

# 熱力学第二法則とその応用

熱機関とその効率

カルノーサイクルとその熱効率

カルノーの定理

熱力学第二法則のケルビン-プランク表現

熱力学第二法則のクラウジウス表現

エネルギーの質と有効エネルギー

エントロピー

エントロピー増大の法則

# 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**:

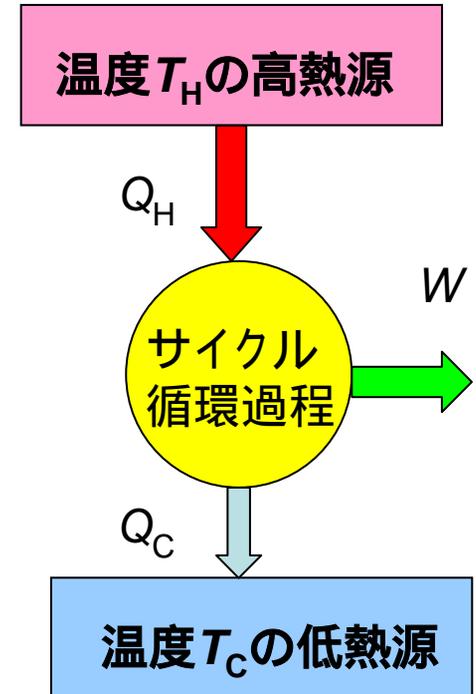
- (1) **高熱源**: ボイラーのように、熱を出す高温部分
- (2) **低熱源**: 凝縮器を冷却する水のように、熱を吸収する低温の部分
- (3) **作業物質**: 膨張と圧縮を行って仕事を外界にする部分

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

第一法則:  $0 = (Q_H - Q_C) - W$

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

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



## Nicolas Leonard Sadi Carnot(フランス、1796-1832)



ニコラス・レオナルド・サディ・カルノー

Nicolas Léonard Sadi Carnot 1796-1832

カルノーは、ナポレオンの軍事大臣であり、技術者でもあったラザール・カルノーの子として1796年パリに生まれた。長じて父と同じ軍人となったが、ナポレオンが失脚。技術者でもあった彼は休職の暇に科学研究に没頭することになる。そして1824年「火の動力についての考察」を出版。この彼の生涯唯一の論文がエンジンの基礎理論を確立。同時に、熱力学という科学分野を開いた。

# カルノーサイクル

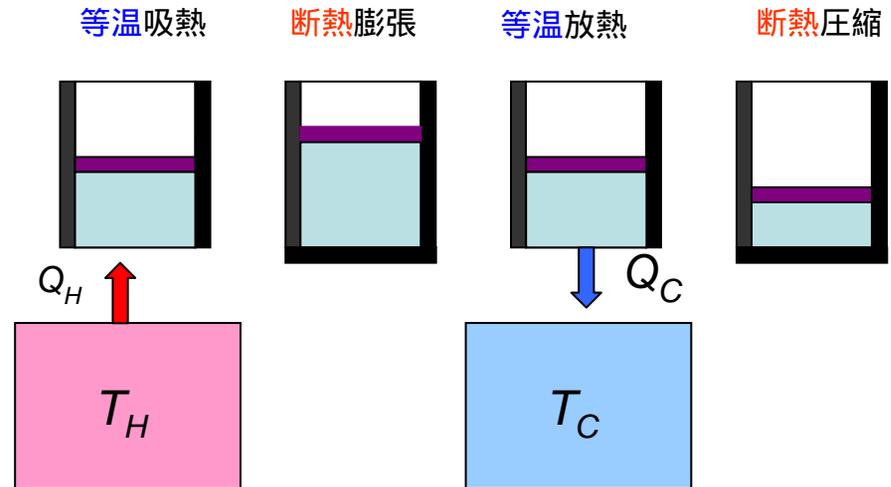
## カルノー・サイクルにおける設定(仮定)

- (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は摩擦がない。
- (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

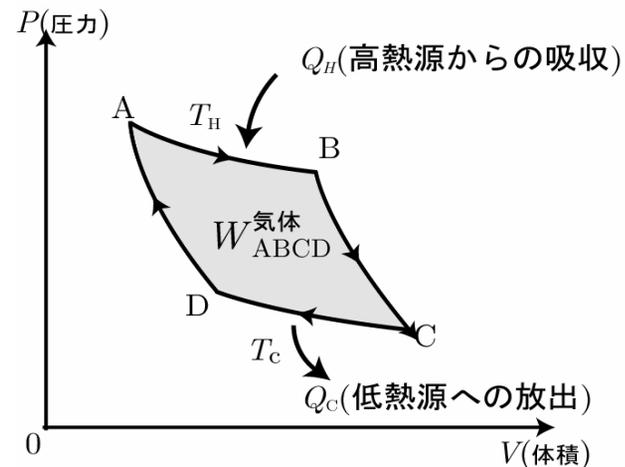
温度  $T_C$  の低熱源に  $Q_C$  の熱を等温放熱

その後、断熱圧縮



二つの温度  $T_H$ ,  $T_C$  を持つ熱源の間で動作する可逆の一種で、原理的には一番能率のよいものである。

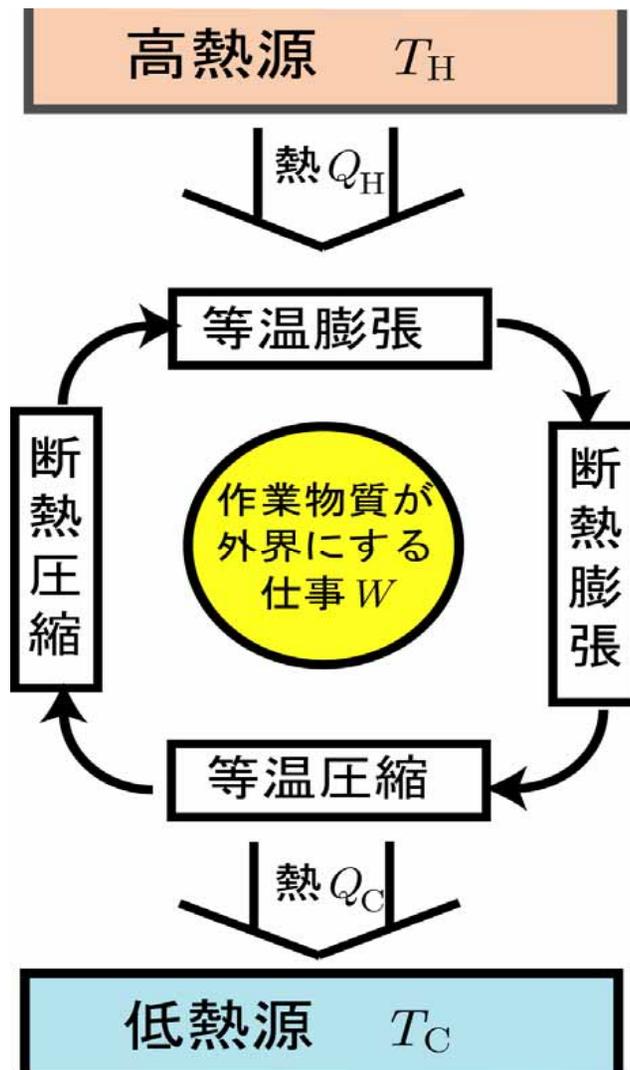
実現不可能だが、限りなく近いものは作れる(スターリング・エンジンはこれに近い)。



# 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

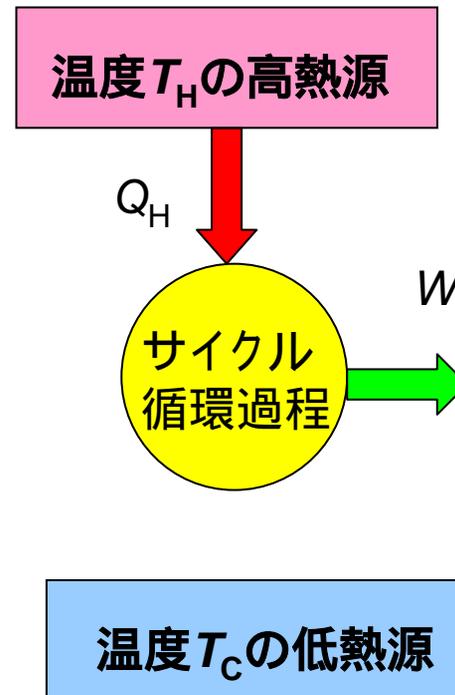
$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$



# 熱力学第二法則のケルビン-プランク表現

循環過程により、  
ひとつの熱源から熱エネルギー  
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

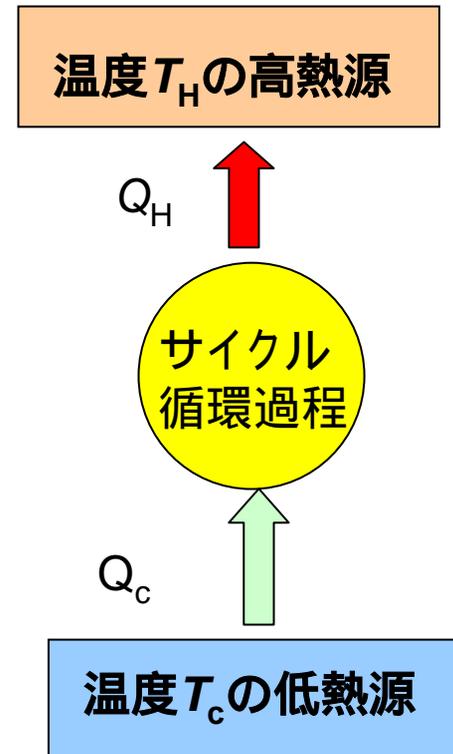


$$\text{熱効率 } \eta \equiv \frac{W}{Q_H} = 1 \quad (\leftarrow 0 = Q_H - W)$$

# 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  $\eta = \frac{W}{Q_C} = 0$  ( $\leftarrow W = 0$ )

# 可能なサイクル(冷蔵庫またはヒートパイプ)

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。

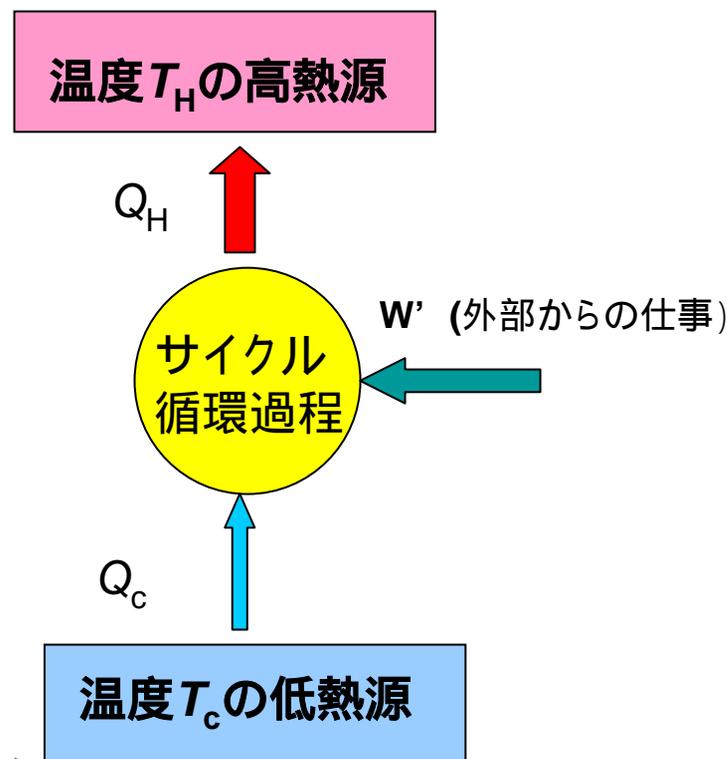
逆サイクルを考えて熱効率をもとめる。

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

(逆)カルノーサイクルの理論的上限効率

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

$$\longrightarrow W' = \left( \frac{T_H - T_C}{T_C} \right) Q_C \quad \text{性能係数} \quad \frac{Q_C}{W'} = \left( \frac{T_C}{T_H - T_C} \right)$$



# 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、exelgy)

$W_{\max}$

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

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

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

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

$$\rightarrow Q_C \geq \left( \frac{T_C}{T_H} \right) Q_H > 0$$

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

## 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

エネルギー(energy)そのものと**利用できるエネルギー(available energy)**

## 熱機関の理論的効率の上限は何かーカルノーの定理ー

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

(1) 可逆熱機関の熱効率  $\eta$  はすべて等しく、

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

であり、

(2) 非可逆熱機関の熱効率は必ずこれより小さい。

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

# 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 $T_C$ 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！！**

# 状態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

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

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

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0 \text{ (一般に)}$$

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。

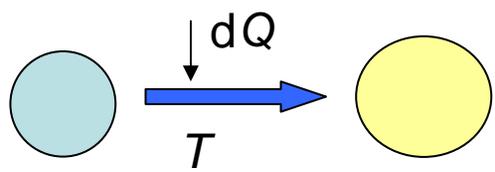
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

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

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

$$S_B - S_A = \int_{A \text{ 可逆}}^B \frac{dQ}{T}$$

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

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。

# エントロピー増大の法則

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: ボルツマン定数

$$S = k \log W$$

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！

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！！

# 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)

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

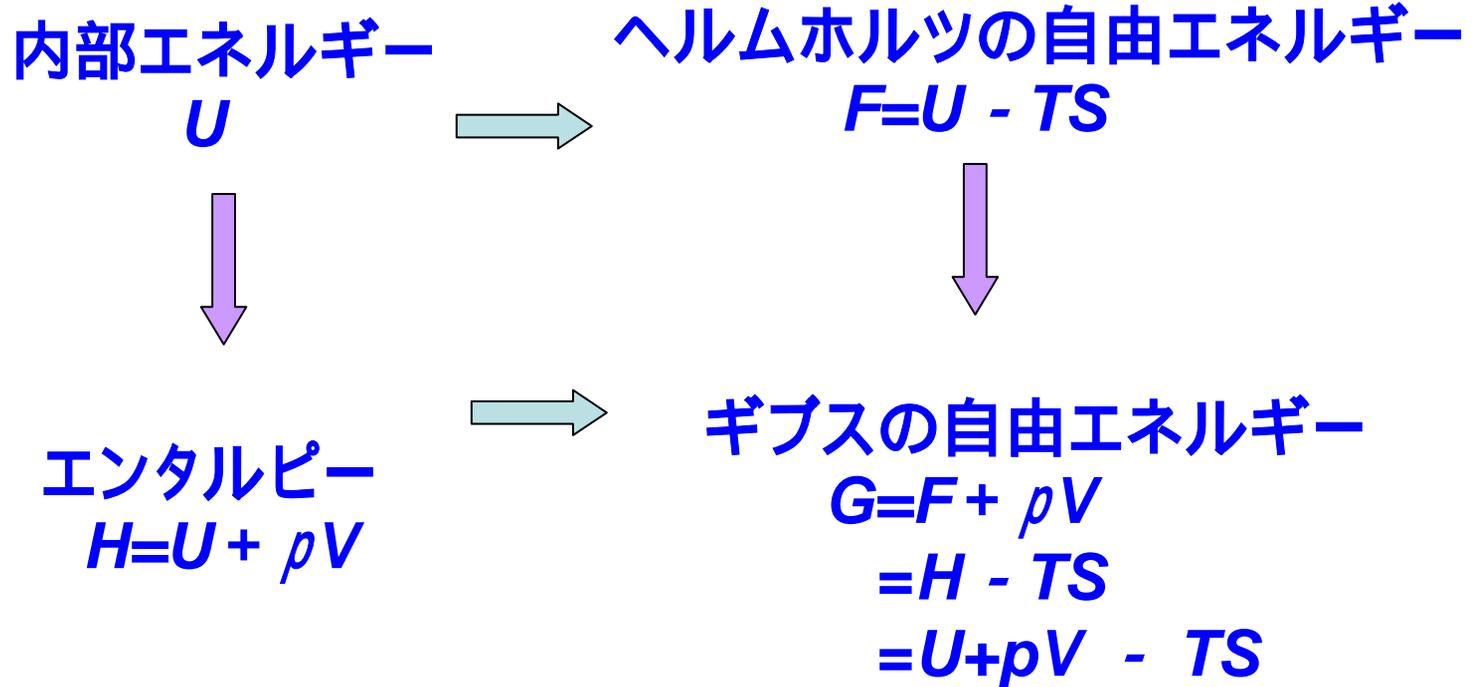
## ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー

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

## 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:

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

等温定積変化:  $dF < 0$        $F_{\min}$

等温定圧変化:  $dG < 0$        $G_{\min}$

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

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