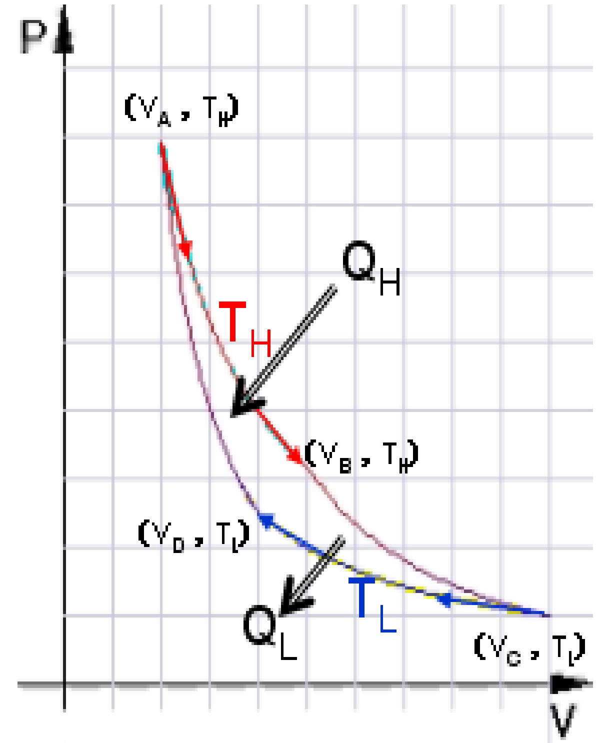
# エントロピー

熱力学からのアプローチ

# 可逆カルノーエンジンの1サイクルで「もとに戻る量」

- 体積，圧力，温度はもとに戻る
  - 現在の状態が決まると決定する量
  - 履歴にはよらないので，2つの状態間の「体積の変化」は意味がある
  - 「状態量」という
- 一方，熱に関係する量は？
  - 正味で吸収される熱は？
    - 膨張のしかた（履歴）により異なる
      - 左図$(V_A,T_H)\rightarrow(V_C,T_L)$
        - 上の経路を進むと:$Q_H$
        - 下の経路を→と逆に進むと:$Q_L$
    - 「2状態間の熱量の変化」は無意味



# 可逆カルノーサイクルの熱の出入りに関し「もとに戻る量」

- ヒント
  - 高温熱源から吸収する熱量を熱源（＝系）の温度で割ると，低温熱源に放出する熱量をその温度で割ったものに等しい
  - 系が
    - 吸収した熱＞０
    - 放出した熱＜０
  - 途中の過程によらず，１サイクルの間に

$$|Q_\mathrm{H}| = \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}} P\,\mathrm{d}V = RT_\mathrm{H}\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}} \frac{\mathrm{d}V}{V} = RT_\mathrm{H}\ln\frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}}$$

$$|Q_\mathrm{L}| = -\int_{V_\mathrm{C}}^{V_\mathrm{D}} P\,\mathrm{d}V = -RT_\mathrm{L}\int_{V_\mathrm{C}}^{V_\mathrm{D}} \frac{dV}{V} = -RT_\mathrm{L}\ln\frac{V_\mathrm{D}}{V_\mathrm{C}}$$

断熱過程： $\dfrac{V_\mathrm{D}}{V_\mathrm{C}} = \dfrac{V_\mathrm{A}}{V_\mathrm{B}}$

$$\frac{|Q_\mathrm{H}|}{|Q_\mathrm{L}|} = \frac{T_\mathrm{H}}{T_\mathrm{L}} \Rightarrow \frac{|Q_\mathrm{H}|}{T_\mathrm{H}} = \frac{|Q_\mathrm{L}|}{T_\mathrm{L}}$$

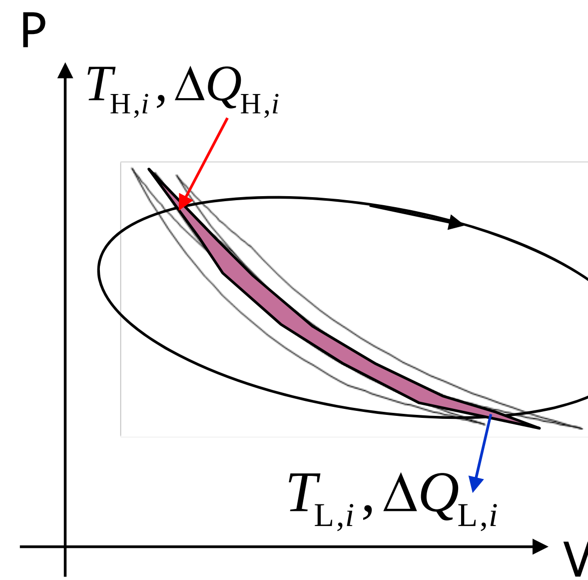
$$\Rightarrow \frac{Q_\mathrm{H}}{T_\mathrm{H}} = \frac{-Q_\mathrm{L}}{T_\mathrm{L}}$$

$$\boxed{\frac{Q_\mathrm{H}}{T_\mathrm{H}} + \frac{Q_\mathrm{L}}{T_\mathrm{L}} = 0}$$

# $\boxed{\dfrac{Q_H}{T_H}+\dfrac{Q_L}{T_L}=0}$ の適用範囲の拡大

任意の可逆サイクルを
カルノーエンジンの合成で表す

- 任意のサイクルをP-V図上の任意の閉ループで表す
  - 微小な温度差の熱源を持つ多数のカルノーサイクルに裁断する
  - 温度が異なる無数の熱源を次々ととり変えながら利用することに等価




- i番目の微小カルノーエンジンについて

$$\frac{\Delta Q_{\mathrm{H},i}}{T_{\mathrm{H},i}}+\frac{\Delta Q_{\mathrm{L},i}}{T_{\mathrm{L},i}}=0$$

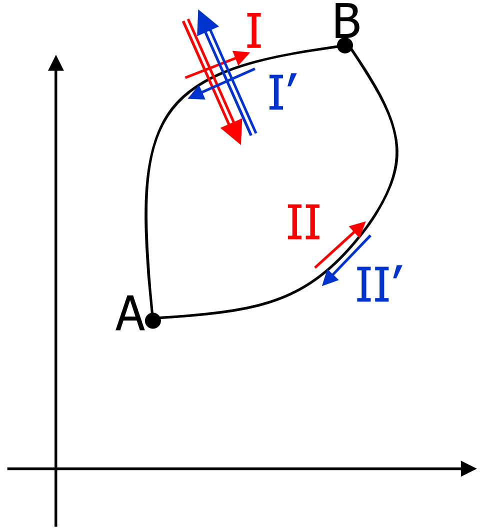
$$\sum_{i=1,N}\left(\frac{\Delta Q_{\mathrm{H},i}}{T_{\mathrm{H},i}}+\frac{\Delta Q_{\mathrm{L},i}}{T_{\mathrm{L},i}}\right)=0 \rightarrow \int_{PV\text{図上でサイクルを一週する}} \frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$$

# 状態量 $\boxed{\int \frac{dQ}{T}}$

変化の履歴(経路)によらず決まる

1. 経路を逆転すると熱の出入りが逆転

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = -\int_B^A \frac{dQ}{T}$$




2. サイクルを一周すると0

$$\int_{\text{サイクルを一週}} \frac{dQ}{T} = 0$$

3. よって、経路(変化の履歴)によらず同じ値

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{\mathrm{I+II'}} \frac{dQ}{T} = \int_{\mathrm{I}} \frac{dQ}{T} + \int_{\mathrm{II'}} \frac{dQ}{T} = \int_{\mathrm{I}} \frac{dQ}{T} - \int_{\mathrm{II}} \frac{dQ}{T} = 0$$

# エントロピー

- 定義：
  - 「（状態Aを基準にした）**Bのエントロピー**」とは，AとBを結ぶ任意の可逆過程に対してdQ/Tを積分したもの

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A)$$

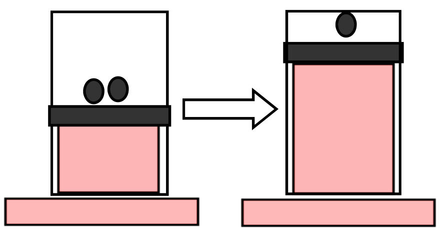
    - 始めと終わりの状態を決めれば，その間の変化の仕方によらない
    - 計算に使う積分経路は、可逆でありさえすれば、どのようなものでもよい
  - エントロピーは状態量

- **注意：非可逆過程のエントロピー変化**
  - 実際の変化が非可逆的に起きたとしても、エントロピーS(B)はBの現在の状態だけで決まる
  - このときAからBへ至る可逆過程を想定し、S(B)を計算すればよい
  - 例えば
    - 真空への非可逆膨張で（温度変化なしに）体積が倍になる過程でのエントロピー変化
      - 熱の流入なし、ΔSの計算は直接にはできない
    - 等温可逆膨張により体積が倍になる過程のエントロピー変化

# エントロピーの計算例（1）

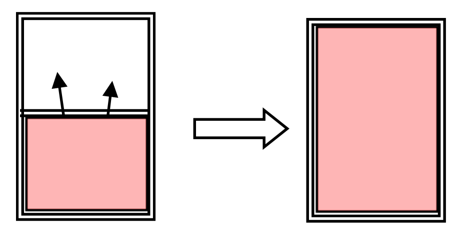
温度Tの熱源に接触し熱$Q$を吸収して等温のまま体積が$V$から2$V$まで2倍に膨張する1モルの気体

温度一定



前後の状態さえ同じなら可逆過程で計算すればよい

体積2$V$の容器を半分に区切り、一方を真空にし他方を温度$T$の1モルの気体で満たす。隔壁を取り払い気体が2$V$全体を満たしたときのエントロピー変化



気体は仕事をせず
熱の流入もないので
内部エネルギーが一定

理想気体だから温度一定

$$\int_V^{2V}\frac{dQ}{T}=\frac{1}{T}\int_V^{2V}dQ=\frac{1}{T}\int_V^{2V}PdV$$

温度一定
　内部エネルギー変化＝0；
　した仕事＝流入した熱

状態方程式の利用

$$=\frac{1}{T}\int_V^{2V}\frac{RT}{V}dV=R\int_V^{2V}\frac{dV}{V}=R\ln\frac{2V}{V}=R\ln 2$$

$$S(T,2V)=S(T,V)+R\ln 2$$

自然に起きる真空への膨張は（熱が流入しなくても）エントロピーが増える

孤立系の自然な変化：エントロピー増大

# エントロピーの計算例(2)

- 高い温度$T_H$の物体から低い温度$T_L$の物体に熱Qが移動した。全体のエントロピーはどれだけ変わったか。

高温の物体はエントロピーが減る $:-\dfrac{Q}{T_{\mathrm{H}}}$

低温の物体はエントロピーが増える $:\dfrac{Q}{T_{\mathrm{L}}}$

両物体の総エントロピーが増える $:\dfrac{Q}{T_{\mathrm{L}}}-\dfrac{Q}{T_{\mathrm{H}}}=Q\left(\dfrac{1}{T_{\mathrm{L}}}-\dfrac{1}{T_{\mathrm{H}}}\right)>0$

自然に起きる熱伝導では全体のエントロピーが増加する

孤立系の自然な変化:
エントロピー増大

# 内部エネルギーとエントロピー

- 微小な熱量dQが流入(温度はほとんど変わらずT)
  - エントロピーが微小に増加：　　$dS=dQ/T$，$dQ=TdS$
- 微小な体積増加dVがある（圧力はほとんど変わらずP）
  - 外部にする微小な仕事：$dW = PdV$
  - 内部エネルギーは微小に減少：$dE = -PdV$
- 熱の微小な流入と微小な体積の増加があると，内部エネルギーの変化は $dE = -dW + dQ = -PdV + TdS$
  - VとSを独立変数として内部エネルギーE(V,S)を表したとき、Eの全微分の式になる

# エントロピー増加と熱機関の効率

- 高温の熱源⇒低温の熱源
  - エンジンを介さず直接に熱を流す
    - 全体のエントロピーが増加する
    - 取り出せる仕事は0
  - 可逆エンジンを介して熱を流す
    - 全体のエントロピーは変わらない
    - 最大の仕事を取り出せる
- 熱力学第二法則
  - 孤立した系で自然に(現実に)起きる現象では系のエントロピーが増加する
    - 外部から仕事をすればエントロピーを減らすことも出来る