水と熱源の系のエントロピー

定圧環境のもとで以下の過程を考える．1kg の水の定圧熱容量は近似的に $C_p = 1000\mathrm{cal/K}$ で温度に依らず一定であるとする．

(i) 0 ℃，1kg の水を 100 ℃の熱源に接触させて 100 ℃にした．この過程における水，熱源，全系のエントロピー変化を求めよ．

(ii) 0 ℃，1kg の水をまず 50 ℃の熱源に接触させて 50 ℃にし，次に 100 ℃の熱源に接触させて 100 ℃にした．この過程における水，二つの熱源，全系のエントロピー変化を求めよ．

(iii)0 ℃と 100 ℃の間の少しずつ異なる温度をもつ熱源をたくさん用意し，0 ℃の水を，温度の低い熱源から順に接触させて少しずつ温度をあげていき，最終的に 100 ℃にする．このような熱源を限りなくたくさん用いる極限で全系のエントロピー変化を求めよ．

(iv) (i)–(iii) の結果について考察せよ．

練習問題 8 の解答例

(i) エントロピー変化は

$$
\begin{aligned}
&\text{水} : \Delta S_w = \int_{273}^{373} \frac{C_p dT}{T} = C_p \log \frac{373}{273} = 312 \mathrm{cal}/K, \\
&\text{熱源} : \Delta S_1 = -\frac{C_p(373-273)}{373} = -268 \mathrm{cal}/K, \\
&\text{全系} : \Delta S = \Delta S_w + \Delta S_1 = 44 \mathrm{cal}/K.
\end{aligned}
$$

(ii)(i) と同様に,

$$
\begin{aligned}
&\text{水} : \Delta S_w = \int_{273}^{323} \frac{C_p dT}{T} + \int_{323}^{373} \frac{C_p dT}{T} = C_p \log \frac{373}{273} = 312 \mathrm{cal}/K, \\
&50\ ℃\text{の熱源} : \Delta S_1 = -\frac{C_p(323-273)}{323} = -155 \mathrm{cal}/K, \\
&100\ ℃\text{の熱源} : \Delta S_2 = -\frac{C_p(373-323)}{373} = -134 \mathrm{cal}/K, \\
&\text{全系} : \Delta S = \Delta S_w + \Delta S_1 + \Delta S_2 = 23 \mathrm{cal}/K.
\end{aligned}
$$

(iii) 温度を一般化して議論しよう．$T_1 < T_2$ とする．N を正整数とし，$\delta = (T_2 - T_1)/N$ とおく．温度 $T_1 + \delta, T_1 + 2\delta, \ldots, T_1 + (N-1)\delta, T_1 + N\delta (= T_2)$ の温度を持つ N 個の熱源を用意する．温度 $T_1 + k\delta$ の水を温度 $T_1 + (k+1)\delta$ に接触させて δ だけ温度をあげる過程におけるエントロピー変化は

$$
\begin{aligned}
&\text{水} : \Delta S_w = \int_{T_1 + k\delta}^{T_1 + (k+1)\delta} \frac{C_p dT}{T} = C_p \log \frac{T_1 + (k+1)\delta}{T_1 + k\delta}, \\
&T_1 + (k+1)\delta\ \text{の熱源} : \Delta S_k = -\frac{C_p \delta}{T_1 + (k+1)\delta}.
\end{aligned}
$$

これを $k = 0$ から $k = N-1$ まで足して N 大の極限をとることにより，全系のエントロピー変化 ΔS は

$$
\lim_{N \to \infty} \sum_{k=0}^{N-1} C_p \left(\log \frac{T_1 + (k+1)\delta}{T_1 + k\delta} - \frac{C_p \delta}{T_1 + (k+1)\delta} \right) = C_p \left(\log \frac{T_2}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \right) = 0.
$$

(iv) 計算の技巧はともかく定性的な理解が肝要.

水と全ての熱源をあわせたもの全体を系とみなす．この系は内部だけで熱のやり取りがおこなわれており，外界からは熱の出入りがない．したがって系は断熱変化をしている．この系にクラウジウスの不等式 $\Delta S \geq \int \frac{d'Q}{T}$ を適用する．今の場合，断熱過程なので右辺は 0．また，過程が不可逆であると 不等号 > 0 が成立する．これが (i),(ii) の状況である．(iii) では熱接触させる際の温度差が無限に 0 に近づくので，**可逆な**断熱過程になると考えてよい．従って，クラウジウスの不等式で等号が成立し，$\Delta S = 0$ となるはずである．(iii) の計算結果はこの推論と整合する．(ii) の過程は (i) よりも温度を小刻みにしている点で (iii) に近く，エントロピーの増大 23cal/K は (i) の値 44 cal/K より小さくなっている．