熱力学

椿 耕太郎

平成 23 年 10 月 4 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；江島大和くん、行徳俊希くん、栗山卓也くん。

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室外に熱を伝え室内温度を下げ、冬場は寒い室外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変化中の内部の状態は扱わず、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 equilibrium)
: 系の外との熱の移動がなく、さらに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、さらに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、温度に応じて変化す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 $c_v \left[\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}}\right]$ 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低下し（$T_{h1} > T_{h2}$）、低温の物体の温度は上昇する（$T_{l1} < T_{l2}$）。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 ($U_{h1} > U_{h2}$)、低温の物体の内部エネルギーは増加する ($U_{l1} < U_{l2}$)。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）を $\Delta U_h = U_{h2} - U_{h1} = c_{v,h} m_h (T_{h2} - T_{h1})$、低温物体の内部エネルギーの変化（増加）を $\Delta U_l = U_{l2} - U_{l1} = c_{v,l} m_l (T_{l2} - T_{l1})$、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、内部エネルギーの差では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。熱力学第一法則について説明する。

仕事 W[J] は、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運動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。熱力学第一法則に従えば、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。

$$\Delta U = Q + W \tag{1}$$

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。ヒートポンプではほか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、系の周囲は一様な温度を持つため周囲を一つの熱源と考えることができる。等温過程において、一つの熱源から熱を取り出して仕事に変換することは出来るが、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。等温過程での具体例を示すと、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. 22）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運動エネルギーの変化を示す。力 F[N] は運動量の微小時間変化 dt[s] で次式で定義される。

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

通常、質量 m は一定と考えられるので、

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

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、$\frac{dx}{dt} = v$ 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 $\frac{1}{2}mv^2$ 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際には、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。このサイクルの状態が等しい一連の過程の初めと終わりで、内部エネルギーは等しくなりサイクルの一連の過程においては必ず次式が成り立つ。

$$\Delta U = 0 \tag{2}$$

1.2.2　周囲とのやりとり

ここでは閉じた系でのサイクルを考えている（物質の出入りがない）ため、系と周囲のやりとりとしては、熱と仕事のみを考えれば良い。通常、閉じた系は周囲を壁に囲われた系となる。

仕事のやりとりがある場合には、系を囲っている壁面の一部が必ず可動壁となる。この周囲との仕事のやりとりをする場合の例として、ピストン形状の系を考える。可動壁には壁を支える支持棒がついており、系の圧力と釣り合うように支持棒に力を加える。仕事のやりとりのない過程では、可動壁を固定して動かないようにする。周囲の圧力と支持棒の力の和と系の圧力による力が釣り合うように支持棒に力を加えるため、周囲の圧力が異なっても支持棒の力が変わるだけで、周囲の圧力の変化による系のする仕事への影響はない。系の圧力と周囲の圧力、支持棒に加える力については付録 A.3（p. 24）に詳細を示す。系は支持棒と周囲に対して仕事をするため、“ 周囲との仕事のやりとり ”ではなく、“ 周囲と支持棒との仕事のやりとり ”、と表現するべきであるが、今後は支持棒も周囲の一部とし、“ 周囲との仕事のやりとり ”には系のした（された）仕事すべてを含めることとする。

周囲との熱のやりとりの際には、周囲を熱源と呼ぶ。熱源の状態を考える条件として、熱力学的平衡状態でなくてはならない（1.1.2 節、p. 2）ため、熱源はある一定の温度で一様な分布となる。このため熱源の温度はすべて同じ、ある一つの値の温度である。支持棒で可動壁を支えており周囲の圧力の影響を受けないため、熱源の条件にはある一つの値の温度のみが与えられる。

1.2.3　サイクルでの過程

サイクルで行われる過程のうち、特徴的な過程をいくつか示す。

断熱過程

系と周囲で熱のやりとりのない状態で、可動壁を動かし（圧縮または膨張）仕事のみやりとりする過程。

等積過程

可動壁を固定し系の体積が変化しない（仕事のやりとりがない）状態で、周囲（熱源）と熱のみやりとりをする過程。この過程では系と周囲（熱源）の温度が異なり、高温側から低温側へと熱が伝わる。過程の始めと終わりの状態は平衡状態でなくてはならない（1.1.2 節、p. 2）。始めに平衡状態の系を熱源に接触させ、非平衡での過程（系と周囲で熱平衡が成り立たない）を経て、過程が終わる前に系と熱源を離し、系内部が平衡となってから過程が終了する。

等温過程

系と周囲（熱源）の温度が過程の始めと終わりで等しい過程で、系と周囲で仕事と熱どちらもやりとりがある。始めの状態から系が仕事をされ圧縮されると、温度が上昇し熱源よりも温度が高くなるため、熱が熱源へと伝わる。この時は仕事が系にされ、熱は系から周囲へ伝わる。系への圧縮（仕事の作用）が終わり、熱源とやりとりがなくなり系と熱源が熱平衡となり、系内部も熱力学的平衡となった後に過程が終了する。また、始めの状態から系が周囲に仕事をして膨張すると、温度が低下し熱源よりも温度が低くなるため、熱が熱源から系へと伝わる。この時は系は周囲に仕事をし、周囲から熱が伝わる。

等圧過程

系にかかる圧力（可動壁に作用する力と周囲の圧力による力の和）を一定とし、系と周囲で仕事と熱どちらもやりとりがある過程。平衡状態の系を温度の異なる熱源に接触させる。熱源の温度が系よりも高い場合は、系に熱が伝わり系の温度が上昇し膨張することで周囲に仕事をする。この場合では系は熱を受け、仕事を周囲にする。過程が終わる前に系と熱源を離し、系内部が平衡となってから過程を終了する。熱源の温度が系よりも低い場合は、系から周囲に熱が伝わり系の温度が低下し圧縮することで周囲から仕事をされる。この場合は周囲に熱を伝え、系は仕事をされる。

1.2.4 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。

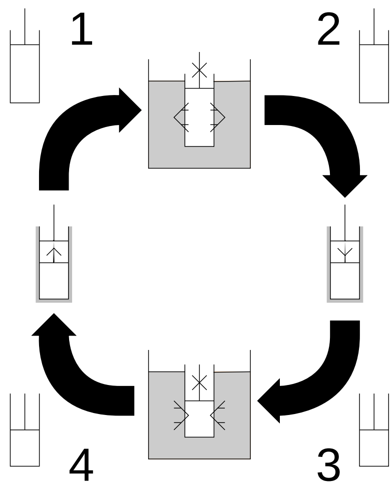

図 2: ピストンでのサイクル

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 → 2 冷却され熱が周囲に伝わる、内部の圧力が低下

2 → 3 圧縮され周囲から仕事をされる、体積が減少

3 → 4 加熱され熱が周囲から伝わる、内部の圧力が上昇

4 → 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.24）に詳細を記した。圧力の変化は図 3 のようになる。

仕事 W は圧力 P と微小体積変化 dV の積分により

$$W = \int PdV$$

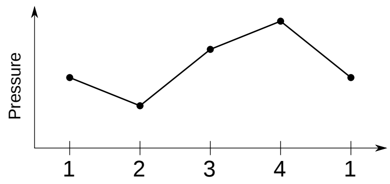

図 3: ピストンでのサイクルの圧力変化

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。

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

$$|W_{23}| < |W_{41}| \tag{3}$$

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。

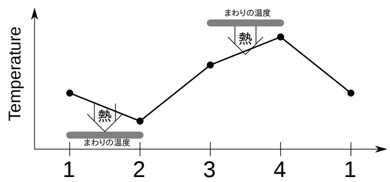

図 4: ピストンでのサイクルの温度変化

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以下の式が成り立つ。

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

仕事の大きさの関係の式 (3) 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

[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。力 F を加え微小な距離 dl 動かす際の、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。

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。

実際に世の中で使われている熱機関として火力発電所や原子力発電所がある。発電所のサイクルは閉じた系ではないが、同じように考えられる。発電所の多くでは系の中の物質に水を用いている。発電所と図 2 のサイクルの対応は以下のようになっている。

1 → 2 冷却され熱が周囲に伝わる、内部の圧力が低下：復水器（海水で冷却）

2 → 3 圧縮され周囲から仕事をされる、体積が減少：ポンプ（水を循環させる）

3 → 4 加熱され熱が周囲から伝わる、内部の圧力が上昇：ボイラー（燃焼や核反応で水を沸騰させる）

4 → 1 膨張し周囲に仕事をする、体積が増加：蒸気タービン（発電機へとつながっており電気を発生させる）

1.2.5 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。状態 1 から状態 4 では断熱圧縮過程、状態 4 から状態 3 では等積冷却過程、状態 3 から状態 2 では断熱膨張過程、状態 2 から状態 1 では等積加熱過程となる。

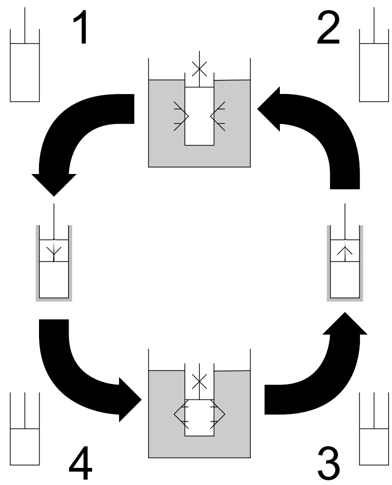

図 5: ピストンでのサイクル

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。

$$|W_{14}| > |W_{32}| \tag{4}$$

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 では周囲に仕事（$|W_{14}| - |W_{32}|$）をしているので、合わせるとサイクル全体としては、周囲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、

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

$$W_{14} + Q_{43} = -W_{32} - Q_{21}$$

仕事の大きさの関係の式 (4) 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。

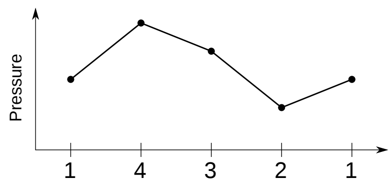

図 6: ピストンでのサイクルの圧力変化

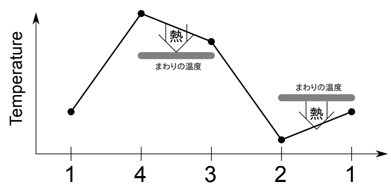

図 7: ピストンでのサイクルの温度変化

実際に世の中で使われているヒートポンプとして冷蔵庫やエアコン（クーラー）がある。冷蔵庫やエアコンのサイクルは閉じた系ではないが、同じように考えられる。冷蔵庫やエアコンと図 5 のサイクルの対応は以下のようになっている。

$1 \to 4$ 圧縮され周囲から仕事をされる：圧縮機（冷蔵庫での騒音の原因）

$3 \to 4$ 冷却され熱が周囲に伝わる：凝縮器（冷蔵庫では庫外にあり、クーラーでは室外器である）

$4 \to 1$ 膨張し周囲に仕事をする：膨張弁（仕事は取り出さず、粘性消散で熱に変換されている）

$1 \to 2$ 加熱され熱が周囲から伝わる：蒸発器（冷蔵庫では庫内を冷やし、クーラーでは室内器で室内を冷やす）

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. 23）のような役立たずのサイクルもありえる。

1.2.6 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 (2)）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）（得られる仕事の大きさは 1.2.4 節の $|W_{41}| - |W_{23}|$ にあたる）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。

$$|W_E| = |Q_{E,H}| - |Q_{E,L}| \tag{5}$$

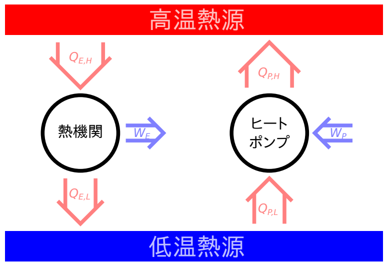

図 8: 熱機関とヒートポンプ

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

$$\begin{aligned}\epsilon_E &= \frac{|W_E|}{|Q_{E,H}|} = \frac{|Q_{E,H}|-|Q_{E,L}|}{|Q_{E,H}|} \\ &= -\frac{W_E}{Q_{E,H}} = \frac{Q_{E,H}+Q_{E,L}}{Q_{E,H}}\end{aligned} \tag{6}$$

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）（必要な仕事の大きさは 1.2.5 節の $|W_{14}|-|W_{32}|$ にあたる）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。

$$|W_P| = |Q_{P,H}| - |Q_{P,L}| \tag{7}$$

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、ヒートポンプの効率 ϵ_P は

$$\begin{aligned}\epsilon_P &= \frac{|Q_{P,H}|}{|W_P|} = \frac{|Q_{P,H}|}{|Q_{P,H}|-|Q_{P,L}|} \\ &= -\frac{Q_{P,H}}{W_P} = \frac{Q_{P,H}}{Q_{P,H}+Q_{P,L}}\end{aligned} \tag{8}$$

と定義される[3]。

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来るとき、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。

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

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

$$W_E = -W_P$$

ここでは可逆サイクルの効率（仕事と熱の比）はどんな可逆サイクルでも常に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 $Q_{A,L}$、$Q_{B,L}$、

[3]高温熱源側を利用する場合はヒートポンプと呼ばれる。また、低温熱源側を利用する場合は冷凍機と呼ばれ、効率の分子は低温熱源とやりとりする熱量 Q_L となる。また効率は COP(Coefficient of Performance) とも呼ばれる。

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 $\epsilon_{E,A}$、$\epsilon_{E,B}$ は式 (6) より以下のように表される。

$$\epsilon_{E,A} = \frac{|W_A|}{|Q_{A,H}|} = \frac{|Q_{A,H}| - |Q_{A,L}|}{|Q_{A,H}|} \tag{9}$$

$$\epsilon_{E,B} = \frac{|W_B|}{|Q_{B,H}|} = \frac{|Q_{B,H}| - |Q_{B,L}|}{|Q_{B,H}|} \tag{10}$$

また、ヒートポンプとしての効率 $\epsilon_{P,A}$、$\epsilon_{P,B}$ は式 (8) より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）[4]。

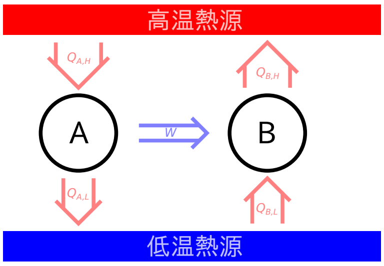

図 9: 熱機関とヒートポンプ

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。

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

上式と式 (9) と式 (10) 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。

$$|Q_{A,H}| < |Q_{B,H}| \tag{11}$$

ここで、上式とサイクルにおけるエネルギー保存の式 (5) と式 (7) 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、次式の関係となる。

$$|Q_{A,L}| < |Q_{B,L}| \tag{12}$$

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 (11) より $|Q_{B,H}| - |Q_{A,H}| > 0$

[4]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。

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 (12) 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、同様に低温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必ず高くなることを示す。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 $\epsilon_{E,A\text{ 不}}$ が可逆サイクル B の効率 $\epsilon_{E,B\text{ 可}}$ よりも高いと仮定しよう。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 A 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。

$$\epsilon_{H,A\text{ 不}} > \epsilon_{H,B\text{ 可}}$$

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

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

エネルギーの保存である式 (5) と式 (7) と、仕事の大きさが等しい（ $|W_A| = |W_B|$ ）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 A はヒートポンプ B と同じ大きさの仕事で動作する（$|W_A| = |W_B|$）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。

$$\epsilon_{P,A\text{ 可}} < \epsilon_{P,B\text{ 不}}$$

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

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

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 $|Q_{B,H}| - |Q_{A,H}|$ ($= |Q_{B,L}| - |Q_{A,L}|$) 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第二法則クラウジウスの原理に反する。

以上のように、熱機関としてもヒートポンプとしても同じ効率で動作できる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、可逆サイクルの効率は必ず不可逆サイクルの効率よりも高くなる。

$$\epsilon_{E\text{ 可}} \geq \epsilon_{E\text{ 不}}$$

$$\epsilon_{P\text{ 可}} \geq \epsilon_{P\text{ 不}}$$

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 (1.2.2 節 p.5) 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。

$$\epsilon_{12\,\text{可}} = f(T_1, T_2) \tag{13}$$

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。

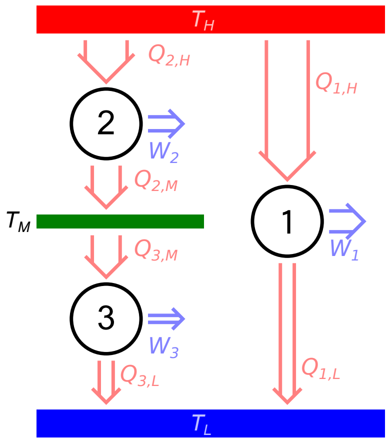

図 10: 可逆サイクルの効率

この場合の各サイクルの効率はサイクルの効率の式 (6) と式 (13) から熱源の温度により次のように表される。

$$\epsilon_{1\,\text{可}} = \frac{|W_1|}{|Q_{1,H}|} = f(T_H, T_L) \tag{14}$$

$$\epsilon_{2\,\text{可}} = \frac{|W_2|}{|Q_{2,H}|} = f(T_H, T_M) \tag{15}$$

$$\epsilon_{3\,\text{可}} = \frac{|W_3|}{|Q_{3,M}|} = f(T_M, T_L) \tag{16}$$

ここで熱力学第一法則、式 (5) から

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

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

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

が成り立つ。上 3 式を左辺の高温側熱源から伝わる熱量で割り、それぞれの効率 (式 (14)-式 (16)) を代入すると以下の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{1,L}|}{|Q_{1,H}|} = 1 - \epsilon_{1\,\text{可}} = 1 - f(T_H, T_L) \tag{17}$$

$$\frac{|Q_{2,M}|}{|Q_{2,H}|} = 1 - \epsilon_{2\,\text{可}} = 1 - f(T_H, T_M) \tag{18}$$

$$\frac{|Q_{3,L}|}{|Q_{3,M}|} = 1 - \epsilon_{3\,\text{可}} = 1 - f(T_M, T_L) \tag{19}$$

ここで上 3 式の最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。

$$g(T_1, T_2) = 1 - f(T_1, T_2) = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \tag{20}$$

式 (17)-式 (19) へ式 (20) を適用すると、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。

$$\frac{|Q_{1,L}|}{|Q_{1,H}|} = g(T_H, T_L) \tag{21}$$

$$\frac{|Q_{2,M}|}{|Q_{2,H}|} = g(T_H, T_M) \tag{22}$$

$$\frac{|Q_{3,L}|}{|Q_{3,M}|} = g(T_M, T_L) \tag{23}$$

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、同じ大きさになるよう[5] にそれぞれのサイクルを動作させて（$|Q_{2,M}| = |Q_{3,M}| = |Q_M|$)、一つのサイクルとして動作させる。サイクル 2 とサイクル 3 の熱量の比の積から、次式のようにまとめたサイクルの熱量の比を表すことが出来る。

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

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。

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

上式の最左辺と最右辺に式 (21)、式 (22)、式 (23) 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 が消える形の関数である必要がある。積で T_M が消えることから、関数 g は関数 ϕ で以下の形で表される。

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

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 (20) より

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

ここで次のように温度の関数 ϕ_a を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。

$$\phi_a(T) = T$$

また日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。

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \tag{24}$$

上式と式 (13) と式 (20) より、温度 T_1 の熱源と温度 T_2 の熱源（$T_1 > T_2$）で動作する可逆サイクルの熱機関は次式で表される。

$$\epsilon_{12\text{可}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

[5]伝わる熱の大きさを同じにするように、サイクル 2 とサイクル 3 を複数個一緒に動作させ、それぞれのサイクルの数を調整する。複数のサイクルを一つのサイクルとして考えれば、伝わる熱の大きさを等しくすることが出来る。

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との間で常に平衡が成り立っており、系の内部と周囲でもそれぞれ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[6]。

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、系の内部と周囲でそれぞれ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、力学平衡と熱平衡を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からピストンへの力と周囲と支持棒からピストンへの力が等しい。系と周囲の間のピストンの両端での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、準静的過程では力学平衡を保ったまま（微少圧力差により）変化し無限の時間が必要な過程となる。

系と周囲の間で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。

系の内部と周囲でそれぞれ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、熱平衡が成り立つ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状態となる。極限をとった微小な温度変化や圧力変化であれば、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。準静的過程におけるゼロの極限をとった微小な差については、付録 A.4（p.26）に記す。また、不可逆過程との違いについては、付録 A.5（p.27）に記す。

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の両方として動作できなくてはならない。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 であり、まとめて書くと図 11 のようになる。また、熱機関とヒートポンプの熱源との温度の関係を図 12 に示す。

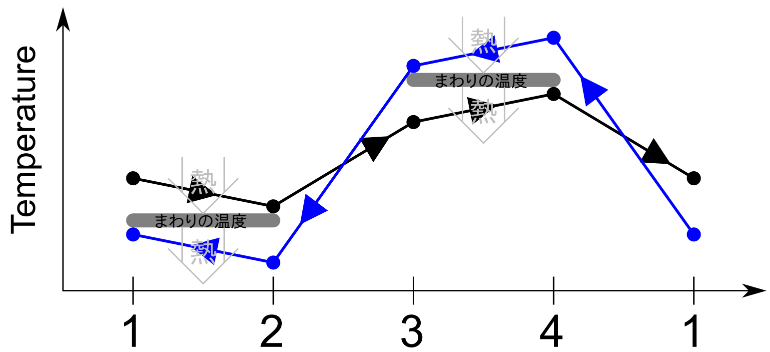

図 11: 熱機関とヒートポンプにおける温度変化

[6] 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。

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、高温熱源側ではサイクルは高温熱源よりも温度が低く、低温熱源側では低温熱源よりも温度が高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、高温熱源側ではサイクルは高温熱源よりも温度が高く、低温熱源側では低温熱源よりも温度が低くならなくてはならない。

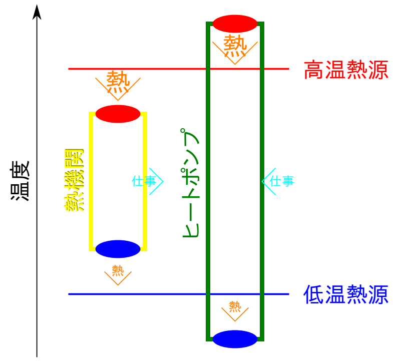

図 12: 熱機関とヒートポンプにおける熱源との関係

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。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。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。

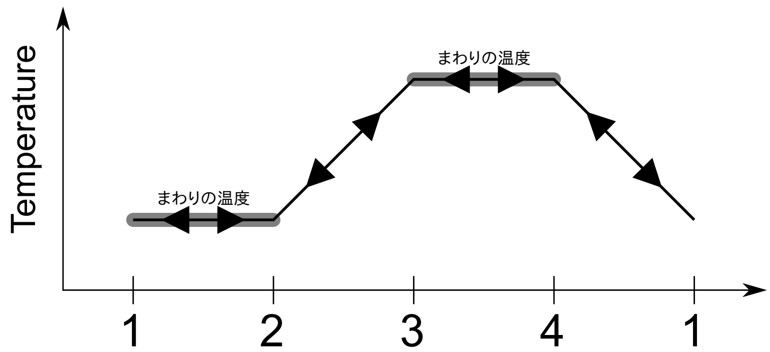

図 13: 可逆サイクルにおける温度変化

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準静等温過程でなくてはならない。温度の変わる過程である図 13 の過程 $2 \to 3$ と過程 $4 \to 1$ での過程は、熱源と熱のやりとりをすると準静等温過程以外では不可逆となるため、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 $2 \to 3$ と過程 $4 \to 1$ 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準静等温過程→可逆断熱過程→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

主に熱力学第一法則と第二法則の仮定から、可逆サイクル（カルノーサイクル）には次の特徴があることを示した。

- 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、準静等温過程→可逆断熱過程→準静等温過程→可逆断熱過程で構成される

以上から、発電所のように 2 つの熱源（火力発電所であれば燃料の燃焼温度と大気（海水）温度）で動作するサイクル（熱機関）の最高の効率は可逆サイクルの効率であり、その効率は熱源の温度により決まる。熱機関においては、2 つの熱源の温度で決まる効率を超えて熱源から仕事を取り出すことはできない。

2 状態量（熱力学関数）

2.1 圧力

2 つの系を摩擦のない可動壁（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。これが熱力学第零法則である。2 つの系が熱平衡にあるとき、2 つの系の温度は等しい。

温度の基準として 1990 年国際温度目盛 (ITS-90)[2] により、ネオンの三重点 24.5561 K や水の三重点 273.16 K などが絶対温度の基準温度として決められている。この基準温度の間の温度を決めるための方法も必要である。長さや質量と違い、温度では基準の間の値を決めることが難しい。例えば、基準温度であるネオンの三重点 24.5561 K と水の三重点 273.16 K の物体が手元にある場合に、自分の体の温度が何度であるか知るためにはどうしたらいいだろうか。質量であれば、自分の質量を測る場合、基準となる 1 kg の物体が複数個あれば、秤を使うことにより重量を比較し、ある程度の精度で質量を知ることができる。また、自分の長さを測る場合でも、基準となる 0.1 m の物体が複数個あれば、基準となる物体に応じた精度で長さを知ることができる。しかし、温度の場合は 24.5561 K の基準が何個あっても、他の温度を測ることはできない。24.5561 K の物体は何個あっても 24.5561 K のままである。では、現在流通されている温度計はどのように温度を測っているのだろうか。よく見かける棒温度計では内部の液体（水銀や赤色の色素の入ったエタノール）の体積が温度変化と共に変化することを利用し、体積に応じた温度を示している。しかし、この液体の体積と温度の関係は単純に温度が二倍になれば体積が二倍という変化ではなく、温度ごとに体積変化の傾向が違う。そのため、温度による体積変化を利用した棒温度計を作るには、体積と温度の関係を知る必要がある。温度との関係を知るためには、基準となる温度がなくてはならない。そのため、温度計を作るためには基準の間の温度を決める方法が必要である。

その基準の間の温度は 1.3.3 節で示した式 (24) 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国際的に定義されている [2]。しかし、実際にカルノーサイクルで実際に熱量を測ることは現実的に難しいため、温度域ごとに測定する計器が決められている。興味があれば、1990 年国際温度目盛 (ITS-90) の文献 [2] を参照すると良い。

2.3　ヘルムホルツの自由エネルギー

まず、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準静等温過程での仕事を考える。ヘルムホルツの自由エネルギーと次のエントロピーの定義については田崎の教科書 [3] が詳しい。

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。熱力学第一法則式 (1) 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

準静等温過程では、ある 2 つの状態間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熱力学第二法則トムソンの原理（1.1.5 節 p.4）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必ず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。

$$|W_{AB}| \leq |W_{BA}| \tag{25}$$

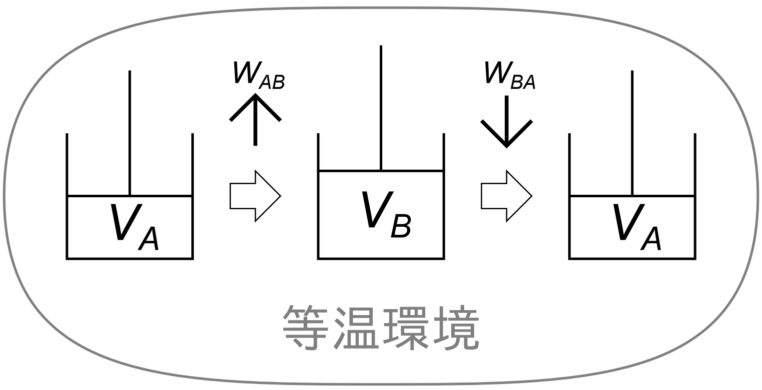

図 14: 等温過程

この関係を使って、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 ともに可逆過程である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 (25) 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。

$$|W_{AB\ 可}| = |W_{BA\ 可}| \tag{26}$$

式 (25) から過程 AB が準静等温過程で、過程 BA が不可逆等温過程の場合は以下の式となる。

$$|W_{AB\ 可}| \leq |W_{BA\ 不}| \tag{27}$$

また、同様に式 (25) から過程 AB が不可逆等温過程で、過程 BA が準静等温過程の場合は以下の式となる。

$$|W_{AB\ 不}| \leq |W_{BA\ 可}| \tag{28}$$

式 (28) と式 (26) から、環境から仕事を取り出す際の関係が以下の式で表される。このように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。

$$|W_{AB\ 不}| \leq |W_{AB\ 可}|$$

式 (27) と式 (26) から、仕事をする際の関係は以下の式のように表される。このように準静等温過程では最小の仕事で同じ過程をおこなうことができる。

$$|W_{BA\ 可}| \leq |W_{BA\ 不}|$$

以上のように、等温過程において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.5（p.27）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

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 $W_{AB\ 可}$ 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。

$$F_A - F_B = -W_{AB\ 可}$$

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量となる。

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. 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. 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

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。

$$W_{12} = -(F_1 - F_2) \tag{29}$$
$$W_{34} = -(F_3 - F_4) \tag{30}$$

熱力学の第一法則式 (1) 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。

$$Q_{12} = -(U_1 - U_2) + (F_1 - F_2) \tag{31}$$
$$Q_{34} = -(U_3 - U_4) + (F_3 - F_4) \tag{32}$$

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。

$$W_{23} = -(U_2 - U_3)$$
$$W_{41} = -(U_4 - U_1)$$

2.4.2 エントロピーの定義

断熱過程における不可逆性の指標としてエントロピーを定義する。まず、可逆断熱過程におけるエントロピーの変化はゼロとする。また、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 (31)、式 (32) 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、

$$\frac{U_1 - F_1}{T_{12}} - \frac{U_2 - F_2}{T_{12}} = -\frac{U_3 - F_3}{T_{34}} + \frac{U_4 - F_4}{T_{34}} \tag{33}$$

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 (33) へ適用すると

$$S_1 - S_2 = -S_3 + S_4 \tag{34}$$

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 (34) に示すように和がゼロとなる。よって、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、熱を加えると系は膨張しようとする。膨張での仕事の分、体積一定での変化よりも内部エネルギーの変化量は小さくなる。また、熱を奪った場合、系は圧縮され周囲から仕事をされるため、内部エネルギーの減少量は小さくなる。可動壁を持つ系では、加えられた熱のエネルギー Q の一部は必ず周囲に仕事 W として作用し、内部エネルギーの増加量 ΔU との和が加えられた熱のエネルギーと等しくなり、式 (1) から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 は次式で表される。仕事は系がされるのが正、体積変化では仕事をされる圧縮が負となるので、符号は逆となる。

$$W = -P\Delta V$$

上 2 式から等圧環境で可動壁を持つ系に熱 Q を与えた場合の変化は次式で表される。

$$Q = \Delta U + P\Delta V \tag{35}$$

ここでエンタルピー H を

$$H = U + PV$$

とすると、変化量 ΔH は次のようになる。等圧変化であれば、P は Δ から外すことができる。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V$$

上式を式 (35) へ代入すると、大気圧下の可動壁に囲まれた系のような等圧過程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のみで表すことが出来る。

$$Q = \Delta H$$

大気中で可動壁を持つある系を、状態 1 から状態 2 へ変化させたいときに、必要な加熱量をエンタルピーを用いることで上式より簡単に求めることができる。また、可動壁を持つ系の中で燃焼のような発熱が起こるとき、圧力ごとのエンタルピーの変化量が分かっていれば、得られる熱量を簡単に知ることができる。

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である系は例外である。実際に使われている熱機関やヒートポンプは非平衡状態である。

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所的には温度や圧力の分布が一様で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 [4]。このことから、局所熱力学的平衡が成り立つ系であれば、厳密に熱力学的平衡が成り立っていない系であってもこれまでの熱力学の結果を適用できる。

詳細については文献 [4][5] 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 [6] 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。

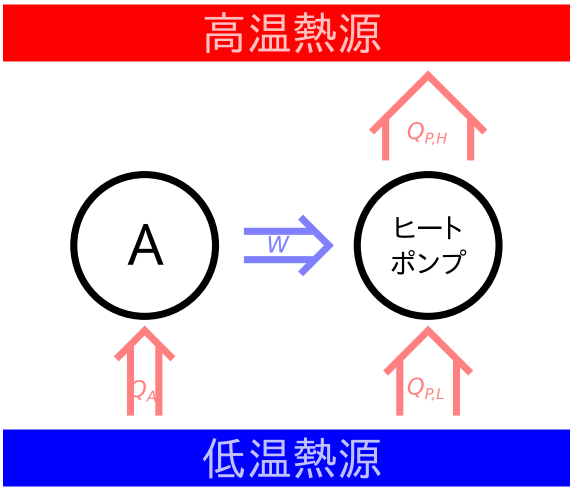

図 15: Thomson

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。

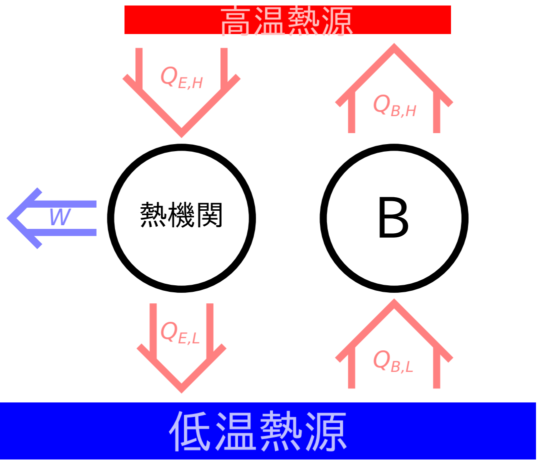

図 16: Clausius

A.2　なにも起こらないサイクル

サイクルの中でも熱機関やヒートポンプとしては動作せず、何も起こらないサイクルもあり得る。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)。

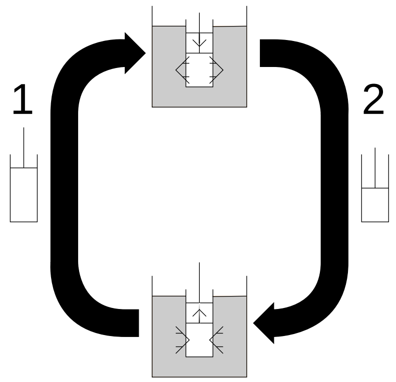

図 17: 簡単なサイクル

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（$1 \rightarrow 2$)、引くときに内部の圧力が減少する（$2 \rightarrow 3$）(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（$1 \rightarrow 2$)、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（$2 \rightarrow 1$）(図 19)。

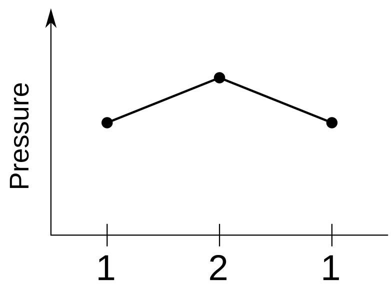

図 18: 圧力変化

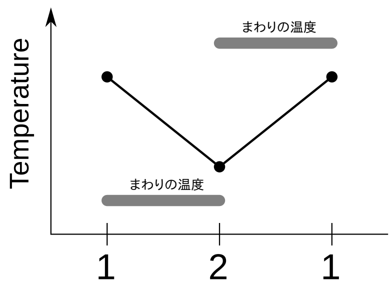

図 19: 温度変化

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} の関係は式 (1) より以下のようになる。

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

同様に式 (1) より状態 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

$$Q_{12} + W_{12} + Q_{21} + W_{21} = 0 \tag{36}$$

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、

$$W_{12} + W_{21} = 0 \tag{37}$$

となる。式 (36) と上式 (37) より次式が得られる。

$$Q_{12} + Q_{21} = 0 \tag{38}$$

式 (37) と式 (38) 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した際（状態 1 →状態 2 →状態 1）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（ピストンを可動壁とする閉じた系を考える）から仕事を取り出したいサイクルにおいて、系の周囲の圧力を考えると、その周囲の圧力によりピストンの支持棒の力の向きが変化することがある。系からピストンにかかる力と、周囲からピストンへかかる力と支持棒の力の和は釣り合う。系の圧力によりピストンに働く力は、ピストンへの系の圧力 P_{sys} とピストンの断面積 A_{pis} で $P_{sys}A_{pis}$ と表される。周囲からピストンへの力は、周囲の圧力 P_{env}、ピストンの断面積 A_{pis}、ピストンの支持棒の力 F_{pis} で $P_{env}A_{pis} + F_{pis}$ と表される。この力の釣り合いから次式が成り立つ。

$$P_{sys}A_{pis} = P_{env}A_{pis} + F_{pis} \tag{39}$$

例えば、ピストンの周囲の圧力が大気圧の 0.1 MPa(P_{env} = 0.1 MPa = 100000 Pa)、ピストンの断面が 0.1 m 四方の正方形 (A_{pis} = 0.1 m ×0.1 m = 0.01 m²) を考える。この時、ピストンが周囲から内部に向かって、周囲の圧力により加えられる力は次のように計算できる。

$$P_{env}A_{pis} = 100000\text{Pa} \times 0.01\text{m}^2 = 1000\text{N} = 1\text{kN}$$

このとき、ピストン内部の圧力が 0.3 MPa($P_{env} = 0.3$ MPa $= 300000$ Pa) であると、系からピストンへ加えられる力は次のように計算できる。

$$P_{sys}A_{pis} = 300000\text{Pa} \times 0.01\text{m}^2 = 3000\text{N} = 3\text{kN}$$

上の 2 つの値を式 (39) へ代入すると、次のようにピストンで力が釣り合うために支持棒に加える必要のある力が求まる。

$$3\text{kN} = 1\text{kN} + F_{pis}$$
$$F_{pis} = 2\text{kN}$$

支持棒が 2kN の力でピストンを押すと釣り合う。この釣り合っているピストンの支持棒の力をわずかに小さくすると、系は膨張する。簡単のため、系の体積が変化しても圧力は大きく変わらず P_{sys} は一定とし、体積が $\Delta V = 0.0005\text{m}^3$ 変化した場合を考える。このとき、ピストンの移動距離 Δl は次のように計算される。

$$\Delta l = \Delta V / A_{pis} = 0.0005\text{m}^3 / 0.01\text{m}^2 = 0.05\text{m}$$

この際の、系がした仕事 W_{sys}、系が周囲にした仕事 W_{env}、系が支持棒にした仕事 W_{pis} の関係は次のようになる。この節でのみ仕事の符号の向きの定義を変え、系からも周囲からもピストンへ向かい方向の仕事を正とする。

$$W_{sys} = W_{env} + W_{pis}$$

また、それぞれの値は次のように求められる。

$$W_{sys} = P_{sys}\Delta V = 300000\text{Pa} \times 0.0005\text{m}^3 = 150\text{J}$$
$$W_{env} = P_{env}\Delta V = 100000\text{Pa} \times 0.0005\text{m}^3 = 50\text{J}$$
$$W_{pis} = F_{pis}\Delta l = 2000\text{N} \times 0.05\text{m} = 100\text{J}$$

系は 150 J の仕事をしている。そのうち支持棒に 100 J、周囲に 50 J の仕事をしている。

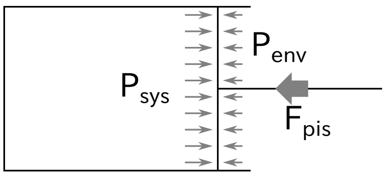

図 20: 力の釣り合い（系の圧力が高い場合）

　では、系の圧力が周囲の圧力よりも小さい場合はどうなるだろうか。ピストンの周囲が同様に大気圧 0.1 MPa で、系の圧力がそれよりも低い 0.05 MPa のときを考える。ピストンの形状は同様とする。周囲の圧力により加えられる力は同様に $P_{env}A_{pis} = 1$ kN である。系からピストンへ加えられる力は次のように計算できる。

$$P_{sys}A_{pis} = 50000\text{Pa} \times 0.01\text{m}^2 = 500\text{N} = 0.5\text{kN}$$

上の 2 つの値を式 (39) へ代入すると、次のようにピストンで力が釣り合うために支持棒に加える必要のある力が求まる。

$$0.5\text{kN} = 1\text{kN} + F_{pis}$$
$$F_{pis} = -0.5\text{kN}$$

ピストンへ向かう方向が正であるので、支持棒はピストンを 0.5 kN の力で引っ張っている。この際の、系がした仕事 W_{sys}、系が周囲にした仕事 W_{env}、系が支持棒にした仕事 W_{pis} は次のようになる。

$$W_{sys} = P_{sys}\Delta V = 50000\text{Pa} \times 0.0005\text{m}^3 = 25\text{J}$$

$$W_{env} = P_{env}\Delta V = 100000\text{Pa} \times 0.0005\text{m}^3 = 50\text{J}$$
$$W_{pis} = F_{pis}\Delta l = -500\text{N} \times 0.05\text{m} = -25\text{J}$$

系は 25 J の仕事をしている。そのうち支持棒に-25 J、周囲に 50 J の仕事をしている。系と支持棒で 25 J ずつ周囲に仕事をしていることになる。

このように、周囲の圧力が系の圧力よりも高い場合には、系が膨張する場合にもピストンの支持棒を引っ張る必要があり、系が仕事をされているように感じるが、系とピストンはともに周囲に仕事をしている。

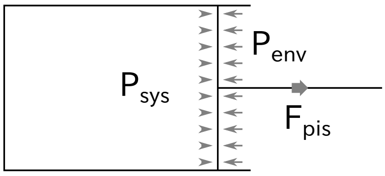

図 21: 力の釣り合い（系の圧力が低い場合）

ここで仕事はすべて正の値とすると、以下の関係が成り立つ。

系がピストンした仕事 = 周囲の圧力がピストンへした仕事 + 支持棒がピストンへした仕事（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、“ 系が周囲にする仕事 ”はピストンが周囲の圧力にする仕事のみではなく、支持棒への仕事を含めた、系がピストンにする仕事を考える。

A.4 準静的過程における微小差

準静的過程において、系と周囲は熱平衡と力学平衡が成り立っており、系と周囲の温度と圧力は等しい。しかし、熱や仕事のやり取りをするには温度差や圧力差が必要である。準静的過程においては、ゼロの極限をとった微小な差をとり、無限の時間をかけることにより熱や仕事のやり取りをする。この状態で、系と周囲の温度や圧力は等しいのだろうか、異なっているのだろうか。準静的過程とは、平衡を維持したまま変化する過程であるので、温度と圧力は等しくなくてはいけない。

この準静的過程でのゼロの極限をとった微小な差について考えよう。ゼロの極限をとった微小な温度差 ΔT_{lim0} は次のように表される。

$$\Delta T_{lim0} = \frac{\Delta T}{\infty}$$

ここで、ΔT は任意の有限の温度差とする。熱伝導での熱の伝わりを考えると、熱伝導の式（フーリエの法則）により次のようになる（壁の中の温度分布は線形と仮定する）。

$$Q = Ak\frac{\Delta T}{l}\Delta t$$

ここで、Q は伝わる熱量、A は熱の伝わる面積、k は熱伝導率、Δt は経過時間である。ここで、温度差 ΔT に微小な温度差 ΔT_{lim0} を代入する。

$$Q = Ak\frac{\Delta T_{lim0}}{l}\Delta t = \frac{Ak\Delta T}{l\infty}\Delta t = 0$$

面積 A、熱伝導率 k は有限の大きさであり、経過時間 Δt もどれだけ大きな時間（例えば 1 億年）経過しても、有限の大きさである限り、∞ で割ればゼロとなる。このように、どれだけ長くても有限の時間の経過であれば、ゼロの極限をとった差はゼロとみなせ、系と周囲の温度が等しいと考えられる。経過時間 Δt が ∞ である場合のみ、分母の ∞ を消すとことができるため、ゼロの極限をとった差により熱を伝えることができる。

A.5 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は慣性力を加える必要がある。その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。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にピストンの運動エネルギーが流体に伝わり内部で流れが発生し、流体の運動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[J] は熱伝導で伝わり、熱伝導の式（フーリエの法則）により次のようになる（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 $k_{pis}\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K\cdot m}}\right]$ 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。実際の現象では、熱は温度の高いところから低いところへ伝わり、不可逆である。

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ことがあげられる。内部での熱平衡が維持できない条件では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、圧力と温度が周囲と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。また、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[7]。

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。また、不可逆過程の多くがピストンの可動壁によるものであり、ピストンの可動壁がなく、系内で局所熱力学的平衡（2.6 節、p. 21）が成り立っていれば、実際の現象においても断熱変化は可逆過程となりうる（系の内部で流れによる粘性消散がある場合は不可逆）。

[7]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。

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] 田崎晴明. 熱力学-現代的な視点から. 培風館, 2000.

[4] 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.

[5] 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.

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