

# 熱力学 (2)

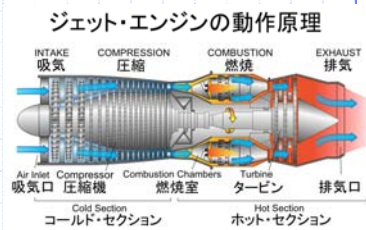
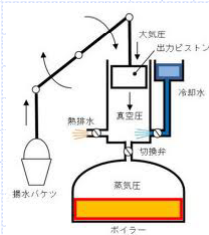
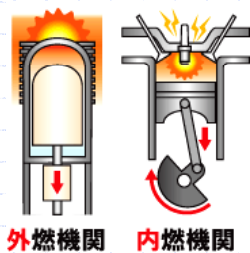
知能機械専攻

下条 誠

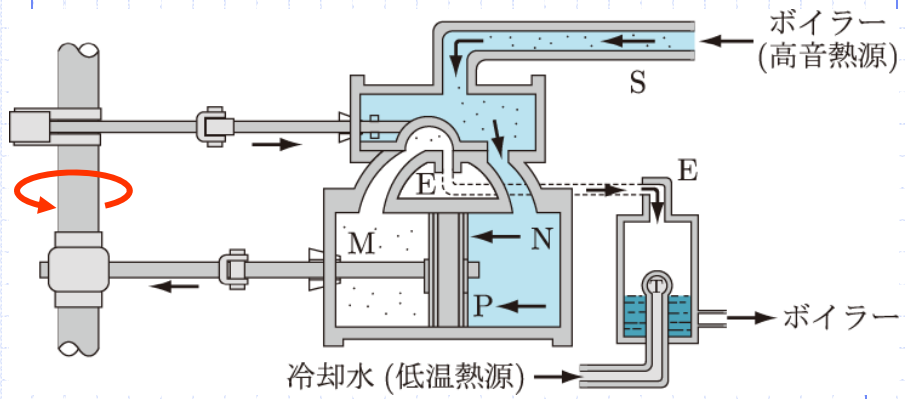
## 熱機関

- 熱の形式でエネルギーが供給される原動機を熱機関という。
- 熱機関として、熱 $Q$ をなるべく多くの仕事 $W$ に変えるものが望ましい。

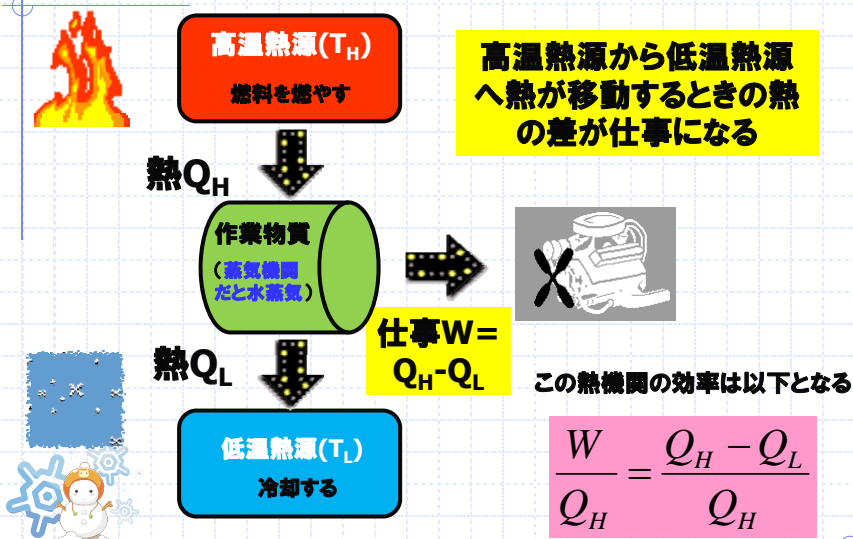
$\frac{W}{Q}$ : 熱機関の効率



# 蒸気機関



# 熱機関の効率



## 熱力学第2法則

自然界でどのような過程が起こりうるか、あるいは起こりえないかを述べることができる法則

1. 温度の異なる2つの物体を熱接触時、熱は
  - 暖かい物体 → 冷たい物体
  - × 冷たい物体 → 暖かい物体
2. 液体への溶解
  - 塩は自然に水に溶ける
  - × 食塩水から塩は自然に分離(外部からの仕事必要)
3. 気体の真空への自由膨張
  - 気体と真空が分離しているとき、仕切りをとると気体の真空への自由膨張
  - × 上記と逆過程(気体と真空の分離)

自然には逆向きの現象が起こらない過程を不可逆過程という。

5

## 熱力学第2法則 (2)

熱力学第2法則のいくつかの表現

**クラウジウスの法則:**他に何の痕跡も残さずに、低温から高温に熱を移すことはできない。

**トムソンの原理:**熱はすべて仕事に変わらない

温度の一樣な一つの物体から取った熱を全て仕事に変換し、それ以外に何の変化も起こさないような過程は実現不可能である

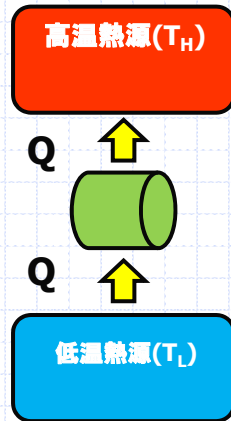
**エントロピー増大の原理:**孤立した系のエントロピーは増大する。

分子や原子の運動はなるべく乱雑になるような方向に一方向的に進む

6

## クラウジウスの原理

クラウジウスの法則: 熱を低温の物体から高温の物体へ移動させ、それ以外に何の変化も起こさないような過程は実現不可能である



低温側から高温側に熱を移せば、それだけでは済まず、必ず何らかの影響が残る。

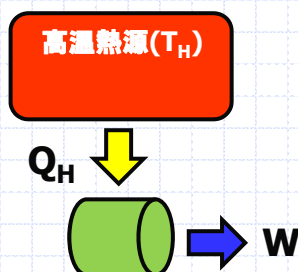
冷房や暖房は電力などの消費なしには不可能

7

## トムソンの原理

トムソンの原理: 熱はすべて仕事に変わらない。

温度の一樣な一つの物体から取った熱を全て仕事に変換し、それ以外に何の変化も起こさないような過程は実現不可能である

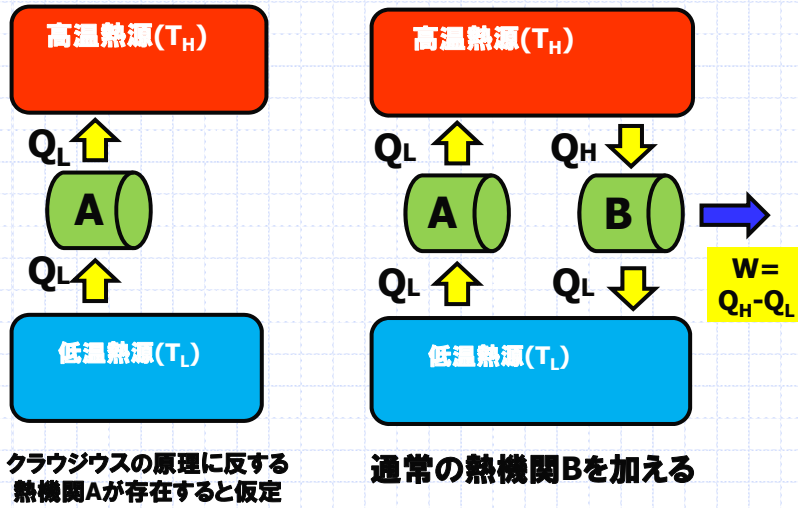


$$\frac{W}{Q_H} = 1$$

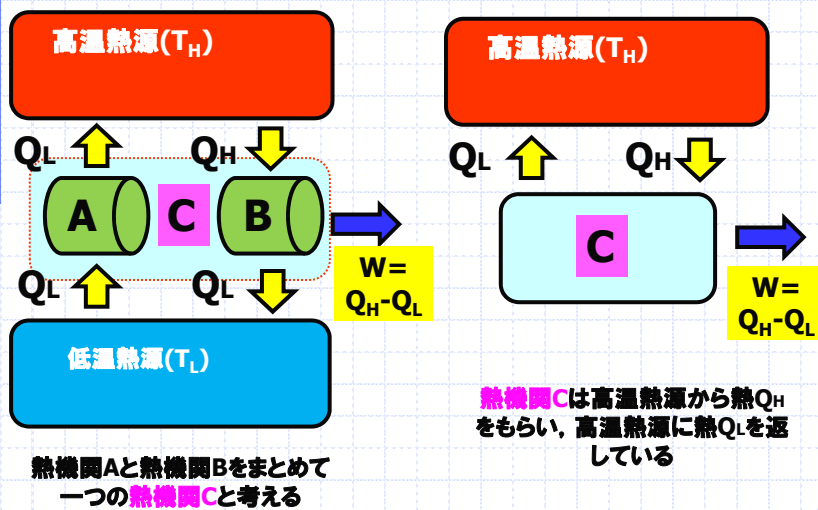
効率1の熱機関は存在しない

8

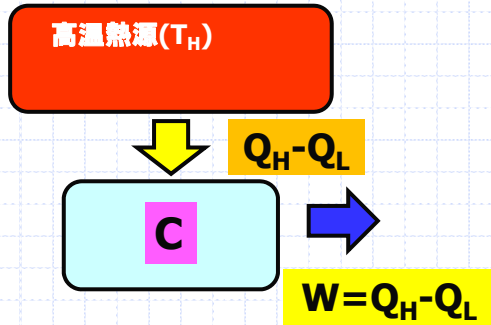
### クラウジウスの原理とトムソンの原理は等価 (1)



### クラウジウスの原理とトムソンの原理は等価 (2)



## クラウジウスの原理とトムソンの原理は等価 (3)



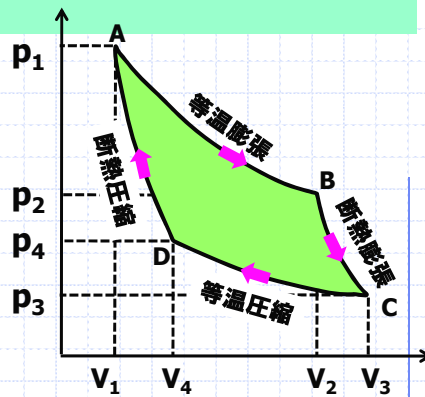
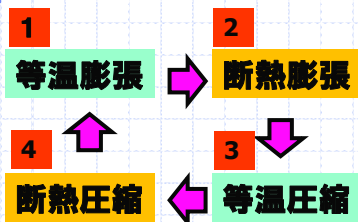
トムソンの  
原理に反  
する

熱はすべて仕事に  
変わらない。

まとめると、熱機関Cは高温熱源から熱を取り出し、それを全て仕事に変換している

## カルノーサイクル (0)

カルノーサイクルは、熱機関効率の限界を探り出すためにCarnotによって考案(1820年代)された**仮想的(理想的)な熱機関**であり、4つの行程を繰り返すことで運転される。作業物質は**理想気体**をする。



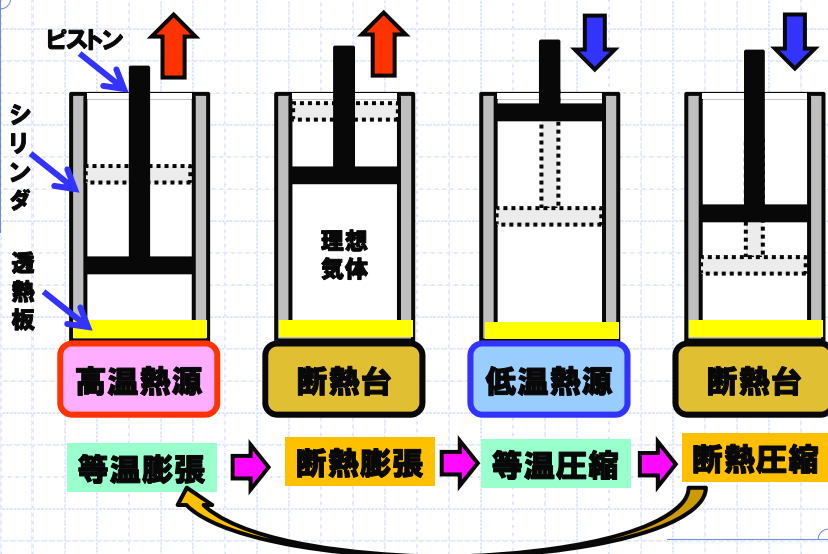
## ニコラ・レオナルド・サディ・カルノー



ニコラ・レオナルド・サディ・カルノー  
(Nicolas Leonard Sadi Carnot)  
1796年6月1日 - 1832年8月24日

フランスの軍人、数学者、物理学者で、仮想熱機関「カルノーサイクル」の研究により熱力学第二法則の原型を導いたことで知られる。

## カルノーサイクル (01)



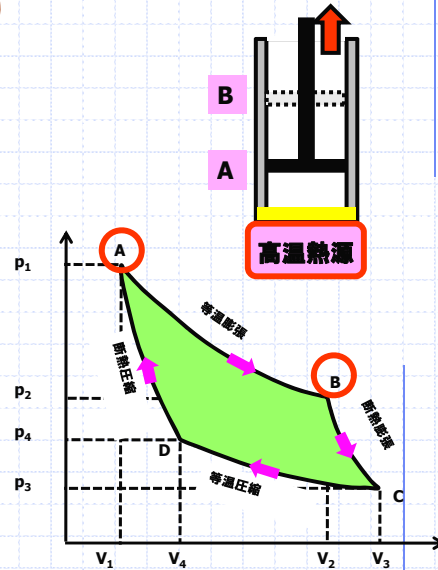
## カルノーサイクル (1)

### 1. 等温膨張(A→B)

- シリンダーを高温熱源に接触
- ゆっくりと膨張

- ① 高温熱源から熱 $Q_H$ を受け取り,
- ② 等温膨張.  $\Delta T=0$
- ③ 外部に仕事 $W_1(>0)$ をする

$$Q_H = W_1 = RT_H \log \frac{V_2}{V_1}$$



15

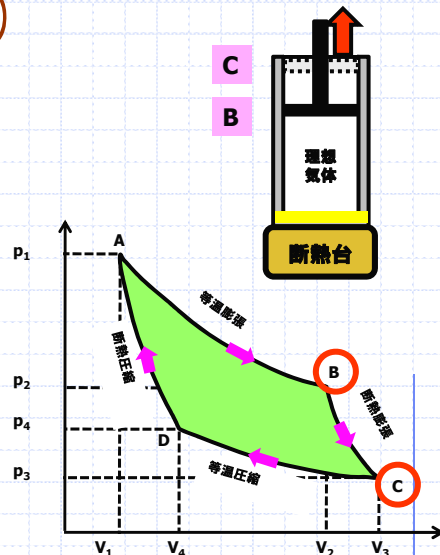
## カルノーサイクル (2)

### 2. 断熱膨張(B→C)

- シリンダーを高温熱源から離す
- ゆっくりと断熱膨張

- ① 外部に仕事 $W_2(>0)$ をする.
- ② 熱の出入りなし.  $\Delta Q=0$
- ③ 温度低下.  $\Delta T<0$

$$W_2 = U(T_H) - U(T_L)$$



16



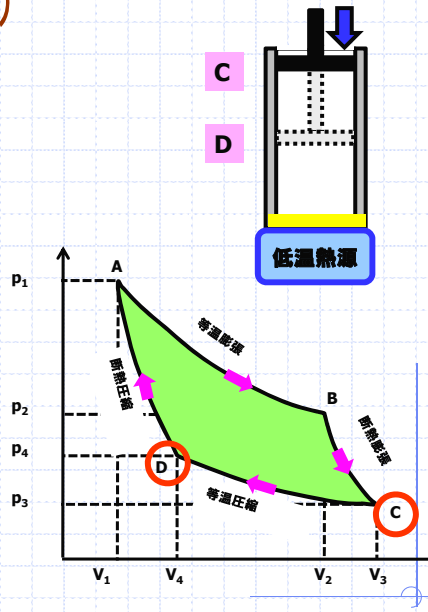
## カルノーサイクル (3)

### 3. 等温圧縮(C→D)

- シリンダーを低温熱源に接触
- ゆっくりと圧縮

- ① 低温熱源に熱 $Q_L$ を放出,
- ② 等温圧縮.
- ③ 外部から仕事 $W_3(<0)$ を受ける

$$-Q_L = W_3 = RT_L \log \frac{V_4}{V_3}$$



17

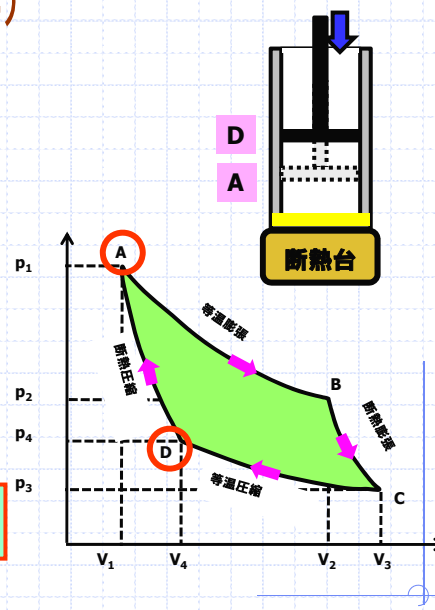
## カルノーサイクル (4)

### 4. 断熱圧縮(D→A)

- シリンダーを低温熱源から離す
- ゆっくりと断熱圧縮

- ① 外部から仕事 $W_4(<0)$ を受ける.
- ② 熱の出入りなし.  $\Delta Q=0$
- ③ 温度上昇.  $\Delta T>0$

$$W_4 = U(T_L) - U(T_H)$$



18

## カルノーサイクル (5)

可逆機関が可逆循環過程を1回行くと、外部に対して行う仕事の和W

(1)~(4)までの仕事

(1)  $Q_H = W_1 = RT_H \log \frac{V_2}{V_1}$       (2)  $W_2 = U(T_H) - U(T_L)$

(3)  $-Q_L = W_3 = RT_L \log \frac{V_4}{V_3}$       (4)  $W_4 = U(T_L) - U(T_H)$

(1)~(4)までの仕事の和W

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = W_1 + W_3 = RT_H \log \frac{V_2}{V_1} + RT_L \log \frac{V_4}{V_3}$$

## カルノーサイクル (6)

$$W = RT_H \log \frac{V_2}{V_1} + RT_L \log \frac{V_4}{V_3}$$

ここで(2), (4)の断熱過程では次式が成立するから

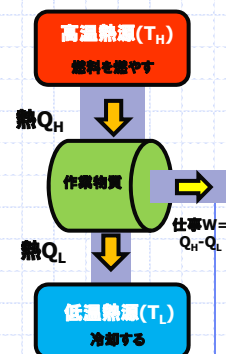
$$\begin{aligned} T_H V_2^{\gamma-1} &= T_L V_3^{\gamma-1}, \\ T_H V_1^{\gamma-1} &= T_L V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

以上より仕事の和Wは

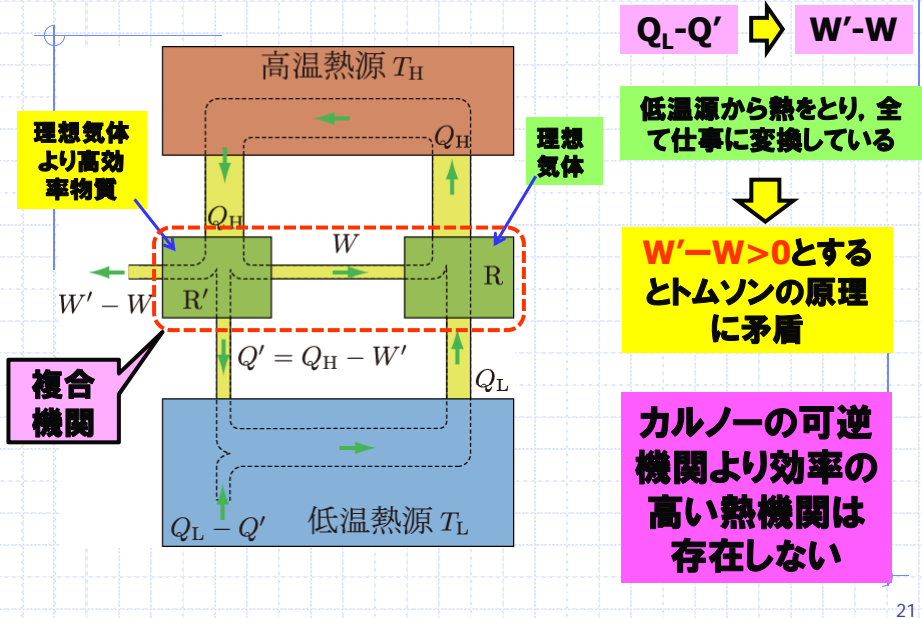
$$W = Q_H - Q_L = R(T_H - T_L) \log \frac{V_2}{V_1}$$

カルノーの可逆機関の効率ηは

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



## カルノーサイクル (7)



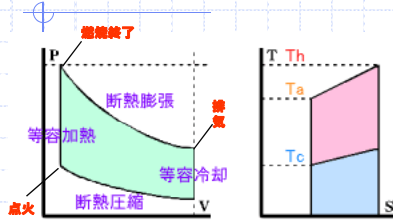
## カルノーの原理

一定温度の熱源(高温熱源, 温度 $T_H$ )から熱を受け取り, 一定温度の熱受け(低温熱源, 温度 $T_L$ )に熱を放出して仕事をする熱機関のうちで, もっとも効率の高いものは**可逆機関**で, その効率は次のようになる

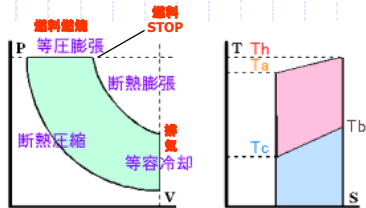
$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

例) 火力発電プラント:  $T_H = 538^\circ\text{C}$ , 246気圧,  $T_L = 270 \sim 300\text{K}$ , 効率=39.8%

# オットーサイクル, ディーゼルサイクル



オットーサイクル(ガソリンエンジン)

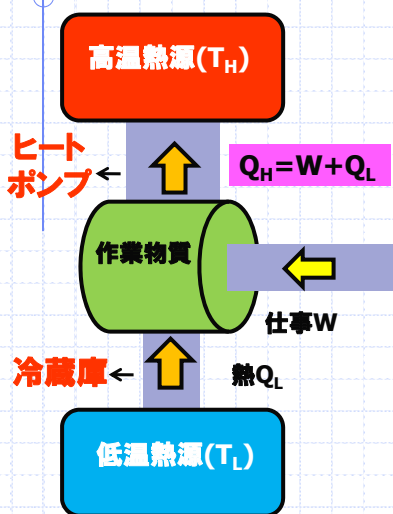


ディーゼルサイクル

## ガソリンエンジンとディーゼルエンジンの違い

ガソリンエンジン	ディーゼルエンジン
<b>1</b> 空気と燃料を吸入 	<b>1</b> 空気のみ吸入 
<b>2</b> 圧縮 	<b>2</b> 圧縮 圧縮により温度上昇 
<b>3</b> 点火 スパークプラグ スパークプラグで点火 	<b>3</b> 燃料噴射 圧縮熱で自然着火 

# 冷蔵庫, エアコン



左図は冷たい熱源から熱 $Q_L$ を吸収し、熱い熱源に熱 $Q_H$ を排出する冷蔵庫やヒートポンプ式の暖房装置の略図である。

熱機関は低温の熱源から熱量 $Q_L$ を吸収して、高温の熱源に熱量 $Q_H$ 排出する。

$$\text{冷蔵庫性能} = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \leq \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

$$\text{暖房器性能} = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} \leq \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

## 例)冷房の効率

$$\frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

$$Q_L = \frac{T_L}{T_H - T_L} W$$

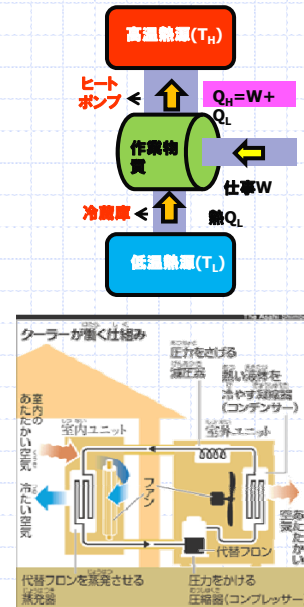
例) 冷房に要する仕事

外気温  $T_H = 33^\circ\text{C} (306\text{K})$

室内温  $T_L = 23^\circ\text{C} (296\text{K})$

$$Q_L = \frac{296}{306 - 296} W \approx 30W$$

汲み出す熱量の1/30の仕事  
でよい。



## 例)ヒートポンプの効率

$$\frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

$$Q_H = \frac{T_H}{T_H - T_L} W$$

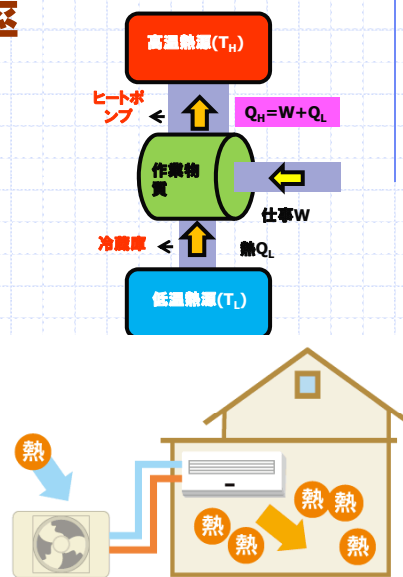
例) 暖房に要する仕事

外気温  $T_L = 0^\circ\text{C} (273\text{K})$

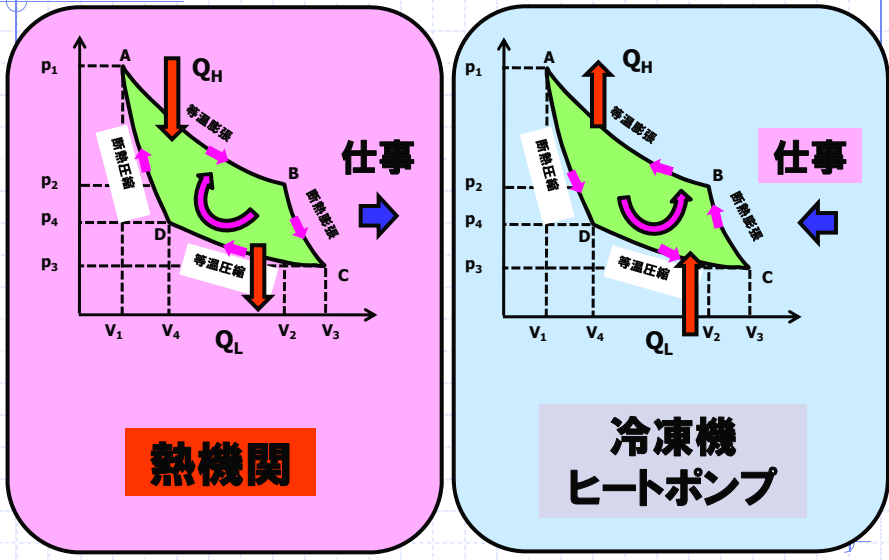
室内温  $T_H = 20^\circ\text{C} (293\text{K})$

$$Q_L = \frac{293}{293 - 273} W \approx 14W$$

取り入れる熱量の1/14の仕事  
でよい。



## 冷凍機 ヒートポンプ



27

## 熱力学温度 (1)

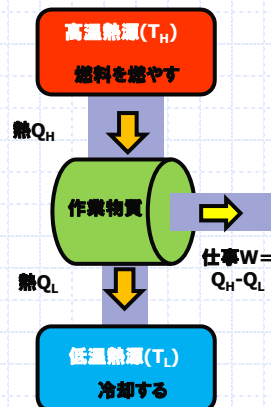
カルノーの原理では、カルノー機関効率は次のようになる

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$\frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}, \quad \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

これより温度 $T_H$ の高温熱源で受け取る熱量 $Q_H$ と、温度 $T_L$ の低温熱源で受け取る熱量 $Q_L$ の間には次の関係が成り立つ

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$



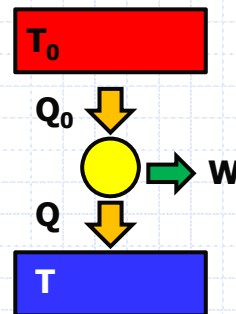
28

## 熱力学温度 (2)

そこで基準温度 $T_0$ の物体と未知の温度 $T$ の物体2つを熱源として**可逆機関**を運転したときに、温度 $T_0$ および $T$ の物体の受け渡す熱量を $Q_0$ ,  $Q$ とすると、未知の温度 $T$ を以下の様に決めることができる。

$$T = \frac{Q}{Q_0} T_0$$

← 熱力学温度



29

## エントロピー (entropy)

温度や内部エネルギーが状態量であるのに対し、熱量そのものは状態量ではない。そこで、**熱力学の状態を表す状態量**として、エントロピーがある。

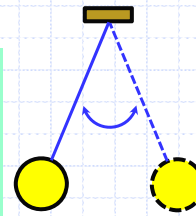
- エントロピーは、乱雑さ、無秩序の度合いである
- エントロピー は、物質や熱の拡散の程度を表すパラメーターである
- 熱力学では、**可逆性と不可逆性**を研究するための概念でもある
- そして、秩序・無秩序の概念から、情報にも関係があることが指摘され、情報理論にも応用されるようになった

30

## 可逆過程とはなに？

### 力学的な意味

時間を $t$ とする。 $t \rightarrow -t$ という変換(時間反転操作)に対し、元の方程式が形を変えない、あるいはその方程式が表す運動が実際に存在する時に、その方程式は可逆であると言われる。この事は例えばこの運動をビデオカメラで撮影し、それを逆回しにした場合の運動(逆運動)が存在する事、として解釈される。



可逆過程

### 熱力学的な意味

ある系の状態が、別の状態に変化し、外部に対して何ら変化を残さずそれがまた元の状態に戻ることを可逆と言う。この過程を可逆過程と言う。

## 可逆過程と準静的過程

**準静的過程:**熱力学において、物体の状態変化は極めてゆっくり行われるものとして議論する。

「準静的過程ならば可逆過程である」

準静的過程はじわじわと平衡状態が連続的に進むので、いつでも逆行可能である。

つまり可逆過程である。

カルノーサイクルは可逆過程である



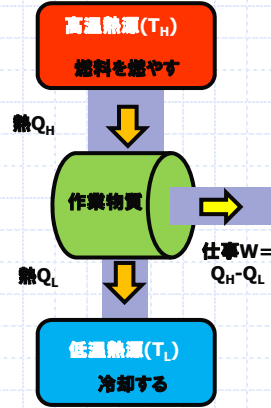
# エントピー (1)

可逆機関では以下の関係がある

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \Rightarrow \frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$$

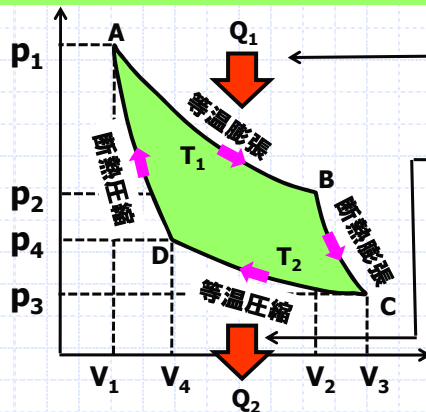
ある系が温度Tの熱源に接触して等温過程で熱Qを吸収した場合、系のエントピーSは

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{増加したとする}$$



# エントピー (2)

カルノーサイクル(可逆過程)



$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2}$$

エントピー増加

エントピー減少

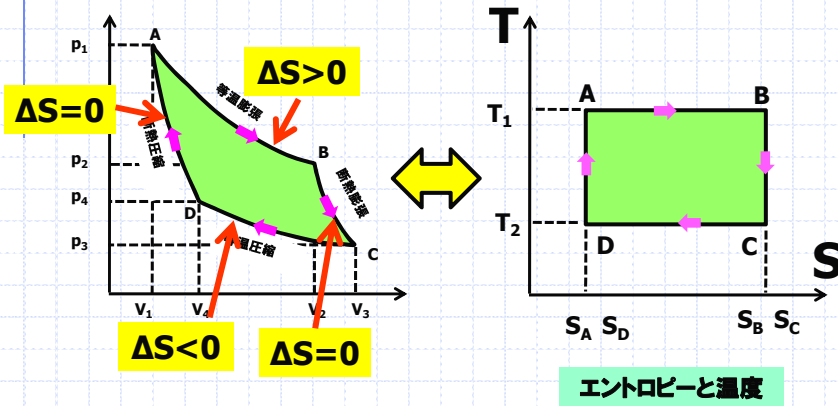
カルノーサイクル(可逆過程)では、

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

よりエントピーは変化なし

### カルノーサイクルのエントロピー変化

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$



### カルノーサイクルのエントロピー変化

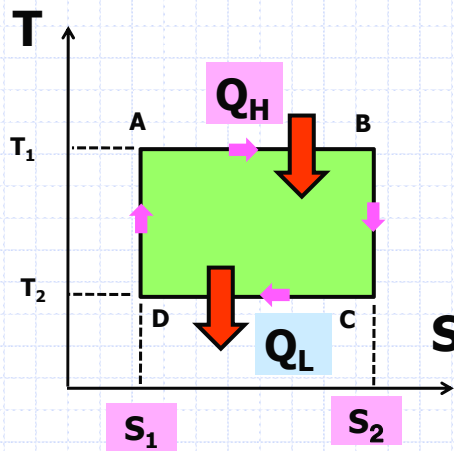
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$Q_H = T_1(S_2 - S_1)$$

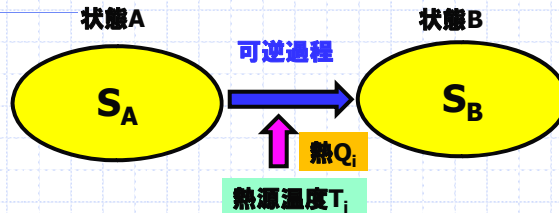
$$Q_L = T_2(S_1 - S_2)$$

カルノーサイクルの有効熱量(仕事に変わる熱量)は長方形ABCDの面積となる

$$Q = Q_H - Q_L = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$$



# エントロピー (4)



ある系が、いくつかの熱源( $T_1, T_2, \dots$ )から熱( $Q_1, Q_2, \dots$ )を可逆過程で受け取って、状態Aから状態Bに移る場合、2つの状態AとBのエントロピーの差は、

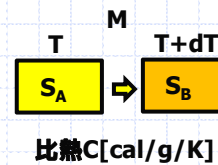
$$S_B - S_A = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (\text{可逆過程})$$

状態A→状態Bが不可逆の場合上式は成立しない

2つの状態を結ぶ可逆過程を考えることによって、エントロピーを定義できる

# 例題3

Q: 1kgの0°Cの水を100°Cに温めるときのエントロピーを求めよ。



$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = MC \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = MC \log T \Big|_{T_A}^{T_B}$$

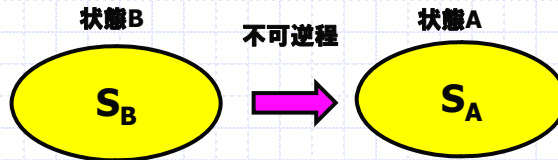
従って、 $T_A=273, T_B=373, M=1000, C=1$ であるとき

$$S_B - S_A = 1000 \log T \Big|_{273}^{373} = 1000 \log \frac{373}{273} = 312 [\text{cal} / K]$$

$$= 1.3 \times 10^3 [\text{J} / K]$$

## エントロピー増大の原理 (1)

外部から孤立した系が状態Bから状態Aまで不可逆過程で移る



$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ (不可逆機関)} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \text{ (不可逆機関)}$$

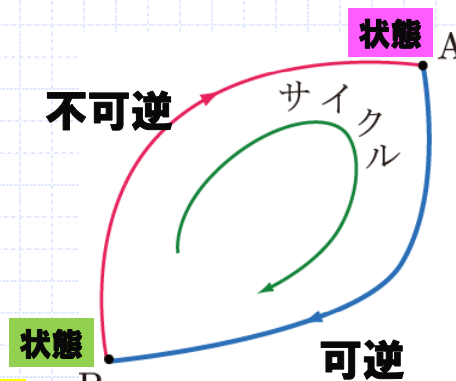
( $Q_i$ : 温度  $T_i$  の熱源から吸収する熱量)

複数の熱源と熱の交換をする熱機関では

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \text{ (不可逆機関)} \quad \leftarrow \text{クラウジウスの不等式}$$

## エントロピー増大の原理 (2) $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0$ (不可逆機関)

次に、外部から孤立した系が状態Bから状態Aまで不可逆過程で移り、それから孤立系をやめて系の外部の熱源と熱の交換をしながら状態Aから状態Bに可逆過程で移ることにする



$$\sum_{i(B \rightarrow A)} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{i(A \rightarrow B)} \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

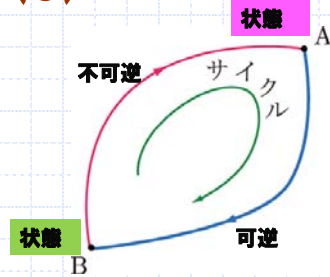
## エントピー増大の原理 (3)

$$\sum_{i(B \rightarrow A)}^{\text{不可逆}} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{i(A \rightarrow B)}^{\text{可逆}} \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

上式第1項では孤立系のため  $Q_i=0$  となり, 2項の可逆過程では  $(S_B - S_A)$  となるから

$$0 + (S_B - S_A) < 0 \Rightarrow S_B < S_A$$

外部から孤立した系が状態Bから状態Aへ不可逆過程で移る場合には系のエントピーは増加する。



## 例題4

Q: 20°Cの水1kgと80°Cの水1kgを混合すると, 50°Cの水2kgになる。このときのエントピーの変化を求めよ。

温度Tの水mkgのエントピーは例題3より

$$S_B - S_A = MC \log T \Big|_{T_A}^{T_B}$$

$$S = 1000 \log \frac{T}{T_0}$$

←  $T_0$ はエントピーを測る基準温度で任意に選べる

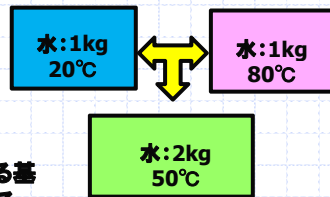
$T_0=273K(20^\circ C)$ と選ぶと, 始状態のエントピー $S_i$ は

$$S_i = 1000 \log \frac{353}{293} = 186(\text{cal} / K)$$

終状態のエントピー $S_f$ は

$$S_f = 2000 \log \frac{323}{293} = 195(\text{cal} / K)$$

$$S_f - S_i = 9(\text{cal} / K)$$

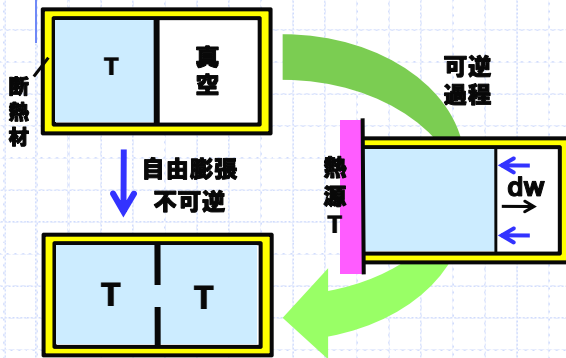


## 例題5

Q:理想気体が真空中へ断熱自由膨張した場合のエントロピーの変化を計算せよ

- 1) この過程は $Q=0$ だが、不可逆過程のため、 $S_f \neq S_i$ である。
- 2) エントロピー変化計算のため、可逆過程として等温可逆膨張過程を選ぶ。

$$0 = dU = dQ + dW = dQ - pdV \rightarrow dQ = pdV$$



$$\begin{aligned} S_f - S_i &= \int_{i \rightarrow f} \frac{dQ}{T} \\ &= \int_{V_i}^{V_f} \frac{pdV}{T} \\ &= nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= nR \log \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

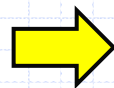
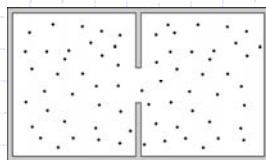
$$V_f > V_i \Rightarrow S_f > S_i$$

43

## 統計力学とエントロピー (1)

例)  $N$ 個の分子を含む気体を考える。各分子が右側領域にいる確率は $1/2$ 、左側にいる確率は $1/2$ である。

すると左側の領域に $n$ 個の分子が存在する確率は

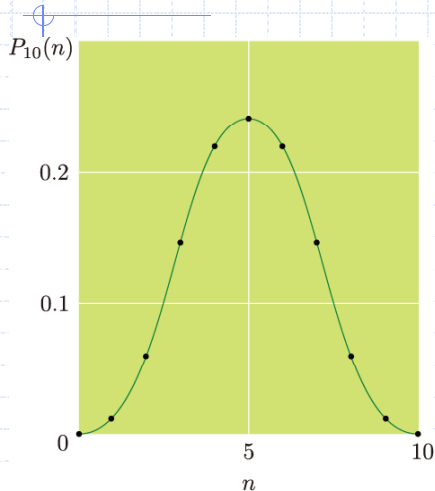


$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

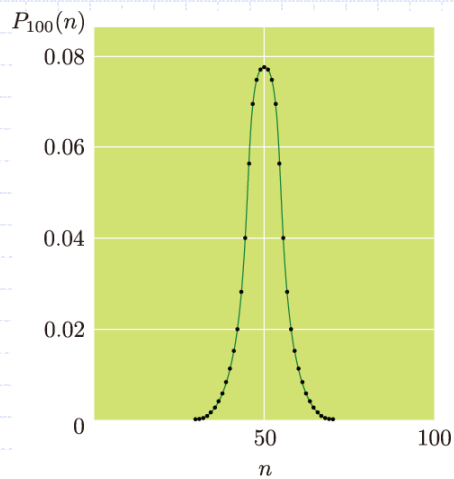
$$\text{期待値} : \frac{N}{2} \quad \text{標準偏差} : \frac{\sqrt{N}}{2}$$

44

## 統計力学とエントロピー (2)



**N=10の場合**



**N=100の場合**

45

## 統計力学とエントロピー (3)

気体が容器一杯に、ほぼ均等に散らばろうとするのは、その状態が起こりやすいため。

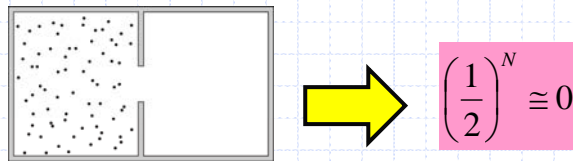
全ての分子が狭い範囲内にとどまって運動しているパターンより、全体に広がって運動する方が、分子が取りうるパターンの数が圧倒的に多いためにそうなる。

分子が取り得る運動パターンの数のことを、「**微視的状態の数**」と表現している。

46

## 統計力学とエントロピー (4)

例えば、片側だけに分子が集まる確率は、ゼロとなる。



1モルの気体の場合,  $N_A$ :アボガドロ数( $6.02 \times 10^{23}$ )

## 統計力学とエントロピー (5)

粒子系のエントロピーは、その巨視的状態に属する微視的状态の数  $W$  の対数に比例する

$$S = k_B \log W$$

$W$ :ミクロな状態数

$S$ :エントロピー  
 $k_B$ :ボルツマン定数

ミクロな状態数  $W$  が大きいほうが乱雑さの度合いが大きい。  
 →統計力学によれば、系はミクロな状態数  $W$  が大きい巨視的な状態にある確率が大きい。



## 熱力学的現象の進む方向

ヘルムホルツ自由エネルギー、ギブス自由エネルギーとは？

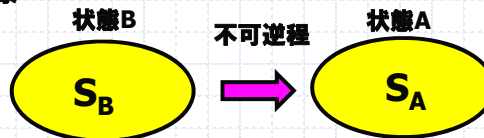
- 熱力学を化学や物性物理へ応用するための概念
  - 理想気体以外の物理、化学現象への適用
  - 例えば、化学反応の方向を決める。
- 多くの化学変化は、温度、体積、もしくは圧力が一定の環境で反応が進む

- ヘルムホルツ自由エネルギー：温度・体積が一定の場合、ヘルムホルツ自由エネルギーが極小になる状態へ反応が進む
- ギブス自由エネルギー：温度・圧力が一定の場合、ギブス自由エネルギーが極小になる状態へ反応が進む

## 等温過程と自由エネルギー (1)

系が孤立しておらず、温度Tの大きな熱源と熱のやり取りをしながら等温変化を行う場合に、系で起こる熱力学的現象

$$\sum_{i(B \rightarrow A)} \frac{Q_i}{T_i} < S_A - S_B$$



微小変化( $T_A \cong T_B = T$ )とすると

$$S_A - S_B \cong dS, \quad \sum_{i(B \rightarrow A)} \frac{Q_i}{T_i} \cong \frac{dQ}{dT}$$

$$dQ < TdS$$

## 等温過程と自由エネルギー (2)

$$dQ < TdS$$

熱力学第一法則

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV$$

但し、系に働く力は、  
一様圧力pだけとする

$$dU - TdS < -pdV \leftarrow dQ < TdS$$

等温変化では次が成り立つ

$$d(TS) = (T + dT)(S + dS) - TS \cong TdS + SdT = TdS$$



$$d(U - TS) < -pdV \quad \text{等温変化}$$

## 等温過程と自由エネルギー (3)

$$F \equiv U - TS$$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$d(U - TS) < -pdV$$

$$-dF > pdV \quad \text{等温変化}$$

等温変化で系が外部にする仕事dwはヘルムホルツの自由エネルギーの減少高-dFより必ず小さい

等温変化では仕事として利用できるのはヘルムホルツの自由エネルギーである

$$dF < 0$$

等温定積変化(dV=0)

系に働く力が一様な圧力で、系が等温定積変化ならば、そのヘルムホルツの自由エネルギーは必ず減少し、系のヘルムホルツの自由エネルギーが極小になる状態が平衡状態である

## 等温定圧変化とギブスの自由エネルギー

$$d(pV) = (p+dp)(V+dV) - pV \cong pdV + Vdp = pdV$$



$$d(U - TS + pV) < 0 \quad \text{等温定圧変化}$$

$$G \equiv U - TS + pV = F + pV \quad \text{ギブスの自由エネルギー}$$

$$dG < 0 \quad \text{等温定圧変化}$$

系が等温定圧変化ならば、そのギブスの自由エネルギーは必ず減少し、系のヘルムホルツの自由エネルギーが極小になる状態が平衡状態である