

熱力学第二法則とその応用

1. エネルギー総量の保存とエネルギー消費
2. いろいろなエネルギーとそれらの変換
3. エネルギーの形態が100%変換可能とは限らない！
4. 種々のエネルギー変換効率
5. 熱機関とその理論的効率
6. カルノーサイクルとその熱効率
7. 熱力学第二法則のケルビン・プランク表現
8. 熱力学第二法則のクラウジウス表現
9. カルノーの定理
10. エネルギーの質と有効エネルギー
11. 熱力学第二法則の深い含意
12. 熱機関の理論的効率と実効的効率
13. クラウジウスの不等式とエントロピー
14. エントロピー増大の法則
15. 熱力学関数

参考書

1. エネルギー総量の保存とエネルギー消費

(運動エネルギー＋位置エネルギー)は保存される

力学的エネルギーの保存則 ← 保存力に対して

非保存力→摩擦熱の発生:

系(対象系)から外界(環境)への熱エネルギーの散逸

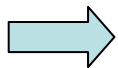
熱的变化の際、力学的仕事(エネルギー)、熱を

含むエネルギーは保存される—熱力学第一法則—

原子核反応においては、質量は保存しない

質量エネルギー $[=(\text{質量}) \times (\text{光速})^2]$ も含めたエネルギーの和

は保存される —特殊相対論—



エネルギー総量は不生・不滅

エネルギーを「消費」する

＝有効に使えない形態にエネルギーの形態が変わること

(木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.66)

エネルギー(energy)そのものと利用できるエネルギー(available energy)は同じではないこと

R.P.ファインマン「物理法則は以下につくられたか」〔岩波書店、現代文庫〕

2. いろいろなエネルギーとそれらの変換

(火力発電の場合)

石油・石炭燃料の
化学エネルギー

(原子力発電の場合)

核燃料の
原子核エネルギー

燃焼

核反応

熱エネルギー

蒸気タービン

力学的エネルギー

発電機

電気エネルギー

光
エネルギー

蛍光灯

電磁波
エネルギー

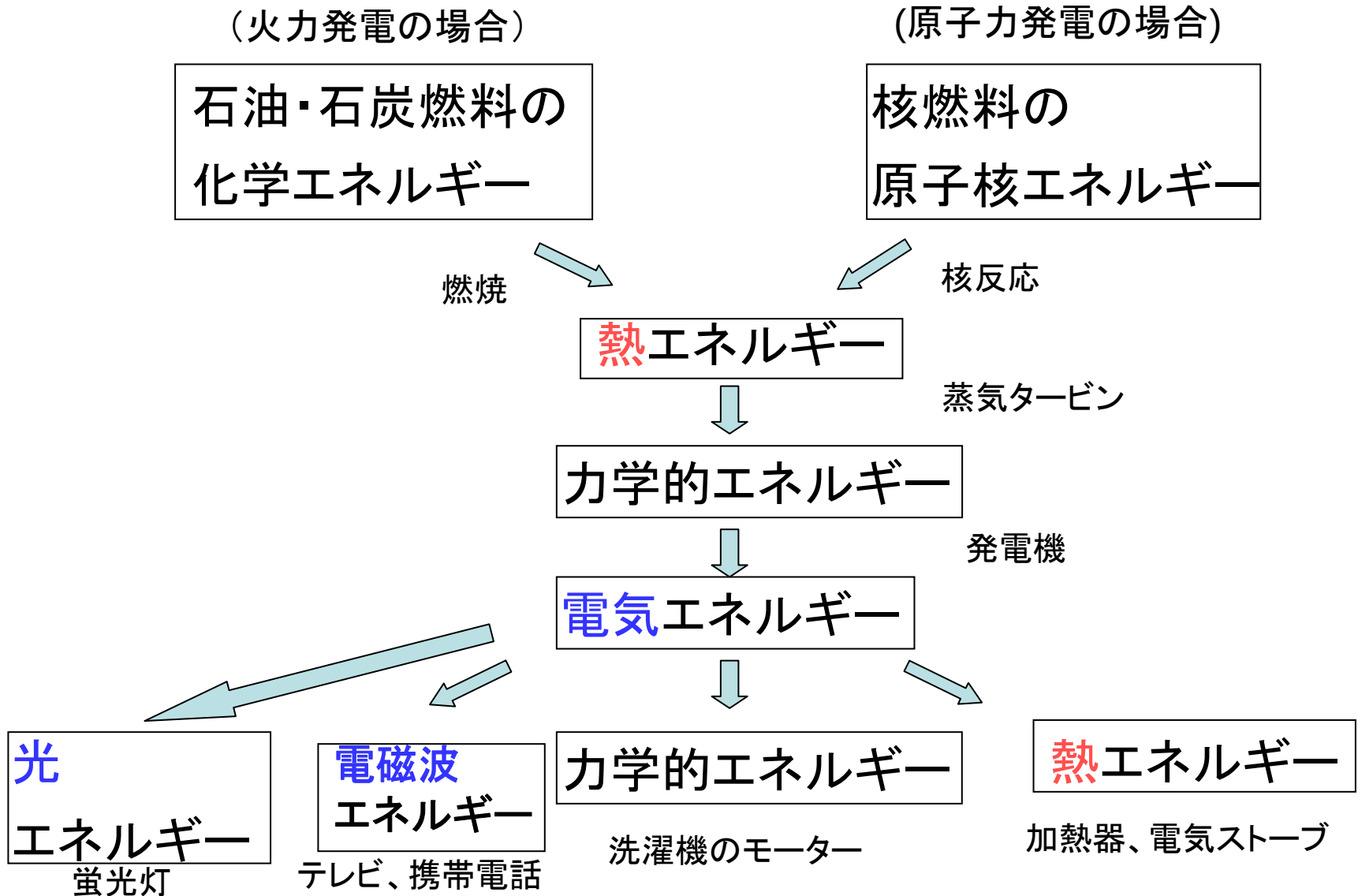
テレビ、携帯電話

力学的エネルギー

洗濯機のモーター

熱エネルギー

加熱器、電気ストーブ



エネルギーの形態が100%変換可能とは限らない！

原理的に有効なエネルギーに100%転換できる場合



エネルギー変換の際の、変換装置の不備・性能の度合いに依存した変換損失

変換損失は摩擦熱、廃熱など熱エネルギーに変わっていくが、この損失分を技術的にゼロに近づける努力は意味がある。

原理的に100%よりかなり低い割合でしか有効なエネルギーに変換できない場合

有効に変換されない分のエネルギーは、

廃熱などになり、周囲の環境に捨てられる

さらに、ある段階で、有効なエネルギーに変換・利用されたエネルギーも最終的には廃熱となって環境に放散(散逸)されてしまう！

→ 森茂康、「何が地球を狂わすかー異常気象とエネルギー」、西日本新聞、1980年9月9日夕刊
チャップマン「天国と地獄ーエネルギー消費の三つの透視図ー」、みすず書房、1981年
大野陽朗「総合エネルギー論入門」(北海道大学図書刊行会、1993年)、特に、p.33
木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.66

どの形態のエネルギーからも
熱エネルギーへの100%変換は可能である！

力学的エネルギーから電気エネルギーへの転換、
電気エネルギーから力学的エネルギーへの転換は、
原理的に、100%可能である。

ただし、若干の技術的な変換ロスはある。

熱エネルギーから力学的エネルギーを取り出す効率は、
原理的に、40%台であり、
残りは**廃熱**となって、外界(環境)の散逸(放出)される！

4. 種々のエネルギー変換効率

変換装置	入力形態	出力形態	効率(%)
白熱灯	電力	光	5
蒸気機関車	化学エネルギー	力学的エネルギー	8
蛍光灯	電力	光	20
太陽電池	光	電力	7－25
ガソリンエンジン	化学エネルギー	力学的エネルギー	25
原子炉	核エネルギー	電力	30
ディーゼルエンジン	化学エネルギー	力学的エネルギー	38
蒸気タービン	熱	力学的エネルギー	47
燃料電池	化学エネルギー	電力	60
乾電池	化学エネルギー	電力	90
大きい電動機	電力	力学的エネルギー	92
発電機	力学的エネルギー	電力	99

木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.68)

5. 熱機関とその効率

熱機関: 循環過程により、熱を吸収して、力学的仕事(エネルギー)に変換する装置
実例; 蒸気機関、ディーゼルエンジン、火力発電、原子力発電

熱機関の3つの構成要素

- (1) **高熱源**: ボイラーのように、熱を出す高温部分
- (2) **低熱源**: 凝縮器を冷却する水のように、熱を吸収する低温の部分
- (3) **作業物質**: 膨張と圧縮を行って仕事を外界にする部分

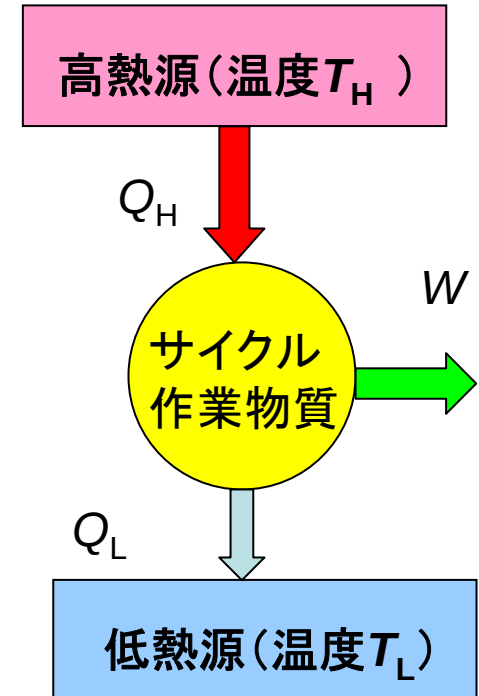
高熱源から吸収する熱 Q_H , 低熱源に放出する熱 Q_L ,
外界への仕事 W

$$\text{第一法則: } 0 = (Q_H - Q_L) - W$$

理論的効率の定義

熱機関の**効率** = $\frac{\text{(作業物質が外界にする仕事)}}{\text{(作業物質が外界から吸収する熱量)}}$

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$



6. カルノー・サイクル

カルノー・サイクルにおける設定(仮定)

- (1) 作業物質: 理想気体
- (2) 高熱源(低熱源)は作業物質と熱のやり取りをしてもその温度変化が無視できるほど十分大きな熱容量をもっている。
- (3) ピストンと円筒の間に摩擦がない。
- (4) すべての過程は準静的である。

温度 T_H の高熱源から Q_H の熱を

等温吸熱

その後、断熱膨張

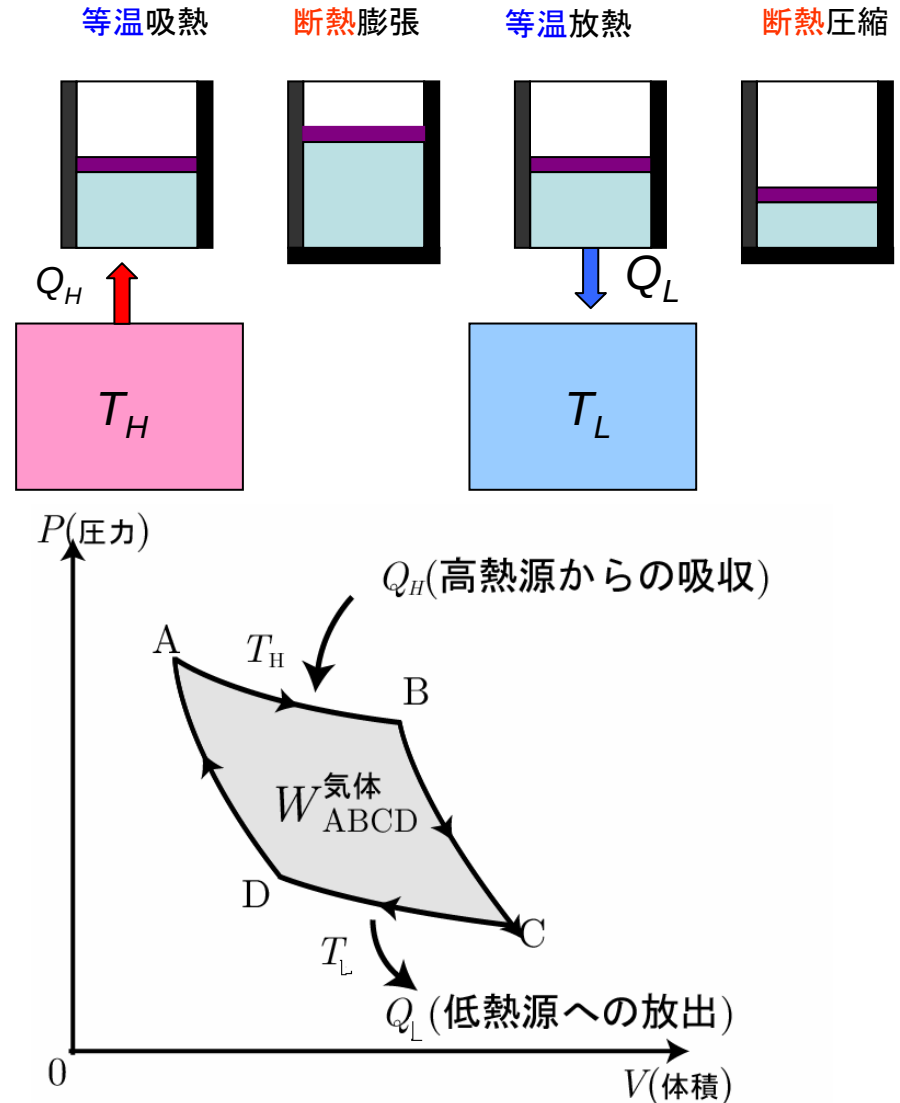
温度 T_L の低熱源に Q_L の熱を

等温放熱

その後、断熱圧縮

二つの温度 T_H, T_L を持つ熱源の間で稼動する可逆機関の一種で、原理的には一番能率のよいものである。

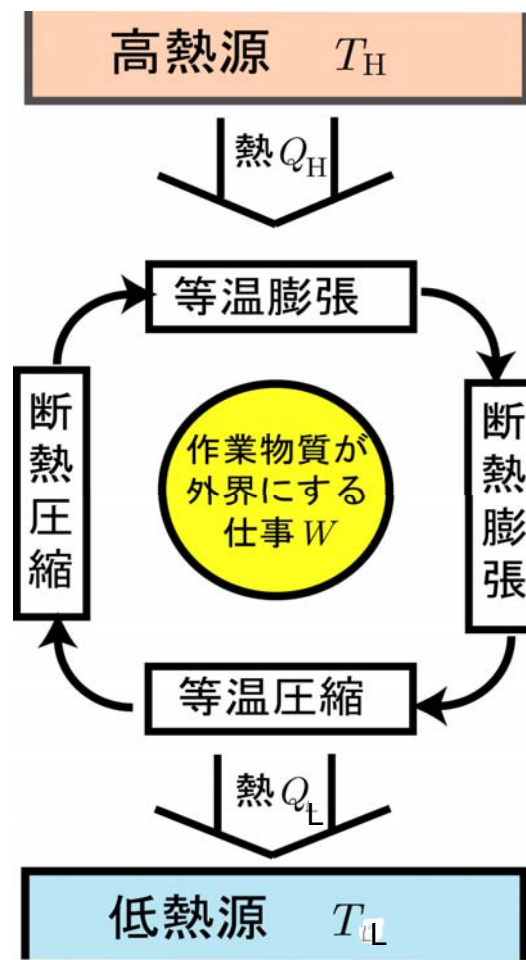
実現不可能だが、限りなく近いものは作れる(スターリング・エンジンはこれに近い)。



4つの過程からなる可逆熱機関としてのカルノー機関

カルノーサイクルの効率

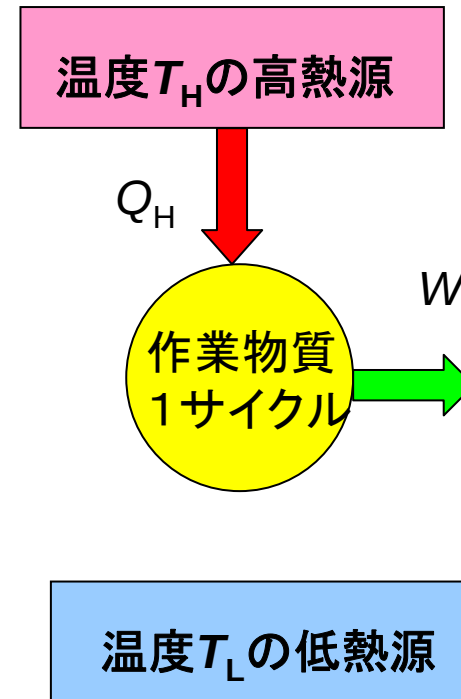
$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



7. 熱力学第二法則のケルビンープランク表現

循環過程により、ひとつの熱から熱エネルギーを吸収して、等量の仕事をする以外に何の効果も生じない熱機関をつくることは不可能である。

実現不可能な熱機関

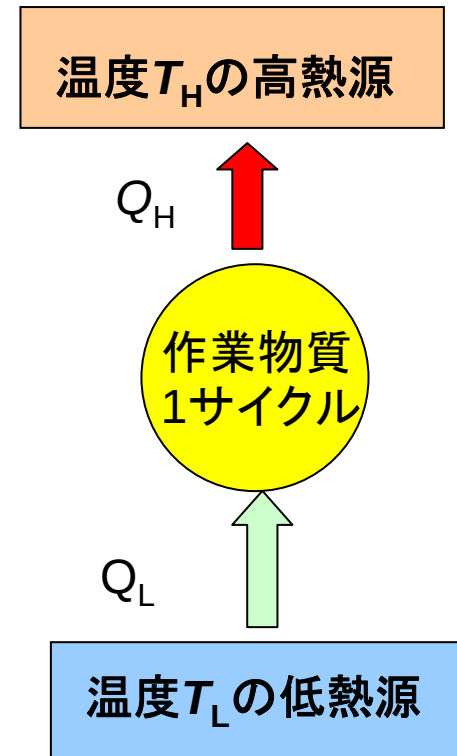


熱効率 $\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = 1$ ($\leftarrow 0 = Q_H - W$)

8. 熱力学第二法則のクラウジウス表現

実現不可能な熱機関

循環過程において、
低温の熱源から高温の熱源へ
正味の熱を移す際に、他に何の
変化もおこさないようにすること
はできない。



熱効率 $\eta \equiv \frac{W}{Q_L} = 0 \quad (\leftarrow W = 0)$

可能なサイクル(冷蔵庫またはヒートポンプ)

循環過程において、外部からの正味の力学的仕事を加えることにより、低熱源(内部)から熱を奪い、高熱源(外部)に熱を出すことは可能である。

逆サイクルを考えて熱効率をもとめる。

$$\eta \equiv \frac{-W'}{-Q_H} = \frac{W'}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad ((\because) Q_H = Q_L + W')$$

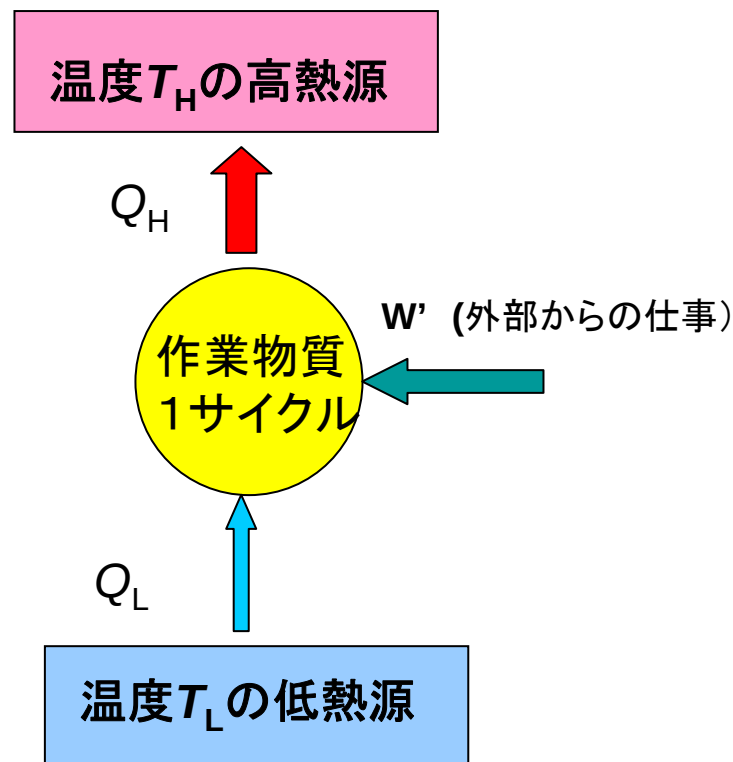
(逆)カルノーサイクルの理論的上限効率

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\longrightarrow W' = \left(\frac{T_H - T_L}{T_L} \right) Q_L$$

性能係数

$$\frac{Q_L}{W'} = \left(\frac{T_L}{T_H - T_L} \right)$$



9. カルノーの定理

温度 T_H と T_L ($T_H > T_L$) の2つの熱源の間で働く熱機関のうち、

(1) 非可逆熱機関の熱効率 η は必ず可逆熱機関の熱効率より小さい。

$$\eta_{\text{非可逆}} < \eta_{\text{可逆}}$$

(2) 可逆熱機関の熱効率 η はすべて等しく、

となる。

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

まとめると

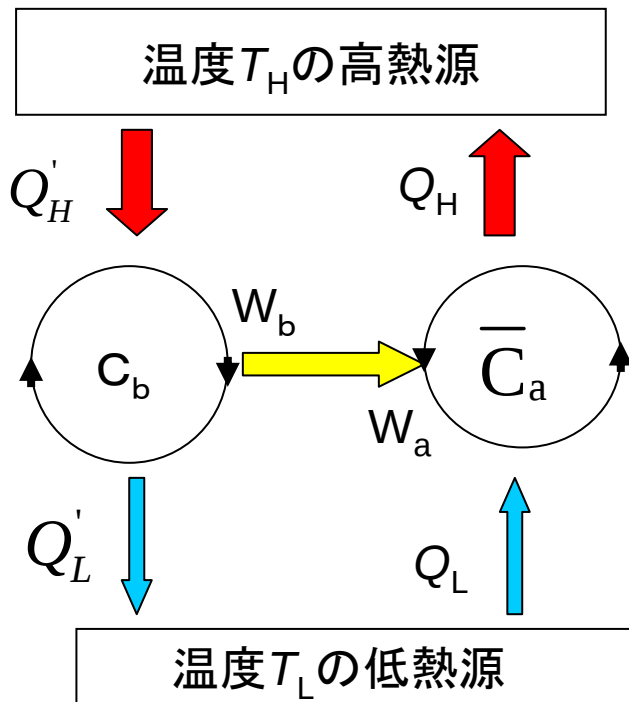
$$\eta \leq 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

カルノーの定理の証明(クラウジウス表現による)

(1)の証明 可逆サイクル C_a とその熱効率 η_a 、系が外界にする仕事 W_a

非可逆サイクル C_b とその熱効率 η_b 、系が外界にする仕事 W_b とする。

図のように、2つの熱機関を結合して、 $W_a=W_b$ (同じ大きさ)の条件の下で運転させるとする。すなわち W_b で C_a を逆向きに運転する。 $(C_a \text{の逆サイクル} \equiv \bar{C}_a)$



$$\text{if } \eta_b > \eta_a, \rightarrow \frac{W_b}{Q'_H} > \frac{W_a}{Q_H} \rightarrow Q_H > Q'_H.$$

このとき、複合熱機関($C_b + \bar{C}_a$)では正味の熱($Q_H - Q'_H$)を低熱源から高熱源に移動させ、外界に仕事をしないことになる。すなわち、第二法則のクラウジウスの表現に矛盾。従って、

$$\eta_b \leq \eta_a$$

しかし、 $\eta_a = \eta_b$ であれば、 $Q'_H = Q_H$ となり、 C_b による変化が、 C_a により完全に元に戻ることであり、 C_b が非可逆であるという仮定と矛盾する。結局、 $\eta_b < \eta_a$

(2)の証明。2つのサイクルがともに可逆の場合、これらの結合サイクルについて考える。(1)の証明と同様に

if $\eta_b > \eta_a$ ならば、第二法則に矛盾するので、 $\eta_b \leq \eta_a$ 。

if $\eta_a > \eta_b$ ならば、第二法則に矛盾するので、 $\eta_a \leq \eta_b$ 。

結局、 $\eta_a = \eta_b$ 。

結合サイクルに第一法則を適用すると、

$$0 = (Q'_H - Q'_L) - W_b + (Q_L - Q_H) + W_a \rightarrow Q_H - Q'_H = Q_L - Q'_L$$

10. エネルギーの質と有効エネルギー(1)

トムソン(ケルビン卿):

1852年「力学的エネルギーの散逸に向かう自然の普遍的傾向について」

エネルギーの転換では、総量は減らないが、次第に散逸するという方向性があり、有用性は常に減少し、エネルギーは低級化する。

有効エネルギー(エクセルギー、exergy)

$W_{\max}$

ある種、ある量のエネルギーの中で、常温・常圧の下で、電気的エネルギーや機械的なエネルギーに変換できる理論的に最大のエネルギーである。

エネルギー形態の有用性の度合いとしてのエネルギーの質

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H},$$

$$\eta_{\max} \equiv \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (\text{Carnot's theorem})$$

$$\eta \leq \eta_{\max}$$

$$\rightarrow Q_L \geq \left(\frac{T_L}{T_H} \right) Q_H > 0$$

$$W_{\max} \equiv \eta_{\max} \cdot Q_H = \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) Q_H$$

エネルギーの質と有効エネルギー(2)

「高級な」(有用度の高い)エネルギー: 力学的エネルギー、電気エネルギー

- 変換と輸送が容易
- △ 貯蔵できない!

「中級の」エネルギー: 化学エネルギー(石油など)

- 高熱源や光源となることができる。
- 貯蔵が容易

「低級の」エネルギー: 熱エネルギー

- △ 熱は高熱源から低熱源に拡散する。低温の熱ほど低級。
- 外界と同じ温度になれば、エネルギー源としての有用度はゼロ

木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)

11. 熱力学第二法則の深い含意

- (1) エネルギーの形態転換の際には、
エネルギーの質が下がる、
質的劣化が避けられないこと。
- (2) あらゆる形のエネルギーは
最終的には熱(廃熱)となって外界、環境に放出されること。
- (3) 最終的な廃熱を防ぐ方法は原理的(物理学的)に存在しないこと。

12. 熱機関の理論的効率と実効的効率

熱機関の理論的効率の上は高熱源の温度 T_H と低熱源の温度 T_L の比で決まる。

しかし、現実の熱機関はピストンの摩擦、熱伝導、作業物質として使用される気体の乱流などがある。

→ 実効的効率は理論的効率より小さくなる！！

13. 熱的状态変化についてのクラウジウスの不等式

カルノーの定理より

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{(-Q_L)}{T_L} = 0 \text{ (可逆サイクル)} \quad \frac{Q_H}{T_H} + \frac{(-Q_L)}{T_L} < 0 \text{ (非可逆サイクル)}$$

熱エネルギーの符号を外界から系に吸収される場合を正值にするように修正すると

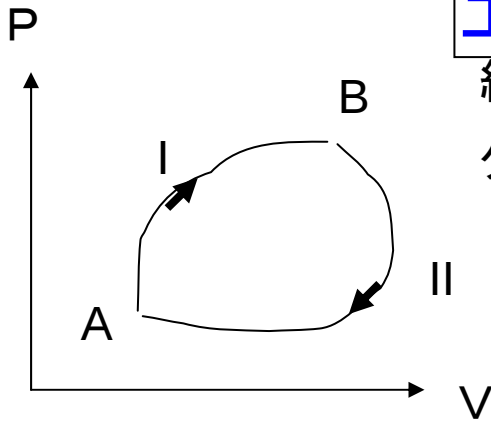
$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \leq 0 \text{ (一般に)}$$

熱源の組が多数あって、系が1サイクルの間に温度 T_i をもつ*i*番目の熱源から熱エネルギー Q_i を得る場合にも同様の関係が成立する。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

系の状態変化が連続的な場合、総和は積分で表される。

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$



エントロピー

経路I,IIが可逆ならば、サイクル(AIBIIA)は可逆サイクルとなり、
クラウジウスの法則より

$$\begin{aligned}
 0 &= \oint_{AIBIIA} \frac{dQ}{T} \\
 &\equiv \int_{AI(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T} + \int_{BII(\text{可逆})}^A \frac{dQ}{T} = \int_{AI(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T} + \int_{BII(\text{可逆})}^A \frac{dQ}{T} \\
 &= \int_{AI(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T} - \int_{AII(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T} \\
 &\rightarrow \int_{AI(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T} = \int_{AII(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T}
 \end{aligned}$$

dQは経路に依存するが、可逆過程でならば、経路I, IIに依存せず、dQ/Tが状態量となること！

単位温度あたりの熱量変化(=換算熱量)としての微小エントロピー

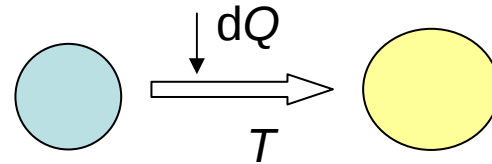
$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{可逆変化の場合})$$

有限の変化の場合のエントロピー(の変化)

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

可逆

注意:ある変化を等価な可逆的变化(=同じ始状態と終状態をもつ可逆変化)に置き換えて積分を行うこと！



エントロピー(entropy)とは「変化」を意味するギリシャ語に由来する用語。

理想気体のエントロピーの表現

理想気体の1モル、温度 T 、圧力 P 、体積 V に対して、エントロピーは次のように表される。

$$S = C_V \log_e T + R \log_e V + \text{constant}$$

$$S = C_P \log_e T - R \log_e P + \text{constant}'$$

$$S = C_V \log_e P + C_P \log_e V + \text{constant}''$$

これらの表現は、理想気体の性質と熱力学第一法則を用いて導出される。

14. エントロピー増大の法則—孤立系に対する—

非可逆過程において、エントロピーがどのような性質を示すか？

→系が状態Aから非可逆過程により状態Bへ移り、可逆過程により、BからAにもどるという(全体としては非可逆)サイクルを考える。

クラウジスの不等式より

$$\int_{A(\text{非可逆})}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(\text{可逆})}^A \frac{dQ}{T} < 0$$

エントロピーの定義式を用いて

$$S_B - S_A > \int_{A(\text{非可逆})}^B \frac{dQ}{T}$$

断熱系においては($dQ=0$)

$$S_B - S_A > 0, \quad dS > 0$$

(熱力学第二法則の表現の一つ)

熱的变化がおこるとき、断熱系(孤立系)全体のエントロピーは同じか増大する。(決して減少することはない)

しかし、部分系(対象系の中の部分系)のエントロピーは減少することは可能

エントロピーの微視的な意味

ボルツマンの公式

S: 系のエントロピー、
W: 系の微視的に可能な
状態の個数
 k_B : ボルツマン定数

$$S = k_B \log W$$

系の「無秩序」(または混合)の度合いとしてのエントロピー

エントロピー増大法則＝宇宙の熱的な死？

- 孤立系(断熱系)に変化があると、系のエントロピーは増大
- エントロピーは系の「乱雑さ」、「無秩序」の度合い

→ 宇宙は熱的な死に向かう？？？(19世紀末の大問題)



20世紀:ハッブルの法則

→宇宙の(断熱的)膨張 →宇宙は熱平衡状態ではない！

たとえ系全体(宇宙全体)のエントロピーは増大しても、
部分系(地球など)のエントロピーは減少すること
(=生命誕生などの乱雑度の低下)は可能！！

15. 熱力学関数とその変化(全微分)

内部エネルギー U は一般にエントロピー S と体積 V の関数とみなせること。

$$\begin{aligned}dU &= dQ - pdV \quad (dS = dQ/T) \quad \therefore U = U(S, V) \\ &= TdS - pdV\end{aligned}$$

エンタルピー(enthalpy)

$$\begin{aligned}H &\equiv U + PV \quad H = H(S, p) \\ \rightarrow dH &= dU + VdP + PdV \\ \therefore dH &= TdS + VdP\end{aligned}$$

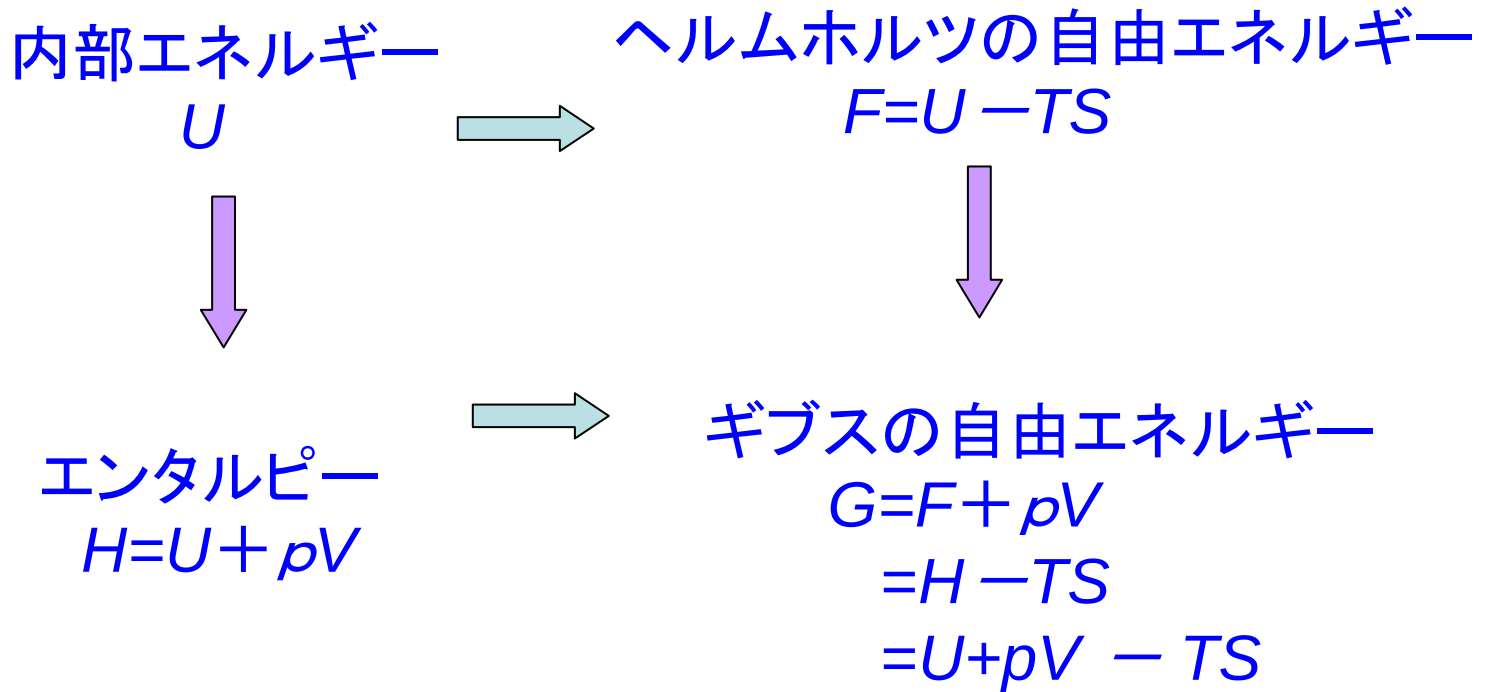
ヘルムホルツ(Helmholtz)の自由エネルギー

$$\begin{aligned}F &\equiv U - TS \\ \rightarrow dF &= dU - SdT - TdS = -SdT - pdV\end{aligned}$$

ギブス(Gibbs)の自由エネルギー

$$\begin{aligned}G &\equiv U - TS + pV = F + pV \\ \rightarrow dG &= dU - SdT - TdS - Vdp - pdV \\ &= -SdT + Vdp\end{aligned}$$

熱力学関数の間の関係



熱力学的変化の方向と熱力学関数

非可逆的变化一般に対して:

$$dS > dQ/T \rightarrow dU - TdS < -pdV$$

等温定積変化: $dF < 0 \rightarrow F_{\min}$

等温定圧変化: $dG < 0 \rightarrow G_{\min}$

等エントロピー定積変化: $dU < 0 \rightarrow U_{\min}$

等エントロピー定圧変化: $dH < 0 \rightarrow H_{\min}$

参考書等

徳岡善助編「物理学概論(上)」、学術図書出版社、1988年。

木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)

押田勇雄「人間生活とエネルギー—エネルギーは不足しているか—」、
岩波書店、岩波新書、1985年

押田勇雄「エクセルギーのすすめ—熱力学の革命がはじまっている—」、
講談社、ブルーバックス、1985年