私でも分かる! 熱力学

椿 耕太郎

令和元年5月17日

はじめに

熱力学は、熱から力（仕事）を取り出すことについて研究することで発展してきた学問である。そのため力についてはほとんど扱わないが、熱“力学”と名前がついている。熱力学ではエネルギーについて深く学ぶことができる。省エネルギーなどエネルギーの消費を抑えるというのは何を意味するのだろうか。エネルギーが消えるような表現がされるが、科学の基本的な法則であるエネルギーの保存則として知られているように、エネルギーが消えることはない。通常、エネルギー消費と言われる場合には、電気エネルギーや化学エネルギーなどから熱への変換を意味している。何故、熱への変換を消費と表すのだろうか。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。熱力学では、熱から仕事を取り出す熱機関について変換の効率の限界があり、その限界をこえることができないことを知ることができる。現在の社会問題にも大きくかかわるエネルギーや熱の基礎的な考え方を熱力学を通して学んでもらいたい。

熱力学は基本的な法則から理論的に組み立てていく公理的な学問である。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。特に理想気体の仮定が何に対して使われているか混乱しないように進めた。まだ作成途中であるため、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。学生にとってなるべく分かりやすい内容となるように、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；2013 年度 井上貴司くん、江島大和くん、河添章寿くん、中磯亨介くん、福田耕太郎くん、森聡一朗くん、山野快くん；2014 年度 塩谷光基くん；2015 年度 田中文弥くん、豊田裕樹くん、中井浩くん、中村健太くん、福田章人くん、本田悠くん、村松純希くん、吉田一喜くん；2016 年度 織田旺伸くん、高山卓也くん、後藤剛志くん、塩谷光基くん、樋口裕樹くん、宮田晃志くん、吉島正朗くん；2017 年度 木村友士くん、嘉村和樹くん、久保田鷹也くん、松尾聖之くん。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。また、確認が取れなかったため名前を挙げないがこのテキストを使う 2011 年度以前に参加してくれた学生諸君との勉強会もこのテキストを作る助けになりました。

変数一覧

A	断面積	$[\mathrm{m}^3]$
c_v	定積比熱	$\left[\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K}}\right]$
F	力	[N]
F	ヘルムホルツの自由エネルギー	[J]
g	重力加速度	$[\mathrm{m/s}^2]$
H	エンタルピー	[J]
k	熱伝導率	$\left[\dfrac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}\cdot\mathrm{m}}\right]$
m	質量	[kg]
P	圧力	[Pa]
Q	熱	[J]
S	エントロピー	[J/K]
T	温度	[℃または K]
t	時間	[s]
U	内部エネルギー	[J]
V	体積	$[\mathrm{m}^3]$
v	速度	[m/s]
W	仕事	[J]
x	距離	[m]

ϵ	成績係数	[1]
η	熱効率	[1]
Θ	絶対温度	[K]
θ	摂氏温度	[℃]

Δ	変化量
δ	不完全微分方程式で表される値の極微小量

目 次

第1章　熱力学の基礎 -熱と仕事と可逆サイクル-

1.1　概要

この章では熱力学の第一法則と第二法則（熱の不可逆性）から、二つの熱源間で動作する熱機関やヒートポンプの効率の限界を導いていく。十八世紀頃から熱力学は熱機関の効率を良くするために発展してきた。熱機関は、蒸気を利用した蒸気機関車や、現在では自動車のエンジンや火力発電所、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）[脚注1] の温度差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、機関車が仕事をされ速度が上がる（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の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、庫内の低温の空気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、夏季には室内から暑い室外に熱を伝え室内温度を下げ、冬季には寒い室外から熱を奪い室内を温め快適な環境を作る。

1.2　用語説明

熱力学では、考える対象を系と呼び、その外側を周囲と呼ぶ。

1.3　熱力学第一法則

熱力学第一法則は、力学で定義される仕事と、熱および内部エネルギーが等価なエネルギー（単位：J ジュール）であり、その総和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。

ここでは仕事の定義と熱力学第一法則から、熱と内部エネルギーを定義する。

[脚注1] 自動車のエンジンを例に取ると低温熱源は大気である。低温の大気と高温の燃焼温度との間に温度差があるため、圧力差が生じエンジンが動作する。燃焼温度と大気温度が同じ温度であれば圧力差は生じず、エンジンのピストンは動かない。

1.3.1　仕事（力学的エネルギー）

エネルギーは仕事により定義される。この仕事について確認する。仕事 W[J] は、力 F[N] を加えながら移動した距離 Δx[m] により、次式の様に定義される。

$$W = F\Delta x$$

微小な移動距離 $\mathrm{d}x$[m] での微小仕事 δW[J] は次のようになる [脚注 2]。

$$\delta W = F\mathrm{d}x \tag{1.1}$$

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の形態であり、作用した後は力を加えられた物体の保有する位置エネルギーや運動エネルギー [脚注 3] となる。バットでボールを打つ時を例に取る。ボールがバットに接触した位置 x_1 から、バットから離れる位置 x_2 の間はバットからボールへ力 F が加わっており [脚注 4] は微小な仕事 δW が連続して作用している。全体ではバットからボールへは次式で表される仕事 W が作用する。

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F\mathrm{d}x$$

仕事が全てボールの保有する力学的エネルギー（運動エネルギー、位置エネルギー）に変換されたとする。仕事をされている間にボールの速度は上がり運動エネルギー $E_{\text{運}}$ は高くなり、バットによって上もしくは下に叩かれていれば位置エネルギー $E_{\text{位}}$ も同様に変化する。仕事の作用前を下付 1、仕事の作用後を下付 2 で表せば力学的なエネルギーの保存から次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} W &= E_{\text{運}\,2} - E_{\text{運}\,1} + E_{\text{位}\,2} - E_{\text{位}\,1} \\ &= \Delta E_{\text{運}} + \Delta E_{\text{位}} \end{aligned} \tag{1.2}$$

熱力学では作用するエネルギーに仕事だけでなく熱も考え、物体が保有するエネルギーに内部エネルギーが加わる。

脚注 2 力 F は x の関数ではないため微小な仕事は連続関数の微小な変化ではない。不完全微分方程式であるので、”d”ではなく”δ”で微小量を表す。B.1 節 p.69 に詳細を示す。

脚注 3 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 $\mathrm{d}t$[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、

$$F = \frac{\mathrm{d}(mv)}{\mathrm{d}t} = m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$$

微小幅 $\mathrm{d}x$[m] の間、力を加えたときの仕事 δW[J] は上式より次式で表される。

$$\delta W = F\mathrm{d}x = m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}x$$

ここで、$\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = v$ なので、

$$\delta W = F\mathrm{d}x = mv\mathrm{d}v$$

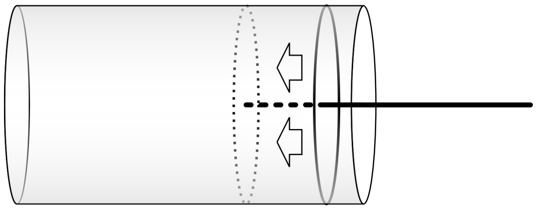
　仕事 W[J] が状態 0 から状態 1 まで作用するときに、その区間で積分すると、

$$W = \int_0^1 \delta W = \int_0^1 F\mathrm{d}x = \int_0^1 mv\mathrm{d}v = m\int_0^1 v\mathrm{d}v = m\left[\frac{1}{2}v^2\right]_0^1 = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_0^2$$

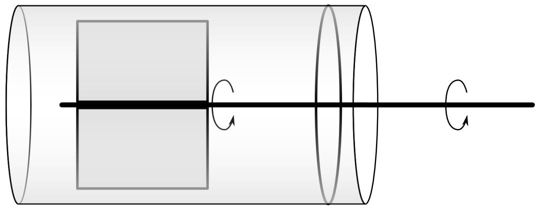
この $\dfrac{1}{2}mv^2$[J] が運動エネルギーである。仕事をされることにより物体の運動エネルギーは増加する。

脚注 4 力が加わることでボールは変形するので、重心の位置を考える。

系に仕事が作用する際の式 (1.1) での $\mathrm{d}x$ により、仕事を二通りに分けて考える。一つは系の境界に力が加わり系の形（体積）が変わったことにより $\mathrm{d}x$ が生じる仕事であり、ピストン形状の系での体積変化が典型的である（図 1.1(a)）。もう一つは系の内部で系の一部に力が加わり $\mathrm{d}x$ 動くことによる仕事であり、例として系の内部にプロペラがあり系の外からプロペラの軸の回転で力を伝え仕事が作用するような系が挙げられる（図 1.1(b)）。



(a) 並進運動による仕事



(b) 回転運動による仕事

図 1.1　仕事

1.3.2　内部エネルギー

系が保有するエネルギーとして内部エネルギーを考える。物体全体を系として考える。系（物体）に仕事が作用した際に系が固定されており、運動エネルギーも位置エネルギーも変化しない場合に、エネルギーはどこへ行くのだろうか。バットでボールを打つ例の場合（ボールが系）で、地面に置いてあるボールをバットで叩き跳ねないように抑えつけたとしよう。バットによって系（ボール）に仕事がされる。しかし抑えつけられた系（ボール）は動けないために運動エネルギーも位置エネルギーも変化しない。仕事により系（ボール）に与えられたエネルギーはどこへ行ったのだろう。この時の仕事は系（ボール）の変形・復元により内部エネルギーへと変換される。仕事から変換される、運動エネルギーと位置エネルギーではない保有エネルギーを内部エネルギーと呼ぶ。(1.2) は内部エネルギー U [J] を含め次のようになる。

$$W = \Delta E_{\text{運}} + \Delta E_{\text{位}} + \Delta U \tag{1.3}$$

この時、系（ボール）と周囲（バットを含む）とは同じ温度であり、仕事以外にエネルギーの作用がない断熱状態であるとする。よく熱力学で用いられる例として、水槽の中に羽根車を入れて、羽根車を回転させ水に仕事をするジュールの実験 [1] が挙げられる（水槽が系）。このとき、羽根車によって仕事をされた水槽の水は動き出すが、羽根車を止めた後に十分に長い時間待てば水は静止する。静止した水は羽根車が回る前の水と運動エネルギー、位置エネルギー共に変化していない。羽根車から水に作用した仕事により水の内部エネルギーが変化する。

断熱状態で系に仕事をした際に増える、系の保有するエネルギーとして内部エネルギーを導ける。内部エネルギーは系の保有するエネルギーであり、ある系が保有するエネルギーはその系がどのような状態にあるか分かれば決まる値である。

1.3.3　熱

仕事の作用がなくても系の周囲の温度が系と異なれば、系の温度と周囲の温度が変化し近づいていくことを我々は経験的に知っている。このとき、系の温度が変わっているので系の内部エネルギーも変化している。この温度差により伝わるエネルギーを熱と呼ぶ。熱は温度差のある物体間で伝わる。図 1.2 のように温度 T_{h1}[℃または K] の高温の物体と温度 T_{l1}[℃または K] 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 1.2 では T_{h1}[℃または K] から T_{h2}[℃または K]、$T_{h1} > T_{h2}$)、低温の物体の温度は上昇する（図 1.2 では T_{l1}[℃または K] から T_{l2}[℃または K]、$T_{l1} < T_{l2}$)。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。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。

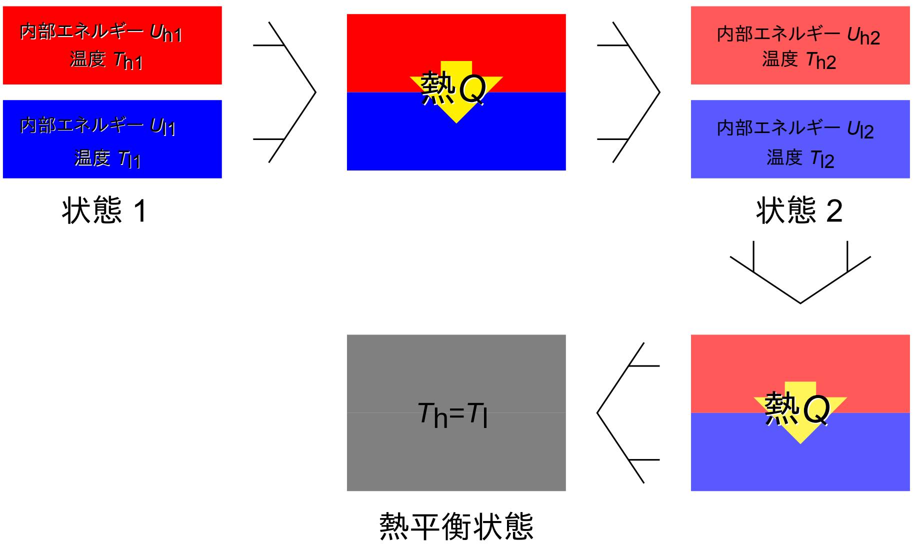


図 1.2　内部エネルギー・熱平衡

仕事が作用しない場合に伝わった熱 Q [J] は内部エネルギー U [J] となり次式で表される。

$$Q = \Delta U \tag{1.4}$$

伝わった熱は内部エネルギーに変換され仕事や位置エネルギー、運動エネルギーになることはない。ボールの例を挙げれば、ボールの周囲の温度が高くなりボールに熱が伝わった結果、ボールが突然動き出す（運動エネルギーや位置エネルギーが増加する）ことはありえない 脚注 5。ただし、熱を仕事に変換する機械は存在し熱機関と呼ばれ発電所などで用いられている。

仕事が作用しない系で、位置エネルギーと運動エネルギーが変化しない条件下での、内部エネルギーの変化が熱の作用である。熱が伝わる際には温度差があり、熱は温度の高いところから低いところへ伝わる。

脚注 5 大きな温度差のある空気が接している場合には自然対流で空気が動き出すことがあるが、熱は温度差を小さくする方向へ伝わるので、熱が伝わることで自然対流が起こりやすくなることはない。

1.3.4　発熱

仕事が系に作用する際に、一部（もしくは全部）が熱に変化することを発熱と呼ぶ。1.3.1 節で示した系の内部が動くことによる仕事が閉じた系にされた場合、全て熱となり、系は同量の熱が伝わった後と同じ状態となる。羽根車の実験では全ての仕事が熱に変化した。ある形態のエネルギーが熱に変換されることを発熱と呼び、不可逆な[脚注 6] 過程である。一様な温度のなか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。このように他の形態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 (1.7)[p.6]）過程を発熱と呼ぶ。系が仕事をされ可逆過程で圧縮され、仕事が直接内部エネルギーに変換された過程では温度が上昇するが可逆過程であり発熱とは呼ばない。

1.3.5　熱力学第一法則の式

系と周囲で物質の出入りがなく系の位置が変わらなければ、系が外部とやりとりする熱の和 Q[J] と仕事 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、次式で表される（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）。

$$\Delta U = Q + W \tag{1.5}$$

熱力学第一法則、温度、仕事、熱、内部エネルギーの導入方法には何通りかあり、Bejan の Advanced engineering Thermodynamisc[2] の 1.8 節によくまとめられている。

1.3.6　温度と内部エネルギー

ここでは内部エネルギーと温度の関係を述べる。この関係がなくても熱力学を展開していくことが出来るが、内部エネルギーのイメージをつけてもらうためにここで説明する。仕事や熱が伝わった際に、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。

蒸発や融解などの相変化のない単相から成り立つ系では熱を受け取り内部エネルギーが増えると温度が上昇する。熱 Q [J] のみを受け取り仕事の作用がない系の体積が一定である条件での、内部エネルギーの変化量 ΔU [J] と温

[脚注 6] 可逆と不可逆の詳細については付録 A.1[p.63] に示す。

度の変化量 ΔT [K] の関係を等積熱容量 C_V [J/K] で次のように表される。

$$\Delta U = C_V \Delta T$$
$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

通常、この等積熱容量 C_V [J/K] は温度によって変化するので、ΔT の温度変化でも値が変わる。ある温度での値を求めるために、ΔT のゼロの極限を取り偏微分の形で次のように表す。

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \tag{1.6}$$

また、系の質量を m [kg] とし上式 (1.6) の両辺を質量 m [kg] で割ることで、質量あたりの内部エネルギーの変化を表す等積比熱 c_V [J/(kg K)] を次式のように表すことが出来る [脚注 7]。

$$c_V = \frac{1}{m}\frac{\partial U}{\partial T}$$

定積比熱 c_V [J/(kg K)] は物質の状態が決まれば値が決まる物性値である。温度の変化に対する変化が十分に小さく一定とみなすことが出来れば [脚注 8]、温度変化 ΔT [℃または K] による内部エネルギーの変化量 ΔU [J] は次式で表される。

$$\Delta U = c_V m \Delta T \tag{1.7}$$

1.3.7　熱の伝わりによる内部エネルギーの変化

図 1.2 のように 2 つの物体を接触させると、伝わった熱 Q[J] の分だけ、質量 m_{h}[kg] で定積比熱 $c_{V,\mathrm{h}}$ [J/(kg·K)] 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 ($U_{\mathrm{h1}} > U_{\mathrm{h2}}$)、質量 m_{l}[kg] で定積比熱 $c_{V,\mathrm{l}}$ [J/(kg·K)] 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 ($U_{\mathrm{l1}} < U_{\mathrm{l2}}$)。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 [脚注 9] 。

$$\Delta U_{\mathrm{h}} = U_{\mathrm{h2}} - U_{\mathrm{h1}} = \int_{T_{\mathrm{h1}}}^{T_{\mathrm{h2}}} c_{V,\mathrm{h}} m_{\mathrm{h}} \mathrm{d}T = m_{\mathrm{h}} \int_{T_{\mathrm{h1}}}^{T_{\mathrm{h2}}} c_{V,\mathrm{h}} \mathrm{d}T < 0$$

温度の変化に対して定積比熱 c_V [J/(kg K)] を一定とみなすことが出来れば、次式より求まる。

$$\Delta U_{\mathrm{h}} = U_{\mathrm{h2}} - U_{\mathrm{h1}} = c_{V,\mathrm{h}} m_{\mathrm{h}} (T_{\mathrm{h2}} - T_{\mathrm{h1}}) < 0 \tag{1.8}$$

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。

$$\Delta U_{\mathrm{l}} = U_{\mathrm{l2}} - U_{\mathrm{l1}} = \int_{T_{\mathrm{l1}}}^{T_{\mathrm{l2}}} c_{V,\mathrm{l}} m_{\mathrm{l}} \mathrm{d}T = m_{\mathrm{l}} \int_{T_{\mathrm{l1}}}^{T_{\mathrm{l2}}} c_{V,\mathrm{l}} \mathrm{d}T > 0$$

脚注 7 定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。
脚注 8 定積比熱などの物性値は温度と圧力で値が変化するが、ここではその変化量が小さいために一定とみなせるとする。
脚注 9 Δ で表される変化量は変化後から変化前を引くことで求められる。前後の順番が分からなくなった時は、量が増加した場合は正の値となり、減少した場合は負の値となる順番にすると正しい式となる。

温度の変化に対して定積比熱 c_V [J/(kg K)] を一定とみなすことが出来れば、次式より求まる。

$$\Delta U_{\mathrm{l}} = U_{\mathrm{l2}} - U_{\mathrm{l1}} = c_{V,\mathrm{l}} m_{\mathrm{l}} (T_{\mathrm{l2}} - T_{\mathrm{l1}}) > 0 \tag{1.9}$$

仕事の作用がないので伝わった熱 Q[J] と内部エネルギーの変化 ΔU[J] は式 (1.4)p.4 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 [脚注 10]。

$$-\Delta U_{\mathrm{h}} = \Delta U_{\mathrm{l}} = |Q| \tag{1.10}$$

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だけに起こり、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。可逆と不可逆の詳細については付録 A.1p.63 に示す。

これまでに示した温度の変化の際の内部エネルギーの変化を、温度変化として顕（あらわ）れているので顕熱と言う。内部エネルギーには温度変化による顕熱の他に、固相から液相、液相から気相のように相変化をした際の内部エネルギーの変化である潜熱も含まれる。固相から液相、液相から気相への相変化では潜熱により内部エネルギーが増加し、気相から液相、液相から固相への変化では内部エネルギーは減少する。水の加熱を例に挙げると、鍋で水を沸かす場合、常温から水に熱を加えると大気圧かでの水の沸点温度 100 ℃まで加えられた熱は顕熱として内部エネルギーが変化し温度が上昇する。温度が 100 ℃に到達すると熱を加えても温度は変化せず、加えられた熱により潜熱として内部エネルギーが変化し液相の水が気相の蒸気へと相変化する。水が全て蒸気へと変化すると、鍋の場合には拡散して空気と混ざってしまうが、再度加えられた熱は顕熱として内部エネルギーが変化し、温度が上昇する。水を液相から気相へ相変化させるのに必要な潜熱は大気圧下で単位質量あたりで 2257 kJ/kg [3] である。定積比熱が 4.130 kJ/(kg K) [3] であるので、1 kg の水を沸騰させるのに必要なエネルギーで約 546 kg の水の温度を 1 ℃上げることができる。水 1 kg の潜熱に相当する力学的エネルギーは、約 2000 kg の物体を重力下で約 115 m 持ち上げる位置エネルギーで同程度である。

1.3.8　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

[脚注 10] 式 (1.10) 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 (1.10) 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

1.3.9　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。また、系に作用するエネルギーと系が保有するエネルギーに分けよ。

   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. 真冬に 0 ℃の 6 畳の部屋（幅 2.7 m、奥行 3.6 m、高さ 2.6 m）で机から勢い良く飛び降りたら力学的エネルギーで何度部屋を暖めることができるだろうか。（飛び降りた人の体重は 70 kg、机の高さは 1 m、重力加速度は 9.81 m/s^2、10 m/s で飛び降り、運動エネルギーと位置エネルギーは全て部屋の空気へ伝わり内部エネルギーの変化に使われたとする。）また、部屋は外部と断熱され、空気の定積比熱には 0.717 kJ/(kg·K)、密度には 1.176 kg/m^3（26.85 ℃、標準大気圧 0.101325 MPa の値）を用い計算の範囲では一定とする。

5. 真夏日の 34 ℃の 6 畳の部屋（前問と同じ寸法）を冷房で 27 ℃まで冷やす際に伝わる熱の量を求めよ。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。

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

7. 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が熱平衡となり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。）

8. 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 200 g、お湯は 2.0 L（2.0×10^{-3} m³）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熱平衡となり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物性値を使えるとし、定積比熱には 3.992 kJ/(kg·K)、密度には 984.79 kg/m³（56.85 ℃、標準大気圧 0.101325 MPa の値）を用い計算の範囲では一定とする。

9. 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 6 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 [3] によった。

1.3.10 解答

1. 熱、単位は J（ジュール）。1.3.3 節 $^{\text{p.4}}$ 参照。

2. 内部エネルギー、単位は J（ジュール）。1.3.6 節 $^{\text{p.5}}$ 参照。

3. 作用するエネルギーは熱・仕事、系が保有するエネルギーは内部エネルギー・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 [℃または K]・圧力 [Pa]・速度 [m/s] である。

4. 机から跳び、床に降りることで、机と床での位置エネルギーの差、跳んだ速度と床で止まった状態との運動エネルギーの差は、熱となって床または部屋の空気に伝わり内部エネルギーが変化する。この問題では全て空気に伝わるとしている。位置エネルギーの変化量 $\Delta E_{位}$ と運動エネルギーの変化量 $\Delta E_{運}$ を求める。

   $\Delta E_{位} = 70\text{kg} \times 9.81\text{m/s}^2 \times 1\text{m} = 686.7\text{J}$

   $\Delta E_{運} = 1/2 \times 70\text{kg} \times (10\text{m/s})^2 = 3500\text{J}$

   位置エネルギーと運動エネルギーの変化量の合計の 4186.7 J 空気の内部エネルギーが変化する。次に 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。

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

   式 (1.7)$^{\text{p.6}}$ を変形し温度変化を求める。内部エネルギーの変化量を部屋の空気の質量と比熱で割る。

   $4186.7\ \text{J} / \{0.717\ \text{kJ/(kg} \cdot \text{K)} \times 29.72\ \text{kg}\} \simeq 0.196\ \text{K}$

   部屋の温度が約 0.2 K（℃）上昇する。

5. 問 4 から 6 畳の部屋の体積は 25.272 m^3、部屋の空気の質量は 29.72kg である。式 (1.7)$^{p.6}$ より内部エネルギーの変化が求まる。

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

   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（式 (1.10)$^{p.7}$）ので、熱の大きさは- 149.2 kJ である。

6. 鍋の中の水の質量を求める。

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

   式 (1.7)$^{p.6}$ より内部エネルギーの変化が求まる。

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

   内部エネルギーの変化量と同じエネルギーを加熱する（式 (1.10)$^{p.7}$）ので、熱の大きさは 629.1 kJ である。

7. 問 4 から 6 畳の部屋の体積は 25.272 m^3、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 (1.7)$^{p.6}$ より次式で表される。

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

   $= 21.30924\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 27\,℃) \simeq 21.309\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 27\,℃)$

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

   $= 7.86424\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 100\,℃) \simeq 7.864\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 100\,℃)$

   内部エネルギーの変化は等しい（式 (1.10)$^{p.7}$）ので次式が成り立つ。

   $\Delta U_{空} = -\Delta U_{湯}$

   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。

   $21.309\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 27\,℃) = -7.864\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 100\,℃)$

   $T_{等} \simeq 46.68\,℃$

   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（式 (1.10)$^{p.7}$）ので次式が成り立つ。

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

   $\Delta U_{湯}$ から伝わった熱 Q を求める。

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

   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。

8. お湯の質量を求める。

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

   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 (1.7)$^{p.6}$ より次式で表される。

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

$= 7.86424\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 100\,℃) \simeq 7.864\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 100\,℃)$

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

$= 0.7984\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 20\,℃) \simeq 0.798\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 20\,℃)$

内部エネルギーの変化は等しい（式 (1.10$^{\mathrm{p.7}}$)）ので次式が成り立つ。

$-\Delta U_{湯} = \Delta U_{カ}$

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。

$-7.864\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 100\,℃) = 0.798\,\mathrm{kJ/K} \times (T_{等} - 20\,℃)$

$T_{等} \simeq 92.63\,℃$

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（式 (1.10)$^{\mathrm{p.7}}$）ので次式が成り立つ。

$-\Delta U_{湯} = \Delta U_{カ} = |Q|$

$\Delta U_{湯}$ から伝わった熱 Q を求める。

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

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。

9. 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 4 から 6 畳の部屋の体積は 25.272 m^3、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 (1.7)$^{\mathrm{p.6}}$ より次式で表される。

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

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

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

   $= -327.344\,\mathrm{kJ/kg} \times m_{湯} \simeq -327.34\,\mathrm{kJ/kg} \times m_{湯}$

   内部エネルギーの変化は等しい（式 (1.10)$^{\mathrm{p.7}}$）ので次式が成り立つ。

   $\Delta U_{空} = -\Delta U_{湯}$

   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。

   $277.02\,\mathrm{kJ} = 327.34\,\mathrm{kJ/kg} \times m_{湯}$

   $m_{湯} = 0.846276043\,\mathrm{kg}$

   $m_{湯} \simeq 0.846\,\mathrm{kg}$

   問 5 よりお湯の密度は 984.79 kg/m^3 であるので体積は以下のように求まる。

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

   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。

このように空気は水よりも比熱が小さく、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ことがわかる。

1.4　熱力学第二法則

1.4.1　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ことから不可逆な現象であり、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。可逆と不可逆の詳細については付録 A.1p.63 に示す。熱力学第二法則は様々な表し方があるが、ここではクラウジウスの原理とトムソンの原理を示す。

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（図 1.3）。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エアコンや冷蔵庫に用いられる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（エアコンや冷蔵庫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した）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（図 1.4）。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とを表しているのがトムソンの原理である。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運動エネルギーに使うことができる。船が停止すると運動エネルギーは波や摩擦などで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 [脚注 11]。

付録 A.3p.65 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。

脚注 11 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。

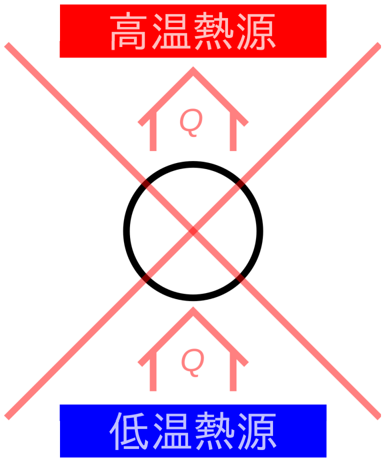


図 1.3　クラウジウスの原理

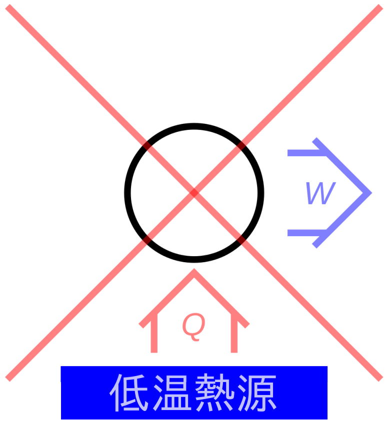


図 1.4　トムソンの原理

1.4.2　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では熱が伝わる過程が、トムソンの原理では発熱を伴う過程が不可逆となることが示されている。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。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。摩擦などの発熱の過程は仕事を熱に変換するが、発熱は過程を逆にできず不可逆過程である。また、系の内部で流れがある場合には運動エネルギーが粘性消散[脚注 12]により熱となるが、逆に熱が運動エネルギーとなり渦が発生することはない。多くの場合で力学的エネルギーが不可逆的に内部エネルギーへ変化し、発生した熱が大きい場合は不可逆な変化がより大きく可逆変化からより離れる。

1.4.3　問題

1. 動いている物体が止まる現象は可逆か不可逆か。不可逆であれば、どこに熱が関わっているか示せ。
2. 力が一切加わらず一定速度で直線に動く物体の運動は可逆であるかどうか答えよ。
3. 可逆な現象と不可逆な現象には他にそれぞれどのような現象があるか示せ。

1.4.4　解答

1. 不可逆な現象である。例えば摩擦で止まった際には運動エネルギーが摩擦熱となる。
2. 重力などの力が一切加わらないという現実ではありえない理想的な状態であるが、可逆な現象である。

[脚注 12] 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. 解答例を A.2 節 p.64 に示す。

1.5　可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）

1.5.1　熱機関とヒートポンプ

熱が伝わる際に二つの一定温度の熱源間で動作する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。この検討のため、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）を仮定して特徴を考える。可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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や、温度を定義することができる。ここで考える可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）は理想的な熱機関（ヒートポンプ）であり現実には存在しない。

熱機関とは高温熱源から熱を受け取り、一部を仕事として取り出し、残りの熱を低温熱源へ伝える装置のことである。ヒートポンプとは仕事をされることで低温熱源から熱を受け取り高温熱源へ熱を伝える装置のことである。熱機関とヒートポンプは連続的に動作できなくてはならない [脚注 13]。

1.5.2　熱機関の効率とヒートポンプの性能

ここでは高温熱源と低温熱源の二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（1.1 節 p.1 も参照）。図 1.5 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。熱機関では高温熱源から熱 $Q_{\mathrm{E,\,H}}$[J] を受け取り、一部を仕事 W_{E}[J] として取り出し、残りの熱 $Q_{\mathrm{E,\,L}}$[J] を低温熱源へ伝えている。ヒートポンプでは一定温度の低温熱源から熱 $Q_{\mathrm{P,\,L}}$[J] を受け取り、仕事 W_{P}[J] をされることで、熱 $Q_{\mathrm{P,\,H}}$[J] を一定温度の高温熱源へ伝えている。図 1.5 では二つの○がそれぞれ熱機関とヒートポンプを表し、高温熱源と低温熱源にそれぞれ接しており矢印で熱と仕事を表している。

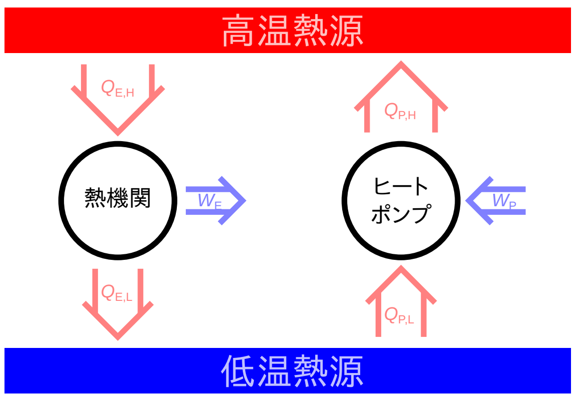


図 1.5　熱機関とヒートポンプ

この二つの熱源間で動作する熱機関の効率とヒートポンプの性能を定義しよう。熱と仕事は入るものを正、出るものを負としている。熱機関とヒートポンプは内部エネルギーの変化 ΔU[J] がゼロ（3.1.3 節 p.37 で詳細）と考え

脚注 13 1.4 節 p.12 の脚注に示したようなピストンを引く操作で仕事を取り出すことができるが、ピストン位置を元に戻さないと連続的に動作できないため熱機関とは呼べない。

る。第一法則（式 (1.5)$^{\text{p.5}}$）より熱機関では高温熱源から受け取る熱 $Q_{\mathrm{E,\,H}}$[J]（正の値）と低温熱源に移す熱 $Q_{\mathrm{E,\,L}}$[J]（負の値）、得られる仕事 W_{E}[J]（負の値）の関係は

$$W_{\mathrm{E}} + Q_{\mathrm{E,\,H}} + Q_{\mathrm{E,\,L}} = 0 \tag{1.11}$$

絶対値で表すと以下のようになる。

$$|W_{\mathrm{E}}| = |Q_{\mathrm{E,\,H}}| - |Q_{\mathrm{E,\,L}}| \tag{1.12}$$

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 η は

$$\eta = \frac{|W_{\mathrm{E}}|}{|Q_{\mathrm{E,\,H}}|} \tag{1.13}$$

で定義される。また、式 (1.12) より

$$\eta = \frac{|Q_{\mathrm{E,\,H}}| - |Q_{\mathrm{E,\,L}}|}{|Q_{\mathrm{E,\,H}}|} \tag{1.14}$$

となる。絶対値を外すと

$$\eta = -\frac{W_{\mathrm{E}}}{Q_{\mathrm{E,\,H}}} = \frac{Q_{\mathrm{E,\,H}} + Q_{\mathrm{E,\,L}}}{Q_{\mathrm{E,\,H}}}$$

と定義される。

　第一法則（式 (1.5)$^{\text{p.5}}$）よりヒートポンプでは低温熱源から受け取る熱 $Q_{\mathrm{P,\,L}}$[J]（正の値）と高温熱源へ移す熱 $Q_{\mathrm{P,\,H}}$[J]（負の値）、必要な仕事 W_{P}[J]（正の値）[脚注 14] の関係は

$$W_{\mathrm{P}} + Q_{\mathrm{P,\,H}} + Q_{\mathrm{P,\,L}} = 0$$

絶対値により次のように表される。

$$|W_{\mathrm{P}}| = |Q_{\mathrm{P,\,H}}| - |Q_{\mathrm{P,\,L}}| \tag{1.15}$$

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性能がよいといえる。そこで、ヒートポンプの性能を表す成績係数 ϵ は

$$\epsilon = \frac{|Q_{\mathrm{P,\,H}}|}{|W_{\mathrm{P}}|} \tag{1.16}$$

で定義される。また、式 (1.15) より

$$\epsilon = \frac{|Q_{\mathrm{P,\,H}}|}{|Q_{\mathrm{P,\,H}}| - |Q_{\mathrm{P,\,L}}|} \tag{1.17}$$

となる。絶対値を外すと

$$\epsilon = -\frac{Q_{\mathrm{P,\,H}}}{W_{\mathrm{P}}} = \frac{Q_{\mathrm{P,\,H}}}{Q_{\mathrm{P,\,H}} + Q_{\mathrm{P,\,L}}}$$

と定義される [脚注 15]。

[脚注 14] 必要な仕事の大きさは 3.1.6 節 $^{\text{p.45}}$ の $|W_{14}| - |W_{32}|$[J] にあたる

[脚注 15] 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 $Q_{\mathrm{P,\,L}}$[J] となる。またヒートポンプや冷凍機の成績係数は COP(Coefficient of Performance) とも呼ばれる。

1.5.3　可逆熱機関と可逆ヒートポンプ

同じ二つの一定温度の熱源間で動作する熱機関が同じ大きさの熱と仕事でヒートポンプとしても動作できるとき、その熱機関を可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）と呼ぶ。また、可逆熱機関と可逆ヒートポンプを合わせて可逆サイクルと呼ぶ。図 1.5p.14 の熱機関が可逆であれば、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それぞれ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。

$$Q_{\mathrm{E,\ H\ 可}} = -Q_{\mathrm{P,\ H\ 可}}$$

$$Q_{\mathrm{E,\ L\ 可}} = -Q_{\mathrm{P,\ L\ 可}}$$

$$W_{\mathrm{E\ 可}} = -W_{\mathrm{P\ 可}}$$

上式と式 (1.13) と式 (1.16) から可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）においてはヒートポンプの成績係数は熱機関の効率の逆数で表され、どちらかが決まればもう一つも決まり、熱機関の効率とヒートポンプの成績係数は反比例の関係にあることが分かる。

1.5.4　可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率

ここでは二つの熱源間で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率（仕事と熱の比）が異なる場合には熱力学第二法則に反することから、二つの熱源間で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率はどのような可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）でも常に等しくなることを示す。

可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）A と可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）B を並べて同じ二つの熱源間で動作させる。可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）A の熱機関としての効率 η_{A}[-] が、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）B の熱機関としての効率 η_{B}[-] よりも高いと仮定する（図 1.6-1）。

$$\eta_{\mathrm{A}} > \eta_{\mathrm{B}} \tag{1.18}$$

効率の高い可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）A を熱機関として、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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 [脚注 16]（図 1.6-2)、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 1.6-3)。式 (1.13) と式 (1.18) から

$$\frac{|W_{\mathrm{A}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H}}|} > \frac{|W_{\mathrm{B}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H}}|}$$

ここで仕事が同じとなるように動作させている（$|W_{\mathrm{A}}| = |W_{\mathrm{B}}|$）ので、次式が成り立つ。

$$|Q_{\mathrm{A,\ H}}| < |Q_{\mathrm{B,\ H}}| \tag{1.19}$$

[脚注 16] それぞれの熱機関（ヒートポンプ）の仕事の大きさが違う場合は、同じ熱機関（ヒートポンプ）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。

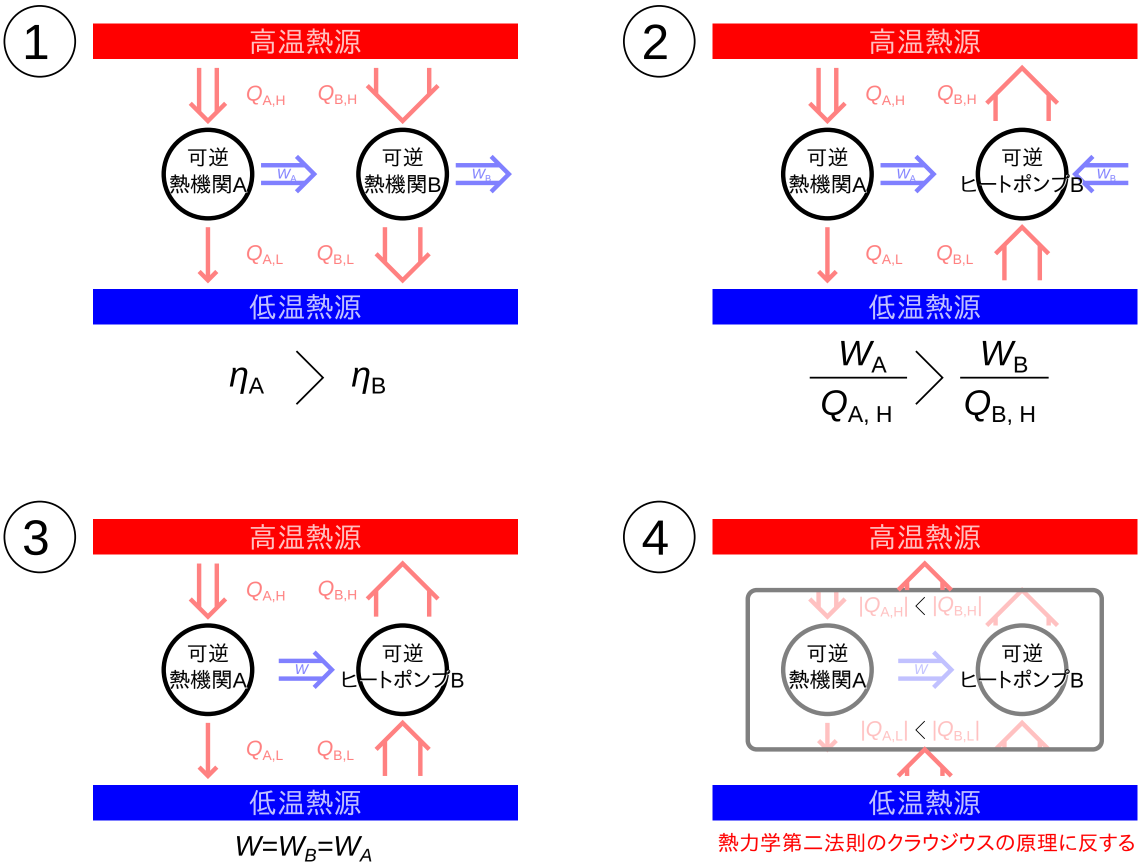


図 1.6　可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の比較

上式と熱機関とヒートポンプにおけるエネルギー保存の式 (1.12)[p.15] と式 (1.15)[p.15] より、

$$|Q_{\mathrm{A,\,L}}| + |W_{\mathrm{A}}| < |Q_{\mathrm{B,\,L}}| + |W_{\mathrm{B}}|$$

仕事の大きさが同じになるように動作させている ($|W_{\mathrm{A}}| = |W_{\mathrm{B}}|$) ので、次の関係が成り立つ。

$$|Q_{\mathrm{A,\,L}}| < |Q_{\mathrm{B,\,L}}| \tag{1.20}$$

高温熱源でのやり取りを考えると、式 (1.19) より可逆ヒートポンプ B の熱 $Q_{\mathrm{B,\,H}}$ が大きく（$|Q_{\mathrm{B,\,H}}| - |Q_{\mathrm{A,\,H}}| > 0$）なり、高温熱源へ熱を伝えている。低温熱源では、式 (1.20) より可逆ヒートポンプ B の熱 $Q_{\mathrm{B,\,L}}$[J] が大きく（$|Q_{\mathrm{B,\,L}}| - |Q_{\mathrm{A,\,L}}| > 0$）なり、低温熱源から熱を伝えている。この可逆熱機関 A と可逆ヒートポンプ 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。可逆熱機関 A と可逆ヒートポンプ B をまとめて一つの系と考えれば、この系は熱源との熱のやりとり以外に周囲に何の変化も残しておらず、低温熱源から熱を受けとり、高温熱源へ熱を渡していることになる。これは熱力学第二法則のクラウジウスの原理（1.4 節 [p.12]）に反する（図 1.6-4)。よって、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）B の熱機関としての効率が可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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。

可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）A の熱機関としての効率が可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）B よりも低いとした場合も、A と B を入れ替えて考え、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）B を熱機関、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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、同様に熱力学第二法則クラウジウスの原理から、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）A の熱機関としての効率が可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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 1.7 ように可逆熱機関 A と可逆ヒートポンプ B の熱源とやり取りする熱の量が等しく、全体として熱の移動がないと見なせるため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熱機関（可逆ヒートポンプ）は必ず同じ効率となる。

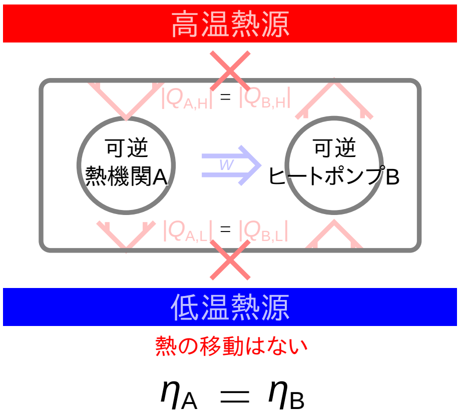


図 1.7　効率の等しい可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）

1.5.5　可逆と不可逆の熱機関（ヒートポンプ）での効率の比較

ここでは可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率が不可逆熱機関や不可逆ヒートポンプの効率よりも低い場合には熱力学第二法則に反することを示し、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率は不可逆熱機関や不可逆ヒートポンプの効率よりも必ず高くなることを示す。

まず可逆熱機関と不可逆熱機関の比較をする。不可逆熱機関 A と可逆熱機関 B を考える。ここで、不可逆熱機関 A の効率 $\eta_{\mathrm{A}\ 不}$ が可逆熱機関 B の効率 $\eta_{\mathrm{B}\ 可}$ よりも高いと仮定しよう（図 1.8-1）。

$$\eta_{\mathrm{A}\ 不} > \eta_{\mathrm{B}\ 可}$$

効率の関係の式 (1.13)p.15 から、次式が成り立つ。

$$\frac{|W_{\mathrm{A}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H}}|} > \frac{|W_{\mathrm{B}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H}}|}$$

可逆熱機関 B は可逆でありヒートポンプとしても動作できる（図 1.8-2）ので、不可逆熱機関 A が周囲に受け渡す仕事と同じだけ仕事を受け取る（$|W_{\mathrm{A}}| = |W_{\mathrm{B}}|$）可逆ヒートポンプとして動作させる（図 1.8-3）と次式が成り立つ。

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

エネルギーの保存式 (1.12) と式 (1.15) と、仕事の大きさの関係（$|W_{\mathrm{A}}| = |W_{\mathrm{B}}|$）から、

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

となり、図 1.8-4 のように周囲になにも変化を残さず、低温熱源から $(|Q_{\mathrm{B,\ L}}|-|Q_{\mathrm{A,\ L}}|)$[J] または $(|Q_{\mathrm{B,\ H}}|-|Q_{\mathrm{A,\ H}}|)$[J] を高温熱源へ伝えることが出来てしまう。よって可逆熱機関よりも効率の良い不可逆熱機関は熱力学第二法則クラウジウスの原理（1.4 節 p.12）に反する。このことから可逆熱機関の効率が必ず高くなるといえる。

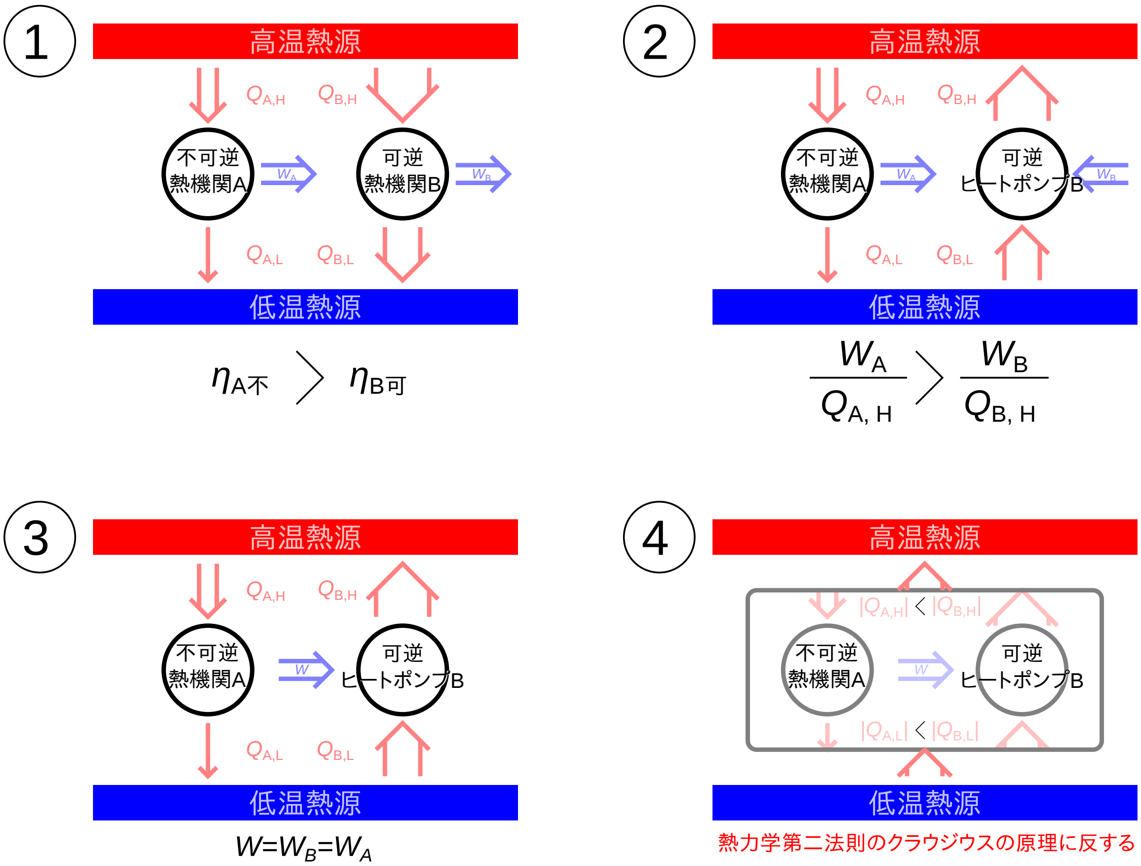


図 1.8　可逆熱機関と不可逆熱機関の比較

不可逆熱機関 A の効率 $\eta_{\mathrm{A\ 不}}$ が可逆熱機関 B の効率 $\eta_{\mathrm{B\ 可}}$ 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 A.4p.65 参照）。

不可逆ヒートポンプ B と可逆ヒートポンプ A を比較する。ここで、不可逆ヒートポンプ B の成績係数が可逆ヒートポンプ A の効率よりも高いと仮定する（図 1.9-1）。

$$\epsilon_{\mathrm{A\ 可}} < \epsilon_{\mathrm{B\ 不}}$$

式 (1.16)p.15 より次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{\mathrm{A,\ H}}|}{|W_{\mathrm{A}}|} < \frac{|Q_{\mathrm{B,\ H}}|}{|W_{\mathrm{B}}|}$$

可逆ヒートポンプ A は可逆であり熱機関としても動作できる（図 1.9-2）ので、不可逆ヒートポンプ B と同じ大きさの仕事で（$|W_{\mathrm{A}}| = |W_{\mathrm{B}}|$）熱機関として動作させる（図 1.9-3）と次式が成り立つ。

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

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 $|Q_{\mathrm{B,\,H}}| - |Q_{\mathrm{A,\,H}}|$ ($= |Q_{\mathrm{B,\,L}}| - |Q_{\mathrm{A,\,L}}|$) を高温熱源へ伝えることが出来てしまう（図 1.9-4)。よって可逆ヒートポンプよりも効率の良い不可逆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。

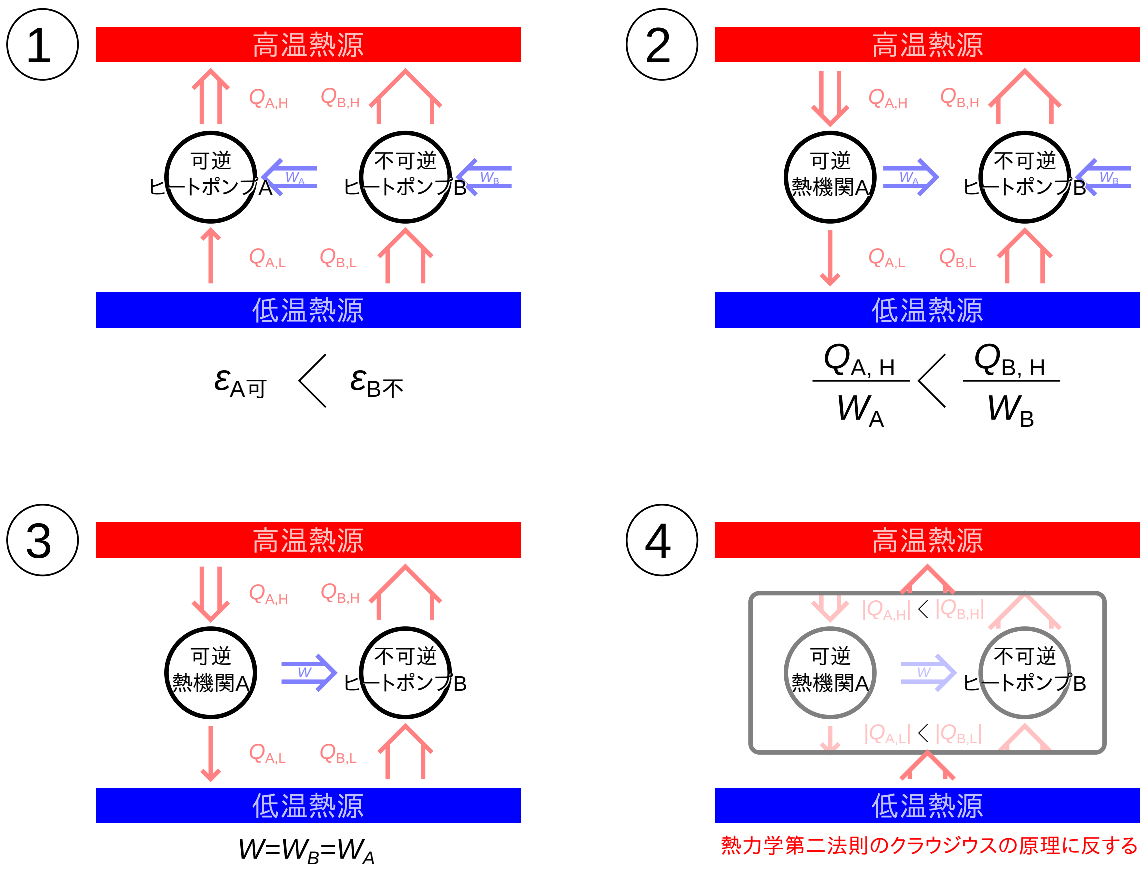


図 1.9　可逆ヒートポンプと不可逆ヒートポンプの比較

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熱機関（可逆ヒートポンプ）では逆の働きをさせることが出来るため、可逆熱機関や可逆ヒートポンプの効率よりも不可逆熱機関や不可逆ヒートポンプ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、同じ二つの熱源間で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率は必ず不可逆熱機関や不可逆ヒートポンプの効率よりも高くなる [脚注 17]。

$$\eta_{\text{可}} \geq \eta_{\text{不}} \tag{1.21}$$

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

1.5.6　可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）での熱の比

熱源の条件である温度と可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率の関係を明らかにする。同じ組み合わせの一定温度の熱源二つで動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）は、どんな熱機関やヒートポンプでも必ず同じ効率と

[脚注 17] ここでの可逆熱機関（ヒートポンプ）と不可逆熱機関（ヒートポンプ）との比較は、（前節のような可逆と可逆でも）片方が可逆であり逆に動作させることが出来るため熱機関とヒートポンプの組み合わせにでき、全体の熱の移動に対してクラウジウスの原理を用いることができる。

なり構成によらない（1.5.4 節 [p.16]）。では、同じ組み合わせの熱源でなく異なる組み合わせの熱源で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）での効率ではどうなるだろうか。一定温度の熱源二つの組み合わせが決まれば効率は可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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。熱源と系は熱のやり取りしかしなく熱のやり取りに影響するのは温度のみであるので、可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率を決める条件は二つの熱源の一定の温度の組み合わせのみである。よって温度 T_1[℃または K] の熱源 1 と温度 T_2[℃または K] の熱源 2（$T_1 > T_2$）で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率は二つの熱源の温度（T_1[℃または K]、T_2[℃または K]）の関数となる[脚注 18]。

$$\eta_{12\,\text{可}} = f(T_1, T_2) \tag{1.22}$$

この効率を表す関数 $f(T_1, T_2)$ がどのような関数か明らかにするため、図 1.10 に示すように、温度 T_H[℃または K] の熱源と温度 T_L[℃または K] の熱源で動作する可逆熱機関 A と、温度 T_H[℃または K] の熱源と温度 T_M[℃または K] の熱源で動作する可逆熱機関 B、温度 T_M[℃または K] の熱源と温度 T_L[℃または K] の熱源で動作する可逆熱機関 C 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。

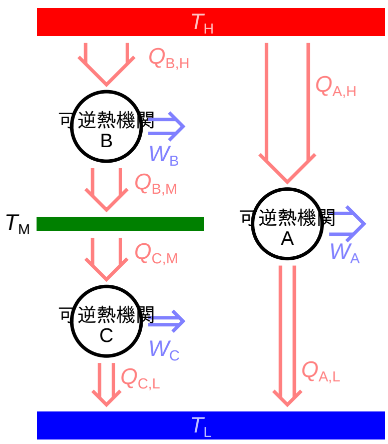


図 1.10　可逆熱機関の効率

この場合の各可逆熱機関の効率は可逆熱機関の効率の式 (1.13)[p.15] と式 (1.22) から熱源の温度により次のように表される。

$$\eta_{A\,\text{可}} = \frac{|W_{A\,\text{可}}|}{|Q_{A,\,H\,\text{可}}|} = f(T_H, T_L) \tag{1.23}$$

$$\eta_{B\,\text{可}} = \frac{|W_{B\,\text{可}}|}{|Q_{B,\,H\,\text{可}}|} = f(T_H, T_M) \tag{1.24}$$

$$\eta_{C\,\text{可}} = \frac{|W_{C\,\text{可}}|}{|Q_{C,\,M\,\text{可}}|} = f(T_M, T_L) \tag{1.25}$$

ここで熱力学第一法則、式 (1.12)[p.15] より

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

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

[脚注 18] 可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率が二つの熱源温度の組み合わせ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。

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

が成り立つ。熱源と可逆熱機関のやりとりは熱であるので、やりとりする熱と熱源の条件である温度との関係とするために、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 (1.23)-式 (1.25)) を代入し変形する。それぞれ以下の熱源と可逆熱機関がやりとりする熱量と熱源の温度の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{\mathrm{A,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H\ 可}}|} = 1 - \eta_{\mathrm{A\ 可}} = 1 - f(T_{\mathrm{H}}, T_{\mathrm{L}}) \tag{1.26}$$

$$\frac{|Q_{\mathrm{B,\ M\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H\ 可}}|} = 1 - \eta_{\mathrm{B\ 可}} = 1 - f(T_{\mathrm{H}}, T_{\mathrm{M}}) \tag{1.27}$$

$$\frac{|Q_{\mathrm{C,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{C,\ M\ 可}}|} = 1 - \eta_{\mathrm{C\ 可}} = 1 - f(T_{\mathrm{M}}, T_{\mathrm{L}}) \tag{1.28}$$

ここで上 3 式の最右辺は二つの熱源の温度のみの関数である。そこで、簡単に書き表すために次式のような関数 $g(T_1, T_2)$ をおく。

$$g(T_1, T_2) = 1 - f(T_1, T_2) \tag{1.29}$$

式 (1.26)-式 (1.28) へ式 (1.29) を適用すると、それぞれの可逆熱機関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。

$$\frac{|Q_{\mathrm{A,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H\ 可}}|} = g(T_{\mathrm{H}}, T_{\mathrm{L}}) \tag{1.30}$$

$$\frac{|Q_{\mathrm{B,\ M\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H\ 可}}|} = g(T_{\mathrm{H}}, T_{\mathrm{M}}) \tag{1.31}$$

$$\frac{|Q_{\mathrm{C,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{C,\ M\ 可}}|} = g(T_{\mathrm{M}}, T_{\mathrm{L}}) \tag{1.32}$$

温度の関数 $g(T_1, T_2)$ を明らかにするため、それぞれの可逆熱機関と熱源との熱の大きさの関係を用いる。可逆熱機関 B の低温側の熱源へ伝わる熱の大きさ $Q_{\mathrm{B,\ M\ 可}}$[J] と、可逆熱機関 C の高温側の熱源から伝わる熱の大きさ $Q_{\mathrm{C,\ M\ 可}}$[J] を、同じ大きさ $Q_{\mathrm{M\ 可}}$[J] になるよう [脚注 19] にそれぞれの可逆熱機関を動作させて（$|Q_{\mathrm{B,\ M\ 可}}| = |Q_{\mathrm{C,\ M\ 可}}| = |Q_{\mathrm{M\ 可}}|$）、可逆熱機関 B と可逆熱機関 C を一つの可逆熱機関として動作させる。可逆熱機関 B と可逆熱機関 C の熱量の比の積から、次式の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{\mathrm{M\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H\ 可}}|} \frac{|Q_{\mathrm{C,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{M\ 可}}|} = \frac{|Q_{\mathrm{C,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H\ 可}}|} \tag{1.33}$$

次に可逆熱機関の効率の関係から別の熱の式を求める。可逆熱機関 B と可逆熱機関 C を合わせた一つの可逆熱機関として考えると、温度 T_{H}[℃または K] の熱源と温度 T_{L}[℃または K] の同じ二つの熱源の間で動作する可逆熱機関とみなせるので、可逆熱機関 A 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可逆熱機関 A と等しく次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{\mathrm{C,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H\ 可}}|} = \frac{|Q_{\mathrm{A,\ L\ 可}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H\ 可}}|} \tag{1.34}$$

脚注 19 伝わる熱の大きさを同じにするように、可逆熱機関 B と可逆熱機関 C を複数個一緒に動作させ、それぞれの可逆熱機関の数を調整する。複数の可逆熱機関を一つの可逆熱機関として考えれば、伝わる熱の大きさを等しくすることが出来る。

二つの熱の式である式 (1.33) と式 (1.34) から次の関係が成り立つ。

$$\frac{|Q_{\mathrm{M}\text{ 可}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H}\text{ 可}}|}\frac{|Q_{\mathrm{C,\ L}\text{ 可}}|}{|Q_{\mathrm{M}\text{ 可}}|}=\frac{|Q_{\mathrm{A,\ L}\text{ 可}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H}\text{ 可}}|}$$

熱の関係式である上式に式 (1.30)、式 (1.31)、式 (1.32) を代入すると温度の関係式が関数 g で次のように表す事ができる [脚注 20]。

$$g(T_{\mathrm{H}},T_{\mathrm{M}})g(T_{\mathrm{M}},T_{\mathrm{L}})=g(T_{\mathrm{H}},T_{\mathrm{L}})$$

この式から関数 g がどのような関数かを考える。ここで、左辺は T_{M}[℃または K] を含む関数となっているが、右辺は T_{H}[℃または K] と T_{L}[℃または K] のみの関数で T_{M}[℃または K] の関数ではない。そのため、関数 g は左辺で T_{M}[℃または K] が消える形の関数である必要がある。積で T_{M}[℃または K] が消えるように関数 g を、ある温度の関数 ϕ（ファイ）で以下の形で表す。

$$g(T_1,T_2)=\frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)} \tag{1.35}$$

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}[℃または K] が左辺から消える。

$$g(T_{\mathrm{H}},T_{\mathrm{M}})g(T_{\mathrm{M}},T_{\mathrm{L}})=\frac{\phi(T_{\mathrm{M}})}{\phi(T_{\mathrm{H}})}\frac{\phi(T_{\mathrm{L}})}{\phi(T_{\mathrm{M}})}=\frac{\phi(T_{\mathrm{L}})}{\phi(T_{\mathrm{H}})}=g(T_{\mathrm{H}},T_{\mathrm{L}})$$

このように関数 g が温度の商の関数であることが分かった。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 (1.29) と式 (1.35) より次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{2\text{ 可}}|}{|Q_{1\text{ 可}}|}=\frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)} \tag{1.36}$$

1.5.7 可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）と温度

式 (1.36) の ϕ は単一の温度の関数である。この式 (1.36) の関係から温度を定義する。次の式のように関数 ϕ をそのまま定義したものが熱力学的温度（絶対温度）Θ で単位は [K](ケルビン) である [4][脚注 21]。

$$\phi(T)=\Theta$$

また日常使われる摂氏温度 θ[℃] は国際的に SI（国際単位系）の組立単位として絶対温度 Θ[K] により次式で定義されている [5]。

$$\Theta=\theta+273.15$$

よって関数 ϕ と摂氏温度 θ[℃] の関係は次式で表される。

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

脚注 20 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。

脚注 21 熱力学的温度（絶対温度）の詳細は 2.4.1 節 p.30 に記す

この熱力学的温度で表現すると、温度 Θ_1[K] と温度 Θ_2[K] の二つの熱源で動作する可逆熱機関の熱源とやりとりする熱量 Q_1[J] と熱量 Q_2[J] 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。

$$\frac{|Q_{2\ 可}|}{|Q_{1\ 可}|} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \tag{1.37}$$

Q_1[J] と Q_2[J] は熱機関（ヒートポンプ）に対し入る向きと出る向きと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。

$$\frac{Q_{1\ 可}}{\Theta_1} = -\frac{Q_{2\ 可}}{\Theta_2} \tag{1.38}$$

式 (1.14)$^{\mathrm{p.15}}$ と式 (1.37) より、温度 Θ_1[K] の熱源と温度 Θ_2[K] の熱源（$\Theta_1 > \Theta_2$）で動作する可逆熱機関の効率は次式 (1.39) で表される。

$$\eta_{12\ 可} = \frac{|Q_{1\ 可}| - |Q_{2\ 可}|}{|Q_{1\ 可}|} = 1 - \frac{|Q_{2\ 可}|}{|Q_{1\ 可}|} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} \tag{1.39}$$

1.5.8　まとめ

熱力学第一法則と熱力学第二法則から、二つの熱源間で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）では熱源の絶対温度の比で伝わる熱量の比が決まり、また効率も熱源の絶対温度の比で決まることを示した。また、二つの熱源間で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の効率は必ず不可逆の効率よりも高くなる。

1.5.9　問題

1. 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。

2. 1000 ℃の高温熱源から 900 ℃の低温熱源へ熱が伝わっている間で可逆熱機関を動作させた場合と、高温熱源 100 ℃から低温熱源 0 ℃へ熱が伝わっている間で可逆熱機関を動作させた場合を考える。どちらの場合も熱源間の温度差は 100 ℃である。この時、それぞれの可逆熱機関の効率を求めよ。

3. 300 K の地球表面で 2.7 K の何もない宇宙空間 [6] との間と、約 6000 K の太陽表面 [7] との間でそれぞれ可逆熱機関を動作させた際の効率を求めよ（熱源温度に地球表面温度、宇宙空間の温度、太陽の表面温度を用いる）。

4. 式 (1.17)$^{\mathrm{p.15}}$ と式 (1.37)$^{\mathrm{p.24}}$ より温度 Θ_1[K] の熱源と温度 Θ_2[K] の熱源（$\Theta_1 > \Theta_2$）で動作する可逆ヒートポンプの効率を示せ。

1.5.10 解答

1. 可逆熱機関の効率は式 (1.39)p.24 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 (1.39) 中 Θ_1[K] が高温熱源温度、Θ_2[K] が低温熱源の温度であるので、それぞれの値を求める。

$$\Theta_1 = 1000\,℃ + 273.15 = 1273.15\,\mathrm{K}$$

$$\Theta_2 = 5\,℃ + 273.15 = 278.15\,\mathrm{K}$$

$$\eta = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} = \frac{1273.15\,\mathrm{K} - 278.15\,\mathrm{K}}{1273.15\,\mathrm{K}} \simeq 0.781$$

効率は 0.781 である。

2. 可逆熱機関の効率は式 (1.39)p.24 で表される。1000 ℃と 900 ℃の組合せでの効率 ϵ_{h} は次のように求められる。

$$\eta_{\mathrm{h}} = \frac{1273.15\,\mathrm{K} - 1173.15\,\mathrm{K}}{1273.15\,\mathrm{K}} \simeq 0.079$$

100 ℃と 0 ℃の組合せでの効率 ϵ_{l} は次のように求められる。

$$\eta_{\mathrm{l}} = \frac{373.15\,\mathrm{K} - 273.15\,\mathrm{K}}{373.15\,\mathrm{K}} \simeq 0.268$$

このように同じ温度差で可逆熱機関を動作させた場合でも、熱源の温度によって効率は大きく異なる。900 ℃の低温熱源で効率 0.268 を得るには 1130.14 ℃の高温熱源が必要である。

3. 可逆熱機関の効率は式 (1.39)p.24 で表される。何もない宇宙空間との組合せでの効率 $\epsilon_{\mathrm{space}}$ は次のように求められる。

$$\eta_{\mathrm{space}} = \frac{300\,\mathrm{K} - 2.7\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} \simeq 0.991$$

太陽との組合せでの効率 ϵ_{sun} は次のように求められる。

$$\eta_{\mathrm{sun}} = \frac{6000\,\mathrm{K} - 300\,\mathrm{K}}{6000\,\mathrm{K}} \simeq 0.950$$

このように宇宙空間と地球表面での方が効率が高いが、伝わる熱量は太陽からの方が圧倒的に大きいため、動作させれば得られる仕事は太陽との方が大きくなる。

4. 式 (1.17)p.15 より

$$\eta_{12\,\text{可}} = \frac{|Q_{1\,\text{可}}|}{|Q_{1\,\text{可}}| - |Q_{2\,\text{可}}|} = \frac{1}{1 - \dfrac{|Q_{2\,\text{可}}|}{|Q_{1\,\text{可}}|}}$$

ここに式 (1.37)p.24 を代入する。

$$\eta_{12\,\text{可}} = \frac{1}{1 - \dfrac{\Theta_2}{\Theta_1}} = \frac{\Theta_1}{\Theta_1 - \Theta_2}$$

可逆ヒートポンプの効率は熱源の温度により上式のように表される。

1.6　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（1.3 節[p.1]）とし、熱の伝わりや発熱は不可逆であることを第二法則（1.4 節[p.12]）として基本の法則とする。この二つの法則から、二つの熱源間で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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熱機関（可逆ヒートポンプ）はどんな熱機関（ヒートポンプ）でも構成によらず必ず同じ効率となる。 - 1.5.4 節[p.16]

- 可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）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熱機関（不可逆ヒートポンプ）よりも高い。 - 1.5.5 節[p.18]

- 温度 $\varTheta_1$[K] と温度 $\varTheta_2$[K] の二つの熱源で動作する可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）の熱源とやりとりする熱量 $Q_{1\,\text{可}}$[J] と熱量 $Q_{2\,\text{可}}$[J] 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。

$$\frac{|Q_{2\,\text{可}}|}{|Q_{1\,\text{可}}|} = \frac{\varTheta_2}{\varTheta_1} \tag{1.37}$$

  $Q_{1\,\text{可}}$[J] と $Q_{2\,\text{可}}$[J] 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。

$$\frac{Q_{1\,\text{可}}}{\varTheta_1} = -\frac{Q_{2\,\text{可}}}{\varTheta_2} \tag{1.38}$$

  - 1.5.7 節[p.23]

高温の温度 $\varTheta_1$[K] から低温の $\varTheta_2$[K] へ熱が伝わる状況では、伝わる熱を Q_1[J] とすると式 (1.39) より最大で以下の式で表される仕事 W[J] を取り出すことができる。

$$W = Q_1 \frac{\varTheta_1 - \varTheta_2}{\varTheta_1}$$

また、発電所のように二つの熱源（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）で動作する熱機関の最高の効率は可逆熱機関の効率であり、その効率は熱源の温度により決まる。熱機関においては、どれほど技術が進んでも二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。

熱は温度差のある熱非平衡状態で伝わり、必ず温度の高い物体から低い物体へ伝わる不可逆過程である。温度の高い物体から温度の低い物体へ熱が伝わっている場所に熱機関を設置することで仕事を取り出すことができる。熱機関がなく熱が伝わる際には高温物体と低温物体でやり取りする熱の大きさは同じである。熱機関がある際には、高温物体から伝わる熱の一部が仕事となり、低温物体へ伝わる熱の大きさは小さい。しかし、取り出された仕事は最終的には熱に変換されるため、低温物体へ伝わる熱は熱機関がない場合と最終的には同じとなる。例えば蒸気機関車であれば、高温物体は石炭などの燃焼している燃料、低温物体は周囲の空気であり、仕事を取り出し蒸気機関車の運動エネルギーとなる。運動エネルギーは蒸気機関車が停車する際には全て摩擦により熱となり、低温物体である周囲の空気へ伝わる。最終的に高温物体から低温物体へ伝わる熱の大きさは同じである（図 1.11)。ただ石炭

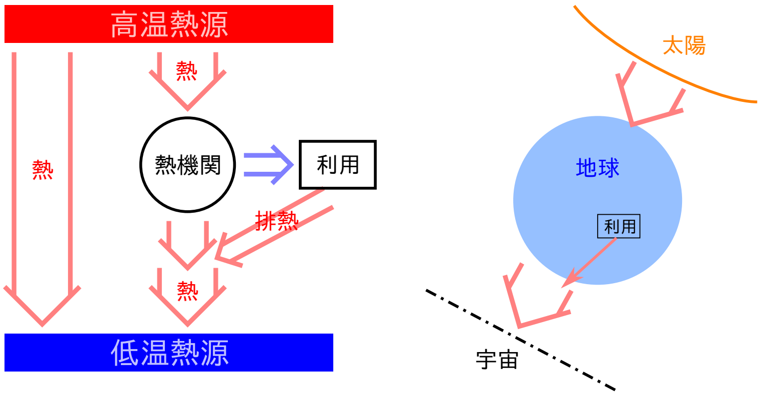


図 1.11　熱の利用

を空気中で燃やすと何も起こせないが、間に熱機関を設置すると最終的に同じ状態になるが仕事を取り出し様々な用途に役立てること（蒸気機関車であれば物や人を運ぶ）ができる。約 6000 K の太陽表面 [7] を高温熱源、2.7 K の何もない宇宙空間 [6] を低温熱源と考えると、地球上の活動は一種の熱機関として仕事が利用され熱となって宇宙空間に排熱されていると考えられる。

第2章　状態量（測定可能な量）

2.1　直接測定可能な状態量

対象とする領域を系と呼び、この系の状態を表す物理量を状態量と呼ぶ。状態量として系の内部の物質の量を表す質量 M[kg] 脚注 1 と系の状態を表す体積 V[m^3]・温度 T[℃または K]・圧力 P[Pa] を直接測ることができる。質量と体積は量を表し示量性状態量 (Extensive Properties) と呼ばれ、温度と圧力は強さを表す値で示強性状態量 (Intensive Properties) と呼ばれる 脚注 2 。示量性状態量は系の物質量が二倍になると値が二倍になるが、示強性状態量では系の物質量が二倍になっても値は変わらない。他の内部エネルギー [J] などの熱力学的な計算から導かれる状態量については後の 4 章で記す。

ある決まった質量（モル数）の系は二つの独立した状態量によって熱力学的平衡を完全に表すことが出来る。日本語の教科書でこの平衡状態と状態量の関係について広く使われている名前はないが、Y. Cengel らの英語の教科書 [8] では”State Postulate”、A. Bejan[2] の教科書では”State Principle”とされている。直訳すると状態要請や状態原理となる。単位質量 1 kg の系であれば、系内部の示量性状態量の値は質量あたりの値となる。これを比状態量 (Specific Properties)[9][10] と呼び記号は小文字で表す（体積 V[m^3] であれば比体積 v[m^3/kg]）。比状態量は系の物質量が二倍になっても値は変わらないので示強性状態量と同じ特徴を示し、同じように扱える。このことから状態要請は次のように表すことも出来る。

> 熱力学的平衡状態は二つの独立な示強性状態量（比状態量）によって完全に表される。

これは今後状態量の関係を説明する上で非常に重要な要請である。

熱力学的平衡状態でのそれぞれの状態量の関係を表す方程式を状態方程式と呼ぶ。比状態量の比体積 v[m^3/kg]、示強性状態量の温度 T[℃または K] と圧力 P[Pa] で、どれか二つの値が決まれば残りの一つが決まるため、次式のように状態方程式を作ることが出来る。

$$f(v, T, P) = 0$$

それぞれの状態量が独立ではない場合には上式の関係は成り立たない。例えば、圧力と温度は、蒸発などの相変化をしているときや、飽和蒸気や飽和水が共存しているときには、どちらかが決まれば他方も決まり独立な状態量ではない。そのため相変化中や二相以上が共存している系では温度と圧力で平衡状態を表すことができない 脚注 3。具

脚注 1 化学の分野では質量の代わりにモル数 [mol] を用いる。

脚注 2 系の状態の強さを表す示強性状態量は温度と圧力のみである。

脚注 3 相の数と状態量の数の関係はギブスの相律で表される。詳しく知りたい人は物理化学の教科書を参考にするとよい。例えば参考文献 [11]p. 117-など。

体的な値として大気圧下（約 0.1 MPa）では水の沸点は常に 100 ℃であり、このとき温度と圧力は独立な状態量ではない。

この章ではそれぞれの直接測定可能な状態量について詳細を記す。測定できる示量性状態量は質量と体積、示強性状態量は温度と圧力がある。

2.2　体積・比体積

ある一定の質量の系において、体積 V[m³] は温度 T[℃または K] や圧力 P[Pa] の変化に伴って変化し、系の状態を表す状態量である。質量あたりの体積である比体積 v[m³/kg] を比状態量として表すことが出来る。

$$v = \frac{V}{M}$$

比体積 v[m³/kg] の逆数が密度 ρ[kg/m³] である。

$$\rho = \frac{1}{v}$$

2.3　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。

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

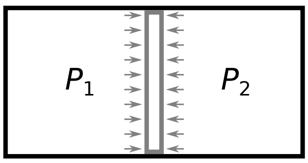


図 2.1　圧力と力学平衡

2.4　温度

2.4.1　温度の定義

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（$T_\mathrm{A} = T_\mathrm{B}$）、系 A と系 C も熱平衡にある（$T_\mathrm{A} = T_\mathrm{C}$）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。この法則から、離れた場所にある系の熱平衡を確認できる。系 B と系 C が巨大な物体で離れた場所にあり、直接接触させ熱平衡であるか確認ができない場合には、移動可能な小型の系 A を準備する。系 B と熱平衡になった系 A の状態と、系 C と熱平衡になった系 A の状態が等しければ、熱力学第零法則より系 B と系 C は熱平衡であり同じ温度であると言える。このように系 A を温度計として用いることで、直接比較のできない系同士の比較ができる。

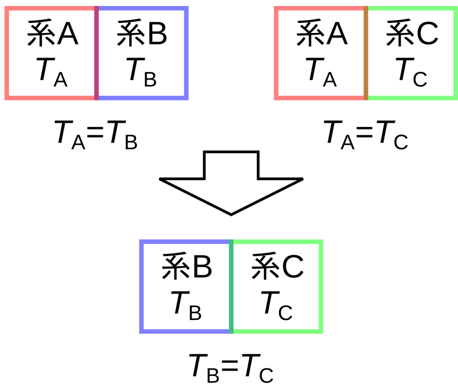


図 2.2　第零法則

温度の基準として 1990 年国際温度目盛 (ITS-90)[4] により、ネオンの三重点 [脚注 4] 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が必要である。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 のように自分の長さを測る場合には、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。また、質量であれば、自分の質量を測る場合に基準となる 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。しかし、温度は示強性状態量であるので 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。体積と温度との関係を知るためには（温度計を作るためには）、基準となる温度の間を埋める方法が定義されている必要がある。

その基準の間の温度は絶対温度 Θ[K] として 1.5.7 節の式 (1.37)[p.24] で示す可逆サイクルであるカルノーサイクル

[脚注 4] 三重点とは三相（例えば気相・液相・固相）が共存する状態である。ギブスの相律により三相が共存する状態では温度と圧力が変化しない。二相状態では温度と圧力どちらかのみ変化できる（水の沸点は圧力が決まれば温度が決まり、沸騰する状態は点ではなく線で表される）。単相状態ではどんな温度、圧力の状態でもとれる。

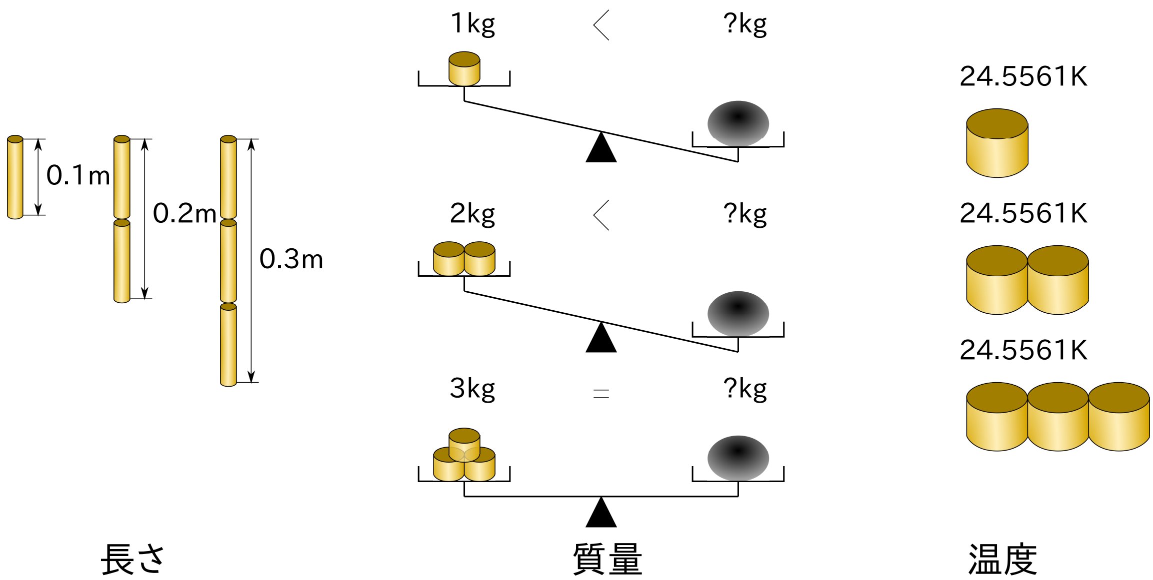


図 2.3　長さと質量と温度

のそれぞれの熱源とやりとりする熱量の比で国際的に定義されている [4]。

$$\frac{|Q_{2\ \text{可}}|}{|Q_{1\ \text{可}}|} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \tag{1.37}$$

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 [4] を参照すると良い。また、日常使われる摂氏温度 θ[℃] は 1.5.7 節 p.23 に示したように次式で国際的に SI 単位系において組立単位として定義されている [5]。

$$\Theta = \theta + 273.15$$

2.4.2　問題

1. ある温度のわからない物体と三相状態にある水（三重点 273.16 K）との間で可逆熱機関を動作せた。可逆熱機関は、物体から 100 J の熱を受け取り、水へ 70 J の熱を渡した。ある物質の温度を求めよ。

2. 基準温度の物質として三相状態にあるネオン（三重点 24.5561 K）と三相状態にある水（三重点 273.16 K）と二つの任意の温度の熱源間で動作できる可逆の熱機関があり、熱源と物体は熱が伝わっても温度が変わらず、伝わった熱量は正確に測定できるとする（図 2.4）。この中で二つを使って物体の温度を測る方法を述べよ。

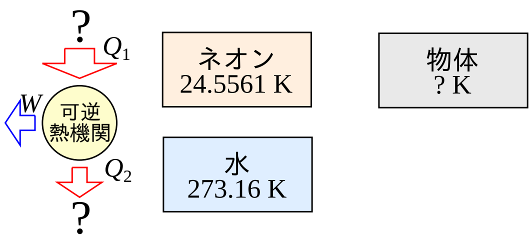


図 2.4　温度の測定

3. 前問で答えた方法で 100 ℃の物体を測った際の伝わる熱量の比を高温側を分母として求めよ。

2.4.3 解答

1. 可逆熱機関から水へ伝わる熱量 $Q_{水}$[J]、水の絶対温度 $\Theta_{水}$[K]、物体に伝わる熱量 $Q_{物体}$[J]、物体の絶対温度 $\Theta_{物体}$[K] の関係は式 (1.37)$^{\mathrm{p.24}}$ より次のように表される。

$$\frac{|Q_{水}|}{|Q_{物体}|} = \frac{\Theta_{水}}{\Theta_{物体}}$$

求めたい物質の温度を左辺とした式に変形し値を代入する。

$$\begin{aligned}\Theta_{物体} &= \frac{|Q_{物体}|}{|Q_{水}|}\Theta_{水} \\ &= \frac{100\mathrm{J}}{70\mathrm{J}} \times 273.16\mathrm{K} \\ &\simeq 390.23\mathrm{K}\end{aligned}$$

2. 基準温度であるネオンか水のどちらかと、温度のわからない物体間で可逆の熱機関を動作させる。ネオンと温度のわからない物体間で可逆サイクルを動作させると、可逆サイクルからネオンへ伝わる熱量 $Q_{ネオン}$[J]、物体に伝わる熱量 $Q_{物体}$[J]、物体の絶対温度 $\Theta_{物体}$[K] の関係は式 (1.37)$^{\mathrm{p.24}}$ より次のように表される。

$$\frac{|Q_{物体}|}{|Q_{ネオン}|} = \frac{\Theta_{物体}}{24.5561\ \mathrm{K}}$$

上式を変形し、物体の温度は次式で求められる。

$$\Theta_{物体} = \frac{|Q_{物体}|}{|Q_{ネオン}|} \times 24.5561\ \mathrm{K}$$

水を基準とした場合には次式となる。

$$\Theta_{物体} = \frac{|Q_{物体}|}{|Q_{水}|} \times 273.16\ \mathrm{K}$$

伝わった熱量を測定し、その比を求めて上式に入れることで温度を求めることができる。図 2.5 に示すように参照する物質（水またはネオン）と可逆熱機関が温度計となり、熱量 $Q_{物体}$[J] と $Q_{水}$[J] または $Q_{ネオン}$ を読み取り上式へ代入することで温度を測定できる。[脚注 5]

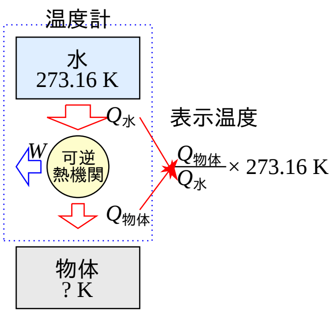


図 2.5 温度の測定方法

脚注 5 物体と参照物質のどちらを高温側にするかは、物体の温度によって変える。

3. 前問と同様、式 (1.37)$^{\text{p.24}}$ よりネオンを基準とすると次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{\text{ネオン}}|}{|Q_{\text{物体}}|} = \frac{24.5561\,\mathrm{K}}{(100+273.15)\,\mathrm{K}} \simeq 0.0658$$

水を基準とすれば次のようになる。

$$\frac{|Q_{\text{水}}|}{|Q_{\text{物体}}|} = \frac{273.16\,\mathrm{K}}{(100+273.15)\,\mathrm{K}} \simeq 0.7321$$

第3章　閉じた系

3.1　閉じた系のサイクル

周囲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 脚注 1。系からの物質の出入りがないため、系内の質量は常に等しいが、体積は変化することもある。閉じた系のように一定の質量を考える系を検査質量とも呼ぶ。ここではこの閉じた系でのサイクルについて扱う。

3.1.1　系と平衡

閉じた系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での途中の状態は扱わず、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 脚注 2。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 [9]。

熱平衡 (Thermal equilibrium)

系の内外で熱の移動がなく、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

本章では熱力学的平衡にある閉じた系での変化を考える。

脚注 1 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。

脚注 2 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。

3.1.2　閉じた系の周囲とのやりとり

閉じた系では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。通常は周囲を壁に囲われた系である。

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。この外と仕事のやりとりをする例として、図 3.1 のようにピストン形状の系を考える。ピストンの可動壁に壁を支える支持棒がついていると考え、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、固定して動かないようにする。通常系の外の空気などの流体によりピストンの外側には圧力が作用するが、ここでは考えやすくするため大気圧のような圧力はなく支持棒のみの力で支えられているとする [脚注 3]。

閉じた系での仕事は圧力と体積の変化から計算できる。ピストンが系にする仕事 W[J] は力 F[N] と移動距離 Δx[m] で次式のように定義されている。

$$W = -F\Delta x$$

ここでは、系にされる仕事を正とし、系の体積が広がる方向にピストンが動く向きを正としているので、上式右辺に負号がついている。微少な移動距離 $\mathrm{d}x$ での微少な仕事 δW[脚注 4] は次式となる。

$$\delta W = -F\mathrm{d}x \tag{3.1}$$

閉じた系では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[m²] により

$$F = AP \tag{3.2}$$

と表される。また、ピストンを微小に動かした体積 $\mathrm{d}V$[m³] は、ピストンの断面積 A[m²] と、微小な移動距離（ピストンを動かした距離）$\mathrm{d}x$[m] から、

$$\mathrm{d}V = A\mathrm{d}x \tag{3.3}$$

で表されるので、式 (3.1) に式 (3.2) と式 (3.3) を順次代入し次式を得る。

$$\begin{aligned}\delta W &= -F\mathrm{d}x = -AP\mathrm{d}x \\ &= -P\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{3.4}$$

となる。

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（3.1.1 節 p.35）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

脚注 3 系外の流体の圧力が異なると支持棒の力が変わる。系が周囲にする仕事と、大気圧のような系外の流体に対する仕事と支持棒に対する仕事の和が等しくなるように、支持棒での仕事を変化させる。そのため、系外の流体の圧力の変化による系の周囲へする仕事への影響はない。指示棒と系外の流体にした仕事の和が系が周囲にした仕事である。ただし現実の熱機関では、取り出せる仕事は支持棒への仕事であり、系が周囲へした仕事から系外の流体（大気など）にした仕事の量だけ減少する。系の圧力と系外の流体の圧力、支持棒に加える力と仕事については付録 B.2p.73 に詳細を示す。

脚注 4 δ については B.1 節 p.69

すべて同じある一定の温度である脚注 5。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。

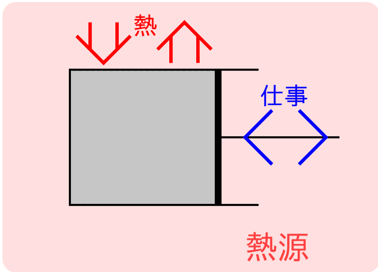


図 3.1　閉じた系と熱源

3.1.3　サイクル

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では初めの状態に戻って終わるため初めと終わりの内部エネルギー U[J] は等しく、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] は必ず次式のように 0 となる。

$$\Delta U = 0 \tag{3.5}$$

3.1.4　閉じた系のサイクルでの過程

閉じた系の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。過程の始めと終わりは必ず熱力学的平衡であり、変化の途中は扱わない。系の温度を T[℃または K]、圧力を P[Pa]、体積を V[m^3]、内部エネルギーを U[J]、伝わった熱を Q[J]、やりとりした仕事を W[J] とする。また、過程の始めの系の状態に下付き始を終わりの状態に下付き終をつけて表す。熱力学第一法則の式 (1.5)p.5 から内部エネルギーの変化を知ることができる。

$$\Delta U = Q + W \tag{1.5}$$

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 3.2 に示すように、膨張過程では体積が増加し周囲にした仕事と同量の内部エネルギーが減少し温度が低下す

脚注 5 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。

る。温度が低下し体積が増える過程では通常圧力は低下する。また、圧縮過程では体積が減少し周囲から仕事をされ、内部エネルギーが同量増加し温度が上昇する。温度が上昇し体積が減る過程では通常圧力は上昇する。

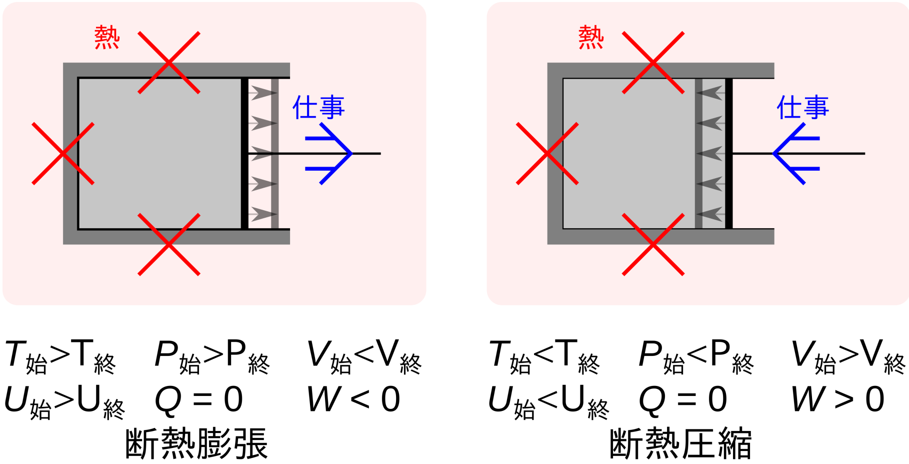


図 3.2　断熱過程

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 3.3）。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。熱力学的平衡状態の系を熱源に接触させ、非平衡で熱が伝わり、（系と熱源を離し、十分に時間が経った後）系内部が熱力学的平衡となってから過程を終了する[脚注6]。加熱過程では系より温度の高い熱源に接触させ、系は熱源から熱を受け取る。加えられた熱と同じ量だけ内部エネルギーが増加するため温度が上昇する。体積が一定で温度が上昇する過程では通常圧力も上昇する。冷却過程では系より低い熱源に接触させ、系は熱源から熱を奪われる。奪われた熱と同じ量だけ内部エネルギーが減少するため温度が下がる。体積が一定で温度が低下する過程では通常圧力も低下する。

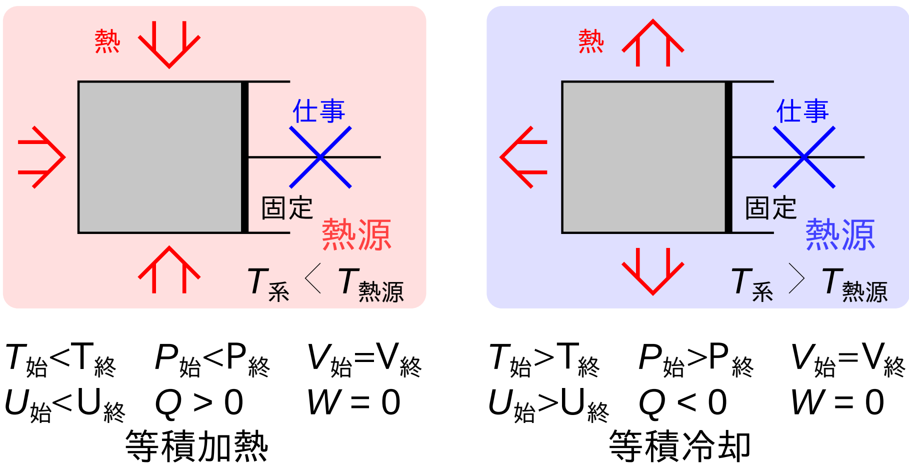


図 3.3　等積過程

脚注 6 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（3.1.1 節 p.35）。

等温過程

系と周囲（熱源）の温度が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 3.4）。周囲の熱源の温度は常に一定の温度である[脚注 7]。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[脚注 8]。温度が一定で体積が増加すると一般的に圧力は低下する（気液二相の共存状態であれば圧力は一定）。また、初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。温度が一定で体積が減少すると一般的に圧力は上昇する（気液二相の共存状態であれば圧力は一定）。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を終了する。内部エネルギーの変化は系内部の物質の性質による。

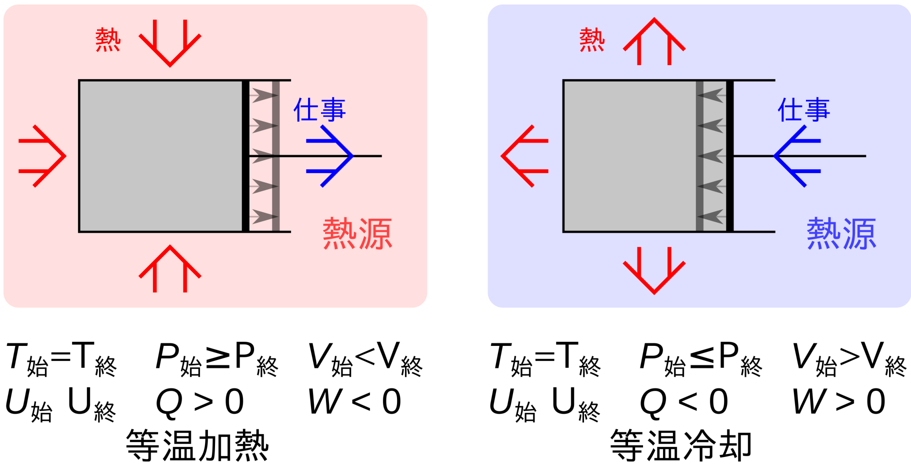


図 3.4　等温過程

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 3.5）。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わずかに周囲より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。圧力が一定で体積が増加すると一般的に温度は上昇する（気液二相の共存状態であれば温度は一定）。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わずかに周囲より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。圧力が一定で体積が減少すると一般的に温度は低下する（気液二相の共存状態であれば温度は一定）。（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。内部エネルギーの変化は系内部の物質の性質による。

[脚注 7] 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。しかし、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。

[脚注 8] 一様な温度をもつ一つの熱源から熱を取り出し仕事に変換しているが、系が膨張するという結果を残しているので熱力学第二法則トムソンの原理 1.4 節 [p.12] には反しない。

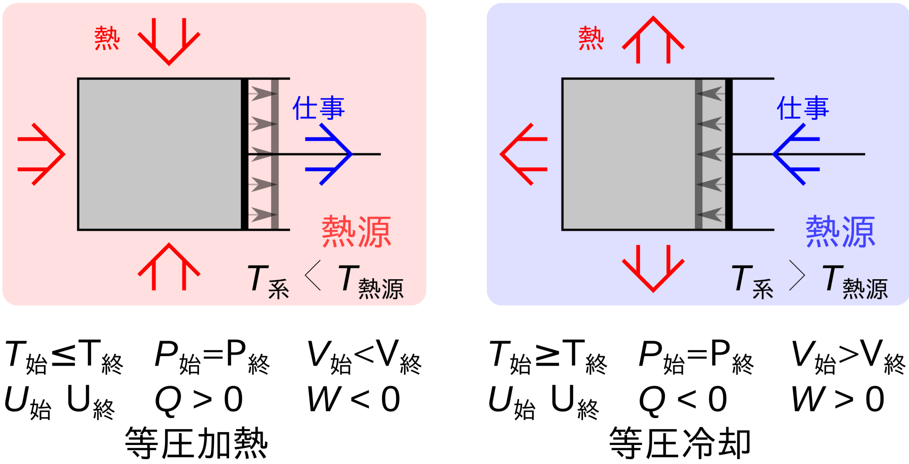


図 3.5　等圧過程

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.3[p.75] 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）ことができる二つの熱源間で作動する閉じた系のサイクルとなるか、例を示せ。熱機関とヒートポンプのサイクルについては次節から具体的に示すが、理解を深めるために先に自分で考えてみよう。

必要な条件

- サイクルとするために始めの状態と終わりの状態は同じ状態にする。
- 熱機関では高温熱源から熱を受け取り、低温熱源へ熱を伝え、仕事を取り出すことが目的である。
  - 過程として、高温から熱を受け取る過程、低温へ熱を伝える過程、仕事を取り出す過程が必要である。
  - 仕事を取り出す過程は必ず膨張する過程であるので、膨張過程を入れる。
  - 膨張後に圧力が低下するため、再度もとの圧力に戻す過程が必要である。
  - 仕事の作用する過程の和で仕事を外に取り出せなくてはならない。
- ヒートポンプでは低温熱源から熱を奪い、高温熱源へ熱を与えることが目的である。
  - 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なくてはならない。
  - 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くてはならない。
  - 熱力学第二法則より系に仕事をする過程が必要である。
  - 系の温度は圧縮や膨張で圧力を変えることで変化する。

3.1.5　熱機関

二つの熱源間で動作する閉じた系の熱機関のわかりやすい例として、一つの過程で熱か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 3.6 のようなサイクルを考えよう。図 3.6 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。

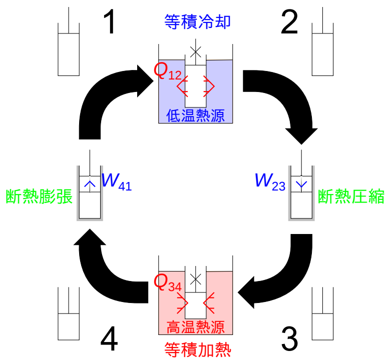


図 3.6　ピストンでの熱機関として動作するサイクル

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

$1 \rightarrow 2$ 冷却され熱が周囲に伝わる（等積冷却過程） → 内部の圧力が低下

$2 \rightarrow 3$ 圧縮され周囲から仕事をされる（断熱圧縮過程） → 体積が減少

$3 \rightarrow 4$ 加熱され熱が周囲から伝わる（等積加熱過程） → 内部の圧力が上昇

$4 \rightarrow 1$ 膨張し周囲に仕事をする（断熱膨張過程） → 体積が増加

冷却（$1 \rightarrow 2$）や加熱（$3 \rightarrow 4$）をされると、圧力が変化し、断熱変化（$2 \rightarrow 3$、$4 \rightarrow 1$）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 3.7 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 3.8 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）。断熱圧縮過程（$2 \rightarrow 3$）では温度は上昇し、断熱膨張過程（$4 \rightarrow 1$）では温度は低下する。体積増加の際の仕事については付録 B.2[p.73] に詳細を記した。

外部からサイクルに仕事をしている $2 \rightarrow 3$ 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 $4 \rightarrow 1$ の過程での仕事 W_{41}[J] の関係は、熱機関として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。式 (3.4)[p.36]

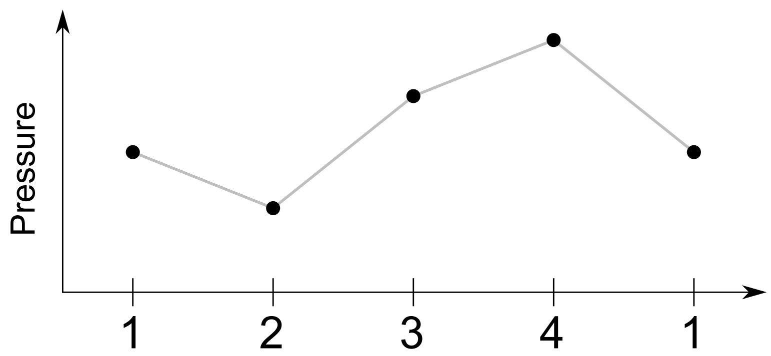


図 3.7 ピストンでの熱機関として動作するサイクルの圧力変化

より、仕事 W[J] は圧力 P[Pa] と微小体積変化 $\mathrm{d}V$[m³] の積分により

$$W = \int \delta W = -\int P\mathrm{d}V$$

で表される。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、どちらの仕事が大きいかは過程中の圧力によって決まる。図 3.7 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。

$$\left| -\int_2^3 P\mathrm{d}V \right| < \left| -\int_4^1 P\mathrm{d}V \right|$$

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

過程 2 → 3 では仕事 W_{23} をされるため正の値、過程 4 → 1 では仕事 W_{41} をするため負の値となることを考慮し、上式の絶対値記号を外し次式が得られる。

$$W_{23} < -W_{41} \tag{3.6}$$

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。このサイクルでは $|W_{41}| - |W_{23}|$ [J] の仕事を周囲にしている[脚注 9]。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（高温の熱源 3-4）から熱を受け取り、状態 1 から状態 2 で周囲（低温の熱源 1-2）に熱を与えている。図 3.8 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。

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、エネルギー保存の式 (1.5)p.5 から以下の式が成り立つ。

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

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

脚注 9 絶対値を外すと $-W_{41} - W_{23}$

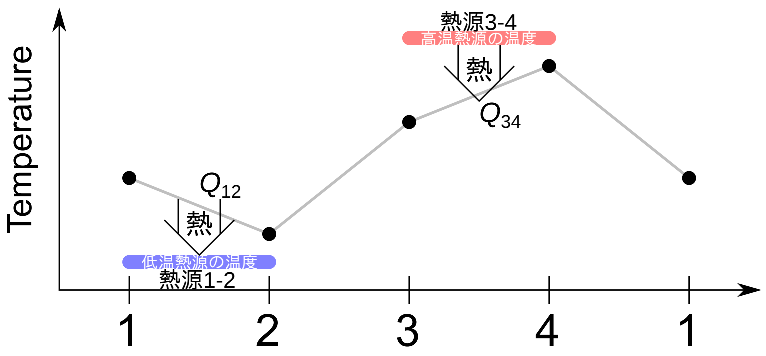


図 3.8　ピストンでの熱機関として動作するサイクルの温度変化

仕事の大きさの関係の式 (3.6)p.42 と上式から、熱の大きさの関係を求めると以下の式が成り立つ。

$$Q_{34} > -Q_{12}$$

過程 $1 \rightarrow 2$ では熱 Q_{12} が外部に伝わるため負の値となり、過程 $3 \rightarrow 4$ では外部から熱 Q_{34} を受け取り正の値となることを考慮し絶対値をとり次式を得る。

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

上式のように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}[J] を受け取り、一部を仕事 $(|W_{41}| - |W_{23}|)$[J] 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}[J] 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 1 章では図 3.9 のように○で表していた。仕事は周囲にした仕事と周囲からされた仕事の差 $(|W_{41}| - |W_{23}|)$[J] をまとめて示した。図 3.9 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、○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。

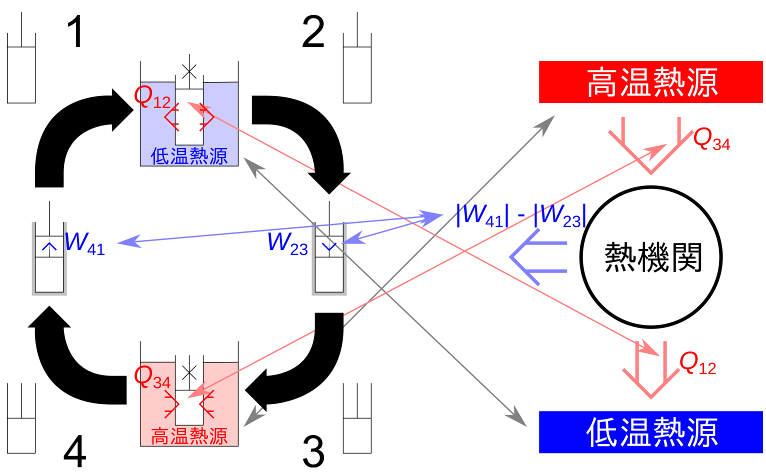


図 3.9　熱機関の表示

図 3.6 で例として示したサイクルはオットーサイクルと呼ばれ、ガソリンエンジンの理論サイクルである。このサイクルの各過程をガソリンエンジンと対応させると次のようになる（図 3.10）。

1 → 2 冷却され熱が周囲に伝わる（等積冷却過程） → 燃焼後のガソリンと空気の混合気体を捨てて新しい空気を取り込む。排気して吸気をするとピストンが同じ位置に戻るので、これで等積の一過程とする

2 → 3 圧縮され周囲から仕事をされる（断熱圧縮過程） → 他のピストンから仕事をされ空気が圧縮される

3 → 4 加熱され熱が周囲から伝わる（等積加熱過程） → ガソリンと空気の混合気体に点火し瞬間的に燃焼させる。燃焼時間は一瞬であるため膨張による体積変化はほとんどなく、燃焼熱により加熱されるので、等積加熱となる

4 → 1 膨張し周囲に仕事をする（断熱膨張過程） → 前過程で圧力が上がっているので、膨張することで周囲に仕事をする

ガソリンエンジンでは作動流体が熱源となる。低温側では低温熱源となる大気を直接サイクルに取り込み、高温側では作動流体を直接燃焼させることで高温熱源とする。作動流体が熱源となるので、熱源と作動流体で熱交換をする必要がない [脚注 10]。ガソリンエンジンのように作動流体が熱源となるサイクルでは熱交換により作動流体の温度差が小さくなることがないためサイクルの効率が高くなる。効率は 30?40 %程度である [12][13][14]。

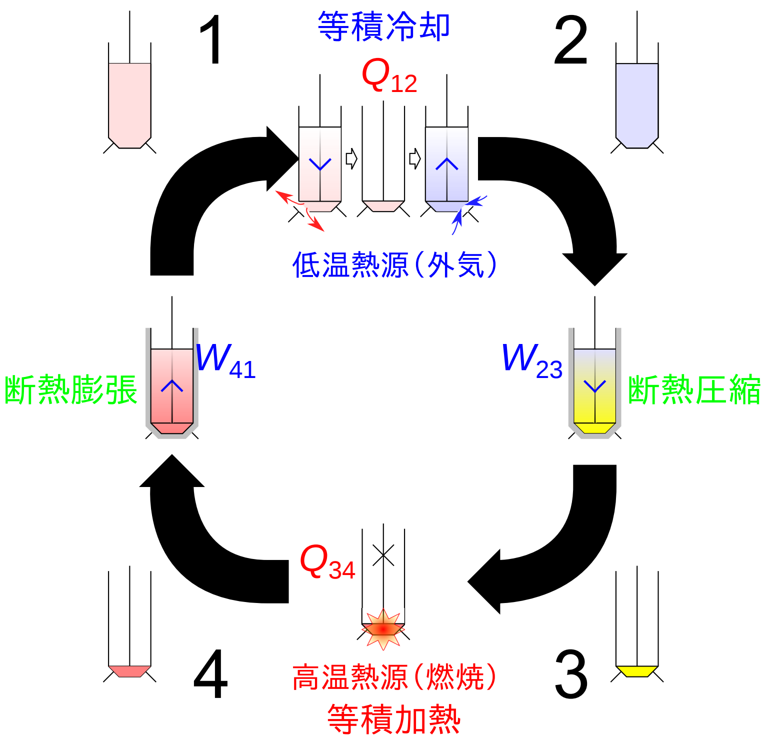


図 3.10　オットーサイクル

エンジンの他に実際に世の中で使われている熱機関として閉じた系のサイクルではないが火力発電所や原子力発電所がある。発電所の蒸気タービンを用いた汽力発電は系の中の物質に水を用いている。発電所と図 3.6[p.41] のサイクルの対応は以下のようになっている。

[脚注 10] 他の熱交換をするサイクルの場合は、熱源と作動流体で熱交換をする際に必ず温度差が必要となるため、高温側で作動流体の温度は高温熱源より低く、低温側では低温熱源よりも高くなり、作動流体での高温と低温の温度差が小さくなる。

1 → 2 冷却され熱が周囲に伝わる：復水器（海水で冷却）

2 → 3 圧縮され周囲から仕事をされる：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：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：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）

新しい火力発電所では、エンジンと同じく作動流体を直接熱源とするガスタービンと蒸気タービンを併用したコンバインドサイクルを用いて 50?60 %と高効率な発電をしている [15][16]。

3.1.6　ヒートポンプ

3.1.5 節の二つの熱源間で動作する閉じた系の熱機関（図 3.6p.41 のサイクル）の過程を逆にした、図 3.11 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。

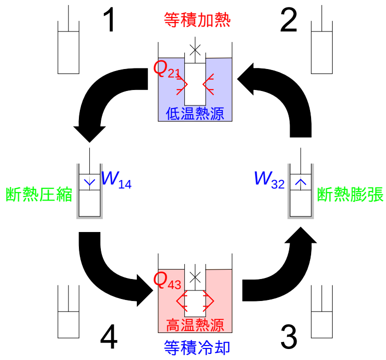


図 3.11　ピストンでのヒートポンプとして動作するサイクル

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] では、ヒートポンプとして動作するには外部から仕事されるように W_{14}[J] が大きくならなくてはならない。このサイクルでの圧力変化の概略は図 3.12 のようになる。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。

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

過程 1 → 4 では仕事 W_{14} をされているので正の値、過程 3 → 2 では仕事 W_{32} をしているので負の値となるため絶対値をとり大きさを比較する。

$$W_{14} > -W_{32} \tag{3.7}$$

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 $|W_{14}| - |W_{32}|$[J] の仕事[脚注 11] をされている。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、

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

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

上式と仕事の大きさの関係の式 (3.7) から、

$$Q_{21} < -Q_{43}$$

過程 2 → 1 では熱 Q_{21} を外部から受け取り正の値となり、過程 4 → 3 では外部へ熱 Q_{43} を伝え負の値となることを考慮し絶対値をとり次式を得る。

$$|Q_{21}| < |Q_{43}|$$

図 3.13 のように、状態 4 から状態 3 では高温の熱源 4-3 へ熱 Q_{43}[J] を渡し（負の値）、状態 2 から状態 1 では低温の熱源 2-1 から熱 Q_{21}[J] 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 $(|W_{14}| - |W_{32}|)$[J] 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。

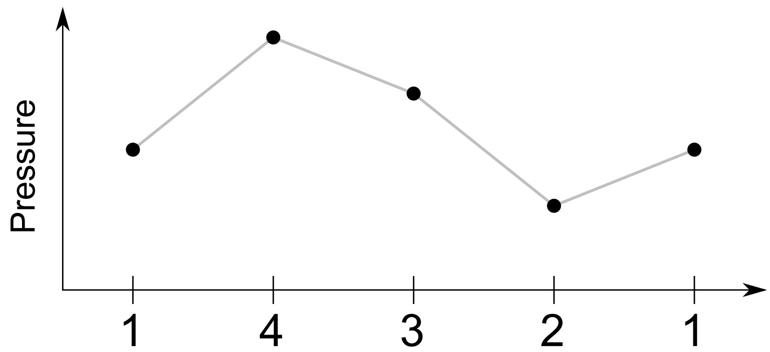


図 3.12　ピストンでのヒートポンプとして動作するサイクルの圧力変化

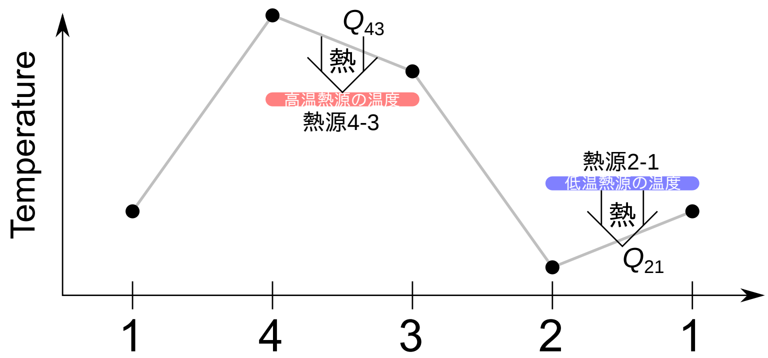


図 3.13　ピストンでのヒートポンプとして動作するサイクルの温度変化

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 1 章では図 3.14 のように○で表していた。仕事は周囲にした仕事と周囲からされた仕事の差 $(|W_{14}| - |W_{32}|)$[J] をまとめて示す。熱機関と同様に、○

脚注 11 絶対値を外すと $W_{14} + W_{32}$[J]

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。

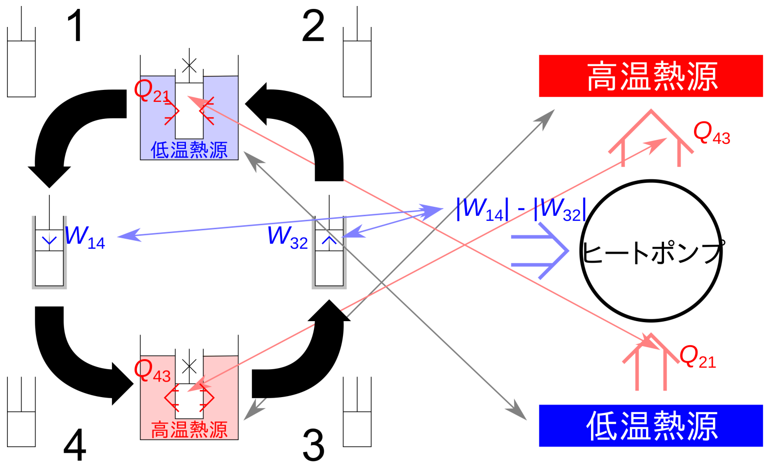


図 3.14　ヒートポンプの表示

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 3.11 のサイクルの対応は以下のようになっている。

1 → 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）

4 → 3 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）

3 → 2 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 脚注 12 で熱に変換されている）

2 → 1 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.4p.76 のような役立たずのサイクルもありえる。

3.2　閉じた系での可逆サイクルの過程 (カルノーサイクル)

3.2.1　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、熱が伝わる過程は必ず不可逆の過程となる（1.4.2 節 p.13）。また、体積の変化する（ピストンの動く）過程では、ピストンを動かすために内部からと周囲からの力で動く方向の力が大きくならなくてはならないため、不可逆となる。そこで可逆の過程を考えるために、現実には実現不可能ではあるが無限の時間をかける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。平衡状態は釣り合いがとれ変化

脚注 12 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

をしなくなった状態であるので、可逆の現象である。しかし、平衡状態が続いても状態は変化しない。そこで平衡状態で極微小な変化をしており、その変化が無限時間続くことで平衡状態で可逆の変化が起こる、と考えるのが準静的過程である。3.1.1 節 p.35 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く、熱平衡と力学平衡について考える。[脚注 13]。

まず系と周囲との間で力学平衡を成り立たせるための条件を考えよう。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からピストンへの力が等しい。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 $\mathrm{d}P$[Pa] を考える。極微小な圧力差による変化ではピストンの移動量も極微小であり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）無限の時間をかけピストンを移動させる。

次に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極微小な温度差 $\mathrm{d}T$[℃または K] 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（極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。

系の内部で熱力学的平衡を維持するための条件を考えよう。系の内部で、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.5p.78 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.6p.79 に記す。

3.2.2　閉じた系での可逆サイクルの過程 (カルノーサイクル)

二つの熱源で動作する閉じた系での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）。3.1.5 節 p.41 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 3.8p.43 と図 3.13p.46 であり、まとめて書くと図 3.15 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 3.16 に示す。図 3.15 と図 3.16 中の過程の番号は対応している。図 3.15、図 3.16 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

[脚注 13] 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。

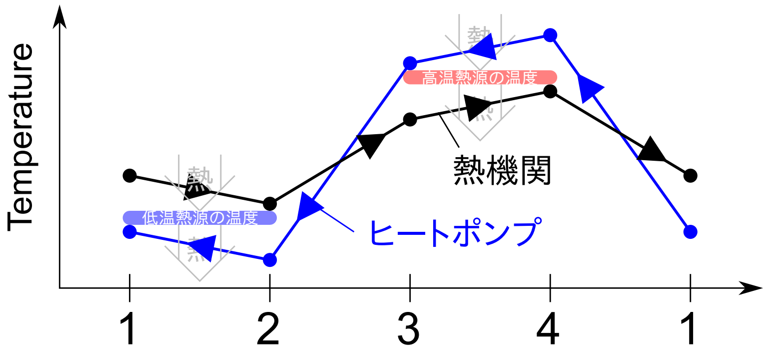


図 3.15 熱機関とヒートポンプにおける温度変化

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。

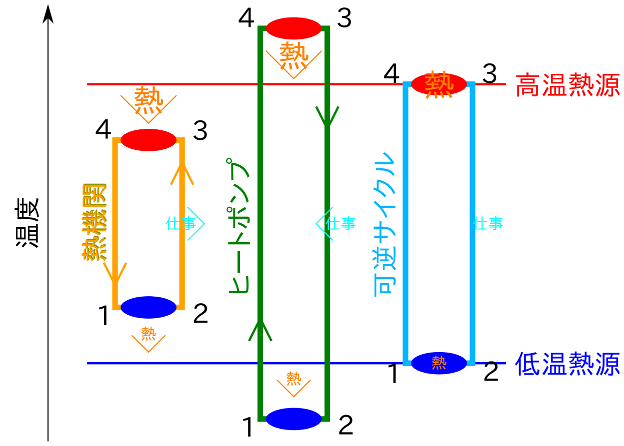


図 3.16 熱機関とヒートポンプにおける熱源との温度の関係

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。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（図 3.15 の過程 4 → 3）。また、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 3.15 の過程 3 → 4）。そのため図 3.17 の過程 3 → 4 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。つまり可逆のサイクルとなるためには図 3.15 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。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 1 → 2 と過程 3 → 4 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 3.17 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。閉じた系での可逆過程は可逆断熱過程と準静等温過程のみである。

以上から、二つの熱源で動作する閉じた系での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することができる。この可逆サイクルをカルノーサイクルと呼ぶ。

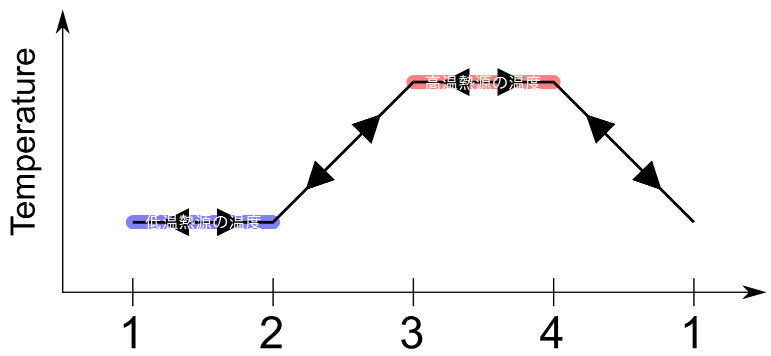


図 3.17　可逆サイクルにおける温度変化

3.2.3　問題

1. 高温熱源と熱のやり取りをしている過程でのサイクルの温度と高温熱源の温度の大小関係および、低温熱源と熱のやり取りをしている過程でのサイクルの温度と低温熱源の温度の大小関係を、熱機関、ヒートポンプ、可逆サイクル（カルノーサイクル）のそれぞれで示せ。
2. 単一温度の熱源と熱のやり取りをする過程で可逆となる過程を挙げよ。
3. 熱のやり取りの無い過程で可逆となる過程を挙げよ。
4. 可逆サイクル（カルノーサイクル）を構成する過程を挙げよ。
5. 不可逆過程で発生している不可逆損失の例を挙げよ。
6. 可逆サイクル（カルノーサイクル）は理想的なサイクルであるが、実際に作る際に実現が難しい点を挙げよ。また、その難しい点を可能な限り可逆に近づけるためにはどうすれば良いかを考えよ。

3.2.4　解答

1. 熱機関では高温熱源温度 > サイクル温度、低温熱源温度 < サイクル温度、ヒートポンプでは高温熱源温度 < サイクル温度、低温熱源温度 > サイクル温度、可逆過程（カルノーサイクル）では高温熱源温度=サイクル温度、低温熱源温度=サイクル温度となる。
2. 準静等温過程。
3. 可逆断熱過程。
4. 準静等温過程→可逆断熱過程→準静等温過程→可逆断熱過程。
5. 付録 B.6[p.79] を参照。
6. 付録 B.7[p.80] を参照。

3.3 閉じた系の可逆サイクル（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。3.2.2 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 3.18）。

準静等温過程 1 → 2 低温熱源へ熱 Q_{12}[J] を渡し周囲から仕事 W_{12}[J] をされる

可逆断熱過程 2 → 3 圧縮され周囲から仕事 W_{23}[J] をされる

準静等温過程 3 → 4 高温熱源から熱 Q_{34}[J] を受け取り周囲に仕事 W_{34}[J] をする

可逆断熱過程 4 → 1 膨張して周囲に仕事 W_{41}[J] をする

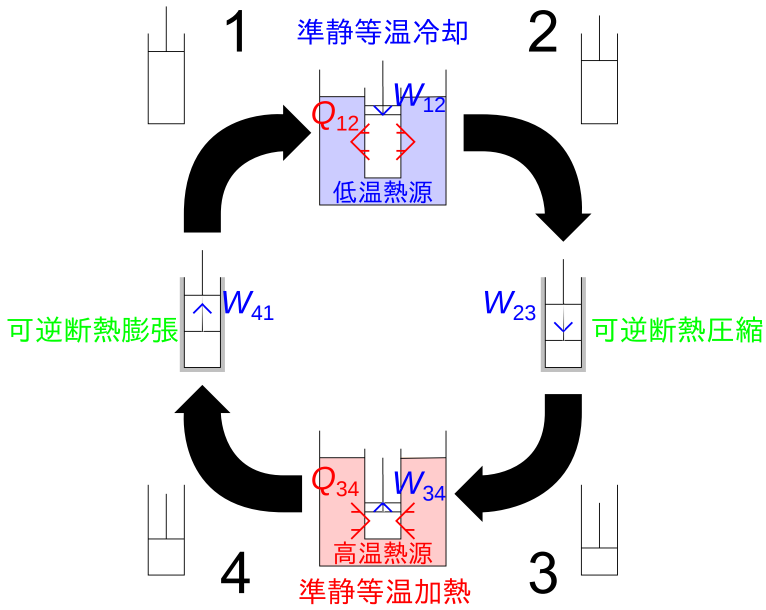


図 3.18 カルノーサイクル

3.3.1 断熱過程

断熱過程では周囲と熱のやりとりをしない。熱力学第一法則の式 (1.5)p.5 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、得られる仕事の大きさが分かる。

3.3.2　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、かつ取り出す仕事の大きさは必ず不可逆過程の同じ状態間で得られる値以上となり、する仕事の大きさは必ず不可逆過程で必要な値以下となることを熱力学第二法則トムソンの原理（1.4節p.12）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。このことから、等温環境下においてある状態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3.19のように体積が $V_{\mathrm{A}}[\mathrm{m}^3]$ の状態Aから体積が $V_{\mathrm{B}}[\mathrm{m}^3]$ の状態B（ここで $V_{\mathrm{A}} < V_{\mathrm{B}}$）へ膨張する過程A → B（以後AB）では周囲に仕事 $W_{\mathrm{AB}}[\mathrm{J}]$ 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 $W_{\mathrm{BA}}[\mathrm{J}]$ 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、可逆サイクルでも不可逆サイクルでも以下の式が成り立つ。

$$|W_{\mathrm{AB}}| \leq |W_{\mathrm{BA}}| \tag{3.8}$$

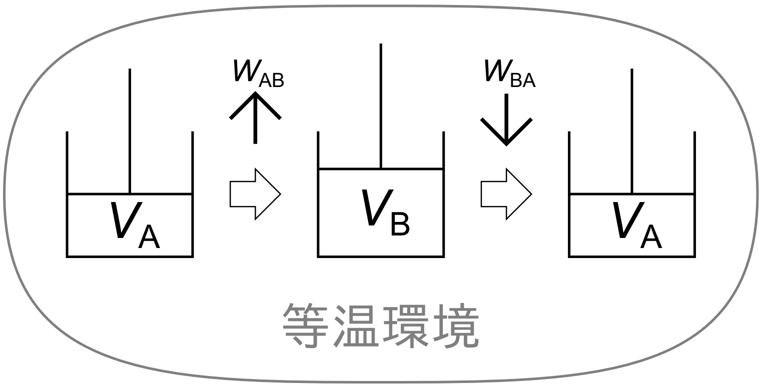


図3.19　等温過程

次に式(3.8)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(3.8)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。

$$|W_{\mathrm{AB\ 可}}| = |W_{\mathrm{BA\ 可}}| \tag{3.9}$$

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(3.8)から以下の式が成り立つ。

$$|W_{\mathrm{AB\ 可}}| \leq |W_{\mathrm{BA\ 不}}| \tag{3.10}$$

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(3.8)から以下の式が成り立つ。

$$|W_{\mathrm{AB\ 不}}| \leq |W_{\mathrm{BA\ 可}}| \tag{3.11}$$

上で求めた可逆過程と不可逆過程の関係を示した式 (3.9)-(3.11) 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での可逆と不可逆の関係は式 (3.9) と式 (3.11) 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。

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

過程 BA の仕事をする圧縮過程での可逆と不可逆の関係は式 (3.9) と式 (3.10) 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。

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

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（B.8p.81 に詳細を記す）。

熱力学の第一法則の式 (1.5)p.5 より

$$\Delta U = Q + W$$

と表される。ここで左辺の ΔU[J] 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 $W_{可}$[J] も前後の状態で決まるため、準静等温過程では熱量 $Q_{可}$[J] も前後の状態で決まる [脚注 14]。

3.4 まとめ

- 閉じた系の可逆サイクルは、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することができる。 - 3.2.2 節 p.48

[脚注 14] 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。

第4章　状態量2

4.1　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[脚注 1]。

4.1.1　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（3.3.2 節 [p.52]）。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 1 から状態 2 で仕事 $W_{12\,\text{可}}$[J] 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[J] として以下のように定義する。

$$\Delta F = F_2 - F_1 = W_{12\,\text{可}} \tag{4.1}$$

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最大量を表している。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。

4.2　エントロピー

4.2.1　定義

エントロピーを定義する[脚注 2]。全体として断熱された系において不可逆の指標となる状態量としたい[脚注 3]。そこで次の三つの条件が成り立つようにエントロピーを定義する。

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。

脚注 1 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 [17] が詳しい。

脚注 2 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 [9][17] 等で確認するとよい。

脚注 3 作用された系、作用した系の両方の変化を含めて可逆・不可逆を考える。

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 $\mathrm{d}S_{\text{可逆断熱}}$ とすると条件 1 は次式で表される。

$$\mathrm{d}S_{\text{可逆断熱}} = 0 \tag{4.2}$$

条件 2 の不可逆の変化で増加する性質を考える。温度差がある物体間で熱が伝わる場合や、熱が発生する場合は現象は不可逆となる [脚注 4]（1.4.2 節 [p.13]）。熱が大きいほど元の状態からより離れるので、不可逆な変化量が大きいといえる。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 は次のように表す。

$$\Delta S \propto Q \tag{4.3}$$

条件 3 の全体は断熱された系の内部に複数の系があり内部で熱のやり取りのある場合を考える。ここでは内部の系として、高温熱源の系と低温熱源の系 [脚注 5]、カルノーサイクルがあり、図 4.1 のように全体として断熱されているとする。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。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。サイクルでは一サイクルの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。エントロピーも一サイクルの始めと終わりで同じ状態となるため、カルノーサイクルを含む全てのサイクルは一サイクル中でエントロピー S_{cycle} は変化しない。

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 \tag{4.4}$$

熱機関としての動作する場合、条件 2（式 (4.3)）より高温熱源は熱を奪われるためエントロピーは減少し（$\Delta S_{\text{H}} < 0$）、低温熱源は熱を受け取るためエントロピーは増加する（$\Delta S_{\text{L}} > 0$）。全体としてのエントロピーの変化（ΔS_{total}）は各系のエントロピー変化の和を求めればよい。

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{cycle}} + \Delta S_{\text{L}}$$

ここで式 (4.4) のようにサイクルのエントロピー変化はゼロ（$\Delta S_{\text{cycle}} = 0$）であり、条件 3 より（全体で断熱されており可逆）全体でのエントロピーは変化しない（$\Delta S_{\text{total}} = 0$）ので変形して次式となる。

$$\Delta S_{\text{H}} = -\Delta S_{\text{L}} \tag{4.5}$$

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、この冷却される高温熱源の系でのエントロピーの減少と加熱される低温熱源の系でのエントロピーの増加が上式のように等しくなるように定義する。

条件 1 条件 2 を満たすために、式 (4.2) と式 (4.3) 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 (4.5)）ように、エントロピーの定義をしたい。カルノーサ

[脚注 4] 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。
[脚注 5] ここで熱源の条件は 3.1.2 節 [p.36] で示したように温度だけである。

イクルでの熱源とやりとりをする熱と温度の関係は、式 (1.38)[p.24] 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。

$$\frac{Q_{\mathrm{H}\,\text{可}}}{\Theta_{\mathrm{H}}} = -\frac{Q_{\mathrm{L}\,\text{可}}}{\Theta_{\mathrm{L}}} \tag{1.38}$$

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 (4.6) のように定義すれば、式 (4.2) と式 (4.3) の両方を満たし[脚注 6]、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増加するエントロピーの和はゼロとなる（式 (4.5)）。

$$\Delta S \equiv \frac{Q_{\text{可}}}{\Theta} \tag{4.6}$$

上式からエントロピーの単位は [J/K] である。

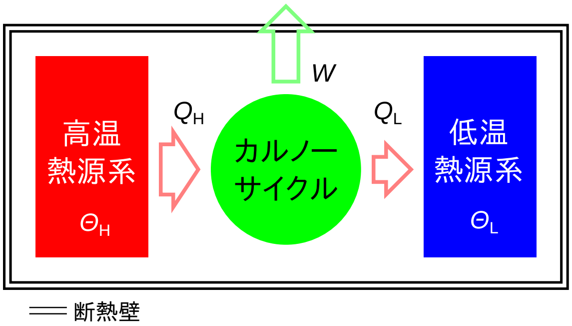


図 4.1　熱源とカルノーサイクル

図 4.1 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 $\delta Q_{\mathrm{H}\,\text{可}}$[脚注 7][J] が高温 Θ_{H}[K] の系からカルノーサイクルへ伝わり、微小な熱量 $\delta Q_{\mathrm{L}\,\text{可}}$[J] がカルノーサイクルから低温 Θ_{L}[K] の系へ伝わったときを考える[脚注 8]。高温の系で微小な熱量 $\delta Q_{\mathrm{H}\,\text{可}}$[J][脚注 9] による微小なエントロピーの変化 $\mathrm{d}S_{\mathrm{H}}$[J/K] は次式で表される。

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{H}} = \frac{\delta Q_{\mathrm{H}\,\text{可}}}{\Theta_{\mathrm{H}}}$$

低温の系で微小な熱量 $\delta Q_{\mathrm{L}\,\text{可}}$[J][脚注 10] による微小なエントロピーの変化 $\mathrm{d}S_{\mathrm{L}}$[J/K] は次式で表される。

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{L}} = \frac{\delta Q_{\mathrm{L}\,\text{可}}}{\Theta_{\mathrm{L}}}$$

この状態で、カルノーサイクルでの温度と熱量の式 (1.38) 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。

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{H}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{L}} = \frac{\delta Q_{\mathrm{H}\,\text{可}}}{\Theta_{\mathrm{H}}} + \frac{\delta Q_{\mathrm{L}\,\text{可}}}{\Theta_{\mathrm{L}}} = 0$$

[脚注 6] 式 (4.3) では不可逆過程の熱が式 (4.6) では可逆過程の熱として定義されている。この違いの考え方については A.5 節[p.67] に示す。
[脚注 7] δ を用いる理由は B.1 節[p.69] に示す。
[脚注 8] 微小な熱量 δQ は変化量ではなく完全微分ではないため、不完全微分を表す δ で表す。
[脚注 9] 高温の系では熱が奪われるので負の値。
[脚注 10] 低温の系では熱が与えられるので正の値。

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 $\delta Q_{\text{可}}$[J] により、次式のようにエントロピーを定義する。

$$\mathrm{d}S \equiv \frac{\delta Q_{\text{可}}}{\Theta} \tag{4.7}$$

3.3.2 節 p.52 で示したように、準静等温過程であれば、$Q_{\text{可}}$[J] 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[J/K] も前後の状態で変化量が決まり、状態量であると言える。また、式 (4.6)p.58 より周回積分するとゼロとなる。

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{可}}}{\Theta} = \oint \mathrm{d}S = 0$$

式 (4.6)p.58 では熱源の温度だったが、可逆仮定では熱源と系の温度は等しい。

4.2.2　ヘルムホルツの自由エネルギーとの関係

前節で示したように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 (4.6) で表される。

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{可}}}{\Theta} \tag{4.6}$$

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式 (4.1)p.55 から以下のように表される。

$$W_{12\,\text{可}} = F_2 - F_1$$

熱力学の第一法則式 (1.5)p.5 より内部エネルギー U[J] と熱 Q[J]、仕事 W[J] に対して次式が成り立つ。

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

これより等温準静過程 $1 \to 2$ における熱は次のように表される。

$$Q_{12\,\text{可}} = (U_2 - U_1) - (F_2 - F_1) \tag{4.8}$$

等温準静過程での熱 $Q_{12\,\text{可}}$ は上式 (4.8) 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 (4.6) に代入すれば次のように変形できる。

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

変化量 ΔS_{12}[J/K] を差で表すと次式となる。

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

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。

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

また変形すると次式のようにヘルムホルツの自由エネルギー F[J] は内部エネルギー U[J] からエントロピー S[J/K] と絶対温度 Θ[K] の積を引いた値となる。

$$F = U - \Theta S$$

4.2.3 問題

1. 次の過程でのエントロピーの変化が $\Delta S = 0$、$\Delta S \leq 0$、$\Delta S \geq 0$、$\Delta S < 0$、$\Delta S > 0$ のどれに当たるか選べ。断熱過程、準静断熱過程、加熱過程、冷却過程、準静等温加熱過程、圧縮過程、可逆圧縮過程、膨張過程、熱機関サイクル一周、ヒートポンプサイクル一周。

2. 断熱された閉じた系の中で温度 Θ_{A}[K] の物体 A から温度 Θ_{B}[K] の物体 B へ準静等温過程で熱 Q[J]>0 が伝わるときの物体 A、物体 B それぞれと全体のエントロピーの変化量を求めよ。物体の温度は熱が伝わっても変化しないとする。

3. 前問と同様の系で準静等温過程ではない通常の不可逆な過程で熱 Q[J]>0 が伝わったときの物体 A、物体 B それぞれと全体のエントロピーの変化量を求めよ。物体の温度は熱が伝わっても変化しないとし、エントロピー変化の計算において熱を可逆過程での熱と同じように扱えるものとする。

4.2.4 解答

1. 断熱された可逆過程（準静過程）でエントロピーは変化しない（式 (4.2)p.56）。加熱では増加、冷却では減少する（式 (4.3)p.56、式 (4.5)p.56）。理想的でない（可逆（準静）でない）過程は不可逆であるので熱を伴いエントロピーは増加する。サイクルでは一周で同じ状態に戻るので変化しない（式 (4.4)p.56）。よってそれぞれ次のように変化する。断熱過程 $\Delta S \geq 0$、準静断熱過程 $\Delta S = 0$、加熱過程 $\Delta S > 0$、冷却過程 $\Delta S < 0$、準静等温加熱過程 $\Delta S > 0$、圧縮過程 $\Delta S \geq 0$、可逆圧縮過程 $\Delta S = 0$、膨張過程 $\Delta S \geq 0$、熱機関サイクル一周 $\Delta S = 0$、ヒートポンプサイクル一周 $\Delta S = 0$。

2. エントロピーの変化は式 (4.6)p.57 により表されるので熱が奪われる物体 A のエントロピー変化 ΔS_{A} は次式で表される。

$$\Delta S_{\mathrm{A}} = \frac{-Q}{\Theta_{\mathrm{A}}}$$

熱が与えられる物体 B では次式となる。

$$\Delta S_{\mathrm{A}} = \frac{Q}{\Theta_{\mathrm{B}}}$$

全体のエントロピーの変化 ΔS_{total} は物体 A と物体 B の変化を足せばよいので次式となる。

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{A}} + \Delta S_{\text{B}} = \frac{-Q}{\Theta_{\text{A}}} + \frac{Q}{\Theta_{\text{B}}}$$

ここで準静等温過程では熱が伝わる物体間には温度差がないので $\Theta_{\text{A}} = \Theta_{\text{B}}$ となる。上式に代入すると次式が得られる。

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{-Q}{\Theta_{\text{A}}} + \frac{Q}{\Theta_{\text{A}}} = 0$$

以上のように、可逆過程である準静等温過程では全体のエントロピーは変化しない。

3. 前問と同様にエントロピーの変化は式 (4.6)p.57 により表されるので熱が奪われる物体 A のエントロピー変化 ΔS_{A} は次式で表される。

$$\Delta S_{\text{A}} = \frac{-Q}{\Theta_{\text{A}}}$$

熱が与えられる物体 B では次式となる。

$$\Delta S_{\text{B}} = \frac{Q}{\Theta_{\text{B}}}$$

全体のエントロピーの変化 ΔS_{total} は物体 A と物体 B の変化を足せばよいので次式となる。

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{A}} + \Delta S_{\text{B}} = \frac{-Q}{\Theta_{\text{A}}} + \frac{Q}{\Theta_{\text{B}}}$$

ここで、熱は温度の高い物体から低い物体に伝わるので $\Theta_{\text{A}} > \Theta_{\text{B}}$ となる。このことと上式より次の関係が成り立つ。

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{-Q}{\Theta_{\text{A}}} + \frac{Q}{\Theta_{\text{B}}} > 0$$

以上のように、通常の熱が伝わる不可逆過程では全体のエントロピーは増加する。

4.3　エンタルピー

体積が一定の状態で系に熱を加えると、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 4.2 のように熱を加えると系は膨張する。膨張で外へ仕事をする分、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。また系が熱を奪われた場合、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[J] の一部は必ず周囲に仕事 W[J] として作用し内部エネルギーの増加量 ΔU[J] との和が加えられた熱のエネルギーと等しい（式 (1.5)p.5）ことから次式のように表される。

$$Q = \Delta U - W$$

図 4.2 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[Pa] の等圧環境では

系の体積変化 $\Delta V[\mathrm{m^3}]$ により、仕事 $W[\mathrm{J}]$ は次式で表される。

$$W = -P\Delta V$$

上式において、左辺は仕事をされる圧縮過程で正としており、右辺の体積変化は圧縮過程で負 [脚注 11] であるため、右辺にマイナスをつけることで左辺と右辺で符号をあわせる。上 2 式から等圧環境で可動壁を持つ系に熱 $Q[\mathrm{J}]$ を与えた場合の変化は次式で表される。

$$Q = \Delta U + P\Delta V \tag{4.9}$$

ここでエンタルピー $H[\mathrm{J}]$ を

$$H = U + PV$$

とすると、変化量 $\Delta H[\mathrm{J}]$ は次のようになる。等圧変化であれば、$P[\mathrm{Pa}]$ は Δ から外すことができる [脚注 12]。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = (\Delta U + P\Delta V)_P = \mathrm{const.}$$

上式を式 (4.9) 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。

$$Q = (\Delta H)_P = \mathrm{const.}$$

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。

4.4　局所熱力学的平衡

　ここでは、開いた系などの全体として熱力学的平衡が成り立たない、より一般的な系でも、これまでの熱力学の結果を適用できる（温度などを使える）ように、局所熱力学的平衡の概念を導入する。詳細については熱力学の範疇ではないためここでは扱わないので、考え方だけ把握してほしい [脚注 13]。

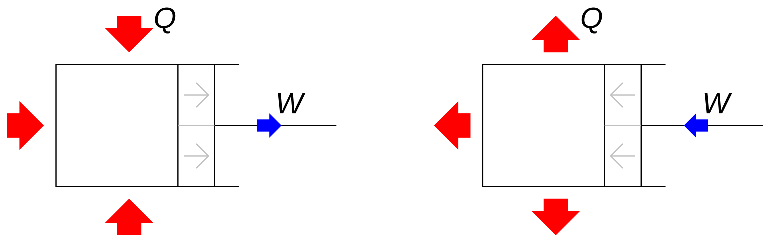


図 4.2　体積の変化する系

[脚注 11] 体積が V_1 から V_2 に変化するとすると、圧縮では $V_1 > V_2$ である。体積変化は $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ となり負である。

[脚注 12] 式中の $()_P = \mathrm{const.}$ で等圧変化であることを示す。

[脚注 13] 興味があれば文献 [18][19] 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 [20] もわかりやすい。

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。また、温度は熱力学第零法則で熱平衡状態に対して定義しており（2.4.1 節 p.30）、状態方程式は熱力学的平衡な状態での関係を表す（2.1 節 p.29）。しかし、現実的には温度と圧力などが完全に一様で平衡な系はほぼ存在せず、ほとんどの系が非平衡であり実際に使われている熱機関やヒートポンプも非平衡状態である。温度やエントロピーなどは熱力学的平衡状態において定義したので、非平衡の状態では使うことができない（温度などの定義が出来ない）。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。局所熱力学的平衡で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と考える [脚注 14]。例えば、1 cm^3 の容器内での 1 ms 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 [18]。このことから、局所熱力学的平衡が成り立つ系であれば、全体として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（温度などを使える）。

脚注 14 この局所熱力学的平衡はほとんどの現実的な状況において成り立つと考えられ、統計熱力学的には分子数とエネルギーの関係がボルツマン分布となる。連続体として扱えないような分子数が少ない場合や変化の時間が短い場合は局所熱力学的平衡が成り立たないこともある。

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[脚注 1]。

例えば、完全な真空中で空気抵抗がなく一様な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[m/s²] を 9.8 m/s² とすると、10 秒後のボールの速度 v[m/s] は

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

98 m/s となる（図 A.1 順方向）。ボールを離して 10 秒後に下向き 98 m/s となるまでの現象を、逆に時間を進めた場合を考える。10 秒後の下向きに 98 m/s の逆なので、逆の現象では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、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矛盾はなく、10 秒後の状態の方向を逆にし 10 秒経過すると順方向の始めの状態に戻る。

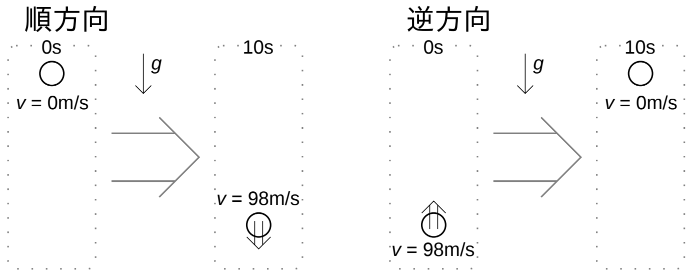


図 A.1　可逆現象

実際にボールを離す場合には空気抵抗により不可逆となる。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（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 変化するが、空気抵抗があるとより大きく変化

[脚注 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実際に起こりうる現象である場合が可逆の現象である。

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。

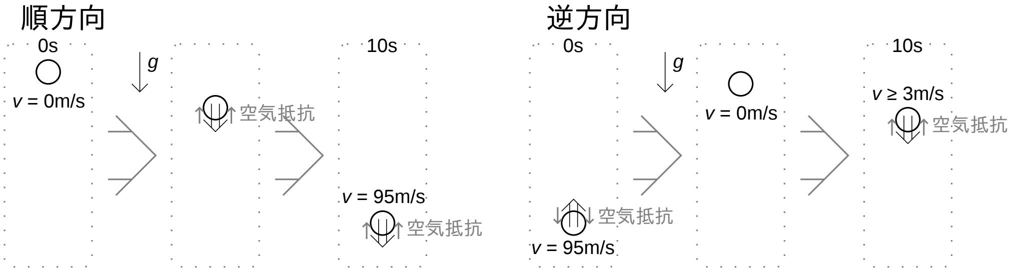


図 A.2　不可逆現象

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[脚注 2]。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、たとえば 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の落下では摩擦によって運動エネルギーが摩擦熱に変換されている。

A.2　可逆な現象と不可逆な現象

A.2.1　不可逆な現象

現実の現象は全て不可逆である。例として次のようなものがある。

- 水に砂糖を混ぜる。
- コーヒーにミルクを混ぜる。
- 熱いお茶が冷える。
- 金属の弾性変形。バネに初速度を与えて縮んだ後に元の位置に戻っても、与えた速度よりも遅い速度となっている。金属の変形時や空気中であれば空気抵抗により熱が発生するため運動エネルギーが減少する。
- コンピュータ上でのデータの取り扱い。ファイルの可逆圧縮などデータの変化のみを見ると可逆であるかのように思えるが、コンピュータを含めた現象としては CPU が電気を消費し発熱してデータの処理をしている。この逆の現象としては CPU が熱を周囲から奪い発電し逆のデータ処理をすることになる。このような現象は起こり得ないため、不可逆である。

[脚注 2] 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

A.2.2　可逆な現象

現実には可逆な現象は存在しない。理想的な仮定を置いた条件でのみ可逆な現象を考えることができる。

- 空気抵抗がないとし完全弾性で剛体球を壁にぶつける。
- 何も損失のない空間で太陽の周りを地球が回る。実際には宇宙空間にも薄い密度ながら気体や隕石のような固体が存在するため、地球の公転速度はどんどん遅くなっている。
- 全ての波長の光を完全に反射する事の出来る鏡での光の反射。

A.3　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、一つの熱源から仕事を取り出すトムソンの原理に反する装置（反トムソン機関）とヒートポンプの組み合わせで一サイクル（一周期）運転した際のエネルギーの移動を考える。この時、反トムソン機関とヒートポンプをまとめて一つの装置として考えると、仕事は反トムソン機関からヒートポンプになされ、外部に影響を与えていない。ヒートポンプと反トムソン機関は一サイクルで元の状態に戻る。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（反クラウジウス機関）と熱機関との組み合わせで一サイクル（一周期）運転した際のエネルギーの移動を考える。高温熱源側では反クラウジウス機関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。高温熱源では同量の熱をやりとりしており変化はなく、また反クラウジウス機関と熱機関は一サイクルで元の状態に戻るため運転前の状態と変化がない。全体では一つの熱源（低温熱源）のみから熱を取り出して、仕事に変換し他に何の結果も残さないことになるため、トムソンの原理に反する。

A.4　可逆サイクルの効率

可逆熱機関の効率が不可逆熱機関の効率よりも低いと熱力学第二法則に反することを 1.5.5 節 p.18 に示した。不可逆熱機関 A と可逆熱機関 B を考える。ここでは不可逆の熱機関 A の効率 $\epsilon_{\mathrm{E,\ A\ 不}}$ [-] が可逆熱機関 B の効率 $\epsilon_{\mathrm{E,\ B\ 可}}$[-] 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 A.5)。

$$\eta_{\mathrm{A\ 不}} < \eta_{\mathrm{B\ 可}}$$

式 (1.16)p.15 より次式が成り立つ。

$$\frac{|W_{\mathrm{A}}|}{|Q_{\mathrm{A,\ H}}|} < \frac{|W_{\mathrm{B}}|}{|Q_{\mathrm{B,\ H}}|}$$

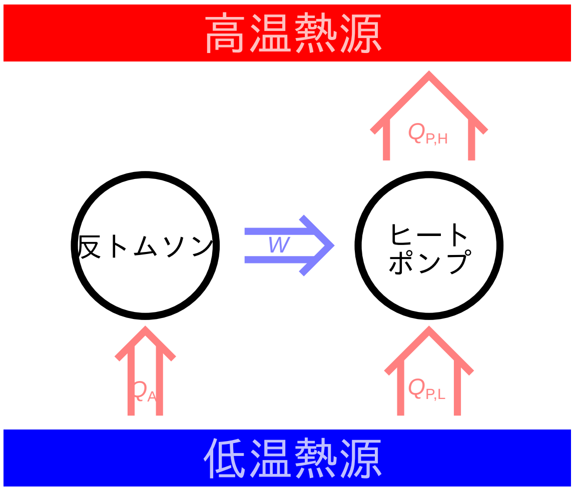


図 A.3 反トムソンの原理から反クラウジウスの原理

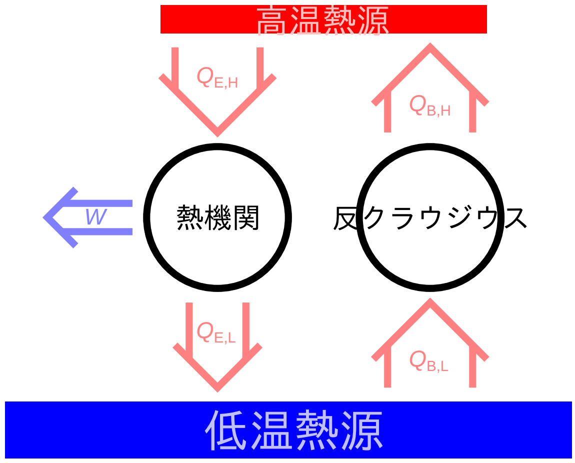


図 A.4 反クラウジウスの原理から反トムソンの原理

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 A.5-2）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 A.5-3）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 A.5-4）ので、熱力学第二法則に反しない。

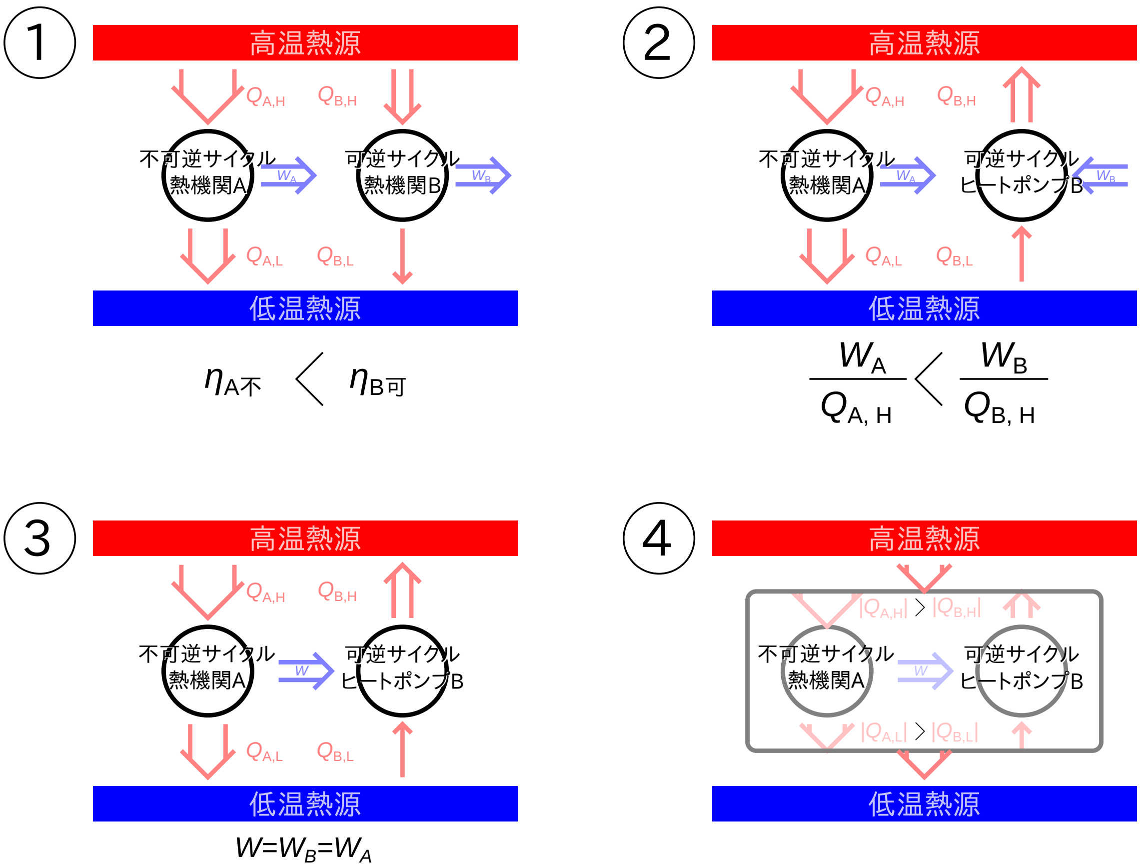


図 A.5 可逆サイクルと不可逆サイクルの比較

A.5　可逆過程の熱と不可逆過程の熱

エントロピーは可逆過程での熱により定義された。ではエントロピー変化を通常の不可逆過程で求めるためには、この可逆過程での熱はどのように考えればよいのだろうか。

まず可逆過程について確認をする。可逆過程となるのは可逆断熱過程と準静等温過程のみである（3.2.2 節）。可逆断熱過程は発熱もなく熱が伝わることもない過程である。準静等温過程では系と熱源の温度を限りなく近づけ無限の時間をかけて熱を伝える過程である。可逆過程での熱のやりとりは必ず準静等温過程で行われる。

エントロピーは状態量であるので、初めと終わりの状態が同じであれば、どのような経路でも変化量は同じである。そこで、不可逆過程においてエントロピーを考えるために、過程を可逆断熱過程と準静等温過程のみで構成される経路で考える[脚注 3]。どんな過程も可逆断熱過程と準静等温過程で表すことが出来る。例えば、まず過程の終わりの温度となるまで可逆断熱過程で変化をさせる。温度は同じになっているので準静等温過程で圧力が同じになるまで系を加熱（冷却）すれば終わりの状態に出来る。この経路の準静等温過程の部分でやり取りされる熱を、不可逆過程においてエントロピー変化を計算する際の可逆過程での熱として考えることが出来る。

準静等温過程を先にする経路と後にする経路では熱量が異なるが、エントロピーの変化量は等しくなる。このことを状態 A から状態 B へ変化する過程を例に考える。状態 A から状態 B へ可逆過程で変化する経路として、先に準静等温過程（熱 Q_{AC} が伝わる）で状態 C まで変化し後に可逆断熱過程で状態 B へ至る経路 1 と、先に可逆断熱過程で状態 D まで変化し後に準静等温過程（熱 Q_{BD} が伝わる）で状態 B へ至る経路 2 の二つの経路が考えられる (図 A.6)。このそれぞれの経路において必ずしも伝わる熱は等しくならない（$Q_{\mathrm{AC}} \neq Q_{\mathrm{BD}}$）。この二つの経路を組み合わせて、A → C → B → D → A[脚注 4] となるサイクルとすると、初めに考えていた不可逆過程の始点と終点を含む可逆サイクル（カルノーサイクル）となる。

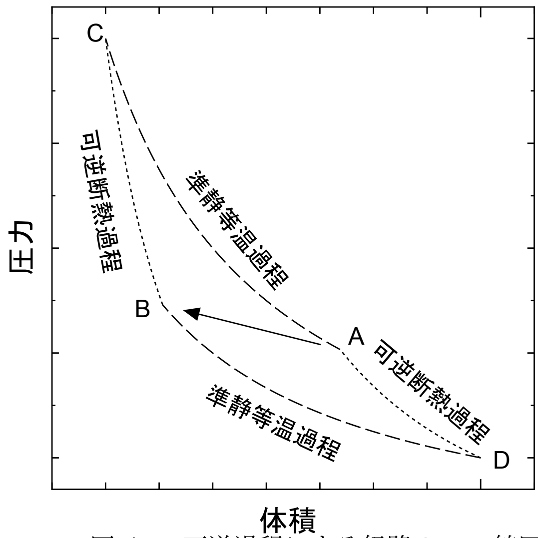


図 A.6　可逆過程による経路の PV 線図

[脚注 3] このとき、系の内部の変化のみを考え、周囲の熱源の条件は考えなくていよい。可逆断熱過程では熱源とのやりとりはなく、準静等温過程では系と熱源は同じ温度となっており系の状態から熱源の条件が決まるため、周囲の熱源は系と同じ温度に限定される。

[脚注 4] 可逆であるため A → D → B → C → A でもよい。

可逆サイクルでは次式が成り立つ。

$$\frac{Q_{\mathrm{AC}}}{\Theta_{\mathrm{A}}} = \frac{Q_{\mathrm{BD}}}{\Theta_{\mathrm{B}}}$$

Θ_{A} は状態 A の温度、Θ_{B} は状態 B の温度である。また、経路 1 と経路 2 のエントロピーの変化量はそれぞれ次の様に表される。

$$\Delta S_1 = \frac{Q_{\mathrm{AC}}}{\Theta_{\mathrm{A}}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\mathrm{BD}}}{\Theta_{\mathrm{B}}}$$

上 3 式から経路 1 と経路 2 でのエントロピーの変化量が等しいことが分かる。

このように、不可逆過程でも可逆断熱過程と準静等温過程に分けることでエントロピー変化量を求めることができる。

付 録B　閉じた系のサイクルでの過程

B.1　仕事が状態量ではないのは何故か

B.1.1　仕事の関数

系が受け取る仕事を正とすれば、仕事 W [J] は一定の圧力 $P_{一定}$ [Pa] の下で体積 V [m^3] により次式で表すことができる。

$$W = -P_{一定}\Delta V \tag{B.1}$$

このように仕事は二つの状態量である圧力と体積から表すことができる。しかし、仕事は一つの組み合わせの圧力と体積に対して一つの値をもつ状態量ではない。

式 (B.1) から何故仕事が状態量にならないのかを考える。仕事と同じ式 (B.1) で変化量を表すことの出来る、P と V の関数である状態量の仕事エネルギー $L(P, V)$ [J] が存在すると仮定する [脚注1]。

$$\Delta L = -P_{一定}\Delta V \tag{B.2}$$

この $L(P, V)$ の微小変化は次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathrm{d}L &= -P\mathrm{d}V \\ \mathrm{d}L &= 0\mathrm{d}P - P\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{B.3}$$

この式 (B.3) は下記の全微分の形に対応している。

$$\mathrm{d}L = \frac{\partial L}{\partial P}\mathrm{d}P + \frac{\partial L}{\partial V}\mathrm{d}V \tag{B.4}$$

式 (B.3) と式 (B.4) の対応から次の二式が求まる。

$$\frac{\partial L}{\partial P} = 0 \tag{B.5}$$

$$\frac{\partial L}{\partial V} = -P \tag{B.6}$$

上二式左辺の一階変微分は、さらに一階偏微分可能で連続であることは明らかである [脚注2] ので元の仮定した関数 $L(P, V)$ は二階編微分可能で連続な C^2 級の関数である。C^2 級の関数は二階編微分において必ず次式の交換法則が

[脚注1] 関数 $L(P, V)$ が存在すれば、ある特定の状態 (P, V) に対して一つだけの仕事 L の値が決まり、仕事は状態量といえる。
[脚注2] 0 は P、V どちらで偏微分しても 0 であり偏微分可能である。P は P で偏微分すれば 1、V で偏微分すれば 0 である。

成り立つ[脚注 3]。

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial L}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\frac{\partial L}{\partial V}}_{L(P,V)\text{ が存在するための条件}} \tag{B.7}$$

この交換法則が成り立たない場合には、仮定した関数 $L(P,V)$ は存在しないといえる。式 (B.5) と式 (B.6) をそれぞれ V と P で偏微分し、式 (B.7) が成り立つかを確認する。式 (B.5) を V で偏微分する。

$$\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial L}{\partial P} = 0 \tag{B.8}$$

次に式 (B.6) を P で偏微分する。

$$\frac{\partial}{\partial P}\frac{\partial L}{\partial V} = -1 \tag{B.9}$$

式 (B.8) と式 (B.9) より式 (B.7) が明らかに成り立たないことから、関数 $L(P,V)$ は存在しないことが分かる。よって状態量となる仕事の関数 $L(P,V)$ は存在せず、仕事は状態量ではない。

仕事を表す式 (B.3) の様に積分して関数が得られない（状態量にならない）微分方程式を不完全微分方程式（Inexact differential equation）と呼ぶ。この不完全微分方程式を積分する際には、P と V の積分範囲を指定するだけでは積分値を求められず、積分経路を指定した経路積分をしなくてはならない。これに対して、二階偏微分の交換法則がなりたてば、積分後の関数が存在する。そのような（状態量となる）微分方程式を完全微分方程式（Exact differential equation）と呼ぶ。

経路積分の必要な不完全微分方程式を完全微分方程式と区別するため d ではなく δ を使って表す。微小量の仕事は次のように表される。

$$\delta W = -P\mathrm{d}V \tag{B.10}$$

仕事や熱の特徴として、内部エネルギーなどが変化量 ΔU の微小量として $\mathrm{d}U$ が使われていることに対して、仕事や熱の δW や δQ は不完全微分方程式であることに加え、微小な変化量ではなく、状態変化の間に作用している仕事や熱の微小な大きさを表していることを注意して欲しい。

B.1.2　具体的な例

仕事が状態量とならないことを具体的な例で示す。ある閉じた系の体積が 3.0×10^{-3} m³（3.0 リットル）、圧力が 1.0×10^{5} Pa（おおよそ大気圧）である状態 1 から、体積 1.0×10^{-3} m³（1.0 リットル）、圧力 3.0×10^{5} Pa の状態 2 まで変化させた際の異なる経路での系がされる仕事を計算していく。図 B.1 に経路ごとの圧力 P、体積 V、仕事 W の関係をグラフに示す。

[脚注 3] 詳細は微分積分の教科書 [21][22][23] を参照するとよい。

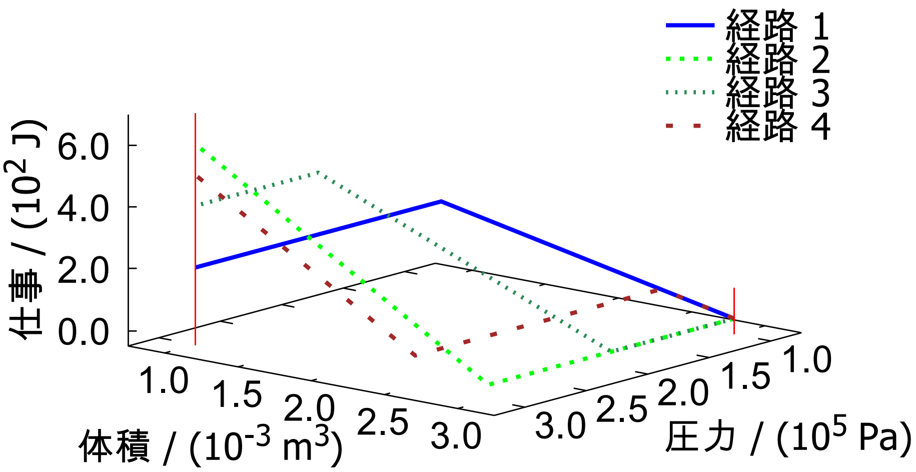


図 B.1　経路による仕事の変化

経路 1　体積 1.0×10^{-3} m^3 まで圧力 1.0×10^5 Pa で等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -1.0 \times 10^5$ Pa $\times (1.0 \times 10^{-3}$ $m^3 - 3.0 \times 10^{-3}$ $m^3) = 2.0 \times 10^2$ J)、その後、圧力 3.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J）で合計の仕事は 2.0×10^2 J である。

経路 2　圧力 3.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J)、その後、体積 1.0×10^{-3} m^3 まで等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -3.0 \times 10^5$ Pa $\times (1.0 \times 10^{-3}$ $m^3 - 3.0 \times 10^{-3}$ $m^3) = 6.0 \times 10^2$ J）で合計の仕事は 6.0 $\times 10^2$ J である。

経路 3　圧力 2.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J)、その後、体積 1.0 m^3 まで等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -2.0 \times 10^5$ Pa $\times (1.0 \times 10^{-3}$ $m^3 - 3.0 \times 10^{-3}$ $m^3) = 4.0 \times 10^2$ J)、さらに、圧力 3.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J）で合計の仕事は 4.0 $\times 10^2$ J である。

経路 4　体積 2.5×10^{-3} m^3 まで圧力 1.0×10^5 Pa で等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -1.0 \times 10^5$ Pa $\times (2.5 \times 10^{-3}$ $m^3 - 1.0 \times 10^{-3}$ $m^3) = 0.5 \times 10^2$ J)、その後、圧力 3.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J)、さらに、体積 1.0×10^{-3} m^3 まで圧力 3.0×10^5 Pa で等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -3.0 \times 10^5$ Pa $\times (1.0 \times 10^{-3}$ $m^3 - 2.5 \times 10^{-3}$ $m^3) = 4.5 \times 10^2$ J）で合計の仕事は 5.0 $\times 10^2$ J である。

このように状態 1（圧力 1.0×10^5 Pa、体積 3.0×10^{-3} m^3）から状態 2（圧力 3.0×10^5 Pa、体積 1.0×10^{-3} m^3）への変化において経路が異なれば仕事が異なる。状態量は状態によってのみ決まる量であるので、仕事が状態量であればどの経路でも終わりの状態で同じ値となり、同じ一つの面上に含まれる線で変化しなくてはならない。

B.1.3　経路積分

前節のような単純な過程の組み合わせで経路が成り立っていない場合には経路全体を積分し仕事を求める。積分するには経路を指定した経路積分が必要であり、計算の際には媒介変数が用いられる。媒介変数として時間 t [s] を取り具体的な計算をしてみる。体積 V は次式のように初め 3.0×10^{-3} m^3（3.0 リットル）で 1 s 毎に 0.1×10^{-3}

m^3 圧縮される。

$$V = 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3} - (0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t \tag{B.11}$$

圧力 P は 1.0×10^5 Pa（約一気圧）から次式のように増えていくとする。

$$P = \frac{1 \times 10^5\ \mathrm{Pa} \times (3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3})^{1.4}}{\{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{1.4}} \tag{B.12}$$

$$\simeq 29.37\ \mathrm{m^{5.2}\ Pa}\{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-1.4} \tag{B.13}$$

式 (B.11) に示すように V は t のみの一変数関数として表されている。V の t での微分を求める。

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -0.1\ \mathrm{m^3/s}$$

$$\mathrm{d}V = -0.1\ \mathrm{m^3/s}\ \mathrm{d}t \tag{B.14}$$

仕事の微小量を求める式 (B.10) に式 (B.13) と式 (B.14) を代入して 0 s から t_f まで経路積分をする。経路中にされた仕事を求めたいので、0 s での仕事は 0 J である。

$$\begin{aligned}
\int_{t=0}^{t=t_\mathrm{f}} \delta W &= \int_{t=0}^{t=t_\mathrm{f}} -P\mathrm{d}V \\
&= \int_0^{t_\mathrm{f}} -[29.37\mathrm{m^{5.2}\ Pa}\ \{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-1.4}](-0.1\ \mathrm{m^3/s}\ \mathrm{d}t) \\
&= \int_0^{t_\mathrm{f}} [2.937\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}\ \{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-1.4}]\ \mathrm{m^3/s}\ \mathrm{d}t \\
&= \left[\frac{2.937\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}}{(-0.1)(-0.4)}\{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4}\right]_0^{t_\mathrm{f}} \\
&= 73.425\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}[\{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t_\mathrm{f} + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4} - \{3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4}] \\
&\simeq 73.425\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}[\{-(0.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t_\mathrm{f} + 3 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4} - 10.21]
\end{aligned}$$

この変化を前節と同じように図 B.2 に表す。状態の変化に対して仕事が線で表される。

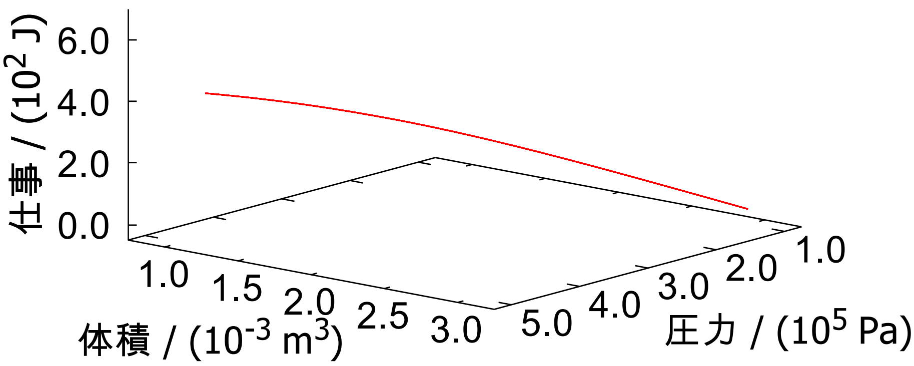


図 B.2　媒介変数表示による仕事

B.1.4 熱も状態量ではない

熱は熱力学の第一法則に示されるように状態量である内部エネルギーの差から状態量でない仕事を引いた値であるから、仕事と同様に状態量ではない[脚注 4]。仕事が状態量であるとサイクルで元の状態に戻ると差が 0 とならなくてはならない。周囲にした仕事と、周囲からされた仕事が等しいと言うことなので正味の仕事は 0 J となり、正味の仕事を取り出す熱機関のサイクルをつくることは出来ないことになる。現実には仕事は状態量ではないので、熱機関となるサイクルが存在している。

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、系の外の流体の圧力を考えると、その流体の圧力によりピストンの支持棒への力が変化し、“ 系が周囲にする仕事 ” と “ 取り出せる仕事 ” が異なることがある。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は釣り合う（図 B.3）。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 $P_{\mathrm{sys}}A_{\mathrm{pis}}$[N] と表される。周囲からピストンへの力は、系外の流体の圧力 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 $(P_{\mathrm{env}}A_{\mathrm{pis}} + F_{\mathrm{pis}})$[N] と表される。この力の釣り合いから次式が成り立つ。

$$P_{\mathrm{sys}}A_{\mathrm{pis}} = P_{\mathrm{env}}A_{\mathrm{pis}} + F_{\mathrm{pis}} \tag{B.15}$$

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、系外の空気にも仕事をしている。系外の空気の圧力が大気圧 0.1 MPa ($P_{\mathrm{env}} = 0.1\ \mathrm{MPa} = 100\,000\ \mathrm{Pa}$)、ピストンの断面積が 0.01 m²($A_{\mathrm{pis}} = 0.01\ \mathrm{m^2}$) である場合を考える。この時、ピストンが周囲から内部に向かって、系外の空気の圧力により加えられる力は次のように計算できる。

$$P_{\mathrm{env}}A_{\mathrm{pis}} = 100\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.01\,\mathrm{m^2} = 1\,000\,\mathrm{N} = 1\,\mathrm{kN}$$

このとき、ピストン内部の圧力が 10.0 MPa　($P_{\mathrm{env}} = 10.0\ \mathrm{MPa} = 10\,000\,000\ \mathrm{Pa}$) 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。

$$P_{\mathrm{sys}}A_{\mathrm{pis}} = 10\,000\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.01\,\mathrm{m^2} = 100\,000\,\mathrm{N} = 100\,\mathrm{kN}$$

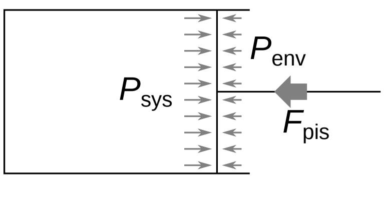


図 B.3 力の釣り合い（系の圧力が高い場合）

[脚注 4] もし熱が状態量であれば、状態量である内部エネルギーから状態量であるとする熱の差で求められる仕事も状態量でなくてはならない。仕事は状態量ではないので、熱も状態量ではあり得ない。

上の 2 つの値を式 (B.15) 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。

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

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

支持棒が 99 kN 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}[Pa] は一定とし、体積が $\Delta V = 0.000\,5$ 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[m] は次のように計算される。

$$\Delta l = \Delta V / A_{\mathrm{pis}} = 0.000\,5\,\mathrm{m}^3/0.01\,\mathrm{m}^2 = 0.05\,\mathrm{m}$$

この際の、系がした仕事 W_{sys}[J]、系が系外空気にした仕事 W_{env}[J]、系が支持棒にした仕事 W_{pis}[J] 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う方向の仕事を正とする。

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

また、それぞれの値は次のように求められる。

$$W_{\mathrm{sys}} = P_{\mathrm{sys}}\Delta V = 10\,000\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.000\,5\,\mathrm{m}^3 = 5\,000\,\mathrm{J}$$

$$W_{\mathrm{env}} = P_{\mathrm{env}}\Delta V = 100\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.000\,5\,\mathrm{m}^3 = 50\,\mathrm{J}$$

$$W_{\mathrm{pis}} = F_{\mathrm{pis}}\Delta l = 99\,000\,\mathrm{N} \times 0.05\,\mathrm{m} = 4\,950\,\mathrm{J}$$

系（エンジン）は 5 000 J の仕事をしている。そのうち支持棒に 4 950 J、系外空気に 50 J の仕事をしている。支持棒にされる仕事 4 950 J が取り出される仕事[脚注 5]、車のエンジンであれば車の動力である。

　では、図 B.4 のように系の圧力が系外の流体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）の系外の空気が大気圧 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。ピストンの断面積はエンジンの場合と同様とする。系外空気の圧力により加えられる力は同様に $P_{\mathrm{env}}A_{\mathrm{pis}} = 1$ 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。

$$P_{\mathrm{sys}}A_{\mathrm{pis}} = 50\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.01\,\mathrm{m}^2 = 500\,\mathrm{N} = 0.5\,\mathrm{kN}$$

上の 2 つの値を式 (B.15) 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。

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

[脚注 5] 支持棒へした仕事（取り出せる仕事）$W_{\mathrm{pis}} = F_{\mathrm{pis}}\Delta l$ は式 (B.15) より次のように表される。

$$W_{\mathrm{pis}} = P_{\mathrm{sys}}\Delta V - P_{\mathrm{env}}\Delta V = (P_{\mathrm{sys}} - P_{\mathrm{env}})\Delta V$$

$(P_{\mathrm{sys}} - P_{\mathrm{env}})$ のように、周囲環境と系との圧力差で示した圧力をゲージ圧と呼び多くの圧力計はこのゲージ圧を測定している。このゲージ圧を用いると体積変化 ΔV から取り出せる仕事を求めることができる。

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

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}[J]、系が系外空気にした仕事 W_{env}[J]、系が支持棒にした仕事 W_{pis}[J] は次のようになる。

$$W_{\mathrm{sys}} = P_{\mathrm{sys}}\Delta V = 50\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.000\,5\,\mathrm{m}^3 = 25\,\mathrm{J}$$

$$W_{\mathrm{env}} = P_{\mathrm{env}}\Delta V = 100\,000\,\mathrm{Pa} \times 0.000\,5\,\mathrm{m}^3 = 50\,\mathrm{J}$$

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

系は 25 J の仕事をしている。そのうち支持棒に-25 J、系外空気に 50 J の仕事をしている。系と支持棒で 25 J ずつ系外空気に仕事をしていることになる。このように、系外流体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系外の流体に仕事をしている。

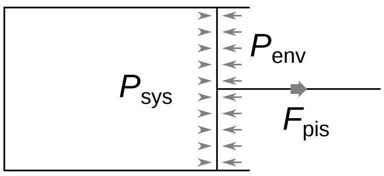


図 B.4　力の釣り合い（系の圧力が低い場合）

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。

系がピストンへした仕事 = 系外の流体へした仕事 + 支持棒へした仕事（取り出せる仕事）

“ 系が系外の流体へした仕事 ” が “ 系がピストンへした仕事 ” よりも大きい場合、系が膨張する場合でも注射器のように引っ張って仕事をする必要があり、系は周囲に仕事をしているが “ 取り出せる仕事 ” が負の値となる。“ 系が周囲にする仕事 ” では、取り出すことのできる “ ピストンが支持棒にした仕事 ” のみではなく “ 系外の流体への仕事 ” を含めた仕事を考える。

B.3　自由膨張過程

3.1.4 節 p.37 での過程とは別に必ず不可逆となる自由膨張過程がある。自由膨張過程は体積は膨張するが、熱のやり取りも仕事の作用もない過程である。図 B.5 のように断熱された容器内で、内部を密閉している壁とその外側に更に壁を考える。左図の左側の部屋に気体が入っており右側の部屋は真空であるとする。内部の壁に穴を空けると体積は外側の壁まで増えるが外部に仕事をしない。この過程が自由膨張過程である。同じように体積の増える過程の断熱膨張過程と比較する（図 B.5）[脚注 6]。共に膨張過程なので V[m^3] は増加する。断熱膨張では仕事を周囲にす

[脚注 6] 断熱膨張過程のピストンの外へ動く速度を無限大まで速くし、内側の壁が瞬間的に外側の壁の位置まで移動する過程が自由膨張過程であり、ピストンに系から力が働かないため仕事を取り出すことが出来ない。

ることで内部エネルギー U[J] が減少し温度が下がる。自由膨張過程では、周囲と熱のやり取りがなく仕事も作用しないため、内部エネルギー U[J] は変化しない。断熱膨張での内部エネルギーから外部への仕事への変化は、自由膨張過程では運動エネルギーとなる。その後、渦による粘性消散や穴で管壁と流体との摩擦で運動エネルギーから熱に変換される。熱に変換されたエネルギーは再び内部エネルギーとなるため、過程の前後で内部エネルギーは変化しない。

仕事から熱へは変換できるが、一つの熱源において熱から仕事への変換は不可能（熱力学第二法則 トムソンの原理 1.4 節 p.12）なので不可逆の過程である。

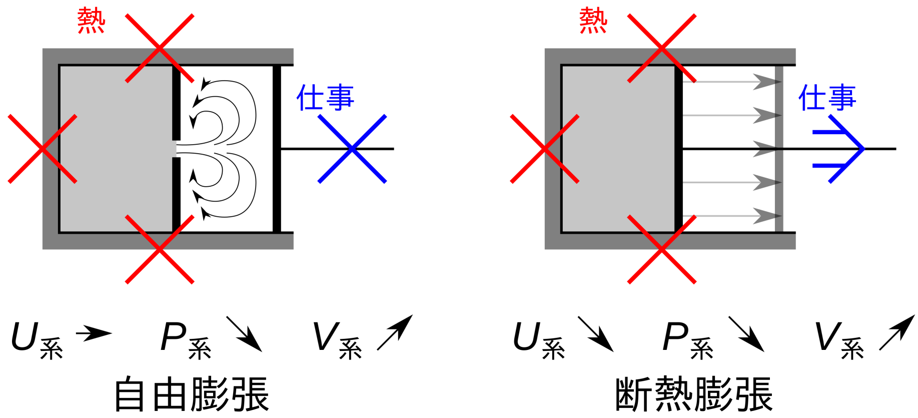


図 B.5　自由膨張過程

B.4　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、何も起こらない図 B.6 のようなサイクルもあり得る。ピストンを押し、周囲に熱を伝える（状態 1 から状態 2）。その後、元の状態までピストンを引き、周囲から熱を奪う（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

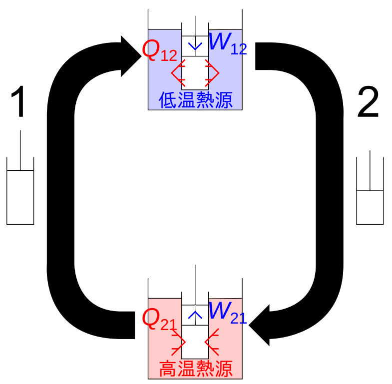


図 B.6　簡単なサイクル

ときに内部の圧力が減少する（2 → 1）(図 B.7)。周囲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.8)。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

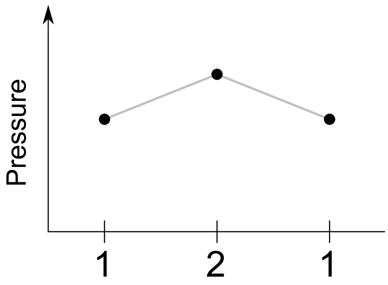


図 B.7　圧力変化

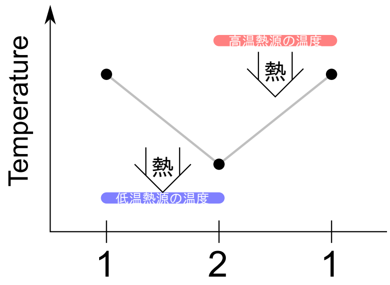


図 B.8　温度変化

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] と周囲とやりとりした熱量 Q_{12}[J]、仕事 W_{12}[J] の関係は式 (1.5)[p.5] より以下のようになる。

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

同様に式 (1.5) より状態 2 から状態 1 に変化したときは次式となる。

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

再度状態 1 に戻って来た時、内部エネルギーは初めの状態 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

$$Q_{12} + W_{12} + Q_{21} + W_{21} = 0 \tag{B.16}$$

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。

$$W_{12} = \int_1^2 P \mathrm{d}V$$

また同様に状態 2 から状態 1 での仕事 W_{21}[J] は

$$W_{21} = \int_2^1 P \mathrm{d}V$$

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、

$$W_{12} + W_{21} = 0 \tag{B.17}$$

となる。式 (B.16) と上式 (B.17) より次式が得られる。

$$Q_{12} + Q_{21} = 0 \tag{B.18}$$

式 (B.17) と式 (B.18) 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.8 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.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。

例として壁での熱伝導による熱の伝わりを考えると、熱伝導での伝熱の式（フーリエの法則 [脚注 7]）は次のように表される（壁の中の温度分布は線形と仮定する）。

$$Q = Ak\frac{\Delta T}{l}\Delta t \tag{B.19}$$

ここで、Q[J] は伝わる熱量、A[m^2] は熱の伝わる面積、k [W/(m·K)] は壁の熱伝導率、l[m] は壁の厚さ、Δt[s] は経過時間である。また、ΔT[℃または K] は任意の有限の温度差とする。この有限の温度差に対して、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 dT[℃または K] は次のように表される。

$$\mathrm{d}T = \frac{\Delta T}{\infty}$$

この dT を熱伝導の式 (B.19) の温度差 ΔT[℃または K] に代入し微小な温度差での伝わる熱量 $Q_{\text{微}}$[J] を求める。

$$Q_{\text{微}} = Ak\frac{\mathrm{d}T}{l}\Delta t = \frac{Ak\Delta T}{l\infty}\Delta t = 0$$

分子の面積 A[m^2]、熱伝導率 k [W/(m·K)] 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 ∞ で割れば熱量 $Q_{\text{微}}$ はゼロとなる。温度差 ΔT[℃または K] がゼロの場合も熱伝導の式 (B.19) より熱量 Q[J] はゼロとなる。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温度差”と“温度差ゼロ”で伝わる熱量は同じゼロであり、同様に系に影響を与えないため温度差はゼロとみなせ、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 ∞ を消し、熱 Q[J] がゼロではない値を持つことができるため、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。

[脚注 7] 詳細は伝熱のテキスト [24][25] を参照すること

B.6　平衡と不可逆

準静的過程でない過程が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。どちらの場合でも、平衡が成り立たない過程では過程中の損失により不可逆になる。周囲と系の熱力学的平衡について、ここでは閉じた系を考え相平衡と化学平衡は考えない。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。ここでピストンを持つシリンダー状の容器を系とする。周囲と系との間で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容器内部の圧力が異なる。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。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。

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

ピストンの面積が A_{pis}[m²] であれば、容器内部の圧力 P_{in}[Pa] と周囲の圧力 P_{env}[Pa] の差により表される。

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

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（膨張では $P_{\mathrm{in}} > P_{\mathrm{env}}$、圧縮では $P_{\mathrm{in}} < P_{\mathrm{env}}$）。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。摩擦力などの力が働いている際には周囲と内部で圧力差がある。摩擦力は有限の大きさであるので、微小な圧力差 $\mathrm{d}P$[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。質量と摩擦がある場合には容器の内外で圧力差が生じる。膨張では $P_{\mathrm{in}} > P_{\mathrm{env}}$、圧縮では $P_{\mathrm{in}} < P_{\mathrm{env}}$ となる。このように膨張過程と圧縮過程で圧力の関係が異なり、逆の過程を行うには圧力の関係を変える必要があることから、力学平衡でない過程は不可逆である。閉じた系では過程の始まりと終わりでは平衡状態であるとしているので、始まりと終わりの状態では容器の内外の圧力は等しい。圧力差による不可逆を考えるのは過程の途中の現象である。

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）。仕事から熱へ変換される過程を逆にはできない（熱力学第二法則トムソンの原理 1.4 節 p.12）ため、摩擦熱も過程が不可逆となる一因である。

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。また、流れがあると内部の流れが徐々に小さな渦となることにより流体の運動エネルギーが熱に変換されることで熱平衡も成り立たなくなる（粘性消散）[脚注8]。そのため、ピストンを動

[脚注8] 熱に変換される（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

かす際に内部で流れを起こすと平衡が成り立たず、運動エネルギーは熱から内部エネルギーへと変換される。運動エネルギーから熱への変換は不可逆である（熱力学第二法則トムソンの原理 1.4 節 p.12）ので内部で力学平衡でない過程は不可逆となる。

また、内部の熱平衡が成り立たなければ、力学平衡も成り立たない。熱平衡が成り立っていなければ熱が伝わり温度が変化し、温度が変われば圧力も変化するため力学平衡が崩れる。

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ず不可逆な過程となる。系に熱が加わった際には熱を受け取った系の周辺部から温度が上がるため、系内部の熱伝導率が無限大であるか十分な時間の経過後でないと、系内部は熱平衡とならない。

B.7 可逆サイクルに近づける

可逆サイクル（カルノーサイクル）に近づけるためには、各過程の不可逆損失を減らす必要がある。可逆サイクル（カルノーサイクル）の各過程を不可逆にした圧縮過程→等温加熱過程→膨張過程→等温冷却過程を可逆過程に近づけるための各過程での不可逆要素を挙げる。

圧縮過程と膨張過程を可逆圧縮過程と可逆膨張過程に近づけるためにはピストンと壁面の摩擦、内部の流体の渦の損失を減らす。壁の素材や形状を摩擦損失の小さいものとすることで、可逆サイクルに近づけることができる。また内部流体の渦はピストンの移動速度が小さければ発生しにくくなるため、ゆっくり動かすことで可逆サイクルに近づく。系の温度が周囲よりも高い場合には、熱が周囲に伝わることにより不可逆損失が発生するため、断熱性の高い壁により可逆過程に近づけることができる (図 B.9)。

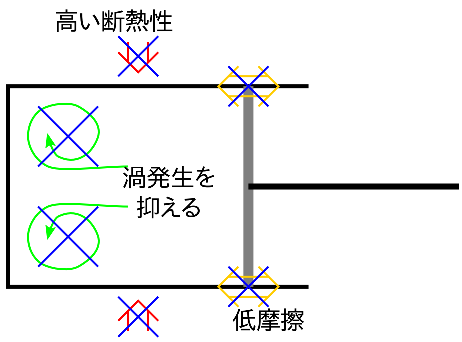


図 B.9 不可逆損失要因

等温加熱過程と等温冷却過程を準静的等温加熱過程と準静的等温冷却過程に近づけるためにも、ピストンが動くため、先ほどと同様、摩擦の小さい素材や形状とし、渦が発生しにくいようにゆっくりと動かす。高い断熱性も同様に必要である。また、加熱・冷却過程では熱源と系の温度差が不可逆損失の要因となる。準静的過程では温度差を無限小として無限の時間をかけて熱を伝える。実際の過程で無限の時間はかけられないので、近づけるためには出来るだけ時間を長くかけて、温度差を小さくすることである。別の考え方として、車のエンジンのような内燃機関では系内部で燃焼をし、系内部が熱源となるため、系と高温熱源の間に温度差がなく、温度差による不可逆損失

がない。また、低温熱源である空気を系内部へ直接取り込むため、ここでも熱源と系との間に温度差がなく、温度差による不可逆損失がない。このように内燃機関は外燃機関に比べサイクルと熱源の温度差の分だけ不可逆損失が小さくなる (図 B.10)。

図 B.10　内燃機関と外燃機関の熱源

B.8　取り出せる仕事と不可逆性

内部が熱力学的平衡でない不可逆過程では、熱力学的平衡の可逆過程に比べ膨張過程で取り出せる仕事が小さくなり、圧縮過程で必要な仕事が大きくなる。例えば、等温変化において圧力変化での圧縮や膨張による内部の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る。膨張過程では周囲よりも温度が低くなり、周囲と同じ温度の場合よりも圧力が低くなる。そのため取り出せる仕事は小さくなる。圧縮過程では周囲よりも温度が高くなり、周囲と同じ温度の場合よりも圧力が高くなる。そのため必要な仕事が大きくなる。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[脚注 9]。

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。不可逆損失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（4.4 節 [p.61]）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 [脚注 10] がある場合は不可逆）。

[脚注 9] 系の内部分子の速度に対してピストンの速度が速いとき、膨張過程ではピストン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。無限大の速度でピストンを瞬間的に移動させると自由膨張過程（B.3 節 [p.75]）のように取り出せる仕事はゼロである。圧縮過程では壁と分子の相対速度が増加するため必要な仕事が増える。この影響がみられるピストンの速度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。

[脚注 10] 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。

参考文献

[1] James Prescott Joule. On the mechanical equivalent of heat. *Philosophical Transactions*, Vol. 140, pp. 61–82, 1850.

[2] Adrian Bejan. *Advanced Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, 3 edition, 2006.

[3] 日本熱物性学会. 熱物性ハンドブック. 養賢堂, 2008.

[4] 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.

[5] 計量標準総合センター. 国際単位系 (SI) の要約 日本語版. 2006. http://www.nmij.jp/library/units/si/.

[6] D. J. Fixsen. The temperature of the cosmic microwave background. *The astrophysical journal*, Vol. 707, No. 2, pp. 916–920, 2009. http://dx.doi.org/10.1088%2F0004-637X%2F707%2F2%2F916 2014 年 5 月確認.

[7] 国立天文台. 理科年表 平成 25 年（机上版）, p. 96. 丸善出版, 2012.

[8] Yunus A.Cengel and Michael A.Boles. *Thermodynamics An Engineering Approach*. McGraw Hill Higher Education, 7 edition, 2010.

[9] Yunus A.Cengel and Michael A.Boles. 基礎熱力学. オーム社, 1997. 浅見敏彦 and 細川延 and 桃瀬一成 共訳.

[10] 門出政則, 茂地徹. 熱力学. 朝倉書店, 2001.

[11] 蒔田董, 原納淑郎, 鈴木啓三. 応用物理化学 II エネルギーと平衡. 培風館, 1985.

[12] 今城実. 自動車エンジンとカルノーサイクル：どこまでの効率が期待できるか. 化学と教育, Vol. 38, No. 5, pp. 501–507, 1990.

[13] 高効率エンジン. 日経ものづくり, No. 12, pp. 32–45, 2011. http://techon.nikkeibp.co.jp/article/HONSHI/20111122/201803/ 2011 年 11 月.

[14] トヨタグローバルニュースルーム. http://newsroom.toyota.co.jp/jp/detail/mail/1696794 2014 年 4 月.

[15] 電気事業連合会 火力発電. http://www.fepc.or.jp/enterprise/hatsuden/fire/ 2013 年 12 月参照.

[16] 東京電力 火力発電の種類. http://www.tepco.co.jp/solution/power_equipment/thermal_power/type-j.html 2013 年 12 月参照.

[17] 田崎晴明. 熱力学-現代的な視点から. 培風館, 2000.

[18] 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.

[19] 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.

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

[21] 小形正男. キーポイント多変数の微分積分. 岩波書店, 1996.

[22] 黒田成俊. 微分積分. 共立出版, 2002.

[23] 新井仁之. 微分積分の世界. 日本評論社, 2006.

[24] 日本機械学会. 伝熱工学. 日本機械学会, 2005.

[25] 甲藤好郎. 伝熱概論. 養賢堂, 1964.