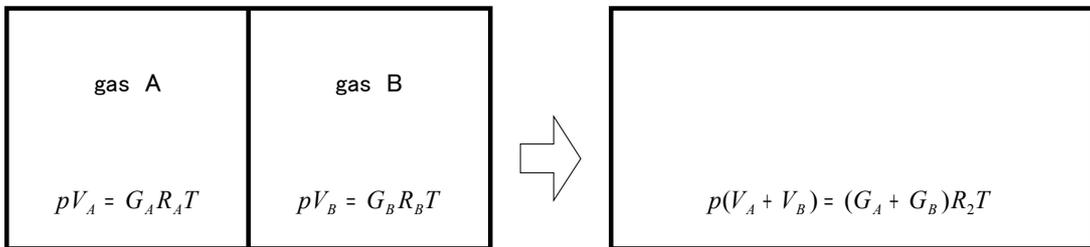
$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = GR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (\text{等温膨張に同じ})$$

左半分に偏った気体分布 → 全体に均一な気体分布
物質の不均一な分布 → 物質の均一な分布
(左半分に規則的な分子配置) → (不規則な分子配置)

(例1B) 気体の拡散混合

同温、同圧の気体A,Bが相互拡散して混合気体となる。

adiabatic diffusion



$$S_2 - S_1 = G_A R_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + G_B R_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = \frac{p}{T} \left(V_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + V_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) > 0$$

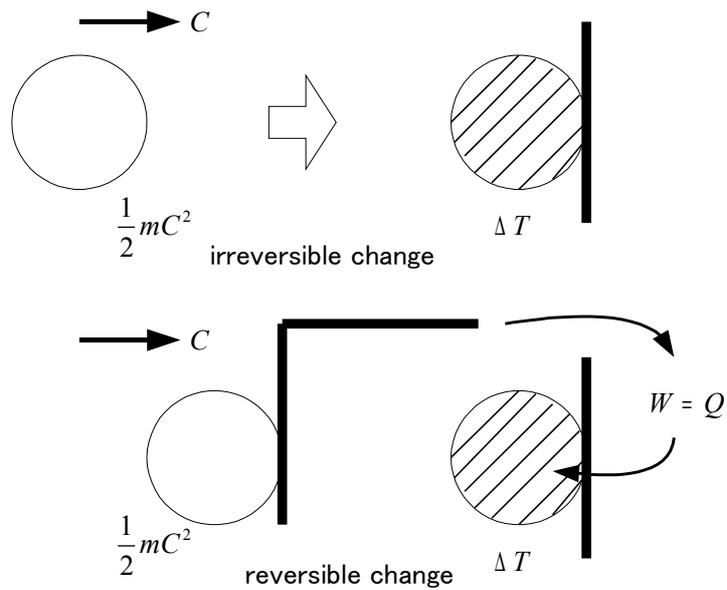
気体A,Bが左右に偏った気体分布 → 全体に均一な気体分布
物質の不均一な分布 → 物質の均一な分布
(左右に規則的な分子配置) → (不規則な分子配置)

例2: 機械的エネルギーが摩擦で熱に変わる場合

速度 C で飛ぶ土のボールが、壁に衝突して静止する。

→ (代わりの可逆変化)
 ボールを滑らかに受け止めて仕事 W を取り出し、等しい量の熱 Q をボールと壁に加える。

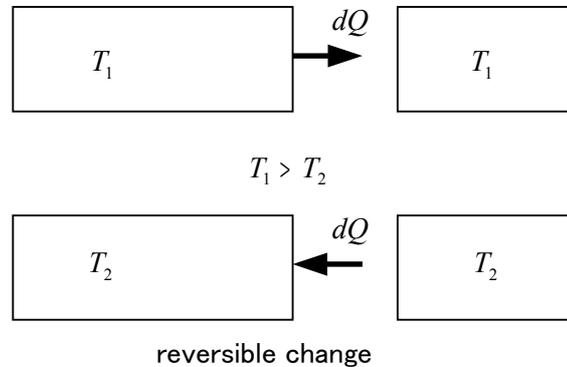
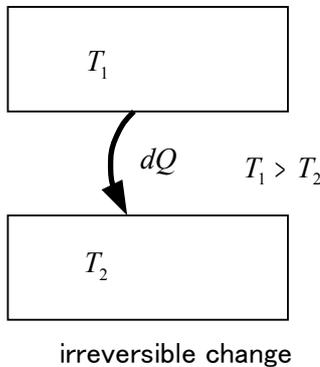
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{(1/2)mC^2}{T}$$



右向きに規則的な運動エネルギー (方向を持った分布)

→ 方向が不規則な分子運動エネルギー (不規則な分布)

例3: 熱の移動



温度差 $T_1 - T_2$ で熱が移動する。

→ (代わりの可逆変化)

高温物体と同じ温度 T_1 の別の熱源へ dQ を取り去り、低温物体と同じ温度 T_2 の別の熱源から dQ を加える。

$$dS = \frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dQ > 0$$

高温物体と低温物体
 熱エネルギーの不均一な分布 (ある傾向を持った分布)

→

中間の同一温度の2物体
 熱エネルギーの均一な分布 (不規則な分布)

2. エントロピーの意味するもの

熱に関係した現象は、分子や原子の不規則な分子運動のため、規則的に配置されていたものは、時間の経過と共に不規則な配置になっていく。

- (1) ある方向に偏った分子・原子の速度は、不規則な運動の結果、偏らない均一な方向に変わる。
熱以外のエネルギーは熱エネルギーに変わる(エネルギー散逸)。
- (2) 偏った熱エネルギーの分布は、不規則な運動の結果、均一な熱エネルギー分布に変わる。
熱エネルギーは温度差を小さくする方向へ伝わる(熱伝導, 熱伝達, 熱放射)。
- (3) ある部分に偏った分子・原子の配置は、不規則な運動の結果、全体に均一な配置に変わる。
物質は集合状態から分散方向へ広がる(物質拡散)。

これらの変化が、エントロピーの増加に対応している。

つまり、エントロピーとは

不規則さの度合い、均一さの度合い を表している。

――> ボルツマンによる エントロピーの統計的な定義 へつながる。

ただし、計算は $dS = \frac{dQ}{T}$ (可逆) で行う。