熱力学

椿 耕太郎

平成 24 年 11 月 13 日

目 次

はじめに

現在使われているエネルギーの多くが、太陽から地球へ伝わる熱から仕事を取り出し、その仕事を変換することで得られている。熱力学で、熱から仕事を取り出す熱機関について、その変換の効率の限界があることを知ることができる。仕事が作用する際には力が作用する。熱から力を取り出すことについての学問であるので熱“ 力学 ”と名前がついている。また、熱の重要な性質である不可逆性についても示す。

この熱力学において、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。学部の学生にとってなるべく分かりやすい内容となるように、学部の学生との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諸君と、内容について助言を下さった皆様に感謝します。このテキストを使った熱力学勉強会の参加者；2011 年度 江島大和くん、行徳俊希くん、栗山卓也くん；2012 年度 中島彩子さん、松本健介くん。助言を頂いた方：松原晋介さん、松尾叔美さん、太田有紀さん。

第1章　熱力学の基礎 -熱と仕事と理想サイクル-

1.1　概要

この章では熱と仕事とサイクルについて述べる。仕事は容易に熱に変換できるが、熱は仕事に変換しづらい。また、熱が関わると現象は不可逆となる。この熱から仕事へ変換する機械が熱機関であり、熱力学の成立の背景に熱機関の効率を良くするという目的があった。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、温度差のある高温熱源 (燃料の燃焼など) と低温熱源（多くの場合、大気や海水）の間で熱を伝える際に仕事を取り出す機械である。蒸気機関車であれば仕事をされ機関車の速度が上がる（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。また、逆の働きをする機械として、ヒートポンプがある。ヒートポンプは冷蔵庫や冷凍庫、エアコン（暖房・冷房）に利用されており、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。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。

この章では熱力学の第一法則と第二法則から、最も高い効率となる理想的な熱機関とヒートポンプである可逆サイクル（カルノーサイクル）の特徴を導いていく。この可逆サイクルの効率が熱機関の変換の効率の限界となる。また、熱の不可逆性についても示す。

1.2　熱力学第一法則

熱力学第一法則は、力学で定義されるエネルギー（単位：J ジュール）である仕事と熱や内部エネルギーが等価なエネルギーであり、その総和のエネルギーが保存されることを示している。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。

1.2.1 仕事

力学で定義されるエネルギーである仕事について確認する。仕事 W[J] は、力 F[N] 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。

$$W = Fl$$

微小な移動距離 dl[m] での微小仕事 dW[J] は次のようになる。

$$dW = Fdl$$

仕事は、ある物体から別の物体へ力が作用した際に伝わるエネルギーである。熱機関において、外部へ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]。

1.2.2 熱

熱は温度差のある物体間で伝わる。図 1.1 のように温度 T_{h1}[℃] の高温の物体と温度 T_{l1}[℃] の低温の物体（$T_{h1} > T_{l1}$）を接触させた際に、高温の物体から低温の物体に伝わるエネルギーが熱 Q[J] である。高温の物体の温度は低下し（図 1.1 では T_{h1}[℃] から T_{h2}[℃]、$T_{h1} > T_{h2}$）、低温の物体の温度は上昇する（図 1.1 では T_{l1}[℃] から T_{l2}[℃]、$T_{l1} < T_{l2}$）。熱は仕事と同様に物体から物体へ伝わるエネルギーの形態である。

図 1.1 内部エネルギー・熱

[1] 仕事 W[J] 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] により次式で定義される。通常、質量 m は一定と考えられるので、

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

微小幅 dx[m] の間、力を加えたときの仕事 dW[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 が状態 0 から状態 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。

1.2.3 内部エネルギー

熱が伝わった際に、系の内部で変化するエネルギーが内部エネルギーである。内部エネルギーには、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が含まれる。伝わった熱 Q[J] のエネルギーだけ内部エネルギー U[J] が変化する。これを式で表すと

$$Q = \Delta U \tag{1.1}$$

となる[2]。質量 m[kg] の物体の温度の微小変化 dT[℃] による内部エネルギーの微小変化量 dU[J]（顕熱微小変化量）は、等積比熱 $c_v \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\cdot K}}\right]$ [3]により次の様に表される。

$$dU = c_v m dT \tag{1.2}$$

温度の変化に対して等積比熱 $c_v \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\cdot K}}\right]$ を一定とみなすことが出来れば、温度変化 ΔT[℃] による内部エネルギーの変化量 ΔU[J] は次式で表される。

$$\Delta U = c_v m \Delta T \tag{1.3}$$

図 1.1 のように伝わった熱 Q[J] の分だけ、質量 m_h[kg] で等積比熱 $c_{v,h} \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\cdot K}}\right]$ の高温の物体の内部エネルギーは U_{h1}[J] から U_{h2}[J] に減少し ($U_{h1} > U_{h2}$)、質量 m_l[kg] で等積比熱 $c_{v,l} \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\cdot K}}\right]$ の低温の物体の内部エネルギーは U_{l1}[J] から U_{l2}[J] に増加する ($U_{l1} < U_{l2}$)。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）ΔU_h[J] は次式より求まる。

$$\Delta U_h = U_{h2} - U_{h1} = \int_{T_{h1}}^{T_{h2}} c_{v,h} m_h dT = m_h \int_{T_{h1}}^{T_{h2}} c_{v,h} dT < 0$$

温度の変化に対して等積比熱 $c_v \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\cdot K}}\right]$ を一定とみなすことが出来れば、次式より求まる。

$$\Delta U_h = U_{h2} - U_{h1} = c_{v,h} m_h (T_{h2} - T_{h1}) < 0 \tag{1.4}$$

低温物体の内部エネルギーの変化（増加）ΔU_l[J] も同様に次式より求まる。

$$\Delta U_l = U_{l2} - U_{l1} = \int_{T_{l1}}^{T_{l2}} c_{v,l} m_l dT = m_l \int_{T_{l1}}^{T_{l2}} c_{v,l} dT > 0$$

温度の変化に対して等積比熱 $c_v \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\cdot K}}\right]$ を一定とみなすことが出来れば、次式より求まる。

$$\Delta U_l = U_{l2} - U_{l1} = c_{v,l} m_l (T_{l2} - T_{l1}) > 0 \tag{1.5}$$

伝わった熱 Q[J] と内部エネルギーの変化 ΔU[J] は式 1.1 に示すように等しく、また高温の物体の内部エネルギーの変化したエネルギーが熱となって伝わり低温の物体の内部エネルギーを上昇させるため、高温の物体

[2]式 (1.1) のように熱 Q[J] は系に入り内部エネルギーが増加する条件で正、系から出て内部エネルギーが減少する条件で負となる。
[3]等積比熱とは体積の変化しない状態で単位質量（1 kg）の物体を単位温度（1 ℃）上昇させるのに必要なエネルギー量である。

と低温の物体の内部エネルギーの変化量の絶対値は等しく次の関係が成り立つ[4]。

$$-\Delta U_h = \Delta U_l = |Q| \tag{1.6}$$

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である。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。また温度の低い物体から温度の高い物体へ熱は伝わらないため、熱が伝わる現象は不可逆である。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る。この状態を熱平衡状態と呼ぶ。

1.2.4 発熱

一様な温度の物体でも仕事が熱に変換されることがある。摩擦では異なる速度で運動している物体が接触した際に、互いに仕事が作用し速度が変わる。その仕事の一部が熱となり、物体の内部エネルギーが高くなり温度が上昇する現象が摩擦である。また、水槽中の水をかき混ぜると、水の運動エネルギーが粘性によって熱に変換され、時間が経つと水槽の水は停止する。その際、運動エネルギーは熱に変換され、水の内部エネルギーが高くなり温度が上昇する。電気が流れる際にも、電気抵抗のため電気エネルギーが熱に変換され、電気を流れている伝導体の内部エネルギーが高くなり温度が上昇する。このように他のエネルギーが熱に変換され、物体の内部エネルギーが高くなり温度が上昇する（式 (1.2)）現象を発熱と呼ぶ。

1.2.5 熱力学第一法則の式

外部とやりとりする熱の和 Q[J] と、外部との仕事のやりとり W[J] 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[J] と等しい。熱 Q[J] と仕事 W[J] が外部と出入りすることによって内部エネルギーは変化する（ΔU[J]）ので、次式として表される（外から伝わり入る方向を正、外へ伝え出る方向を負とする）。

$$\Delta U = Q + W \tag{1.7}$$

1.2.6 まとめ

熱力学では主に次の形態のエネルギーが扱われる。また、その関係は熱力学第一法則で表される。

仕事

ある物体から別の物体へ力が作用した際に伝わるエネルギー　W[J] で表される

[4]式 (1.6) での熱 Q[J] は高温物体と低温物体どちらの出入りを考えるかで符号が変化するため絶対値で表す。また、低温物体での内部エネルギーの変化は増加するため正、高温物体は減少するため負となるので、高温物体の変化量にマイナスをつけることで式 (1.6) が成り立つ。

熱

高温の物体から低温の物体に伝わるエネルギー　Q[J] で表される

内部エネルギー

熱が伝わった際に、系の内部で変化するエネルギー　U[J] で表される

熱力学第一法則

外部とやりとりする熱の和 Q[J] と、外部との仕事のやりとり W[J] 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[J] と等しい

1.2.7　問題

1. 高温の物体と低温の物体を接触させた際に伝わるエネルギーをなんと呼ぶか。また単位は何か。

2. 高温物体から低温物体へエネルギーが伝わった際、高温物体では減少し、低温物体では増加するエネルギーをなんと呼ぶか。また単位は何か。

3. 次の中でエネルギーの一形態であるものを選べ。

   熱・内部エネルギー・仕事・運動エネルギー・位置エネルギー・運動量・温度・圧力・速度

4. 真夏日の 34 ℃の 6 畳の部屋（幅 2.7m、奥行 3.6m、高さ 2.6m）を冷房で 27 ℃まで冷やすに奪う必要のある熱の大きさを求めよ。部屋は断熱されており、冷房以外のエネルギーの移動はないとする。

   空気の定積比熱には 0.717 kJ/(kgK)、密度には 1.176 kg/m^3（26.85 ℃、大気圧 0.101325MPa の値）を用い計算の範囲では一定とする。

5. 鍋に入っている 20 ℃の 2.0 l（2.0×10^{-3} [m^3]）の水を 100 ℃まで加熱するのに必要な熱を求めよ。鍋は加熱箇所以外は断熱されているとする。

   水の定積比熱には 3.992 kJ/(kgK)、密度には 984.79 kg/m^3（56.85 ℃、大気圧 0.101325MPa の値）を用い計算の範囲では一定とする。

6. 冷房で 27 ℃に冷えた問 4 の 6 畳の部屋の中に、100 ℃まで加熱した問 5 の 2 l（2.0×10^{-3} [m^3]）の鍋を置いた。部屋は完全に断熱されており、他に熱が伝わらないとすると、十分に時間が経過し部屋と鍋の水の温度が等しくなった際の温度と鍋から部屋の空気へ伝わった熱の大きさを求めよ。

   空気と水の定積比熱、密度は問 4、問 5 と同じであり計算の範囲では一定として扱えるとする。

7. 室温で 20 ℃のレトルトカレーを 100 ℃のお湯の入った保温ポットで温める。レトルトカレーは一人前で 200g、お湯は 2.0 l（2.0×10^{-3} [m^3]）入っており、保温ポットに加熱機能はなく完全に断熱されている。十分に長い時間がたってレトルトカレーとお湯が同じ温度になった状態で何度になるか求めよ。また、伝

わった熱の大きさを求めよ。レトルトカレーは水と同じ値を使えるとし、定積比熱には 3.992 kJ/(kgK)、密度には 984.79 kg/m³（56.85 ℃、大気圧 0.101325MPa の値）を用い計算の範囲では一定とする。

8. 冬に 5 ℃になった 6 畳の部屋を快適な温度まで暖めたい。問 6 と同じように 100 ℃の鍋に入ったお湯を用いて部屋を暖められるとすると、快適な温度まで部屋を暖めるのに必要なお湯の量（体積）を求めよ。部屋は断熱されており、空気と水の定積比熱、密度は問 4、問 5 と同じであり計算の範囲では一定として扱えるとする。まず、自分が冬に快適と感じる温度を決め、その温度にするために必要なお湯の量（体積）を求める。

定積比熱と密度の値は熱物性ハンドブック [1] によった。

1.2.8 解答

1. 熱、単位は J（ジュール）。1.2.2 節 p. 5 参照。

2. 内部エネルギー、単位は J（ジュール）。1.2.3 節 p. 6 参照。

3. 熱・内部エネルギー・仕事・運動エネルギー・位置エネルギー。すべて単位は J（ジュール）。参考までに他の単位は運動量 [kg m/s]・温度 [℃]・圧力 [Pa]・速度 [m/s] である。

4. まず 6 畳の部屋の体積を求める。

   $2.7\text{m}\times 3.6\text{m}\times 2.6\text{m}= 25.272\text{m}^3$

   空気の密度は 1.176 kg/m³ とあるので、部屋の空気の質量を求める。

   $25.272\text{m}^3 \times 1.176\text{kg/m}^3 = 29.719872\ \text{kg} \simeq 29.72\ \text{kg}$

   p. 6 の式 (1.3) より内部エネルギーの変化が求まる。

   $0.717\text{kJ/(kg}\cdot\text{K)} \times 29.72\text{kg} \times (34\ ℃ - 27\ ℃) = 149.16468\text{kJ} \simeq 149.2\text{kJ}$

   内部エネルギーの変化量と同じエネルギーを熱として奪う（p. 7 の式 (1.6)）ので、熱の大きさは 149.2 kJ である。

5. 鍋の中の水の質量を求める。

   $2.0 \times 10^-3\text{m}^3 \times 984.79\text{kg/m}^3 = 1.96958\text{kg} \simeq 1.970\text{kg}$

   p. 6 の式 (1.3) より内部エネルギーの変化が求まる。

   $3.992\text{kJ/(kg}\cdot\text{K)} \times 1.970\text{kg} \times (100\ ℃ - 20\ ℃) = 629.1392\text{kJ} \simeq 629.1\text{kJ}$

   内部エネルギーの変化量と同じエネルギーを加熱する（p. 7 の式 (1.6)）ので、熱の大きさは 629.1 kJ である。

6. 問 4 から 6 畳の部屋の体積は 25.272 m³、部屋の空気の質量は 29.72kg である。また、問 5 から鍋の中の水の質量は 1.97kg である。等しくなった際の温度を $T_{等}$ とすると、お湯の内部エネルギーの変化 $\Delta U_{湯}$ と部屋の空気の内部エネルギーの変化 $\Delta U_{空}$ は式 (1.3) p. 6 より次式で表される。

   $\Delta U_{空} = c_v m \Delta T = 0.717\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \times 29.72\text{kg} \times (27\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $= 21.30924\text{kJ/K} \times (27\ ℃ - T_{等}[℃]) \simeq 21.309\text{kJ/K} \times (27\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $\Delta U_{湯} = c_v m \Delta T = 3.992\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \times 1.97\text{kg} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $= 7.86424\text{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃]) \simeq 7.864\text{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃])$

   内部エネルギーの変化は等しいので（p. 7 の式 (1.6)）次式が成り立つ。

   $-\Delta U_{空} = \Delta U_{湯}$

   上式に $\Delta U_{空}$、$\Delta U_{湯}$ の値を代入すると次の関係が成り立つ。

   $-21.309\text{kJ/K} \times (27\ ℃ - T_{等}[℃]) = 7.864\text{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $T_{等} \simeq 46.68\ ℃$

   また、内部エネルギーの変化と伝わった熱の大きさは等しいので（p. 7 の式 (1.6)）次式が成り立つ。

   $\Delta U_{湯} = -\Delta U_{空} = |Q|$

   $\Delta U_{湯}$ から伝わった熱 Q を求める。

   $|Q| = \Delta U_{湯} \simeq 7.864\text{kJ/K}\times(100\,℃-T_{等}[℃]) = 7.864\text{kJ/K}\times(100\,℃-46.68\,℃) = 419.30848\text{kJ} \simeq 419.31\text{kJ}$

   2 l のお湯で 6 畳の部屋を 46.68 ℃まで温めることができ、伝わる熱の大きさは 419.31 kJ である。

7. お湯の質量を求める。

   $2.0 \times 10^-3\text{m}^3 \times 984.79\text{kg/m}^3 = 1.96958\text{kg} \simeq 1.970\text{kg}$

   等しくなった際の温度を $T_{等}$ とすると、お湯の内部エネルギーの変化 $\Delta U_{湯}$ とレトルトカレーの内部エネルギーの変化 $\Delta U_{カ}$ は式 (1.3) p. 6 より次式で表される。

   $\Delta U_{湯} = c_v m \Delta T = 3.992\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \times 1.970\text{kg} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $= 7.86424\text{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃]) \simeq 7.864\text{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $\Delta U_{カ} = c_v m \Delta T = 3.992\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \times 0.200\text{kg} \times (20\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $= 0.7984\text{kJ/K} \times (20\ ℃ - T_{等}[℃]) \simeq 0.798\text{kJ/K} \times (20\ ℃ - T_{等}[℃])$

   内部エネルギーの変化は等しいので（p. 7 の式 (1.6)）次式が成り立つ。

   $\Delta U_{湯} = -\Delta U_{カ}$

   上式に $\Delta U_{湯}$、$\Delta U_{カ}$ の値を代入すると次の関係が成り立つ。

   $7.864\text{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃]) = -0.798\text{kJ/K} \times (20\ ℃ - T_{等}[℃])$

   $T_{等} \simeq 92.63\ ℃$

   また、内部エネルギーの変化と伝わった熱の大きさは等しいので（p. 7 の式 (1.6)）次式が成り立つ。

   $\Delta U_{湯} = -\Delta U_{カ} = |Q|$

$\Delta U_{湯}$ から伝わった熱 Q を求める。

$|Q| = \Delta U_{湯} \simeq 7.864\mathrm{kJ/K} \times (100\ ℃ - T_{等}[℃]) = 7.864\mathrm{kJ/K} \times (100\ ℃ - 92.63\ ℃) = 57.95768\mathrm{kJ} \simeq 57.96\mathrm{kJ}$

2 l のお湯でレトルトカレーを 92.63 ℃まで温めることができ、伝わる熱の大きさは 57.96 kJ である。

8. 快適と考える温度を 18 ℃として解答をする。また、18 ℃となる鍋の中のお湯の質量を $m_{湯}$ とおく。問 6 と同様に問 4 から 6 畳の部屋の体積は 25.272 m³、部屋の空気の質量は 29.72kg である。部屋の空気の内部エネルギーの変化 $\Delta U_{空}$ とお湯の内部エネルギーの変化 $\Delta U_{湯}$ は式 (1.3) p. 6 より次式で表される。

   $\Delta U_{空} = c_v m \Delta T = 0.717\mathrm{kJ/(kg \cdot K)} \times 29.72\mathrm{kg} \times (5\ ℃ - 18\ ℃)$

   $= 21.30924\mathrm{kJ/K} \times (5\ ℃ - 18\ ℃) = -277.02012\mathrm{kJ} \simeq -277.02\mathrm{kJ}$

   $\Delta U_{湯} = c_v m \Delta T = 3.992\mathrm{kJ/(kg \cdot K)} \times m_{湯}[\mathrm{kg}] \times (100\ ℃ - 18\ ℃)$

   $= 327.344\mathrm{kJ/kg} \times m_{湯}[\mathrm{kg}] \simeq 327.34\mathrm{kJ/kg} \times m_{湯}\mathrm{kg}$

   内部エネルギーの変化は等しいので（p. 7 の式 (1.6)）次式が成り立つ。

   $-\Delta U_{空} = \Delta U_{湯}$

   上式に $\Delta U_{空}$、$\Delta U_{湯}$ の値を代入すると次の関係が成り立つ。

   $277.02\mathrm{kJ} = 327.34\mathrm{kJ/kg} \times m_{湯}[\mathrm{kg}]$ $m_{湯}[\mathrm{kg}] = 0.846276043\mathrm{kg}$ $m_{湯}[\mathrm{kg}] \simeq 0.846\mathrm{kg}$ 問 5 よりお湯の密度は 984.79 kg/m³ であるので体積は以下のように求まる。

   $0.846\mathrm{kg}/984.79\mathrm{kg/m} = 8.59066 \times 10^{-4}\mathrm{m^3} = 0.859066 l \simeq 0.86 l$

   0.86 l の 100 ℃のお湯で 6 畳の部屋を 5 ℃から 18 ℃に暖めることができる。

このように空気を加熱して温度を上げるのには、水の温度を上げるよりもはるかに小さなエネルギーでよい。

1.3　熱力学第二法則

1.3.1　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。高温物体から低温物体へ熱が伝わる現象は、低温物体から高温物体へは熱が伝わらないため、不可逆な現象である。熱力学第二法則は熱の伝わりが不可逆であることを表している。可逆と不可逆については付録 A.1（p. 48）に示す。熱力学第二法則はクラウジウスの原理とトムソンの原理として表現される。

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。高温の物体と低温の物体を接触させて、高い温度の物体から低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簡単に実現できる。しかし、高温物体と低温物体を接触させて、低い温度の物体から高い温度の物体へ熱を移すだけで、ほかに何の

結果も残さない過程は実現不可能である。高温物体と低温物体の間にヒートポンプを設置し動作させると、低い温度の物体から高い温度の物体へ熱を移すことができるが、ヒートポンプを動作させるためには仕事が必要である。この際は熱を移すだけでなく、外部からヒートポンプへ仕事を与えたという結果を残すためクラウジウスの原理に反しない。

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。ある温度の物体とそれよりも低いもしくは高い温度の物体の間で熱機関を動作させると、高温から低温へ伝わる熱の一部を仕事として取り出すことができる。しかし温度差のない一つの物体から熱を取り出し仕事に変換するだけで、他には何も結果を残さないような過程は実現不可能である。このトムソンの原理に反する装置があり、それを例えば船に載せたと考える。この際、このトムソンの原理に反する装置は、一様な温度を持つ物体である周囲の海水から熱を取り出し、仕事に変換し船を動かすことができる。船が停止すれば、船にされた仕事は全て熱として海へ戻るので、エネルギーは保存され熱力学第一法則には反しない。このようにトムソンの原理に反する装置があれば、燃料を使うことなく周囲の海水や大気から熱を取り出すことで乗り物を動かすことができる。しかし、トムソンの原理に反する装置が存在する可能性は今までに示されていない。一定温度の環境下でピストンを引いた際には一つの熱源から熱を取り出し、仕事に変換することができる。この際、一定温度の環境は一つの熱源と考えることができる。このように、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（ピストンの位置が違う）ため、“ ほかには何の結果も残さない ”ことにはならない。

付録 A.2（p. 49）にクラウジウスの原理に反すればトムソンの原理にも反し、トムソンの原理に反すればクラウジウスの原理にも反することを示す。

1.3.2 熱の不可逆性

熱力学第二法則から熱が関わると現象が不可逆となることがわかる。クラウジウスの原理から熱が伝わる過程が、トムソンの原理から発熱の過程が不可逆となることがわかる。クラウジウスの原理から、熱は高温物体と低温物体が接している際に起こり、高温から低温へ伝わり低温から高温へは伝わらないため、熱の伝わる過程は不可逆である。摩擦などの発熱の過程は仕事を熱に変換する。トムソンの原理から、一つの熱源から仕事を取り出すことはできない（仕事を取り出して運動エネルギーや電気エネルギーに変換することはできない）ので、等温環境から熱を取り出し仕事へ変換することはできない。発熱は過程を逆にできず不可逆過程である。過程中で摩擦のような仕事から熱へ変換される発熱があると、熱から仕事に変換されることはない（トムソンの原理）ため不可逆である。

1.4 熱機関・ヒートポンプ

1.4.1 系と平衡

熱力学において、考える対象の領域を“ 系 ”と呼ぶ。その中でも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を“ 閉じた系 ”という[5]。

熱力学では系が平衡である状態のみを扱う。平衡とは無限の時間が経過した後の釣り合いがとれた状態であり、系の中が均一であり変化をしない状態である。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、変化の前と平衡に達した後の状態を扱う。熱が伝わっている状態は必ず温度差があり非平衡であるため、熱が伝わっている状態は取り扱えず、伝わり終わった後の温度が均一な熱平衡になった状態を取り扱う。系の平衡には熱力学的平衡 (thermodynamic equilibrium) を考える[6]。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 [2]。

熱平衡 (Thermal equilibrium)

系の内外で熱の移動とさらに系内でも熱の移動がなく、系内で温度が一定の状態

力学平衡 (Mechanical equilibrium)

系の内外で力が釣り合っておりさらに系内でも力が釣り合っていて、系内で圧力が一定の状態

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

まず熱力学的平衡にある閉じた系での変化を考える。

1.4.2 サイクル

ここでは閉じた系のサイクルによる、高温物体と低温物体の２つの熱源の間で動作する熱機関とヒートポンプを考える（熱機関とヒートポンプの説明は 1.1 節、p. 4 も参照）。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。その一連の変化で高温物体から熱を奪い、低温物体へ熱を与え、周囲からされる仕事よりも周囲にする仕事が大きいサイクルを熱機関と呼ぶ。また、一連の変化で低温物体か

[5]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。

[6]熱力学的な取り扱いをする際、系の状態は熱力学的平衡が成り立っている必要がある。しかし、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常に平衡状態が維持されている必要はない。変化中の非平衡の系を扱うことはできないが、変化前の平衡状態と変化後の平衡状態の系の変化については取り扱うことが出来る。

ら熱を受け取り、高温物体へ熱を与え、周囲にする仕事よりも周囲からされる仕事が大きいサイクルをヒートポンプと呼ぶ。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、一連の過程での熱や仕事のやりとりの合計値を考える。サイクルの一連の過程の初めと終わりでは状態が等しく、内部エネルギー U[J] は等しくなりサイクルの一連の過程での内部エネルギーの変化量 ΔU[J] においては必ず次式が成り立つ。

$$\Delta U = 0 \tag{1.8}$$

1.4.3　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ている。

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、図 1.2 のように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。通常周囲の空気などにより大気圧が作用するが、ここでは大気圧のような圧力はなく支持棒のみに力がかかっていると考える[7]。

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（1.4.1 節、p. 13）ため、熱源はある一定の温度で一様な分布である必要がある。このため熱源の温度はすべて同じ、ある一定の温度である[8]。支持棒で可動壁を支えており系は熱源の圧力の影響を受けない。そのため、熱源で系に影響する条件は温度のみである。

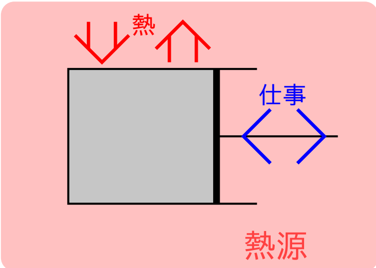

図 1.2　閉じた系と熱源

[7]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 B.2（p. 51）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、“ 支持棒を含めた周囲との仕事のやりとり ”、と表現するべきであるが、ここでは“ 周囲との仕事のやりとり ”に系のした（された）仕事すべてを含めることとする。

[8]現実的な熱源は有限の大きさであるため、熱のやり取りをすれば温度が変化するが、ここでは理想的な無限の大きさの熱源を考え、熱のやり取りをしても温度の変化は十分に小さく無視できるとする

1.4.4　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。過程は必ず熱力学的平衡となってから終わり、変化の途中は扱わない。

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。

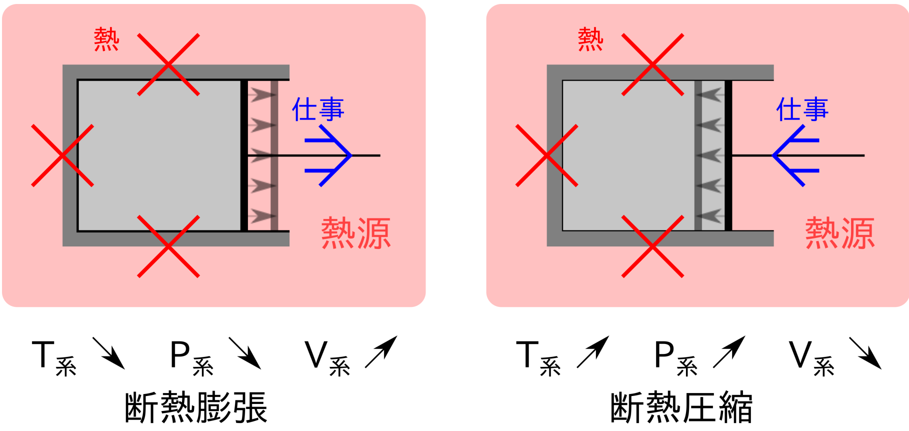

図 1.3　等積過程

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（図 1.4）。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熱力学的平衡状態でなくてはならない（1.4.1 節、p. 13）。始めに熱力学的平衡状態の系を熱源に接触させ、熱が伝わり系の温度が変わる不可逆の過程（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）系内部が熱力学的平衡となってから過程が終了する。

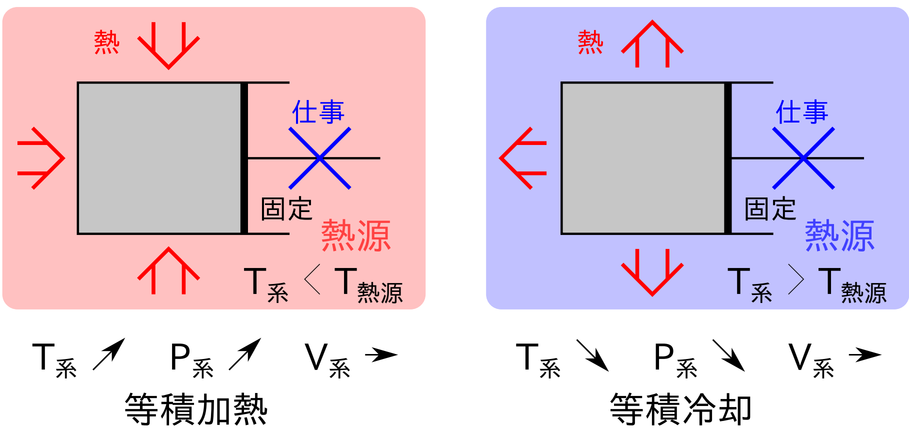

図 1.4　等積過程

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（図 1.5）。周囲の熱源の温度は常に一定の温度である[9]。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。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。系の圧縮や膨張（仕事の作用）が終わると熱源とやりとりがなくなる。その後、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。

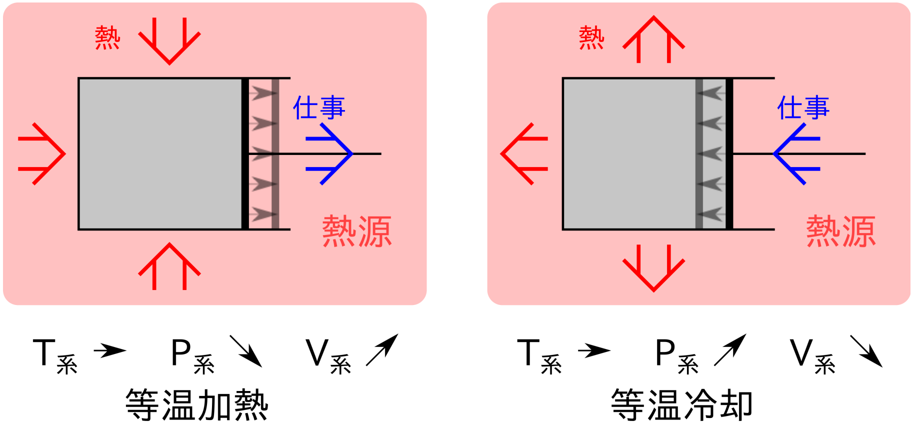

図 1.5　等温過程

等圧過程

系にかかる圧力を一定とし、系と周囲で仕事と熱どちらもやりとりがある過程（図 1.6）。かかる圧力を一定とし熱力学的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圧力が高くなり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。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力が低くなり収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。（過程が終わる前に系と熱源を離し）系内部が熱力学的平衡となってから過程を終了する。

上記の過程を組み合わせることで、熱機関やヒートポンプのサイクルを構成することができる。変わった過程として付録 B.1（p. 51）に示す自由膨張過程がある。

問題

どんな過程の組み合わせで、高温の熱源から低温の熱源へ伝わる熱から仕事を取り出したり（熱機関）、低温から高温へ熱を伝える（ヒートポンプ）ことができるサイクルとなるか。仕事を取り出す過程は必ず膨張する過程であるので、熱機関では膨張する過程を入れ仕事を取り出す必要がある。また、圧縮の過程の仕事より

[9]周囲の熱源が有限の大きさであれば、熱を受け取れば温度が上がり、熱を奪われれば温度が下がる。ここでは、無限の大きさの周囲の熱源を考え熱のやり取りによる温度の変化は十分に小さいと考える。

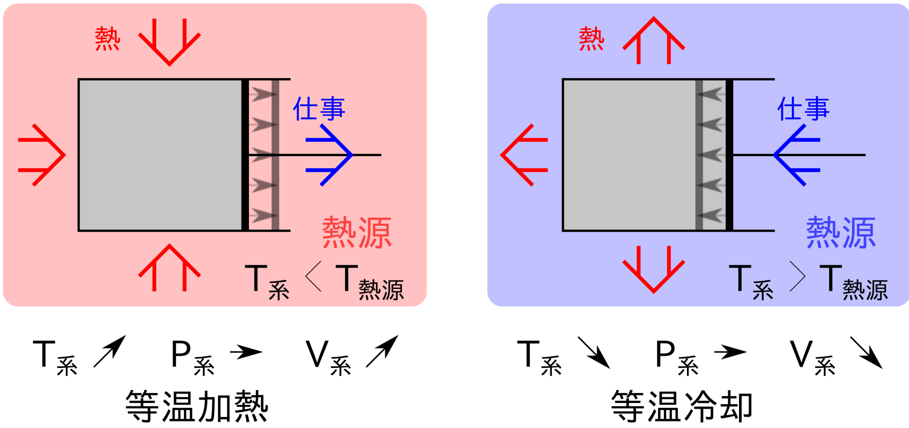

図 1.6　等圧過程

も大きくなくては熱機関とならない。ヒートポンプでは低温熱源から熱を奪う過程では、サイクルの温度は低温熱源より低くくなくてはならない。また高温熱源へ熱を伝える過程ではサイクルの温度は高温熱源よりも高くなっていなくてはならない。

例えば上記の過程であれば４つ組み合わせれば熱機関かヒートポンプとなる。

1.4.5　熱機関

わかりやすい熱機関の例として、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仕事のやりとりなしで外部と熱のみのやりとりをする等積加熱・冷却過程と、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みのやりとりをする断熱膨張・圧縮過程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 1.7 のようなサイクルを考えよう。図 1.7 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、等積冷却過程で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断熱圧縮過程で体積を小さくする（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等積加熱過程で変化させる（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断熱膨張過程でピストンを膨張させる（状態 1）。元の状態に戻り一連の過程がサイクルとなる。

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（等積冷却過程）

2 → 3 圧縮され周囲から仕事をされる、体積が減少（断熱圧縮過程）

3 → 4 加熱され熱が周囲から伝わる、内部の圧力が上昇（等積加熱過程）

4 → 1 膨張し周囲に仕事をする、体積が増加（断熱膨張過程）

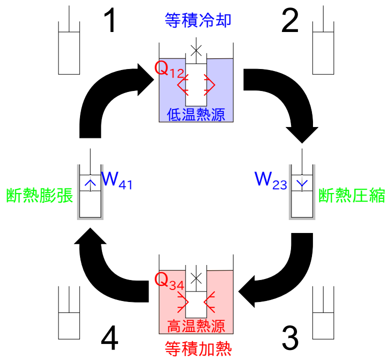

図 1.7　ピストンでの熱機関として動作するサイクル

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。圧力の変化の概略は図 1.8 のようになる（圧力変化の傾きは例として示したもので、過程によって異なることもある）。図 1.9 に温度変化の概略を示す（温度変化の傾きは例として示したものである）。断熱圧縮時には温度は上昇し、断熱膨張時には温度は低下する。冷却の後の $2 \to 3$ の過程では、体積が減少することで仕事をされる。加熱の後の $4 \to 1$ の過程では、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付録 B.2（p.51）に詳細を記した。

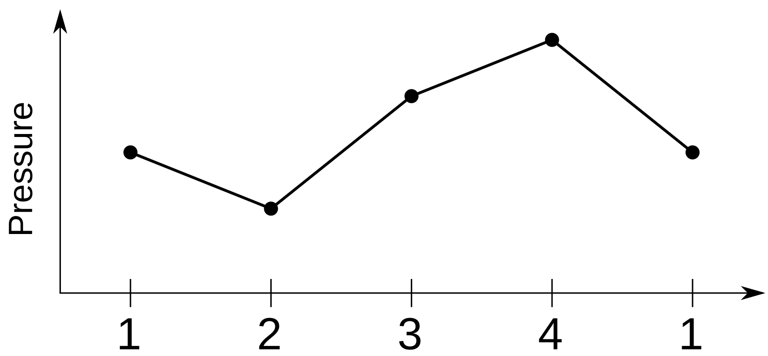

図 1.8　ピストンでの熱機関として動作するサイクルの圧力変化

外部からサイクルに仕事をしている $2 \to 3$ の過程での仕事 W_{23}[J] と外部へサイクルが仕事をしている $4 \to 1$ の過程での仕事 W_{41}[J] は、熱機関として動作するには外部へ仕事を取り出すために W_{41}[J] が大きい必要がある。仕事 W[J] は圧力 P[Pa] と微小体積変化 dV[m^3] の積分により

$$W = \int PdV$$

で表される[10]。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、どちらの仕事が大

[10]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[N] は圧力 P[Pa] とピストンの断面積 A[m^2] により

$$F = AP$$

と表される。力 F[N] を加え微小な距離 dl[m] 動かす際の、微小な仕事 dW[J] は

$$dW = Fdl$$

と表される。ピストンを微小に動かした体積 dV[m^3] は、ピストンの断面積 A[m^2] と、微小な移動距離（ピストンを動かした距離）dl[m]

きいかは圧力によって決まる。図 1.8 から、状態 2 から状態 3 の平均圧力より、状態 4 から状態 1 の平均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。

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

$$|W_{23}| < |W_{41}| \tag{1.9}$$

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[11] ことが分かる。また、サイクルが受け取る熱とサイクルが周囲に与える熱の大きさを比較する。状態 3 から状態 4 で周囲（熱源 3-4）から熱を受け取り、状態 1 から状態 2 で周囲（熱源 1-2）に熱を与えている。図 1.9 の温度変化の概略に示すように、周囲の温度は状態 3 から状態 4 の熱源 3-4 が状態 1 から状態 2 の熱源 1-2 よりも高い。このことから、このサイクルは高温の熱源 3-4 から熱を受け取り、低温の熱源 1-2 へ熱を与えている。

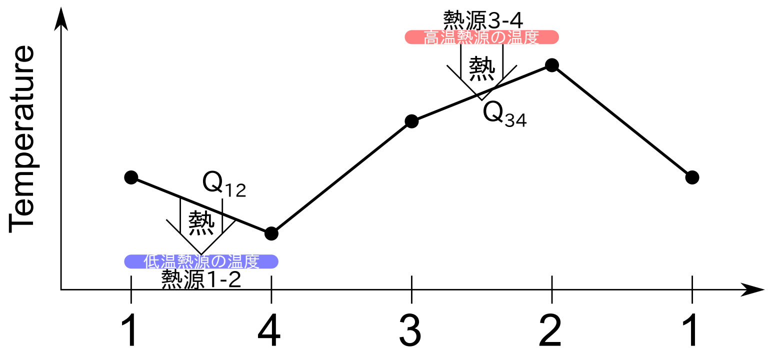

図 1.9　ピストンでの熱機関として動作するサイクルの温度変化

状態 1 から再度状態 1 へ戻るとき、内部エネルギーの値は等しく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。

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

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

から、

$$dV = Adl$$

で表されるので、

$$dW = Fdl = PAdl = PdV$$

となる。

[11]絶対値を外すと $-W_{41} - W_{23}$

仕事の大きさの関係の式 (1.9) p. 19 と上式から、熱の大きさの関係を求める。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と、以下の式が成り立つ。

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

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 Q_{34} を受け取り、一部を仕事 $(|W_{41}| - |W_{23}|)$ に変換し外部へ取り出し、高温熱源から受け取った熱より少ない残りの熱 Q_{12} を低温熱源へ渡している。すなわち、熱機関として動作していることがわかる。

このように高温と低温の二つの熱源で動作する熱機関を図 1.10 のように〇でも表す。仕事は周囲にした仕事と周囲からされた仕事の差 $(|W_{41}| - |W_{23}|)$ をまとめて示す。図 1.10 では左の特定の四過程からなるサイクルと対応させているが、〇で表した際には熱機関であることだけを表しどのような過程で構成された熱機関でもよい。

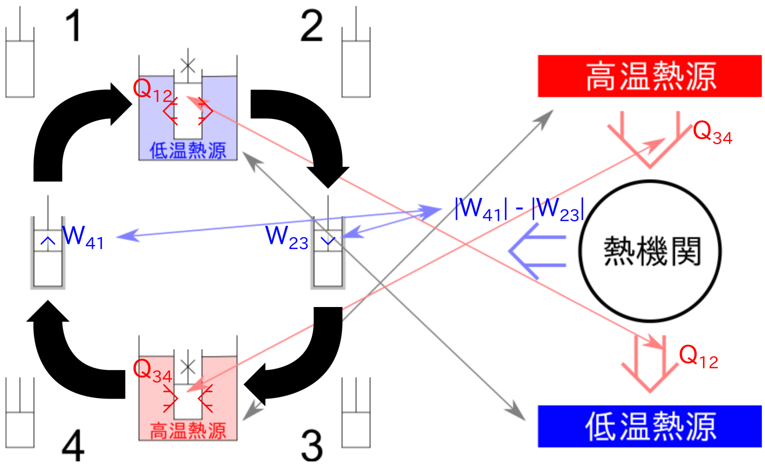

図 1.10　熱機関の表示

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 1.7 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）

1.4.6　ヒートポンプ

1.4.5 節の熱機関（図 1.7、p. 18 のサイクル）の過程を逆にした、図 1.11 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。

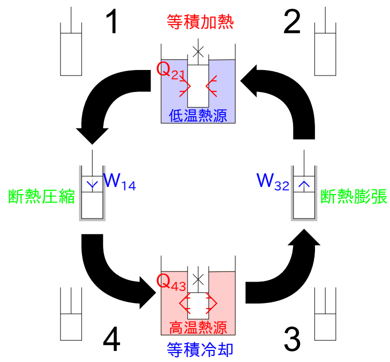

図 1.11　ピストンでのヒートポンプとして動作するサイクル

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。外部からサイクルに仕事をしている 1 → 4 の過程での仕事 W_{14}[J] と外部へサイクルが仕事をしている 3 → 2 の過程での仕事 W_{32}[J] は、ヒートポンプとして動作すると外部から仕事され W_{14}[J] が大きくなる。このサイクルでの圧力変化の概略は図 1.12 のようになる。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。この過程で体積の変化は等しいので、仕事がどちらが大きいかは圧力によって決まり、次の関係が成り立つ。

$$|W_{14}| > |W_{32}| \tag{1.10}$$

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 $|W_{14}| - |W_{32}|$ の仕事[12]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、

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

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

上式と仕事の大きさの関係の式 (1.10) から、

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

図 1.13 のように、状態 2 から状態 1 では高温の熱源 2-1 へ熱 Q_{21} を渡し（負の値）、状態 4 から状態 3 では低温の熱源 4-3 から熱 Q_{43} 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 $(|W_{14}| - |W_{32}|)$ 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。

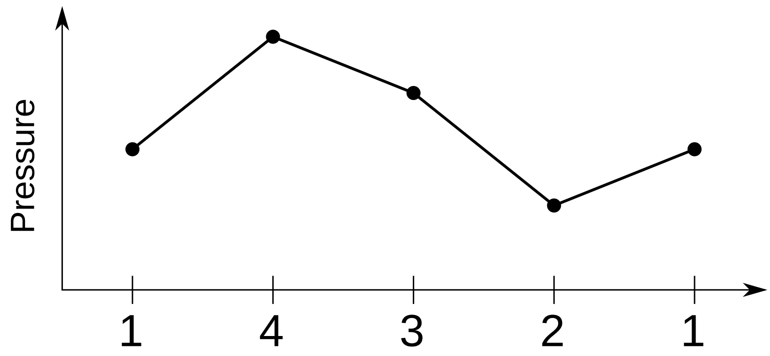

図 1.12　ピストンでのヒートポンプとして動作するサイクルの圧力変化

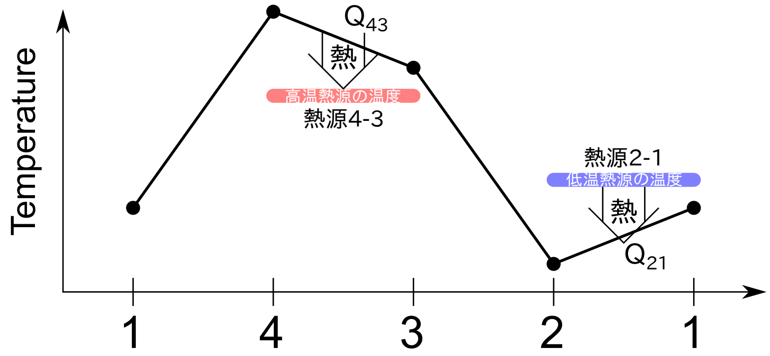

図 1.13　ピストンでのヒートポンプとして動作するサイクルの温度変化

熱機関と同様にこのように高温と低温の二つの熱源で動作するヒートポンプを図 1.14 のように○でも表す。仕事は周囲にした仕事と周囲からされた仕事の差 $(|W_{14}| - |W_{32}|)$ をまとめて示す。熱機関と同様に、○で表した際にはヒートポンプであることだけを表しどのような過程で構成されたヒートポンプでもよい。

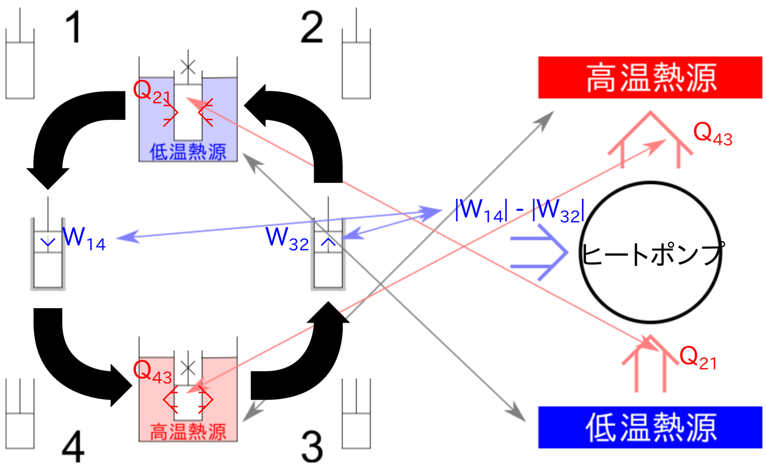

図 1.14　ヒートポンプの表示

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 1.11 のサイクルの対応は以下のようになっている。

[12] 絶対値を外すと $W_{14} + W_{32}$

$1 \rightarrow 4$ 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）

$3 \rightarrow 4$ 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、冷房では室外器で熱を捨て、暖房では室内器で室内を温める）

$4 \rightarrow 1$ 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[13]で熱に変換されている）

$1 \rightarrow 2$ 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、冷房では室内器で室内を冷やし、暖房では室外器から熱を奪う）

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付録 B.3（p. 53）のような役立たずのサイクルもありえる。

1.4.7 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 1.15 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。図 1.10 と図 1.14 に示したように、図 1.15 では二つの○がそれぞれ熱機関とヒートポンプのサイクルを表し、高温熱源と低温熱源にそれぞれ接しており矢印で表されている熱が伝わる。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。サイクルでは内部エネルギーの変化 ΔU がゼロ（式 (1.8)、p. 14）であるので、熱機関では第一法則（式 (1.7)、p. 7）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 1.4.5 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。

$$|W_E| = |Q_{E,H}| - |Q_{E,L}| \tag{1.11}$$

熱機関では仕事を取り出すことが目的であるので、少ない高温熱源からの熱で多くの仕事に変換出来ると効率がよいといえる。そこで、熱機関の効率 ϵ_E は

$$\epsilon_E = \frac{|W_E|}{|Q_{E,H}|} \tag{1.12}$$

で定義される。また、式 (1.11) より

$$\epsilon_E = \frac{|Q_{E,H}| - |Q_{E,L}|}{|Q_{E,H}|}$$

となる。絶対値を外すと

$$\epsilon_E = -\frac{W_E}{Q_{E,H}} = \frac{Q_{E,H} + Q_{E,L}}{Q_{E,H}}$$

[13]流れで渦が発生し徐々に小さな渦となり、粘性により渦の運動エネルギーが熱に変換される

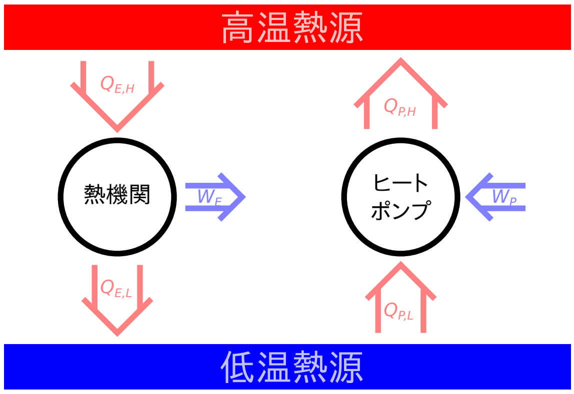

図 1.15　熱機関とヒートポンプ

と定義される。

ヒートポンプでは第一法則（式 (1.7)、p. 7）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 1.4.6 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。

$$|W_P| = |Q_{P,H}| - |Q_{P,L}| \tag{1.13}$$

ヒートポンプでは低温熱源から高温熱源へ熱を伝えるのが目的であるので、少ない仕事で多くの熱を移せると効率がよいといえる。そこで、ヒートポンプの効率 ϵ_P は

$$\epsilon_P = \frac{|Q_{P,H}|}{|W_P|} \tag{1.14}$$

で定義される。また、式 (1.13) より

$$\epsilon_P = \frac{|Q_{P,H}|}{|Q_{P,H}| - |Q_{P,L}|}$$

となる。絶対値を外すと

$$\epsilon_P = -\frac{Q_{P,H}}{W_P} = \frac{Q_{P,H}}{Q_{P,H} + Q_{P,L}}$$

と定義される[14]。

1.5　可逆サイクル

熱が伝わる際に熱機関で仕事を取り出せる効率の限界はどれくらいだろうか。可逆サイクルを考えると、熱機関とヒートポンプの効率の限界を求めることができる。この検討のため、可逆サイクルを仮定して特徴を考える。

[14] 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。またヒートポンプや冷凍機の効率は COP(Coefficient of Performance) とも呼ばれる。

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 1.15 p. 24 の熱機関が可逆サイクルであれば、逆に動作させると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動作する。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。

$$Q_{E,H\ 可} = -Q_{P,H\ 可}$$

$$Q_{E,L\ 可} = -Q_{P,L\ 可}$$

$$W_{E\ 可} = -W_{P\ 可}$$

上式と式 (1.12) と式 (1.14) から可逆サイクルにおいては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ことが分かる。

1.5.1 可逆サイクルの効率

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。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間で動作させる。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（図 1.16-1）。

$$\epsilon_{E,A} > \epsilon_{E,B} \tag{1.15}$$

効率の高い可逆サイクル A を熱機関として、可逆サイクル B 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[15]（図 1.16-2）、熱機関で取り出した仕事でヒートポンプを動作させる（図 1.16-3）。式 (1.12) と式 (1.15) 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。

$$|Q_{A,H}| < |Q_{B,H}| \tag{1.16}$$

上式とサイクルにおけるエネルギー保存の式 (1.11)（p. 23）と式 (1.13)（p. 24）より、

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

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。

$$|Q_{A,L}| < |Q_{B,L}| \tag{1.17}$$

[15]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。

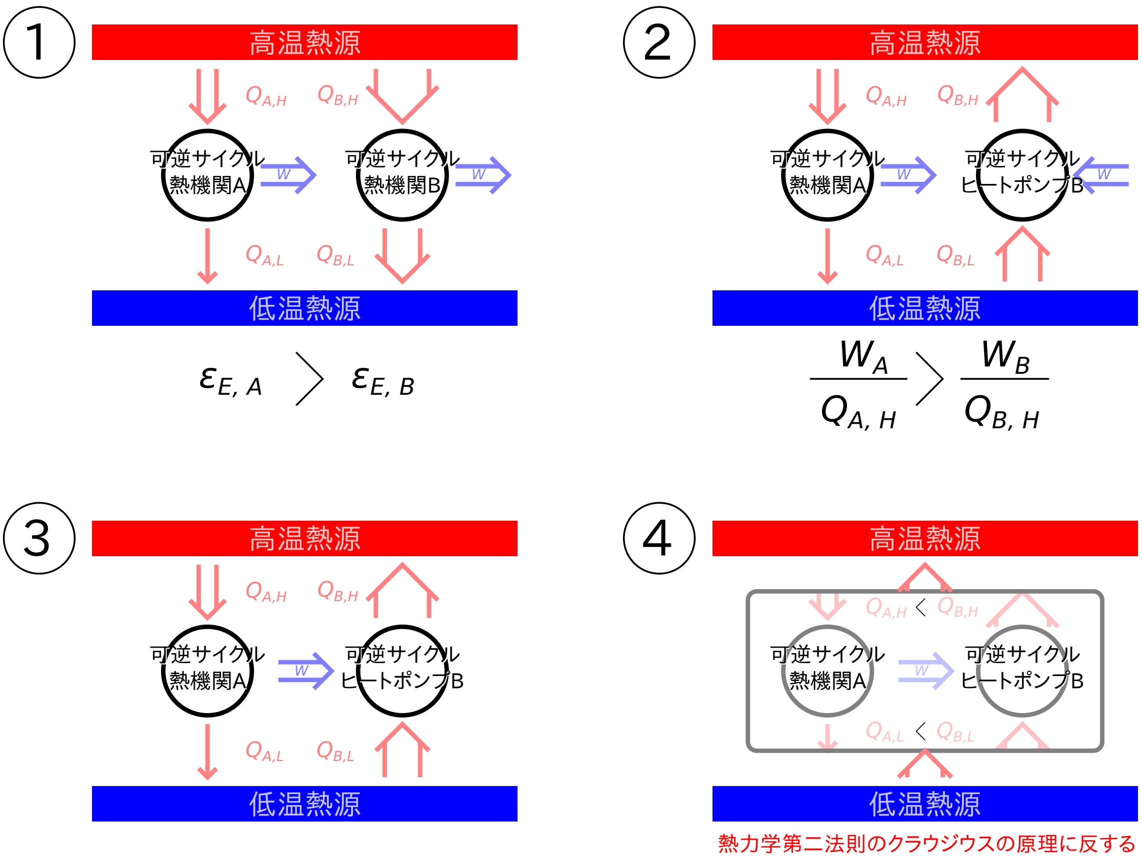

図 1.16　可逆サイクルの比較

この可逆サイクルである熱機関 A と可逆サイクルであるヒートポンプ B では、仕事は熱機関 A からヒートポンプ B へするため、周囲との仕事のやりとりはない。そのため図 1.16-4 のようにまとめて一つのサイクルとして考えることができる。高温熱源では、式 (1.16) 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 $Q_{B,H}$ 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 (1.17) 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 $Q_{B,L}$ 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。これは熱力学第二法則のクラウジウスの原理（1.3 節、p. 11）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。

同じ効率であれば、図 1.17 ように熱の移動がなく熱力学第二法則に反しない。よって、同じ二つの熱源で動作する可逆サイクルは、どんな中身のサイクルでも構成によらず必ず同じ効率となる。

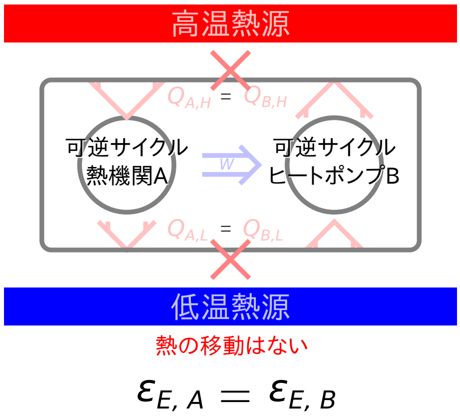

図 1.17 効率の等しい可逆サイクル

1.5.2 可逆サイクルの効率と不可逆サイクルの効率の比較

先に示した熱機関とヒートポンプどちらとしてでも動作できる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。まず可逆サイクルの熱機関と不可逆サイクルの熱機関の比較をする。不可逆サイクル熱機関 A と可逆サイクル熱機関 B を考える。ここで、不可逆の熱機関 A の効率 $\epsilon_{E,A\,\text{不}}$ が可逆サイクル熱機関 B の効率 $\epsilon_{E,B\,\text{可}}$ よりも高いと仮定しよう（図 1.18-1）。

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

効率の関係の式 (1.12)（p. 23）から、次式が成り立つ。

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

可逆サイクル熱機関 B は可逆であるのでヒートポンプとしても動作できる（図 1.18-2）ので、不可逆の熱機関 A が周囲に受け渡す仕事と同じだけ仕事を受け取る（$|W_A| = |W_B|$）ヒートポンプとして動作させる（図 1.18-3）と次式が成り立つ。

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

エネルギーの保存式 (1.11) と式 (1.13) と、仕事の大きさの関係（$|W_A| = |W_B|$）から、

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

となり、図 1.18-4 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（1.3 節、p. 11）に反する。このことから可逆サイクルの効率が必ず高くなるといえる。

不可逆の熱機関 A の効率 $\epsilon_{E,A\,\text{不}}$ が可逆サイクル熱機関 B の効率 $\epsilon_{E,B\,\text{可}}$ よりも低い場合には熱力学第二法則に反することはない（付録 B.4 p. 56 参照）。

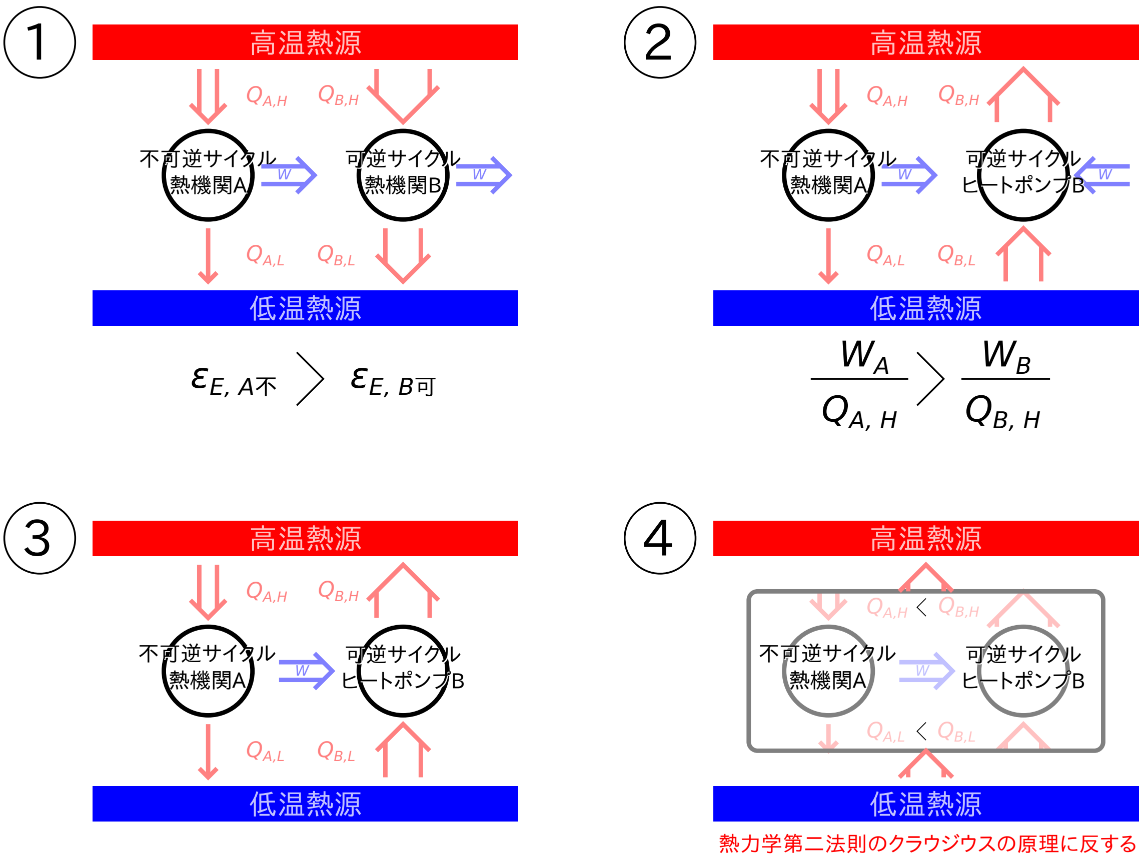

図 1.18 可逆サイクルと不可逆サイクルの比較

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 を比較する。ここで、不可逆のヒートポンプ B 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（図 1.19-1）。

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

式 (1.14)（p. 24）より次式が成り立つ。

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

可逆サイクルヒートポンプ A は可逆であるので熱機関としても動作できる（図 1.19-2）ので、不可逆のヒートポンプ B と同じ大きさの仕事で（$|W_A| = |W_B|$）熱機関として動作させる（図 1.19-3）と次式が成り立つ。

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

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（図 1.19-4）。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

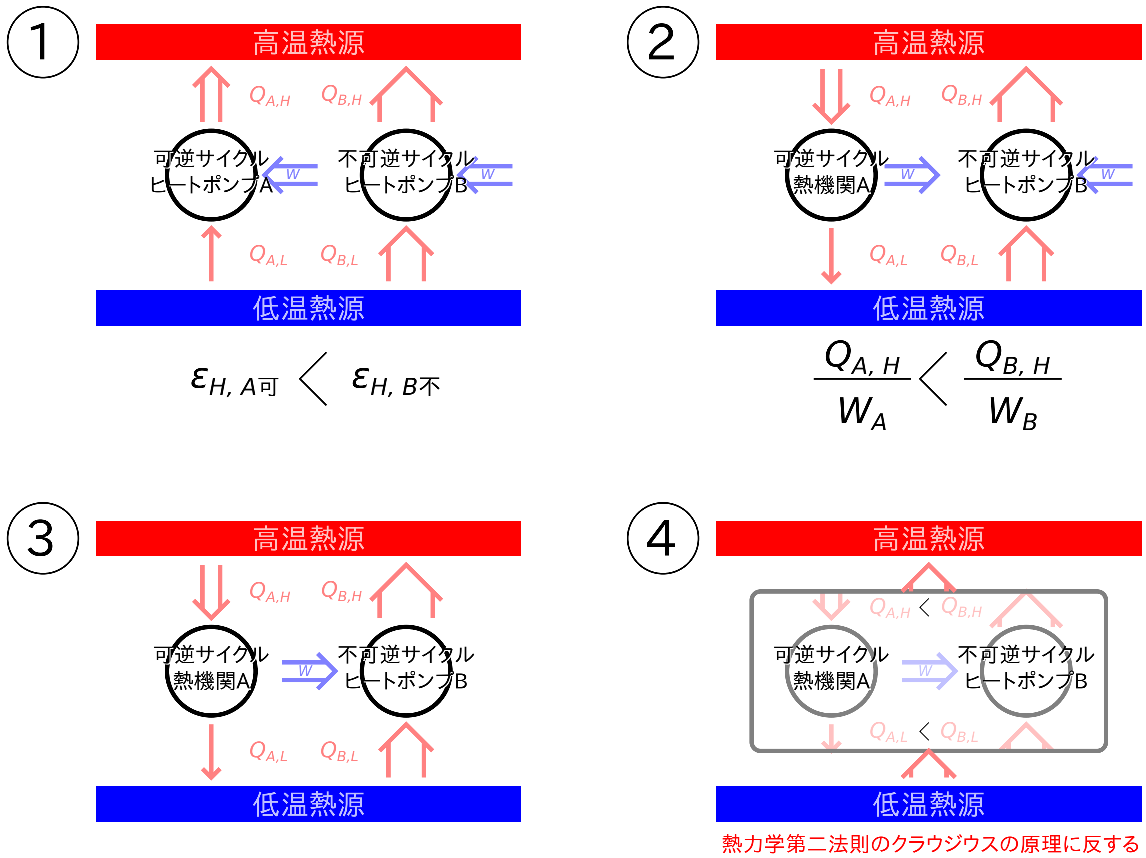

図 1.19 可逆サイクルのヒートポンプと不可逆サイクルのヒートポンプの比較

率は必ず不可逆サイクルの効率よりも高くなる。

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

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

1.5.3 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は、どんな中身のサイクルでも必ず同じ効率となりサイクルの構成によらない。同じ熱源でなく異なる熱源で動作する可逆サイクルでの効率はどちらが高くなるだろうか。このとき効率は可逆サイクルの構成にはよらないので、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 (1.4.3 節 p. 14) であるので、可逆サイクルの効率を決める条件は二つの熱源の温度のみである。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[16]。

$$\epsilon_{12\,可} = f(T_1, T_2) \tag{1.18}$$

[16] 可逆サイクルの効率が二つの熱源の温度によらず一定であれば、この関数は温度によらない定数となる。

この関数 $f(T_1, T_2)$ がどのような関数か明らかにするため、図 1.20 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。

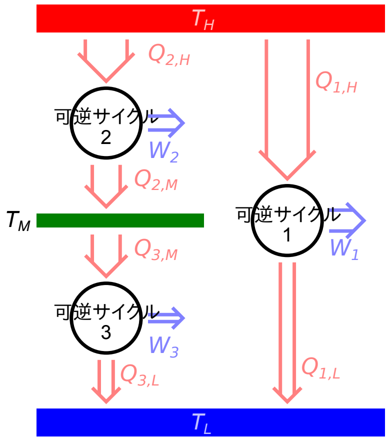

図 1.20　可逆サイクルの効率

この場合の各サイクルの効率はサイクルの効率の式 (1.12) (p. 23) と式 (1.18) から熱源の温度により次のように表される。

$$\epsilon_{1\,可} = \frac{|W_{1\,可}|}{|Q_{1,H\,可}|} = f(T_H, T_L) \tag{1.19}$$

$$\epsilon_{2\,可} = \frac{|W_{2\,可}|}{|Q_{2,H\,可}|} = f(T_H, T_M) \tag{1.20}$$

$$\epsilon_{3\,可} = \frac{|W_{3\,可}|}{|Q_{3,M\,可}|} = f(T_M, T_L) \tag{1.21}$$

ここで熱力学第一法則、式 (1.11) (p. 23) より

$$|Q_{1,H\,可}| = |Q_{1,L\,可}| + |W_{1\,可}|$$

$$|Q_{2,H\,可}| = |Q_{2,M\,可}| + |W_{2\,可}|$$

$$|Q_{3,M\,可}| = |Q_{3,L\,可}| + |W_{3\,可}|$$

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 (1.19)-式 (1.21)) を代入し変形すると以下の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{1,L\,可}|}{|Q_{1,H\,可}|} = 1 - \epsilon_{1\,可} = 1 - f(T_H, T_L) \tag{1.22}$$

$$\frac{|Q_{2,M\,可}|}{|Q_{2,H\,可}|} = 1 - \epsilon_{2\,可} = 1 - f(T_H, T_M) \tag{1.23}$$

$$\frac{|Q_{3,L\,可}|}{|Q_{3,M\,可}|} = 1 - \epsilon_{3\,可} = 1 - f(T_M, T_L) \tag{1.24}$$

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 $g(T_1, T_2)$ をおく。

$$g(T_1, T_2) = 1 - f(T_1, T_2) = \frac{|Q_{2\,可}|}{|Q_{1\,可}|} \tag{1.25}$$

式 (1.22)-式 (1.24) へ式 (1.25) 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。

$$\frac{|Q_{1,L\text{ 可}}|}{|Q_{1,H\text{ 可}}|} = g(T_H, T_L) \tag{1.26}$$

$$\frac{|Q_{2,M\text{ 可}}|}{|Q_{2,H\text{ 可}}|} = g(T_H, T_M) \tag{1.27}$$

$$\frac{|Q_{3,L\text{ 可}}|}{|Q_{3,M\text{ 可}}|} = g(T_M, T_L) \tag{1.28}$$

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[17] にそれぞれのサイクルを動作させて（$|Q_{2,M\text{ 可}}| = |Q_{3,M\text{ 可}}| = |Q_{M\text{ 可}}|$）、サイクル 2 とサイクル 3 を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、次式の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{M\text{ 可}}|}{|Q_{2,H\text{ 可}}|}\frac{|Q_{3,L\text{ 可}}|}{|Q_{M\text{ 可}}|} = \frac{|Q_{3,L\text{ 可}}|}{|Q_{2,H\text{ 可}}|} \tag{1.29}$$

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 の同じ二つの熱源の間で動作する可逆サイクルとみなせるので、サイクル 1 と効率は等しくなる。効率が等しいので伝わる熱の大きさの比はサイクル 1 と等しく次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{3,L\text{ 可}}|}{|Q_{2,H\text{ 可}}|} = \frac{|Q_{1,L\text{ 可}}|}{|Q_{1,H\text{ 可}}|} \tag{1.30}$$

式 (1.29) と式 (1.30) から次の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{M\text{ 可}}|}{|Q_{2,H\text{ 可}}|}\frac{|Q_{3,L\text{ 可}}|}{|Q_{M\text{ 可}}|} = \frac{|Q_{1,L\text{ 可}}|}{|Q_{1,H\text{ 可}}|}$$

上式の最左辺と最右辺に式 (1.26)、式 (1.27)、式 (1.28) 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[18]。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 が消えるように関数 g を、ある温度を表す関数 ϕ（ファイ）で以下の形で表す。

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

上式のように関数 g が温度の商の関数だと、次式のように T_M が左辺から消える。

$$g(T_H, T_M)g(T_M, T_L) = \frac{\phi(T_M)}{\phi(T_H)}\frac{\phi(T_L)}{\phi(T_M)} = \frac{\phi(T_L)}{\phi(T_H)} = g(T_H, T_L)$$

[17] 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。
[18] ここで関数 g（関数 f）が温度によらず一定であると成り立たないため、関数 g（関数 f）は定数ではない。

熱源の温度と、熱源とやりとりする熱量の関係をまとめると式 (1.25) と式 (1.5.3) より

$$\frac{|Q_{2\text{可}}|}{|Q_{1\text{可}}|} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)} \tag{1.31}$$

ここで ϕ は単一の温度の関数である。上式 (1.31) の関係から温度を定義する [3][19]。次の式の関係が成り立つように、T をそのまま温度の関数 ϕ と定義した温度を熱力学的温度（絶対温度）といい単位は [K](ケルビン) で表される。

$$\phi(T) = T$$

また日常使われる摂氏温度 t[℃] は次式で表される。

$$\phi(T) = t + 273.15$$

上二式から絶対温度 T[K] と摂氏温度 t[℃] の関係は次式で表される。

$$T = t + 273.15$$

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。

$$\frac{|Q_{2\text{可}}|}{|Q_{1\text{可}}|} = \frac{T_2}{T_1} \tag{1.32}$$

Q_1 と Q_2 は伝わる方向が逆であり、符号が逆となるので絶対値を外して変形し次式となる。

$$\frac{Q_{1\text{可}}}{T_1} = -\frac{Q_{2\text{可}}}{T_2} \tag{1.33}$$

式 (1.18)p. 29 と式 (1.25) p. 30、式 (1.32) 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の効率は次式 (1.34) で表される。

$$\epsilon_{12\text{可}} = 1 - \frac{|Q_{2\text{可}}|}{|Q_{1\text{可}}|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.34}$$

1.5.4　まとめ

熱力学第一法則と熱力学第二法則が成り立つことから、可逆サイクルでは熱源の温度の比で伝わる熱量の比が決まり、また効率も熱源の温度の比で決まることを示した。また、可逆サイクルの効率は必ず不可逆の効率よりも高くなる。

1.5.5　問題

熱源として 5 ℃（深層の海水の温度）、20 ℃（大気の温度）、100 ℃（沸騰しているお湯の温度）、1000 ℃（燃焼の温度）がある。この中で可逆サイクルの熱機関を動作させた際に最も効率の高くなる熱源の組み合わせはどれか。また、効率を求めよ。

[19]詳細は 2.2 節 p. 40 に記す

1.5.6 解答

可逆サイクルの熱機関の効率は式 (1.34)（p. 32）で表される。二つの熱源の差が大きいほど効率は良くなるため、5 ℃と 1000 ℃の組み合わせが最も効率が高くなる。式 (1.34) 中 T_1[K] が高温熱源温度、T_2[K] が低温熱源の温度であるので、それぞれ求める。

$$T_1 = 1000 + 273.15 = 1273.15K$$

$$T_2 = 5 + 273.15 = 278.15K$$

$$\epsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{1273.15K - 278.15K}{1273.15K} \simeq 0.781$$

効率は 0.781 である。

1.6 可逆サイクルの過程 (カルノーサイクル)

1.6.1 準静的過程

可逆サイクルは可逆過程から成り立つ。しかし、可逆サイクルの熱機関やヒートポンプでも熱が伝わる過程は必ず不可逆の過程となる（1.3.2 節 p. 12）。そこで、可逆での熱の移動を考えるために現実には実現不可能ではあるが、無限の時間をかけて熱を伝える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。1.4.1 節 (p. 13) 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[20]。

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。そこで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、ピストンが動く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

[20] 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。

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、熱平衡が成り立つためには温度分布がなく、力学平衡のためには圧力分布がなく渦などの流れはない状態とならなくてはならない。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可逆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の詳細については、付録 B.5（p.57）に記す。また、準静的過程が可逆となり、準静的過程でないと不可逆過程となる理由については、付録 B.6（p.57）に記す。

1.6.2　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。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（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）。1.4 節 (p. 13) 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 1.9 と図 1.13 であり、まとめて書くと図 1.21 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 1.22 に示す。図 1.21 と図 1.22 中の過程の番号は対応している。

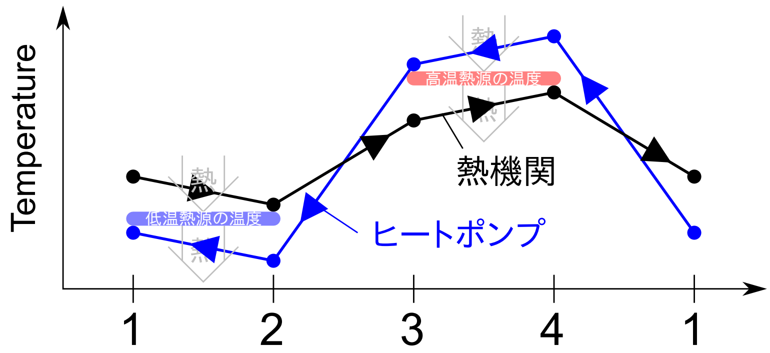

図 1.21　熱機関とヒートポンプにおける温度変化

図 1.21、図 1.22 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。

可逆のサイクルでは、全ての過程を逆向きにも動作させることが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。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

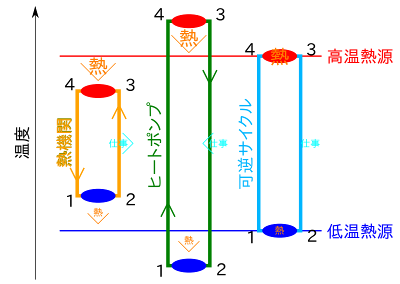

図 1.22 熱機関とヒートポンプにおける熱源との関係

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（図 1.21 の過程 4 → 3)。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（図 1.21 の過程 3 → 4)。そのため図 1.23 の過程 3 → 4 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。可逆のサイクルとなるためには図 1.21 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。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。

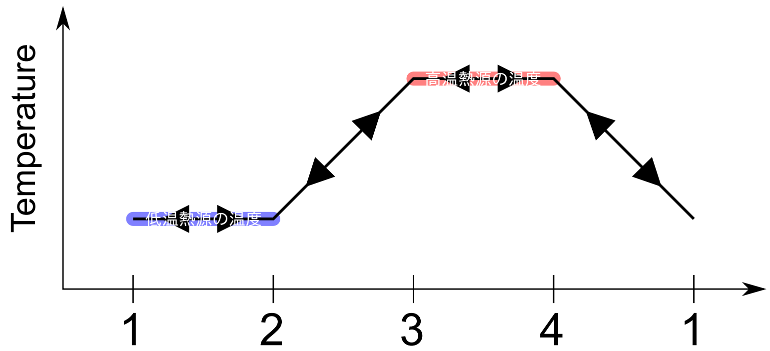

図 1.23 可逆サイクルにおける温度変化

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。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、温度の変わる過程である図 1.23 の過程 2 → 3 と過程 4 → 1 での過程は熱のやりとりのない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。この可逆サイクルをカルノーサイクルと呼ぶ。

1.7 可逆サイクル（カルノーサイクル）での熱と仕事

可逆サイクルであるカルノーサイクルでの熱と仕事のやりとりについての詳細を示す。1.6.2 節で示したように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（図 1.24)。

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

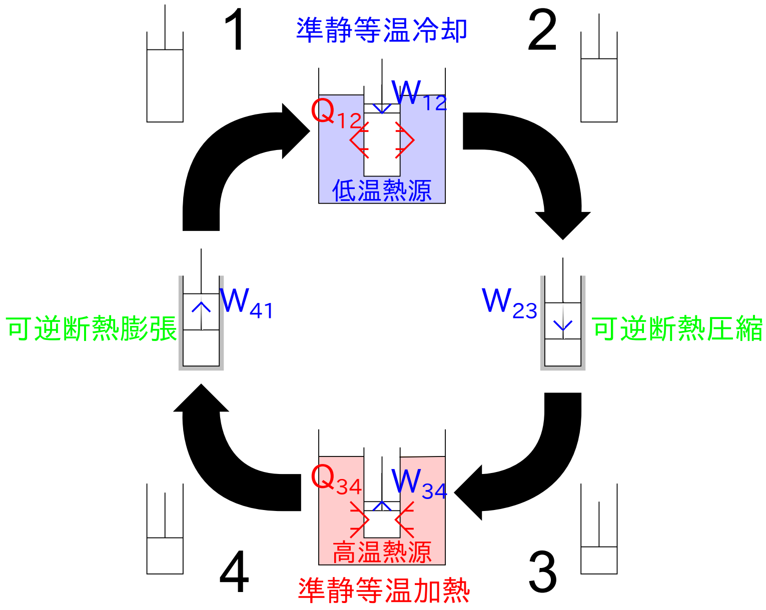

図 1.24 カルノーサイクル

1.7.1 断熱過程

断熱過程では周囲と熱のやりとりをしない。熱力学第一法則の式 (1.7) p. 7 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によって決まる状態量であるので、過程の前後の状態が分かれば、得られる仕事が分かる。

1.7.2 準静等温過程

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、仕事を取り出す場合は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り、仕事をする場合は必ず不可逆過程で必要な仕事以下となることを熱力学第二法則トムソンの原理（1.3 節 p.11）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」と表現される。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、取り出した仕事が周囲からされた仕事より大きくなってはいけない。図 1.25 のように体積が V_A の状態 A から体積が V_B の状態 B（ここで $V_A < V_B$）へ膨張する過程 A → B（以後 AB）では周囲に仕事 W_{AB} をし、再度状態 A へ戻る圧縮過程 B → A（以後 BA）では周囲から仕事 W_{BA} をされる。熱力学第二法則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、可逆のサイクルでも不可逆のサイクルでも以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB}| \leq |W_{BA}| \tag{1.35}$$

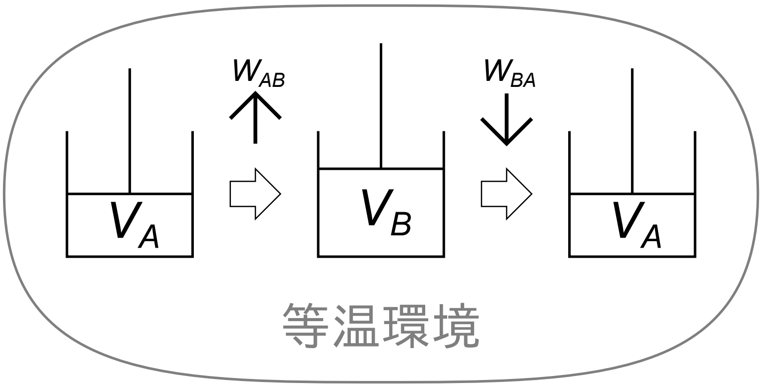

図 1.25　等温過程

次に式 (1.35) が準静等温過程（可逆過程）の場合と不可逆等温過程の場合の関係を示す。過程 AB、過程 BA ともに準静等温過程（可逆過程）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、仕事が等しくならないとすると、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 (1.35) 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。

$$|W_{AB\,\text{可}}| = |W_{BA\,\text{可}}| \tag{1.36}$$

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にも、式 (1.35) から以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB\,\text{可}}| \leq |W_{BA\,\text{不}}| \tag{1.37}$$

また、同様に過程 AB が不可逆等温過程で過程 BA が準静等温過程の場合にも、式 (1.35) から以下の式が成り立つ。

$$|W_{AB\,\text{不}}| \leq |W_{BA\,\text{可}}| \tag{1.38}$$

上で求めた可逆過程と不可逆過程の関係を示した式 (1.36) から式 (1.38) より圧縮過程、膨張過程それぞれでの可逆・不可逆の過程の関係を示す。過程 AB の環境から仕事を取り出す膨張過程の関係は式 (1.36) と式

(1.38) から、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。

$$|W_{AB\,不}| \leq |W_{AB\,可}|$$

過程 BA の仕事をする圧縮過程の関係は式 (1.36) と式 (1.37) から、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。準静等温過程は膨張の過程において必ず不可逆の過程よりも大きな仕事を取り出せ、圧縮の過程では不可逆の過程よりも必要な仕事は少ない。可逆過程については B.6（p.57）に詳細を記す。

熱力学の第一法則の式 (1.7) p. 7 より

$$\Delta U = Q + W$$

と表される。ここで左辺の ΔU は内部エネルギーが状態量であるので、変化の前後の状態で決まる。また、準静等温過程では仕事 $W_{可}$ も前後の状態で決まるため、準静等温過程では熱量 $Q_{可}$ も前後の状態で決まる[21]。

1.8 まとめ

熱と仕事がエネルギーであり保存されることを熱力学第一法則（1.2 節 p. 4）とし、熱の伝わりや発熱は不可逆であることを第二法則（1.3 節 p. 11）として基本の法則とする。この二つの法則から、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どんなサイクルでも構成によらず必ず同じ効率となる。 - 1.5.1 節 p. 25
- 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。 - 1.5.2 節 p. 27
- 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。

$$\frac{|Q_{2\,可}|}{|Q_{1\,可}|} = \frac{T_2}{T_1} \tag{1.32}$$

Q_h と Q_l は伝わる方向が逆であり、符号が逆となるので絶対値を外して変形し次式となる。

$$\frac{Q_{1\,可}}{T_1} = -\frac{Q_{2\,可}}{T_2} \tag{1.33}$$

- 1.5.3 節 p. 29

[21] 準静過程でない場合は仕事が前後の状態で決まらないため、熱量もどの程度の大きさとなるか前後の状態だけでは分からない。

- 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。 - 1.6.2 節 p. 34

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や海水の温度）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ことがわかる。

第 2 章　状態量（熱力学関数）

2.1　圧力

2 つの系を図 2.1 のように摩擦のない可動壁（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。

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

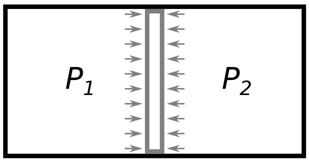

図 2.1　圧力と力学平衡

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。2 つの系が熱平衡にあるとき、2 つの系の温度は等しい。熱力学第零法則でこの熱平衡の関係をしめす。図 2.2 のように 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（$T_A = T_B$）、系 A と系 C も熱平衡にある（$T_A = T_C$）とき、系 B と系 C も熱平衡である（$T_B = T_C$）。これが熱力学第零法則である。

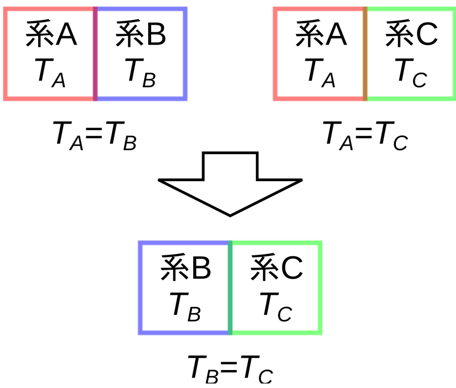

図 2.2　第零法則

温度の基準として 1990 年国際温度目盛 (ITS-90)[3] 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。図 2.3 のように質量であれば、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、2 つで 0.2 m、3 つで 0.3 m と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（2 つで 49.1122 K のように)。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。

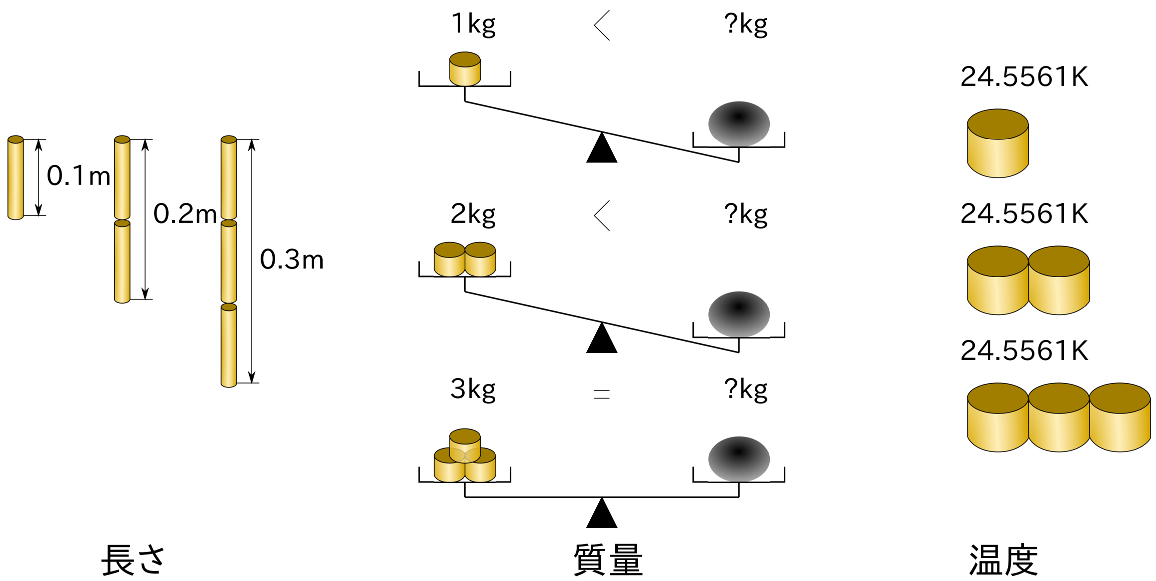

図 2.3　長さと質量と温度

その基準の間の温度は 1.5.3 節の式 (1.32) p. 32 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 [3]。

$$\frac{|Q_{2\,\text{可}}|}{|Q_{1\,\text{可}}|} = \frac{T_2}{T_1} \tag{1.32}$$

しかし、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 [3] を参照すると良い。

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やエントロピーの定義については田崎の教科書 [4] が詳しい。

2.3.1　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、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（1.7.2 節 p. 36）。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には、$W_{AB\text{ 可}}$ の値は負とな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　定義

エントロピーを定義する。以下のエントロピーの定義の導出はイメージのしやすさを優先しているため、厳密な考え方については他の熱力学の教科書 [2][4] 等で確認するとよい。断熱された系において不可逆の指標となる状態量として次の三つが成り立つようにエントロピーを定義している。

1. 断熱された一つの系での可逆の変化では仕事の作用があってもエントロピーは変化しない。
2. 断熱された一つの系の状態が変化した際、不可逆の変化であればエントロピーが増加する。
3. 全体は断熱された内部に複数の系が存在し、それぞれの系の間では熱のやりとりがある場合でも全体では条件 1 と条件 2 が成り立つ。

条件 1 で示したように断熱された系が可逆変化した場合、エントロピー S は変化しないように定義したい。可逆断熱変化でのエントロピーの変化を $dS_{\text{可逆断熱}}$ とすると条件 1 は次式で表される。

$$dS_{\text{可逆断熱}} = 0 \qquad (2.1)$$

条件 2 の不可逆の変化で増加する性質を考える。熱が関わると現象は不可逆となる[1]（1.3.2 節 p.12）。熱力学第二法則クラウジウスの原理（1.3 節 p.11）に定義されるように低温から高温へ他に影響を及ぼさず熱を伝えることはできない。温度差がある物体間で熱が伝わる場合は必ず不可逆となる（温度の高い物体から低い物体に熱は伝わるが、温度の低い物体から高い物体へは熱は伝わらない)。熱が発生する場合も不可逆である。例えば、系の内部では運動エネルギーが粘性消散[2]により熱となる。多くの場合で力学的エネルギーが内部エネルギーへ変化し、発生した熱が多い場合は不可逆な変化が大きい。そのため、熱量 Q[J] とエントロピーの変化量 ΔS が比例するように条件 2 は次のように表される。

$$\Delta S \propto Q \tag{2.2}$$

条件 3 の全体は断熱された内部で熱のやり取りのある複数の系の場合を考える。高温物体と低温物体の間で可逆サイクルであるカルノーサイクルを用いると、高温熱源から低温熱源へと熱が伝わる際に仕事を取り出し、逆の過程では仕事を与えて低温熱源から高温熱源へ熱を伝えることができる。カルノーサイクルではこのように仕事が作用することで可逆の過程で熱を伝えることができる。高温熱源の系と低温熱源の系[3]、カルノーサイクルが図 2.4 のように全体として断熱されているとき、カルノーサイクルの過程は可逆であるので、条件 3（複数の系で条件 1）が成り立つように、サイクルが動作しても全体としてエントロピーが増加しないようにエントロピーを定義したい。サイクルでは初めと終わりの状態が変わらないため状態は変化せず状態量も変わらない。そのためカルノーサイクルの系ではエントロピーは変化しない。熱機関としての動作を考えると、条件 2 式 (2.2) より高温熱源は熱を奪われるためエントロピーの減少を考え、低温熱源は熱を受け取るためエントロピーの増加を考える。この高温熱源の系でのエントロピーの減少と低温熱源の系でのエントロピーの増加が次式のように等しくなり、可逆過程であるので全体としてエントロピーが変化しないように定義する。

$$\Delta S_H = -\Delta S_L \tag{2.3}$$

条件 1 条件 2 を満たすために、式 (2.1) と式 (2.2) の両方を満たし、条件 3 を満たすため可逆サイクルであるカルノーサイクルを含む系でエントロピーが変化しない（式 (2.3)）ように、エントロピーの定義をしたい。

カルノーサイクルでの熱源とやりとりをする熱と温度の関係は、式 (1.33) p. 32 より熱源 1 を高温熱源、熱源 2 を低温熱源とすると以下の式で表される。

$$\frac{Q_{H\,可}}{T_H} = -\frac{Q_{L\,可}}{T_L} \tag{1.33}$$

熱量をその時の温度で割った値でエントロピーの変化量を式 (2.4) のように定義すれば、式 (2.1) と式 (2.2) の両方を満たし、カルノーサイクルと熱をやり取りする高温熱源の系で減少するエントロピーと低温熱源の系で

[1]条件 2 では断熱された一つの系を考えているので、発熱のみで熱の伝わりを考慮する必要はないが、条件 3 のために熱の伝わりも考える。
[2]流れで渦が発生し徐々に小さな渦となり、粘性により渦の運動エネルギーが熱に変換される
[3]ここで熱源は 1.4.314 で示したように

増加するエントロピーの和はゼロとなる。

$$\Delta S \equiv \frac{Q_{可}}{T} \tag{2.4}$$

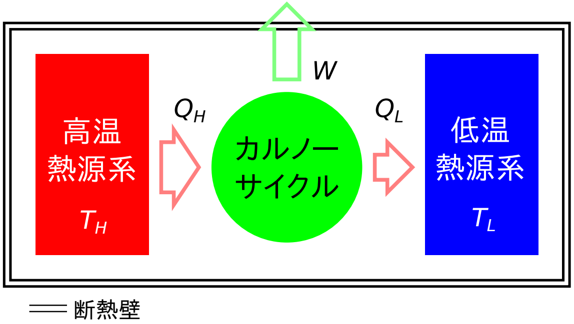

図 2.4　熱源とカルノーサイクル

図 2.4 に示す系で、高温熱源と低温熱源が有限の大きさであれば、カルノーサイクルから熱をやりとりすることで温度が変わるため、等温変化とならない。しかし、等温変化と見なせるように、熱源の温度の変化が十分に小さくなる微小な熱量 dQ_h が高温 T_h の系からカルノーサイクルへ伝わり、微小な熱量 dQ_l がカルノーサイクルから低温 T_l の系へ伝わったときを考える。高温の系で微小な熱量 dQ_h による微小なエントロピーの変化 dS_h は次式で表される。

$$dS_h = \frac{dQ_{h\ 可}}{T_h}$$

低温の系で微小な熱量 dQ_l による微小なエントロピーの変化 dS_l は次式で表される。

$$dS_l = \frac{dQ_{l\ 可}}{T_l}$$

この状態で、カルノーサイクルでの温度と熱量の式 (1.33) から次式のように高温の系でのエントロピーの減少量と低温の系でのエントロピーの増加量が等しくなる。

$$dS_h + dS_l = \frac{dQ_{h\ 可}}{T_h} + \frac{dQ_{l\ 可}}{T_l} = 0$$

十分に小さな変化であれば、温度の変化も小さく等温過程と見なせる。十分に小さい可逆変化での $dQ_{可}$ により、次式のようにエントロピーを定義する。

$$dS \equiv \frac{dQ_{可}}{T} \tag{2.5}$$

1.7.2 節 p. 36 で示したように、準静等温過程であれば、Q は内部エネルギーの変化量と前後の状態によってのみ決まるため、エントロピー S も前後の状態で変化量が決まり、状態量であると言える。

2.4.2　ヘルムホルツの自由エネルギーとの関係

可逆サイクルで伝わる熱によりエントロピーの変化は以下の式 (2.4) で表される。

$$\Delta S = \frac{Q_{可}}{T} \tag{2.4}$$

また、可逆過程であ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、状態 1 から状態 2 に変化する準静等温過程での仕事は以下のように表される。

$$W_{12\,可} = -(F_1 - F_2)$$

熱力学の第一法則式 (1.7) p. 7 より次式が成り立つ。

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

これより等温準静過程 1 → 2 における熱は次のように表される。

$$Q_{12\,可} = -(U_1 - U_2) + (F_1 - F_2) \tag{2.6}$$

等温準静過程での熱は上式 (2.6) のように内部エネルギー U[J] とヘルムホルツの自由エネルギー F[J] で表され、式 (2.4) に代入すれば次のように変形できる。

$$\begin{aligned}
\Delta S_{12} &= \frac{Q_{12\,可}}{T_{12}} \\
&= \frac{(U_1 - U_2) - (F_1 - F_2)}{T_{12}} \\
&= \frac{(U_1 - U_2) - (F_1 - F_2)}{T_{12}} \\
&= \frac{U_1 - F_1}{T_{12}} - \frac{U_2 - F_2}{T_{12}}
\end{aligned}$$

変化量 ΔS_{12} を差で表すと次式となる。

$$S_1 - S_2 = \frac{U_1 - F_1}{T_{12}} - \frac{U_2 - F_2}{T_{12}}$$

上式中で各状態ごとの状態量の関係を示すと、エントロピーを可逆の条件をつけることなく次式のように表せる。

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

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。しかし、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、図 2.5 のように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い（式 (1.7) p. 7）ことから次式のように表される。

$$Q = \Delta U - W$$

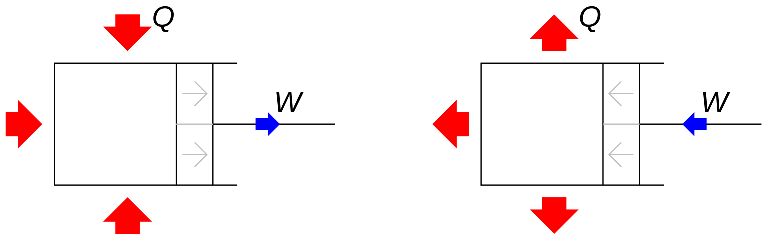

図 2.5　体積の変化する系

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しているので、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。

$$Q = \Delta U + P\Delta V \tag{2.7}$$

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 (2.7) へ代入すると、大気圧で可動壁に囲まれた系のような等圧過程に必要な熱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ぼ存在せず、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。

現実的な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系を非常に小さくとり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 [5]。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 [5][6] 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 [7] もわかりやすい。

付 録A　熱力学第二法則と不可逆性

A.1　可逆と不可逆

実際に起こる現象は全て不可逆であり、可逆の現象は理想化された現象である。可逆の現象は時間がそのまま進んだ場合の変化を逆向きにした場合の変化も起こすことができる[1]。

例えば、完全な真空中で空気抵抗がなく重力のみが作用する理想的な環境を仮定した場合、支えていたボールを離して落ちる現象は可逆となる。重力加速度 g を 9.8 m/s² とすると、10 秒後のボールの速度 v は

$$v = 0\text{m/s} + gt = 0\text{m/s} + 9.8\text{m/s}^2 \times 10\text{s} = 98\text{m/s}$$

98 m/s となる（図 A.1 順方向)。時間を順方向に進めた場合にボールを離して 10 秒後に下向き 98 m/s となるまでの 10 秒を、時間を逆に進める現象を考える。逆の現象を考えると、始めの状態においてボールは上向きに 98 m/s の速度で移動している。空気抵抗がないことを仮定しているので、下向きに 9.8 m/s² で加速されるので、10 秒後にボールの速度は 0 m/s となり停止する（図 A.1 逆方向)。時間が順方向に進む現象も、逆方向に進む現象も物理的に異常はなく、10 秒後の状態の方向を逆にした状態から 10 秒経過すると始めの状態に戻る。

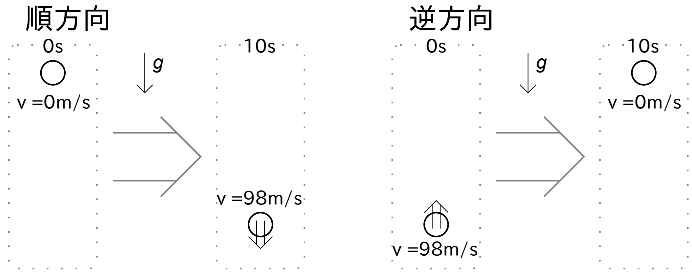

図 A.1　可逆現象

同じようにボールを離す場合でも空気抵抗があれば不可逆となる。図 A.2 順方向に示すように、空気抵抗は移動方向の逆向きの重力と逆向きに作用しボールを離して 10 秒後の速度は、空気抵抗が作用しない場合に比べると速度は小さくなる（例えば 95 m/s)。図 A.2 逆方向に示すように、この逆の現象を考える。順方向の現象の逆を考えるので、始めにボールは上向きに 95 m/s の速度を持っている。上向きに運動している場合には重力と同じ方向に空気抵抗が働くため、10 秒間での速度変化は空気抵抗がないときよりも大きくなる。そのため、10 秒経過する前に速度はゼロとなり、落下をはじめる。空気抵抗がない場合、10 秒で 98 m/s 変化する

[1]現象をカメラで動画を撮って、そのまま再生した場合と逆再生をした場合にどちらの映像も現象に異常がない場合が可逆の現象である。

が、空気抵抗があるとより大きく変化するため、95 m/s から 10 秒後には下向きに 3 m/s 以上の速度となる。このように空気抵抗がある場合は、時間を逆向きに進めた場合に 10 秒経過後に順方向の始めの状態には戻らず、不可逆である。

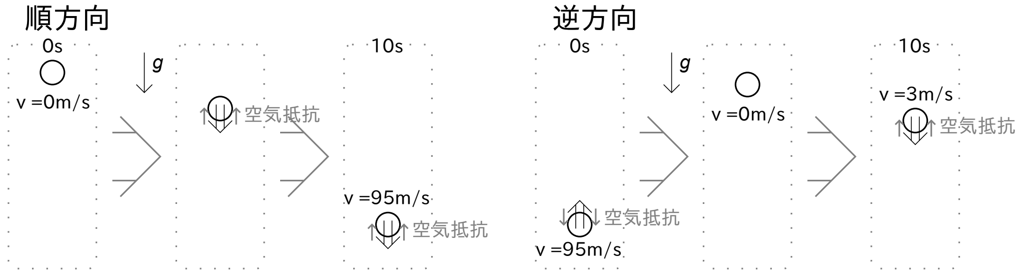

図 A.2 不可逆現象

熱が伝わる現象は必ず不可逆となる。高温の物体と低温の物体を接触させて、２つの物体の温度が近くなる現象を考える。100 ℃の物体と 10 ℃の物体を 10 秒間接触させ、90 ℃と 20 ℃に変化する現象を考える。逆向きの現象を考える場合、運動していないため方向は変化しない（静止していれば動画を逆向きに再生しても方向は変わらない)。10 秒後の状態、90 ℃と 20 ℃の物体を接触している状態から始めると、熱は高温から低温へしか伝わらないため、100 ℃と 10 ℃に戻ることはなく、85 ℃と 25 ℃とより近い温度へと変化する。

発熱や熱が伝わる現象は必ず不可逆になる。空気抵抗をともなうボールでは摩擦によって運動エネルギーが摩擦熱に変換される。

A.2 熱力学第二法則のトムソンの原理と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 A.3 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 A.4 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。

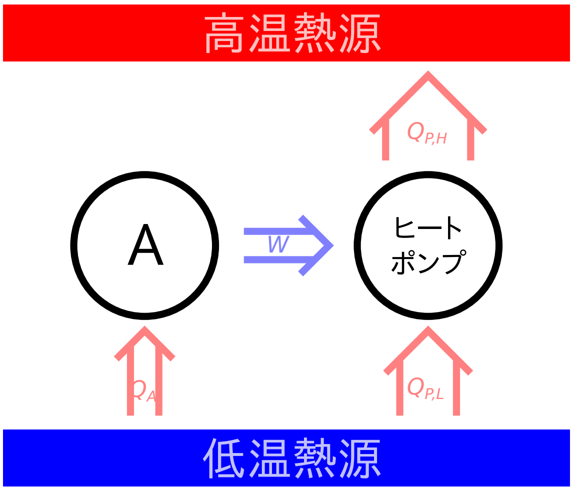

図 A.3　Thomson

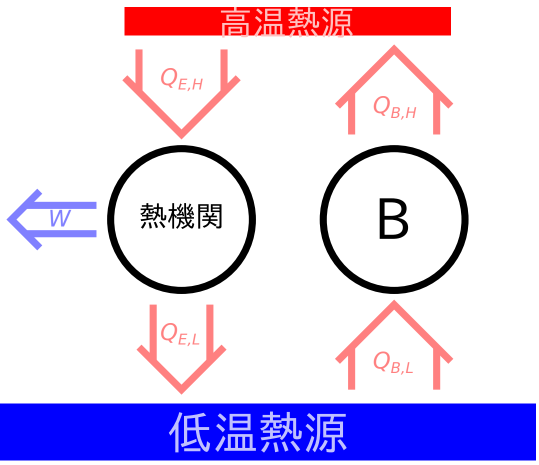

図 A.4　Clausius

付 録B　サイクルと準静的過程

B.1　自由膨張過程

冷凍機やヒートポンプで使われる膨張弁とは異なる。ゆっくりだと剥離が起こらなくて

B.2　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（図 B.1）。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}[Pa] とピストンの断面積 A_{pis}[m²] で $P_{sys}A_{pis}$[N] と表される。周囲からピストンへの力は、周囲の圧力 P_{env}[Pa]、ピストンの断面積 A_{pis}[m²]、ピストンの支持棒の力 F_{pis}[N] で $P_{env}A_{pis} + F_{pis}$[N] と表される。この力の釣り合いから次式が成り立つ。

$$P_{sys}A_{pis} = P_{env}A_{pis} + F_{pis} \tag{B.1}$$

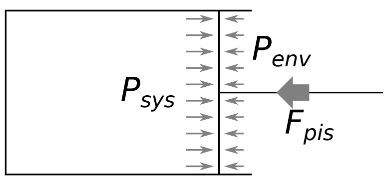

図 B.1　力の釣り合い（系の圧力が高い場合）

例えば車のエンジンのピストンなどは大気中で動作するため、周囲の空気にも仕事をしている。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。

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

このとき、ピストン内部の圧力が 10.0 MPa(P_{env} = 10.0 MPa = 10000000 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。

$$P_{sys}A_{pis} = 10000000\mathrm{Pa} \times 0.01\mathrm{m}^2 = 100000\mathrm{N} = 100\mathrm{kN}$$

上の 2 つの値を式 (B.1) 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。

$$100\mathrm{kN} = 1\mathrm{kN} + F_{pis}$$

$$F_{pis} = 99\mathrm{kN}$$

支持棒が 99kN 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 $\Delta V = 0.0005\mathrm{m}^3$ 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。

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

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。

$$W_{sys} = P_{sys}\Delta V = 10000000\mathrm{Pa} \times 0.0005\mathrm{m}^3 = 5000\mathrm{J}$$

$$W_{env} = P_{env}\Delta V = 100000\mathrm{Pa} \times 0.0005\mathrm{m}^3 = 50\mathrm{J}$$

$$W_{pis} = F_{pis}\Delta l = 99000\mathrm{N} \times 0.05\mathrm{m} = 4950\mathrm{J}$$

系は 5000 J の仕事をしている。そのうち支持棒に 4950 J、周囲に 50 J の仕事をしている。支持棒にされる仕事 4950 J がとり出される仕事、車のエンジンであれば車の動力である。

　では、図 B.2 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。例えば注射器を大気圧下で引く場合は注射器の内部の圧力が低い。ピストン（注射器）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。

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

上の 2 つの値を式 (B.1) 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。

$$0.5\mathrm{kN} = 1\mathrm{kN} + F_{pis}$$

$$F_{pis} = -0.5\mathrm{kN}$$

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。

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

$$W_{env} = P_{env}\Delta V = 100000\mathrm{Pa} \times 0.0005\mathrm{m}^3 = 50\mathrm{J}$$

$$W_{pis} = F_{pis}\Delta l = -500\mathrm{N} \times 0.05\mathrm{m} = -25\mathrm{J}$$

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。

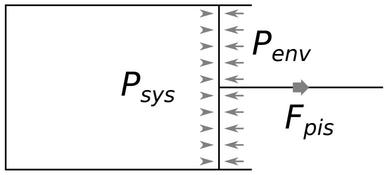

図 B.2 力の釣り合い（系の圧力が低い場合）

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。

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。

系がピストンへした仕事 = 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。

B.3 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 B.3 のような簡単なサイクルをまず考えよう。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、元の状態までピストンを引き、まわりから熱を奪う（状態 2 から状態 1)。

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する（2 → 3）(図 B.4)。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 B.5)。

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}[J] とまわりとやりとりした熱量 Q_{12}[J]、

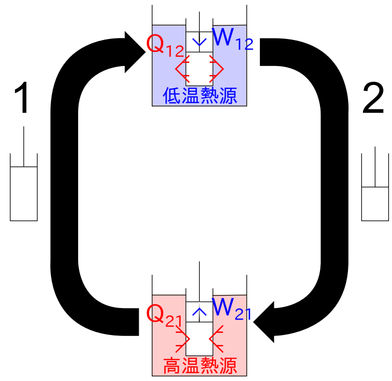

図 B.3　簡単なサイクル

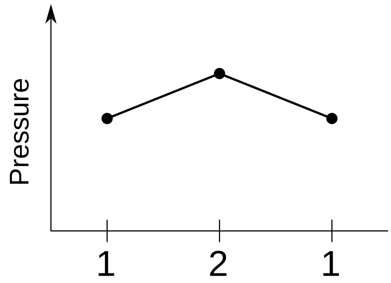

図 B.4　圧力変化

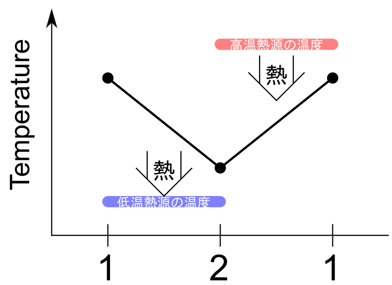

図 B.5　温度変化

仕事 W_{12}[J] の関係は式 (1.7) より以下のようになる。

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

同様に式 (1.7) 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

$$Q_{12} + W_{12} + Q_{21} + W_{21} = 0 \tag{B.2}$$

となる。ここで、状態 1 から状態 2 での仕事 W_{12}[J] 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}[J] 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、

$$W_{12} + W_{21} = 0 \tag{B.3}$$

となる。式 (B.2) と上式 (B.3) より次式が得られる。

$$Q_{12} + Q_{21} = 0 \tag{B.4}$$

式 (B.3) と式 (B.4) から、状態 1 から状態 2 での熱 Q_{12}[J] と状態 2 から状態 1 での熱 Q_{21}[J] 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。また、図 B.5 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。

B.4　可逆サイクルの効率

可逆サイクルの熱機関としての性能が不可逆サイクルの熱機関の性能よりも低いと熱力学第二法則に反することを 1.5.2 節（p. 27）に示した。不可逆サイクル熱機関 A と可逆サイクル熱機関 B を考える。ここで、不可逆の熱機関 A の効率 $\epsilon_{E,A\,\text{不}}$ が可逆サイクル熱機関 B の効率 $\epsilon_{E,B\,\text{可}}$ よりも低い場合には熱力学第二法則に反しないことを示す（図 B.6）。

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

式 (1.14)（p. 24）より次式が成り立つ。

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

不可逆の熱機関 A は逆にヒートポンプとして動作させることはできない。可逆の熱機関 B は可逆であるのでヒートポンプとしても動作できる（図 B.6-2）ので、不可逆の熱機関 A と同じ大きさの仕事で（$|W_A| = |W_B|$）ヒートポンプとして動作させる（図 B.6-3）と次式が成り立つ。

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

全体として高温熱源から低温熱源に熱が伝わっている（図 B.6-4）ので、熱力学第二法則に反しない。

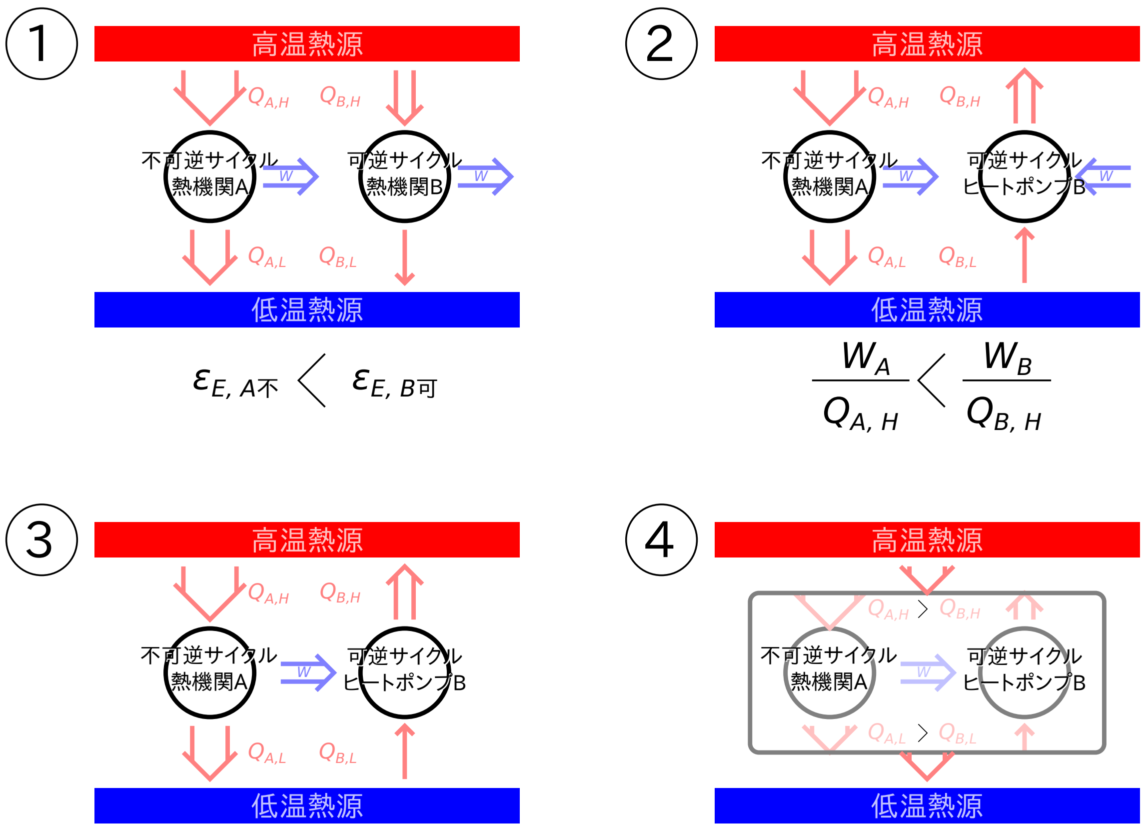

図 B.6　可逆サイクルと不可逆サイクルの比較

B.5　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。壁での熱伝導による熱の伝わりを考えると、熱伝導の式（フーリエの法則[1]）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[J] は伝わる熱量、A[m²] は熱の伝わる面積、$k\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}\cdot\mathrm{m}}\right]$ は壁の熱伝導率、l[m] は壁の厚さ、Δt[s] は経過時間である。ここで、温度差 ΔT[s] に微小な温度差 ΔT_{lim0}[s] 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[m²]、熱伝導率 $k\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}\cdot\mathrm{m}}\right]$ は有限の大きさであり、経過時間 Δt[s] 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[s] が ∞ である場合のみ、分母の ∞ を消すとことができるため、無限の経過時間でのみゼロの極限をとった差により熱を伝えることができる。

B.6　不可逆過程での不可逆損失

準静的過程でない過程が不可逆過程となる場合には、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。どちらの場合でも、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。

[1]詳細は伝熱のテキスト [8][9] を参照すること

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。力学平衡が成り立たない場合には、このピストンを挟んで周囲と系の圧力が異なる。この原因として、ピストンが動く際のピストンと容器との間で働く摩擦力と、ピストンを動かすために必要な慣性力に対する力が考えられる。摩擦力などの力が働いている際には周囲と系と間に圧力差がある。

質量 m_{pis}[kg] のピストンの速度 v[m/s] を変化させる（停止の速度ゼロから増やす）には、慣性力に対して次式で表される力 F_{pis}[N] 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}[m²] であれば、系の圧力 P_{sys}[Pa] と周囲の圧力 P_{env}[Pa] 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[Pa] 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。

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となっていない条件として、内部で圧力分布があり流れが起きる状態があげられる。

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ている）。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ことでも熱平衡が成り立たなくなる（粘性消散）。熱に変換され発熱することにより、ある場所での温度が高くなり熱平衡ではなくなる。

また、熱が移動するには温度差が必要であり、必ず熱平衡状態とはならない。固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）[2]。

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

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、T_{env} [K] は壁の周囲側の温度、T_{sys} [K] は壁の内部側の温度、l [m] はピストンの壁の厚さ、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。熱は熱平衡状態では伝わらない。

内部での温度が一定ではなく温度分布ができていれば熱平衡ではない。また、等温変化において圧力変化での圧縮や膨張による温度変化が、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

[2]詳細は伝熱のテキスト [8][9] を参照すること

の温度とは異なる。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[3]。

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。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. 46）が成り立っており十分に小さな系を考えれば、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[4]がある場合は不可逆）。

[3]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。

[4]流れで渦が発生し徐々に小さな渦となり、粘性により運動エネルギーが熱に変換される

関連図書

[1] 日本熱物性学会. 熱物性ハンドブック. 養賢堂, 2008.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 田崎晴明. 熱力学-現代的な視点から. 培風館, 2000.

[5] 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.

[6] 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.

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

[8] 日本機械学会. 伝熱工学. 日本機械学会, 2005.

[9] 甲藤好郎. 伝熱概論. 養賢堂, 1964.