

## 3章 熱力学第二法則

熱力学第二法則: 自発変化(不可逆変化)の方向を規定するもの  
熱力学関数: エントロピー  $S$  → 自由エネルギー  $A, G$

## 3-1 エントロピーの熱力学定義

・自発変化(不可逆変化)の例

- ①気体の真空への拡散(圧力非平衡) ②熱の移動(温度非平衡)  
③平衡圧までの物質の蒸発(圧力非平衡) ④化学反応

・系の安定性に寄与するもの

内部エネルギー  $U$  の他に, エントロピー  $S$  (例: 固体→液体→気体)  
[同一条件のもとで, 系の生じやすい状態とは一確率の問題(例: トランプ)]

・エントロピー  $S$  の熱力学定義 (エントロピー変化)

$$dS = d'Q_r / T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,r}^2 dS = \int_{1,r}^2 \frac{d'Q_r}{T}$$

( $r$ : 可逆変化)  
常に系の平衡状態を  
保って変化する

・エントロピー  $S$  の熱力学定義 (エントロピー変化)

$$dS = d'Q_r / T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,r}^2 dS = \int_{1,r}^2 \frac{d'Q_r}{T}$$

( $r$ : 可逆変化)  
常に系の平衡状態を  
保って変化する

(1)  $d'Q_r$ : 系を乱雑化させる要素,  $T$ : すでに存在している系の乱雑さの大きさ

(2) 可逆過程 (reversible process) ・ 不可逆過程 (irreversible process)

可逆変化 (reversible change): 温度  $T = T_e$ , 圧力  $P = P_e$  を保って変化  
(準静的変化)

(3) 自発変化であるかどうかの判断

最終的には, 系の状態変化に対するエントロピー変化  $\Delta S$  と換算熱量の  
総和の大きさを比較する。Clausiusの不等式 → (3-6 熱力学第二法則)

換算熱量:  $d'Q/T_e$

換算熱量の総和:  $\int_1^2 (d'Q/T_e)$

以下, 3-2 熱機関, 3-3 カルノーサイクルを考慮して, 3-4 のエントロピー  
の性質(状態量)を導く。最後に, Clausiusの不等式を導く。

3-2 熱機関

・熱機関

熱エネルギーを力学的な仕事に変換するもの  
(サイクルを繰り返す)

・系は高熱源 ( $T_{1,e}$ ) から熱量  $Q_1$  を得て,  $-W$  の仕事をし,  $-Q_2 (> 0)$  の熱量を低熱源 ( $T_{2,e}$ ) に戻す。

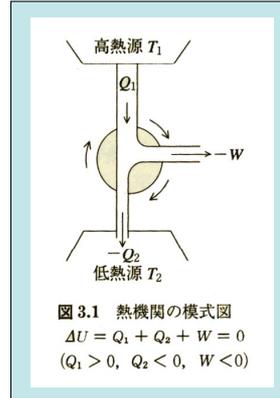
・熱機関の仕事効率の熱力学定義 ( $e$ )  
1サイクル後,

$$\Delta U = Q + W = (Q_1 + Q_2) + W = 0$$

$$\therefore -W = Q_1 + Q_2 \quad (Q_2 < 0)$$

したがって,

$$e = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$



3-3 カルノーサイクル(可逆熱機関)

・可逆サイクル: 温度  $T = T_e$ , 圧力  $P = P_e$  を保って変化

[系の温度 ( $T_1$ ) = 高熱源の温度 ( $T_{1,e}$ ), 系の温度 ( $T_2$ ) = 低熱源の温度 ( $T_{2,e}$ ) ]

・作業物質は理想気体 (物質質量  $n$ ) とする。

・1サイクルの過程

定温可逆膨張 I → 断熱可逆膨張 II → 定温可逆圧縮 III  
 → 断熱可逆圧縮 IV → 元の状態

(1) 定温可逆膨張 I ( $P_1, V_1, T_1$ ) → ( $P_2, V_2, T_1$ )

$$\Delta U_1 = 0$$

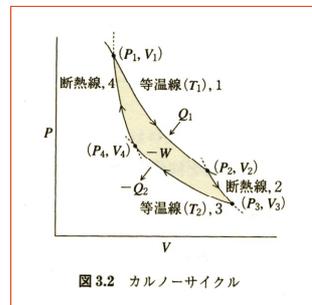
$$Q_{1,r} = -W_{1,r} = nRT_1 \ln(V_2 / V_1) \quad (Q_{1,r})$$

(2) 断熱可逆膨張 II ( $P_2, V_2, T_1$ ) → ( $P_3, V_3, T_2$ )

$$Q_{2,r} = 0$$

$$-W_{2,r} = -\Delta U_2 = -nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$[T_2 / T_1 = (V_2 / V_3)^{\gamma-1}]$$



(3)定温可逆圧縮Ⅲ  $(P_3, V_3, T_2) \rightarrow (P_4, V_4, T_2)$

$$\Delta U_3 = 0$$

$$-Q_{3,r} = W_{3,r} = -nRT_2 \ln(V_4 / V_3) \quad (-Q_{2,r})$$

(4)断熱可逆圧縮Ⅳ  $(P_4, V_4, T_2) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$

$$Q_{4,r} = 0$$

$$W_{4,r} = \Delta U_4 = nC_{V,m}(T_1 - T_2) = -W_{2,r}$$

$$[T_2 / T_1 = (V_1 / V_4)^{\gamma-1}]$$

$$V_2 / V_3 = V_1 / V_4 \rightarrow V_2 / V_1 = V_3 / V_4$$

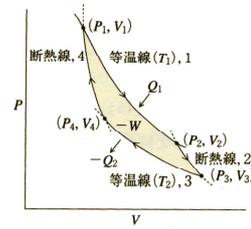


図 3.2 カルノーサイクル

1サイクル後,  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0$

$$-W_r = -(W_{1,r} + W_{2,r} + W_{3,r} + W_{4,r}) = -(W_{1,r} + W_{3,r})$$

$$= nRT_1 \ln(V_2 / V_1) + nRT_2 \ln(V_4 / V_3) = nR(T_1 - T_2) \ln(V_2 / V_1)$$

( $-W_r$ : 等温線・断熱線で囲まれた面積)

●カルノーの熱機関(可逆熱機関)の仕事効率( $e_r$ ):カルノーの定理  
(ここで,  $Q_{3,r}$ を  $Q_{2,r}$ と書き換える)

$$e_r = -W_r / Q_{1,r} = (Q_{1,r} + Q_{2,r}) / Q_{1,r} = (T_1 - T_2) / T_1 \quad [= (T_{1,e} - T_{2,e}) / T_{1,e}]$$

### 3-4 エントロピー (S) の性質

・カルノーサイクル(可逆サイクル)での結果

$$e_r = (Q_{1,r} + Q_{2,r}) / Q_{1,r} = (T_1 - T_2) / T_1 \rightarrow 1 + Q_{2,r} / Q_{1,r} = 1 - T_2 / T_1$$

$$Q_{2,r} / Q_{1,r} = -T_2 / T_1 \rightarrow \therefore Q_{1,r} / T_1 + Q_{2,r} / T_2 = 0$$

可逆サイクルでの換算熱量 ( $d'Q / T_e = d'Q_r / T$ ) の総和

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = \int_I \frac{d'Q_r}{T} + \int_{II} \frac{d'Q_r}{T} + \int_{III} \frac{d'Q_r}{T} + \int_{IV} \frac{d'Q_r}{T}$$

$$= \int_I \frac{d'Q_r}{T} + \int_{III} \frac{d'Q_r}{T} = \frac{Q_{1,r}}{T_1} + \frac{Q_{2,r}}{T_2} = 0$$

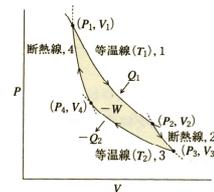


図 3.2 カルノーサイクル

・1サイクル後の系のエントロピー変化 ( $\Delta S$ )

$$\Delta S = (S_{1,final} - S_{1,initial}) = \oint dS = \oint \frac{d'Q_r}{T} = 0$$

・上式はすべての可逆サイクルに対して成り立つ。すなわち、そのサイクルの経路に依存せず、次式が成り立つ。→エントロピー  $S$  は状態量である。

$$\oint dS = 0$$

3-5 不可逆過程を含む熱機関

・カルノーの定理

作業物質に関わらず、可逆熱機関の仕事効率( $e_r$ )はすべて同じであり、高熱源( $T_{1,e}$ )と低熱源( $T_{2,e}$ )の温度で決まる。

同じ高熱源( $T_{1,e}$ )と低熱源( $T_{2,e}$ )のもとで作用する熱機関の中で、不可逆過程を含む熱機関の仕事効率( $e_{ir}$ )は、可逆熱機関のもの( $e_r$ )よりも小さい。

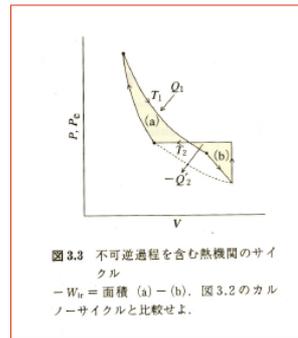
$$e_{ir} < e_r$$

<例> 両熱機関で $Q_1$ は同じとする。  
1サイクルの間に、系がした仕事( $-W$ )  
[面積:(a) - (b)] (図3.3) (図3.2と比較)

$$-W_{ir} < -W_r$$

$$\begin{aligned} \Delta U = 0, \therefore Q + W = 0, \quad -W = Q \\ -W_{ir} = Q_{1,r} + Q_2' < Q_{1,r} + Q_{2,r} = -W_r \\ [i.e., \quad Q_2' < Q_{2,r} < 0, \quad |Q_2'| > |Q_{2,r}|] \end{aligned}$$

$$e_{ir} = \frac{-W_{ir}}{Q_{1,r}} = \frac{Q_{1,r} + Q_2'}{Q_{1,r}} < \frac{T_{1,e} - T_{2,e}}{T_{1,e}} = \frac{-W_r}{Q_{1,r}} = e_r$$



・Clausiusの不等式 (最重要)

$$\begin{aligned} \frac{Q_{1,r} + Q_2'}{Q_{1,r}} < \frac{T_{1,e} - T_{2,e}}{T_{1,e}} \rightarrow 1 + \frac{Q_2'}{Q_{1,r}} < 1 - \frac{T_{2,e}}{T_{1,e}} \\ \frac{Q_2'}{Q_{1,r}} < -\frac{T_{2,e}}{T_{1,e}} \quad (Q_1, T_{2,e} > 0) \rightarrow \frac{Q_{1,r}}{T_{1,e}} + \frac{Q_2'}{T_{2,e}} < 0 \end{aligned}$$

不可逆サイクルでの換算熱量( $d'Q/T_e$ )の総和

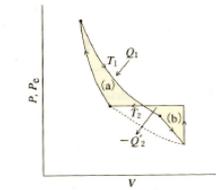
$$\begin{aligned} \oint \frac{d'Q_{ir}}{T_e} &= \int_I \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{II} \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{III} \frac{d'Q}{T_e} + \int_{IV} \frac{d'Q_r}{T_e} \\ &= \int_I \frac{d'Q_r}{T_e} + \int_{III} \frac{d'Q}{T_e} = \frac{Q_{1,r}}{T_{1,e}} + \frac{Q_2'}{T_{2,e}} < 0 \end{aligned}$$

任意の不可逆過程を含むサイクルにまで一般化する。→Clausiusの不等式

$$\rightarrow \oint \frac{d'Q_{ir}}{T_e} < 0$$

可逆サイクル( $d'Q = d'Q_r, T_e = T$ )も含めると(Clausiusの不等式)

$$\rightarrow \oint \frac{d'Q}{T_e} \leq 0$$



<第4回で提示>

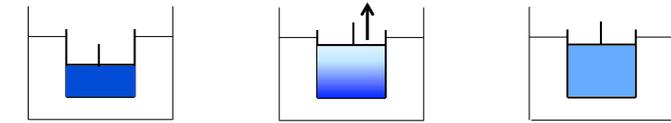
・可逆過程と不可逆過程の定義

系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程 (reversible process) という。これに対し、可逆過程でない過程を不可逆過程 (irreversible process) という。

・準静的過程 ( $P_e = P \pm dP, T_e = T \pm dT$ )

系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化する。

・温度  $T$  の恒温槽に浸したピストン付き容器中に存在する気体(系)の膨張



(a) (熱)平衡状態

長時間放置  
気体の圧力・密度が均一

(b) ピストンを急に引き上げた直後の状態

圧力・密度が不均一  
(外圧,  $P_e < P$ , 系の圧力)

(c) 準静的に膨張したときの状態

系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり膨張 ( $P_e = P - dP$ )

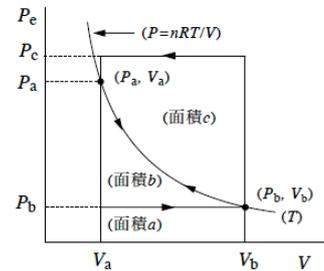
<第4回で提示>

・準静的過程(変化)と可逆過程(変化)

“系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程という”

・理想気体(系)の定温循環過程 [( $P_a, V_a$ ) → ( $P_b, V_b$ ) → ( $P_a, V_a$ )]  
準静的過程(変化)は可逆過程(変化)

第6回 理想気体  
定温変化  $\Delta U = 0$



理想気体の定温変化

$\Delta U = 0, \therefore Q = -W$

可逆 (準静的) サイクル

膨張:  $Q_1 = a + b$  ( $P_e = P - dP$ )

圧縮:  $Q_2 = -(a + b)$  ( $P_e = P + dP$ )

サイクル後,  $Q = Q_1 + Q_2 = 0$

外界に残る熱量:  $-Q = 0$

不可逆サイクル

膨張:  $Q_1 = a$  ( $P_e < P$ )

圧縮:  $Q_2 = -(a + b + c)$  ( $P_e > P$ )

サイクル後,  $Q = Q_1 + Q_2 = -(b + c)$

外界に残る熱量:  $-Q = b + c > 0$

図 3.2 理想気体の定温変化 (可逆・不可逆過程)