熱力学

椿 耕太郎

平成 23 年 8 月 29 日

目 次

はじめに

熱力学において、どのような仮定が置かれていて、仮定から出てきた結果が実際にどのように使えるか、なるべくわかりやすいようにまとめた。まだ作成途中であり間違いがある可能性もあるため、詳細を知りたい場合は末尾の参考文献を参考にしてほしい。なるべく分かりやすい内容となるように、熱力学の勉強会での内容を参考に作成している。勉強会の参加者の学生の皆に感謝します。熱力学勉強会の参加者；江島くん、行徳くん、栗山くん。

1　熱力学サイクル（閉じた系）

1.1　熱力学の基本

1.1.1　熱機関とヒートポンプ

熱機関の効率を良くするという目的が熱力学の成立の背景にある。熱機関は、蒸気を利用した蒸気機関車や、現在では火力発電所や原子力発電所で利用され、高温熱源 (燃料の燃焼など) と低温熱源（多くの場合、大気や海水）の温度差から仕事を取り出す機械である。また、逆の働きをする機械として、ヒートポンプがある。ヒートポンプとは仕事を与えられ、低温熱源から高温熱源へ熱を伝える機械である。

熱機関では、高温熱源と低温熱源から仕事を取り出す。では、具体的にどのような機械が考えられるだろうか。蒸気機関では、燃料を燃やして得られた高温熱源から、低温熱源である大気へ熱が伝わる際に仕事を得て、蒸気機関車であれば機関車の速度が上がり、運動エネルギーが増える。火力発電所や原子力発電所では、タービンが仕事をされ回転する運動エネルギーが増え、回転の運動エネルギーが電気エネルギーへと変換される。ヒートポンプは仕事を与えられ、低温熱源から高温熱源へ熱を伝え、冷蔵庫やエアコンに使われる。冷蔵庫では、庫内の低温から室温の室内空気に熱を伝え、庫内の温度を下げる。エアコンでは、夏場は室内から暑い外気に熱を伝え室内温度を下げ、冬場は寒い外気から熱を奪い室内を温め、快適な環境を作る。

この熱機関とヒートポンプの動作原理と、理想的な熱機関とヒートポンプであるカルノーサイクルについてから始める。

1.1.2　系と平衡

熱力学において、考慮する対象の領域を系と呼ぶ。その中でも閉じた系とは、外部と物質の出入りがないが熱や仕事のやりとりはある系である。外部と物質の出入りがなく熱や仕事のやりとりもない系を孤立系という。外部と物質の出入りも熱や仕事のやりとりもある系を開いた系という。

熱力学では系が平衡である状態を扱う。ある平衡状態から異なる平衡状態へ変化する過程の内部の変化中の状態は考慮せず（変化中は必ずしも平衡である必要はない）、平衡に達したのちの状態を扱う。平衡とは無限の時間が経過した後釣り合いがとれた状態であり、熱力学では熱力学的平衡 (thermodynamic equilibrium) を考える。取り扱う状態は熱力学的平衡がなりたつ必要があるが、ある平衡状態から次の平衡状態へ変化する間の過程では必ずしも平衡状態が維持されている必要はなく、変化中が非平衡であっても平衡に達した後を次の平衡状態として取り扱えばよい。熱力学的平衡では以下の平衡がすべて成り立っていなくてはならない [1]。

熱平衡 (thermal equilibrimu)

系の外との熱の移動がなく、系内で熱の移動がなく温度が一定の状態

力学平衡 (mechanical equilibrium)

系の外と力が釣り合っており、系内で力が釣り合っていて圧力が一定の状態

相平衡 (phase equilibrium)

相の変化が釣り合っていて、それぞれの相の質量が変化せず一定の状態

化学的平衡 (chemical equilibrium)

化学反応が釣り合っていて、それぞれの化学物質の質量が変化せず一定の状態

ここではまず熱力学的平衡の成り立つ閉じた系での変化を考える。

1.1.3　内部エネルギー・熱

熱力学で扱うエネルギーの形態、内部エネルギーと熱について説明する。内部エネルギーとは、温度に応じて増えるエネルギーである顕熱と、相変化のエネルギーである潜熱を含む系の持っているエネルギーである。質量 m[kg] の物体の温度 T[℃] の変化 ΔT による内部エネルギー U[J] の変化量 ΔU は、等積比熱 $c_v \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}}\right]$ により次の様に表される。

$$\Delta U = c_v m \Delta T$$

図 1 のように状態 1 の温度の違う二つの物体（$T_{h1} > T_{l1}$）を接触させると、熱 Q[J] が伝わり状態 2 となる。高温の物体の温度は減少し（$T_{h1} > T_{h2}$）、低温の物体の温度は増加する（$T_{l1} < T_{l2}$）。熱が伝わると、伝わった熱の分だけ、高温の物体の内部エネルギーは減少し、低温の物体の内部エネルギーは増加する。この内部エネルギーの変化量に応じて、物体の温度が変化する。高温物体の内部エネルギーの変化（減少量）を $\Delta U_h = U_{h1} - U_{h2} = c_{v,h} m_h (T_{h1} - T_{h2})$、低温物体の内部エネルギーの変化（増加量）を $\Delta U_l = U_{l1} - U_{l2} = c_{v,l} m_l (T_{l1} - T_{l2})$、伝わった熱を Q とすると、次の関係が成り立つ。

$$-\Delta U_h = \Delta U_l = Q$$

熱の移動は温度の差がある場合に起こり、物質や大きさが違えば温度が同じでも内部エネルギーが違うこともありえるが、熱の移動は起こらない。温度の異なる物体を十分に長い時間接触させると、二つの物体の温度は等しくなり、この状態を熱平衡状態と呼ぶ。

このように内部エネルギーは系の持っているエネルギーであり、熱は物体間に温度差がある場合ある物体から別の物体へと伝わるエネルギーを指す。

図 1: 内部エネルギー・熱

1.1.4　熱力学第一法則

熱力学は熱力学の第一法則が成り立つことを前提として展開される。熱力学の第一法則について説明する。

仕事を W[J] と置くと、力 F[N] と力を加えながら動かした距離 l[m] より、次式の様に定義される。

$$W = Fl$$

仕事はエネルギーであり単位はジュール J である。仕事は熱と同様、ある物体から別の物体へと伝わるエネルギーである。熱機関において、外部へとされた仕事は速度エネルギーへと変換されることが多い[1]。

熱力学は次に示す熱力学の第一法則が成り立つことを前提として展開される。熱力学第一法則はエネルギー保存則とも呼ばれ、現在まで実験的に正しいことが示されている。熱力学第一法則では、仕事と熱がエネルギーの一形態であり、物体に作用したエネルギーが内部エネルギーとして保存される。高温物体と低温物体の間で熱の一部を仕事に変換する熱機関と、仕事をされ低温物体から高温物体へ熱を伝えるヒートポンプでの、内部エネルギーの変化 (ΔU) と外部へ伝わる熱量 (Q) と仕事 (W) の関係を熱力学の第一法則から導く（外から伝わる方向を正、外へ伝える方向を負とする）。外部とやりとりする熱の和 Q と、外部との仕事のやりとり W の総和は熱力学第一法則より内部エネルギーの変化量 ΔU と等しいので、次式が成り立つ。

$$\Delta U = Q + W$$

1.1.5 熱力学第二法則

熱力学第二法則も第一法則と同様に、成り立つことを前提として熱力学が展開され、現在まで実験的に正しいとされている。熱は自然な状態では温度の高いところから温度の低いところへ伝わる。これが熱力学の第二法則である。“ 自然の状態 ”と条件をつけたのは、ヒートポンプに仕事を与えると、低温の物体から高温の物体へ熱を伝えることが出来るからである。仕事を受け取り動作する機械を介さなければ、低温物体から高温物体へ熱が伝わることはない。

クラウジウスの原理では「ある温度の物体からそれより高い温度の物体へ熱を移すだけで、ほかに何の結果も残さないような過程は実現不可能である」と表現される。ここでの“ ほかに何の結果も残さない ”が仕事を受け取り熱を伝えるヒートポンプを除外している。ヒートポンプでは他から仕事を受け取ることにより（冷蔵庫やエアコンでは電気エネルギーをコンセントから受け取り仕事に変換することで）他に影響を与えている。

トムソン (ケルビン卿) の原理では「一様な温度をもつ一つの熱源から熱をとり出しこれを仕事に変換するだけで、ほかには何の結果も残さないような過程は実現不可能である」と表現される。等温過程では、一つの熱源から熱を取り出して仕事に変換することが出来るが、過程の前後で状態が変わってしまうため、“ ほかには何の結果も残さない ”ことにはならない。ピストンが等温環境で膨張すると熱源から熱を取り出して外に仕事をできるが、ピストンの状態が過程の前後で異なる。

A.1（p. 19）にクラウジウスの原理とトムソンの原理の関係を示す。

---

[1]仕事をされた質量 m[kg] の速度 v[m/s] で運動している物体の速度エネルギーの変化を示す。力は運動量 F[N] の微小時間変化 dt[s] で次式で定義される。

$$F = \frac{d(mv)}{dt}$$

通常、質量 m は一定なので、

$$F = m\frac{dv}{dt}$$

微小幅 dx[m] の間、力を加えたときの仕事 W[J] は

$$dW = Fdx = m\frac{dv}{dt}dx$$

ここで、$\dfrac{dx}{dt} = v$ なので、

$$dW = Fdx = mvdv$$

仕事 W が 0 から 1 まで作用するときに、その区間で積分すると、

$$W = \int_0^1 dW = \int_0^1 Fdx = \int_0^1 mvdv = m\int_0^1 vdv = m\left[\frac{1}{2}v^2\right]_0^1 = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_0^2$$

この $\dfrac{1}{2}mv^2$ が運動エネルギーである。仕事をされることにより物体の運動エネルギーは増加する。

1.2　熱機関・ヒートポンプ

1.2.1　サイクル

ここでは閉じた系でのサイクルによる熱機関とヒートポンプを考える。系がある状態 1 から何度か状態が変化し再度状態 1 へ戻る一連の過程をサイクルと呼ぶ。サイクルと周囲との熱や仕事のやりとりを考えるさいには、ある状態を基準とし再度その基準状態へと戻る一連の過程での熱や仕事のやりとりの合計値を考える。この一連の過程の初めと終わりでサイクルの状態は等しいので、内部エネルギーは等しく、サイクルの一連の過程においては必ず次式が成り立つ。

$$\Delta U = 0 \tag{1}$$

サイクルが熱のやりとりをする対象の系を熱源と呼ぶ。系の状態を考える条件として、系は熱力学的平衡状態でなくてはならないため、熱源の温度は温度分布一様となる。このため熱源の条件は温度のみである。

1.2.2　熱機関

わかりやすいように、一つの過程で熱と仕事どちらかだけのやりとりとなる過程で構成されたサイクルを考える。系の体積を変化させず、外部と熱のやりとりをする等積加熱・冷却と、系と外部で熱のやりとりをせず体積を変化させ外部と仕事のやりとりをする断熱膨張・圧縮による熱機関を考える。先を塞いだ注射器やピストンをイメージして、図 2 のようなサイクルを考えよう。図 2 の状態 1 からピストンを動かないように固定し、低温の熱源の中に入れる（例えば冷たい水の中）。ピストンから冷たい水に熱が伝わり、ピストン内部の温度が下がる（状態 2)。冷たい水からピストンを取り出し、熱が伝わらないようにして、ピストンをさらに押し、体積を小さくする（状態 3)。次はピストンを固定し温かいお湯の中にピストンを入れる（状態 4)。お湯からピストンを取り出し、元の状態に戻るまでピストンを膨張させる（状態 1)。元の状態に戻りサイクルとなる。

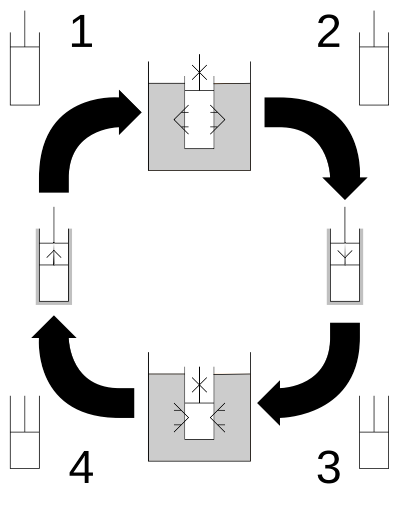

図 2: ピストンでのサイクル

サイクルでは周囲と熱と仕事をやりとりする。それぞれの過程では以下のことが起こっている。

$1 \rightarrow 2$ 冷却され熱が周囲に伝わる、内部の圧力が低下

$2 \rightarrow 3$ 圧縮され周囲から仕事をされる、体積が減少

$3 \rightarrow 4$ 加熱され熱が周囲から伝わる、内部の圧力が上昇

$4 \rightarrow 1$ 膨張し周囲に仕事をする、体積が増加

冷却や加熱をされると、圧力が変化し、断熱変化で体積が変化することにより周囲と仕事のやりとりをする。冷却の後は、体積が減少することで仕事をされる。加熱の後は、体積が増加し周囲に仕事をしている。体積増加の際の仕事については A.3（p.22）に詳細を記した。圧力の変化は図 3 のようになる。

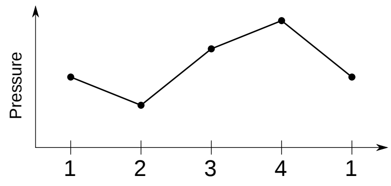

図 3: ピストンでのサイクルの圧力変化

仕事 W は圧力 P と微小体積変化 dV の積分により

$$W = \int PdV$$

で表される[2]。状態 2 から状態 3 と状態 4 から状態 1 での体積の変化量は同じであるので、仕事の大きさは圧力によって決まる。図 3 から、状態 2 から状態 3 での圧力より、状態 4 から状態 1 での圧力が大きいことが分かる。そのため、積分して得られる仕事も大きくなり、以下の式が得られる。状態 2 から状態 3 では仕事をされるため正の値、状態 4 から状態 1 では仕事をするため負の値となる。そこで、絶対値をとり大きさを比較する。

$$\left| \int_2^3 PdV \right| < \left| \int_4^1 PdV \right|$$

$$|W_{23}| < |W_{41}|$$

状態 2 から状態 3 では周囲から仕事をされ、状態 4 から状態 1 では周囲に仕事をしている。このことからこのサイクルでは $|W_{41}| - |W_{23}|$ の仕事を周囲にしていることが分かる。また、状態 3 から状態 4 で周囲から熱を受け取り、状態 1 から状態 2 で周囲に熱を与えている。図 4 に示すように、周囲の温度は状態 3 から状態 4 が状態 1 から状態 2 よりも高い。このことから、このサイクルは高温熱源から熱を受け取り、低温熱源へ熱を捨てている。

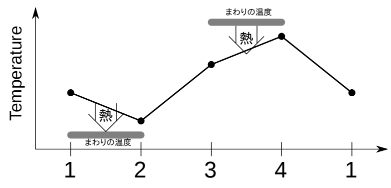

図 4: ピストンでのサイクルの温度変化

状態 1 から再度状態 1 へ戻るとき、内部エネルギーの変化はゼロであるので、エネルギーの保存から

$$\Delta U = 0 = Q_{12} + W_{23} + Q_{34} + W_{41}$$

[2]体積が変化し、外部と仕事のやりとりのある状態 2 から状態 3 と状態 4 から状態 1 での仕事の大きさを考える。
ピストンにかかる力 F は圧力 P とピストンの断面積 A により

$$F = AP$$

と表される。微小な距離 dl 力 F を加えた際の、微小な仕事 dW は

$$dW = Fdl$$

と表される。ピストンを微小に動かした体積 dV は、ピストンの断面積 A と、微小な移動距離（ピストンを動かした距離）dl から、

$$dV = Adl$$

で表されるので、

$$dW = Fdl = PAdl = PdV$$

となる。

$$W_{23} + Q_{34} = -W_{41} - Q_{12}$$

仕事の大きさの関係と上式から、以下の式が成り立つ。状態 1 から状態 2 では外部に熱を伝えるため負の値となり、状態 3 から状態 4 では外部から熱を受け取るため正の値となる。そのため絶対値をとり大きさを比較する。

$$|Q_{34}| > |Q_{12}|$$

低温熱源へ渡す熱の大きさよりも、高温熱源から受け取る熱の大きさのほうが大きい。以上から、高温熱源から熱を受け取り、一部を仕事に変換し外部へ取り出し、残りの高温熱源から受け取った熱より少ない熱を低温熱源へ渡し、熱機関として動作していることがわかる。

1.2.3 ヒートポンプ

図 2 のサイクルの過程を逆にした、図 5 のようなサイクルを考える。

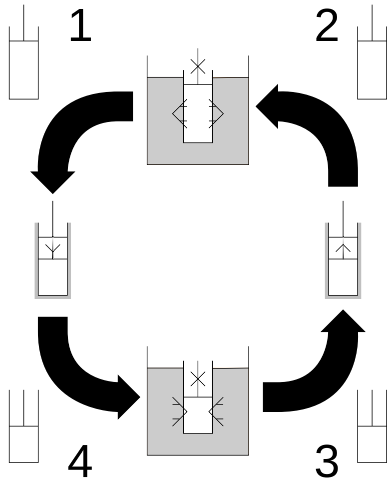

図 5: ピストンでのサイクル

このサイクルでの圧力変化は図 6 のようになる。このサイクルで外部と仕事のやりとりがある過程は体積の変化する状態 1 から状態 4 と状態 3 から状態 2 である。この過程で、体積の変化は等しいので、仕事の大きさは圧力によって決まり、次の関係が成り立つ。状態 1 から状態 4 では仕事をされているので正の値、状態 3 から状態 2 では仕事をしているので負の値となる。そのため絶対値をとり大きさを比較する。

$$|W_{14}| > |W_{32}|$$

状態 1 から状態 4 ではサイクルが仕事をされており、状態 3 から状態 2 ではまわりに仕事をしているので、合わせるとサイクル全体としては、まわりから仕事をされている。熱機関と同様に、状態 1 から再度状態 1 に戻った場合、内部エネルギーの変化はゼロなので、

$$\Delta U = 0 = Q_{21} + W_{32} + Q_{43} + W_{14}$$
$$W_{32} + Q_{43} = -W_{14} - Q_{21}$$

仕事の大きさの関係から、

$$|Q_{21}| > |Q_{43}|$$

図 7 のように、状態 2 から状態 1 では高温熱源へ熱を渡し（負の値）、状態 4 から状態 3 では低温熱源から熱を受け取っている（正の値）。このように、サイクル全体としては仕事をされ、低温熱源から高温熱源へ熱を伝えており、ヒートポンプとして働いている。

熱機関やヒートポンプの様なサイクルではなく、サイクル全体として周囲と熱や仕事のやりとりがゼロとなる A.2（p. 19）のような役立たずのサイクルもありえる。

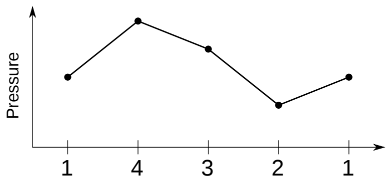

図 6: ピストンでのサイクルの圧力変化

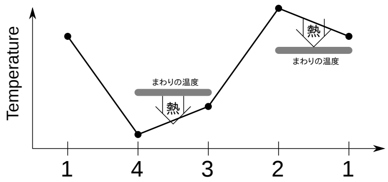

図 7: ピストンでのサイクルの温度変化

1.2.4 サイクルの効率

熱機関とヒートポンプの効率を定義しよう。図 8 に二つの熱源で動作する熱機関とヒートポンプの概要を示す。熱と仕事はサイクルへ入るものを正、出るものを負としているため、効率が負の値とならないように絶対値で計算する。サイクルでは内部エネルギーの変化 ΔU がゼロ（式 (1)）であるので、熱機関では第一法則より熱機関の高温熱源から受け取る熱 $Q_{E,H}$（正の値）と低温熱源に移す熱 $Q_{E,L}$（負の値）、得られる仕事 W_E（負の値）の関係は

$$W_E + Q_{E,H} + Q_{E,L} = 0$$

絶対値で表すと以下のようになる。

$$|W_E| = |Q_{E,H}| - |Q_{E,L}| \tag{2}$$

熱機関では高温熱源から少ない熱を受け取り多くの仕事に変換出来ると効率がよい。そこで、熱機関の効率 ϵ_E は

$$\begin{aligned}\epsilon_E &= \frac{|W_E|}{|Q_{E,H}|} = \frac{|Q_{E,H}| - |Q_{E,L}|}{|Q_{E,H}|} \\ &= -\frac{W_E}{Q_{E,H}} = \frac{Q_{E,H} + Q_{E,L}}{Q_{E,H}}\end{aligned}$$

と定義される。同様に、ヒートポンプでは第一法則より低温熱源から受け取る熱 $Q_{P,L}$（正の値）と高温熱源へ移す熱 $Q_{P,H}$（負の値）、必要な仕事 W_P（正の値）の関係は

$$W_P + Q_{P,H} + Q_{P,L} = 0$$

絶対値により次のように表される。

$$|W_P| = |Q_{P,H}| - |Q_{P,L}| \tag{3}$$

ヒートポンプでは少ない仕事で多くの熱を移せると効率がよい。そこで、熱機関の効率 ϵ_P は

$$\begin{aligned}\epsilon_P &= \frac{|Q_{P,H}|}{|W_P|} = \frac{|Q_{P,H}|}{|Q_{P,H}| - |Q_{P,L}|} \\ &= -\frac{Q_{P,H}}{W_P} = \frac{Q_{P,H}}{Q_{P,H} + Q_{P,L}}\end{aligned}$$

と定義される。

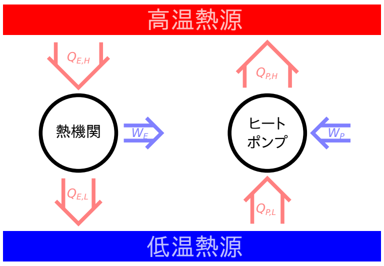

図 8: 熱機関とヒートポンプ

1.3 可逆サイクル

1.3.1 可逆サイクルの効率

あるサイクルが完全に逆の動作をすることが出きるとき、そのサイクルを可逆サイクルと呼ぶ。図 8 の熱機関が可逆サイクルであれば、熱の向きと仕事の向きが逆になるので、ヒートポンプとしても動作できる。その際、同じ二つの熱源に対して、同量の熱を逆向きに受け渡し、同量の仕事を外部より受け取るので、以下の関係が成り立つ。

$$Q_{E,H} = -Q_{P,H}$$

$$Q_{E,L} = -Q_{P,L}$$

$$W_E = -W_P$$

この可逆サイクルの効率（仕事と熱の比）は常にどんな可逆サイクルでも等しくなることを示す。二つの可逆サイクル、可逆サイクル A と可逆サイクル B を考えよう。可逆サイクル A、可逆サイクル B が高温熱源とやりとりする熱量をそれぞれ $Q_{A,H}$、$Q_{B,H}$、低温熱源とやりとりする熱量をそれぞれ $Q_{A,L}$、$Q_{B,L}$、外部とやりとりする仕事をそれぞれ W_A、W_B とする。この時、それぞれの熱機関としての効率 $\epsilon_{E,A}$、$\epsilon_{E,B}$ は以下のように表される。

$$\epsilon_{E,A} = \frac{|W_A|}{|Q_{A,H}|} = \frac{|Q_{A,H}| - |Q_{A,L}|}{|Q_{A,H}|} \tag{4}$$

$$\epsilon_{E,B} = \frac{|W_B|}{|Q_{B,H}|} = \frac{|Q_{B,H}| - |Q_{B,L}|}{|Q_{B,H}|} \tag{5}$$

また、ヒートポンプとしての効率 $\epsilon_{P,A}$、$\epsilon_{P,B}$ は以下のように表される。

$$\epsilon_{P,A} = \frac{|Q_{A,H}|}{|W_A|} = \frac{|Q_{A,H}|}{|Q_{A,H}| - |Q_{A,L}|}$$

$$\epsilon_{P,B} = \frac{|Q_{B,H}|}{|W_B|} = \frac{|Q_{B,H}|}{|Q_{B,H}| - |Q_{B,L}|}$$

以上のように可逆サイクルにおいて、ヒートポンプの効率は熱機関の効率の逆数で表され、どちらかの効率が決まればもう一つの効率も決まり、熱機関の効率とヒートポンプの効率は反比例の関係にある。

可逆サイクル A と可逆サイクル B を並べて同じ二つの熱源で一つを熱機関として、一つをヒートポンプとして、仕事の大きさが同じになるように動作させる（図 9）。それぞれのサイクルの仕事の大きさが違う場合は、同じサイクルを複数個まとめて動作させて、それぞれの数を調整し、総計で同じ仕事となるように調整する。

可逆サイクル A の熱機関としての効率 $\epsilon_{E,A}$ が、可逆サイクル B の熱機関としての効率 $\epsilon_{E,B}$ よりも高いと仮定する。サイクル B は可逆サイクルであるので、図 9 のようにヒートポンプとして動作していても次式の関係が成り立つ。

$$\epsilon_{E,A} > \epsilon_{E,B}$$

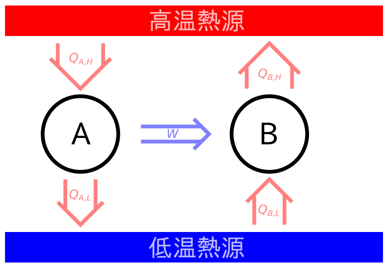

図 9: 熱機関とヒートポンプ

上式と式 (4) と式 (5) から

$$\frac{|W_A|}{|Q_{A,H}|} > \frac{|W_B|}{|Q_{B,H}|}$$

ここで仕事が同じとなるように動作させているので $|W_A| = |W_B|$ となり、次式が成り立つ。

$$|Q_{A,H}| < |Q_{B,H}| \tag{6}$$

ここで、上式とサイクルにおけるエネルギー保存の式 (2) より、

$$|Q_{A,L}| + |W_A| < |Q_{B,L}| + |W_B|$$

ここで、仕事の大きさが同じになるように動作させている $|W_A| = |W_B|$ ので、

$$|Q_{A,L}| < |Q_{B,L}| \tag{7}$$

可逆サイクル A と可逆サイクル B の両方をまとめて一つのサイクルとして考えると、仕事は可逆サイクル A から可逆サイクル B へするため周囲とのやりとりはない。高温熱源では、式 (6) より $|Q_{B,H}| - |Q_{A,H}| > 0$ となり、ヒートポンプとして動作している可逆サイクル B の熱が大きく、まとめたサイクルから高温熱源へ熱を伝えている。低温熱源では、式 (7) より $|Q_{B,L}| - |Q_{A,l}| > 0$ となり、ヒートポンプとして動作している可逆サイクル B の熱が大きく、まとめたサイクルで低温熱源から熱を受け取っている。このように、二つのサイクルを合わせた全体で見ると、低温熱源から熱を受けとり、高温熱源へ熱を渡し、他に何の変化も残していないことになる。これは熱力学の第二法則、クラウジウスの原理に反する。よって、可逆サイクル B の熱機関としての効率が可逆サイクル A の熱機関としての効率よりも高くなることはありえない。

可逆サイクル A の熱機関としての効率が可逆サイクル B よりも低いとした場合も、A と B を入れ替えて考え、可逆サイクル B を熱機関、可逆サイクル A をヒートポンプとして動作させると、同様に低音熱源から高温熱源に熱を伝え、他になにも変化を残さないことになる。よって、同様にクラウジウスの原理から、可逆サイクル A の熱機関としての効率が可逆サイクル B の熱機関としての効率よりも高くなることはありえない。

よって、同じ二つの熱源で動作する可逆サイクルは必ず同じ効率となる。

1.3.2 可逆サイクルの効率と不可逆サイクルの効率の比較

可逆サイクルの効率が不可逆のサイクルの効率よりも高く、可逆サイクルの効率がもっとも高いことを示す。熱機関である不可逆サイクル A と可逆サイクル B を考える。ここで、不可逆の熱機関 A の効率 $\epsilon_{E,A(irreversible)}$ が可逆サイクル B $\epsilon_{E,B(reversible)}$ よりも高いとしよう。可逆サイクル B は熱機関としてもヒートポンプとしても動作できるので、熱機関が周囲に受け渡す仕事と同じだけ仕事を受け取るヒートポンプとして動作させる（ $W_A = W_B$ ）。効率の関係から、次式が成り立つ。

$$\epsilon_{H,A(irreversible)} > \epsilon_{H,B(reversible)}$$
$$\frac{|W_A|}{|Q_{A,H}|} > \frac{|W_B|}{|Q_{B,H}|}$$

$$|Q_{A,H}| < |Q_{B,H}|$$

エネルギーの保存である式 (2) と式 (3) と、仕事が等しい（ $W_A = W_B$ ）ので、

$$|Q_{A,L}| < |Q_{B,L}|$$

となり、図 9 のように周囲になにも変化を残さず、低温熱源から $|Q_{B,L}| - |Q_{A,L}|$ または $|Q_{B,H}| - |Q_{A,H}|$ を高温熱源へ伝えることが出来てしまう。よって可逆サイクルよりも効率の良い不可逆サイクルの熱機関は熱力学の第二法則クラウジウスの原理に反する。

ヒートポンプである不可逆サイクル B と可逆サイクル A を考える。可逆サイクルは熱機関として動作させる。ここで、不可逆サイクル B のヒートポンプとしての効率が可逆サイクルのヒートポンプとしての効率よりも高いと仮定すると、以下の式が成り立つ。

$$\epsilon_{P,B(irreversible)} < \epsilon_{P,A(reversible)}$$
$$\frac{|Q_{A,H}|}{|W_A|} < \frac{|Q_{B,H}|}{|W_B|}$$
$$|Q_{A,H}| < |Q_{B,H}|$$

この場合も先ほどと同様、周囲になにも変化を残さず、低温熱源から $|Q_{B,L}| - |Q_{A,L}|$ または $|Q_{B,H}| - |Q_{A,H}|$ を高温熱源へ伝えることが出来てしまう。よって可逆サイクルよりも効率の良い不可逆サイクルのヒートポンプは熱力学の第二法則クラウジウスの原理に反する。

以上のように、可逆サイクルの効率よりも不可逆サイクルの効率が高いと熱力学の第二法則クラウジウスの原理に反する。このことから、不可逆サイクルの効率は必ず可逆サイクルの効率以下となる。

$$\epsilon_{E(reversible)} \geq \epsilon_{E(irreversible)}$$

$$\epsilon_{P(reversible)} \geq \epsilon_{P(irreversible)}$$

1.3.3 可逆サイクルでの熱の比

同じ二つの熱源で動作する可逆サイクルの効率は常に等しい。この可逆サイクルの効率を決める要素は二つの熱源の条件だけである。熱源の条件としては温度のみであるので、温度 T_1 の熱源 1 と温度 T_2 の熱源 2 で動作する可逆サイクルの効率は二つの熱源の温度（T_1、T_2）の関数となる。

$$\epsilon_{12} = f(T_1, T_2)$$

ここの関数がどのような関数か明らかにするため、図 10 に示すように、温度 T_H の熱源と温度 T_L の熱源で動作する可逆サイクル 1 と温度 T_H の熱源と温度 T_M の熱源で動作する可逆サイクル 2、温度 T_M の熱源と温度 T_L の熱源で動作する可逆サイクル 3 を考える。このとき熱源の温度の関係は $T_H > T_M > T_L$ とする。

この場合の各サイクルの効率は熱源の温度により次のように表される。

$$\epsilon_1 = \frac{|W_1|}{|Q_{1,H}|} = f(T_H, T_L)$$

$$\epsilon_2 = \frac{|W_2|}{|Q_{2,H}|} = f(T_H, T_M)$$

$$\epsilon_3 = \frac{|W_3|}{|Q_{3,M}|} = f(T_M, T_L)$$

ここで熱力学の第一法則から

$$|Q_{1,H}| = |Q_{1,L}| + |W_1|$$

$$|Q_{2,H}| = |Q_{2,M}| + |W_2|$$

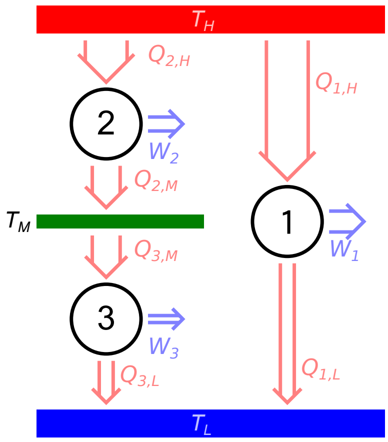

図 10: 可逆サイクルの効率

$$|Q_{3,M}| = |Q_{3,L}| + |W_3|$$

が成り立つ。上式を左辺の高温側熱源からの熱量で割り、効率を代入すると以下の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{1,L}|}{|Q_{1,H}|} = 1 - \epsilon_1 = 1 - f(T_H, T_L)$$

$$\frac{|Q_{2,M}|}{|Q_{2,H}|} = 1 - \epsilon_2 = 1 - f(T_H, T_M)$$

$$\frac{|Q_{3,L}|}{|Q_{3,M}|} = 1 - \epsilon_3 = 1 - f(T_M, T_L)$$

ここで上式の右辺も二つの熱源の温度のみの関数となるので、次式のような関数をおく。

$$g(T_1, T_2) = 1 - f(T_1, T_2) = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \tag{8}$$

それぞれのサイクルでの高温熱源からの熱と低温熱源からの熱の大きさの比は次のように温度の関数で表される。

$$\frac{|Q_{1,L}|}{|Q_{1,H}|} = g(T_H, T_L) \tag{9}$$

$$\frac{|Q_{2,M}|}{|Q_{2,H}|} = g(T_H, T_M) \tag{10}$$

$$\frac{|Q_{3,L}|}{|Q_{3,M}|} = g(T_M, T_L) \tag{11}$$

サイクル 2 の低温側の熱源へ伝わる熱の大きさ $Q_{2,M}$ と、サイクル 3 の高温側の熱源から伝わる熱の大きさ $Q_{3,M}$ を、Q_M に合わせて（$|Q_{2,M}| = |Q_{3,M}| = |Q_M|$）一つのサイクルとして動作させると、まとめたサイクルの熱量の比と、それぞれのサイクルの熱量の比には次の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_M|}{|Q_{2,H}|}\frac{|Q_{3,L}|}{|Q_M|} = \frac{|Q_{3,L}|}{|Q_{2,H}|}$$

サイクル 2 とサイクル 3 を合わせた一つのサイクルとして考えると、温度 T_H の熱源と温度 T_L の熱源の間で動作する可逆サイクルとみなせるので、伝わる熱の大きさの比はサイクル 1 と等しい。そのため、上式は次のように書ける。

$$\frac{|Q_M|}{|Q_{2,H}|}\frac{|Q_{3,L}|}{|Q_M|} = \frac{|Q_{3,L}|}{|Q_{2,H}|} = \frac{|Q_{1,L}|}{|Q_{1,H}|}$$

上式の左辺と右辺に式 (9) 式 (10) 式 (11) を代入し温度の関数 g で表すと、

$$g(T_H, T_M)g(T_M, T_L) = g(T_H, T_L)$$

となる。ここで、左辺は T_M を含む関数となっているが、右辺は T_H と T_L のみの関数で T_M の関数ではない。そのため、関数 g は左辺で T_M が消える形である必要がある。積で T_M が消えることから、関数 g は関数 ϕ で以下の形である。

$$g(T_1, T_2) = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}$$

上式のように温度の商の関数だと、T_M が左辺から消える。熱源の温度と熱源とやりとりする熱源の関係をまとめると式 (8) より

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}$$

ここで温度の関数 ϕ を次のように定義した温度を熱力学的温度（絶対温度）といい、単位は [K] で表される。

$$\phi(T) = T$$

また通常使われる摂氏温度 t[℃] では次の関数 ϕ_t ように表される。

$$\phi_t(t) = t + 273.15$$

この熱力学的温度で表現すると、温度 T_1 と温度 T_2 の二つの熱源で動作する可逆サイクルの熱源とやりとりする熱量 Q_1 と熱量 Q_2 の関係は次のように熱力学的温度（絶対温度）の比で表される。

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \tag{12}$$

1.3.4 準静的過程

可逆サイクルは可逆過程から成り立つ。可逆過程として準静的過程を考える。準静的過程では考えている閉じた系と周囲で常に平衡が成り立っており、系と周囲の内部でも平衡が維持されている過程である。1.1.2 節 (p. 2) で示した熱力学的平衡の熱平衡、力学平衡、相平衡、化学平衡のうち、閉じた系と周囲との間で物質の直接接触や物質の移動がないので、系と周囲の関係で相平衡、化学平衡については考える必要がない[3]。

系と周囲との間で熱平衡と力学平衡を成り立たせるための条件と、系と周囲の内部で熱力学的平衡を維持するための条件をそれぞれ考える。

まず系と周囲との間で、力学平衡と熱平衡が成り立たせるための条件を考えよう。力学平衡を保ったままでの変化を考える。系と周囲が力学平衡にあれば系と周囲の圧力が等しい。系と周囲の間のピストンの両端での圧力が等しい状況ではピストンは動かないため、系は変化しない。準静的過程ではゼロの極限をとった微小な圧力差 dP を考える。微小な圧力による変化は、ピストンの変化も微小の変化、限りなくゼロに近い値となる。そのため、ピストンが動き出すには無限の時間が必要となる。このように、力学平衡を保ったまま（微少圧力差により）無限の時間をかける過程が準静的過程である。

熱平衡を保ったままでの熱の移動を考える。系と周囲が熱平衡にあるとき、系と周囲の温度は等しい。系と周囲にゼロの極限をとった微小な温度差を考え、熱が伝わっている時間を無限大と考えれば、熱平衡を保ったまま（微小な温度差により）無限の時間をかけて、熱を伝えることができる。

系と周囲の内部で熱力学的平衡を維持するための条件を考えよう。系の内部では、熱平衡が成り立っているため温度分布がなく、力学平衡のため圧力分布がなく渦などの流れはない。極限をとった微小な温度変化や圧力変化であれば、温度変化や圧力変化は微小な時間でおこるため、常に温度分布・圧力分布がなく熱平衡・力学平衡が維持されていると考えられる。

上記のように、微小な圧力差と微小な温度差により熱力学的平衡を維持したまま、無限の時間をかけて系を変化させる過程が準静的過程である。準静的過程では無限の時間が必要であり、現実では不可能な仮想的な過程である。不可逆過程との違いについては、A.4（p.22）に記す。

[3]また断熱変化では熱平衡を、等積変化では力学平衡を考える必要がない。

1.3.5 可逆サイクルの過程 (カルノーサイクル)

同じ二つの熱源で動作する可逆のサイクルの過程を考える。熱機関を逆に動作させるとヒートポンプとして動作し、ヒートポンプを逆に動作させると熱機関として動作する。可逆サイクルは全く同じ変化で動作する向きを変えることで熱機関とヒートポンプとして動作できなくてはならない。以前 1.2 節での断熱過程と等積過程から成り立つサイクルを例に考えてみる。このサイクルを熱機関として動作させた場合とヒートポンプとして動作させた場合の温度変化は、図 4 と図 7 となり、まとめて書くと図 11 のようになる。

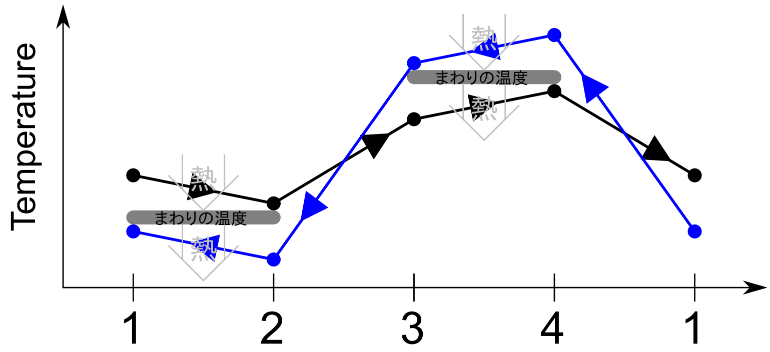

図 11: 熱機関とヒートポンプにおける温度変化

図 11、図 12 に示すように、熱機関は高温熱源から熱を受け取り低温熱源に熱を与えるため、高温熱源ではサイクルは高温熱源よりも温度が高く、低温熱源では低温熱源よりも温度が低くならなくてはならない。また、ヒートポンプでは高温熱源へ熱を与え低温熱源から熱を受け取るため、高温熱源ではサイクルは高温熱源よりも温度が低く、低温熱源では低温熱源よりも温度が高くならなくてはならない。

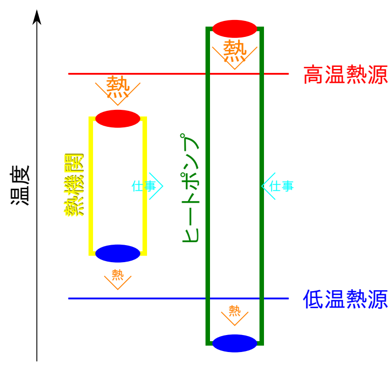

図 12: 熱機関とヒートポンプにおける熱源との関係

可逆のサイクルでは、まったく同じ過程を逆向きにもできなくてはいけないが、熱源との温度の関係が熱機関とヒートポンプでは異なる。可逆サイクルでは図 11 の熱機関の線とヒートポンプの線が重ならなくてはいけない。線が重なるためには、熱源の温度との関係を考えると、高温熱源よりもサイクルの温度が高い場合、熱機関として動作した際に熱源から熱を受け取ることが出来ない。高温熱源よりもサイクルの温度が低い場合、ヒートポンプとして動作した際に熱源に熱を与えることが出来ない。そのため図 13 のようにサイクルが熱源と同じ温度で、熱機関では高温熱源から熱を受け取り、ヒートポンプでは同じ高温熱源へ熱を与える過程を考えなくてはいけない。準静的過程で状態が熱平衡のまま限りなくゆっくり変化すれば、この熱のやりとりが可能である。

この準静的過程は等温変化で熱源とサイクルの温度差がない過程である。このことから、可逆サイクルでは、高温熱源と低温熱源との熱交換する過程は可逆準静等温過程でなくてはならない。可逆過程については A.4（p.22）に詳細を記す。

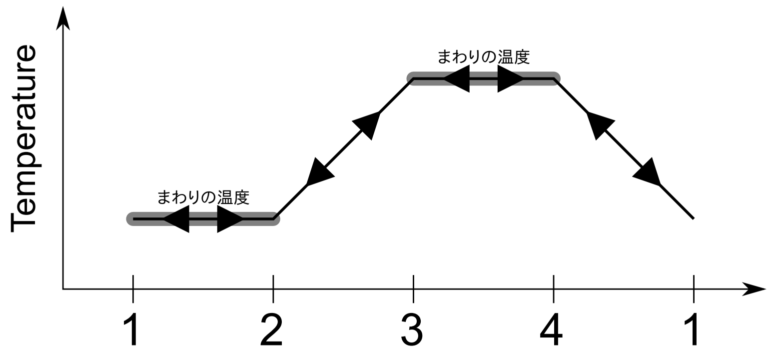

図 13: 可逆サイクルにおける温度変化

温度の変わる過程である図 13 の過程 2 → 3 と過程 4 → 1 での過程は、熱源と熱のやりとりをすると準静的過程で可逆となるため、温度が変化する過程では断熱過程である必要がある。そのため過程 2 → 3 と過程 4 → 1 は可逆断熱過程でなくてはならない。

以上から、二つの熱源で動作する可逆サイクルは可逆準静等温過程→可逆断熱過程→可逆準静等温過程→可逆断熱過程で構成される。このサイクルをカルノーサイクルと呼ぶ。

1.3.6 可逆サイクル (カルノーサイクル) まとめ

可逆サイクルであるカルノーサイクルには次の特徴があることが分かった。

- 同じ二つの熱源で動作する可逆サイクルは常に同じ効率となる
- 可逆サイクルの効率は熱機関としてもヒートポンプとしても必ず不可逆サイクルよりも高い
- 可逆サイクルの高温熱源と低温熱源とやりとりする熱の大きさの比は、熱源の熱力学的温度の比となる
- 可逆サイクルは、可逆準静等温過程→可逆断熱過程→可逆準静等温過程→可逆断熱過程で構成される

2 状態量（熱力学関数）

2.1 圧力

2 つの系を可動壁（ピストン）でつなげても動かないとき、2 つの系は力学平衡にある。2 つの系が力学平衡にあるとき、その 2 つの系の圧力は等しい。力学平衡の指標となるのが圧力である。

圧力 P [Pa] は次のようにある面（面積 A [m²]）にかかる力 F [N] により、次のように表される。

$$P = \frac{F}{A}$$

2.2 温度

2 つの系を熱を伝える壁でつなげても熱が伝わらないとき、2 つの系は熱平衡にある。熱力学第零法則でこの熱平衡の関係をしめす。3 つの系、系 A 系 B 系 C を考える。系 A と系 B が熱平衡にあり、系 A と系 C も熱平衡にあるとき、系 B と系 C も熱平衡であることを熱力学第零法則でしめす。2 つの系が熱平衡にあるとき、2 つの系の温度は等しい。

温度は 1990 年国際温度メモリ (ITS-90)[2] により、絶対温度はネオンの三重点 24.5561 K や水の三重点 273.16 K などを基準温度として決められている。基準の間の温度を決めるための基準が必要である。その基準の間の温度は 1.3.3 節で示したように、式 (12) で示す可逆サイクルであるカルノーサイクルの熱源とのやりとりする熱量の比で定義される。

2.3 ヘルムホルツの自由エネルギー

可逆サイクルであるカルノーサイクルを構成している可逆断熱過程と可逆準静等温過程での仕事を考える。

2.3.1 断熱過程

断熱過程では周囲と熱のやりとりをしない。熱力学の第一法則から

$$\Delta U = Q + W$$

である。断熱過程では $Q = 0$ であるので、

$$\Delta U = W$$

となり、過程の前後の内部エネルギーの差が得られる仕事となる。内部エネルギーは状態量であるので、過程の前後の状態が分かれば、得られる仕事が分かる。

2.3.2 等温過程

可逆準静等温過程では、ある 2 つの状態での過程で得られる仕事は常に一定であり、必ず不可逆過程での同じ状態間で得られる仕事以上となることを、トムソンの原理より示す。トムソンの原理は「一様な温度をもつ一つの熱源から熱をとり出しこれを仕事に変換するだけで、ほかには何の結果も残さないような過程は実現不可能である」であるので、等温環境下で、ある状態 A からある状態 B まで変化し、再度状態 B から状態 A まで戻った時に、周囲にした仕事が周囲からされた仕事よりも大きくなると、一つの熱源から仕事を取り出し他に何の結果も残さないことになるので、周囲からされた仕事が大きくならなくてはならない。図 14 のように体積が V_A の状態 A から体積が V_B の状態 B へ変化し（ここで $V_A < V_B$）、再度状態 A へ戻る過程の場合、過程 A → B（以後 AB）では体積が増加するため、周囲に仕事 W_{AB} をし、過程 B → A 以後（BA）では体積が減少するため、周囲から仕事 W_{BA} をされる。トムソンの原理から周囲からされた仕事が大きくなくてはいけないので、常に以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB}| \leq |W_{BA}| \tag{13}$$

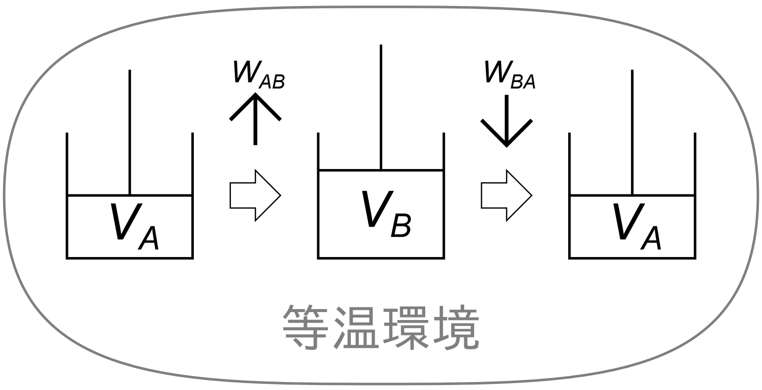

図 14: 等温過程

この関係を使って、可逆準静等温過程での仕事 $W_{可}$ と不可逆等温過程での仕事 $W_{不}$ の関係を明らかにする。過程 AB、過程 BA ともに可逆準静等温過程である場合、まったく逆の過程であるので、仕事の大きさも等しくなる。もし、ある 2 つの状態間の可逆準静等温過程で複数の異なる仕事となる別々の過程が存在するとすると、仕事の大きい過程を仕事を取り出す過程とし、仕事の小さい過程を仕事をする過程とすることにより、式 (13) が成り立たずトムソンの原理に反するため、必ず以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB\ 可}| = |W_{BA\ 可}| \tag{14}$$

過程 AB が可逆準静等温過程で、過程 BA が不可逆等温過程の場合は以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB\text{ 可}}| \leq |W_{BA\text{ 不}}| \tag{15}$$

過程 AB が不可逆等温過程で、過程 BA が可逆準静等温過程の場合は以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB\text{ 不}}| \leq |W_{BA\text{ 可}}| \tag{16}$$

式 (16) と式 (14) から、環境から仕事を取り出す際は以下の式で表され、可逆準静等温過程で等温過程において最大の仕事を取り出すことができる。

$$|W_{AB\text{ 不}}| \leq |W_{AB\text{ 可}}|$$

式 (15) と式 (14) から、仕事をする際は以下の仕事のように可逆準静等温過程で最小の仕事で同じ過程をおこなうことができる。

$$|W_{BA\text{ 可}}| \leq |W_{BA\text{ 不}}|$$

以上のように、等温過程において可逆準静等温過程での仕事は必ず同じであり、過程の前後の状態でのみ決まる。可逆過程については A.4（p.22）に詳細を記す。

2.3.3 ヘルムホルツの自由エネルギーの定義

可逆準静等温過程では等温過程において、前後の状態で決まる最大の仕事を取り出すことができる。前後の状態で決まるため、ある状態量の差が仕事となると考えられる。状態 A から状態 B で仕事 $W_{AB\text{ 可}}$ をやり取りする過程において、この状態量をヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー F として以下のように定義する。

$$F_A - F_B = -W_{AB\text{ 可}}$$

仕事を取り出す場合は負としているので右辺が正となり、状態 A の自由エネルギーが状態 B の自由エネルギーよりも高い。ヘルムホルツの自由エネルギーはその状態で潜在的に持っている等温過程において取り出せる仕事の量を表している。ヘルムホルツの自由エネルギーの差が、等温過程において取り出すことができる仕事の最大となる。

2.4 エントロピー

2.4.1 カルノーサイクル（可逆サイクル）での熱と仕事

カルノーサイクルを熱機関として動作させると以下の過程となる。

1. 可逆準静等温過程 $1 \to 2$ 高温熱源から熱 Q_{12} を受け取り周囲に仕事 W_{12} をする
2. 可逆断熱過程 $2 \to 3$ 膨張して周囲に仕事 W_{23} をする
3. 可逆準静等温過程 $3 \to 4$ 低温熱源へ熱 Q_{34} を渡し周囲から仕事 W_{34} をされる
4. 可逆断熱過程 $4 \to 1$ 圧縮され周囲から仕事 W_{41} をされる

可逆準静等温過程における仕事はヘルムホルツの自由エネルギーの差で表されるので、過程 $1 \to 2$ と過程 $3 \to 4$ における仕事は以下のように表される。

$$W_{12} = -(F_1 - F_2) \tag{17}$$

$$W_{34} = -(F_3 - F_4) \tag{18}$$

熱力学の第一法則より

$$-\Delta U = Q + W$$

これより過程 $1 \to 2$ と過程 $3 \to 4$ における熱は次のように表される。

$$Q_{12} = -(U_1 - U_2) + (F_1 - F_2) \tag{19}$$

$$Q_{34} = -(U_3 - U_4) + (F_3 - F_4) \tag{20}$$

可逆断熱過程では熱の受け渡しがないので、$Q = 0$ となり以下の式が成り立つ。

$$W_{23} = -(U_2 - U_3) \tag{21}$$

$$W_{41} = -(U_4 - U_1) \tag{22}$$

2.4.2 エントロピーの定義

以前に示した可逆サイクルで成り立つ以下の関係からエントロピーを定義する。

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{T_H}{T_L}$$

ここで、Q_H、T_H は高温熱源とやり取りする熱と温度、Q_L、T_L は低温熱源とやり取りする熱と温度である。これを変形し、次式を得る。

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$$

Q_H と Q_L は符号が逆であるので、負号をつけると絶対値を外すことができる。

$$-\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

前節と同じような可逆サイクルを考えると、Q_H と Q_L は式 (19)、式 (20) によって表されるため、次のように表される。

$$\frac{U_1 - U_2 - (F_1 - F_2)}{T_{12}} = \frac{-(U_3 - U_4) + (F_3 - F_4)}{T_{34}}$$

各状態ごとにまとめると、

$$\frac{U_1 - F_1}{T_{12}} - \frac{U_2 - F_2}{T_{12}} = -\frac{U_3 - F_3}{T_{34}} + \frac{U_4 - F_4}{T_{34}}$$

上式中で各状態ごとの状態量の関係をエントロピー S として定義する。

$$S \equiv \frac{U - F}{T}$$

式 (2.4.2) へ適用すると

$$S_1 - S_2 = -S_3 + S_4 \tag{23}$$

また、エントロピーは可逆断熱過程では変化しないとする。

以上から、可逆サイクルでのエントロピーの変化を考える。可逆断熱過程である過程 23、過程 41 ではエントロピーは変化しない。過程 12 と過程 34 でのエントロピーの変化は式 (23) に示すように和がゼロとなる。可逆サイクルでは、エントロピーの変化はサイクル全体でゼロとなる。

2.5 エンタルピー

ピストンを動かさない体積が一定の状態で、熱を加えると、加えた熱のエネルギー分だけ系の内部エネルギーが増える。系が体積一定ではなく、ピストンのような可動壁で周囲と隔てられている場合は、熱を加えるとエネルギーの一部は周囲に仕事として作用し、内部エネルギーの増加量 ΔU と仕事 W のエネルギーの和が加えられた熱のエネルギー Q と等しくなり、次式のように表される。

$$|Q| = |\Delta U| + |W|$$

このような可動壁で囲われた系では、エンタルピーを用いると計算が便利である。圧力 P の等圧環境では系の体積変化 ΔV により、仕事 W は

$$W = P\Delta V$$

エンタルピー H を

$$H = U + PV$$

とすると、大気圧かでの稼働壁に囲まれた系のような等圧環境での必要なエネルギーは次式のようにエンタルピーの差で表すことが出来る。

$$Q = \Delta H$$

2.6 局所熱力学的平衡

ここまで、閉じた系において熱力学的平衡が成り立っている状態のみを考えてきた。そのため温度や圧力も平衡状態に対して定義している。しかし、現実的には、温度と圧力などが完全に一様な系はほとんど存在せず、ほとんどの系が非平衡であり、平衡系は例外である。実際に使われている熱機関やヒートポンプは非平衡である。

非平衡な系において、これまでに定義した温度や圧力などを適用するため、局所熱力学的平衡の概念を導入する。局所熱力学的平衡は局部的には熱力学的平衡が成り立っている状態である。ほとんどの現実的な状況において局所熱力学的平衡が成り立つと考えられる。局所熱力学的平衡では分子数とエネルギーの関係がボルツマン分布となる。1cc の容器内での 1ms の時間で起こる状態変化は十分に局所熱力学的平衡を満足している [3]。詳細については文献 [3][4] や、ボルツマン分布については統計熱力学の参考書を参照するとよい。温度とボルツマン分布については Atkins の本 [5] もわかりやすい。

A 付録

A.1 熱力学第二法則トムソンの原理クラウジウスの原理

トムソンの原理に反する装置が存在するときクラウジウスの原理も成り立たないことと、クラウジウスの原理に反する装置が存在するときトムソンの原理も成り立たないことを示す。図 15 に示すように、トムソンの原理に反する一つの熱源から仕事を取り出す装置 A とヒートポンプの組み合わせを考える。この時、装置 A とヒートポンプをまとめて一つの装置として考えると、仕事は A からヒートポンプになされ、外部に影響を与えていない。全体としては、ある温度からそれより高い温度へ熱を移すだけで、他に何の結果も残さないことになるため、クラウジウスの原理に反する。

次に図 16 クラウジウスの原理に反する装置 B と熱機関との組み合わせを考える。高温熱源側では装置 B から熱機関に同量の熱を渡し外部に影響を与えていなければ、高温熱源も含めて一つの装置として考えられる。全体では一つの熱源（低温熱源）のみから熱を取り出して、仕事に変換し他に何の結果も残さないことになるため、トムソンの原理に反する。

A.2 なにも起こらないサイクル

熱機関とヒートポンプについて考えよう。熱機関やヒートポンプは通常サイクルとよばれる閉じた系をなしている。サイクルではある状態から一続きの変化の後、元の状態に戻る。熱機関やヒートポンプでは、その変化の中で周囲と熱と仕事のやりとりをする。

例えば先を塞いだ注射器を考えてみる。注射器を押したり引いたりすることにより仕事のやりとりを、温めたり冷やしたりすることで熱のやりとりが出来る。押したり引いたり、温めたり冷やしたりして状態を変化させ、最初と同じ状態（温度や圧力が同じ）にもどれば、その一続きの変化がサイクルである。

図 17 のような簡単なサイクルをまず考えよう。同じ力でピストンを押し、まわりに熱を伝える（状態 1 から状態 2）。その後、元の状態まで同じ力でピストンを引き、まわりから熱を奪う（状態 2 から状態 1）。

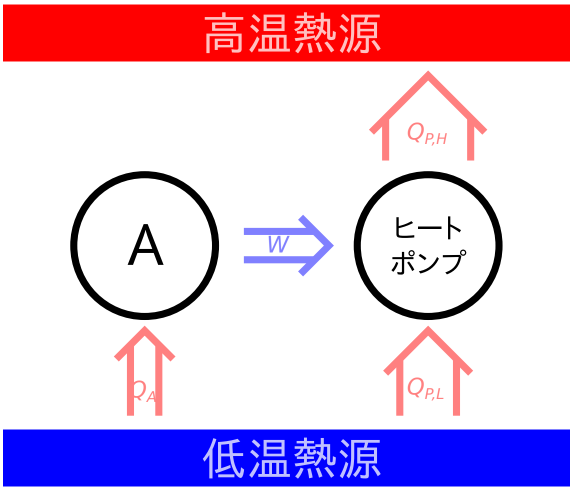

図 15: Thomson

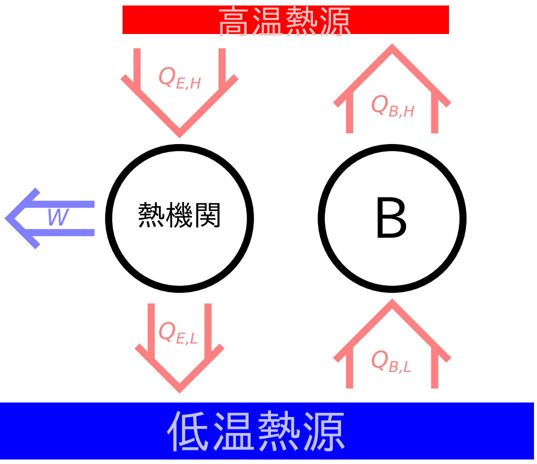

図 16: Clausius

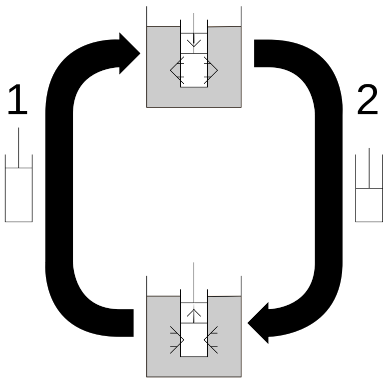

図 17: 簡単なサイクル

この時の圧力と温度の変化を考えよう。押すときに内部の圧力が上昇し（1 → 2）、引くときに内部の圧力が減少した（2 → 3）と考える (図 18)。まわりに熱が伝わり温度が下がることにより体積が減少し圧縮され（1 → 2)、まわりから熱を受け取り温度が上がることにより体積が増加し膨張する（2 → 1）(図 19)。

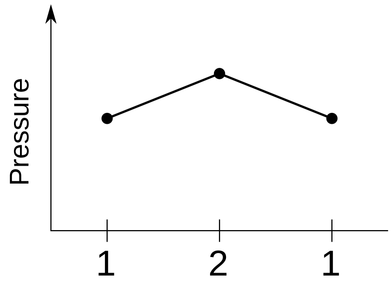

図 18: 圧力変化

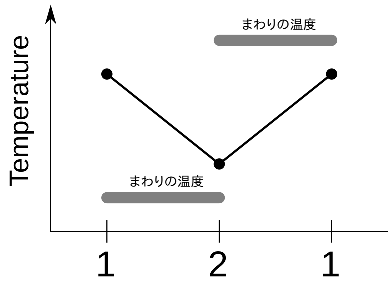

図 19: 温度変化

この時の仕事と伝わった熱量について考える。ピストンに入るエネルギーを正とし、出るエネルギーを負とすると、状態 1 から状態 2 に変化した時の内部エネルギーの変化量 ΔU_{12} とまわりとやりとりした熱量 Q_{12}、仕事 W_{12} の関係は以下のようになる。

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12}$$

同様に状態 2 から状態 1 に変化したときは

$$\Delta U_{21} = Q_{21} + W_{21}$$

再度状態 1 に戻って来た時、内部エネルギーは初めの 1 の値と等しくなるので、状態 1 から状態 2 への変化量と状態 2 から状態 1 への変化量の和はゼロとなる。

$$\Delta U_{12} + \Delta U_{21} = 0$$

よって、熱量と仕事の関係は

$$Q_{12} + W_{12} + Q_{21} + W_{21} = 0 \tag{24}$$

となる。ここで、状態 1 と状態 2 で、それぞれかかっている力を F_1、F_2、位置を l_1、l_2 とすると状態 1 から状態 2 での仕事 W_{12} は次のように表される。

$$W_{12} = \int_1^2 F dl$$

また同様に状態 2 から状態 1 での仕事 W_{21} は

$$W_{21} = \int_2^1 F dl$$

となる。状態 1 から状態 2 での力の変化と状態 2 から状態 1 での力の変化が同じように変化するとすれば、

$$W_{12} + W_{21} = 0 \tag{25}$$

となる。式 (24) と上式 (25) より

$$Q_{12} + Q_{21} = 0 \tag{26}$$

式 (25) と式 (26) から、状態 1 から状態 2 での熱は状態 2 から状態 1 での熱との和がゼロとなり、仕事も同様に和がゼロとなるので、サイクルとして動作（状態 1 →状態 2 →状態 1）したさいに、熱を仕事に変換していないことが分かる。図 19 から熱が高温から低温へ伝わっていることも分かる。よって、このサイクルは熱機関としてもヒートポンプとしても作用していない。2 つの熱源との熱のやりとりをする過程において、系の温度が同じように変化しているため、仕事を取り出すことができない。熱のやりとりをする過程の間に、熱機関やヒートポンプサイクルのように、系の状態（温度）を変える過程を入れることにより、熱機関やヒートポンプとして動作することができる。

A.3　サイクルでの仕事

熱機関のように系（ピストンを考える）から仕事を取り出したいサイクルにおいて、ピストンの外部に気体が存在するとき、その外部の気体の圧力により、ピストンの動作が影響を受けることがある。例えば、止っている注射器の体積を膨張させるには、注射器のピストン部を引っ張る必要がある。ピストンの体積が減少する際にはピストンを押し周囲から仕事をし、体積が増加する際にもピストンを引くため周囲から仕事をする必要があると想像するかもしれない。体積が膨張しているため、注射器が周囲に仕事をしているが、力を入れて引っ張っているため、注射器が仕事をされているとも考えられる。通常ピストンを扱う場合、真空中でない限り、可動部を含むピストンの表面には大気圧が作用している。そのため、ピストンを引く際には大気圧に逆らって体積を増加させる必要がある。そのため、大気圧がサイクルの圧力の大きさと近い場合、ピストンを引く仕事は大気に対してもなされ、次のような関係となる。ここで仕事はすべて正の値とする。ピストンまでを系と考えると

$$\text{系がする仕事} = \text{系が大気にする仕事} + \text{取り出せる仕事}$$

“ 系が大気にする仕事 ”が“ 系がする仕事 ”よりも大きい場合、系が膨張する場合でも注射器を引っ張るように引っ張って仕事をする必要があり、“ 取り出せる仕事 ”が負の値となる。通常、ピストンまでを系として考え、大気にする仕事については考慮しない。

A.4　不可逆過程での不可逆損失

準静的過程とならない不可逆過程となるのは、周囲と系との間で熱力学的平衡が成り立たない場合と、系の内部で熱力学的平衡が成り立たない場合がある。平衡が成り立たない過程では、過程中において損失があるので不可逆になる。

周囲と系の熱力学的平衡について、ここでは周囲と系は閉じた系を考えているため、物質のやり取りがなく相平衡と化学平衡は考えなくても良い。そこで、周囲と系との力学平衡と熱平衡が成り立たない条件を考える。外部と仕事のやり取りのあるサイクルでは必ずピストンのような可動部が存在する。このピストンを挟んで周囲と系の圧力が異なり力学平衡が成り立たない条件として、ピストンの慣性力とピストンが動く際のピストンと容器との間での摩擦力がある。周囲と系を隔てるピストンを動かすために慣性力を加えるためには、周囲と系と間に圧力差が必要である。質量 m_{pis} のピストンの速度 v を変化させる（停止の速度ゼロから増やす）には次式で表される力 F_{pis} が必要である。

$$F_{pis} = m_{pis}\frac{\partial v}{\partial t}$$

ピストンの面積が A_{pis} であれば、系の圧力 P_{sys} と周囲の圧力 P_{env} の差により表される。

$$P_{sys} - P_{env} = \frac{F_{pis}}{A_{pis}} = \frac{m_{pis}}{A_{pis}}\frac{\partial v}{\partial t}$$

上式で表されるように、圧力差がないとピストンは動き出さない。また、ピストンが動く際にピストンを支えている壁との間に必ず摩擦が生じ摩擦力が動きと逆方向に働く。摩擦力は有限の大きさであるので、微小な圧力差 dP では摩擦力に対抗しピストンを動かすことはできない。そのため、準静的過程では質量がなく摩擦のない理想的なピストンを考えなくてはいけない。

力学平衡が成り立たない条件では熱平衡も成り立たない。ピストンに摩擦力が働くと容器との間に摩擦熱が発生する。周囲とやり取りされる仕事の一部が摩擦熱に変換されているため、エネルギーは保存される。また、ピストンを押した場合、内部で流れが発生し、粘性消散により熱に変換される。周囲とやり取りされる仕事の一部が、ピストンの運動エネルギーが流体に伝わり、流体エネルギーが、流れが徐々に小さな渦となることにより熱に変換される（粘性消散）。

また、熱が移動するには温度差が必要である。個体壁を挟んだ熱の移動 $Q[\mathrm{J}]$ は熱伝導で伝わり、熱伝導の式は次のようになる（壁の中の温度分布は線形と仮定する）。

$$Q = A_{pis} k_{pis} \frac{T_{env} - T_{sys}}{l} \Delta t$$

ここで $k_{pis} \left[\dfrac{\mathrm{W}}{\mathrm{K \cdot m}}\right]$ はピストンの壁の熱伝導率、Δt [s] は熱が伝わっている時間である。

また、系の内部での平衡の条件を考える。過程において系の内部で力学平衡が維持できない条件として、内部で圧力分布があり流れが起きる。内部での熱平衡が維持できない条件として温度が一定ではなく温度分布ができる。この場合、等温変化においては、圧力変化による温度変化が壁からの伝熱による温度変化よりも早ければ、内部の温度が周囲の等温環境の温度とは異なり、圧力が温度が同じ場合と異なるため、仕事が減りやりとりする熱が増える。ピストンの移動速度によりやりとりする仕事が変化することも考えられる[4]。

このように不可逆過程ではサイクル内部の流体が可逆過程と同じ仕事のやりとりをしても、外部とやり取りする仕事の大きさが異なる。

参考文献

[1] Michael A.Boles Yunus A.Cengel. 基礎熱力学, pp. 12–13. オーム社, 1997. 浅見敏彦, 細川よし（吉欠）延, 桃瀬一成 共訳.

[2] 計量研究所. 1990 年国際温度メモリ (its-90). 計量研究所報告, Vol. 40, No. 4, pp. 60–69, 1991.

[3] 円山重直. 伝熱・流動現象に熱物性が使えるか. 熱物性, Vol. 16, No. 1, pp. 14–19, 2002.

[4] Dilip Kondepudi Ilya Prigogine. 現代熱力学 -熱機関から散逸構造へ-, 第 15 章. 朝倉書店, 2001. 妹尾学, 岩元和敏 訳.

[5] Peter Atkins. 万物を駆動する四つの法則. 早川書房, 2009. 斉藤隆央 訳.

[4]系の内部分子の速度に対してピストンの速度が大きく速いとき、体積増加では壁が遠ざかることから受ける圧力が小さくなり、取り出せる仕事が減る。体積減少の過程では相対速度が増え、必要な仕事が増える。速度としては音速のオーダーであり、圧力波が発生すると思われる。通常、移動速度により変化する仕事の量は測定できないほど小さい。