

第3章 熱力学第2法則

3.1 熱力学第1法則と第2法則の違い

熱力学第1法則は自然に起こる「**不可逆変化**」（例えばコーヒーにミルクを垂らすと直後の一瞬はその境界が明確に分かれるが、時間の経過とともに自然に混ざり合い、元の垂らした瞬間の状態に戻ることはない）であろうが、理想的な「**可逆変化**」であろうが、変化が起こってある種のエネルギーが他の種類のエネルギーに転換する場合に、単にその エネルギーが保存される ということを述べるだけで、可逆・不可逆変化に関係なく成立します。つまり、可逆変化と不可逆変化とは質的にどのように異なるかということに関しては第1法則はなにも主張しません。それに対し、熱力学第2法則は自然に起こる熱現象の変化の方向を指し示す法則ということになります。

3.2 熱力学第2法則

熱力学第2法則は自然に起こる現象の変化（不可逆変化）の向きを規定する最も基本的な経験法則で、不可逆変化が起こるとその変化に関係する外界を含む系全体のエントロピーは増大するという、「**エントロピー増大の原理**」が有名ですが、第2法則にはいろいろな言い表し方があり、その主なものを以下に上げておきます。表現は異なりますが、その内容はすべて同じことを言っています。

- **Maxwell の原理**：熱は高温物体から低温物体へ移るのでなければ、仕事に変えることはできない。
- **Thomson の原理**：一つの熱源から熱をもらい、外部に対して仕事をするサイクルを繰り返す熱機関を作ることはいできない（第2種永久機関は実現不可能）。
- **Clausius の原理**：外部に何の変化も残さず熱を低温から高温に移すような装置を作ることはいできない。
- **Kelvin の原理**：熱が仕事に変わる現象は不可逆的である。仕事はすべて熱に変えられるが、逆に熱をすべて仕事に変え、それ自身は元の状態の戻り、外界に何の影響も残さないような機関を作ることはいできない。
- **Ostwald の原理**：一つの熱源から熱を受け取ってそっくりそのまま仕事に変え、働き続ける熱機関は不可能である。
- **Plank の原理**：摩擦により熱が発生する現象は不可逆変化である。

3.2.1 第2種永久機関と熱力学第2法則

第1種永久機関は、外から何もエネルギーの供給を受けないで永久に仕事をする機関のことでしたが、これは熱力学第1法則のエネルギー保存則に反するというので、このような機関の存在は否定されました（2.3.1節参照）。

それでは一つの熱源から熱を受け取り、これをそっくりそのまま100%仕事に変え、他に何の変化も残さないで周期的に働く機関（図3.1・A参照）、いわゆる**第2種永久機関**は存在し得るでしょうか。この機関は第1法則のエネルギー保存則には反しません。しかし、このような永久機関は作れないというのが熱力学第2法則のトムソンの原理です。図3.1・Bの実用機関では、高熱源から Q_1 なる熱をもらい、低熱源へその一部の Q_2 なる熱を与え、その差 $Q_1 - Q_2$ に相当する仕事を外へします。仮に、低熱源に移った熱 Q_2 が自ずから高熱源へ戻ることができるのなら、高熱源は差し引き $Q_1 - Q_2$ なる熱

を失い、これが全部仕事 W に変わったことになり、他に何の変化も残らない。これは第2種永久機関にほかならず、残念ながら不可能です（クラウジウスの原理に反する）。熱機関においては、受け取ったエネルギーのすべてを仕事に変えることはできません（サイクリックに動かない）。

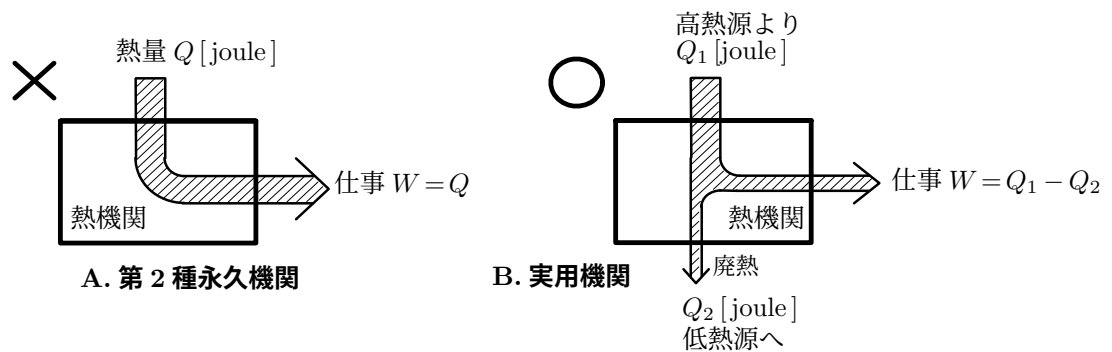


図 3.1: 第2種永久機関と実用機関

3.3 カルノーサイクル（可逆サイクル）

3.3.1 熱機関と作業物質

一つの系がある状態より出発して、連続的に状態変化をしたあとの再び元の状態に戻るような一連のプロセスを**循環過程**あるいは**サイクル**と呼んでいます。そして、プロセスが可逆的に行われる場合を**可逆サイクル**、一部でも不可逆過程を含むときはそのサイクルは**不可逆サイクル**と呼んでいます。なお、熱機関とか作業物質というワードをこれからしばしば使いますので、ここで改めて説明しておきます。

- **熱機関 (Heat engine)**：サイクルを繰り返すことにより熱エネルギーを力学的エネルギー（仕事）に変える装置。蒸気機関、内燃エンジン等。熱機関を働かせるには高熱源、低熱源、作業物質の3要素が必要。
- **作業物質 (Working substance)**：熱機関あるいはサイクルにおいて、高熱源から熱をもらい、もらった熱の一部を仕事に変え、残りの熱を低熱源に放出する、その中だちとなる物質。

3.3.2 サイクルと熱機関

1つの系が状態 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ と一つの閉じた**等温サイクル**で、可逆サイクルである場合を考えます。状態 $1 \rightarrow 2$ の過程で系は外から Q_1 の熱量を吸収して外に W_1 の仕事をおこない、 $2 \rightarrow 1$ の過程では外から W_2 の仕事を受けて Q_2 なる熱量を外に放出したとします（図 3.2 参照）。1サイクルで系が外から得た正味の熱量は $\Delta Q = Q_1 - Q_2$ 、外へした正味の仕事は $\Delta W = W_1 - W_2$ 、1サイクル完了後は系の内部エネルギーの増減はないので $\Delta U = 0$ 。したがって、第1法則より $\Delta Q = \Delta W$ が成立します。ここでもし、系が外へ正味の仕事を残したとするなら $\Delta W > 0$

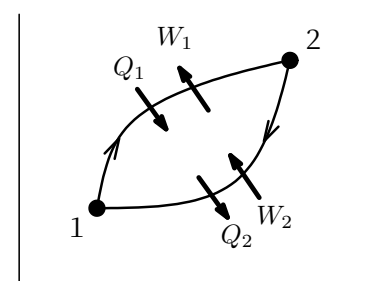


図 3.2: 等温サイクル

で $\Delta Q > 0$ となり、これは等温過程で系に入った正味の熱量はそのまま全部が外界への仕事に変わり、他に何の変化も残さず系は完全に元の状態に戻るようになりますが、これは明らかに熱力学第2法則に反するので、等温サイクルでは $\Delta W \leq 0$ でなければなりません。次に $\Delta W < 0$ を仮定すると、可逆サイクルであるのでプロセスを全く逆に行なうことができ、その場合は $\Delta W > 0$ となり、やはり上の結論に反します。したがって、可逆等温サイクルに関する限り $\Delta W = 0$ でなければならないという結

論になります¹。それでは不可逆サイクルの場合はどうかというと、不可逆サイクルでは摩擦熱など回収不能な熱が必ず発生するので、正味の仕事を $\Delta W'$ とすれば $\Delta W' < \Delta W$ となります。いま $\Delta W < 0$ であるので $\Delta W' < 0$ となります。以上のことをまとめると

$$\begin{cases} \text{可逆サイクルでは} & \Delta W = 0 & \therefore W_1 = W_2 \\ \text{不可逆サイクルでは} & \Delta W < 0 & \therefore W_1 < W_2 \end{cases} \quad (3.3.1)$$

concl. → **等温サイクルでは外へ正味の仕事をとりだすことはできない。**

3.3.3 熱機関の効率

サイクルにおいて高熱源から取り入れた熱量を Q_1 [joule]、外部への仕事を W [joule] とし、低熱源への放出熱量（廃熱）を Q_2 [joule] とします。吸収した熱量 Q_1 を全部外部への仕事に変えることができれば効率 100% の熱機関となるわけですが、現実には Q_1 の一部を低熱源へ Q_2 として与えなければならず、この差の熱量が仕事に変わるわけなので²

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (3.3.2)$$

となります。熱機関の効率 η (→ 1.4 節「熱と仕事の関係」を参照) はしたがって

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.3.3)$$

と表せます。

3.3.4 カルノーサイクル

カルノーサイクルとは、仏の物理学者カルノー³が 1824 年に考えた**最大の熱効率を生み出す熱機関サイクル**のことです。高温熱源から受けとった熱の一部を仕事に変え、残りを低温熱源へ捨てる理想的な熱機関サイクルで、等温変化と断熱変化とが交互に起こる次の 4 つの過程からなります。熱源の熱容量は十分大きく多少の熱の出入りでその温度は変わらないものします。なお、理想的といった意味はすべて**可逆過程**からなるということです (図 3.3 参照)。

- (1) **等温膨張 (A→B)**：高熱源に接し、状態 A なる作業物質の温度 T_1 を一定に保ちながら可逆的（準静的）に膨張させて外部へ仕事をさせる。
- (2) **断熱膨張 (B→C)**：外から熱を与えず、断熱的可逆的に膨張させる。外部へ仕事する分だけ内部エネルギーが消費され、気体の断熱膨張により温度は T_1 から低熱源の温度 T_2 まで下がる。
- (3) **等温圧縮 (C→D)**：低熱源に接し、温度 T_2 を一定に保ちながら可逆的に圧縮させる。このとき発生する熱 Q_2 は低熱源へ放出させる ($Q_1 > Q_2$)。
- (4) **断熱圧縮 (D→A)**：断熱的、可逆的に圧縮し、温度 T_2 を T_1 まで上げる。これで作業物質は全く元の状態 A に戻る。

カルノーサイクルは高熱源から熱を吸収し (1), (2) の過程で外に仕事をし、(3), (4) の過程で低熱源へ熱を捨て外から仕事をされます。この仕事の差が 1 サイクルで外へなす正味の仕事 W で、図 3.3 の ABCDA に囲まれた斜線部面積にあたります。

¹等温過程とごっちゃにしないように。サイクルでは状態は元に戻る。

²熱量の単位は仕事の単位 [joule] にとる。

³Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796-1832。数学・応用力学者を父にもつカルノーは 36 歳の若さでコレラのために急死。

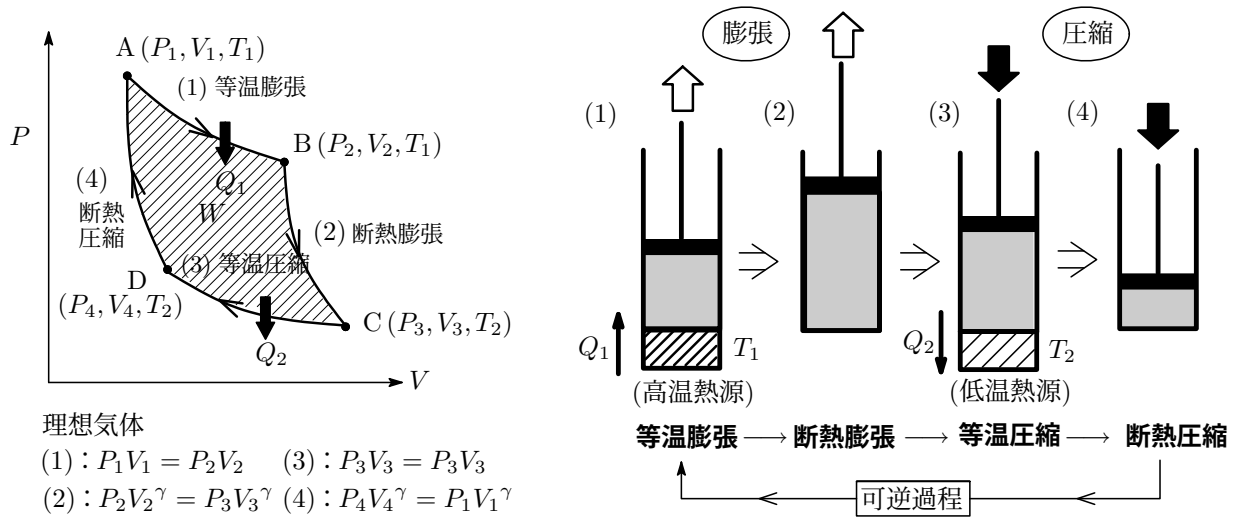


図 3.3: カルノーサイクル

・カルノーサイクルの熱効率

作業物質として理想気体を用いた場合のカルノーサイクルの効率を求めます。

(1)～(4)の各過程における仕事 $W_{AB}, \dots, W_{DA}$ を求めると

(1) **等温膨張**：高温熱源から流入される熱量 Q_1 により等温膨張。外へする仕事 W_{AB} は

$$W_{AB} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 (> 0) \quad (3.3.4)$$

(2) **断熱膨張**：外と熱のやり取りのない断熱膨張，温度は $T_1 \rightarrow T_2$ へ降下。外へする仕事 W_{BC} は

$$W_{BC} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) (> 0) \quad (3.3.5)$$

(3) **等温圧縮**：圧縮による発生熱量 Q_2 を低温熱源へ放出する。外からなされる仕事 W_{CD} は

$$W_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2 (< 0) \quad (3.3.6)$$

(4) **断熱圧縮**：外と熱のやり取りはなく圧縮，温度は $T_2 \rightarrow T_1$ へ昇温。外からなされる仕事 W_{DA} は

$$W_{DA} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) (< 0) \quad (3.3.7)$$

1 サイクル終了時点で熱機関のなした仕事はこれらの和であるので

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = (Q_1 - Q_2) \quad (3.3.8)$$

この式をもう少し整理します。(1), (3)の等温過程では理想気体の状態方程式 $PV = \text{一定}$ より

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}, \quad \frac{P_3}{P_4} = \frac{V_4}{V_3}$$

が成立し，(2), (4)の断熱過程では

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma, \quad P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \longrightarrow \therefore \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{P_3}{P_4} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma$$

が成立することから，各状態での体積の関係式として

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

を得ます。この関係式を使えば(3.3.8)の正味の仕事 W は

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_3}{V_4} = (Q_1 - Q_2) \quad (3.3.9)$$

と表せます。

さて、高温熱源から吸収した熱量は Q_1 で、そのうち外への仕事に変じた正味の熱量は $Q_1 - Q_2$ ですら、熱効率 η は

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.3.10)$$

と得られます。これは「カルノーサイクルの熱効率は高温・低温両熱源の温度によって決まる」という大変重要な結論を表しています。この結論は下記の「カルノーの定理」として知られています。

<カルノーの定理>

1) 熱機関の最大効率 $\eta_{\max}$ は作業物質にはよらず高、低熱源の2つの温度のみで決定される。

2) 不可逆機関の効率 η_i は可逆機関の効率 η_r より常に小さい。 ($\eta_i < \eta_r$)

カルノーの定理は作業物質に関係なくすべての可逆サイクルについて成立します。これが「両熱源に温度差がなければ熱を仕事に変えることはできない」熱力学第2法則からの結論で、仮に摩擦損失の全くない理想的な熱機関であっても、その効率は最大で $\eta = 1 - (T_2/T_1)$ しかないことになります⁴。

カルノーの熱機関は熱効率の面からしてもっと理想的な熱機関ですが、残念ながら実用面からいえばその価値はほとんどありません（ $\therefore$ 可逆プロセスの速度は極めて遅くほとんど無限の時間を要す）。しかし、カルノーのアイデアは当時低迷していた熱力学の理論的研究に激震を与え、これを契機に理論体系が大きく進歩・整備されていったことは歴史の示すとおりです。

さて、(3.3.10) より次の重要な関係式が得られます。

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \therefore \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.3.11)$$

系の受けとる熱量を正、外部へ与える熱量を負と約束すれば、カルノーサイクル・1サイクル後の換算熱量 Q/T の和は0となります。可逆変化における換算熱量 Q/T はエントロピーといいました。1サイクルにおけるエントロピーの変化を ΔS とおけば上式より

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.3.12)$$

が成立します。この関係式はカルノーサイクルをはじめとするすべての可逆サイクルで成立し（2.3.4節参照）、(3.3.12) の積分を可逆サイクルに対する**クラウジウスの積分**と呼んでいます。

※蛇足の余談－逆カルノーサイクル：逆カルノーサイクルはカルノーサイクルを逆に運転したもので、外へ仕事をする代わりに外から仕事をもらって、等温膨張する際に低温熱源から熱を受け取り、等温圧縮する際に高温熱源へ熱を放出することができます（熱を低温から高温へ輸送！）。低温側の吸熱作用を利用すれば冷凍機（Refrigerator）に、高温側の放熱作用を利用すればヒートポンプ（Heat pump）となり、逆カルノーサイクルは外から与える仕事を消費電力として冷凍機やヒートポンプ機などの理想モデルといわれます。

冷・暖房機としての性能は以下に示す成績係数（COP: Coefficient of performance）で表されます。

$$\begin{aligned} \text{冷凍機（低温熱源から吸収した熱の大きさ）: } \text{COP}_R &= \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \\ \text{暖房機（高温熱源に与えた熱の大きさ）: } \text{COP}_H &= \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \end{aligned}$$

JRAIA(日本冷凍空調工業会) では、空調機の冷房能力として「外気温が 35°C で室内温度を 27°C に保つ時の能力」を示すとしており、逆カルノーサイクルによる理想的な成績係数は

⁴ $\eta > 1$ となるには $T_2 < 0$ でなければならず、これは低熱源が絶対温度以下でなりません。

$$(\text{COP})_R = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273.2 + 27}{35 - 27} \doteq 37.5$$

これは1kWの消費電力で37.5kWの冷房能力が原理的には可能ということになります。また、ヒートポンプ型暖房機では、「室内温度を20°C、室外温度が7°Cの時の暖房標準能力」を示すとしていて、逆カルノーによる理想的な成績係数は

$$(\text{COP})_H = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{273.2 + 20}{20 - 7} \doteq 22.6$$

となり、1kWの消費電力で22.6kWの暖房能力が原理的には可能ということになります。実際に市販されている冷暖房機器の動作は不可逆プロセスなので理想の能力値には遠く及びませんが、カタログ値の一例を紹介すれば、425Wの消費電力で冷暖房能力2.2~2.5kW(6~8畳)、 $\text{COP} \approx 5.2 \sim 5.9$ といったところです。($[W] = [\text{joule}] \cdot [\text{s}]^{-1}$) //

3.3.5 不可逆機関の効率

不可逆サイクル(不可逆機関)は、仕事に伴い回収不能な摩擦熱などを発生するので熱効率は当然可逆サイクル(可逆機関)のそれより小さくなります。詳しくみていきましょう。ポイントは可逆機関Aと不可逆機関Bを一つにドッキングした全体としての不可逆機関を考え、その熱効率 η_i を調べることにあります。

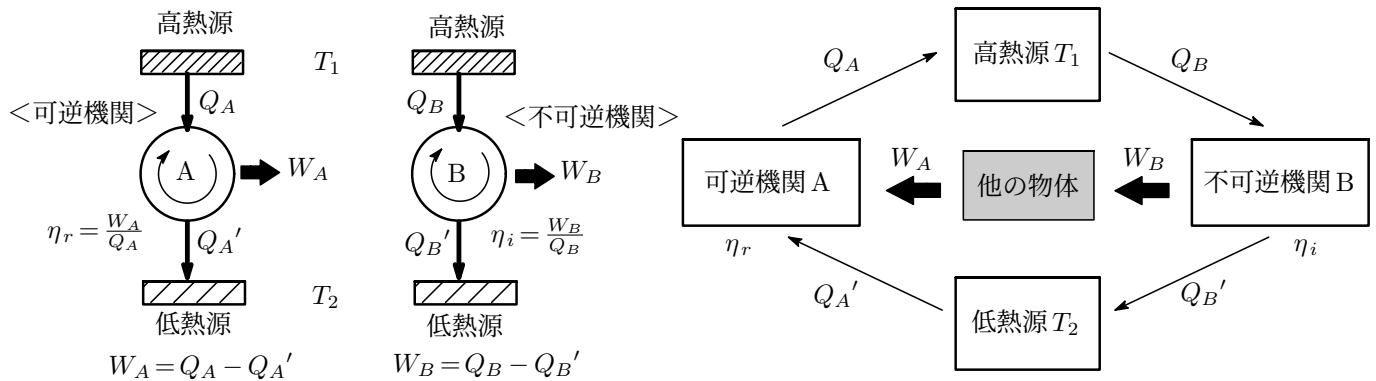


図 3.4: 熱機関の効率

可逆機関A、不可逆機関Bの動作は次の通りです。可逆機関Aは高熱源(T_1)から Q_A の熱量をもらい、低熱源側(T_2)へ $Q_{A'}$ の熱を放出し、1サイクル後に正味の仕事 W_A を外にします。

$$W_A = Q_A - Q_{A'}, \quad \eta_r = \frac{W_A}{Q_A} \quad (3.3.13)$$

不可逆機関Bは高熱源(T_1)から Q_B の熱量をもらい、低熱源(T_2)へ $Q_{B'}$ の熱を放出し、1サイクル後に外に W_B の仕事を行います。

$$W_B = Q_B - Q_{B'}, \quad \eta_i = \frac{W_B}{Q_B} \quad (3.3.14)$$

さて、熱機関Aの可逆サイクルを逆サイクルに動くようにし、Bの非可逆サイクルと組み合わせた一つの不可逆熱機関を考えます(図3.4・右参照)。ここでこの不可逆機関の熱効率 η_i は可逆機関の熱効率 η_r より大きい($\eta_r < \eta_i$)と仮定するとどうなるのでしょうか。なお、 $Q_A = Q_B$ となるように作業物質の量を調整しておきます。そうすると仮定から次のことが導かれます。

$$\frac{W_A}{Q_A} < \frac{W_B}{Q_B} \xrightarrow{Q_A=Q_B} W_A < W_B, \quad \therefore W_B - W_A > 0 \quad (3.3.15)$$

$$W_B - W_A = (Q_B - Q_{B'}) - (Q_A - Q_{A'}) = Q_{A'} - Q_{B'} > 0$$

すなわち、低熱源側から $Q_{A'} - Q_{B'}$ の熱を受け取りそれを全部 $W_B - W_A$ の仕事に変えたことを表し

ますが、このことは熱力学第2法則の Clausius の原理に反することになります。したがって、 $\eta_r < \eta_i$ の仮定は成立しません。また、 $W_A = W_B$ となるように調整した場合どうなるかを調べると、(3.3.15) より $1/Q_A < 1/Q_B \rightarrow Q_A > Q_B$ となり、これから

$$Q_A - Q_A' = Q_B - Q_B' \rightarrow Q_A - Q_B = Q_A' - Q_B' > 0, \quad \therefore Q_A' > Q_B' \quad (3.3.16)$$

この結果も前と同様第2法則に反します。以上のことから、**不可逆機関の熱効率は可逆機関のそれより常に小さく**、 $\eta_i < \eta_r$ が成立します。

なお、 B も可逆機関としてその効率を η_r' とすると、上の議論と同様な推論により $\eta_r \not< \eta_r'$ 、 $\eta_r \not> \eta_r'$ となり、結局 $\eta_r = \eta_r'$ でなければならず、**すべての可逆機関の効率は相等しい**ことになります。

3.3.6 最大仕事と有効エネルギー

熱力学系が外界に対してする仕事量には上で見てきたように上限があり、その仕事を**最大仕事**といいます。いま、系が状態 A から状態 B に至るに際し、図 3.5・左に示す不可逆過程と可逆過程の2通りがあるとします。不可逆的に A から B に至り、続いて可逆的に B から A に戻って1サイクルが完結する不可逆サイクルを考えます⁵。

$$A \rightarrow B \rightarrow A \xrightarrow{\text{不可逆サイクル}} \begin{cases} A \rightarrow B \text{ (不可逆過程)} : \text{外へ } W_i \text{ の仕事をする} \\ B \rightarrow A \text{ (可逆過程)} : \text{外から } W_r \text{ の仕事をされる} \end{cases}$$

1 サイクル完了後、外への正味の仕事は

$$\Delta W = W_i - W_r \quad (3.3.17)$$

仕事等温で行われるとすれば、非可逆サイクルであるので (3.3.1) より $\Delta W < 0$ でなければならず

$$\Delta W = W_i - W_r < 0, \quad \therefore W_i < W_r \quad (3.3.18)$$

つまり、不可逆的な仕事 W_i は可逆的な仕事 W_r より常に小さくなります。



図 3.5: 最大仕事

次に、 A から B に至る2つの等温可逆過程 I, II を考え、その各過程で外へなす仕事を W_{r1} , W_{r2} とします。いま、サイクル $A \rightarrow B \rightarrow A$ を考え、このサイクルを完結させるとこれは可逆サイクルであるので外になす仕事 ΔW は0で

$$\Delta W = W_{r1} - W_{r2} = 0, \quad \therefore W_{r1} = W_{r2}$$

が成立します。したがって、 A から B に至るいくつかの**可逆プロセス**がある場合、その時する仕事量はどの道筋を通っても相等しく、しかもそれは A から B へ移るすべてのプロセスのうち最大となります。 W_r はそれ以上の仕事は取りだせないという意味で**最大仕事** (Maximum work) と呼ばれます。

いま、一つのサイクルにおいて高熱源の温度を T_1 、低熱源の温度を T_2 、系が T_1 で吸収する熱量を

⁵ W_i, W_r の添字 i, r は irreversible, reversible の意味。

Q [joule] とすると最大仕事 W_r は次式で表わされ

$$W_r = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) \quad (3.3.19)$$

ここで

$$F = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.3.20)$$

とおいた F を **有効エネルギー** あるいは **自由エネルギー** と呼ばれます。なお, “ 有効 ” という意味は, 熱エネルギー Q のうち仕事に寄与しない無効なエネルギー $Q(T_2/T_1)$ を差し引いた, 仕事に変換しうる最大のエネルギー という意味です。

• **ex.11** : 0°C と 100°C との熱源で働く可逆機関の効率を求めよ。

• **ans.11** : 温度は絶対温度に換算しておきます。求める熱効率は

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(100 + 273) - (0 + 273)}{100 + 273} = 0.268$$

• **ex.12** : 蒸気機関が 140°C と 30°C の間で働いている。1000 [joule] の仕事が行なわれるために高熱源からもらうべき最小の熱量はどれだけか。

• **ans.12** : 高熱源から吸収した熱量を Q_1 [joule], 低熱源へ放出した熱量を Q_2 [joule] とすると, 仕事 W は

$$W = Q_1 - Q_2 = 1000 \text{ [joule]}$$

熱効率は

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{110}{140 + 273} = 0.27 \quad \therefore Q_1 - Q_2 = 1000 = 0.27 Q_2$$

したがって高熱源からもらうべき最小の熱量 Q_2 は

$$Q_1 = \frac{1000}{0.27} = 3703 \text{ [joule]}$$

• **ex.13** : 室温が 30°C のとき, 冷蔵庫の中を 5°C に保つために, 冷蔵庫から取り去る熱量は毎秒何 joule か。ただし, 冷却は逆カルノーサイクルによって行われるものとし, 消費電力を 200W とする。

• **ans.13** : 冷蔵庫の成績係数は

$$\text{COP}_R = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{200} = \frac{273.12 + 5}{30 - 5} = 11.12, \quad \therefore Q_2 = 2224 \text{ joule} \quad ([W] = [\text{joule/s}]) \quad //$$

3.4 エントロピー

3.4.1 可逆過程とエントロピー

一つの系が絶対温度 T の**可逆過程**で dQ なる熱を吸収したとき, 換算熱量 dQ/T は**状態量**としての性質を持ち, これを**エントロピー**といたしました (2.3.4 節参照)。

$$\text{エントロピー:} \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{可逆過程}) \quad (3.4.1)$$

エントロピーはその状態に至る経路に関係なく状態ごとに決まった値をもち, **示量性で加成性**があります。いま, 系が状態 A から任意の経路を経て状態 B に至ったとし, この経路が可逆変化であれば, エントロピーの変化量 ΔS は上式の積分より

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad [\text{joule/K}] \text{ or } [\text{cal/K}] \quad (3.4.2)$$

と求められます。可逆サイクルでは1サイクル完了後元の状態に戻っているのでエントロピーの増減変化はなく

$$\text{可逆サイクル： } \Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.4.3)$$

この積分は**クラウジウスの積分**と呼ばれます。

状態Aから状態Bに断熱・可逆変化した場合、 $dQ = 0$ とおけば(3.4.2)より $\Delta S = 0$ で、エントロピーの増減はありません。このことから、**断熱可逆変化は等エントロピー変化**と呼ばれます。具体的に1モルの理想気体で見ておきましょう。温度、体積が dT, dV と微小変化した時のエントロピーの微小変化 dS は(2.3.12)より

$$\begin{aligned} dQ &= C_V dT + PdV = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \\ \therefore dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

この式を使って、始状態 $A(T_0, V_0)$ から可逆的に終状態 $B(T, V)$ に達した場合のエントロピーの変化 ΔS を求めます。なお、定積比熱 C_V はいま考えている温度範囲で一定としておきます。エントロピーは状態量なので $A \rightarrow B$ に至る経路は任意。そこで図3.6に示すI $\rightarrow$ IIという等温・等積経路をとると上の積分は T と V で個別に積分でき、 ΔS は

$$\begin{aligned} \int_{S_0}^S dS &= S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + R \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \\ \therefore \Delta S &= C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

と求められます。可逆的断熱膨張であるので(2.3.36)で得た関係式

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T V^{\gamma-1}, \quad \therefore \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

を上式に入れて整理すると

$$\Delta S = (\gamma - 1) C_V \ln \frac{V_0}{V} - R \ln \frac{V_0}{V} = \{(\gamma - 1) C_V - R\} \ln \frac{V_0}{V}$$

となり、これにマイヤーの関係式 $C_P - C_V = R$ と $\gamma = C_P / C_V$ を入れると

$$\Delta S = 0 \quad (\dots \text{断熱可逆変化：エントロピーの増減なし})$$

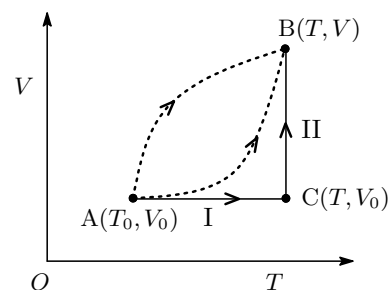


図 3.6:

3.4.2 不可逆過程とエントロピー

不可逆過程において積分 $\int \frac{dQ}{T}$ の実行は現実的には不可能です。というのは、系は時々刻々変化の過程で常に非平衡状態にあり、このため積分の実行には温度変化や温度分布などの詳細な情報が必要となるためです。しかし、エントロピーは状態量であるので ΔS は可逆、不可逆の過程に関係なくA、B状態間のエントロピーの差 $\Delta S = S(B) - S(A)$ で決まります。そこで、始・終状態を結ぶ可逆過程を仮想的に考えてやるとその過程における積分(3.4.2)は容易に実行できるので、そうして得られた ΔS がいま問題にしている不可逆過程でのエントロピー変化量となるわけです。結論から先にいうと、**不可逆変化ではエントロピーは増加**します。

具体的にみていきましょう。外界から孤立している温度 T_1 の高温物体Aと温度 T_2 の低温物体Bを接触させると熱伝導により熱は高温側から低温側に流れます(図3.7・左参照)。この現象は不可逆変

化で熱伝導中は物体 A, B の温度は絶えず変化しています。したがって、物体 A は T_1 で ΔQ の熱を失い、物体 B は T_2 で同量の熱をもらうと単純に考えて $\Delta S = -\Delta Q/T_1 + \Delta Q/T_2$ とすることはできない（尤も結果的には同じ結果を得ますが）。そこで次の可逆プロセスを考えます（図 3.7・右図参照）。

- (1) 理想気体の入ったシリンダーを高温物体と同じ温度 T_1 にしてから高温物体に接触させる。気体を準静的に等温膨張させて、高温の物体から ΔQ だけの熱量を気体の中に流し込む。そうすると高温物体側は $\Delta S_1 = -\Delta Q/T_1$ だけのエントロピーが減少する。
- (2) シリンダーを高温物体から離し、断熱膨張によって気体の温度を低温物体と同じ温度 T_2 まで下げる。この間、高温物体も低温物体もエントロピーの変化はなく $\Delta S_2 = 0$ 。
- (3) シリンダーを低温物体に接触させ、気体を準静的に等温圧縮して熱量 ΔQ を低温の物体に流し込む。すると低温側の物体は $\Delta S_3 = \Delta Q/T_2$ のエントロピーが増加する。

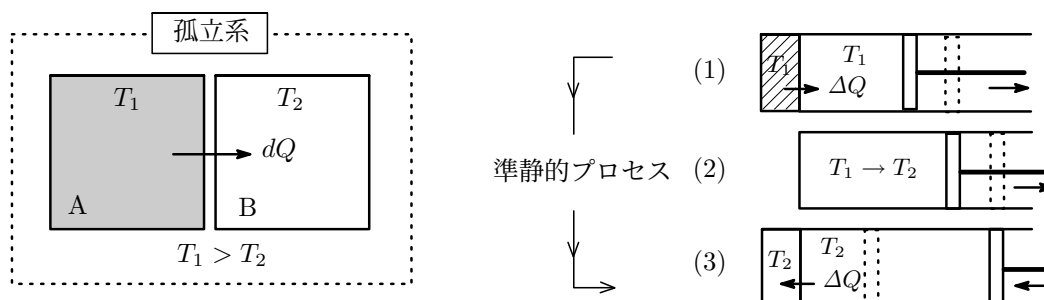


図 3.7: 熱伝導とエントロピーの増加

全体としてのエントロピーの変化量は

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + 0 + \frac{\Delta Q}{T_2} = \Delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (\because T_1 > T_2) \quad (3.4.6)$$

となり、系のエントロピーは増加の方向にあります。なお、(3.4.6) は不可逆変化の途中の式で、最終的に両物体が同一温度となる熱平衡状態に達したときの最終的なエントロピーの増加量については次の ex.14 を参照ください。

- **ex.14**：質量が等しい同じ物体 A, B の温度を T_1, T_2 とする ($T_1 > T_2$)。この 2 つの物体を接触させて温度を等しくしたときの系のエントロピーの増加を求めよ。ただし、物体の熱容量は C (一定) とする。
- **ans.14**：熱平衡温度を T_{eq} とすると、A から B に移動した熱量 ΔQ は熱量保存則より

$$\Delta Q = C(T_1 - T_{eq}) = C(T_{eq} - T_2), \quad \therefore T_{eq} = (T_1 + T_2)/2 \quad (3.4.7)$$

物体 A, B のエントロピーの変化をそれぞれ $\Delta S_A, \Delta S_B$ とすると $T_{eq}/T_1 < 1, T_{eq}/T_2 > 1$ となることから物体 A のエントロピーは減少し、物体 B のエントロピーは増加します。

$$\Delta S_A = C \int_{T_1}^{T_{eq}} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_{eq}}{T_1} < 0 \text{ (減少)}, \quad \Delta S_B = C \int_{T_2}^{T_{eq}} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_{eq}}{T_2} > 0 \text{ (増加)}$$

この和で与えられる全体のエントロピーは増加します。

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = 2C \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right) > 0 \quad \left(\because \frac{T_1 + T_2}{2} \geq \sqrt{T_1 T_2} \right) \quad //$$

3.4.3 クラウジウスの不等式

高温熱源 T_1 と低温熱源 T_2 との間に働く可逆サイクルと不可逆サイクルを考えます。可逆サイクルでは高温熱源 T_1 から Q_1 の熱量を吸収し、低温熱源 T_2 に Q_2 なる熱量を放出、その差 $Q_1 - Q_2$ に相当する仕事 W を外界にするだけでその他何の変化も残さず、可逆サイクルの換算熱量の総和は0となります。

$$W = Q_1 - Q_2, \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0 \longrightarrow \oint \frac{dQ_r}{T} = 0 \quad (3.4.8)$$

一方、不可逆サイクルでは、摩擦や熱伝導などにより仕事の一部は熱として失われるので、換算熱量の総和は可逆サイクルのそれより小さくなります。したがって、温度 T' の外界に放出される熱量を Q' とすると、換算熱量の総和は負となります。

$$W' = Q_1 - Q_2 - Q', \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} + \frac{-Q'}{T'} < 0 \quad (3.4.9)$$

この関係を任意の不可逆サイクルに拡張した

$$\oint \frac{dQ_i}{T} \leq 0 \quad (3.4.10)$$

を**クラウジウスの不等式**と呼んでいます⁶（等号は可逆サイクルの場合）。

図 3.8 に示すような初期状態を1、終状態を2とした不可逆過程（経路A）を考え、さらに異なる経路Bで逆向きの可逆過程を $2 \rightarrow 1$ とすると、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ は全体として不可逆サイクルとなります。クラウジウスの不等式が示すように、一般に不可逆サイクルの換算熱量の和は0より小さいので

$$\left[\int_1^2 \frac{dQ_i}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_r}{T} \right] \leq 0, \quad \therefore - \int_2^1 \frac{dQ_r}{T} \geq \int_1^2 \frac{dQ_i}{T}$$

が成立し、また、 $2 \rightarrow 1$ は可逆変化なので状態1,2でのエントロピーをそれぞれ $S(1), S(2)$ とすれば

$$- \int_2^1 \frac{dQ_r}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T} = S(2) - S(1) = \Delta S$$

とおけます。したがって

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ_i}{T} \quad \begin{cases} \text{等号：可逆過程} \\ \text{不等号：不可逆過程} \end{cases} \quad (3.4.11)$$

が成立します。不可逆過程では ΔS は常にその経路に沿った dQ_i/T の積分値より大きく、断熱変化であれば $Q_i = 0$ であるので

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{断熱系}) \quad (3.4.12)$$

⇒ **断熱可逆変化ではエントロピーの増減はなく、断熱不可逆変化ではエントロピーは常に増加する。**

※蛇足の補足：＜エントロピーの変化＞ 一つの系のエントロピーが増加するとき、それが可逆変化であれば、外界については丁度同じ量のエントロピーが減少するので両者の和は0、系と外界を含めた全体としてのエントロピーは不変です。つまり、完全な**孤立系内**では可逆変化が起こってもその孤立系内のエントロピーは一定不変で、これは丁度エネルギー保存則に似ています。一方、一つの系が不可逆変化をした場合、その系のエントロピーの増加とその外界のエントロピーの減少とはその絶対値が等しくなく、系と外界とを含めた全体としてのエントロピーは増加します。これをエントロピー増大の原理といい、熱力学第2法則の別のいい表し方の一つです。

いま右図に示すように、温度 T の一つの系が温度 $T + dT$ の周囲と熱平衡状態

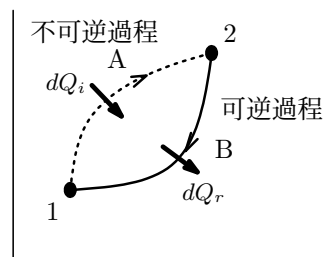


図 3.8:

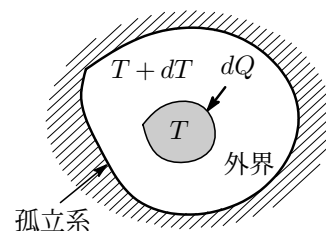


図 3.9:

⁶証明に興味のある方は章末に記載した参考文献等を参照されたい。

にあるとします。外界からゆっくりと準静的・可逆的に熱量 dQ を系に流れ込むとします。そうすると、系のエントロピーと外界のエントロピーの変化は

$$\begin{cases} \text{系のエントロピーの変化} & dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{増加}) \\ \text{外界のエントロピーの変化} & dS' = \frac{-dQ}{T+dT} \quad (\text{減少}) \end{cases}$$

dT は無限小であるので系と外界との温度は等しい ($T \approx T+dT$) とおけ、系とその周囲をまとめて一つの独立系 (孤立系) とすると、エントロピーの和は $dS+dS'=0$ となり、完全な独立系内のエントロピーは可逆変化に関する限り増減はありません。しかし、周囲との間に大きな温度差 ΔT がある場合、熱の伝導は不可逆的となり系の温度を T_2 、外界の温度を $T_1 (> T_2)$ とすると $T_1 \approx T_2$ とおくことはできません ($T_1 = T_2 + \Delta T$)、いま dQ の熱が外界から系内に流れた場合、それぞれのエントロピーの変化は次の通りです。

$$\begin{cases} \text{系のエントロピーの変化} & dS = \frac{dQ}{T_2} \\ \text{外界のエントロピーの変化} & dS' = \frac{-dQ}{T_1} \end{cases}$$

系と外界とをあわせた**孤立系内**では

$$\Delta S = \frac{dQ}{T_2} + \frac{-dQ}{T_1} = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (3.4.13)$$

だけのエントロピーが増加します。

<可逆的>	<不可逆>
・ サイクル : $\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$	$\Delta S > \oint \frac{dQ}{T}, \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$
・ プロセス : $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T}, \quad TdS = dQ_r$	$\Delta S > \int_1^2 \frac{dQ_i}{T}, \quad TdS > dQ_i$
・ 断熱系 : $\Delta S = 0$ (エントロピー不変)	$\Delta S > 0$ (エントロピーは常に増加)

3.4.4 エントロピー生成

不可逆性の度合いを定量的に示す新しい物理量**エントロピー生成** ΔS_g (entropy generation) を次式で定義します。これは状態量ではないことに注意ください。

$$\Delta S_g = \Delta S - \int_1^2 \frac{dQ_i}{T} (\geq 0) \quad \text{or} \quad dS_g = dS - \frac{dQ_i}{T} (\geq 0) \quad [\text{joule/K}] \quad (3.4.14)$$

エントロピー生成 ΔS_g は常に正の値で、 ΔS_g が小さいほどその過程は可逆過程に近く、可逆過程では0になり、このことから系内に生じる不可逆過程の程度を示す指標となります。

$$\begin{cases} \Delta S_g > 0 & : \text{不可逆過程 (自然現象)} \\ \Delta S_g = 0 & : \text{可逆過程 (摩擦等のない理想モデル)} \end{cases} \quad (3.4.15)$$

図 3.8 の経路 A の不可逆変化が断熱的に行われるならば $dQ_i = 0$ 。したがって

$$\Delta S_g = \Delta S \geq 0 \quad (3.4.16)$$

エネルギーも物質もやり取りしない孤立系でも無論同様。**孤立系で非可逆変化が起きるとその系のエントロピーは増加する**、これを**エントロピー増加の原理**あるいは**エントロピー最大の原理**と呼ばれます。宇宙全体を一つの断熱・孤立系とみなすと、ほとんどすべての自然現象は不可逆的に起こるので、宇宙のエントロピーは常に増加しているといえます。「自然現象はエントロピーの増加する方向に起こ

る」いう簡潔な表現こそ**熱力学第2法則**が主張するところです。

なお、断熱系でない場合はエントロピー増大の法則は適用できません。この場合はエントロピーが減少してもかまわない。冷蔵庫に“水”を入れたら“氷”になりエントロピーが減少した！というのは、水は断熱系ではなく冷凍庫との間で熱量の移動があるため、この現象はエントロピー増大の法則と矛盾しません。

- **ex.15** : 1気圧のもとで、 -3°C の恒温槽に過冷却の水が1モル入っている。この中に氷の小核を入れると短時間のうちに -3°C の水に変わってしまう。この変化に伴うエントロピーの増加量を次の順序に従って計算し、この変化によって恒温槽と水を含めた系においてエントロピーが増大していることを示せ。ただし、水、氷、恒温槽の定圧比熱をそれぞれ $C_l = 4.19 [\text{joule/g} \cdot \text{K}]$, $C_s = 2.05 [\text{joule/g} \cdot \text{K}]$, C' とし、これらは温度によって変化しないものとする。氷の融解熱は $335 [\text{joule/g}]$ 。

- 水、恒温槽とも -3°C から 0°C にゆっくり（準静的に）温度を上昇させる。
- 0°C の水から徐々に（準静的に）熱を取り去り、恒温槽に移し、 0°C の氷をつくる。
- 氷、恒温槽ともゆっくり冷却し、 -3°C の状態をつくる。

- **ans15** :

- 水、恒温槽のエントロピーの増加をそれぞれ ΔS_l , ΔS_K とすると水と恒温槽を含めた系全体のエントロピーの増加 ΔS_a は

$$\Delta S_a = \Delta S_l + \Delta S_K = \int_{270}^{273} \frac{C_l}{T} dT + \int_{270}^{273} \frac{C'}{T} dT \quad (\because dQ = C_P dT)$$

- 水から氷になったときの凝固熱（潜熱） Q_M を放出する（このとき水と氷は共存し温度は T_M 一定に保たれる）ので水のエントロピー変化は $\Delta S_l = -Q_M/T_M$ 、一方恒温槽は Q_M の熱量を受け取るので $\Delta S_K = Q_M/T_M$ のエントロピー増加があります。したがって系のエントロピーは差し引き $\Delta S_b = 0$ 。
- 0°C から -3°C への変化における系のエントロピーの変化量は

$$\Delta S_c = \int_{273}^{270} \frac{C_s}{T} dT + \int_{273}^{270} \frac{C'}{T} dT$$

したがって、恒温槽と水を含めた系の全エントロピーは

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = \int_{270}^{273} \frac{C_l - C_s}{T} dT > 0 \quad (\because C_l > C_s) \quad (3.4.17)$$

となり増加する。

- **ex.16** : 気体が断熱膨張するとエントロピーが増加することを証明せよ。ただし、断熱自由膨張とは、外から熱をもらわないで真空中へ膨張させることで、真空中への膨張なので外部の気体を押しのける仕事はない（外から熱をもらわず、しかも外へ仕事もしないで膨張する）。
- **ans.16** : 気体はひとりで自由膨張したのであり、自ら収縮すること決してあり得ません。膨張した体積を元の体積の戻すには外から新たな仕事を加えなければなりません。このため、気体自身は元の状態に戻っても外界に変化を残すことになり、気体の断熱自由膨張は不可逆的です。一般に不可逆変化ではその時の換算熱量はエントロピー変化より小さいので

$$dS > \int_1^2 \frac{dQ_i}{T}, \quad (\Delta S = S_2 - S_1, \quad dQ_1 : \text{不可逆変化で吸収する熱量})$$

断熱変化であるので $dQ_1 = 0$ とおけば

$$\Delta S > 0$$

したがって、不可逆断熱変化では系のエントロピーは必ず増大します。 //

3.4.5 熱力学第3法則

“すべての単体・化合物においてそれが完全結晶を作っているときは、絶対0度におけるエントロピーの値は0である。”これを**熱力学第3法則**または、「**ネルンスト・プランクの定理**」と呼んでいます。第2法則によるエントロピーは自然に起こる現象変化の方向を示す一つの状態量で、2つの異なる状態間の**エントロピーの差**は容易に求めることができましたが、**エントロピーの絶対値**は熱力学第3法則により求めることができます。すなわち、各物質の定圧比熱 C_P を極低温から温度 T まで測定することにより、ある温度 T での絶対エントロピーを知ることができます。

$$dS = \frac{C_p(T)dT}{T}, \quad S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_p(T)dT}{T}, \quad \therefore S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)dT}{T} \quad (3.4.18)$$

転移温度 T_m で相変化がある場合は、潜熱を ΔQ とすると、温度 T におけるエントロピーは次式で与えられます。

$$S(T) = \int_0^{T_m} \frac{C_P(T)dT}{T} + \frac{\Delta Q}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (3.4.19)$$

• **ex.17**：低温での固体の定積モル比熱 C_V はデバイの理論式

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (\text{デバイの } T^3 \text{ 則})$$

で近似できるとする。 Θ はデバイ温度で物質固有の値。固体の体積がほとんど変化しないとみなされる範囲において、0K 付近での温度 T_1 でのエントロピー値を与える式を求めよ。

• **ans.17**：

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{dQ}{T} = \int_0^{T_1} \frac{C_V(T)}{T} dT = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta^3} \int_0^{T_1} T^3 dT = \frac{4\pi^4 R}{5\Theta^3} T_1^3$$

なお。有限温度でのエントロピーを求めるには比熱の温度変化依存性と相転移によるエントロピーを考慮しなければなりません。