

私でも分かる！熱力学第二法則とエントロピー

2022年4月8日 椿 耕太郎

この図を含む文章の著作権は椿耕太郎にあり、クリエイティブ・コモンズ 表示 - 非営利 - 改変禁止 4.0 国際 ライセンス <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja> の下に公開する。最新版は <https://camellia.net> で公開する。

不可逆性と熱の関係を表す熱力学第二法則について記す。また、その熱力学第二法則から熱機関の理想的な効率と熱力学的温度との関係を求める。最後に、その効率から不可逆性の指標となるエントロピーについて定義する。

1 熱力学第二法則とは

熱力学第二法則は熱力学第一法則と同様に、現在まで実験的に正しいとされていて、成り立つことを前提として熱力学が展開されている。この熱力学第二法則は熱が関わる現象は不可逆であることを表している。不可逆であるということは、時間は過去から未来へと流れる向きが決まっているということである。正しい方向にのみ時間は流れ、逆向きには時間が流れない、逆は不可であるので不可逆である。すなわち熱力学第二法則は時間の流れる向きを示している。

ある現象が過去から未来へと正しい時の流れで起こっているのか、逆に時が流れているのか判断する際に熱が大きく関わってくる。SFのように時間を巻き戻すことができるとした場合に、ある現象が正しい時間の向きであるか、逆向きであるか判断する基準は何であろう。時間を巻き戻す装置が壊れて時間が正しく流れているか巻き戻っているのかわからなくなってしまったとして、ボールが真空の広い空間を落ちている（もしくは上がっている）場合、加速しながらボールが下降している向きが正しいのか、逆の減速しながら上昇している向きが正しいのか、判断は難しい。しかし、ボールが大気中を落ちている場合には空気との摩擦で熱が発生し、時間の経過とともに真空中と比べると遅くなるため、時間の流れる向きの判断が出来る。

もっと極端な例では、お手玉を床に落とすと運動エネルギーにより仕事をされ発熱し止まる。その現象を逆にして、床に止まっているお手玉が床から熱を奪いお手玉に仕事をして急に上昇を始めたら時間の流れが逆向きであることがすぐに分かる（図1）。また、熱いものと冷たいものをくっつけて熱が伝わり同じ温度になっていく状況を逆にして、同じ温度のもの片方が急に熱くなりもう一方が冷たくなっていけば、これも時間の流れが逆向きであることがすぐに分かる（図2）。このように不可逆な現象には熱が関わっている。

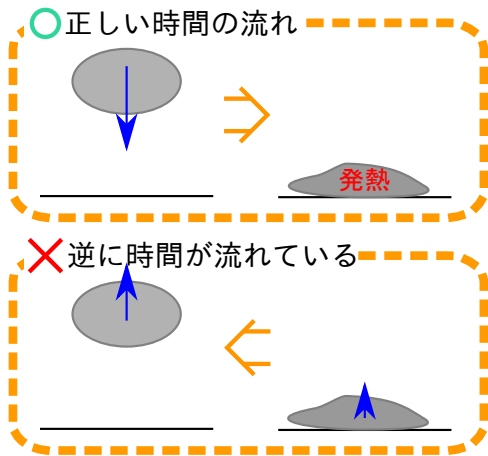


図 1 お手玉の動き

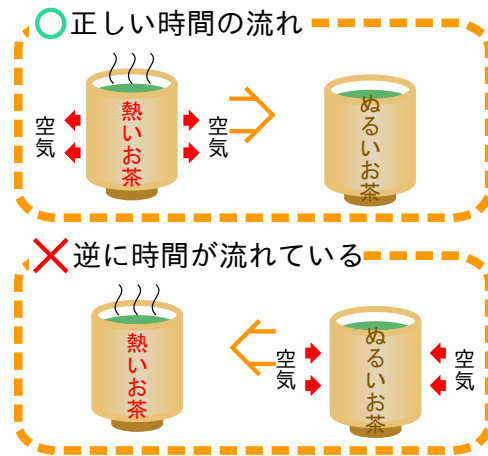


図 2 熱の伝わり

1.1 系と熱源について

ここで二つの用語「系」と「熱源」の確認をする。系とは熱やエネルギーのやり取りを考える対象のことである。系は体積で区切られたり（検査体積）、質量で区切られたり（検査質量）する。また、熱源とは系が熱をやり取りする対象のことである。ここでは、一つの熱源の中は全て同じ温度であり変化しないとする。身の回りのものは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が、ここで扱う熱源は熱を受けたり奪われたりしても温度が変わらない。非現実的に感じられるかもしれないが、例えば海は質量が非常に大きく風や波による混合も激しいので、熱のやりとりでも温度がほとんど変化しない。また、大気圧下で沸騰中の水が 100℃で一定となるように、相変化をしてくる物質も熱をやりとりしても温度が変化をせず、ここで扱う熱源の状態に近い。

2 熱力学第二法則の表現

熱力学第二法則は様々な表現があるが、ここでは伝熱に注目したクラウジウスの表現と発熱に注目したトムソンの表現を示す。

2.1 クラウジウスの表現

熱力学第二法則クラウジウスの表現は熱が伝わる現象が不可逆であることに注目した表現で、次のように表される。

「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」

熱が伝わる現象で、時間が正しく流れる向きでは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（図 3-左）。しかし、この現象の時間の流れの向きを逆にして、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（図 3-右）。高温物体と低温物体の間に何らかの系（装置など）を入れても同じである。この熱の伝わる向きで時間の流れる向きが判断できる。

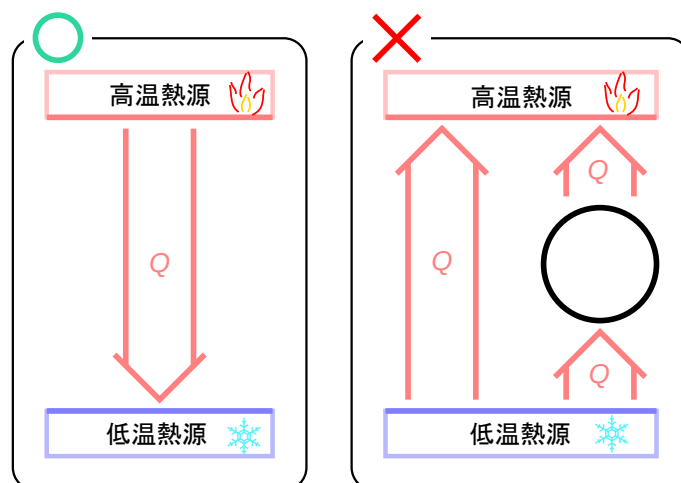


図 3 クラウジウスの表現

低温物体から高温物体へと熱を移す装置にエアコンや冷蔵庫に用いられるヒートポンプがある。この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表現に反しない。

2.2 トムソンの表現

熱力学第二法則トムソン (ケルビン卿) の表現は発熱が不可逆な現象であることに注目した表現で、次のように表される。

「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、ほかに何の結果も残さないような過程は実現不可能である」

発熱（仕事から熱への変換）は、物体を床の上で動かす（仕事をする）と摩擦で熱が出る（摩擦熱）ように容易にできる（図 4-左）。これを時間の流れる向きを逆にすると、ある系に一つの熱源から熱を加えたら動き出すことになり、トムソンの表現のように実現不可能である（図 4-右）。一つの熱源からの熱を仕事に変換することはできない。発熱は仕事から熱への一方通行の不可逆なエネルギー変換であり、この向きで時間の流れる向きが判断できる。

熱から仕事を取り出す装置に熱機関がある。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、火力発電所のように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。しかし熱機関には必ず高温の熱源と低温の熱源が必要である。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表現である。

このトムソンの表現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、このトムソンの表現に反する装置は、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、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表現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、トムソンの表現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 1}。

2.3 熱の不可逆性と時間の流れとの関連

熱力学第二法則と熱、不可逆性、時間の進む向きについて詳しく関係を見ていこう。クラウジウスの表現から、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り、時間の進む向きが決まる。トムソンの表現から、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り時間の向きが決まる。発熱では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的な変化からより離れる。クラウジウスの表現とトムソンの表現は同じことを表している。

2.4 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。

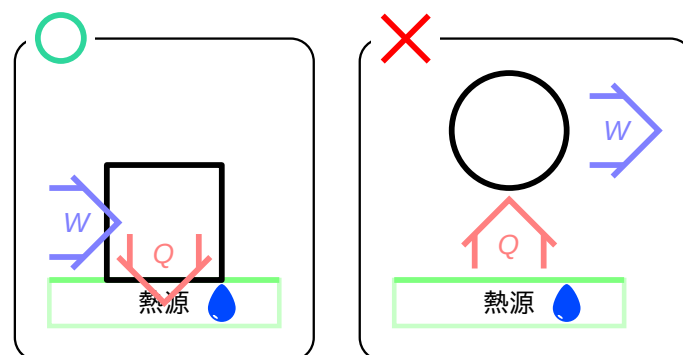


図 4 トムソンの表現

脚注 1 一定温度の環境下でピストンが膨張し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。

2.5 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。

3 熱機関とヒートポンプと可逆サイクル

ここからは熱力学第二法則から熱機関の理想的な最大効率を求める。この最大効率の検討のため、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。その熱機関の最大効率の関係からエントロピーの定義へと繋げる。

3.1 熱機関とヒートポンプ

まず熱機関とヒートポンプについて確認する。熱のやりとりをする対象として少なくとも高温熱源と低温熱源の二つの熱源が必要である。図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系（装置）のことである^{脚注²}。図5のように今後熱機関の系は六角形状で表す。また、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系（装置）のことである^{脚注³}。図のように今後ヒートポンプは中央がくびれた形で表す。熱機関とヒートポンプは高温熱源と低温熱源と熱のやり取りをしており赤矢印で表している。仕事のやり取りは青矢印で表している^{脚注⁴}。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⁵}。

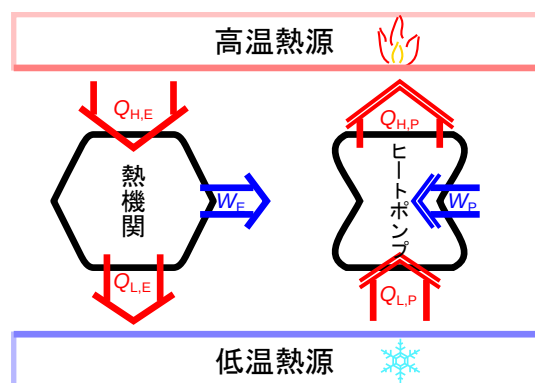


図5 熱機関とヒートポンプ

脚注²実際に使われている例として、自動車のエンジンや火力発電所、原子力発電所として利用されている

脚注³実際に使われている例として、冷蔵庫や冷凍庫、エアコンとして利用されている

脚注⁴図の矢印の向きとは関係なく、熱と仕事は系に入るものを正、出るものを負とする。

脚注⁵1節 P.1 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。

3.2 熱機関の効率とヒートポンプの性能

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。

3.2.1 熱機関効率

効率とは装置に入ってきたものをどれだけ必要なものに変換できるかを示す割合である。今、熱機関に必要なものは仕事 W_E [J] であり、入ってくるものは高温熱源からの熱 $Q_{H,E}$ [J] ^{脚注 6} である。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

$$\eta = \frac{|W_E|}{|Q_{H,E}|} \quad (1)$$

で定義される (図 6)。全ての熱を仕事に変換できれば効率は 1 となる ^{脚注 7}。

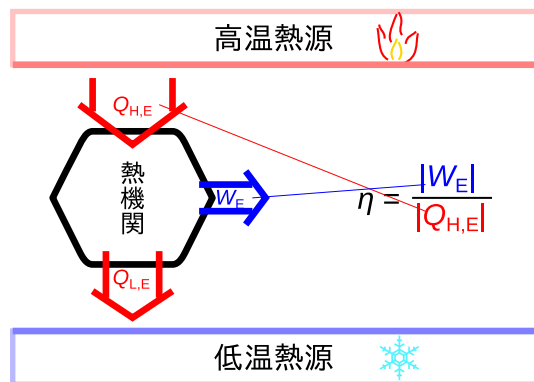


図 6 熱機関の効率

式 (1) の式の仕事を熱力学第一法則の関係から熱だけで表すことも出来る。熱機関は同じサイクルを繰り返して連続的に動作するので内部エネルギーの変化 ΔU [J] がゼロであるので、熱力学第一法則より熱機関では高温熱源から受け取る熱 $Q_{E,H}$ [J] と低温熱源に移す熱 $Q_{E,L}$ [J] ^{脚注 8}、得られる仕事 W_E [J] の大きさの関係 ^{脚注 9} は以下のようになる。

$$|W_E| = |Q_{H,E}| - |Q_{L,E}| \quad (3)$$

上式 (3) と式 (1) から熱だけで効率を次式のように表せる ^{脚注 10}。

$$\eta = \frac{|Q_{H,E}| - |Q_{L,E}|}{|Q_{H,E}|} \quad (5)$$

^{脚注 6} 下付の L, E は Low temperature の L と heat Engine の E を表している。

^{脚注 7} 車のエンジンの効率は 30~40 % 程度である [7][8][9]。

^{脚注 8} 下付の L, E は Low temperature の L と heat Engine の E を表している。

^{脚注 9} プラスマイナスを考えると、全てのエネルギーは系に入る方向を正、出る方向を負としているので、絶対値を外すと次式ようになる。

ちなみに熱機関では常に高温熱源からの熱 $Q_{H,E}$ [J] は正の値に、低温熱源に移す熱 $Q_{L,E}$ [J] は負の値、得られる仕事 W_E [J] は負の値となる。

$$W_E + Q_{H,E} + Q_{L,E} = 0 \quad (2)$$

^{脚注 10} 絶対値を外した場合は

$$\eta = -\frac{W_E}{Q_{H,E}} = \frac{Q_{H,E} + Q_{L,E}}{Q_{H,E}} \quad (4)$$

と定義される。

3.2.2 ヒートポンプ成績係数

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 W_P [J] 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 は高温熱源への熱 $Q_{H,P}$ [J] ^{脚注 11} により

$$\epsilon = \frac{|Q_{H,P}|}{|W_P|} \quad (6)$$

で定義される (図 7) ^{脚注 12}。電気ヒーターのように仕事を全て熱にして高温熱源に伝える場合には成績係数は 1 となる ^{脚注 13}。

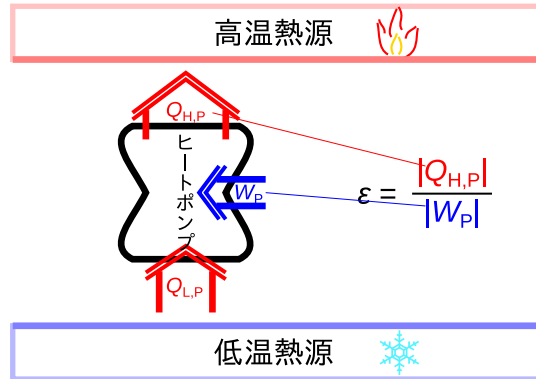


図 7 ヒートポンプの成績係数

熱力学第一法則から成績係数 (式 (6)) を熱だけの式で表すことも出来る。ヒートポンプは熱機関と同様に同じサイクルを繰返し連続的に動作するので内部エネルギーの変化 ΔU [J] がゼロであり、熱力学第一法則よりヒートポンプでは低温熱源から受け取る熱 $Q_{L,P}$ [J] ^{脚注 14} (正の値) と高温熱源へ移す熱 $Q_{H,P}$ [J] (負の値)、必要な仕事 W_P [J] (正の値) の関係は ^{脚注 15} 次のように表される。

$$|W_P| = |Q_{H,P}| - |Q_{L,P}| \quad (7)$$

上式 ((7)) と式 (6) より成績係数 ϵ を熱だけで

$$\epsilon = \frac{|Q_{H,P}|}{|Q_{H,P}| - |Q_{L,P}|} \quad (8)$$

とも書ける ^{脚注 16}。

^{脚注 11} 下付の H は High temperature の H、P は heat Pump の P を表している。

^{脚注 12} 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、分子は低温熱源とやりとりする熱量 $Q_{L,P}$ [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。

^{脚注 13} 一般的なエアコンの成績係数はカタログ性能で 4~6 程度 [10] である。

^{脚注 14} 下付の L は Low temperature の L、P は heat Pump の P を表している。

^{脚注 15} プラスマイナスを考えると、全てのエネルギーは系に入る方向を正、出る方向を負としているので、絶対値を外すと次式ようになる。

ちなみにヒートポンプでは常に低温熱源から受け取る熱 $Q_{L,P}$ [J] は正の値、高温熱源へ移す熱 $Q_{H,P}$ [J] は負の値、必要な仕事 W_P [J] は正の値となる。

$$W_P + Q_{H,P} + Q_{L,P} = 0$$

^{脚注 16} 絶対値を外すと

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

と定義される。

3.3 可逆サイクル（可逆熱機関と可逆ヒートポンプ）

図8の可逆サイクルは一重線の矢印の方向に熱と仕事が生じると熱機関として動作し、逆向きの二重線の矢印の方向に熱と仕事が生じるとヒートポンプとして動作する。この熱と仕事の矢印が全く同じ大きさで方向のみを変えられるサイクルは、逆の動きが可能なので、可逆熱機関や可逆ヒートポンプと呼ばれる。ここではまとめて可逆サイクルと呼び、図8のように丸みのある四角で表す。可逆サイクルは理論上のサイクルで、実際に作ることはできない。図8中にも示した式(1)と式(6)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 ε は熱機関の効率 η 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。

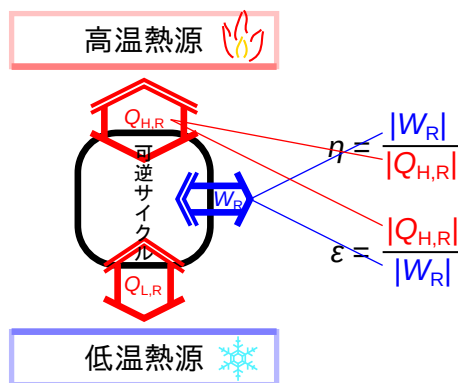


図8 可逆サイクル

4 可逆サイクル（可逆熱機関・可逆ヒートポンプ）の効率と熱力学的温度

熱力学第二法則から可逆サイクルの効率と熱力学的温度との関係を明らかにしていく。

4.1 可逆サイクルの効率は熱源で決まる

4.1.1 異なる効率の可逆サイクル

まず、二つの熱源間で動作する可逆サイクルの熱機関効率はどのような可逆サイクルでも常に等しくなることを、二つの熱源間で動作する可逆サイクル（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示す。熱機関としての効率が異なる可逆サイクルAと可逆サイクルBを並べて同じ二つの熱源間で動作させる（図9-左）。次式のように可逆サイクルAの熱機関としての効率 $\eta_A[-]$ が、可逆サイクルBの熱機関としての効率 $\eta_B[-]$ よりも高いと仮定する。

$$\eta_A > \eta_B \quad (9)$$

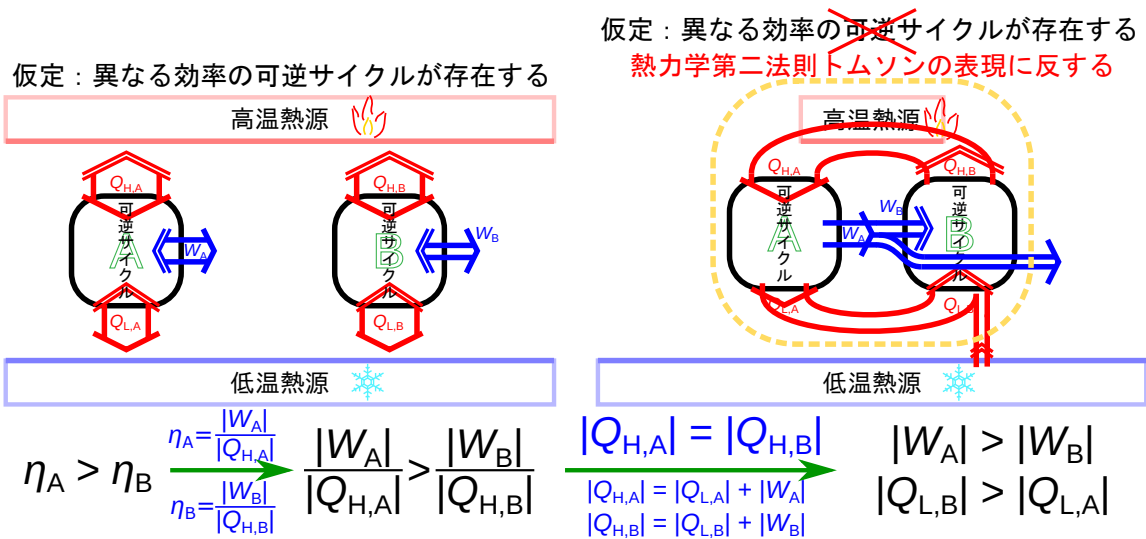


図 9 可逆サイクルの比較

効率の高い可逆サイクル A を熱機関として、可逆サイクル B をヒートポンプとして、高温熱源とやりとりする熱の大きさが同じになるよう ($|Q_{H,A}| = |Q_{H,B}|$) に動作させ^{脚注 17}る (図 9-右)。熱機関の効率の式 (1)^{p.6} と効率の関係の式 (9)^{p.8} から

$$\frac{|W_A|}{|Q_{H,A}|} > \frac{|W_B|}{|Q_{H,B}|}$$

ここで高温熱源とやりとりする熱が同じとなるように動作させている ($|Q_{H,A}| = |Q_{H,B}|$) ので、次式が成り立つ。

$$|W_A| > |W_B| \quad (10)$$

上式と熱機関におけるエネルギー保存の式 (3)^{p.6} とヒートポンプにおけるエネルギー保存の式 (7)^{p.7} より、

$$|Q_{H,A}| - |Q_{L,A}| > |Q_{H,B}| - |Q_{L,B}|$$

高温熱源とやりとりする熱の大きさが同じになるように動作させている ($|Q_{H,A}| = |Q_{H,B}|$) ので、次の関係が成り立つ。

$$|Q_{L,B}| > |Q_{L,A}| \quad (11)$$

図 9 の右側の図のオレンジの点線のように高温熱源も含めた大きな一つの系として考えると、全体での仕事は式 (10) より系から取り出されている (図 9 右の右側でオレンジの点線から外に出ている青の矢印)。また、低温熱源からの熱は式 (11) より系が受け取っている (図 9 右の下側でオレンジの点線へ入っている赤の矢印)。高温熱源も含めた大きな系で見ると、系が低温熱源 (一つの熱源) から熱を受け取り仕事に変換しているため、熱力学第二法則のトムソンの表現 (2 節 p.2) に反する。よって、ある可逆サイクルの効率が他の可逆サイクルの効率よりも高くなることはありえない。

脚注 17 それぞれの可逆サイクルの熱の大きさが違う場合は、同じ可逆サイクルを複数個まとめて動作させて、それぞれの数を調整し、総計で同じ熱となるように調整する。

4.1.2 同じ効率の可逆サイクル

同じ効率であれば、図 10 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。言い換えれば、二つの熱源が決まれば可逆サイクルの効率も決まる。また、実在する不可逆の熱機関の効率が可逆サイクルの効率よりも高くなることはありえない。すなわち、可逆サイクルの熱機関としての効率は同じ二つの熱源を用いる中では最も高い。

実際の熱機関である自動車のエンジンでも可逆エンジンを作ることが出来れば、その可逆エンジンの効率を越えることは決して出来ない^{脚注 18}。ヒートポンプでも同じである^{脚注 19}。

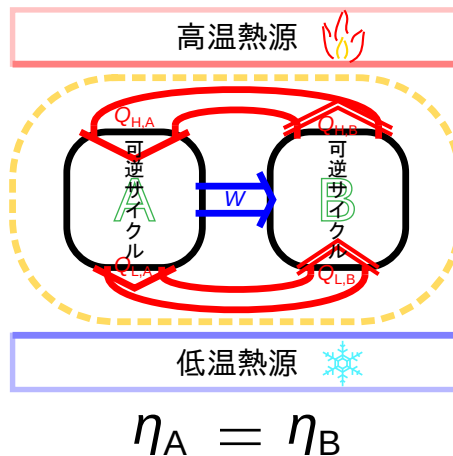


図 10 効率の等しい可逆熱機関（可逆ヒートポンプ）

4.2 可逆サイクルの熱と仕事と温度

可逆サイクルの熱機関としての効率を明らかにするため、熱源の条件である温度と可逆サイクルの熱と仕事の関係を求める。同じ組み合わせの一定温度の熱源二つで動作する可逆サイクルは、どんな熱機関やヒートポンプでも必ず同じ効率となり構成によらない（4.1 節 p.8）。すなわち、効率を決める要素は二つの熱源の条件だけであり、熱源と系（サイクル）は熱のやり取りしかなく、熱のやり取りに影響するのは温度のみである。つまり可逆サイクルの効率を決める条件は二つの熱源の温度の組み合わせのみである。よって温度 T_H [°C または K] の熱源 1 と温度 T_L [°C または K] の熱源 2 ($T_H > T_L$) で動作する可逆サイクル（図 11）の効率 $\eta_{\text{可}}$ は、この二つの熱源の温度 (T_H [°C または K]、 T_L [°C または K]) のみによって表される^{脚注 20}。この関係を $f(T_H, T_L)$ とおくと効率 $\eta_{\text{可}}$ は次式で表される。

$$\eta_{\text{可}} = f(T_H, T_L) \quad (12)$$

効率は仕事と高温熱源からの熱との比（式 (1) p.6）であるので、上式は次のように変形できる。

^{脚注 18} 車のエンジンの高温熱源はガソリンの燃焼であり低温熱源は外気である。

^{脚注 19} エアコンでの冷房では高温熱源は外気であり低温熱源は室内空気である。外気と室内空気を熱源とする可逆サイクルの成績係数は必ずどんな高性能なエアコンよりも高くなり、どんな可逆サイクルも同じ成績係数となる。

^{脚注 20} 可逆熱サイクル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。

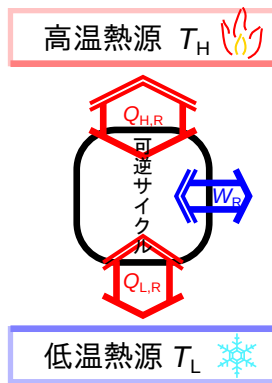


図 11 可逆サイクル

$$\frac{|W_R|}{|Q_{H,R}|} = f(T_H, T_L) \quad (13)$$

ここで高温側の熱と低温側の熱の関係を求めるために、熱力学第一法則、次に示す式 (3)^{p.6} を使う。

$$|Q_{H,R}| = |Q_{L,R}| + |W_R|$$

この式を仕事 $W_{可}$ を消すように (13) に代入し整理すると次式となる。

$$\frac{|Q_{L,R}|}{|Q_{H,R}|} = 1 - f(T_H, T_L)$$

このように可逆サイクルの熱の比も温度の関数となる。右辺の関数を $g(T_H, T_L)$ とおきなおし次式を得る。

$$\frac{|Q_{L,R}|}{|Q_{H,R}|} = g(T_H, T_L) \quad (14)$$

可逆サイクル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二つの熱源の温度のみの関数で表される。

4.3 三つの熱源での可逆サイクル

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サイクルでの効率はどうなるだろうか。三つの熱源と可逆サイクルを考え、熱の比を表す関数 $g(T_H, T_L)$ がどのような関数か明らかにする。図 12 に示すように、温度 T_H [°C または K] の熱源と温度 T_L [°C または K] の熱源で動作する可逆サイクル A と、温度 T_H [°C または K] の熱源と温度 T_M [°C または K] の熱源で動作する可逆サイクル B、温度 T_M [°C または K] の熱源と温度 T_L [°C または K] の熱源で動作する可逆サイクル 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。

温度の関数 $g(T_H, T_L)$ を明らかにするため、それぞれの可逆サイクルと熱源との熱の大きさの関係を用いる。可逆サイクル B の低温側の熱源へ伝わる熱の大きさ $Q_{M,B}$ [J] と、可逆サイクル C の高温側の熱源から伝わる熱の大きさ $Q_{M,C}$ [J] を、同じ大きさ Q_M [J] になるよう^{脚注 21} にそれぞれの可逆熱機関を動作させて ($|Q_{M,B}| = |Q_{M,C}| = |Q_M|$)、図 12 の黄色の点線で示すように可逆サイクル B と可逆サイクル C を合わせて一つの可逆サイクルとして考える (黄色の点線で囲んだ合わせたサイクルは、温度 T_H の熱源と $Q_{H,B}$ 、温度 T_L の熱源と $Q_{L,C}$ の熱交換をしている)。

^{脚注 21} 伝わる熱の大きさを同じにするように、可逆サイクル B と可逆サイクル C を複数個一緒に動作させ、それぞれの可逆サイクルの数を調整する。複数の可逆サイクルを一つの可逆サイクルとして考えれば、伝わる熱の大きさを等しくすることが出来る。

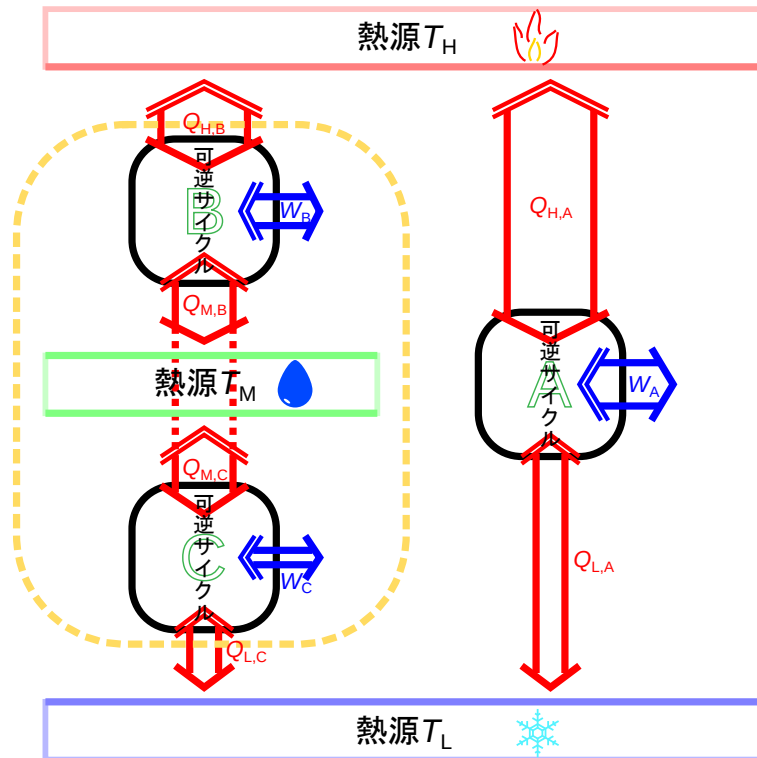


図 12 可逆熱機関の効率

可逆サイクル B と可逆サイクル C を合わせたサイクルと、可逆サイクル A は、ともに温度 T_H [°C または K] と温度 T_L [°C または K] の同じ二つの熱源の間で動作する可逆サイクルとみなせるので熱の比は等しく次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{L,C \text{ 可}}|}{|Q_{H,B \text{ 可}}|} = \frac{|Q_{L,A \text{ 可}}|}{|Q_{H,A \text{ 可}}|} \quad (15)$$

上式 (15) の左辺の分子と分母に $|Q_{M \text{ 可}}|$ をかけると次の関係が成り立つ。

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

上式左辺は可逆サイクル B の熱の比と可逆サイクル C の熱の比の積となっている。右辺は可逆サイクル A の熱の比であるので、両辺をそれぞれ温度の関数 g (式 (14)) で次式のように表す事ができる^{脚注 22}。

$$g(T_H, T_M)g(T_M, T_L) = g(T_H, T_L)$$

この式から関数 g がどのような関数かを考える。上式で、左辺は T_M [°C または K] を含む関数となっているが、右辺は T_H [°C または K] と T_L [°C または K] のみの関数で T_M [°C または K] を含んでいない。そのため、関数 g は左辺の積の計算で T_M [°C または K] が消える形の関数である必要がある。左辺の積の計算で T_M [°C または K] が消える関数 g として、次式のような、ある温度の関数 ϕ (ファイ) で表される形がある。

$$g(T_H, T_L) = \frac{\phi(T_L)}{\phi(T_H)} \quad (16)$$

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 [°C または K] が左辺から消える。

$$g(T_H, T_M)g(T_M, T_L) = \frac{\phi(T_M)}{\phi(T_H)} \frac{\phi(T_L)}{\phi(T_M)} = \frac{\phi(T_L)}{\phi(T_H)} = g(T_H, T_L)$$

脚注 22 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。

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 (14) と式 (16) より次式が成り立つ。

$$\frac{|Q_{L \text{ 可}}|}{|Q_{H \text{ 可}}|} = \frac{\phi(T_L)}{\phi(T_H)} \quad (17)$$

4.4 熱力学的温度と可逆サイクルの効率

前節の $\phi(T)$ (式 (17)) を SI (国際単位系) では基本単位である熱力学的温度 (絶対温度) Θ (単位は K(ケルビン)) として定義されている [1][4]。

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

また日常使われる摂氏温度 θ [°C] 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 [4] ^{脚注 23}。

$$\Theta = \theta + 273.15$$

この熱力学的温度で表現すると、温度 Θ_H [K] と温度 Θ_L [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_H [J] と熱量 Q_L [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 ^{脚注 24}。

$$\frac{|Q_{L \text{ 可}}|}{|Q_{H \text{ 可}}|} = \frac{\Theta_L}{\Theta_H} \quad (20)$$

変形し次式の様に表すこともできる ^{脚注 25}。

$$\frac{|Q_{H \text{ 可}}|}{\Theta_H} = \frac{|Q_{L \text{ 可}}|}{\Theta_L} \quad (22)$$

式 (5)^{p.6} と式 (20) より、温度 Θ_H [K] の熱源と温度 Θ_L [K] の熱源 ($\Theta_H > \Theta_L$) で動作する可逆熱機関の効率は次式 (24) で表される ^{脚注 26}。

$$\eta_{\text{HL 可}} = \frac{|Q_{H \text{ 可}}| - |Q_{L \text{ 可}}|}{|Q_{H \text{ 可}}|}$$

^{脚注 23}関数 ϕ と摂氏温度 θ [°C] の関係は次式で表される。

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

^{脚注 24}関数 $g(T_H, T_L)$ は次のように表される。

$$\frac{|Q_{L \text{ 可}}|}{|Q_{H \text{ 可}}|} = \frac{\Theta_L}{\Theta_H} = g(T_H, T_L) \quad (18)$$

$$(19)$$

^{脚注 25}絶対値を外すと Q_H [J] と Q_L [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次式となる。

$$\frac{Q_{H \text{ 可}}}{\Theta_H} = -\frac{Q_{L \text{ 可}}}{\Theta_L} \quad (21)$$

^{脚注 26}関数 $f(T_H, T_L)$ は次のように表される。

$$\frac{|W_{\text{可}}|}{|Q_{H \text{ 可}}|} = \frac{\Theta_H - \Theta_L}{\Theta_H} = f(T_H, T_L) \quad (23)$$

$$\begin{aligned}
&= 1 - \frac{|Q_{L, \text{可}}|}{|Q_{H, \text{可}}|} \\
&= 1 - \frac{\Theta_L}{\Theta_H} \\
&= \frac{\Theta_H - \Theta_L}{\Theta_H} \tag{24}
\end{aligned}$$

4.5 問題

- 熱源として 5°C (深層の海水の温度)、 20°C (大気の温度)、 100°C (沸騰しているお湯の温度)、 1000°C (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。
- 1000°C の高温熱源から 900°C 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°C から低温熱源 0°C 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°C である。この時、それぞれの可逆熱機関の効率を求めよ。
- 300 K の地球表面で 2.7 K の何もない宇宙空間 [5] との間と、約 6000 K の太陽表面 [6] 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)。
- 式 (8)^{p.7} と式 (20)^{p.13} より温度 $\Theta_1[\text{K}]$ の熱源と温度 $\Theta_2[\text{K}]$ の熱源 ($\Theta_1 > \Theta_2$) で動作する可逆ヒートポンプの成績係数を示せ。
- 低温熱源が 0 K であり、高温熱源が 300 K である場合に、可逆熱機関と可逆ヒートポンプを動作させた際の効率と成績係数を求めよ。

4.6 解答

- 可逆熱機関の効率は式 (24)^{p.14} 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°C と 1000°C の組み合わせが最も効率が高くなる。式 (24) 中 $\Theta_1[\text{K}]$ が高温熱源温度、 $\Theta_2[\text{K}]$ が低温熱源の温度であるので、それぞれの値を求める。

$$\begin{aligned}
\Theta_1 &= 1000^\circ\text{C} + 273.15 = 1273.15\text{ K} \\
\Theta_2 &= 5^\circ\text{C} + 273.15 = 278.15\text{ K} \\
\eta &= \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} = \frac{1273.15\text{ K} - 278.15\text{ K}}{1273.15\text{ K}} \simeq 0.781
\end{aligned}$$

効率は 0.781 である。

2. 可逆熱機関の効率は式 (24)^{p.14} で表される。1000 °C と 900 °C の組合せでの効率 η_h は次のように求められる。

$$\eta_h = \frac{1273.15 \text{ K} - 1173.15 \text{ K}}{1273.15 \text{ K}} \simeq 0.079$$

100 °C と 0 °C の組合せでの効率 η_h は次のように求められる。

$$\eta_h = \frac{373.15 \text{ K} - 273.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} \simeq 0.268$$

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 °C の低温熱源で効率 0.268 を得るには 1130.14 °C の高温熱源が必要である。

3. 可逆熱機関の効率は式 (24)^{p.14} で表される。何もない宇宙空間との組合せでの効率 η_{space} は次のように求められる。

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

太陽との組合せでの効率 η_{sun} は次のように求められる。

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

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. 可逆ヒートポンプの成績係数は式 (8)^{p.7} より

$$\epsilon_{12 \text{ 可}} = \frac{|Q_{1 \text{ 可}}|}{|Q_{1 \text{ 可}}| - |Q_{2 \text{ 可}}|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_{2 \text{ 可}}|}{|Q_{1 \text{ 可}}|}}$$

ここに式 (20)^{p.13} を代入する。

$$\epsilon_{12 \text{ 可}} = \frac{1}{1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}} = \frac{\theta_1}{\theta_1 - \theta_2}$$

可逆ヒートポンプの成績係数は熱源の温度により上式のように表される。

5. 可逆熱機関の効率は式 (24)^{p.14} で表される。0 K と 300 K の組み合わせでの効率 $\eta_{0\text{K}}$ は次のように求められる。

$$\eta_{0\text{K}} = \frac{300 \text{ K} - 0 \text{ K}}{300 \text{ K}} = 1$$

このように低温熱源が 0 K である場合には高温熱源の温度にかかわらず効率は 1 となり、高温熱源から受け取った熱は全て仕事に変換できる。次に可逆ヒートポンプの成績係数は上問の解答より成績係数 $\epsilon_{0\text{K}}$ は次のように求められる。

$$\epsilon_{0\text{K}} = \frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K} - 0 \text{ K}} = 1$$

このように低温熱源が 0 K である場合には高温熱源の温度にかかわらず可逆ヒートポンプの成績係数は 1 となり、高温側で得られる熱は仕事からのみであり、低温熱源から熱を奪うことはできない。

5 エントロピー

5.1 定義

エントロピーを定義する^{脚注 27}。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 28}。すなわち、熱力学第二法則（1 節 P.1）が時間の流れの方向を示したように、時間の流れる方向を数値で表す指標とする。時間が流れる方向の変化に対して断熱された系ではエントロピーが増大するように定義したい^{脚注 29}。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（全体として断熱されていることが大前提である）。

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）、どちらに時間が流れてもよいので、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場合、不可逆の変化であれば時間の経過で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（条件 3-1）と条件 2（条件 3-2）が成り立つ。

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

$$dS_{\text{可逆断熱}} = 0 \quad (25)$$

条件 2 の不可逆の変化で増加する性質を考える。時間の流れる方向での変化でエントロピーが増加し、逆の時間の流れだと減少するようにする。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 30}（2.3 節 P.4）。そこで、熱を受け取る場合や発熱する場合にエントロピーが増えるように定義する。これまでに熱を受け取ったり発熱をする場合には熱 Q は正と定義しているので、それに対応するエントロピーの変化量も正とするように条件 2 は次のように表す。

$$Q > 0 \quad \text{のとき} \quad dS > 0 \quad (26)$$

条件 3 の全体は断熱された内部に複数の系があり内部で熱のやり取りのある系として、一つの熱源とサイクルを含む系、二つの熱源とサイクルを含む系、複数の熱源とサイクルを含む系について、条件 1（条件 3-1）、条件 2（条件 3-2）が成り立つかそれぞれ考える。

4.4 節 P.13 で可逆サイクルの関係で出てきた Q/θ が上の式 (25) と式 (26) の関係を満たすため、エントロピーの定義の候補として、全体として断熱された中に熱源とサイクルがある場合に条件を満たすか検討をしていく。

脚注 27 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 [2][3] 等で確認するとよい。

脚注 28 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。

脚注 29 複雑な現象で、次にどちらの方向に現象が動いていくのかがすぐには分からない場合に、どちらに動くか判断する指標となる。

脚注 30 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。

5.2 一つの熱源

全体で断熱された系の中に、一つの熱源を含む系として、熱力学第二法則トムソンの表現に合う系と反する系でのエントロピーの定義を考える。その中でも一つの熱源では条件 3-2（全体で条件 2-不可逆で増加が成り立つ）を考える。

熱力学第二法則トムソンの表現に合う系を考える。図 13 のように、全体で断熱された系の中に、単一熱源系（温度 θ ）と仕事を熱に変換するサイクル系（摩擦など簡単に実現できる）の二つの系がある場合は熱力学第二法則トムソンの表現に合う。ここでエントロピーを Q/θ として計算をしてみよう。間のサイクルは同じ状態を繰り返しながら動作するのでエントロピーは変化しない^{脚注 31}。単一熱源系は熱を受け取るので熱は正となり $\Delta S_S = |Q|/\theta_H$ となる。単一熱源系でエントロピーは増加し、全体での変化量 ΔS_{total} は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta S_{total} &= \Delta S_{cycle} + \Delta S_S \\ &= 0 + \frac{|Q|}{\theta_H} \\ &> 0\end{aligned}$$

熱力学第二法則トムソンの表現にあう「時間の流れが正しい方向に流れている」場合に、全体でエントロピーは増加をしていることがわかる。正しい時間の向きでエントロピーが増加したので、エントロピーとして Q/θ を用いることはこの条件では目的にかなっている。

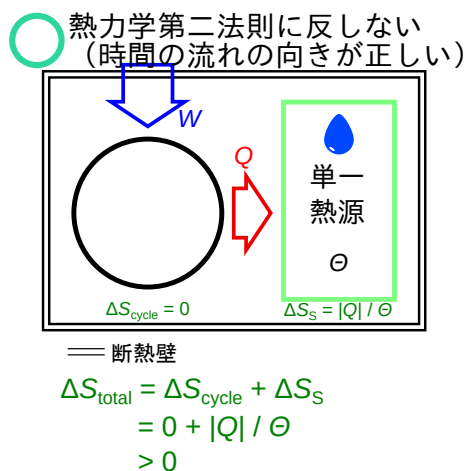


図 13 熱源とトムソンの表現

熱力学第二法則トムソンの表現に反する系を考える。図 14 のように、全体で断熱された系の中に、単一熱源系（温度 θ ）と単一熱源からの熱を仕事に変換する反トムソンサイクルの系の二つの系がある場合を考える。ここでもエントロピーを Q/θ として計算をしてみよう。単一熱源系は熱を渡しているため熱は負であり次式のように求められる。

$$\Delta S_S = -|Q|/\theta_H$$

脚注 31 ここまでの過程ではサイクルでエントロピーが変化しないことを示すことが出来ないが、エントロピーのイメージをつかんでもらうために、ここではサイクルでのエントロピーは変化しないものとする。ここでのサイクルでは仕事から熱に変換されることで増えるエントロピーと熱源へ熱を伝えることで減るエントロピーが等しい。

そして全体でも減少する。熱力学第二法則トムソンの表現に反する場合は「時間の流れが正しい方向に流れていない」ため、全体でエントロピーが減少する。ここからも Q/θ がエントロピーの定義としてふさわしいことがわかる。

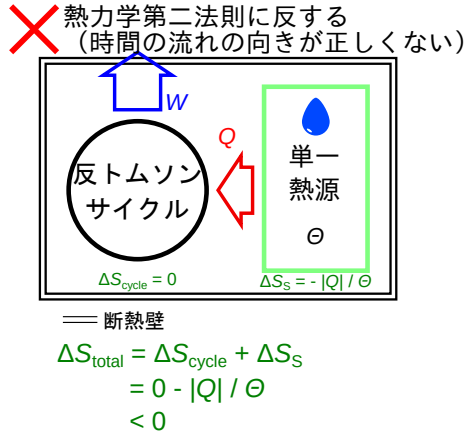


図 14 熱源と反トムソンサイクル

5.3 二つの熱源

全体で断熱された系の中に、二つの熱源と、可逆サイクル、熱力学第二法則クラウジウスの表現に合うサイクル、熱力学第二法則クラウジウスの表現に反するサイクルが含まれる系についてそれぞれ考えていく。

5.3.1 可逆変化

まず、条件 3-1 (系全体で条件 1「可逆では変化しない」が成り立つ) を考える。可逆サイクルと高温熱源の系、低温熱源の系があり、図 15 のように全体として断熱されている系を考える。この系は全体で断熱されていて可逆

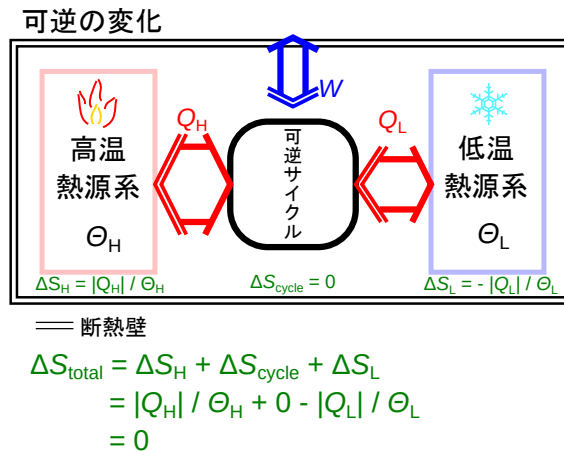


図 15 熱源と可逆サイクル

サイクルが可逆変化をするため、全体でエントロピーが変化しないような定義にしたい。全体としてのエントロ

ピーの変化 (ΔS_{total}) は次式のように各系のエントロピー変化の和を求めればよい (高温熱源のエントロピー変化は ΔS_{H} 、低温熱源のエントロピー変化は ΔS_{L} 、可逆サイクルのエントロピー変化は ΔS_{cycle} 、)。

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

この中で、サイクル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しない。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、可逆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。よって次式が成り立つ。

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 \quad (28)$$

熱源でのエントロピーの変化を考えるのに、可逆サイクルでの熱源とやりとりから考える。可逆サイクルでの熱と温度の関係は、式 (22)^{p.13} より以下の式で表される。

$$\frac{|Q_{\text{H 可}}|}{\theta_{\text{H}}} = \frac{|Q_{\text{L 可}}|}{\theta_{\text{L}}} \quad (22)$$

この式ではサイクルにはいる熱が正、出る熱が負と定義をしているので、熱 Q の絶対値を外しエントロピーを Q/θ とすると、次のように高温熱源での増加分と低温熱源での減少分が等しくなる。

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

この関係から系全体のエントロピーの変化はゼロとなることが分かる。

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{cycle}} + \Delta S_{\text{L}} = 0$$

つまり Q/θ をエントロピーとすると、可逆の過程で断熱された系では変化しない量となる。

5.3.2 正しい時間の流れ (熱力学第二法則に反しない)

条件 3-2 (全体で条件 2 が成り立つ) を考える。熱力学第二法則 (2 節 p.2) に合う場合には「時間の流れも正しい方向に流れている」と言えるためエントロピーが増加することを確認する。

熱力学第二法則クラウジウスの表現に合う、通常身の回りで起こりうる系を考える。身の回りで起こりうる現象として、高温から低温へ熱を伝える系を考える。

図 16 のように、全体で断熱された系の中に、高温熱源系 (温度 θ_{H})、低温熱源系 (温度 θ_{L})、高温から低温に熱 Q を伝えるだけのサイクルの系の三つの系がある場合は、サイクルを介して高温から低温に熱が伝わっているだけなので、熱力学第二法則クラウジウスの表現に合う。ここでもエントロピーを先ほどのように Q/θ として計算してみよう。間のサイクルは同じ状態で動作するのでエントロピーは変化しない。高温熱源系は熱を与えるので熱は負となり $\Delta S_{\text{H}} = -|Q|/\theta_{\text{H}}$ となる。低温熱源系は熱を受け取るので熱は正となり $\Delta S_{\text{L}} = |Q|/\theta_{\text{L}}$ となる。高温熱源系でエントロピーは減少し、低温熱源系でエントロピーは増加する。全体での変化量 ΔS_{total} は次のよう

になる。

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{total}} &= \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{cycle}} + \Delta S_{\text{L}} \\ &= \frac{-|Q|}{\theta_{\text{H}}} + 0 + \frac{|Q|}{\theta_{\text{L}}} \\ &= |Q| \left(-\frac{1}{\theta_{\text{H}}} + \frac{1}{\theta_{\text{L}}} \right) > 0\end{aligned}$$

温度は高温熱源系が低温熱源系よりも高いため、全体でエントロピーは増加をしていることがわかる。正しい時間の向きでエントロピーが増加したので、エントロピーとして Q/θ を用いることはこの条件では目的になっている。

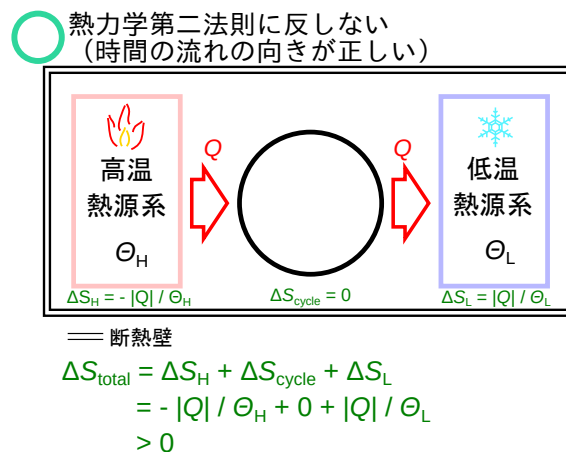


図 16 エントロピーとクラウジウスの表現

5.3.3 正しくない時間の流れ (熱力学第二法則に反する)

熱力学第二法則クラウジウスの表現に反する場合には時間の流れが正しく流れていない (逆に向いている) ためエントロピーが減少することを確認する。(図 17) のように、全体で断熱された系の中に、高温熱源系 (温度 θ_{H})、低温熱源系 (温度 θ_{L})、低温から高温に熱 Q を伝えるだけの反クラウジウスサイクルの系の三つの系がある熱力学第二法則クラウジウスの表現に反する場合である。ここでもエントロピーを先ほどのように Q/θ として計算を試みよう。間のサイクルは同じ状態で動作するのでエントロピーは変化しない。高温熱源系は熱を受け取るので熱は正となり $\Delta S_{\text{H}} = |Q|/\theta_{\text{H}}$ となる。低温熱源系は熱を与えるので熱は負となり $\Delta S_{\text{L}} = -|Q|/\theta_{\text{L}}$ となる。高温熱源系でエントロピーは増加し、低温熱源系でエントロピーは減少する。全体での変化量 ΔS_{total} は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{total}} &= \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{cycle}} + \Delta S_{\text{L}} \\ &= \frac{|Q|}{\theta_{\text{H}}} + 0 + \frac{-|Q|}{\theta_{\text{L}}} \\ &= |Q| \left(\frac{1}{\theta_{\text{H}}} - \frac{1}{\theta_{\text{L}}} \right) < 0\end{aligned}$$

温度は高温熱源系が低温熱源系よりも高いため、全体でエントロピーは減少していることがわかる。熱力学第二法則に反する正しくない時間の向きでエントロピーが減少したので、エントロピーとして Q/θ を用いることはこの条件では目的にかなっていない。

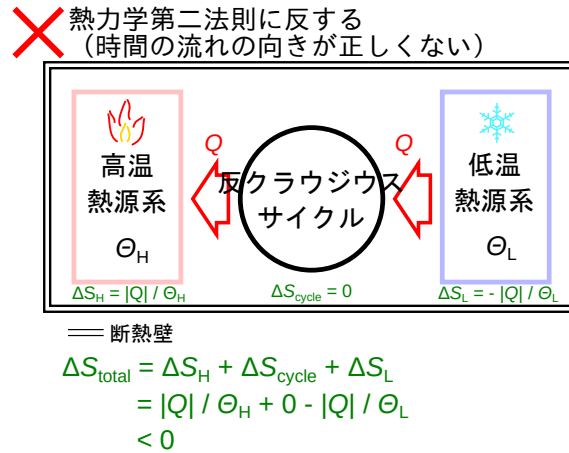


図 17 エントロピーと反クラウジウスサイクル

また、熱力学第二法則トムソンの表現に合う系と反する系についても付録 5.2^{p.17} に示すように、エントロピーとして Q/θ を使うと条件とあう。

5.4 複数の熱源

全体で断熱された系の中に、複数の熱源とサイクルがある場合を考える。n 個の熱源でエントロピーを Q/θ と定義した場合に、次式のように全体でエントロピーが増大すると仮定する。

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{\theta_{源 i}} \geq 0 \tag{29}$$

上式が成り立つ場合に、n+1 個の熱源でも次式のようにエントロピーが増大することを示す。

$$\sum_{i=1}^{n+1} \frac{Q_i}{\theta_{源 i}} \geq 0$$

このことが示せば、一熱源、二熱源では成り立つことをすでに示しているから、エントロピーの増大が複数熱源で一般的に成り立つと言える。

図 18 に示すように、n+1 個の温度の異なる熱源と、その全ての複数熱源と熱交換をする複数熱源サイクル M、熱源 n と熱源 n+1 の二つのみを熱源とする可逆サイクル R を考える。それぞれの熱源の温度は $\theta_{源 1}$ 、 $\theta_{源 2}$ 、 \dots 、 $\theta_{源 n}$ 、 $\theta_{源 n+1}$ 、サイクル M と熱源とで作用する熱を $Q_{M,1}$ 、 $Q_{M,2}$ 、 \dots 、 $Q_{M,n}$ 、 $Q_{M,n+1}$ 、可逆サイクル R が熱源 n、熱源 n+1 とやり取りする熱をそれぞれ $Q_{R,n}$ 、 $Q_{R,n+1}$ とする。熱源のエントロピー変化を考えるので、熱は熱源が受け取る向きを正とする。熱が正となる向きを矢印の向きとしている。

可逆サイクル R と複数熱源サイクル M は、熱源 n+1 と同じ大きさで違う向きの熱のやり取りをさせる。式で

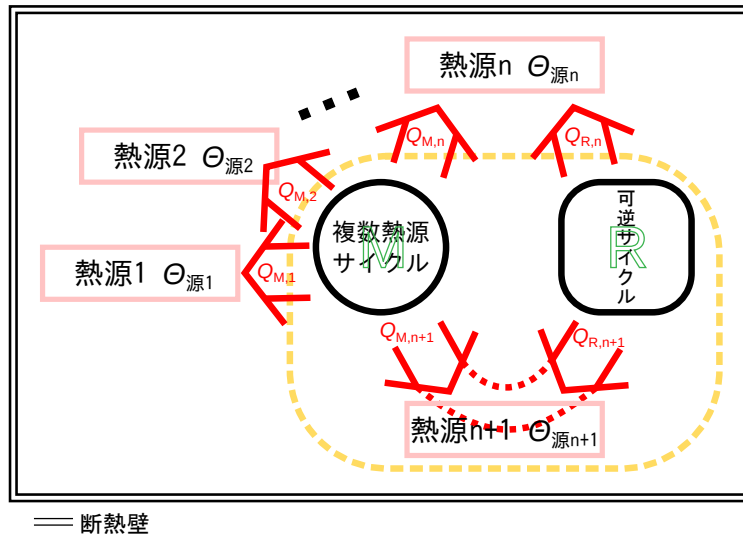


図 18 複数熱源

表すと次式となる^{脚注 32}。

$$Q_{M,n+1} + Q_{R,n+1} = 0 \quad (30)$$

複数熱源サイクル M、熱源 n+1、可逆サイクル R をまとめて一つのサイクルとして考えると、式 (29) の $\frac{Q_n}{\theta_n}$ の項はサイクル M と可逆サイクル R での熱の和で $\frac{Q_{M,n}}{\theta_n} + \frac{Q_{R,n}}{\theta_n}$ となり、次式が成り立つ。

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{Q_{M,i}}{\theta_{源 i}} + \frac{Q_{M,n}}{\theta_{源 n}} + \frac{Q_{R,n}}{\theta_{源 n}} \geq 0 \quad (31)$$

可逆サイクル R は熱源 n と熱源 n+1 の二つを熱源とするため式 (22) が適用できる。

$$\frac{Q_{R,n}}{\theta_{源 n}} + \frac{Q_{R,n+1}}{\theta_{源 n+1}} = 0$$

式 (31) へ代入する。

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{Q_{M,i}}{\theta_{源 i}} + \frac{Q_{M,n}}{\theta_{源 n}} + \frac{Q_{R,n+1}}{\theta_{源 n+1}} \geq 0$$

式 (30) により次式を得る。

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{Q_{M,i}}{\theta_{源 i}} + \frac{Q_{M,n}}{\theta_{源 n}} + \frac{Q_{M,n+1}}{\theta_{源 n+1}} \geq 0$$

$$\sum_{i=1}^{n+1} \frac{Q_{M,i}}{\theta_{源 i}} \geq 0$$

これで、複数熱源でも正しい時間の流れ（熱力学第二法則に反しない場合）ではエントロピーは増大することが確認できた。

脚注 32 それぞれのサイクルの仕事の大きさが違う場合は、同じサイクル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。

5.5 無限個の熱源

前節で複数の熱源でエントロピーが増大することが確認できた。複数熱源の数を限りなく無限個として、一つの熱源と極微量の熱量 δQ を交換すると、次式が成り立つ。

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\delta Q_i}{\theta_{\text{源 } i}} \geq 0$$

これは全体が断熱された中で、サイクルと熱のやり取りをしている一つの熱源の温度が変わる際にも適用できる。極微小な熱量 δQ を受ける際のサイクル一周分の熱源のエントロピー変化 ΔS は次のように表すことができる^{脚注 33}。

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{\theta_{\text{源}}} \geq 0$$

5.6 エントロピーの定義

熱量をその時の絶対温度で割った値でエントロピーの変化量を定義すると、複数の熱源においてははじめに示した条件を満たすことが示せた。しかし、ただ熱量でエントロピーを定義してしまうとエントロピーは状態量とならず、状態変化の過程が明らかな特別な状況でしか不可逆の指標として使えないため広く応用することができない。そこで、エントロピーの定義における熱 Q を可逆過程の熱 $Q_{\text{可}}$ とするとエントロピーは状態量となり、ある特殊な状態が二つある場合にそれぞれに不可逆の度合いを計算することが出来るようになる。すなわち、どちらからどちらに時間が流れるのかがエントロピーを計算することで求めることが出来るようになり、応用の幅が大きく広がる。このことからエントロピーは可逆過程の熱をその時の絶対温度で割った値として次式 (32) のように定義する。

$$\Delta S \equiv \frac{Q_{\text{可}}}{\theta} \quad (32)$$

上式からエントロピーの単位は [J/K] である。

また、極微小な可逆過程の熱量 $dQ_{\text{可}}[\text{J}]$ により、次式のようにもエントロピーは定義できる^{脚注 34}。

$$dS \equiv \frac{dQ_{\text{可}}}{\theta} \quad (33)$$

可逆過程の熱でエントロピーを定義したが、通常（不可逆過程）の熱のやり取りがあった場合にエントロピーが計算できなくなるわけではない。

5.7 問題

1. 断熱された閉じた系の中で温度 $\theta_A[\text{K}]$ の物体 A から温度 $\theta_B[\text{K}]$ の物体 B へ熱 $Q[\text{J}]>0$ 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。

脚注 33 \oint は周回積分を表し、ここではサイクル一周分の積分である。

脚注 34 通常の熱は状態により計算できないため δQ で極微量を表したが、可逆過程の熱は状態により決まる値で極微小な変化量として計算できるため dif で表す。

5.8 解答

1. エントロピーの変化は式 (32)^{p.23} 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。

$$\Delta S_A = \frac{-Q}{\theta_A}$$

熱が与えられる物体 B では次式となる。

$$\Delta S_B = \frac{Q}{\theta_B}$$

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。

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{-Q}{\theta_A} + \frac{Q}{\theta_B}$$

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

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{-Q}{\theta_A} + \frac{Q}{\theta_B} > 0$$

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。

6 まとめ

時間の流れの向きを示す不可逆性と熱の関係を表す熱力学第二法則 (1 節^{p.1}) を示した。また、熱と仕事エネルギーであり保存されることを表した熱力学第一法則、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。 - 4.1 節^{p.8}
- 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 (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。

$$\frac{|Q_{2\text{ 可}}|}{|Q_{1\text{ 可}}|} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad (20)$$

$Q_{1\text{ 可}}$ [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。

$$\frac{Q_{1\text{ 可}}}{\theta_1} = -\frac{Q_{2\text{ 可}}}{\theta_2} \quad (22)$$

- 4.4 節^{p.13}

高温の温度 θ_1 [K] から低温の θ_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 (24) 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。

$$W = Q_1 \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

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。

不可逆の指標として全体として断熱された系で時間が進むと（不可逆となると）増えるように、エントロピーを定義した 5 節 P.16。エントロピーの定義は次式で表される。

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{\Theta} \quad (33)$$

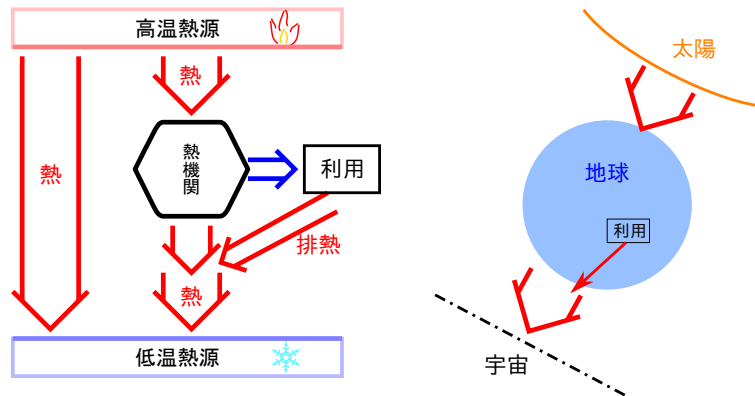


図 19 熱の利用

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 19）。ただ石炭を空气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 [6] を高温熱源、2.7 K の何も無い宇宙空間 [5] 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を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。

参考文献

- [1] 計量研究所, 1990 年国際温度メモリ (ITS-90), 計量研究所報告, 40 (4), pp. 60-69, 1991.
- [2] Yunus A.Cengel and Michael A.Boles, 浅見敏彦 ら 共訳, 基礎熱力学, オーム社, 1997.

- [3] 田崎 晴明, 熱力学-現代的な視点から, 培風館, 2000.
- [4] 計量標準総合センター, <http://www.nmij.jp/library/units/si/>, 国際単位系 (SI) の要約 日本語版, 2006.
- [5] D. J. Fixsen, The temperature of the cosmic microwave background, *The astrophysical journal*, 707 (2), pp. 916-920, <http://dx.doi.org/10.1088>
- [6] 国立天文台, 理科年表 平成 25 年 (机上版) , p. 96, 丸善出版, 2012.
- [7] 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*, 38 (5), pp. 501-507, 1990.
- [8] 日経ものづくり, 高効率エンジン, 12, pp. 32-45, <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/HONSHI/20111122/201803/>, 2011.
- [9] トヨタグローバルニュースルーム, <http://newsroom.toyota.co.jp/jp/detail/mail/1696794>.
- [10] 浅間 英樹 ら, 家庭用エアコンの実使用時における成績係数に関する研究: 独立戸建住宅 13 棟に設置されたエアコンの測定結果, *日本建築学会環境系論文集*, 72(613), pp. 35-40, <https://doi.org/10.3130/aije.72.35>, 2007.