

物理学 熱

辻見裕史

(電子科学研究所 E105 内線 3192)

2003年10月5日

目 次

第 6 章 热	1
6.1 热	1
6.2 热平衡状态	2
6.3 热力学第一法则	5
6.4 热力学第二法则	13
6.5 热机关	19
6.6 Appendix	26

第6章 熱

6.1 熱

熱

温度の異なる2つの物体を接触させると、高温の物体は冷え、低温の物体は暖まって行く。これは高温の物体から低温の物体へ熱が移動した（熱伝導）ためであると考える。

熱平衡

しばらく放置しておくと、冷えたり暖まったりといった変化がなくなる。このとき2つの物体は熱平衡にあると言う。

温度

1つの熱平衡の状態（熱平衡状態）に対して、1つの温度を対応させることにする。したがって、互いに熱平衡にある物体の温度は等しい。

温度目盛（絶対温度）

温度計（目的の物体に接触させて熱平衡になったときに温度を数値的に示せる装置）としては Boyle-Charles の法則を満たす理想気体を使用する。ただし、圧力 p [Pa=N/m²] は一定とする。

$$pV = \gamma T \quad V: \text{体積} [\text{m}^3] \quad \gamma: \text{定数} (\text{後で定義する}) \quad T: \text{温度}$$

すなわち、 p と γ が一定であるから V/T は一定である。

温度の基準点として水の3重点を選び、その温度を 273.16 とする。そのときの理想気体の体積を V_0 とすると、

$$V/T = V_0/273.16$$

となり、 V を測定することにより T が知れる。このようにして決定した温度を絶対温度と言う。単位を [K] (Kelvin) と書く。[°C] 単位で測った温度 t とは、

$$T = t + 273.15 \tag{1}$$

なる関係がある。

温度の微視的意味は分子運動論で与える。

熱素説

19世紀の初めまでは、熱という物質があって、熱素という元素が熱の実体と考えられていた。しかし、Rumfordは砲身を削るときに摩擦熱が際限なく発生するのをみて、熱素説の誤りに気がついた。

熱と仕事

Jouleの実験：おもりCを降下させると、内部に入っている液体の温度が上昇する。重力のなす仕事と液体の温度上昇の関係から、熱も仕事と同じくエネルギーであること（熱はエネルギーの一形態であること）が分かった。1 [cal] = 4.186 [J]、これを熱の仕事当量と言う。

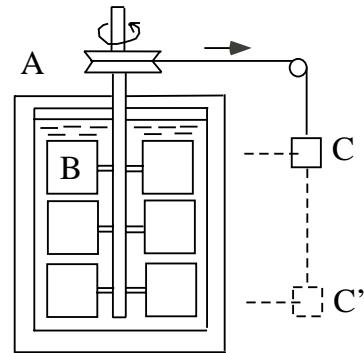


図 1: Joule の実験

6.2 热平衡状態

系 (system)

熱力学の対象は、気体、液体、固体などの物質であり、この対象を一般的に系と呼ぶ。

状態量

熱平衡状態にある系が持つ体積 V 、温度 T 、圧力 p などの量を、状態量と呼ぶ。

状態方程式

均一な系の体積、温度、圧力の間に成り立つ関係式

例：理想気体の場合の状態方程式

Boyle-Charles の法則 $pV = \gamma T$

$\gamma = nR$ n : mol 数 R : 気体定数 ($R = 8.31434$ [J/mol/K])

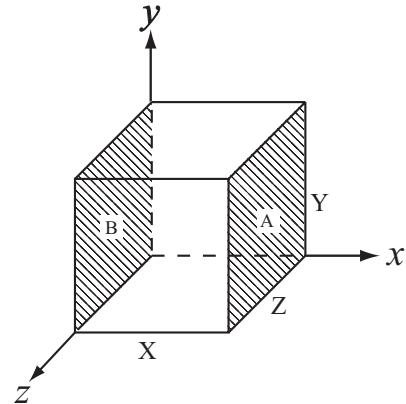
分子運動論

物質の示す巨視的な状態量、及びそれらを関係づける状態方程式など

は、微視的な分子の運動状態により記述できるという論法。

a) 理想気体の圧力（圧力の微視的解釈）

左図のように温度 T 、圧力 p の外界と熱平衡にある N 個の同一単原子分子からなる理想気体が、 x 、 y 、 z 軸方向にそれぞれ X 、 Y 、 Z の長さを持つ直方体のなかに入っているとする。 i 番目の分子の質量を m （質量はすべての分子で等しい）、速度を c_i とし、その成分を (u_i, v_i, w_i) とする。



圧力 p は面 A が受ける力を面 A の面積 (YZ) で割れば求まる。一方、運動方程式 $F = dP/dt$ から、面 A が受ける力は 1 秒間あたり面 A が受け取る運動量と等しいことが分かる。

図 2: 分子運動論

i) 1 個の分子 (i 番目) が面 A に一回衝突し、跳ね返った場合の運動量変化は、 $-2mu_i$ であるから、一回の衝突で面 A が受ける運動量は $2mu_i$ となる。（反作用）

ii) 1 秒間あたり面 A が受け取る運動量は、 $2mu_i \times (1\text{秒間に面 A に当たる回数})$ で計算できる。面 A、面 B 間の往復時間は $2X/u_i$ であるので、1 秒間に面 A に当たる回数は $u_i/2X$ となる。結局、1 秒間あたり面 A が受け取る運動量、すなわち面 A が受ける力は 1 分子あたり mu_i^2/X となる。

iii) したがって、 N 分子から面 A が受ける合力は

$$\sum_{i=1}^N mu_i^2/X \quad (2)$$

となるので、圧力 p は

$$p = (\sum_{i=1}^N mu_i^2/X)/YZ = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N u_i^2 = \frac{m}{3V} \sum_{i=1}^N c_i^2 \quad (3)$$

と求まる。ただし、ここで c_i は速度 c_i の大きさで、 u_i 、 v_i 、 w_i とは $c_i^2 = u_i^2 + v_i^2 + w_i^2$ なる関係がある。また、分子運動は等方的であると考えられるから、

$$\sum_{i=1}^N u_i^2 = \sum_{i=1}^N v_i^2 = \sum_{i=1}^N w_i^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N c_i^2 \quad (4)$$

となるので、(2)式の最後の等式にこれを用いた。これで、圧力の微視的な分子運動論的解釈ができた。

(2)式の結果を用いれば、

$$pV = \frac{m}{3V} \sum_{i=1}^N c_i^2 = \frac{1}{3} N m \langle c^2 \rangle \quad (5)$$

となる。ただし、

$$\langle c^2 \rangle = (\sum_{i=1}^N c_i^2)/N \quad (6)$$

と置いた。(5)式は、Boyle の法則（温度一定のとき pV は一定である）を分子運動論的に解釈したものであるといえる。

b) 理想気体の温度（温度の微視的解釈）

分子1個が持つ運動エネルギーの平均値を ϵ とする、

$$\epsilon = \frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle \quad (7)$$

と書けるので、(5)式を用いると

$$pV = \frac{2}{3} N \epsilon \quad (8)$$

が得られる。一方、1 mol 中の分子数（Avogadro 数）は $N_A = 6.02216 \times 10^{23}$ 個であるから、 N 個の分子は N/N_A [mol] に相当する。したがって、(8)式より、理想気体の状態方程式は

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \quad (9)$$

と書ける。(8)式と(9)式を比較すると、

$$\epsilon = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T \quad (10)$$

が得られる。ただし、ここで $k_B \equiv R/N_A = 1.38062 \times 10^{-23}$ [J/K] は Boltzmann 定数である。したがって、(10) 式より、分子 1 個の 1 自由度あたりの運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2}m \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle w^2 \rangle = \frac{1}{3}\epsilon = \frac{1}{2}k_B T \quad (11)$$

となる。なお、分子 1 個は、3 次元空間を自由に動けるので、運動の自由度は 3 である。(11) 式から、気体の種類に依らずに分子が全く静止する時が絶対零度であり、温度が T である状態とは、分子 1 個の 1 自由度あたりの運動エネルギーが $\frac{1}{2}k_B T$ である状態ということになる。

6.3 热力学第一法則

内部エネルギー

系が、ある 1 つの状態にあるとする。そのとき、系が持つ総エネルギーを、系のその状態における内部エネルギーという。ただし、系全体として運動するために持つ運動エネルギーや、重力による位置エネルギーなどのようなものは、内部エネルギーに含めない。普通、内部エネルギーの変化だけを扱うので、内部エネルギーが何 [J] あるとかいった議論はない。

状態量（復習）

一様な系において、圧力 p 、体積 V 、温度 T のように、熱平衡の状態によって、一意的に決まる量を状態量という。また、熱平衡状態は 3 つの状態量 (p 、 V 、 T) だけで決まる。したがって、状態方程式を考慮に入れれば、"一様な系において、状態をきめる独立変数の数は 2 である。" と言える。 p 、 V 、 T のうち、勝手な 2 つを独立変数に選べるということである。例えば、内部エネルギー U は、独立変数の選び方に応じて、 $U(T, V)$ 、 $U(T, P)$ 、 $U(V, P)$ のように表される。

熱力学第一法則（エネルギー保存の法則）

系がある状態から他の状態に変化して、内部エネルギーが ΔU だけ増大したとする。その変化の間に系が、外部から受け取った熱量と仕事を、それぞれ Q 、 W とすると、熱力学第一法則はつきのように書くことができる。

$$\Delta U = Q + W \quad (12)$$

熱力学第一法則の微分形

互いに熱力学的に近接した 2 つの熱平衡状態の間で、微少変化量間の関係として熱力学第一法則を書くと

$$dU = d'Q + d'W \quad (13)$$

と書ける。 d' は、 Q や W が状態量でないことを明記するため、 d とは区別している。

準静的過程

系が 1 つの熱平衡状態から他の熱平衡状態に移る過程において、途中のどの状態も熱平衡状態である過程を準静的過程という。熱平衡状態を保ちながら変化するので、準静的過程は逆行可能である。また、逆行可能な過程を可逆過程という。

圧力のなす仕事

右図のように、圧力が p で、体積が V である気体が、ピストンのついたシリンダーの中に入っているとする。いま、外圧 p_a をごく僅かに p より小さくして、ピストンを dl だけ準静的に動かし、気体を膨張させたとする。このとき、気体が外部へなす仕事は、ピストンの断面積を A とす

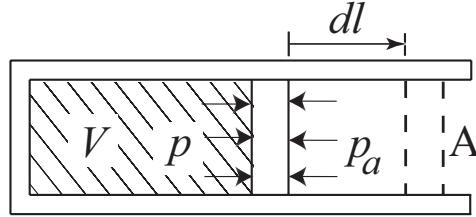


図 3: 圧力のなす仕事

ると、 $pA \times dl = pdV$ と計算される。ただし、ここで $dV = Adl$ は体積の増分である。結局、気体が受けた（なされた）仕事 $d'W$ は $-pdV$ となる (dV において、「 $'$ がとれているのは、 V が状態量であるため)。この結果を用いると、熱力学第一法則の微分形である (13) 式は、

$$dU = d'Q - pdV \quad (14)$$

となる。

偏微分

関数 F が、 x と y の関数である場合、 x が Δx 、 y が Δy だけ増加した

ときに、 F の増分 ΔF は

$$\Delta F(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \Delta y \quad (15)$$

となる。偏微分係数 $\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y$ の下つきの添字 y などは、それを (y を) 一定にして微分している (偏った微分であるので偏微分と呼ばれる) ことを明記するために書いてある。さらに上式で $\Delta x \rightarrow 0$ 、 $\Delta y \rightarrow 0$ の極限をとれば、

$$dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \quad (16)$$

となる。

Joule-Thomson の法則

理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数である。

理想気体の断熱自由膨張

図 4 のように、コックが付いている細管で結ばれている 2 つの容器の一方に理想気体を入れておき、他方は真空にしておく。コックを開くと、理想気体は膨張し、その体積は ΔV だけ増加し、その温度は ΔT だけ上昇し

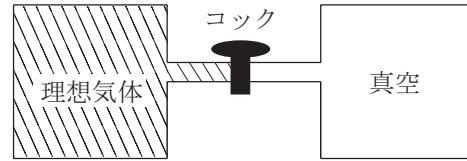


図 4: 自由膨張の実験

たとする。実験の結果、コックを開ける前後で、気体の温度に変化がないこと、すなわち、 $\Delta T = 0$ となることがわかった。系には、熱も入らず (断熱)、外部から仕事もされていない。したがって、コックを開ける前後で内部エネルギー U も変わらない。すなわち、内部エネルギーの増加 ΔU はゼロで

$$\Delta U(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V = 0 \quad (17)$$

となる。この式で、 $\Delta T = 0$ 、 $\Delta V \neq 0$ であることを考慮すると、Joule-Thomson の法則は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

(18)

と書けることになる。

内部エネルギーと物性

熱力学第一法則から、考えている系に熱や仕事を与えたとき、内部エネルギーがどのくらい増大するかは、熱と仕事の単なる足し算であるから、容易にわかる。問題は、内部エネルギーが増大したときに、系の温度、体積、そして圧力がどのくらい増大するかということにある。系の温度、体積、圧力の増大は、考えている系の性質（物質の性質すなわち物性）によって決まる。ここでは、どのような物性が関与してくるのかについて述べる。

内部エネルギー U は、独立変数の選び方に応じて、 $U(T, V)$ 、 $U(T, p)$ 、 $U(V, p)$ のように表されることは前に述べた。内部エネルギー U の増大を、それぞれの場合について書き下すと、

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (19)$$

$$dU(T, p) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (20)$$

$$dU(V, p) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp \quad (21)$$

となる。実は、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ のような偏微分係数のなかに物性の情報が含まれている。これらの係数が分かれれば、温度の増分 ΔT 、体積の増分 ΔV 、圧力の増分 Δp が求まる。ところで、これらの偏微分係数（講義の範囲を越えるが、化学ポテンシャルを含まない、すべての 1 次の偏微分係数）は、次に定義する 4 つの物性だけで、すなわち定積モル比熱 C_V 、定圧モル比熱 C_p 、熱膨張係数 α 、等温圧縮率 κ_T の 4 つの物理量だけで（4 つうち 3 つだけが独立）表せることを証明できる。

$$C_V = \left(\frac{d'q}{dT} \right)_V, C_p = \left(\frac{d'q}{dT} \right)_p, \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (22)$$

ここで、 $d'q$ は、系の 1 [mol]あたりが受け取る微少熱量である。系が n [mol] の物質から構成されている場合は、系全体が受け取る微少熱量は $d'Q = n d'q$ となるので、つぎの関係が成り立つ。

$$nC_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V, \quad nC_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p \quad (23)$$

なお、 α と κ_T は、その定義式の分母と分子に V が入っているので、 n がうち消されることから、モル数にはよらないことがわかる。

さて、上記の証明のうち、1つだけを示そう。(14) 式と(19)式から dU を消去すると、 V が一定のとき $dV = 0$ であるから、 $d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ となり、

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = nC_V} \quad (24)$$

を得る。

講義の範囲を越えるので、証明は略すが、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を書き換えると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \alpha T / \kappa_T - p \quad (25)$$

となる。ここで、 S は次節で定義されるエントロピーという状態量である。ところで、この式に、理想気体の状態方程式を代入すると、Joule-Thomson の法則を導くことができる。繰り返すが、Joule-Thomson の法則は、理想気体だけに成り立つ。

さて、 $U(T, V)$ 、 $U(T, p)$ 、 $U(V, p)$ のうちどれを用いて議論したら良いのだろうか。状態方程式があるから、どれを用いても良いというのが答えである。ただ、より便利に使えるものを選ぶほうが賢い。この節では、理想気体を念頭に置くので、Joule-Thomson の法則をうまく使いたい。 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であるから、(19)式を使えば、この偏微分係数がかかっている項は消えるので都合が良い。ところが、(20)式で、 $dU(T, p) = 0$ 、 $dT = 0$ 、 $dp \neq 0$ とすると、Joule-Thomson の法則は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (26)$$

とも表現できる。この式は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (27)$$

なる関係があるので、(18)式と矛盾しない。すると、(20)式を使っても良さそうに思える。ただ、実際に(20)式を使って議論してゆくと、式

変形が面倒になることが分かる（興味があれば、試すことをすすめる）。結局、(19)式を使うのが便利であるという結論に達する。

(14)式と(19)式から dU を消去し、さらに、(24)式を用いて $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ を消去すれば、

$$nC_VdT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = d'Q - pdV \quad (28)$$

が得られる。この式が、以下の議論の出発点となる。

定積過程

$n[\text{mol}]$ の物質に、その体積を一定に保ちながら ($dV = 0$) 熱 $d'Q$ を与えることを考える。(28)式で、 $dV = 0$ とおけば、

$$nC_VdT = d'Q \quad (29)$$

が得られる。したがって、温度は $dT = d'Q/(nC_V)$ だけ上昇する。つぎに、圧力の増加を求めよう。温度の上昇分が分かっており、また系の体積は一定であることを考えれば、圧力の増加を温度と体積の関数で書けば良いことに気が付く。つまり、

$$dp(T, V) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (30)$$

と書いて、定積 ($dV = 0$) であるから、

$$dp(T, V) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \quad (31)$$

を得る。したがって、圧力は $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V d'Q/(nC_V)$ だけ増加する。

講義の範囲を越えるので、ここでは証明しないが、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \alpha/\kappa_T \quad (32)$$

となるので、結局圧力は、 $dp = (\alpha/\kappa_T)d'Q/(nC_V)$ だけ増加することが分かる。

定圧準静的過程

$n[\text{mol}]$ の物質に、その圧力を一定に保ちながら、熱 $d'Q$ を与えることを考える。圧力を一定にするためには、系の体積が変化しなければならなく、系が受ける仕事 W は $-pdV$ となる。

(28) 式を変形して、

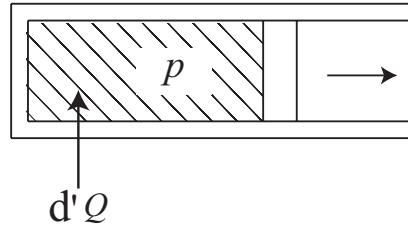


図 5: Joule の実験

$$d'Q = nC_VdT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (33)$$

を得る。まず、温度の上昇分 dT を考える。上式で、何とかして、 dV を dT で表せれば、 dT を求めることができる。そして、考えている過程は圧力一定であるから、 dV を温度と圧力の関数で書けば良いことに気がつく。つまり、

$$dV(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (34)$$

と書いて、定圧 ($dp = 0$) であるから、

$$dV(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (35)$$

を得る。これを (33) 式に代入すると、

$$d'Q = nC_VdT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (36)$$

となり、

$$\left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = nC_p = nC_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (37)$$

が得られる。この式は、定圧モル比熱と定積モル比熱の関係を与えるものである。結局、温度は $dT = d'Q/(nC_p)$ だけ上昇する。つぎに、体積の増加を求めよう。これは簡単である。すなわち、(35) 式に温度上昇分の $dT = d'Q/(nC_p)$ を代入すると、体積は、 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p d'Q/(nC_p) = \alpha V d'Q/(nC_p)$ だけ増加することが分かる。

ところで、理想気体の場合における C_p と C_V の関係は、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ と状態方程式を(37)式に代入すると、

$$C_p = C_V + R \quad (38)$$

となる。この式を Mayer の式という。

講義の範囲を越えるが、(37)式に α の定義と、(25)式を代入すると、 C_p と C_V の関係は、

$$nC_p = nC_V + \alpha^2 VT / \kappa_T \quad (39)$$

と書ける。(理想気体である条件は一切使用していないので、一般の物質で成り立つ式である) C_V 、 C_p 、 α 、 κ_T の4つのうち3つだけが独立と以前に述べたのは、この式が根拠である。

準静的等温過程

系が温度を一定にして行う過程を等温過程という。 $n[\text{mol}]$ の物質を考えよう。(28)式で、等温過程を考えて、 $\Delta T = 0$ を代入すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = d'Q - pdV \quad (40)$$

を得る。この式は、系が熱 $d'Q$ を受け取ったとき、体積が $d'Q / \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$ だけ増えることを意味している。

理想気体の場合には、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であるから、

$$d'Q = pdV \quad (41)$$

となり、系が受け取った熱量 $d'Q$ と、系が外界から受けた(なされた)仕事 $dW = -p dV$ は、符号が違うだけで、その絶対値は等しくなる。等温変化の結果、体積が V_1 から V_2 まで変化したとする。状態方程式を用いると、系が受ける全仕事 W は、

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (42)$$

となる。そして、系が受け取った全熱量 Q は $-W$ となる。

準静的断熱過程

系が外部との間で熱の出入りなしに行う過程を断熱過程という。 $n[\text{mol}]$ の物質を考えよう。(28)式で、断熱過程を考えて、 $d'Q = 0$ を代入すると、

$$nC_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = -pdV \quad (43)$$

を得る。この式は、系の体積を dV だけ増加させたとき、温度が $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV/nC_V$ だけ下がることを意味している。

理想気体の場合には、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ であるから、

$$-pdV = nC_V dT \quad (44)$$

となる。さらに状態方程式を用いれば、この式は

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \quad (45)$$

と書ける。これを積分して、

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const} \quad (46)$$

を得る。ここで、(38)式を用いれば、

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (47)$$

と表せる。ただし、ここで、 $\gamma = C_p/C_V$ とした。これに状態方程式を代入して、 T を消去すると、

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (48)$$

が得られる。この関係式を Poisson の法則という。なお、以上の式での定数 (const) の値は、系の初期状態で決まる。

6.4 热力学第二法則

可逆過程と不可逆過程

1つの系が、ある過程をへて、1つの熱平衡状態から他の熱平衡状態へ変化したとき、どんな方法を使っても、(変化が起こるために外界との相互作用が必要だが) 外界も含めてもとの状態に戻すことができない

とき、その過程を不可逆過程という。不可逆過程でない過程を可逆過程という。

サイクル

ある熱平衡状態にある系が、何らかの過程をへて、最初の状態に戻るとき、この過程をサイクルという。外界も含めてもとの状態に戻るサイクルを可逆サイクルという。そうでないサイクルを不可逆サイクルという。

Clausius の不等式（熱力学第二法則）

ある系が、何らかのサイクルを行ったとき、

$$\oint_{(c)} \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクル}) \quad (49)$$

なる不等式（Clausius の不等式）が常に成り立つ（証明は煩雑になるので略す）。これを Clausius の定理といふ。

周回積分 $\oint_{(c)} d'Q/T$ の意味を説明する。図 6 のように、ある系がサイクルを行っているとする。このサイクルを n 等分し、熱平衡状態 $A(1)$ から熱平衡状態 $A(2)、A(3) \cdots A(n)$ を経て、再び熱平衡状態 $A(1)$ に戻るとする。まず、状態 $A(1)$ から出発し、そこから僅かに変化した状態 $A(2)$ に移る過程を考える。この間に系は、微少熱量 $d'Q_1$ を得たとする。ただ、状態 $A(1)$ から状態 $A(2)$ への変化は極めて微少と考えるので、系の温度 T_1 は一定であるとする。[温度が一定としても良いほど、熱平衡状態 $A(1)$ に極めて近い熱平衡状態 $A(2)$ を考えている (n を十分大きくとることにより可能) と言った方が正確である。] この過程で得た熱量を温度で割った量、すなわち換算熱量は $d'Q_1/T_1$ となる。同様に、熱平衡状態 $A(2)$ から出発し、そこから僅かに変化した熱平衡状態 $A(3)$ に移る過程での換算熱量は $d'Q_2/T_2$ と書ける。結局、サイクルが終了した時点で、換算熱量の合計は、

$$\frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} + \frac{d'Q_3}{T_3} + \cdots + \frac{d'Q_n}{T_n} \quad (50)$$

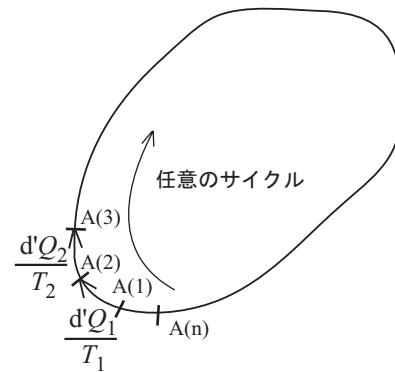


図 6: 周回積分の意味

となる。この式で、 n を無限大に取ったのが周回積分 $\oint_{(C)} d'Q/T$ の定義である。

エントロピー

図 7 のように、ある系が熱平衡状態 R を経由して、熱平衡状態 A が他の熱平衡状態 B へ可逆的に変化したとする。これに任意の準静的（可逆）過程 BQA を付け加えて、サイクルを作る。このサイクルに対して、Clausius の定理を適用すると、

$$\oint_{(C)} \frac{d'Q}{T} = \int_{A(R)}^B \frac{d'Q}{T} + \int_{B(Q)}^A \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (51)$$

が得られる。ところが、準静的過程 BQA は逆行可能であるから、

$$\int_{B(Q)}^A \frac{d'Q}{T} = - \int_{A(Q)}^B \frac{d'Q}{T} \quad (52)$$

となり、結局

$$\int_{A(R)}^B \frac{d'Q}{T} = \int_{A(Q)}^B \frac{d'Q}{T} \quad (53)$$

を得る。これは、 $\int_A^B d'Q/T$ が、途中の可逆過程がどのようなものであるかに依らずに、初めの熱平衡状態 A と終わりの熱平衡状態 B だけで決ることを意味している。そこで、適当な熱平衡状態 O を基準として、任意の熱平衡状態 Z まで可逆変化をさせたときに求まる

$$S(Z) \equiv \int_{O(\text{可逆})}^Z \frac{d'Q}{T}$$

(54)

を熱平衡状態 Z のエントロピーと定義する。 $S(Z)$ は、熱平衡状態 Z だけで決まる量であるから、明らかにエントロピーは状態量であると言える。この定義を用いると、可逆過程の場合、 $\int_A^B d'Q/T$ は

$$\int_{A(\text{可逆})}^B \frac{d'Q}{T} = S(B) - S(A) \quad (55)$$

のように、熱平衡状態 A のエントロピーと、熱平衡状態 B のエントロピーの差だけで書ける。証明は次の通りである。

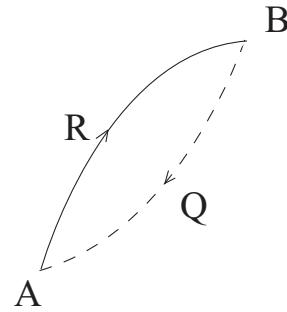


図 7: 可逆サイクルとエントロピー

図8のように、可逆サイクルOABOを考えよう。ただし、ここでOはエントロピーを定義するための基準となる熱平衡状態を意味する。Clausiusの定理から、

$$\oint_{(C)} \frac{d'Q}{T} = \int_{O(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} + \int_{A(\text{可逆})}^B \frac{d'Q}{T} + \int_{B(\text{可逆})}^O \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (56)$$

となり、

$$\begin{aligned} & \int_{A(\text{可逆})}^B \frac{d'Q}{T} \\ &= - \int_{B(\text{可逆})}^O \frac{d'Q}{T} - \int_{O(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} \\ &= \int_{O(\text{可逆})}^B \frac{d'Q}{T} - \int_{O(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} \\ &= S(B) - S(A) \end{aligned} \quad (57)$$

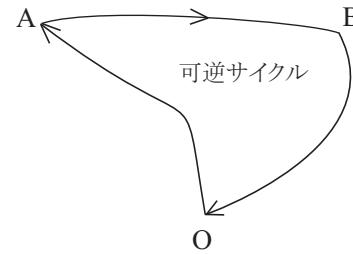


図8: 可逆過程におけるエントロピー変化

が得られる。

エントロピーの相加性

(54)式で与えられるエントロピーの定義式から、1[mol]あたりのエントロピーを s とすれば、 $n[\text{mol}]$ あたりのエントロピーは $S = ns$ となる。というのは、 $d'Q = nd'q$ となるので、

$$S = \int_{O(\text{可逆})}^Z \frac{d'Q}{T} = \int_{O(\text{可逆})}^Z \frac{nd'q}{T} = n \int_{O(\text{可逆})}^Z \frac{d'q}{T} = ns \quad (58)$$

が成り立つからである。

熱力学第一法則の微分形

(55)式を微分形で書くと、

$$\left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{可逆}} = dS \quad (59)$$

となるので、熱力学第一法則の微分形である(14)式(準静的過程で成り立つ式)は

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad (60)$$

と書ける。

理想気体のエントロピー

(28) 式に (59) 式を代入すると、

$$nC_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = T dS - p dV \quad (61)$$

が得られる。これは、準静的過程で一般的に成り立つ式である。

理想気体の場合、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ であることと、 $pV = nRT$ であることを用いると、

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (62)$$

となる。この式を積分すると、エントロピーは

$$S(T, V) = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{const} \quad (63)$$

のように求まる。ただし、const はエントロピーを定義したときの基準となる熱平衡状態に依存する定数である。通常はエントロピーの差だけを問題にするので、const はうち消され、問題にならない。

熱力学第二法則

図 9 のように、熱平衡状態 A から不可逆過程で熱平衡状態 B に移り、そして状態 B から可逆過程で状態 A に戻ったとする。このサイクル（不可逆過程を含むので不可逆サイクルである）に対して、Clausius の定理を適用すると、

$$\oint_{(C)} \frac{d'Q}{T} = \int_{A(\text{不可逆})}^B \frac{d'Q}{T} + \int_{B(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (64)$$

が得られる。

ところが、可逆過程 BA は逆行可能であるから、

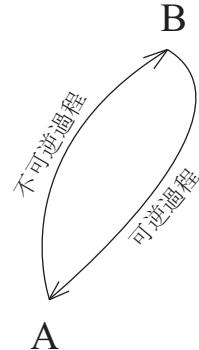


図 9: 热力学第二法則

$$\int_{A(\text{不可逆})}^B \frac{d'Q}{T} < - \int_{B(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} = \int_{A(\text{可逆})}^B \frac{d'Q}{T} = S(B) - S(A) \quad (65)$$

となる。また、この式を微分形で書けば、

$$\left(\frac{d'Q}{T} \right)_{(\text{不可逆})} < dS \quad (66)$$

となる。さらに、この式と可逆過程に対する(59)式とをまとめると、

$$\boxed{\frac{d'Q}{T} \leq dS \quad (\text{等号は可逆過程})} \quad (67)$$

が得られる。本講義では、この式を熱力学第二法則と呼ぶことにする。

熱力学第二法則と Clausius の定理

この熱力学第二法則は、Clausius の定理を書き換えた結果として得られたものであるから、逆に、この式から Clausius の定理を導くことができるはずである。図 6 を参照して、まず熱平衡状態 A(1) から熱平衡状態 A(2) に移る過程を考える。この過程で系が得た換算熱量は $d'Q_1/T_1$ であり、また、両状態間のエントロピーの差を dS_1 とすると、(67) 式から、 $d'Q_1/T_1 \leq dS_1$ なる関係式が得られる。同様に $d'Q_2/T_2 \leq dS_2$ 、 $d'Q_3/T_3 \leq dS_3 \dots d'Q_n/T_n \leq dS_n$ なる関係式が得られるので、結局

$$\begin{aligned} & \frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} + \frac{d'Q_3}{T_3} + \dots + \frac{d'Q_n}{T_n} \\ & \leq dS_1 + dS_2 + dS_3 + \dots + dS_n = 0 \end{aligned} \quad (68)$$

となる。最後の等式は、Clausius の定理ではサイクルを考えおり、初めの状態と最後の状態は同じ状態 A(1) であるから、エントロピーの増加はゼロであるということからの帰結である。この(68)式で、n を無限大に取れば、Clausius の不等式 [(50) 式] が得られる。

なお、同じことであるが、(67) 式の両辺を 1 サイクルに渡って積分すると、

$$\oint_{(C)} \frac{d'Q}{T} \leq \oint_{(C)} dS = 0 \quad (69)$$

となり、Clausius の不等式が得られるといつても良い。

エントロピー増大の法則

外界との間に、全く熱の出入りのない系を断熱系という。断熱系では $d'Q = 0$ であるから、(67) から

$$\text{断熱系 : } dS \geq 0 \quad (\text{等号は可逆過程}) \quad (70)$$

が得られる。つまり、断熱系では必ずエントロピーが増大する。これをエントロピー増大の法則という。

理想気体の断熱自由膨張

理想気体の準静的断熱膨張過程の場合、外界との間で熱 $d'Q$ のやりとりがないことを考えると、 $0 = d'Q = TdS$ で、エントロピーは変化しないはずである。実際、(62) 式に (45) 式を代入すると $dS = 0$ が得られる。

一方、理想気体の断熱自由膨張の場合、膨張した後で、いくら待っても図 4 のように、片方の容器に理想気体が戻ってしまうことはないことから、エントロピーは増大していると考えられる。このときは、 $0 = d'Q = TdS$ が成立せず、 $0 = d'Q < TdS$ となっていることが予想される。理想気体の断熱自由膨張では、温度上昇 ΔT はないので、(62) 式は、

$$dS = nR \frac{dV}{V} \quad (71)$$

となり、気体が膨張すると（体積が増えると）エントロピーが増大することになる。したがって、理想気体の断熱自由膨張過程は不可逆過程であると結論できる。

6.5 热機関

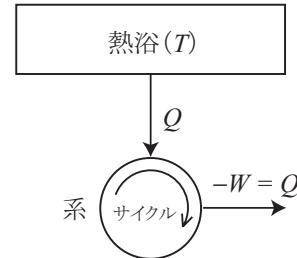
第二種の永久機関

系がサイクルを行う間に、系が得た熱を仕事に転化し、これを取り出す装置を熱機関という。図 10 のように、系がサイクルを行っており、熱浴 (T) (Heat bath: 比熱が大きく、熱が入ったり、出たりしても、その温度 T が変化しない理想的な熱源) から熱 Q を吸収し、外部に仕事 $-W = Q$ をするほか、なにもしない熱機関があったとする。このような熱機関を第二種の永久機関という。もし、このような熱機関があると、大地や大洋や大気に含まれる無尽蔵のエネルギーを利用して、無制限に仕事に変えることができるうことになる。

まず、サイクルを行う系だけに着目しよう。1 サイクルを終えた後の系が得る換算熱量は Q/T である。また、1 サイクルを終えた後の系のエントロピーの増加分を $\Delta S^{\text{系}}$ （系の状態はサイクル後に、元に戻るので、 $\Delta S^{\text{系}} = 0$ となる）とすると、熱力学第二法則により

$$Q/T \leq \Delta S^{\text{系}} (= 0) \quad (72)$$

図 10: 第二種の永久機関



なる Clausius の不等式が得られる。 Q も T も正の値と考えているので、(72) 式は成立せず、図 10 のような第二種の永久機関は実現できないことがわかる。

次に、熱浴 (T) に着目し、系が 1 サイクルが終わった時点で増加する熱浴 (T) のエントロピー $\Delta S^{\text{熱浴}}$ を求めよう。熱浴に接しているサイクルが可逆サイクルか不可逆サイクルかわからないので、図 10 のような体系では $\Delta S^{\text{熱浴}}$ を求めることはできない（不可逆過程ではエントロピーは定義できない）。そこで、図 11 のように、熱浴 (T) を、その温度が T である別の熱浴 $R(T)$ に接触さ

せて、熱浴 $R(T)$ の温度を極めて僅かに T より低くすることにより、準静的に熱 Q を引き出す過程を考える。この過程は可逆過程である。というのは、熱浴 $R(T)$ の温度を極めて僅かに T より高くすることにより、準静的に熱 Q を熱浴 (T) に戻すことができるからである。準静的に熱 Q を引き出す過程（等温可逆過程）で、エントロピーの増加分は、熱力学第二法則により

$$\Delta S^{\text{熱浴}} = -Q/T \quad (73)$$

となる。

さて、サイクルを行う系と熱浴 (T) とを 1 つの大きな系（全系）と見立てて、系が 1 サイクルを行う間に増える全系のエントロピー ΔS_{tot} を求めると、(72) 式と (73) 式より、

$$\Delta S_{tot} = \Delta S^{\text{系}} + \Delta S^{\text{熱浴}} \geq Q/T - Q/T = 0 \quad (74)$$

となる。この式の $Q/T - Q/T = 0$ からもわかるように、全系のなかでは熱のやりとりがあるが、全系と外界との間では熱の出入りがない。したがって、全系としては断熱系である。すると、エントロピー増大の原理より、全系のエントロピー ΔS_{tot} は増大していかなければいけない。(74) 式は正に、このことを表している。

以上の論理が理解できれば、論理の組み方を変えること [議論している物理的内容は全く同じであり、単に (70) 式を出発点として見方を変えただけのことである] が可能である。すなわち、全系は断熱系であるから、エントロピー増大の原理より

$$\Delta S_{tot} = \Delta S^{\text{系}} + \Delta S^{\text{熱浴}} \geq 0 \quad (75)$$

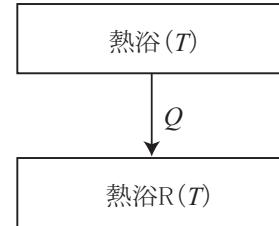


図 11: 等温可逆過程

でなければいけない。ところで、系はサイクルを行うので $\Delta S^{\text{系}} = 0$ であり、 $\Delta S^{\text{熱浴}}$ は(73)式で与えられるから、

$$-Q/T \geq 0 \quad (76)$$

でなければいけないということになる。つまり、(72)式の条件と同じ条件が得られる。したがって、結論も同じである。 Q も T も正の値と考えているので、図10のような熱機関は、この式を満たさない。第二種の永久機関は実現できないと結論できる。

実現可能な熱機関

第二種の永久機関は実現できないとわかつたので、図12のような熱機関を考えよう。系が1サイクルを行う間に、系は高温 T_H の熱浴 (T_H) から熱 Q_H を吸収し、外部に対して仕事 $-W = Q_H - Q_L$ を行い、そして低温 $T_L (< T_H)$ の熱浴 (T_L) に熱 Q_L を放出するものとする。

まず、サイクルを行う系だけに着目しよう。1サイクルを終えた後で、系が得る換算熱量は $Q_H/T_H - Q_L/T_L$ である。また、1サイクルを終えた後の系のエントリピーの増加分を $\Delta S^{\text{系}}$ とすると、熱力学第二法則により

$$Q_H/T_H - Q_L/T_L \leq \Delta S^{\text{系}} (= 0) \quad (77)$$

なる Clausius の不等式が得られる。したがって、 $Q_H/T_H - Q_L/T_L \leq 0$ を満たすようにすれば、図12のような熱機関は実現可能となる。

次に、熱浴 (T_H) に着目し、系が1サイクルが終わった時点で増加する熱浴 (T_H) のエントロピー $\Delta S_H^{\text{熱浴}}$ を求めよう。前途の議論と同じ考え方をすれば、 $\Delta S_H^{\text{熱浴}}$ は $-Q_H/T_H$ となる。同様に、系が1サイクルが終わった時点で増加する熱浴 (T_L) のエントロピー $\Delta S_L^{\text{熱浴}}$ は Q_L/T_L となる。まとめると、

$$\Delta S_H^{\text{熱浴}} = -Q_H/T_H \quad (78)$$

$$\Delta S_L^{\text{熱浴}} = Q_L/T_L \quad (79)$$

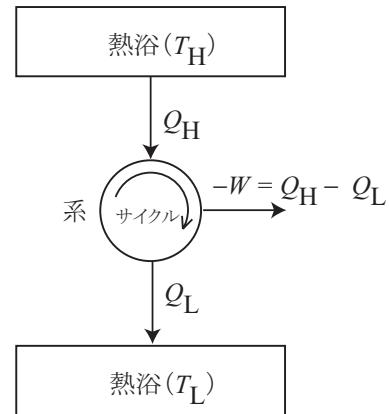


図12: 実現可能な熱機関

となる。

さて、図 12 に示した、2つの熱浴とサイクルを行う系を、全体として1つの大きな系（全系）と見立てて、系が1サイクル行う間に増える全系のエントロピー ΔS_{tot} を求めると、(77) 式、(78) 式、(79) 式から

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{H}^{\text{熱浴}} + \Delta S_{L}^{\text{熱浴}} \quad (80)$$

$$\geq \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (81)$$

となる。この式の $Q_H/T_H - Q_L/T_L - Q_H/T_H + Q_L/T_L = 0$ からもわかるように、全系のなかでは熱のやりとりがあるが、全系と外界との間では熱の出入りがない。したがって、全系としては断熱系である。すると、エントロピー増大の原理より、全系のエントロピー ΔS_{tot} は増大していかなければいけない。(81) 式は正に、このことを表している。

以上の論理が理解できれば、前途の議論と同じように、論理の組み立て方を変えることができる。すなわち、全系は断熱系であるから、エントロピー増大の原理より

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{H}^{\text{熱浴}} + \Delta S_{L}^{\text{熱浴}} \geq 0 \quad (82)$$

でなければいけない。ところで、系はサイクルを行うので $\Delta S_{\text{系}} = 0$ であり、 $\Delta S_{H}^{\text{熱浴}}$ は(78)式で、また $\Delta S_{L}^{\text{熱浴}}$ は(79)式で与えられるから、

$$-Q_H/T_H + Q_L/T_L \geq 0 \quad (83)$$

でなければいけないということになる。つまり、(77) 式の条件と同じである。したがって、結論は同じく、 $Q_H/T_H - Q_L/T_L \leq 0$ を満たすようすれば、図 12 のような熱機関は実現可能となる。

熱機関の効率

図 12 のような熱機関において、系が吸収した熱量 Q_H のうち、どの程度仕事 $-W = Q_H - Q_L$ に変えることができるかを表すのに、効率 η という量を導入する。すなわち、 η を

$$\eta = -W/Q_H = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (84)$$

と定義する。図 12 のような熱機関が実現できるためには、(83) 式を満たす必要があり、そのときの、効率の上限は

$$\eta \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (85)$$

となる。この式から、最も効率が良いのは系が可逆サイクルを行う場合であることが、また、2つの熱浴の温度差が大きければ、高い効率を得ることができることがわかる。

Carnot サイクル

図12のような熱機関において、系が可逆サイクルを行う場合を考える。この時、系に用いる物質（作業物質）が、等温膨張、断熱膨張、等温圧縮、断熱圧縮の4つの準静的な過程をへて1サイクルを終える熱機関を Carnot の熱機関といい、この可逆サイクルを Carnot のサイクルという。理想気体を作業物質とした場合に

$$Q_H/T_H = Q_L/T_L \quad (\text{可逆サイクル}) \quad (86)$$

なる等式が成立することを示したという意味で、この Carnot のサイクルの考察は極めて意義深い内容をもっている。ただ、詳しい内容については省略する。

熱伝導

図13のように低温 T_L の熱浴 (T_L) から熱を引き出し、高温 T_H の熱浴 (T_H) に熱を放出する過程（熱伝導の逆過程）を考えよう。熱浴 (T_H) のエントロピーの増加分 $\Delta S_H^{\text{熱浴}}$ は Q/T_H 、そして熱浴 (T_L) のエントロピーの増加分 $\Delta S_L^{\text{熱浴}}$ は $-Q/T_L$ である。2つの熱浴を1つの大きな系（全系）と考えたときに、全系は明らかに断熱系であるので、全系のエントロピー ΔS_{tot} は増大しなければいけない。したがって、図13のような過程が実現可能となるためには

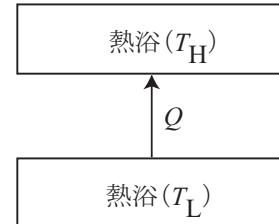


図 13: 热伝導の逆過程

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_H^{\text{熱浴}} + \Delta S_L^{\text{熱浴}} = \frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_L} \geq 0 \quad (87)$$

なる関係を満たさなければいけない。しかし、 $T_H > T_L$ であるから、この関係を満たすことができないので、考えている過程は実現不可能である。例えば、氷の上に水の入ったビーカーをのせておいても、氷が益々冷えて、ビーカーの中の水が沸騰することはない。熱力学第一法則（エネルギー保存則）だけを考えると、氷が益々冷えて、ビーカーの中の水が沸騰しても問題はないはずであるが、熱力学第二法則はこれを否定している。

一方、図13の過程の逆、すなわち通常の熱伝導過程の場合は、熱浴(T_H)のエントロピーの増加分 $\Delta S_{H\text{熱浴}}$ は $-Q/T_H$ 、そして熱浴(T_L)のエントロピーの増加分 $\Delta S_{L\text{熱浴}}$ は Q/T_L である。 $T_H > T_L$ であるから、全系のエンタロピー ΔS_{tot} は

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{H\text{熱浴}} + \Delta S_{L\text{熱浴}} = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_L} > 0 \quad (88)$$

のように、増大しているので、熱伝導は実現可能である。ただし、上式で等号は成立しないので、熱伝導は不可逆過程であるといえる。

冷却とヒートポンプ

図13で示した過程は実現できないことがわかったので、図14のように低温 T_L の熱浴(T_L)から熱を引き出し、外部から仕事 $W = Q_H - Q_L$ をうけて、高温 T_H の熱浴(T_H)に熱を放出する装置を考えよう。この装置は、低温 T_L の熱浴(T_L)に着目すれば冷却装置であり、一方、高温 T_H の熱浴(T_H)に着目すれば暖房装置(ヒートポンプ)であると考えられる。

サイクルを行う系と2つの熱浴とを、1つの大きな系(全系)と考えると、全系は断熱系なので、全系のエンタロピー ΔS_{tot} は増大しなければいけない。系が1サイクルが終わった時点で、系のエンタロピーの増加分 $\Delta S_{\text{系}}$ は0であり、熱浴(T_H)のエンタロピーの増加分 $\Delta S_{H\text{熱浴}}$ は Q_H/T_H 、そして熱浴(T_L)のエンタロピーの増加分 $\Delta S_{L\text{熱浴}}$ は $-Q_L/T_L$ である。したがって、図14のような装置が実現可能となるためには

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{H\text{熱浴}} + \Delta S_{L\text{熱浴}} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \geq 0 \quad (89)$$

なる関係を満たさなければいけない。 $T_H > T_L$ であるから、少なくとも $Q_H > Q_L$ である必要があり、図14に示したように、外部から $W = Q_H - Q_L$ の仕事をすることが不可欠となる。

暖房装置の場合、熱 Q_H を得るために必要な仕事 W の下限は

$$\frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \geq \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (90)$$

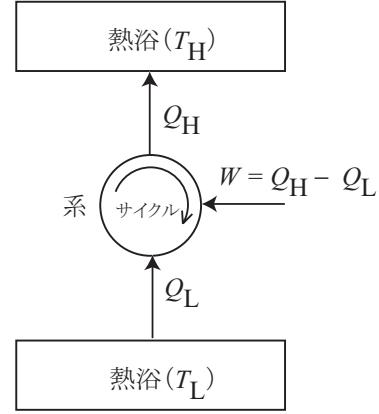


図14: 冷却とヒートポンプ

となり、温度差 $T_H - T_L$ が大きいほど、より多くの仕事をしなければいけない。一方、冷房装置の場合、熱 Q_L を取り出すために必要な仕事 W の下限は

$$\frac{W}{Q_L} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_L} \geq \frac{T_H - T_L}{T_L} \quad (91)$$

となり、やはり温度差 $T_H - T_L$ が大きいほど、より多くの仕事をしなければいけない。特に、 T_L が絶対 0K に近づくほど、冷却は困難になることも理解できるであろう。(これで、おしまい。)

6.6 Appendix

Carnot サイクル

図12のような熱機関において、系が可逆サイクルを行う場合を考える。この時、系に用いる物質（作業物質）が、等温膨張、断熱膨張、等温圧縮、断熱圧縮の4つの準静的な過程をへて1サイクルを終える熱機関を Carnot の熱機関といい、この可逆サイクルを Carnot サイクルという。

理想気体を作業物質とした場合を考える。図15は横軸を体積 V として縦軸を圧力 p として、系がたどる過程を描いたものである。ここでは熱平衡状態 A_1 から出発し、 A_2 、 A_3 を経由して A_1 に戻る可逆サイクルを考えている。

（等温膨張）

理想気体を高温 T_H の熱浴 (T_H) に接して、その体積を V_1 から V_2 ($V_1 < V_2$) へと膨張させる過程である。

この過程で系になされる仕事を W_1 、系に流入する熱を Q_1 とすると、それぞれ

$$\begin{aligned} W_1 &= nRT_H \ln \frac{V_1}{V_2} < 0 \\ Q_1 &= -W_1 > 0 \end{aligned} \quad (92)$$

となる。

（断熱膨張）

理想気体を断熱的に膨張させる過程である。この過程で系になされる仕事を W_2 、系に流入する熱を Q_2 とすると、それぞれ

$$\begin{aligned} W_2 &= nC_V(T_L - T_H) < 0 \\ Q_2 &= 0 \end{aligned} \quad (93)$$

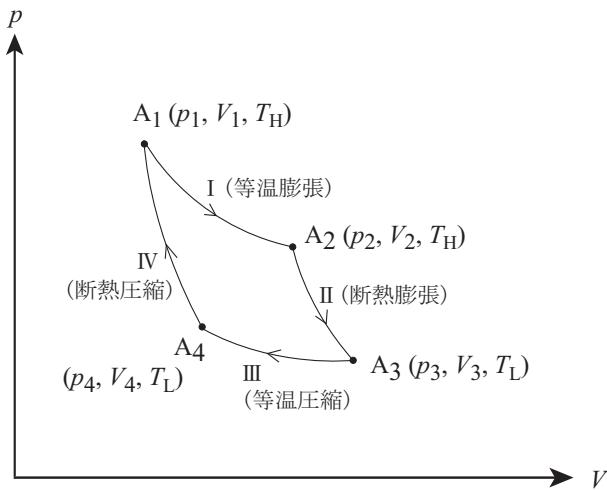


図 15: Carnot サイクル

となる。

(等温圧縮)

理想気体を低温 T_L ($T_L < T_H$) の熱浴 (T_L) に接しながら、その体積を V_3 から V_4 ($V_3 > V_4$) へと圧縮させる過程である。この過程で系になされる仕事を W_3 、系に流入する熱を Q_3 とすると、それぞれ

$$\begin{aligned} W_3 &= nRT_L \ln \frac{V_3}{V_4} > 0 \\ Q_3 &= -W_3 < 0 \end{aligned} \quad (94)$$

となる。ここで、過程 と は等温過程、 と は断熱過程であるから

$$\begin{aligned} p_1V_1 &= p_2V_2, & p_3V_3 &= p_4V_4 \\ p_2V_2^\gamma &= p_3V_3^\gamma, & p_4V_4^\gamma &= p_1V_1^\gamma \end{aligned} \quad (95)$$

なる関係があり、これらから $V_2/V_1 = V_3/V_4$ が導かれ、結局 (94) 式は

$$\begin{aligned} W_3 &= nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \\ Q_3 &= -W_3 < 0 \end{aligned} \quad (96)$$

となる。

(断熱圧縮)

理想気体を断熱的に圧縮させる過程である。この過程で系になされる仕事を W_4 、系に流入する熱を Q_4 とすると、それぞれ

$$\begin{aligned} W_4 &= nC_V(T_H - T_L) > 0 \\ Q_4 &= 0 \end{aligned} \quad (97)$$

となる。

1サイクルが終了した時点で、系が外界にする仕事の総量 $-W$ は

$$\begin{aligned} -W &= -(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) \\ &= -[nRT_H \ln \frac{V_1}{V_2} + nC_V(T_L - T_H) + nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V(T_H - T_L)] \\ &= nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned} \quad (98)$$

と計算される。一方、熱の出入りに関しては、過程₁で高温 T_H の熱浴(T_H)から $Q_1 > 0$ なる熱を受け取り、過程₃で低温 T_L の熱浴(T_L)へ $-Q_3 > 0$ の熱を与えていた。 Q_1 を Q_H 、 $-Q_3$ を Q_L と読み替えれば、図12との対応は明らかであろう。

ところで、 Q_H と Q_L の比を求める

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{Q_1}{-Q_3} = \frac{-nRT_H \ln \frac{V_1}{V_2}}{nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_H}{T_L} \quad (99)$$

となり、理想気体を作業物質とした Carnot サイクルの場合

$$Q_H/T_H = Q_L/T_L \quad (100)$$

なる等式が成立することがわかる。

熱力学第二法則に関する表現

(1) Clausius の表現

熱が移動したという現象のほかは、他に何の変化も残さないで、熱を低温の物体から高温の物体に移す方法はない。図13に示した熱機関の否定。

(2) Thomson(Kelvin) の表現

熱源から得た熱を仕事に変えるだけで、他に何の変化も残さないで操作する熱機関は存在しない。図10に示した熱機関の否定。

これら2つの表現は同等であることを示そう。

図16において、高温 T_H の熱浴(T_H)から熱 Q_H をもらい、外部に $-W = Q_1 - Q_2$ だけ仕事をし、低温 $T_L (< T_H)$ の熱浴(T_L)に熱 Q_L を与える Carnot サイクルを考える(作業物質は理想気体)。いま、Clausius の表現が正しくないとすると、熱浴(T_L)から熱浴(T_H)へ熱 Q_L を戻すことができるうことになる。この操作

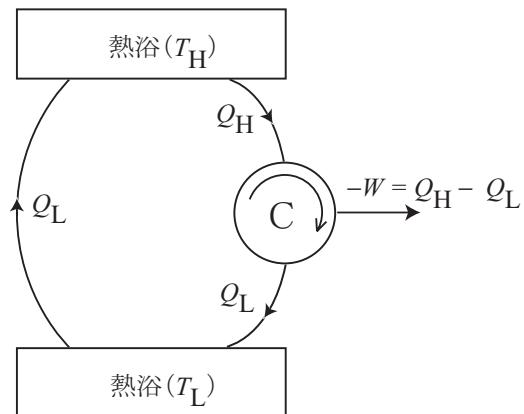


図 16: Clausius の表現の否定

を行った後に、Carnot サイクルを 1 サイクルだけ行うことを考える。以上の過程を全体として見たときに、高温の熱浴 (T_H) から $Q_H - Q_L$ だけ熱をもらって、これをすべて仕事に変えることができたことになる。すなわち、Clausius の表現が正しくないとすると、Thomson の表現も正しくないことになる。

Thomson の表現が正しくないとすると、熱源から熱をもらい、これをすべて仕事に変えることができるようなサイクル (E サイクル) が存在できることになる。いま、図 17 によると、E サイクルを働かせ、高温 T_H の熱浴 (T_H) から熱 $Q_H - Q_L$ をもらい、これをすべて仕事に変換したとする。そして、この仕事を受け、また低温 T_L の熱浴 (T_L) から熱 Q_L をもらい、高温 $T_H (> T_L)$ の熱浴 (T_H) に熱 Q_H を与える逆 Carnot サイクル (\bar{C} : 作業物質は理想気体) を 1 サイクルだけ行うことを考える。以上の過程を全体として見たときに、低温の熱浴 (T_L) から Q_L だけ熱をもらって、これをすべて高温の熱浴 (T_H) に与えることができたことになる。すなわち、Thomson の表現が正しくないとすると、Clausius の表現も正しくないことになる。

結局、Clausius の表現と Thomson の表現は同等であることが証明できたことになる。

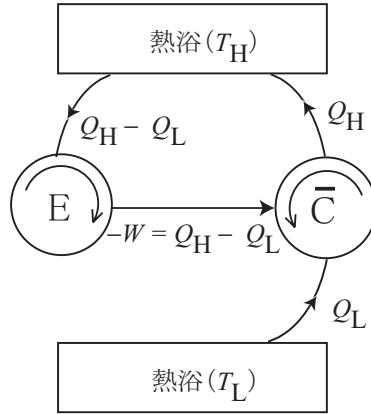


図 17: Thomson の表現の否定

Carnot の定理

2 つの熱浴の間で働く熱機関のうち、可逆機関は、どんな作業物質のときでも、すべて同じ熱効率をもち、不可逆機関の熱効率は、すべてこれより小さい。これを Carnot の定理といい、次のように証明される。

図 18 によると、E と E' なる 2 つのサイクルを考える。E' サイクルは、高温 T_H の熱浴 (T_H) から Q'_H だけ熱をもらい、後に述べる \bar{E} サイクルに対して仕事 $-W$ を行い、低温 T_L の熱浴 (T_L) に $Q_H + W$ の熱を与えるサイクルである。一方、E サイクルは可逆サイクルである。これを逆サイクル (\bar{E} サイクル) として稼働させ、低温の熱浴 (T_L) から $Q_H + W$ だけ熱をもらい、また E' サイクルから仕事 $-W$ を受けて、高温の熱浴 (T_H) に

Q_H の熱を与えるものとする。E、E' の効率をそれぞれ η 、 η' とすると、効率の定義式である(84)式から

$$\eta = -W/Q_H, \quad \eta' = -W/Q'_H \quad (101)$$

と書ける。

\bar{E} 、 E' が 1 サイクルを終えた後に、高温の熱浴 (T_H) が得た熱量は $Q_H - Q'_H$ となり、一方低温の熱浴 (T_L) が得た熱量は $Q'_H + W - (Q_H + W) = Q'_H - Q_H$ となっている。したがって、熱量 $Q_H - Q'_H$ が単に熱浴 (T_L) から熱浴 (T_H) に移っただけで、そのほかには何の変化も残らないことになる。Clausius の表現から、 $Q_H - Q'_H \leq 0$ でなければならぬ。

まず、 E' が不可逆サイクルであるとしよう。もし、 $Q_H - Q'_H = 0$ ならば、すべてのものは元に戻ったことになり、 E' が不可逆サイクルであることに反している。したがって、 $Q_H - Q'_H < 0$ でなければいけない。つまり、(101)式から

$$\eta > \eta' \quad (102)$$

が成立し、すべての不可逆サイクルの熱効率は、可逆サイクルのものより小さいことがわかる。

次に、 E' が可逆サイクルであるとしよう。 $Q_H - Q'_H = 0$ の場合、すなわち $\eta = \eta'$ の場合は、 E' は可逆サイクルである。しかし、 E' が可逆サイクルならば $\eta = \eta'$ であることは、まだ証明していない。この証明は次のようになされる。 E' が可逆サイクルであるとすると（どのようなサイクルであったとしても） $Q_H - Q'_H \leq 0$ すなわち $\eta \geq \eta'$ が成り立たなければならない。また、 E' が可逆サイクルであるから、これまで考えてきた過程はすべて逆行可能である。そのような逆行過程を考えると、 $\eta \leq \eta'$ が得られる。 $\eta \geq \eta'$ で、かつ $\eta \leq \eta'$ であるためには

$$\eta = \eta' \quad (103)$$

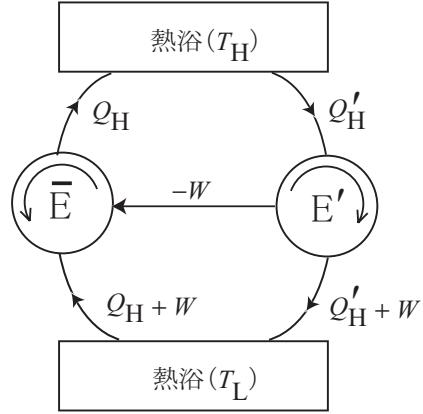


図 18: Carnot の定理

でなければならない。すなわち、どのような可逆サイクルでも、すべて同じ熱効率をもつことになる。

換算熱量の和

図 12 に示した熱機関を考えよう。理想気体を作業物質としたときの Carnot サイクルの効率 η は、効率の定義式である (84) 式と (100) 式から

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (104)$$

となる。また Carnot の定理から、どのような可逆サイクルであっても、これと同じ効率をもつことになる。したがって、この式から系が得た換算熱量の総和を

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{-Q_L}{T_L} = 0 \quad (\text{任意の可逆サイクル}) \quad (105)$$

と計算できる。

一方、不可逆サイクルを考え、高温の熱浴 (T_H) から Q'_H の熱をもらい、外部に仕事をして、低温の熱浴 (T_L) に Q'_L の熱を与えたする。このときの効率 η' は、効率の定義式から

$$\eta' = 1 - \frac{Q'_L}{Q'_H} \quad (106)$$

となる。Carnot の定理から、 $\eta > \eta'$ であるから、

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} > 1 - \frac{Q'_L}{Q'_H} = \eta' \quad (107)$$

となる。したがって、系が得た換算熱量の総和は

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{-Q'_L}{T_L} < 0 \quad (\text{不可逆サイクル}) \quad (108)$$

なる不等式を満たさなければいけない。

以上まとめると、図 12 に示した熱機関を考えたときに、系が得た換算熱量の和は、可逆サイクルの場合はゼロとなり、不可逆サイクルの場合には負となると結論できる。

Clausius の不等式の導出

図 19 のように、E サイクルが、 n 個の熱浴、すなわち温度 T_1 の熱浴

$R(T_1)$ 、温度 T_2 の熱浴 $R(T_2)$ 、…、温度 T_n の熱浴 $R(T_n)$ と接しながらサイクルを行っているとする。そして、このサイクルが 1 サイクルを終えた時点で、各の熱浴から熱量 Q_1 、 Q_2 、…、 Q_n をそれぞれ受け取ったとする。このとき、E サイクルが受け取った換算熱量の総和は

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (109)$$

となる。E サイクルが 1 サイクル終えた後、温度 T の補助熱浴 $R(T)$ を新たに導入して、熱浴 $R(T_1)$ 、 $R(T_2)$ 、…、 $R(T_n)$ との間に、それぞれ E_1 、 E_2 、…、 E_n なる可逆サイクルを働かせ、 E_i ($i = 1, 2, \dots, n$) が 1 サイクルする間に、熱浴 $R(T)$ から熱 Q'_i を受け取り、熱浴 $R(T_i)$ に熱 Q_i を与えるものとする。このとき、 E_i が可逆サイクルであることから、(105) 式より

$$\frac{Q'_i}{T} + \frac{-Q_i}{T_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (110)$$

を得る。これらの式と (109) 式とから

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n Q'_i \quad (111)$$

が得られる。すべてのサイクルが 1 サイクルを終えた時点で、 n 個の熱浴 $R(T_i)$ はすべてとの状態に戻っているので、これまでの過程を全体として見た場合、補助熱浴 $R(T)$ から $\sum_{i=1}^n Q'_i$ を受けて、これをすべて仕事に変えたことになる。したがって、Thomson の表現により $\sum_{i=1}^n Q'_i$ は負またはゼロでなければならない。このことから、次のような不等式

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (112)$$

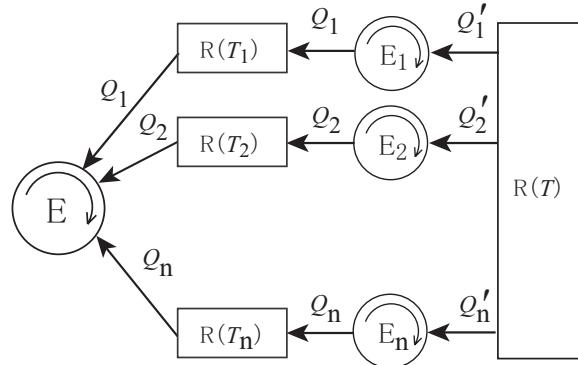


図 19: Clausius の定理

が得られる。

まず、E サイクルが不可逆である場合を考える。上式で等式が成り立つとすると、過程を全体として見た場合、外界との仕事の授受も熱の授受もないで、サイクルが終了した時点ですべて元に戻っていることになり、系は可逆であることになってしまう。このことは、E サイクルが不可逆であるとした前提に反する。したがって

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad (\text{不可逆サイクル}) \quad (113)$$

でなければならない。

次に、E サイクルが可逆である場合を考える。(112) 式で等式が成り立つときは、E サイクルが可逆であると言えるが、E サイクルが可逆であるときには(112) 式で等式が成り立つことは、まだ証明していない。次のように証明される。E サイクルが可逆である場合(どのような場合でも)(112) 式が成立していなければならない。また、E サイクルは可逆サイクルなので、逆サイクルが可能である。この E サイクルも含めて、すべてのサイクルを逆向きに運転すると

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (114)$$

を得る。この式と(112) 式とが、ともに成立しなければならないので

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (\text{可逆サイクル}) \quad (115)$$

となる。

以上まとめると

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{等式は可逆サイクル}) \quad (116)$$

となる。この式で、 n を無限大にしたときには、積分の形で表記することになり Clausius の不等式

$$\oint_{(c)} \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクル}) \quad (117)$$

が得られる。