

5 エントロピー

熱力学第二法則により、「エントロピー」という、熱平衡状態の空間における新たなポテンシャル（状態量）の存在が明らかになった。ここでは、まず、このエントロピーが関係する話題を扱う。後半では、熱力学第二法則の三つの異なる表現が同等であることの証明を完了させる。

5.1 孤立系におけるエントロピー増大則

熱力学第二法則は、数式で

$$d'Q \leq TdS \quad (4.3)$$

と表すことができる。このクラウジウス不等式の両辺を外部熱源の絶対温度 T で割り、熱平衡状態の点 A から B まで積分すると、

$$\int_{A(G)}^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (5.1)$$

が得られる。特に、左辺が断熱過程 ($d'Q = 0$) である場合には、

$$S(B) \geq S(A) \quad (5.2)$$

が成立し、終状態のエントロピー $S(B)$ は、始状態の値 $S(A)$ に比べて増大することがわかる。すなわち、次の主張が成立する。

エントロピー増大則

熱と仕事のやり取りのない「孤立系」では、(i) 自発的な変化は必ずエントロピーを増大させ、(ii) エントロピー最大状態となって変化が終わる。従って、孤立系の熱平衡状態は、与えられた条件下での「エントロピー最大状態」である。

この法則には注意が必要である。エントロピーは、熱平衡状態で定義されている。従って、この法則が適用できるのは、始状態と終状態が共に熱平衡状態である場合に限られる。つまり、非平衡状態を経由するエントロピーの時間変化は計算できないのである。

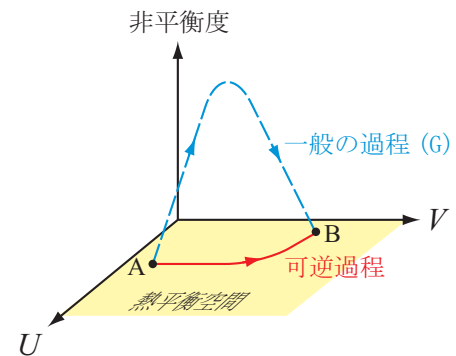
5.2 エントロピーの相加性

エントロピーは、熱平衡状態の空間における状態量である。そのエントロピーを計算するには、クラウジウス不等式 (4.3) において等号が成立する場合（可逆過程の場合）

$$d'Q = TdS$$

を考え、仕事の表式 $d'W = -PdV$ と共に第一法則

$$dU = d'Q + d'W \quad (3.1)$$



に代入すればよい。そのようにして得られる式

$$dU = TdS - PdV \quad (5.3)$$

は、また、エントロピーを従属変数として、

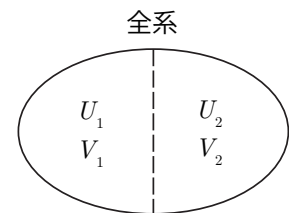
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (5.4)$$

とも表せる。この表式において、右辺の係数 $1/T$ と P/T は、いずれも「示強変数」で、一方、 dU と dV は量に比例する「示量変数」の微小変化である。従って、右辺は全体として、「示量変数」の微小変化となっている。これより、エントロピー S も「示量変数」であることが結論づけられる。このことを数式で表現すると、次のようになる。熱平衡状態にある系を二つに分け、各部分系 ($i = 1, 2$) の内部エネルギーと体積をそれぞれ U_i および V_i とする。全系 $1+2$ の内部エネルギーと体積は、それらの状態変数が示量変数であることより、

$$U = U_1 + U_2, \quad V = V_1 + V_2$$

を満たす。同様に、エントロピーに関しても、

$$S = S_1 + S_2$$



が成立することになる。

5.3 内部エネルギーの体積依存性

「エントロピー」がポテンシャルであることから、内部エネルギーの体積依存性に関する便利な表式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5.5)$$

が導出できる（証明は、熱力学第一法則と第二法則に基づいて、以下で行う）。この式により、状態方程式 $P = P(V, T)$ が与えられれば、 $(\partial U/\partial V)_T$ が計算できるのである。例えば、理想気体 $P = nRT/V$ の場合には、 $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$ より、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V} - P = 0 \quad (5.6)$$

が得られる。すなわち、「理想気体の内部エネルギーは体積に依存しない」という、ジュールが実験に基づいて主張した内容 (1843~1845) が、状態方程式を用いた計算により基礎づけられた。熱力学第一法則と第二法則が確立した後 (1851~) に生きる我々にとっては、状態方程式が精密に測定できれば、ジュールの実験はもはや不要なのである。一般に、実験には多大な時間と労力が必要であるが、その一部が省略できることを明らかにできたことは、「熱力学第一法則・第二法則」の大きな御利益の一つである。

(5.5) 式の証明

(5.4) 式に、 (T, V) を独立変数とする内部エネルギーの微小変化の式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.2)$$

を代入すると

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV \quad (5.7)$$

が得られる。従って、 (T, V) を独立変数とするエントロピーの勾配 ∇S が、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \quad (5.8)$$

と表せることがわかる。さらに、ポテンシャルであるエントロピーは、

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right\} \quad (5.9)$$

を満たす。ただし、下つき添字を省略した。第二の等式の偏微分を実行すると、

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \quad (5.10)$$

となる。 U の二つの2階微分も U がポテンシャルであることから相殺するので、(5.5) 式が得られる。証明終り。

5.4 「ケルビンの原理」から「クラウジウス不等式」へ

クラウジウス不等式 (4.3) からは、「ケルビンの原理」と「クラウジウスの原理」が導けることを既に示した。実際には、この三つは等価であり、歴史的には、逆に、「クラウジウスの原理」または「ケルビンの原理」の数式表現として、クラウジウス不等式が導かれたのである。この歴史的過程をたどり、ここでは、「ケルビンの原理」からクラウジウス不等式を導き、両者の等価性の証明を完成する。「クラウジウスの原理」と「ケルビンの原理」の同等性については次節を見られたい。ちなみに、熱力学を実際に使う上では、クラウジウス不等式 (4.3) のみを知っていればよいので、以下の議論は割愛してもよい。

出発点は、熱機関の効率に関する不等式

$$\eta \equiv 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \leq 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (4.8)$$

であり、その導出には「第一法則」と「ケルビンの原理」が前提として用いられていた。この式は、

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_3}{T_3} \leq 0 \quad (5.11)$$

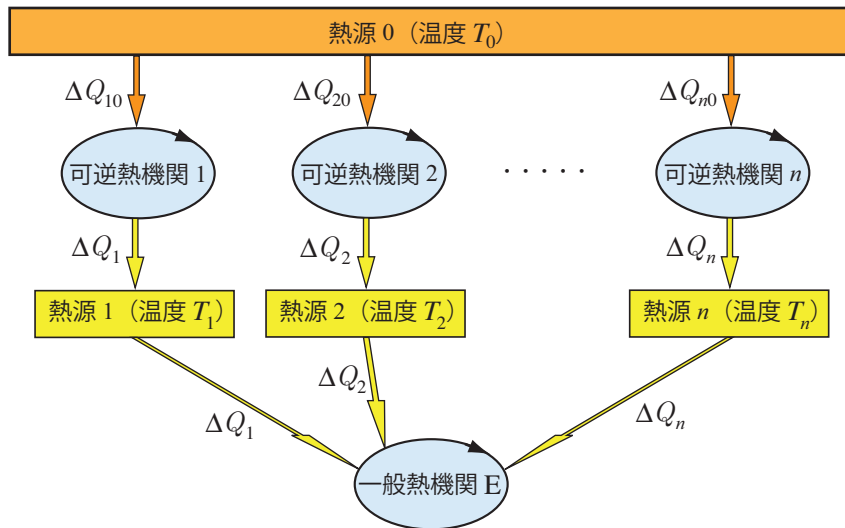
へと書き換えられる。この式は、さらに、 n 個の熱量と温度を含む式

$$\sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq 0 \quad (5.12)$$

へと一般化できる。

(5.12) 式の証明

第一法則とケルビンの原理が成り立つものとする。証明に用いる系は、図のように、二つの熱源を用いて駆動される n 個の可逆循環過程と、 n 個の熱源を用いる一つの一般熱機関で構成されている。



ここでは、熱の流れのみを示し、熱の出入りで符号に区別はつけていない。まず、温度 T_0 の熱源から可逆熱機関 j ($j = 1, 2, \dots, n$) に熱量 ΔQ_{j0} を供給して駆動し、温度 T_j を持つ熱源に熱量 ΔQ_j を排出する。ただし、各 ΔQ_{j0} と ΔQ_j は、正負いずれの値の値もとりのものとする。各熱機関は可逆であることから、(5.12) 式の等号に相当する等式

$$\frac{\Delta Q_{j0}}{T_0} + \frac{-\Delta Q_j}{T_j} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \Delta Q_{j0} = T_0 \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

が成立する。次に、各熱源 j ($j = 1, 2, \dots, n$) から、前の過程で受け取った熱量 ΔQ_j を、 n 個の熱源を用いる一般熱機関 E に供給して駆動する。各可逆熱機関への熱の出入りは相殺するので、全系が受け取った熱量 ΔQ は、単一の熱源 0 から供給される熱量の和

$$\Delta Q = \sum_{j=1}^n \Delta Q_{j0} = T_0 \sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

に等しい。そして、循環過程に関する第一法則によると、この熱量は、外部への仕事 $-\Delta W$ へと変換される。すなわち、

$$-\Delta W = \Delta Q$$

が成立する。一方で、各可逆熱機関への熱の出入りが相殺するこの全系は、単一の熱源 0 により駆動されており、ケルビンの原理 $-\Delta W \leq 0$ が成立する。この不等式を、その上で導いた等式を下から順に用いて書き換えると、

$$0 \geq -\Delta W = \Delta Q = T_0 \sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

が得られる。これは (5.12) 式に等価である。証明終り。

さらに, (5.12) 式で各 ΔQ_i を無限小にすると共に $n \rightarrow \infty$ の極限を取り, 不等式が循環過程に関するものであることに注意すると, (5.12) 式は,

$$0 \geq \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \oint \frac{d'Q}{T}$$

へと書き換えられる。つまり,

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (5.13)$$

が成立する。

(5.13) の等号は「可逆過程」について成立する。可逆過程は, 熱平衡状態を結ぶ過程で, 現実的には, 非常にゆっくりと変化を起こす「準静的過程」により実現される。この可逆過程では,

エントロピー

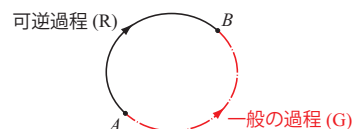
$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \quad (5.14)$$

で定義される「エントロピー」が,

$$\oint dS = 0 \quad (5.15)$$

を満たす。すなわち, S は, 「熱平衡状態の空間 = 可逆過程で結ばれる空間」における「状態量 = ポテンシャル」である。

以上を準備として, 積分不等式 (5.13) を, 右図のように, 可逆 (reversible) 過程と一般の (general) 過程からなる閉曲線を, 反時計回りに一周する経路に対して適用する。その積分は, 可逆過程について積分の上限と下限を入れ替えて,



$$\int_{A(G)}^B \frac{d'Q}{T} - \int_{A(R)}^B \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

と表せる。さらに, 可逆過程の積分について (5.14) 式を代入すると,

$$\int_{A(G)}^B \frac{d'Q}{T} \leq \int_{A(R)}^B dS \quad (5.16)$$

が得られる。さらに, A と B の隔たりが無限小の場合を考えると, 上の式から積分記号を除くことが可能になり, 「クラウジウス不等式」

$$\frac{d'Q}{T} \leq dS$$

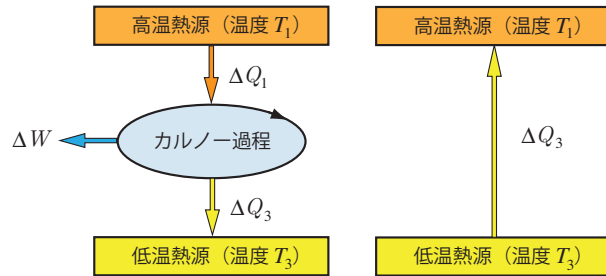
が導かれる。このようにして, 「ケルビンの原理」から, 「クラウジウス不等式」が導出できた。以前には, 「クラウジウス不等式」から「ケルビンの原理」が導けたので, これで, 両者が同等であることを証明できたことになる。

5.5 「クラウジウスの原理」と「ケルビンの原理」の等価性

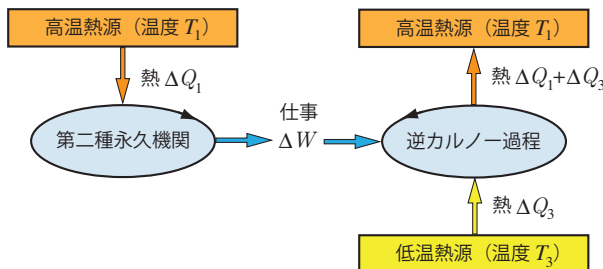
「ケルビンの原理」と「クラウジウスの原理」も等価な内容を持つ。これは、背理法により証明できる。以下では、熱と仕事の流れのみを示し、それらの出入りで符号に区別はつけない。

証明

(a) まず、クラウジウスの原理が成り立たないものと仮定する。すると、左図のような過程が可能になる。まず、高温熱源から熱量 ΔQ_1 を供給して外部へ仕事 ΔW をし、残りのエネルギーを熱 ΔQ_3 として低温熱源に排出する。そして、その後、低温熱源から高温熱源に熱量 ΔQ_3 を移す。



すると、全系としては、高温熱源から熱量 $\Delta Q_1 - \Delta Q_3$ を供給してその全てを仕事に変換したことになる。これは、ケルビンの原理に反する。



(b) 次に、ケルビンの原理が成り立たないものと仮定する。すると、右図のような過程が可能になる。まず、高温熱源から熱量 ΔQ_1 を第二種永久機関へ供給して、仕事 $\Delta W = \Delta Q_1$ をする。そして、その後、その仕事を利用して逆カルノー過程を駆動し、低温熱源から熱量 ΔQ_3 を取って高温熱源へ熱量 $\Delta Q_1 + \Delta Q_3$ を排出する。

すると、全系としては、低温熱源から高温熱源へ熱量 ΔQ_3 を移したことになる。これは、クラウジウスの原理に反する。

このようにして、二つの原理は等価であることが示せた。そして、それらの数式表現が、クラウジウス不等式 (4.3) に他ならない。