

(参考10) 熱力学エントロピー

(A) 単原子理想気体のエントロピー

状態量 $f(x,y)$ の全微分 $df = Ldx + Mdy$ が満たすべき必要十分条件 $(\frac{\partial L}{\partial y})_x = (\frac{\partial M}{\partial x})_y$ について,

$$1. q = dU + pdV = C_V dT + pdV = \frac{3nR}{2} dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{3}{2} nR\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V}\right)_V = \frac{nR}{V} \text{ であり等しくない。}$$

q は全微分ではない。

$$2. dS = \frac{q}{T} \text{ で定義される } dS \text{ について, } dS = \frac{3nR}{2T} dT + \frac{nR}{V} dV \text{ となり,}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{3nR}{2T}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nR}{V}\right)_V = 0$$

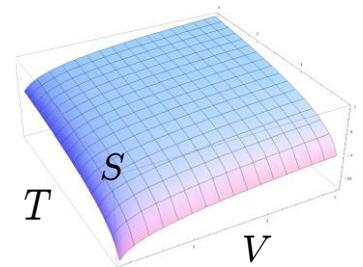
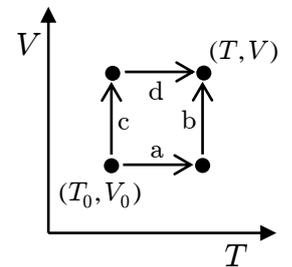
dS は全微分である。

右図のような経路について実際に積分を行い、両者の違いを具体的に確認すると、

$$Q = \frac{3}{2} nR \int_{T_0}^T dT + nR \int_{V_0}^V \frac{T}{V} dV = \begin{cases} \frac{3}{2} nR(T - T_0) + nRT \ln \frac{V}{V_0} & a \rightarrow b \\ \frac{3}{2} nR(T - T_0) + nRT_0 \ln \frac{V}{V_0} & c \rightarrow d \end{cases}$$

$$\Delta S = \frac{3}{2} nR \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT + nR \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad \begin{cases} a \rightarrow b \\ c \rightarrow d \end{cases}$$

すなわち、 Q は経路によって異なる(第2項内の $T \neq T_0$)が、 ΔS は経路に依らず、 S は状態量であることが確認できる(右図)。



また、同じ変化 $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$ を可逆断熱過程で辿る時には、 $TV^{\gamma-1} = C$ (一定, $\gamma = 5/3$) の関係から、以下の通り、 $\Delta S = 0$ と共に $Q = 0$ となることが確認できる。

$$\Delta S = \frac{3nR}{2} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} = \frac{3nR}{2} \ln \frac{TV^{2/3}}{T_0V_0^{2/3}} = 0$$

$$Q = \frac{3nR}{2} (T - T_0) + \int_{V_0}^V \frac{nRT(V)}{V} dV = 0 \quad \because \int_{V_0}^V \frac{nRT}{V} dV = \int_{V_0}^V \frac{nRCV^{1-\gamma}}{V} dV = \frac{nRC(V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})}{1-\gamma} = -\frac{nR(T-T_0)}{2/3}$$

理想気体のように2変数で状態が指定される場合には、 $q = T dS$ に限らず、準静的変化に伴う微小な変化は、必ず、ある状態量の全微分によって表すことができる。このことを積分分母(上式では状態変数 T)が存在するという。3変数以上の場合には、積分分母の存在は必ずしも保証されない。

(関連事項)カラテオドリの原理 (参考11 参照)

3変数以上が必要となる例としては、加圧以外による仕事(参考3)が加わる場合や、多成分系や、熱接触している複数の物体からなる結合系の場合などが挙げられる。多成分系では、成分ごとの濃度 x_i (ただし、 $\sum x_i = 1$) が系の状態を指定するために必要となる。結合系では、体積や圧力を各物体ごとに指定しておく必要がある。

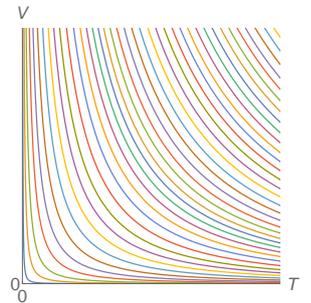
以下の(B)と(C)は、理想気体のように、2変数で状態が指定される場合に成立する事項である。

(B) 単原子理想気体の断熱過程

1. T, V で状態を指定するとき、単原子理想気体の準静的断熱過程は $q = \frac{3}{2}nRdT + nR\frac{T}{V}dV = 0$

で表される。これは、傾きが $dV/dT = -(3/2)(V/T)$ となる曲線上での移動過程となり、積分すると、断熱曲線が $V = AT^{-3/2}$ で表される。そこで、 $T-V$ 平面は、右図のように、係数 A の連続的な変化により、互いに交わらない断熱曲線群で密に埋め尽くされる。また、係数を $A = e^{(S-S_0)/nR}$ とすると、曲線の式は $S = (3/2)nR \ln T + nR \ln V + S_0$ と変形され、 $S(T, V)$ が状態量となり、

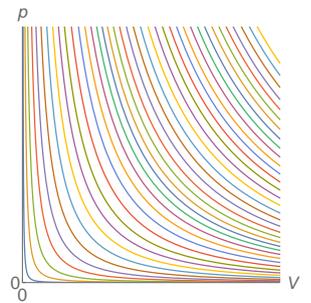
$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \frac{q}{T}$$



2. V, p で状態を指定するとき、上式から、 $q = \frac{3}{2}nRd(\frac{pV}{nR}) + nR\frac{T}{V}dV = \frac{3}{2}Vdp + \frac{5}{2}pdV$ と表される。

断熱過程 $q = 0$ は、傾きが $dp/dV = -(5/3)(p/V)$ となる曲線上での移動過程となり、積分すると、断熱曲線が $p = BV^{-5/3}$ で表される。そこで、 $V-p$ 平面は、右図のように、係数 B の連続的な変化により、互いに交わらない断熱曲線群で密に埋め尽くされる。また、係数を $B = e^{2(S-S_0)/3nR}$ とすると、曲線の式は $S = (3/2)nR \ln p + (5/2)nR \ln V + S_0$ と変形され、 $S(V, p)$ が状態量となり、

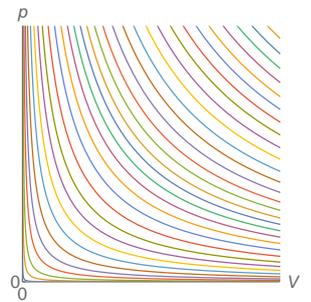
$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{dp}{p} + \frac{5}{2}nR \frac{dV}{V} = \frac{nR}{pV}q = \frac{q}{T}$$



補) 等温過程

等温曲線について、 V, p で状態を指定するとき、理想気体の等温変化は、 $0 = nRdT = d(pV) = pdV + Vdp$ と表され、傾きが $dp/dV = -(p/V)$ となるような、 T 一定の等温曲線 $p = nRTV^{-1}$ で表される。そこで、 $V-p$ 平面は、右図のように、温度 T の連続的な変化により、互いに交わらない等温曲線群で密に埋め尽くされる。

なお、温度は状態量なので、3変数以上で状態が指定される場合にも、状態変数のつくる空間は等温曲面群で密に埋め尽くされている。



(C) 理想気体カルノーサイクルによるエントロピー

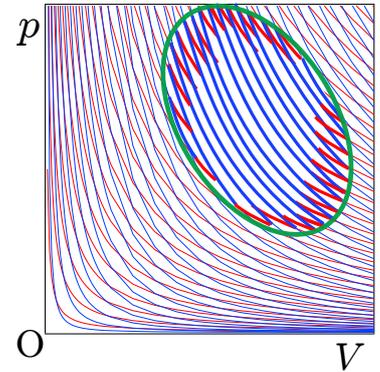
理想気体は2変数で状態が指定されるので、任意のサイクルは $V-p$ 平面上の閉曲線(例えば右下図の緑色の楕円)として図示される。一方で前項のように、理想気体の $V-p$ 平面は断熱曲線群 ($p \propto V^{-\gamma}$, 青色, ただし単原子理想気体では $\gamma=5/3$) や、等温曲線群 ($p \propto V^{-1}$, 赤色) で密に埋め尽くされる。そこで、閉曲線で示される任意の可逆サイクルは、図のように微小なカルノーサイクルの和として表すことができる。

各カルノーサイクルでは、 $Q_{2i}/T_{2i} = Q_{1i}/T_{1i}$ の等式が成立するので、総和をとると、

$$\sum_i \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} = \sum_i \frac{Q_{1i}}{T_{1i}} \Rightarrow \sum_i \left(\frac{Q_{2i}}{T_{2i}} + \frac{-Q_{1i}}{T_{1i}} \right) = 0 \Rightarrow \sum_j \frac{Q_j}{T_j} = 0$$

すなわち、任意の可逆サイクルでクラウジウスの定理の等式が成立する。そこで、状態変化(A→C)における可逆過程の変化量として、状態量となるエントロピー S が定義される。

$$\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} = S(C) - S(A) = \Delta S \quad , \quad \frac{q_r}{T} = dS$$



このように、2変数のみで状態が指定される場合には、断熱曲線群と等温曲線群で $V-p$ 平面が密に埋め尽くされることが自明であり、クラウジウスの原理などの第2法則によらず、任意の可逆サイクルが微小なカルノーサイクルの和として表されることが示される。そこで、この可逆サイクルについてクラウジウスの定理の等式が成立し、状態量であるエントロピーが定義される。

実際には、 $q=0$ の断熱曲線群が互いに交わることなく平面を密に埋め尽くすことから、各曲線を表す表式としての $S(x,y) = C$, すなわち曲線上で $dS=0$ となる状態量 $S(x,y)$ と、曲線上の各点で $q - T dS = 0$ により決まる状態量 $T(x,y)$ の存在が、あらかじめ保証されていた。

(関連事項)カラテオドリの原理 (参考11 参照)

3変数以上も含めた一般の場合には、本文「熱力学まとめ」の通り、熱力学第2法則を前提としたカルノーの定理による議論によって、可逆サイクルではクラウジウスの定理の等式が成立することが示され、エントロピーが定義される。(次項を参照)

可逆過程で成り立つ関係式 $dS = q/T$ は、状態量の変化ではない q を状態量 S の全微分により表す等式である。係数となる状態変数 T は積分分母と呼ばれる。状態量としてのエントロピーと、積分分母としての温度は対になって現れる。ただし、このような等式関係は、3変数以上で状態が指定される時、任意の種類の変化量について常に成り立つわけではない。(参考11 参照) 以下に、本文で行われた導出過程の筋道を示す。また、断熱過程に基づく異なるアプローチとして、カラテオドリの原理がある。(参考11 参照)

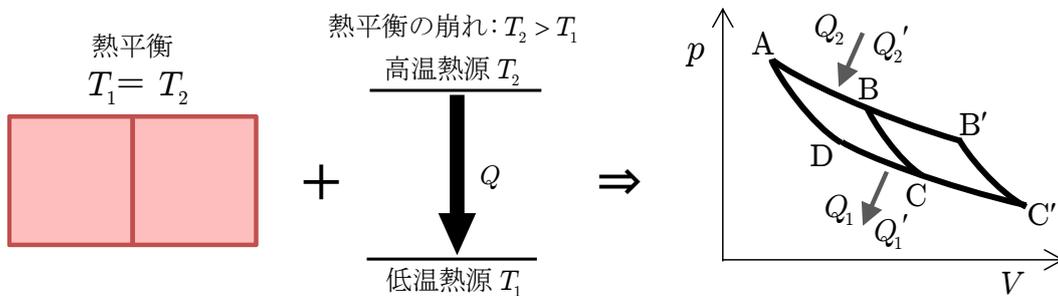
(D) カルノーの定理によるエントロピー(本文導出の論旨)

まず、第0法則により、熱平衡の指標となる状態量である温度 T の存在が示される。次に、平衡が崩れたときの自発的なエネルギー移動 Q の方向性を表すクラウジウスの原理を認める。すると、第1法則に従いながら、熱源をエネルギー源として利用する全ての可逆サイクルについて、「効率は熱源の温度のみで決まり、仕事量や伝熱量によらない」とする、カルノーの定理が成り立つ。そこで、加熱側を高温、排熱側を低温として、出入りする熱 Q と比例するように熱力学温度 T を決めることが許される

($\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} < 1$)。この関係は $\begin{cases} Q_1 = T_1 \Delta S \\ Q_2 = T_2 \Delta S \end{cases}$ $\begin{cases} Q'_1 = T_1 \Delta S' \\ Q'_2 = T_2 \Delta S' \end{cases}$ とも表される。そこで、

- 1) 加熱と排熱は作業物体の状態が元に戻るサイクル内の往路と復路なので、伝熱量は往路と復路で異なる ($Q_2 > Q_1$) が、作業物体の状態変化の大きさは等しく ΔS で表されている。
- 2) 熱源の温度で決まるのはあくまでも伝熱量の比のみであり、同じ比であっても、伝熱量の大きさ ($Q_1 < Q'_1, Q_2 < Q'_2$) に比例して作業物体の状態変化は大きく ($\Delta S < \Delta S'$) なる。

$$\text{カルノーの定理から } \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2} < 1 \Rightarrow \begin{cases} \text{排熱 } Q_1 = T_1 \Delta S \\ \quad \quad \quad \wedge \quad \quad \quad \parallel \\ \text{加熱 } Q_2 = T_2 \Delta S \end{cases} \quad \& \quad \begin{cases} \text{異なる (伝熱量, 状態変化)} \\ Q_{1,2} < Q'_{1,2}, W_2 < W'_2 \\ \rightarrow \Delta S_{A \rightarrow C} < \Delta S'_{A \rightarrow C} \end{cases}$$



経験則に基づく熱力学エントロピー

このような関係は全ての可逆サイクルで成り立つので、作業物体の状態変化がどのような経路を辿っても、正負を考慮した $\Delta S = Q/T$ の総和は1サイクル後に必ず差し引きゼロとなる(クラウジウスの定理)。すなわち、 $\Sigma(Q/T)$ を状態量の変化分として捉えることができ、エントロピーが $\Delta S = \Sigma(Q/T)$ として定義される。また、微小変化時の関係は T を積分分母として $dS = q/T$ と表される。

巨視的な操作としては捉えられないエネルギー移動である伝熱について、経験則である第0法則、第1法則(エネルギー保存則)、第2法則(クラウジウスの原理)に基づくカルノーの定理による熱力学的な取り扱いが有効となり、エントロピーのように可視化しにくい状態量を定義することができた。