

Report 熱力学 JS0.5

J Simplicity

February 4, 2012

J Simplicity HOME

<http://www.jsimplicity.com/>

Preface

熱の本質は、原子・分子といった粒子の乱雑な運動に存在します。このことから、熱エネルギーとエントロピーという2つの重要な概念が形成されていきました。

熱エネルギーは原子・分子の熱運動のエネルギーに起因します。具体的には原子・分子のそれぞれの力学的エネルギー（運動エネルギーとポテンシャル）の総和として与えられます。熱エネルギーについては熱力学第一法則が成立します。この法則は、内部エネルギーと出入りする熱と外部からの仕事の関係を示し、広義のエネルギー保存則を表しています。

一方、エントロピーは熱的現象の不可逆変化に関する物理量です。熱的現象が不可逆である原因も、原子・分子の乱雑な熱運動にあります。熱的現象の不可逆変化から論理を展開し、エントロピーが増大するという熱力学第二法則が導かれる過程を本論では見ていくことになります。

これらの概念、法則は現代の理論物理学の中でも重要な位置を占めています。

Contents

I	熱力学の成立	4
1	熱	5
1.1	熱の本質	5
1.2	温度	5
1.3	熱量	6
1.4	気体の法則	7
2	熱力学第一法則（エネルギー法則）	11
2.1	熱と仕事	11
2.2	熱力学第一法則	11
2.3	準静変化	12
2.4	定積変化と定圧変化	15
2.5	等温変化と断熱変化	19
2.6	カルノーサイクル	23
3	熱力学第二法則（エントロピー法則）	25
3.1	熱力学第二法則	25
3.2	カルノーの定理	26
3.3	熱力学的絶対温度	28
3.4	クラウジウスの不等式	31
3.5	エントロピー	36
3.6	エントロピー増大の法則	37
3.7	熱力学第三法則	38

Part I

熱力学の成立

Chapter 1

熱

1.1 熱の本質

熱の本質は原子・分子のランダムな熱運動にあります。その意味で熱は原子物理学と関係しています。歴史的に見て、熱素という熱の性質をもった物質の存在も考えられましたが、現在では否定されています。熱運動を示す現象としては、煙が拡散していく現象やブラウン運動などが知られています。どちらの現象も原子・分子が熱運動をしていて、それが微粒子に衝突することが原因になっています。原子・分子の熱運動の力学的エネルギー（運動エネルギーとポテンシャル）の総和が熱です。したがって、熱はエネルギーの一種であり、熱エネルギーという言い方もします。

また、全ての物質は固体・液体・気体の三態をとりますが、それらの違いは熱運動の激しさによって決定されます。固体の状態は原子・分子が振動している（固体は結晶をつくっていて、その各格子点を中心に原子・分子が振動しています。）、液体の状態は原子・分子が動き回っている、気体の状態は原子・分子が飛びまわっていると表現されます。

1.2 温度

熱運動の激しさ（熱運動による原子・分子の運動エネルギー）を表すのが温度です。1気圧のもとで、水と氷が共存する温度を $0[^\circ\text{C}]$ とし、水が沸騰する温度を $100[^\circ\text{C}]$ として、その間を 100 等分した温度をセルシウス温度といいます。日常生活で使われる温度はセルシウス温度です。

温度を下げると、熱運動の程度が低くなっていきますが、セルシウス温度で $-273.15[^\circ\text{C}]$ で熱運動が停止します。（厳密に言うと量子力学的には零点振動をしています）が、ここでは

考えません。) この温度を絶対零度といいます。自然界には、絶対零度よりも低い温度は存在しません。絶対零度を基準とし、温度差 1 度がセルシウス温度と等しくなるように定めた温度を絶対温度といい、単位にはケルビン [K] を用います。絶対温度 T [K] とセルシウス温度 t [°C] の間には、次の関係が成立します。

$$T = t + 273.15$$

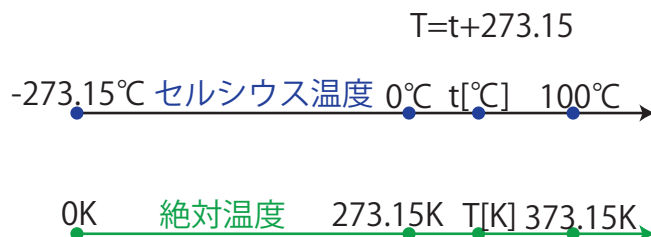


Figure 1.1: 温度

1.3 熱量

高温物体 A と低温物体 B とを接触させると、次第に A の温度が下がり、B の温度が上がります。やがて両者の温度は等しくなり、それ以後、温度は変わらなくなります。このような状態を熱平衡にあるといいます。このとき、熱運動のエネルギーが A から B へ移っています。これを A から B へ熱が移動したといい、移動した熱の量を熱量 Q といいます。熱量はエネルギーですので単位はジュール [J] を使います。また、この場合、熱量の保存という次の関係が成立します。

- (高温物体 A が失った熱量) = (低温物体 B が得た熱量)

この関係は、A が失った熱量が移動し、それがそのまま B に流れ込むことを考えれば理解できます。また、熱平衡に関して、次の熱力学第 0 法則が成立します。

法則 1.1 (熱力学第 0 法則) “物体 A と物体 B が熱平衡にあり、物体 A と物体 C が熱平衡にあれば、B と C も熱平衡の状態にあります。”

このことは当然のように思えますが、実験によってはじめて確かめられることです。

物体の温度を同じだけ上昇させるために必要な熱量は、物体によって異なり、多くの熱量が必要な物体程、温まりにくい物体といえます。ある物体の絶対温度を 1[K] だけ上昇

させるのに必要な熱量を，その物体の熱容量といいます．熱容量 C の物体の絶対温度を， $\Delta T[K]$ だけ変化させるために必要な熱量 $Q[J]$ は次式で与えられます．

$$Q = C \cdot \Delta T$$

この式から，熱容量 C の単位は $[J/K]$ であることがわかります．また，単位質量の物体の絶対温度を $1[K]$ だけ上昇させるのに必要な熱量を比熱といいます．比熱 c の物質からなる質量 $m[g]$ の物体の温度を， $\Delta T[K]$ だけ変化させるために必要な熱量 $Q[J]$ は次式で与えられます．

$$Q = mc \cdot \Delta T$$

この式から，比熱 c の単位は $[J/g \cdot K]$ であることがわかります．熱容量 $C[J/K]$ と比熱 $c[J/g \cdot K]$ の関係は次式になります．

$$C = mc$$

1.4 気体の法則

この Section では，気体の熱的性質について述べることにします．まず，気体の圧力について言及します．気体に圧力があることを示す例としては，ゴム風船が挙げられます．中に入っている気体の圧力により，ゴム風船は膨らみます．気体の圧力の原因は，やはり気体分子の熱運動にあります．非常に多くの気体分子が何度もゴム風船の壁に衝突し，その衝撃の総和が気体の圧力になっています．気体の圧力の単位には，パスカル $[Pa] = [N/m^2]$ を使用します．身の回りの空気も圧力を生じています．これを大気圧といいます．地上における大気圧の大きさを $1[atm]$ (アトム) といいます． $1[atm]$ を他の単位で表すと次のようになります．

$$1[atm] = 1.013 \times 10^5 [Pa] = 760[mmHg]$$

$760[mmHg]$ とは，常温で液体の金属である水銀の $760[mm]$ 分の高さの圧力と，大気圧がつりあうことから使われている単位です．このことは，トリチェリが実験によって示しました．また，普段大気圧をほとんど意識することなく生活していますが，これは大気圧が物体の外側から働くのと同時に，内側からも働いていて力がつりあっていることが原因です．

気体の熱的性質に関しては，その状態を表す 3 つの物理量が問題となります．1 つ目は気体の圧力 $p[Pa]$ ，2 つ目は気体の体積 $V[m^3]$ ，3 つ目は気体の絶対温度 $T[K]$ です．この気体の状態を表す 3 つの物理量の間に成立する関係が気体の法則です．以下に，その内容を見ていくことにします．

1 つ目の法則はボイルの法則です．その内容は，

法則 1.2 (ボイルの法則) “絶対温度が一定の場合、一定質量の気体の体積 $V[m^3]$ は圧力 $p[Pa]$ に反比例します。”

というものです。このことを式で表せば、

$$pV = const$$

となります。ボイルの法則は気体分子運動の観点から、直観的に理解することができます。絶対温度が一定の場合、分子の熱運動の激しさは変わりません。ピストンに力を加え圧縮

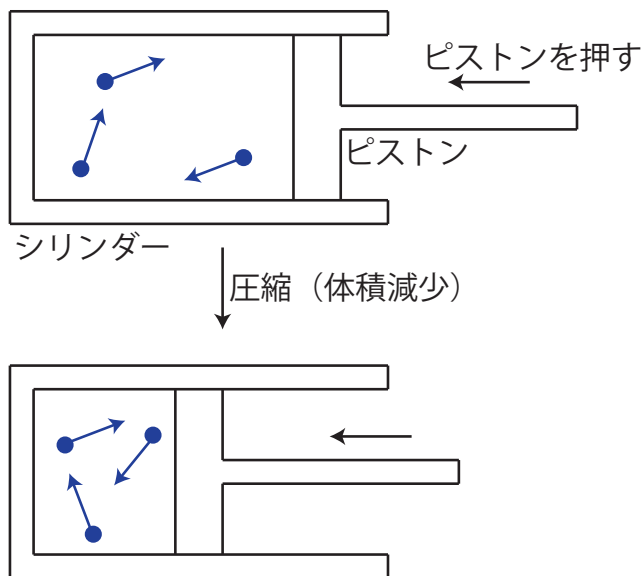


Figure 1.2: ボイルの法則

し、体積を減らした場合、分子が壁と衝突する頻度が増加します。分子と壁との衝突が気体の圧力の原因なので、体積が減少したとき、気体の圧力は増大することになります。

2つ目の法則はシャルルの法則です。その内容は、

法則 1.3 (シャルルの法則) “圧力が一定の場合、一定質量の気体の体積 $V[m^3]$ は絶対温度 $T[K]$ に比例します。”

というものです。このことを式で表せば、

$$\frac{V}{T} = const$$

となります。シャルルの法則は気体分子運動の観点から直観的に理解することができます。ピストンを自由に動けるようにしておくと、大気圧と中の気体の圧力が釣りあい、中の気体の圧力は一定に保たれます。そのようにしておいて、加熱すると絶対温度が上昇し、分

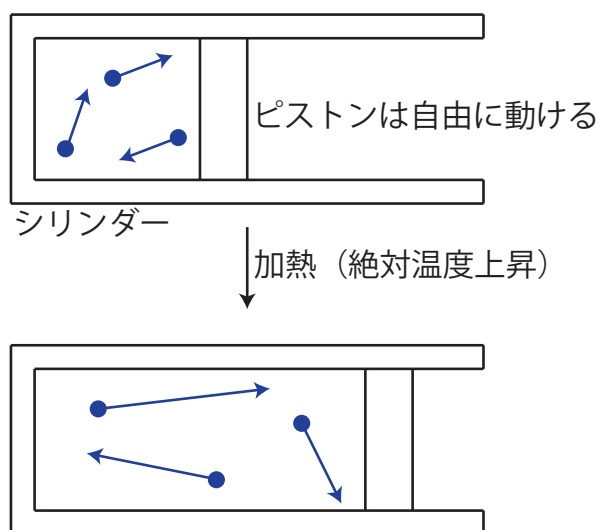


Figure 1.3: シャルルの法則 1

子の熱運動が激しくなります。したがって、圧力を一定にするとき、体積が増大することになります。シャルルの法則について、 V - T グラフを描くと図のようになります。この図

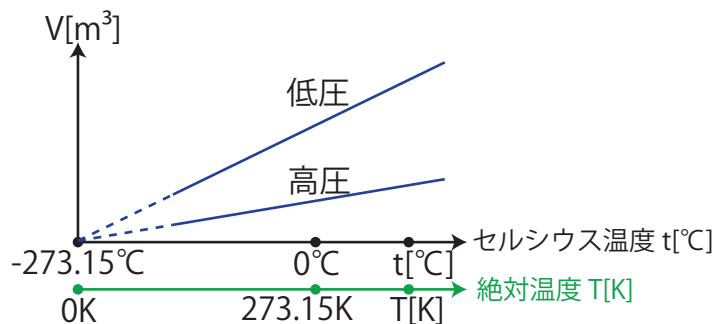


Figure 1.4: シャルルの法則 2

からわかるように、シャルルの法則を適用するときには、必ず絶対温度を使用しなければなりません。セルシウス温度を使うと、 V と t は一次関数の関係になってしまい、状況が複雑になってしまうからです。また、極低温においては物質が液体になってしまい、シャルルの法則が成立しません。(グラフでは、その部分を破線で描いておきました。)

ボイルの法則とシャルルの法則を併せたものが、ボイル-シャルルの法則です。その内容は次のように表せます。

法則 1.4 (ボイル-シャルルの法則) “一定質量の気体の体積 $V[m^3]$ は、絶対温度 $T[K]$ に比例し、圧力 $p[Pa]$ に反比例します。”

このことを，式で表せば，

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (1.1)$$

となります．ボイル-シャルルの法則に従う気体のことを理想気体といいます．実在する気体はよい近似で理想気体ですが，極低温や超高圧など，ある条件の下では理想気体からずれてきます．

それでは，さらにボイル-シャルルの法則を変形しておきましょう．アボガドロの法則，**法則 1.5 (アボガドロの法則)** “同温・同圧のもとで，同体積の気体は，種類によらず，同数個の分子を含みます．”

が成立するので，同温・同圧の下では，同じ物質質量 $n[\text{mol}]$ の気体の体積は，種類によらず一定になります．ここで，ボイル-シャルルの法則 (1.1) 式において，右辺の const は物質質量 $n[\text{mol}]$ に比例することに注意します．例えば，圧力 $p[\text{Pa}]$ と絶対温度 $T[\text{K}]$ が一定ならば，体積 $V[\text{m}^3]$ を増加させると物質質量 $n[\text{mol}]$ が増えます．また，体積 $V[\text{m}^3]$ と絶対温度 $T[\text{K}]$ が一定ならば，圧力 $p[\text{Pa}]$ を増加させると，物質質量 $n[\text{mol}]$ が増えます．したがって，

$$\text{const} = nR$$

とおけます．ただし， R は比例定数です．このとき，ボイル-シャルルの法則 (1.1) 式は，

$$\frac{pV}{T} = nR$$

すなわち，

$$\boxed{pV = nRT} \quad (1.2)$$

となります．この (1.2) 式を理想気体の状態方程式といいます．また，比例定数 R のことを気体定数といいます．標準状態 ($0[^\circ\text{C}] = 273.15[\text{K}]$, $1[\text{atm}] = 1.01325 \times 10^5[\text{Pa}]$) において，気体の体積は $1[\text{mol}]$ 当たり， $2.24139 \times 10^{-2}[\text{m}^3/\text{mol}]$ であることを使って，その値を求めます．このとき，(1.2) 式より，

$$1.01325 \times 10^5[\text{Pa}] \times 2.24139 \times 10^{-2}[\text{m}^3] = 1[\text{mol}] \times R \times 273.15[\text{K}]$$

ですから，計算すると，

$$\begin{aligned} R &= \frac{1.01325 \times 10^5 \times 2.24139 \times 10^{-2}[\text{J}]}{1[\text{mol}] \times 273.15[\text{K}]} \\ &\cong 8.31[\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}] \end{aligned}$$

となります．

Chapter 2

熱力学第一法則（エネルギー法則）

2.1 熱と仕事

歴史的に見て、熱量と仕事（エネルギー）は別物だと考えられていて、熱量の単位には $[cal]$ が使われていました。ここで、 $1[cal]$ は水 $1[g]$ を $1[K]$ 上昇させるのに必要な熱量です。一方、仕事（エネルギー）の単位には $[J]$ （ジュール）が使われます。熱がエネルギーの一種であることを初めて確認したのはジュールです。ジュールは羽根車を使った実験で、仕事 $W[J]$ と熱量 $Q[cal]$ の間に、次の関係を見出しました。

$$W = JQ (J = 4.19[J/cal])$$

ここで、 $J = 4.19[J/cal]$ を仕事当量といいます。“熱”の Chapter の冒頭で述べたように、現代では、熱がエネルギーであることは、熱の本質であると認識されています。今後の記述においては、熱の単位として $[J]$ を使うことで統一します。

2.2 熱力学第一法則

物体の巨視的状态で決定される量を状態量といいます。状態量には物体の分量に関係のない示強変数と、物体の分量に比例する示量変数があります。示強変数の例としては、圧力 $p[Pa]$ 、絶対温度 $T[K]$ などがあり、示量変数の例としては、体積 $V[m^3]$ 、内部エネルギー $U[J]$ などが挙げられます。

内部エネルギーとは、文字通り物体の内部の状態によって決まるエネルギーですが、分子運動論的に考えると、その内容が明確になります。すなわち、内部エネルギーは、物体を構成している原子・分子の運動エネルギーと、原子・分子間の結合力に関係したポテン

シャルによって決定されます。特に、気体のように分子間力が弱く、ポテンシャルが無視できる場合は、内部エネルギーは各分子の運動エネルギーの総和と考えることができます。

ここで、内部エネルギー $U[J]$ を変化させるのに、2つの方法があることに注意しましょう。1つは電熱器やバーナーの火で熱するように、熱 $Q[J]$ を加える方法です。もう1つはジュールの実験や摩擦を加える場合などのように仕事 $W[J]$ を加える方法です。いずれも内部エネルギー $U[J]$ は増加します。(逆に、熱 $Q[J]$ を奪う、あるいは仕事 $W[J]$ をさせる場合もあります。この場合は、内部エネルギー $U[J]$ は減少します。) このとき、前の Section で見たように熱もエネルギーの一種であり、広い意味でのエネルギー保存則が成立します。すなわち、次の熱力学第一法則が成立します。

法則 2.1 (熱力学第一法則 1) “熱力学的状態変化に伴う内部エネルギーの変化量 $\Delta U[J]$ は、熱 $Q[J]$ によるエネルギーの移動と、力学的仕事 $W[J]$ によるエネルギーの移動の総和になります。”

このことを式で表してみます。すなわち、状態 1 (内部エネルギー $U_1[J]$) から、状態 2 (内部エネルギー $U_2[J]$) へ変化したとき、内部エネルギーの変化量 $\Delta U = U_2 - U_1[J]$ は、

$$\boxed{\Delta U = Q + W} \quad (2.1)$$

となります。このとき、内部エネルギーは状態量ですので、内部エネルギーの変化量 $\Delta U = U_2 - U_1[J]$ は、状態 1 と状態 2 のみで決定され、変化の過程に依りません。一方、 $Q[J]$ と $W[J]$ は非状態量です。例えば、状態 1 から状態 2 への変化を熱 $Q[J]$ だけで行うことができます。または、同じ変化を仕事 $W[J]$ だけで行うこともできます。あるいは、熱 $Q[J]$ と仕事 $W[J]$ の組み合わせで行うこともできます。

古来より、人類は外から何もエネルギーを供給せずに働く機関を夢見てきました。このような機関を第一種永久機関といいます。熱力学第一則はエネルギー保存則ですが、第一種永久機関は、明らかに熱力学第一法則に反しています。言い直すと熱力学第一法則とは、

法則 2.2 (熱力学第一法則 2) “第一種永久機関は存在しません。”

ということが出来ます。

2.3 準静変化

熱力学においては、物体の状態が変化する場合を取り扱わねばなりません。そこで、物体が常に熱平衡の状態を保つように、ゆっくりとした変化を考えます。このような状態変化を準静変化といいます。準静変化はもとに戻すことができるので可逆変化です。力学的現

象において、摩擦や空気抵抗がないような理想的な状況では、可逆変化が起こることが知られています。一方、熱力学においては、可逆変化といえば主に準静変化になります。

物体に熱を加えて（あるいは奪って）、可逆的な準静変化を起こす場合を考えます。この場合、熱源といわれるものを使います。熱源は、物体の絶対温度と無限小だけ異なる絶対温度をもち、物体に接触させて熱をやり取りします。その際、物体の絶対温度は変化することもあります。熱源はきわめて大きいので、その絶対温度は変わらないものとします。物体に微小な熱を加える、あるいは奪う場合、その量を、

$$d'Q$$

と表すことができます。ダッシュを付けたのは、熱が非状態量であり、増加とか減少とかで言い表せるものではなく、ただ小さい熱ということを表すためです。物体に仕事を加えて（あるいは仕事をされて）、可逆的な準静変化を起こす場合を考えます。これは、物体を圧縮したり、膨張させたりする場合に相当します。仕事の量が微小な場合、それを、

$$d'W$$

と表すことができます。ダッシュを付けたのは、仕事が非状態量であり、増加とか減少とかで言い表せるものではなく、ただ小さい仕事ということを表すためです。

ここで、図のように、シリンダーの中に気体を入れ、ピストンで蓋をしている場合を考えましょう。準静変化の場合、シリンダー内部の気体の圧力と外部からの圧力はつりあ

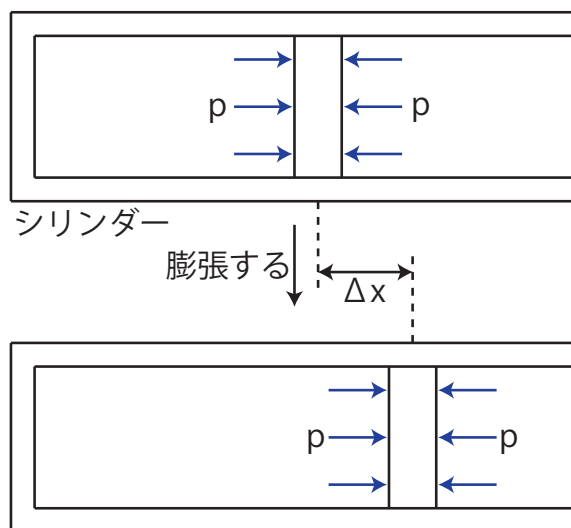


Figure 2.1: 仕事 1

ながらピストンはゆっくりと移動します。つりあっている圧力 $p[\text{Pa}]$ が一定の場合を考え

ます. このとき, 中の気体のする仕事 $W'[J]$ は,

$$\begin{aligned} W' &= F \cdot \Delta x \\ &= pS \cdot \Delta x \\ &= p \cdot S \Delta x \\ &= p \cdot \Delta V \end{aligned}$$

となります. ただし, $S[m^2]$ はピストンの断面積であり, $\Delta V[m^3]$ は体積変化量です. 一方, 外から気体に加えた仕事 $W[J]$ は, (外部からの圧力による力 $F[N]$ の向きとピストンの移動の向きが逆なので, 膨張の場合, 負の仕事になります.)

$$\begin{aligned} W &= -F \cdot \Delta x \\ &= -pS \cdot \Delta x \\ &= -p \cdot S \Delta x \\ &= -p \cdot \Delta V \end{aligned}$$

となります. 上の2式は圧縮の場合にも成立します. (圧縮の場合は, $\Delta V < 0$ になります.)

それでは, 圧力が変化する場合, 気体のする仕事 $W'[J]$, 外から気体に加えた仕事 $W[J]$ を求めましょう. 圧力が一定の場合, $p-V$ グラフは $p[Pa]$ が一定で, V 軸に平行な直線に

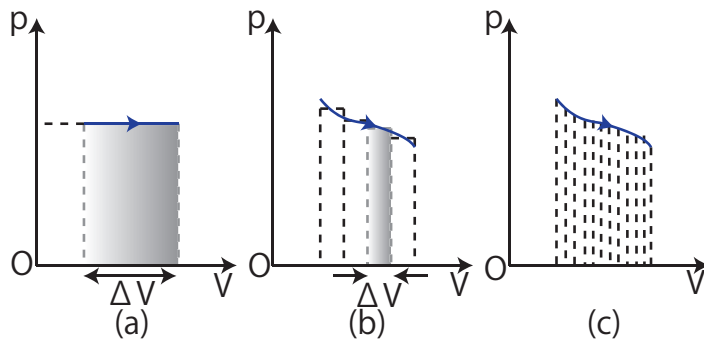


Figure 2.2: 仕事 2

なりますが, 気体のする仕事 $W'[J]$ は, このグラフの長方形の面積になります. (図 (a) を参照して下さい.) 一般に, 圧力が変化する場合では, グラフをある短い間隔 $\Delta V[m^3]$ で幾つかの区間に分割します. その区間において圧力の平均値をとり, 有限個の長方形をつくります. 各区間において, 気体のする仕事 $\Delta W'[J]$ は長方形の面積で近似されます. したがって, 全体の気体のする仕事 $W'[J]$ は長方形の面積の和となります. (図 (b) を参照して下さい.) ここで, $\Delta V[m^3]$ を無限小にする極限をとります. 無限個の細長い長方形でグラ

フは分割され、グラフのでこぼこはなくなり、気体のする仕事 $W'[J]$ は、無限個の細長い長方形の面積、

$$d'W' = p dV$$

の和になります。(図 (c) を参照して下さい。)(このとき、微小区間での外から気体にする仕事は、

$$d'W = -p dV$$

となります。)つまり、圧力が変化する場合でも、気体のする仕事 $W'[J]$ は、 $p-V$ グラフの面積であり、これは圧力 $p[Pa]$ を体積 $V[m^3]$ で積分したものです。故に、気体のする仕事 $W'[J]$ は、次式で表せます。

$$W' = \int p \cdot dV$$

また、外から気体にした仕事 $W[J]$ は、

$$W = - \int p \cdot dV$$

です。

熱力学第一法則 (2.1) 式を無限小の可逆的な準静変化の場合について書き直し、微分形式で表現すると、

$$\boxed{dU = d'Q + d'W} \quad (2.2)$$

となることがわかります。ここで、 $U[J]$ だけが状態量でした。さらに、(2.2) 式に、

$$d'W = -p dV$$

を代入すると、

$$\boxed{dU = d'Q - p dV} \quad (2.3)$$

が成立します。

2.4 定積変化と定圧変化

これから、2つの Section において、理想気体の特徴のある4つの状態変化について取り扱うことにします。いずれの状態変化も準静変化であるとします。

まず、体積を一定にして行う状態変化(定積変化といいます。)を考えましょう。状況は図の通りです。この場合、ピストンが動かないので、気体が行う仕事は $0[J]$ です。

$$W' = 0$$

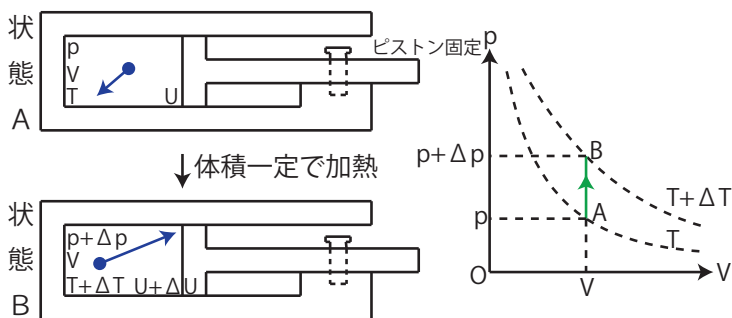


Figure 2.3: 定積変化

外からの仕事も $0[J]$ です.

$$W = 0$$

したがって, 熱力学第一法則 (2.1) 式,

$$\Delta U = Q + W$$

は,

$$\Delta U = Q$$

となります. 内部エネルギーは加えた熱の分だけ増加します. (逆に, 熱を奪ったときは, 内部エネルギーはその分減少します.)

次に, 圧力を一定にして行う状態変化 (定圧変化といいます.) を見ておきましょう. 状況は図の通りです. この場合, 前の Section の結果より,

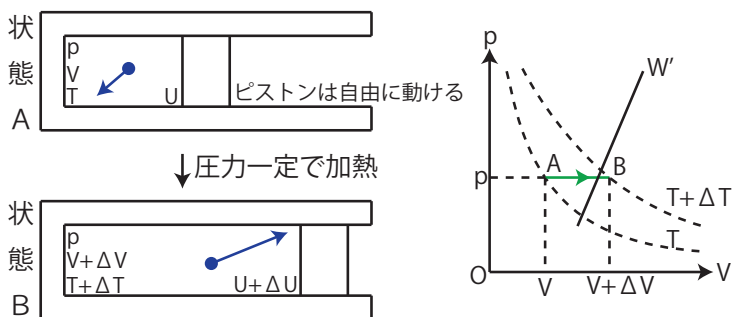


Figure 2.4: 定圧変化

$$W' = p\Delta V$$

$$W = -p\Delta V$$

が成立します。熱力学第一法則 (2.1) 式,

$$\Delta U = Q + W$$

は,

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

となります。内部エネルギーは加えた熱の分だけ増加し、外に仕事をする分だけ減少します。(逆に、熱を奪ったときは、内部エネルギーは減少し、外から仕事をされたときは、内部エネルギーは増加します。)

物質 1[mol] 当たり、絶対温度を 1[K] 上昇させるのに必要な熱量をモル比熱といいます。定積変化の場合のモル比熱 (定積モル比熱といいます。) は,

$$C_V \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V$$

であり、定圧変化の場合のモル比熱 (定圧モル比熱といいます。) は,

$$C_p \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p$$

で、それぞれ定義されます。ここで、右下の添え字は一定の状態量を表します。また、これらの定義式では物質量 $n[\text{mol}]$ で割るべきですが、物質が 1[mol] の場合を考えて、 $n[\text{mol}]$ で割ることは省略しました。(以下、この Section では気体が 1[mol] ある場合を考えます。) ここで、内部エネルギー $U[\text{J}]$ を状態量 $T[\text{K}]$ と $V[\text{m}^3]$ の関数であるとみなし、

$$U = U(T, V)$$

と書くことにします。(理想気体の場合、状態量 $p[\text{Pa}]$ については状態方程式で関係付けられます。) 内部エネルギー $U[\text{J}]$ は状態量であり、全微分で書くことができます。故に、

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

が成立します。前の Section の関係式 (2.3) 式,

$$dU = d'Q - pdV$$

より,

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + pdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV \end{aligned}$$

ですから,

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} dV \quad (2.4)$$

となります。定積変化の場合、 $dV = 0$ なので、(2.4) 式より、

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

が成り立ちます。理想気体では、定積モル比熱 $C_V[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$ は温度に依らないと考えてよいので、

$$U = C_V T + \text{const}$$

となります。この式は定積変化を考えて導きましたが、同じ温度変化を定圧変化で起こしても、同じ式が成立します。一般に、理想気体では内部エネルギー $U[\text{J}]$ は絶対温度 $T[\text{K}]$ のみの関数であり、圧力 $p[\text{Pa}]$ と体積 $V[\text{m}^3]$ に依存しません。このことは統計力学から説明されます。

また、(2.4) 式で圧力 $p[\text{Pa}]$ を一定にして、 $T[\text{K}]$ で偏微分し、定圧モル比熱 $C_p[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$ を求めます。

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

よって、

$$C_p = C_V + \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.5)$$

となります。ここで、上で説明したように、内部エネルギー $U[\text{J}]$ は体積 $V[\text{m}^3]$ に依存しないので、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

となります。また、 $1[\text{mol}]$ の理想気体については、状態方程式、

$$pV = RT$$

が成立します。この式の両辺を絶対温度 $T[\text{K}]$ で偏微分して、

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$$

となります。したがって、(2.5) 式は次のようになります。

$$C_p = C_V + R$$

よって、

$$C_p - C_V = R \quad (2.6)$$

です. (2.6) 式はマイヤーの関係といわれ, 気体の種類に依らずに成立します.

内部エネルギー $U[J]$, 圧力 $p[Pa]$, 体積 $V[m^3]$ から,

$$H \equiv U + pV$$

により定義される関数 $H[J]$ をエンタルピーといいます. エンタルピー $H[J]$ の全微分を表すと,

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

となります. ここで, (2.3) 式,

$$dU = d'Q - pdV$$

を代入して計算すると, 次のようになります.

$$dH = (d'Q - pdV) + pdV + Vdp$$

$$\therefore dH = Vdp + d'Q$$

ここで, 定圧変化の場合を考えると, $dp = 0$ なので,

$$dH = d'Q$$

となり, よって,

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

が成立します.

2.5 等温変化と断熱変化

3つ目の理想気体の可逆的準静変化として, 絶対温度が一定の状態変化である等温変化を取り扱ってみましょう. 状況は図の通りです. 絶対温度が一定なので, ボイルの法則,

$$pV = \text{const}$$

が成立します. 故に, $p-V$ グラフは双曲線になります. また, 絶対温度が一定なので, 内部エネルギーの変化はありません. 式で書くと,

$$\Delta U = 0$$

です. したがって, 熱力学第一法則 (2.1) 式,

$$\Delta U = Q + W$$

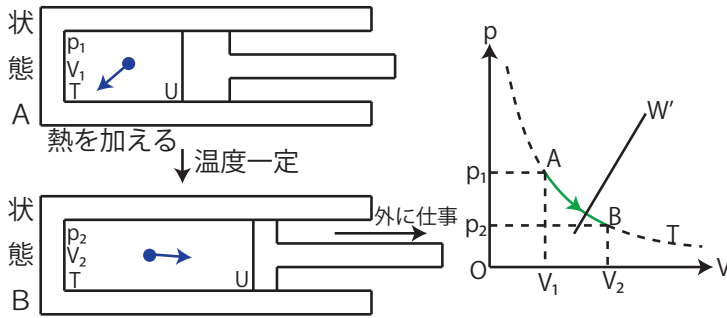


Figure 2.5: 等温変化

は,

$$0 = Q + W$$

$$\therefore Q = -W$$

$$(Q = W')$$

となります。加えた熱の分、気体は外に仕事をします。(逆に、外から仕事をされた場合は、その分だけ熱を放出します。) ここで、気体が行う仕事 W' [J] は、 $p-V$ グラフの面積ですが、次のように計算されます。

$$\begin{aligned} W' &= \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nRT [\log V]_{V_1}^{V_2} \\ &= nRT (\log V_2 - \log V_1) \\ &= nRT \log \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

ここで、等温変化のとき、

$$Q = W'$$

が成立したので、加えた熱 Q [J] は、

$$Q = nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

になります。

4つ目の理想気体の可逆的準静変化として、気体が外部と熱のやりとりをしない、断熱変化を取り扱ってみます。状況は図の通りです。断熱変化の特徴を式で表せば、

$$Q = 0$$

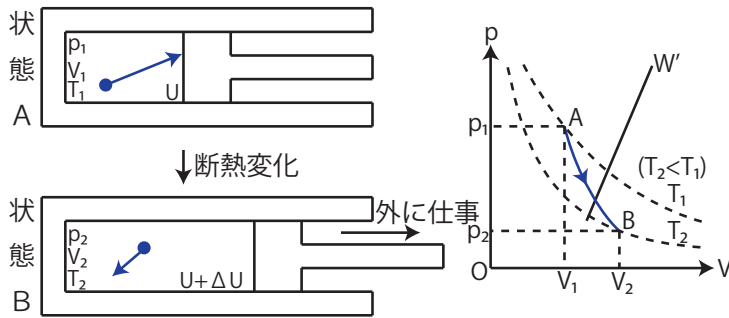


Figure 2.6: 断熱変化

です。したがって、熱力学第一法則 (2.1) 式,

$$\Delta U = Q + W$$

は,

$$\Delta U = W$$

$$(\Delta U = -W')$$

となります。つまり、気体が外に仕事をした分、内部エネルギーが減少します。(逆に、外から仕事をした場合は、その分、内部エネルギーが増加します。) したがって、体積が増加する断熱膨張の場合、内部エネルギーが減少し、絶対温度が下がります。体積が減少する断熱圧縮の場合、内部エネルギーが増加し、絶対温度が上昇します。ここで、無限小の可逆的準静変化の断熱変化を考えてみましょう。無限小の変化についての熱力学第一法則 (2.3) 式,

$$dU = d'Q - pdV$$

より,

$$dU = 0 - pdV$$

となります。理想気体では,

$$dU = nC_V dT$$

が成り立ち、状態方程式より,

$$p = \frac{nRT}{V}$$

なので, 上式は次のように変形されます.

$$\begin{aligned}nC_V dT &= -\frac{nRT}{V} dV \\ \therefore C_V \frac{dT}{T} &= -R \frac{dV}{V} \\ \therefore C_V \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} &= 0 \\ \therefore C_V \log T + R \log V &= \text{const} \\ \therefore \log T + \frac{R}{C_V} \log V &= \text{const}\end{aligned}$$

ただし, 定積モル比熱 $C_V[\text{J/mol}\cdot\text{K}]$ は, 温度に依存しないことを使いました. ここで, マイヤーの関係 (2.6) 式,

$$C_p - C_V = R$$

より,

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1$$

です. ここで, 比熱比 γ を,

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$$

で定義すると, 上式は,

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

となります. よって,

$$\log T + \frac{R}{C_V} \log V = \text{const}$$

は, 次のように変形されます.

$$\begin{aligned}\log T + (\gamma - 1) \log V &= \text{const} \\ \therefore \log TV^{\gamma-1} &= \text{const} \\ \therefore TV^{\gamma-1} &= e^{\text{const}} \\ \therefore TV^{\gamma-1} &= \text{const}\end{aligned}$$

ここで, 状態方程式より,

$$T = \frac{pV}{nR}$$

なので,

$$\begin{aligned}\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} &= \text{const} \\ \therefore pV^\gamma &= nR \times \text{const} \\ \therefore pV^\gamma &= \text{const}\end{aligned}$$

となります. 最後の式をポアソンの式といいます.

2.6 カルノーサイクル

ここで、4つの状態変化と関連して、熱機関というものを取り扱っておきます。熱機関とは、熱を仕事に変える装置のことをいいます。熱機関の概念を示します。熱機関の具体例

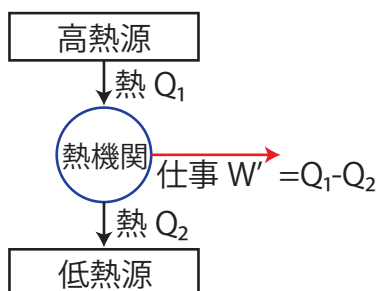


Figure 2.7: 熱機関

としては、自動車のエンジンなどが挙げられます。このような熱機関で用いられる物質を作業物質といいますが、自動車のエンジンの場合はガソリンが使われます。そして、その状態は気体です。エンジンでは、気体がある1つの状態 (p, V, T) から出発して、再びその状態 (p, V, T) に戻るような状態変化を繰り返しています。この1周りの状態変化をサイクルといいます。サイクルで1周りすると、内部エネルギーの変化量は $0[J]$ なので、熱力学第一法則 (2.1) 式、

$$\Delta U = Q + W$$

より、(熱機関は高熱源から熱 $Q_1[J] > 0$ をもらい、その一部を低熱源に熱 $Q_2[J] (> 0)$ だけ捨てます。($Q_1[J] > Q_2[J]$))

$$0 = Q + W$$

$$\therefore -W = Q = Q_1 - Q_2$$

$$(W' = Q = Q_1 - Q_2)$$

となります。(気体は外に仕事 $W' = Q_1 - Q_2[J]$ をします。) その際、もらった熱 $Q_1[J]$ に対する、外にした仕事 $W' = Q_1 - Q_2[J]$ の比を熱効率といいます。すなわち、熱効率 η は次式で定義されます。

$$\begin{aligned} \eta &\equiv \frac{W'}{Q_1} \\ &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \end{aligned}$$

熱機関の最も簡単で理想的なものとして、理想気体を作業物質として使い、可逆的な準静変化である等温変化と断熱変化を組み合わせたカルノーサイクルというものを考えましょ

う. カルノーサイクルの $p-V$ グラフは図の通りです.

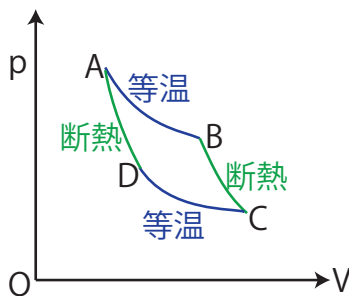


Figure 2.8: カルノーサイクル

A → B: 高熱源 (絶対温度 $T_1[K]$) に接し, 熱平衡を保ちながら, 準静的に等温膨張します. 熱 $Q_1[J]$ を吸収します.

B → C: 準静的に断熱膨張して, 低熱源の絶対温度 $T_2[K]$ まで下げます.

C → D: 低熱源 (絶対温度 $T_2[K]$) に接し, 熱平衡を保ちながら, 準静的に等温圧縮します. 熱 $Q_2[J]$ を放出します.

D → A: 準静的に断熱圧縮して, 高熱源の絶対温度 $T_1[K]$ まで上げます.

ここで, 気体のする仕事を考えましょう. 状態変化 $A \rightarrow B \rightarrow C$ の間に, その $p-V$ グラフの下の部分の面積だけ, 気体は外から仕事をします. また, 状態変化 $C \rightarrow D \rightarrow A$ の間に, その $p-V$ グラフの下の部分の面積だけ, 気体は外から仕事をされます. したがって, 差し引き 1 サイクルの間に気体がする仕事 $W'[J]$ は, $p-V$ グラフの面積 $ABCD$ です. カルノーサイクルは現実のエンジンにはなりません, 熱力学の様々な議論をする際, 極めて重要です. 特に, 次の Chapter で見ていく熱力学第二法則に関して, かかわりが深いです. また, カルノーサイクルの状態変化は, 全て可逆的な準静変化です. したがって, 逆周りのサイクルが考えられます. これを逆カルノーサイクルといいます. 逆カルノーサイクルでは, 低熱源から $Q_2[J](> 0)$ の熱が奪われ, 高熱源に $Q_1[J](> 0)$ の熱が放出されます. ($Q_1[J] > Q_2[J]$) その結果, 逆カルノーサイクルは, 外から仕事 $W = Q_1 - Q_2[J]$ をされます. このように, 逆カルノーサイクルは低熱源を冷やす働きがあります.

J Simplicity HOME

<http://www.jsimplicity.com/>

Chapter 3

熱力学第二法則（エントロピー法則）

3.1 熱力学第二法則

理想的な力学的現象において、理論上可逆変化が存在することは、よく知られています。今まで述べてきたように、熱力学においても理想的な可逆的準静変化は理論上存在します。しかし、現実の世界を考えてみましょう。力学的現象においては、空気抵抗や摩擦が原因の熱の発生による不可逆的な現象が大半を占めます。また、熱力学においても熱伝導や摩擦熱等、不可逆的な現象がほとんどです。これら不可逆変化に関する法則を熱力学第二法則といいます。熱力学第二法則は3つの表現をとります。ここで、まとめておきます。

法則 3.1 (熱力学第二法則 1 (クラウジウスの原理)) “外に何も変化を与えずに、熱を低温から高温へ移すことは不可能です。”

法則 3.2 (熱力学第二法則 2 (トムソンの原理)) “外から熱を吸収し、これを全部力学的な仕事に変えることは不可能です。(第二種永久機関は存在しません。熱効率 $\eta < 1$.) ”

法則 3.3 (熱力学第二法則 3 (エントロピー増大の法則)) “不可逆断熱変化では、エントロピーは必ず増大します。”

熱力学第二法則は経験則です。つまり、日常的な経験と直観的に矛盾しない内容になっています。そして、他の物理法則と同じように、多くの事象から帰納されたことが根拠となつて、法則が成立しています。トムソンの原理において、第二種永久機関とは、外から熱を吸収し、これを全部力学的な仕事に変える機関のことをいいます。つまり、第二種永久機

関とは、熱力学第二法則に反する機関です。これが実現すると、例えば、海水の内部エネルギーを吸収し、それを力学的仕事に変えて航行する船をつくることができます。しかし、熱力学第二法則は、これが不可能であることを言っています。

エントロピー増大の法則については、この後の Section で詳しく取り扱うことにして、ここではクラウジウスの原理とトムソンの原理が同等であることを証明しておきましょう。証明の方法として、背理法を採用します。まず、クラウジウスの原理が正しくないと仮定します。この状況でカルノーサイクルを稼働し、高熱源から $Q_1[J]$ の熱を吸収し、低熱源に $Q_2[J]$ の熱を放出させます。このカルノーサイクルは、熱力学第一法則より、

$$W' = Q_1 - Q_2$$

の仕事を外にします。ここで、何の変化も残さずに熱は低熱源から高熱源へ移動できるので、 $Q_2[J]$ だけ移動させます。そうすると、低熱源の変化が打ち消されて、高熱源の熱 $Q_1 - Q_2[J]$ が全部力学的な仕事になることとなります。つまり、トムソンの原理が正しくないこととなります。逆に、トムソンの原理が正しくないと仮定しましょう。この状況では、低熱源の $Q_3[J]$ は全て力学的仕事にすることができます。この仕事により、逆カルノーサイクルを稼働することにします。ここで、仕事は全部逆カルノーサイクルを稼働することに使われたので、外には何の変化も与えません。低熱源から熱 $Q_2[J]$ を吸収すると、1 サイクル後、 $Q_2 + Q_3[J]$ の熱が低熱源から高熱源に移動したことになります。つまり、クラウジウスの原理は正しくないこととなります。以上の議論により、2つの原理の同等性が証明されたこととなります。

3.2 カルノーの定理

カルノーサイクルは理想的な準静的可逆機関ですが、現実の熱機関は不可逆機関です。可逆機関と不可逆機関の熱効率について、次のカルノーの定理が成立します。

定理 3.1 (カルノーの定理 1) “不可逆機関の熱効率は、同じ高熱源と低熱源との間に働く可逆機関の熱効率よりも小さくなります。”

定理 3.2 (カルノーの定理 2) “可逆機関ではどんな作業物質のときでも、高熱源と低熱源の絶対温度が等しければ、その熱効率は全て等しくなります。”

それでは、熱力学第2法則を使ってカルノーの定理を証明します。そのために、下図のように高熱源と低熱源の間に、可逆機関である逆カルノーサイクル C^{-1} と不可逆機関 C' を稼働する状況を設定します。可逆機関 C^{-1} の熱効率を η とし、低熱源からもらう熱を $Q_2[J]$,

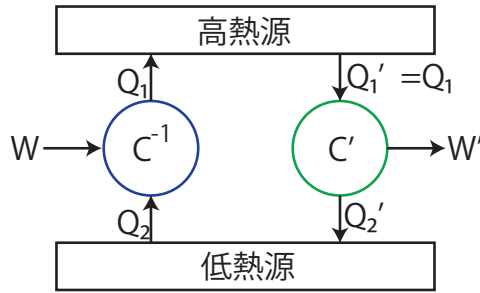


Figure 3.1: カルノーの定理

高熱源に放出する熱を $Q_1[J]$, 外からされる仕事を,

$$W = Q_1 - Q_2$$

とします. ($Q_1[J] > Q_2[J]$) 不可逆機関 C' の熱効率を η' とし, 高熱源からもらう熱を $Q_1'[J]$, 低熱源に放出する熱を $Q_2'[J]$, 外にする仕事を,

$$W' = Q_1' - Q_2'$$

とします. ($Q_1'[J] > Q_2'[J]$) 熱機関を適当に設定すれば,

$$Q_1' = Q_1$$

とすることができるので, ここでは簡単のため, そのようにしておきます. このとき, 高熱源には何の変化も起こりません. この系全体として, 外にした仕事 $W''[J]$ は,

$$W'' = W' - W$$

となります. また, 系全体として, 低熱源に放出された熱 $Q_2''[J]$ は,

$$Q_2'' = Q_2' - Q_2$$

です. ここで,

$$\begin{aligned} W'' &= (Q_1' - Q_2') - (Q_1 - Q_2) \\ &= (Q_1 - Q_2') - (Q_1 - Q_2) \\ &= -(Q_2' - Q_2) \\ &= -Q_2'' \end{aligned}$$

となりますが, $-Q_2''[J]$ は低熱源から吸収する熱を意味します. $W'' > 0$ ならば, 系全体で低熱源から $-Q_2''[J]$ の熱をもらい, 高熱源は変化なしで外に仕事をするようになります. こ

れは, 明らかに熱力学第二法則のトムソンの原理に反します. したがって, $W'' \leq 0$ でなければなりません. 故に, $Q'_2[J] \geq 0$ なので,

$$Q'_2 \geq Q_2$$

となります. この不等式の両辺を $Q'_1 = Q_1$ で, 辺々割ると,

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} \geq \frac{Q_2}{Q_1}$$

となります. ここで,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \\ \eta' &= \frac{W'}{Q'_1} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} \end{aligned}$$

ですから, すなわち,

$$\begin{aligned} \frac{Q_2}{Q_1} &= 1 - \eta \\ \frac{Q'_2}{Q'_1} &= 1 - \eta' \end{aligned}$$

なので,

$$\begin{aligned} 1 - \eta' &\geq 1 - \eta \\ \therefore \eta &\geq \eta' \end{aligned}$$

となります. 故に, 定理 3.1 が証明されました. 次に, 定理 3.2 を証明します. 上図の系で不可逆機関 C' を可逆的なカルノーサイクルに置き換えます. そして, 逆カルノーサイクル C^{-1} を不可逆機関に取り換え, 2つの熱機関の役割を入れ換えます. 同様な議論により,

$$\eta' \geq \eta$$

が導出されます. 元の状況と, 2つの熱機関の役割を入れ換えた状況のいずれの場合についても, 不可逆機関を可逆機関にすれば, 2つの不等式が両立します. したがって,

$$\eta = \eta'$$

が成立します. (証明終.)

3.3 熱力学的絶対温度

カルノーの定理より, 可逆機関の熱効率は, 2つの熱源の温度だけで決定されることがわかります. 温度 t_1 の高熱源から熱 $Q_1[J]$ を吸収し, 温度 t_2 ($t_1 > t_2$) の低熱源に熱 $Q_2[J]$ を

放出するとき，その間で働く可逆機関の熱効率 η は，

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

でした．これが2つの熱源の温度だけで決まるということは，ある関数 F を用いて，

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(t_1, t_2)$$

という関係が成立することになります．ここで，第3の熱源を考え，その温度を t_0 ($t_1 > t_2 > t_0$) とします． t_2 の熱源から $Q_2[J]$ を減らして， t_0 の熱源に $Q_0[J]$ だけ増大させる可逆機関を考えると，

$$\frac{Q_0}{Q_2} = F(t_2, t_0)$$

が成立します．図の熱機関全体で考えると，

$$\frac{Q_0}{Q_1} = F(t_1, t_0)$$

が成立することになります．以上の3つの式より，

$$\begin{aligned} F(t_1, t_0) &= F(t_1, t_2)F(t_2, t_0) \\ \therefore F(t_1, t_2) &= \frac{F(t_1, t_0)}{F(t_2, t_0)} \end{aligned}$$

の関係が得られます．ここで， t_0 は $t_1 > t_2 > t_0$ を満たす限り，任意の値をとることができるので，それを τ とおき，

$$F(t, \tau) \equiv \frac{1}{f(t)}$$

で定義される関数 $f(t)$ を導入します．このとき，

$$\begin{aligned} F(t_1, t_2) &= \frac{F(t_1, \tau)}{F(t_2, \tau)} \\ &= \frac{\frac{1}{f(t_1)}}{\frac{1}{f(t_2)}} \\ &= \frac{f(t_2)}{f(t_1)} \end{aligned}$$

となります．関数 $f(t)$ は可逆機関の性質からは決定することはできません．ただ，高熱源と低熱源の温度差が大きいほど熱効率が大きくなることから， t が増加すると $f(t)$ の値も増加するという性質をもつことが確認できます．関数 f が不定性をもっているので，最も簡単になるように温度を度盛ることを考えます．すなわち，

$$f(t) = T$$

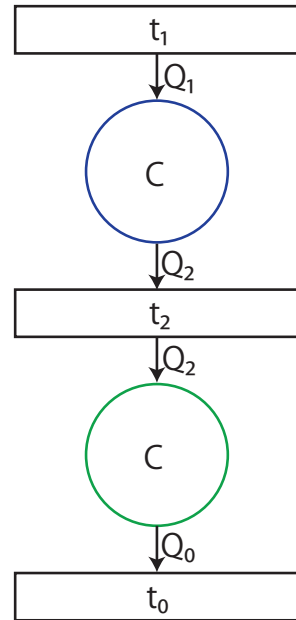


Figure 3.2: 熱力学的絶対温度

とおくことにします。この T を熱力学的絶対温度といいます。はじめにとった温度が摂氏であれ、華氏であれ、この式より熱力学的絶対温度に変換されることになります。これを用いると、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

が導かれ、熱効率 η は次式で表されます。

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}\end{aligned}$$

熱力学的絶対温度が、理想気体の状態方程式の絶対温度と一致することを確認しておきましょう。可逆機関であるカルノーサイクルは、等温変化と断熱変化を組み合わせたものであった。前の Chapter の等温変化と断熱変化の Section より、 $A \rightarrow B$ の等温変化で高熱源（絶対温度 T_1 [K]）からもらう熱 Q_1 [J] は、

$$Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A}$$

です。また、同様に $C \rightarrow D$ の等温変化で低熱源（絶対温度 T_2 [K]）に放出する熱 Q_2 [J] は、

$$\begin{aligned}Q_2 &= -nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C} \\ &= nRT_2 \log \frac{V_C}{V_D}\end{aligned}$$

です。故に、カルノーサイクルの熱効率 η は次のように計算されます。

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \\ &= \frac{nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} - nRT_2 \log \frac{V_C}{V_D}}{nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A}} \\ &= \frac{T_1 \log \frac{V_B}{V_A} - T_2 \log \frac{V_C}{V_D}}{T_1 \log \frac{V_B}{V_A}}\end{aligned}$$

ここで、断熱変化 $B \rightarrow C$ を考えると、

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

が成立します。ただし、 γ は比熱比です。同様に、断熱変化 $D \rightarrow A$ を考えると、

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$$

が成立します。この2つの等式を辺々割ると、

$$\begin{aligned}\frac{T_1 V_B^{\gamma-1}}{T_1 V_A^{\gamma-1}} &= \frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_2 V_D^{\gamma-1}} \\ \therefore \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} &= \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \\ \therefore \frac{V_B}{V_A} &= \frac{V_C}{V_D}\end{aligned}$$

となります。最後の式を、 η を表す上の式に代入すると、

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

を得ます。故に、

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \\ \therefore 1 - \frac{Q_2}{Q_1} &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \therefore \frac{Q_2}{Q_1} &= \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

となります。したがって、理想気体の状態方程式の絶対温度と、熱力学的絶対温度は一致することが確かめられました。

3.4 クラウジウスの不等式

熱力学的絶対温度の関係式を用いて、熱機関一般に成立する関係を導いてみましょう。熱力学的絶対温度の関係式より、

$$\begin{aligned}\frac{Q_2}{Q_1} &= \frac{T_2}{T_1} \\ \therefore Q_1 T_2 &= Q_2 T_1 \\ \therefore \frac{Q_1}{T_1} &= \frac{Q_2}{T_2}\end{aligned}$$

となります。ここで、放出される熱 $Q_2[J]$ は正ですが、これを負の $Q_2[J]$ が吸収されると置き直します。そうすると、放出される熱は $-Q_2[J]$ になるので、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{3.1}$$

という式が、カルノーサイクルについて成立します。(以降の議論では熱は吸収されるものとして統一し、放出されるときは負の熱を吸収しているとします。) さて、ある熱機関（可逆機関または不可逆機関）が絶対温度 $T_1[K]$ の高熱源から熱 $Q_1[J]$ をもらい、絶対温度 $T_2[K]$

の低熱源から熱 $Q_2[J](<0)$ をもらっているとき、(つまり、低熱源には正の熱を放出しています。) この熱機関の熱効率 η' は、次式で表されます。

$$\begin{aligned}\eta' &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \\ &= 1 + \frac{Q_2}{Q_1}\end{aligned}$$

一方、可逆機関であるカルノーサイクルの熱効率 η は次式でした。

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

ここで、カルノーの定理より、

$$\eta \geq \eta'$$

です。(等号は可逆変化に対して、不等号は不可逆変化に対して、それぞれ成立します。)

$$\begin{aligned}1 - \frac{T_2}{T_1} &\geq 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \\ \therefore -\frac{T_2}{T_1} &\geq \frac{Q_2}{Q_1} \\ \therefore -Q_1 T_2 &\geq Q_2 T_1 \\ \therefore Q_1 T_2 + Q_2 T_1 &\leq 0\end{aligned}$$

となります。よって、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (3.2)$$

となります。(3.2) 式をクラウジウスの不等式といいます。(等号は可逆変化に対して、不等号は不可逆変化に対して、それぞれ成立します。)

次に、この関係を熱源が複数ある場合について拡張してみましょう。ただし、熱は熱機関に吸収されていると仮定し、放出される場合はそれが負の値をとるものとします。状況は下図の通りです。 R (絶対温度 $T[K]$)、 R_1 (絶対温度 $T_1[K]$)、 R_2 (絶対温度 $T_2[K]$)、 \dots 、 R_n (絶対温度 $T_n[K]$) は熱源です。ただし、どれが高熱源で、どれが低熱源であるとは決めていません。 C' は体系のサイクルで、可逆または不可逆であり、 R_1, R_2, \dots, R_n から熱 $Q_1[J], Q_2[J], \dots, Q_n[J]$ を吸収すると仮定します。(吸収のとき熱は正、放出のとき熱は負と約束していました。) また、 C_1, C_2, \dots, C_n はカルノーサイクルであり、図のように熱を吸収すると仮定します。(吸収のとき熱は正、放出のとき熱は負です。) このとき、(3.1) 式を

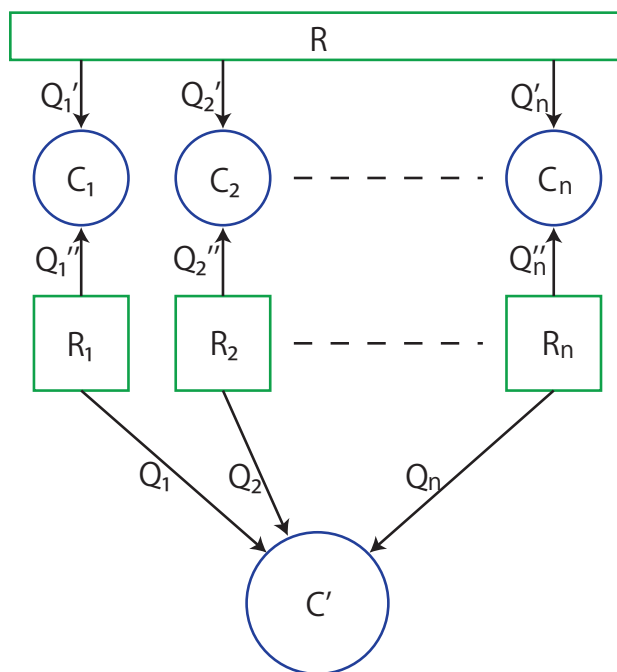


Figure 3.3: クラウジウスの不等式 1

各カルノーサイクルに適用して,

$$\begin{aligned}\frac{Q'_1}{T} + \frac{Q''_1}{T_1} &= 0 \\ \frac{Q'_2}{T} + \frac{Q''_2}{T_2} &= 0 \\ &\vdots \\ \frac{Q'_n}{T} + \frac{Q''_n}{T_n} &= 0\end{aligned}$$

を得ます. これらの式を辺々足し上げると,

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q''_i}{T_i} = \frac{\sum_{i=1}^n Q'_i}{T}$$

となります. ここで, すべてのサイクルが1サイクルだけ完了した時点で (つまり, C', C_1, C_2, \dots, C_n が元に戻ったとき.), 熱源 R_1, R_2, \dots, R_n が元に戻るように C_1, C_2, \dots, C_n を選ぶことがで

きます。この場合,

$$\begin{aligned} Q_1'' + Q_1 &= 0 \\ Q_2'' + Q_2 &= 0 \\ &\vdots \\ Q_n'' + Q_n &= 0 \end{aligned}$$

の関係が成立します。したがって、上の式は,

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i'}{T}$$

となります。また、 C' は外に仕事,

$$W = Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_n$$

を行い、 C_1, C_2, \dots, C_n はそれぞれ外に仕事,

$$\begin{aligned} W_1 &= Q_1' + Q_1'' = Q_1' - Q_1 \\ W_2 &= Q_2' + Q_2'' = Q_2' - Q_2 \\ &\vdots \\ W_n &= Q_n' + Q_n'' = Q_n' - Q_n \end{aligned}$$

をします。故に、系全体で外にする仕事は,

$$\begin{aligned} W + W_1 + W_2 + \cdots + W_n &= (Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_n) + (Q_1' - Q_1) + (Q_2' - Q_2) + \cdots + (Q_n' - Q_n) \\ &= \sum_{i=1}^n Q_i' \end{aligned}$$

です。結局、全てのサイクルが1サイクルだけ完了した時点で、系全体は熱源 R から、熱,

$$\sum_{i=1}^n Q_i'$$

を吸収し、それを全部仕事に変えたこととなります。これは、明らかに熱力学第二法則のトムソンの原理に反します。したがって、

$$\sum_{i=1}^n Q_i' \leq 0 \tag{3.3}$$

としなければなりません。(不等号の場合、外から仕事をされて、それを全部熱源 R に放出することとなります。) もしもサイクル C' が可逆機関であれば、 C_1, C_2, \dots, C_n は可逆なの

で系全体が可逆になり，上の操作を全て逆にすることができます．そのとき，

$$\sum_{i=1}^n Q_i \geq 0$$

が成立しますが，これが (3.3) 式と両立するためには，

$$\sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

であり，この式が， C' が可逆であること，つまり，系全体が可逆であることと等価になります．したがって，不等号が成立することと， C' が不可逆であること，つまり，系全体が不可逆であることと等価になります．以上の議論により，

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (3.4)$$

が成立します．(3.4) 式もクラウジウスの不等式といいます．ここで，等号の場合は可逆変化，不等号の場合は不可逆変化です．また，(3.4) 式で $n = 2$ とおけば，当然 (3.2) 式になります．

(3.4) 式をさらに拡張して， n 個の熱源の代わりに連続的に絶対温度が変わる熱源を用意しましょう．系全体の 1 サイクルを下図のような閉曲線で表し，微小区間に分割します．各微小区間で系全体が吸収する熱を $d'Q[J]$ とします．ダッシュを付けたのは不完全微分で

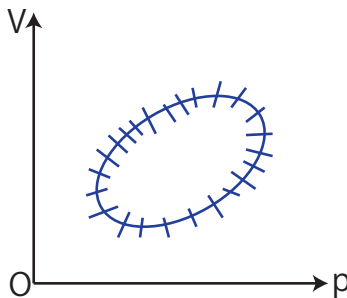


Figure 3.4: クラウジウスの不等式 2

あることを示すためです．また，その微小区間での絶対温度を $T[K]$ とします．ここで，この絶対温度は系全体のものではなく，熱源の絶対温度であることに注意しましょう．微小区間を無限小にすると，(3.4) 式の和は積分になり，次式が成立します．

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (3.5)$$

(3.5) 式もクラウジウスの不等式といいます．等号の場合は可逆変化，不等号の場合は不可逆変化です．積分記号に丸を付けたのは，サイクルが閉じていることを表すためです．

3.5 エントロピー

下図のような $p-V$ グラフにおける状態変化を考えます。ただし、全て可逆的準静変化であるとして、このとき、

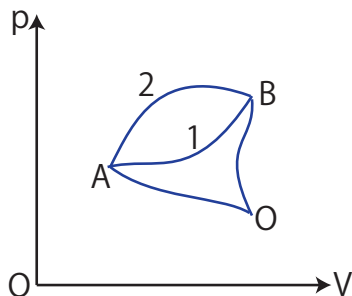


Figure 3.5: エントロピー

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow 1 \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B \rightarrow 2 \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = 0$$

ここで、変化を逆にすると、熱の吸収と放出が逆になるので、

$$\int_{B \rightarrow 2 \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = - \int_{A \rightarrow 2 \rightarrow B} \frac{d'Q}{T}$$

となります。したがって、

$$\int_{A \rightarrow 1 \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow 2 \rightarrow B} \frac{d'Q}{T}$$

が成立します。つまり、この積分の量は途中の経路によらず、状態 A と状態 B だけで決まります。そこで、ある基準 O をとり、次の積分で表される量を定義します。

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{d'Q}{T}$$

$$S(B) \equiv \int_O^B \frac{d'Q}{T}$$

$S[J/K]$ は状態だけで決定されるので状態量です。また、基準 O の取り方による不定性があります。このとき、

$$\begin{aligned} \int_A^B \frac{d'Q}{T} &= \int_A^O \frac{d'Q}{T} + \int_O^B \frac{d'Q}{T} \\ &= \int_O^B \frac{d'Q}{T} - \int_O^A \frac{d'Q}{T} \end{aligned}$$

となり、

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} = S(B) - S(A)$$

が成立します。ここで、状態量 $S[J/K]$ をエントロピーといいます。エントロピーの微分は、

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

で与えられます。 $S[J/K]$ が状態量なので、 $dS[J/K]$ は完全微分です。この式を書き直すと、

$$d'Q = TdS$$

なので、熱力学第1法則、

$$dU = d'Q - pdV$$

に代入すると、

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad (3.6)$$

が成立します。ここで、 $n[mol]$ の理想気体のエントロピーを求めてみましょう。定積モル比熱を $C_V[J/mol \cdot K]$ として、

$$dU = nC_V dT$$

$$pV = nRT$$

が成り立つので、(3.6) 式に代入すると、

$$nC_V dT = TdS - \frac{nRT}{V} dV$$

$$\therefore TdS = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

$$\therefore dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\therefore S = nC_V \log T + nR \log V + const$$

となります。最後の式が理想気体のエントロピーを表す式になります。

3.6 エントロピー増大の法則

状態 A から状態 B へ不可逆変化で移り、状態 B から状態 A へ可逆変化で戻る閉じた状態変化を考えましょう。クラウジウスの不等式より、次のように計算されます。ただし、式の中にある Rev は可逆変化を示し、 $Irrev$ は不可逆変化を表すものとします。

$$\begin{aligned} \oint \frac{d'Q}{T} &= \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{Irrev} + \left(\int_B^A \frac{d'Q}{T} \right)_{Rev} < 0 \\ \therefore \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{Irrev} - \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{Rev} &< 0 \\ \therefore \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{Irrev} &< \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{Rev} \\ \therefore \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{Irrev} &< S(B) - S(A) \end{aligned}$$

ここで、不可逆変化が入っているので、等号は成立せず、不等号のみ成立します。（全て可逆変化の場合には等号が成立します。）微小変化に対しては、

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

となります。ここで、断熱変化の場合を考えると、 $d'Q[J]$ は $0[J]$ です。したがって、一般に、断熱変化 $A \rightarrow B$ に対して、

$$S(B) > S(A)$$

が成立します。微小変化に対しては、

$$dS > 0$$

です。言い換えると、

法則 3.3 (熱力学第二法則 3 (エントロピー増大の法則)) “不可逆断熱変化では、エントロピーは必ず増大します。”（再掲）

ということが言えます。これをエントロピー増大の法則といい、熱力学第二法則の3つ目の表現でした。なお、可逆断熱変化ではエントロピーは変化しません。

統計力学の立場では、エントロピーとは乱雑さを与えるものであり、それが増大するように不可逆変化が起こるのです。

3.7 熱力学第三法則

エントロピーについて、次の熱力学第三法則（ネルンスト-プランクの定理）が成立します。

法則 3.4 (熱力学第三法則 (ネルンスト-プランクの定理)) “化学的に一様で有限な密度をもつ物体のエントロピーは、温度が絶対零度に近づくにしたがい、圧力、密度、相によらず一定値に近づきます。”

この一定値をゼロにとり、エントロピーの絶対値を定めることができます。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

熱力学の立場では、熱力学第三法則は、第0、第一、第二法則と同様に経験法則です。しかし、統計力学の立場では、第三法則は理論的に導かれる定理です。

J Simplicity HOME

<http://www.jsimplicity.com/>