

## 2. 温度 Temperature

### 2-1 温度の単位 Unit of temperature

物理量は示強性状態量 intensive property と示量性状態量 extensive property とに分類されます。化学熱力学では、圧力と温度、化学ポテンシャルが代表的な示強性状態量で、エネルギー、エンタルピー、エントロピー、物質量（モル数）などは示量性状態量です。示量性状態量の値の大小を表すためには「大きい／小さい」という言葉を使いますが、示強性状態量の値の大小を表すためには、普通「高い／低い」という言葉を使うので注意してください。そのことに注意するだけで、正しい「物理」のようなものに早めに近づきやすくなると思います。

温度は「暑さ」や「熱さ」、「寒さ」や「冷たさ」の指標であることに間違いはありませんが、それを厳密に定義しようとする、簡単ではありません。

現在、国際単位系 (International System of Units) (仏: *Système International d'Unités*)

(*SI*) では、「熱力学的な温度の定義」を採用し、温度の単位は  $K$  (ケルビン) です。日常的には、米国 (アメリカ) 以外の国では摂氏 (Celsius) 温度 (Celsius scale)  $^{\circ}C$  (degree centigrade) が用いられ、米国では華氏 (Fahrenheit) 温度  $^{\circ}F$  が用いられます。

2019年5月20日以降、国際単位系では温度の単位  $K$  (ケルビン) の定義が、それ以前の定義から根本的に変更されることになりました (補足 0.D)。

ケルビン kelvin 温度が「熱力学的な温度の単位」という考え方自体は、それまで (補足 2.1.A) と変わりませんが、現在の  $K$  (ケルビン) 温度は「温度の単位の  $K$  は、ボルツマン Boltzmann 定数が、 $J K^{-1}$  ( $kg m^2 s^{-2} K^{-1}$ ) の単位で  $1.380 649 \times 10^{-23}$  という固定数値で表されるように定義される」と変更されています (補足 2.1.B)。

摂氏温度  $^{\circ}C$  は、元は水の凍る温度を  $0^{\circ}C$  とし、1気圧 (大気圧 1013 hPa) で水の沸騰する温度を  $100^{\circ}C$  として温度を決める考え方でした。でも、「大気圧」は天候の状態によっても変わりますし、標高 (海拔) によっても 1013 hPa からかなり変わります。現在でも  $^{\circ}C$  という単位の使用は認められていますが、 $0^{\circ}C = 273.15 K$ ,  $x^{\circ}C = (x + 273.15) K$  と定義されているので、水の凝固点と沸点で決められるものではありません。

華氏 (Fahrenheit) 温度  $^{\circ}F$  は、水と氷と食塩を混ぜてできる温度を  $0^{\circ}F$  とし、水の凝固点を  $32^{\circ}F$ 、結果的に人間の体温を  $100^{\circ}F$  程度とする温度目盛です。例えば成人の平熱 normal body temperature は  $97^{\circ}F$  から  $99^{\circ}F$ 、赤ちゃんや子供の平熱は  $98^{\circ}F$  から  $100^{\circ}F$  と言われます。摂氏温度  $t_C$   $^{\circ}C$  と華氏温度  $t_F$   $^{\circ}F$  の間の変換式として、 $t_C \times 1.8 + 32 = t_F$  という関係が使われます。

## 2-2 カルノーサイクルと逆カルノーサイクル

### Carnot cycle & reversed Carnot cycle

カルノーサイクルは温度の異なる2つの熱源の間で動作する仮想的な熱機関 ヒート エンジン heat engine で、流体（気体や液体）の熱膨張・収縮を利用して動力（仕事）を取り出すことができます。エントロピーと言う概念（補足2.2.A）も、熱力学第二法則（エントロピー増大則）（補足2.2.B）も、このカルノーサイクルの研究から導き出されたと言われています。

逆カルノーサイクルはカルノーサイクルの逆で、仕事を加えることで低温熱源から高温熱源に熱を移動する冷凍機・冷房機・ヒートポンプ型暖房機の働きをします。カルノーサイクルと逆カルノーサイクルは、実現不可能な仮想的な機関ですが、近いものを作ることは可能とされています。

### 2-2-1 カルノーサイクル Carnot cycle

高温熱源の温度を  $T_H$ 、低温熱源の温度を  $T_L$ 、圧力を  $P$ 、体積を  $V$  とします。カルノーサイクルは以下の過程が可逆的 かぎやくてき リヴァーシブル おこな reverssible に行われるものとします（図2.2.1）（補足2.2.C）。

(1→2) 等温放熱圧縮：流体 フルイド fluid（気体 ガス gas あるいは液体 リクワイド liquid）を低温熱源と接触させ、温度を  $T_L$  のまま変えずに収縮させます。理想気体の場合、この過程は状態方程式  $(PV = nRT)$  の温度一定  $(T = T_L = \text{一定})$  の場合が当てはまり、Boyle の法則  $(PV = nRT_L = \text{一定})$  にしたがって圧力が增大します。この過程で理想気体が外部にする仕事は、

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_L}{V} dV = nRT_L [\ln V]_{V_1}^{V_2} = nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.2.1)$$

です。ただし  $x$  の自然対数を  $\ln x$  と表記し、 $\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$  という関係と

$\ln x - \ln y = \ln \frac{x}{y}$  の関係を使いました。 $V_2 < V_1$  の関係から、 $W_{1 \rightarrow 2} < 0$  となります。

言い換えれば、この過程では  $|W_{1 \rightarrow 2}| = -W_{1 \rightarrow 2}$  のエネルギーに相当する仕事を、流体が外部から受けていることとなります。

ここでは熱機関として「熱源から吸収する熱」を  $Q$  の記号で表し、「外部にする仕事」を  $W$  の記号で表したいので、このような表記にしています。以降も「外部にする仕事」を記号  $W$  で表し、「熱源から受けた熱量」を記号  $Q$  で表します。

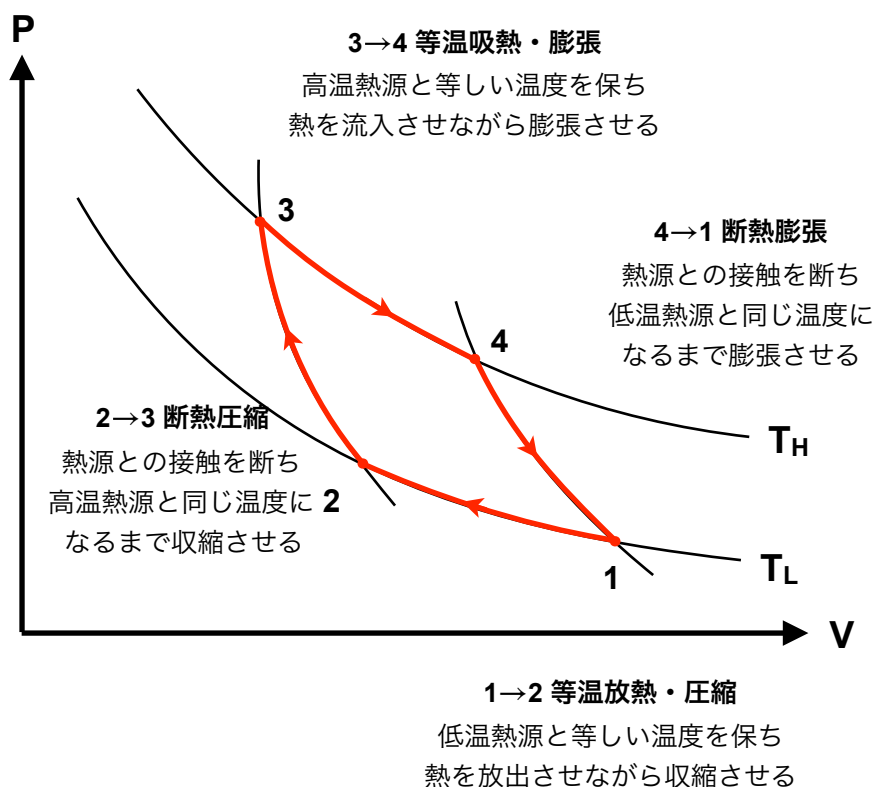


図 2.2.1 カルノーサイクルの PV 線図 (ダイヤグラム) の模式図

この過程では流体から低温熱源に熱が放出されますが、等温過程であり内部エネルギーに変化がないことから、受け取った力学的なエネルギーのすべてが熱として放出されます。「低温熱源から受ける熱量」を記号  $Q_L$  で表せば、

$$Q_L = W_{1 \rightarrow 2} = nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.2.2)$$

となります。実際には流体が低温熱源に  $|Q_L| = -Q_L$  の熱を放出しています。

等温圧縮過程で、実際に行われていることは「外部から仕事を受けて、低温熱源に熱を放出する」ことです。熱源から仕事を取り出したいのに、ここでは逆に「仕事・熱を与える」ことになってしまっていますが、この後の過程で、与えた仕事の量を上回る量の仕事を取り出すことになります。

(2→3) **断熱圧縮**：流体と熱源との接触を断ち、高温熱源の温度  $T_H$  と等しくなるまでさらに圧縮します。理想気体の断熱膨張・断熱圧縮では **Poisson の法則** ( $PV^\gamma = \text{一定}$ ;  $\gamma > 1$ ) が成立します ( $\gamma$  はギリシャ小文字の「ガンマ」)。 $\gamma$  は **比熱比 heat capacity ratio** と呼ばれ、**定圧モル比熱  $C_p$**  と **定積モル比熱  $C_v$**  の比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.2.3)$$

で表されます。この過程の進行する間は  $P_2V_2^\gamma = PV^\gamma$  の関係が成立することから、

$$P = \frac{P_2V_2^\gamma}{V^\gamma}$$

と書けます。そこで、この過程で外部にする仕事は、

$$\begin{aligned} W_{2\rightarrow3} &= \int_{V_2}^{V_3} PdV = \int_{V_2}^{V_3} \frac{P_2V_2^\gamma}{V^\gamma} dV = P_2V_2^\gamma \int_{V_2}^{V_3} V^{-\gamma} dV = P_2V_2^\gamma \left[ \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_2}^{V_3} \\ &= -\frac{P_2V_2^\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) \end{aligned}$$

となりますが、 $P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma$  の関係から、

$$W_{2\rightarrow3} = -\frac{P_3V_3}{\gamma-1} + \frac{P_2V_2}{\gamma-1}$$

とも書けて、 $P_2V_2 = nRT_L$ 、 $P_3V_3 = nRT_H$  の関係を使えば、

$$W_{2\rightarrow3} = -\frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma-1} \quad (2.2.4)$$

となります。この過程では「外部から仕事を受けて、系の温度をあげる（内部エネルギーが大きくなる）こと」が起きています。

(3→4) **等温吸熱・膨張**：流体を高温熱源と接触させ、温度を  $T_H$  のまま変えずに膨張させます。理想気体の場合、この過程では温度一定 ( $T = T_H = \text{一定}$ ) なので **Boyle の法則** ( $PV = nRT_H = \text{一定}$ ) にしたがって圧力が低下します。この過程で外部にする仕事は、

$$W_{3\rightarrow4} = \int_{V_3}^{V_4} PdV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_H}{V} dV = nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.2.5)$$

です。この過程は等温変化であり、内部エネルギーに変化がないことから、高温熱源から吸収される熱量は

$$Q_H = Q_{1\rightarrow2} = W_{1\rightarrow2} = nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.2.6)$$

となります。

(4→1) **断熱膨張**：流体の熱源との接触を断ち、低温熱源の温度  $T_L$  と等しくなるまで膨張させます。ここでは **Poisson の法則** ( $PV^\gamma = \text{一定}$ ;  $\gamma > 1$ ) が成立するので、この過程で外部にする仕事は、

$$W_{4 \rightarrow 1} = \int_{V_4}^{V_1} P dV = \int_{V_4}^{V_1} \frac{P_4 V_4^\gamma}{V^\gamma} dV = -\frac{P_4 V_4^\gamma}{\gamma - 1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_4^{\gamma-1}} \right)$$

です。また、 $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ 、 $P_4 V_4 = nRT_H$ 、 $P_1 V_1 = nRT_L$  から

$$W_{4 \rightarrow 1} = \frac{P_2 V_2 - P_3 V_3}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} \quad (2.2.7)$$

となります。

カルノーサイクルを一周させるときに取り出される仕事は、

$$\begin{aligned} W &= W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} \\ &= nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} + nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} + \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} \\ &= nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

となります。 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_L$ 、 $P_3 V_3 = P_4 V_4 = nRT_H$ 、 $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$ 、 $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$  の関係から、

$$\frac{P_4 V_4^\gamma}{P_3 V_3^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{P_2 V_2^\gamma} \Rightarrow \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.2.9)$$

の関係が成り立つので、式 (2.2.8) は

$$W = -nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} = nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.2.10)$$

とも書けます。

カルノーサイクルでは、(1→2) の等温圧縮の過程で熱  $-Q_L$  を放出し、(3→4) の等温膨張の過程では熱  $Q_H$  を吸収します。投入した熱の量に対して取り出せる仕事の割合のことを **熱効率 thermal efficiency** と呼びます。この値  $\eta$  ( $\eta$  はギリシャ小文字の「イータ」) は、式 (2.2.6) と式 (2.2.10) から、

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_1}{V_2}}{nRT_H \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.2.11)$$

と表されることがわかります。カルノーサイクルの熱効率は高温の熱源の温度  $T_H$  と低温の熱源の温度  $T_L$  の比だけで決まります。

## 2-2-2 逆カルノーサイクル Reverse Carnot cycle

逆カルノーサイクルは以下の過程（カルノーサイクルと逆のサイクル）が可逆的に行われるものとして（図 2.2.2）。

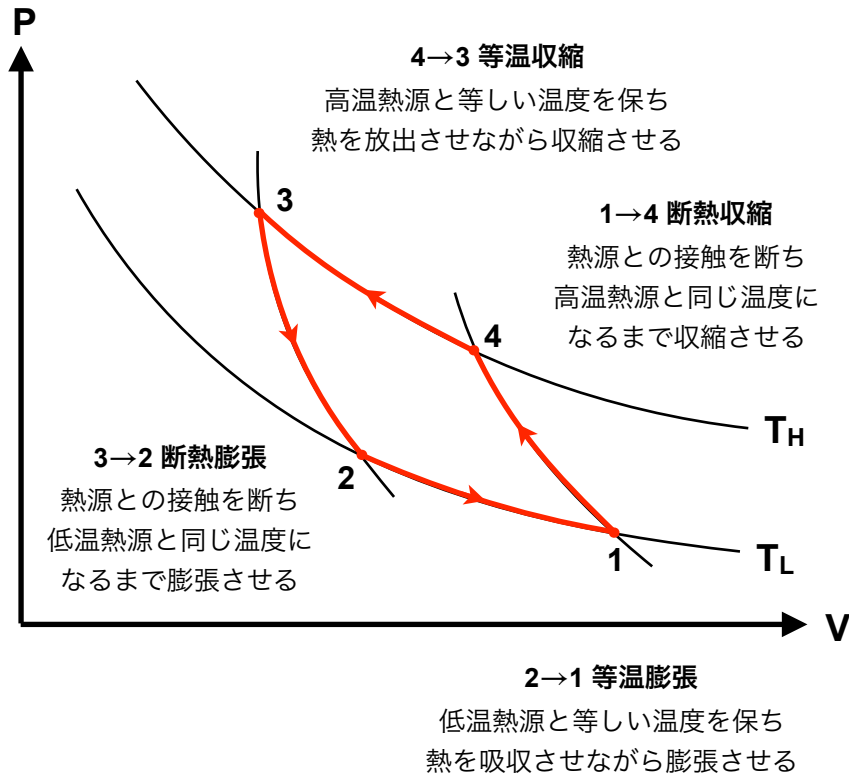


図 2.2.2 逆カルノーサイクルの PV 線図（ダイヤグラム）の模式図

(1→4) **断熱圧縮**：流体の熱源との接触を断ち、高温熱源の温度  $T_H$  と等しくなるまで圧縮します。理想気体の断熱膨張では Poisson の法則 ( $PV^\gamma = \text{一定}$ ;  $\gamma > 1$ ) が成立し、この過程で外部にする仕事は、

$$W_{1 \rightarrow 4} = \int_{V_1}^{V_4} P dV = - \int_{V_4}^{V_1} P dV = - \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} \quad (2.2.12)$$

と書けます。

(4→3) **等温放熱圧縮**：流体を高温熱源と接触させ、温度を  $T_H$  のまま変えずに圧縮します。理想気体の場合 Boyle の法則 ( $PV = nRT_H = \text{一定}$ ) にしたがって圧力が増大します。この過程で外部にする仕事は、

$$W_{4 \rightarrow 3} = \int_{V_4}^{V_3} P dV = - nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.2.13)$$

であり、高温熱源に放出する熱  $-Q_H$  は、

$$-Q_H = -W_{4 \rightarrow 3} = nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.2.14)$$

です。

(3→2) **断熱膨張**：流体の熱源との接触を断ち、低温熱源の温度  $T_L$  と等しくなるまで膨張させます。理想気体の場合 <sup>ポアソン</sup>Poisson の法則 ( $PV^\gamma = \text{一定}$  ;  $\gamma > 1$ ) に従い、この過程で外部にする仕事は、

$$W_{3 \rightarrow 2} = \int_{V_3}^{V_2} P dV = \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} \quad (2.2.15)$$

です。

(2→1) **等温吸熱膨張**：流体を低温熱源と接触させ、温度を  $T_L$  のまま変えずに膨張させます。理想気体の場合、<sup>ボイル</sup>Boyle の法則 ( $PV = nRT_L = \text{一定}$ ) にしたがって、この過程で外部にする仕事は、

$$W_{2 \rightarrow 1} = \int_{V_2}^{V_1} P dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT_L}{V} dV = nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.2.16)$$

です。また、このときに低温熱源から

$$Q_L = W_{2 \rightarrow 1} = nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.2.17)$$

の熱を吸収します。

逆カルノーサイクルを一周させるときに投入しなければならない仕事量  $-W$  は、

$$-W = nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.2.18)$$

となります。

逆カルノーサイクルでは、(2→1) の等温吸熱膨張の過程 (式 (2.2.17)) で低温熱源から

$$Q_L = W_{2 \rightarrow 1} = nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2}$$

の熱を吸収し、(4→3) の等温放熱圧縮の過程 (式 (2.2.13)) で高温熱源に

$$-Q_H = -W_{4 \rightarrow 3} = nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3}$$

の熱を放出します。

逆カルノーサイクルの**冷凍機**としての**成績係数** (coefficient of performance; COP) は、加えた仕事に対する「低温熱源から奪った熱の大きさ」として表され、

$$(\text{COP})_{\text{R}} = \frac{Q_{\text{L}}}{-W} = \frac{T_{\text{L}}}{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}} \quad (2.2.19)$$

となります。

逆カルノーサイクルの**ヒートポンプ**としての成績係数は、加えた仕事に対して「高温熱源に与えた熱の大きさ」として表され、

$$(\text{COP})_{\text{H}} = \frac{-Q_{\text{H}}}{-W} = \frac{T_{\text{H}}}{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}} \quad (2.2.20)$$

となります。

冷凍機やヒートポンプの成績係数は 1 を超えることが充分あり得ます。

日本冷凍空調工業会 (JRAIA) では空調機の**冷房能力**として、外気温が 35°C で室温を 27°C に保つ時の能力 (成績係数) を示すとします。本当は湿度も考慮されているのですが、それを無視すれば、逆カルノーサイクルによる理想的な成績係数は

$$(\text{COP})_{\text{R}} = \frac{273.15 + 27}{35 - 27} \simeq 37.5$$

となるので、1 kW の消費電力で 37.5 kW の冷房能力は原理的に可能ということになります。ヒートポンプ型暖房機としての使い方では、室温 20°C とし、外気温 7°C の時の能力を**暖房標準能力**、外気温 2°C の時の能力を暖房低温能力と呼ぶとされています。暖房標準能力について逆カルノーサイクルでの理想的な成績係数は

$$(\text{COP})_{\text{H}} = \frac{273.15 + 20}{20 - 7} \simeq 22.6$$

となり、1 kW の消費電力で 22.6 kW の暖房能力が原理的には可能です。

実際に市販されている比較的安価なエアコンのカタログでも、例えば消費電力 545 W で暖房能力が 2.5 kW などと記載されています。**抵抗加熱式**の電気ヒーターの場合には、消費電力が 545 W なら暖房能力も 545 W にしかありません。それに比べれば、実際に市販されているヒートポンプ型のエアコンのエネルギー効率がかなり高いことがわかります。

#### (補足 2.1.A) 2019 年以前の温度目盛の定義

2019 年以前には、国際単位系 (SI) では、ケルビン温度の基準として、水の<sup>さんじゅうてん トリプル ポイント</sup>**三重点 triple point** (水と氷と水蒸気が共存する状態) の温度が 273.16 K とされていました (図 2.1.1)。0 K は絶対零度と呼ばれ、それより低い温度は存在しません (熱力学の第三法則)。また、0 K と 273.16 K 以外の温度については「準静的な (可逆的な) 熱サイクルでの吸熱量と放熱量の比」として温度の比を定義する**熱力学温度目盛**



**thermodynamic temperature scale** という考え方をとり、それに基づいた温度の定義が採用されていました。

このことは、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、モル数  $n$ 、温度  $T$ 、気体定数  $R$  の時の理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \tag{2.1.A.1}$$

に相当する関係から、「理想気体」について

$$T \propto PV \tag{2.1.A.2}$$

として温度の比を定義するとしても、理屈の上では同じことですが、「準静的な（可逆的な）熱サイクル...」と言う定義のしかたの方が、もう少し現実性・一般性の高い意味はあったかもしれません。「準静的な（可逆的な）熱サイクル」は、現実には「ありえない」わけですが、実験の技術として「ゆっくり、ゆっくり変化をさせるように実験の工夫をすればするほど、準静的な状況に近づける」のに対して、「気体を減圧すればするほど『実在気体』が『理想気体』に近づく」としても、それを実現・評価するためには、かなり高度な実験・解析技術が必要になりそうです。

「準静的（可逆的な）熱サイクル」とは、カルノーサイクル、あるいはカルノーサイクルを組み合わせたものを意味します。

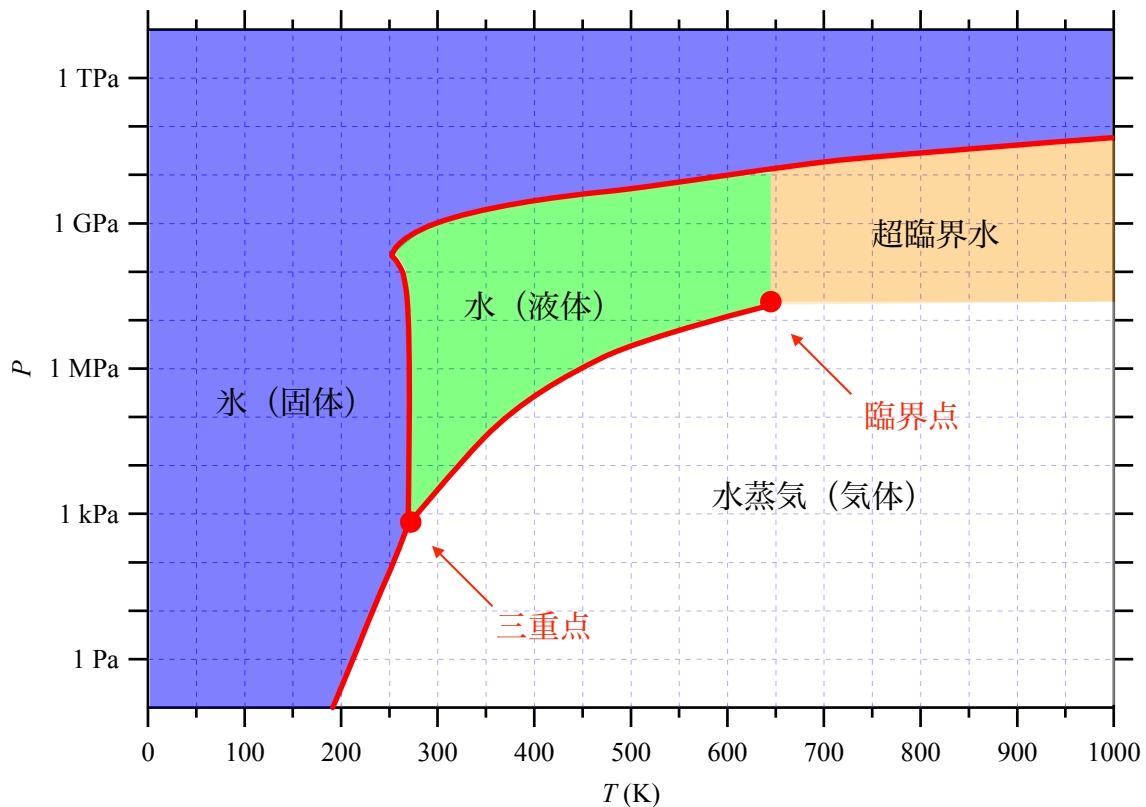


図 2.1.1 水の相図

**(補足 2.1.B) 2019 年以降の温度の定義**

2019 年から国際単位系では、「**熱力学温度 thermodynamic temperature の単位 K** は、**ボルツマン** サーモダイナミック テンパラチャスケール **Boltzmann 定数**  $k_B$  が  $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  と表されるように定義される」と変更されました（ボルツマン定数を表すために  $k$  と  $k_B$  のどちらの記号を使っても良いとします）。

0 K は絶対零度と呼ばれ、それより低い温度が存在しないと言う考え方は変わりません（レーザーが動作するとき、エネルギーの高い準位の占有率が、低い準位の占有率より高くなる場合があります、そのことが「負の温度」と言われる場合がありますが、熱平衡状態ではないので、そのことにあまり意味はありません）。

ボルツマン定数  $k_B$  を決めたとして、どうして 0 K 以外の温度が決まったことになるのかについては、いくつかの考え方がありそうです。

最も一般性・汎用性が高そう（いろいろな場面で使えそう）なのは、「温度  $T$  は、熱平衡にある系の（平均）エネルギー  $\langle E \rangle$  をエントロピー  $S$  で偏微分した値である」：

$$T = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial S} \quad (2.1.B.1)$$

と言う表現（考え方）と、「エントロピー  $S$  とは、微視的な状態 マイクロステイト microstate の取りうる場合の数  $\Omega$  ( $\Omega$  はギリシャ大文字の「オメガ」) の自然対数  $\ln \Omega$  と、ボルツマン定数  $k_B$  の積である」：

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.1.B.2)$$

と言う関係（ボルツマンのエントロピー式）を組み合わせる考え方かもしれません。

単純化して、「温度  $T$  のとき、単原子分子理想気体の分子あたりの平均運動エネルギー  $\langle \epsilon \rangle$  ( $\epsilon$  はギリシャ小文字のイプシロン) は

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3k_B T}{2} \quad (2.1.B.3)$$

と表される」としても同じ意味になります。

圧力  $P$ 、体積  $V$ 、モル数  $n$ 、温度  $T$  の理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (2.1.A.1 \text{ 再掲})$$

(気体定数  $R = N_A k_B$ ) から、温度  $T$  を

$$T = \frac{PV}{nR} \quad (2.1.A.2 \text{ 再掲})$$

と定義するとしても同じことです。このことは 2019 年以前より直接的な意味になりました。以前は気体定数  $R = N_A k_B$  の値が（厳密な意味では）確定していなかったため、理想気体の状態方程式は「異なる温度の比」を決めるものでしかありませんでした。圧力  $P$  と体積  $V$  は、「時間」「長さ」「質量」が定義済みなので以前から確定していましたが、現在はアボガドロ定数  $N_A$  とボルツマン定数  $k_B$  の積として気体定数  $R = N_A k_B$  も確定した値になったので、原理的には、理想気体の状態方程式だけから温度が決まります。

その他にも「自由度  $f$  の理想気体の定積モル比熱が  $C_V = f N_A k_B / 2$  で表される」「自由度  $f$  の理想気体の定圧モル比熱が  $C_P = (f/2 + 1) N_A k_B$  で表される」などとしても同じ意味になります。

いずれにしても、ボルツマン定数を決めれば、「観測可能」あるいは「計算可能」な物理量から、温度を決められることになるわけです。

## （補足 2.2.A）カルノーサイクルとエントロピー

カルノーサイクルでは、高温熱源から吸収される熱量は式 (2.2.6) で表されるように、

$$Q_H = W_{3 \rightarrow 4} = nRT_H \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.2.6 \text{ 再掲})$$

となります。低温熱源に放出する熱量は式 (2.2.2) のように

$$-Q_L = -W_{1 \rightarrow 2} = nRT_L \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.2.2 \text{ 再掲})$$

となりましたが、式 (2.2.9) の関係

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.2.9 \text{ 再掲})$$

から、

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (2.2.A.1)$$

の関係が成立します。

カルノーサイクルを1周すると、熱源から受けた熱  $Q$  を温度  $T$  で割った値  $Q/T$  の和は、ゼロになるという関係があります。小さいカルノーサイクルを組み合わせれば、準静的な過程を組み合わせるのである限り、どのような温度（熱）の履歴を経たとしても、温度  $T_1, T_2, T_3, \dots$  で熱源から微小な熱量  $dQ_1, dQ_2, dQ_3, \dots$  を受け取り、元の状態に戻った場合に

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \frac{dQ_3}{T_3} + \dots = 0 \quad (2.2.A.2)$$

の関係も成立します。そこで、一般的に温度  $T$  の時に受け取る微小熱量  $dQ$  に対して、

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \quad (2.2.A.3)$$

という微小量  $dS$  を定義すれば、 $S$  ( $dS$  を積分した値) は状態固有の量（違う状態の時には違う値になる場合もあるが、同じ状態の時には必ず同じ値をとる量）とみなすことができます。ドイツの物理学者 **Rudolf Clausius** は、このように定義される  $S$  を **エントロピー entropy (独: Entropie)** と呼び、その言葉が現在でも使われています。

言い換えれば、エントロピーは「(準静的過程で) 熱  $Q$  を温度  $T$  で受け取った時に  $Q/T$  増えるもの」と定義することができます。

カルノーサイクルでは、(i) 高温  $T_H$  での等温膨張の過程で  $Q_H$  ( $Q_H > 0$ ) の吸熱に対してエントロピーが  $\Delta S = Q_H/T_H$  増大し、(ii) 断熱膨張ではエントロピーは変化せず、(iii) 低温  $T_L$  での等温圧縮の過程で  $-Q_L$  ( $Q_L < 0$ ) の放熱に対してエントロピーが  $-\Delta S = -Q_L/T_L$  減少し、(iv) 断熱圧縮ではエントロピーは変化しません。

(無限に) 小さいカルノーサイクルを組み合わせれば、圧力と体積について任意の経路をたどった熱的な履歴を経て、元に戻る熱サイクルを表すことができます。経路によらず元に戻ると言う意味の積分を記号

$\oint \dots dx$  で表して、すべての過程が準静的（可逆的）であるとすれば

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2.2.A.4)$$

と言う関係が常に成立します。

1872-1875年に ルトヴィヒ ボルツマン **Ludwig Boltzmann** は、理想気体のエントロピーが以下の式で表されることを示しました。

$$S = k_B \ln W \quad (2.2.A.5)$$

ここで  $W$  は気体の マクロステイト **巨視的な状態 macrostate** に対応する マイクロステイト **微視的な状態 microstate** の数で、「確率」「可能性」の意味のドイツ語 ヴァーシャインリヒカイト *Wahrscheinlichkeit* が意識されて  $W$  という記号が用いられたようですが、ここでの  $W$  の意味は、日本の高校の数学で「場合の数」と呼ばれるものに相当します。単原子分子理想気体について「微視的な状態」は「個々の分子の位置と運動量」で決まると考えられます。定数  $k_B$  は現在はボルツマン定数と呼ばれ、2019年以降の国際単位系では  $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  ( $\text{Pa m}^3 \text{ K}^{-1}$ ) と定義されています。式 (2.2.A.5) は、**ボルツマンのエントロピー式** (ボルツマンの原理, ボルツマンズ **Boltzmann's entropy formula** エントロピーフォーミュラ) と呼ばれます。ボルツマンのエントロピー式は、理想気体だけでなく実在するどのような物質についても マイクロステイト **微視的な状態 microstate** の数を  $W$  とすれば成立します。

式 (2.2.A.5) では ていベース 底 base を オイラーナンバー オイラー数 Euler number  $e = 2.718\,281\,828\,46\dots$  (自然対数の底) とする自然対数  $\ln x = \log_e x$  を使っていますが、自然対数を使うこと自体には特別に物理的な意味があるわけではありません。底を任意の正の値  $b$  とする一般的な対数関数  $\log_b x$  を使うとしても、 $\log_b x = \frac{\ln x}{\ln b}$  の関係から、ボルツマン定数に相当する定数の値が変わると言うだけのことです。

### (補足 2.2.B) カルノーの定理と熱力学第二法則

サディ カルノー **Sadi Carnot** は、クワイサイスタティック 準静的 リヴァーシブル あるいは可逆的 reversible な動作をする熱機関では熱効率  $\eta$  ( $\eta$  はギリシャ小文字の「イータ」) が式 (2.2.11) :

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.2.11 \text{ 再掲})$$

に示すように 低温熱源の温度  $T_L$  と高温熱源の温度  $T_H$  のみで決まるということを示しましたが、それだけでなく、イリヴァンブル プロセス 準静的でない過程 (不可逆過程 irreversible process) が含まれる現実の熱機関を含めれば、熱効率  $\eta$  は

$$\eta \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.2.B.1)$$

となることも示しています。このことは カルノーズ セオレム **カルノーの定理 Carnot's theorem** あるいは **カルノーの原理 Carnot's principle** カルノーズ プリンシプル とも呼ばれ、熱機関の効率の上限をはっきりさせたという意味で、リアルに重要であったと想像されますが、現在このことは、世界で初めて セカンド ローオヴ **熱力学第二法則 second law of thermodynamics** サーモダイナミクス の意味する内容を明確に示すものであったと認められています。

「準静的であること」「可逆的であること」のために必要な条件はいろいろあるでしょうけれど、そのうちの最も重要なことに サーマル イクワイリブリアム **熱平衡 thermal equilibrium** の達成されていること」があります。「熱平衡」とは、(微視的にエネルギーのやりとりがあるとしても) 巨視的には熱の流れがなく、温度が一定・一様な状態を意味します。ところが、温度差がなければ熱も移動しないので、現実の熱機関で熱平衡状態を実現することは不可能です。カルノーサイクルのように「仮想的に熱平衡が常に維持されるような熱機関」は、もしあったとしても、実用的には何の役にも立たないでしょう。

熱エネルギーを力学的エネルギーに変換するための ヒート エンジン 熱機関 heat engine で使われる媒質の温度は、現実には熱機関を動作させるとき、常に高温熱源の温度  $T_H$  より低く、低温熱源の温度  $T_L$  より高い温度になっているはずで、このことが式 (2.2.B.1) のように表される「カルノーの定理」が成立することを受け入れなければいけ

ない最も直接的な根拠でしょう。「ピストンが動くときにシリンダーとの間に摩擦熱を生じるのは不可逆だから…」のように書かれる例を見る場合も多いのですが、そのことはあまり重要ではないかもしれません。

現実の熱機関の媒質が低温熱源と接する時の温度を  $T'_L$ 、高温熱源と接する時の温度を  $T'_H$  とすれば、 $0 < T_L \leq T'_L$ 、 $0 < T'_H \leq T_H$  の関係が成立しなければいけません。単純化すれば、熱効率は  $T'_L$  と  $T'_H$  で決まると考えられ、

$$T_L \leq T'_L, \frac{1}{T_H} \leq \frac{1}{T'_H} \Rightarrow \frac{T_L}{T_H} \leq \frac{T'_L}{T'_H}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T'_L}{T'_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.2.B.2)$$

として**カルノーの定理** (式 (2.2.B.1)) が導かれます。

また、逆カルノーサイクルのような装置を使って、現実に冷却機あるいはヒートポンプとして動作させる場合には、媒質は高温熱源の温度  $T_H$  より高い温度で高温熱源と接触させ、低温熱源の温度  $T_L$  より低い温度で低温熱源と接触させるのでなければ、実際には使い物になりません。

「熱は高温の側から低温の側へ移動する」ことが「カルノーの定理」の前提となっています。逆に「**熱は高温の側から低温の側へと不可逆に移動すること**」が「**熱力学第二法則**」の別の表現の仕方であるとも言えます。

ルドルフ クラウジウス

**Rudolf Clausius** は、カルノーの定理の意味する内容を一般化した「**クラウジウスの不等式**」：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2.2.B.3)$$

を示しました。ここで  $dQ$  は「(短い時間に) 温度  $T$  の熱源から受ける熱の大きさ」で、すべての過程が可逆的(熱平衡が成り立つ) なら式 (2.2.A.4) のような等式 equality イコオリテイ が成立しますが、高温熱源と接する吸熱過程 ( $dQ \geq 0$ ) で熱を受ける媒質の温度を  $T'$  とすれば、 $T' \leq T$  から、 $dS = dQ/T' \geq dQ/T$  となります。低温熱源と接する放熱過程 ( $dQ \leq 0$ ) では  $T' \geq T$  ですが、やはり  $-dS = -dQ/T' < -dQ/T \Rightarrow dS = dQ/T' > dQ/T$  の関係が成立します。クラウジウス Clausius が導入した「エントロピー  $S$  という状態量」を使えば、閉鎖系 closed system (外界と物質のやり取りをしない系) では、

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (2.2.B.4)$$

の関係が常に成立します。このことも**熱力学第二法則**と同じことを意味しています。

アイソレイテド システム

**熱力学第二法則**は「**孤立系 isolated system のエントロピーは、時間の経過とともに必ず増大する** (減少することはない)」と表現される場合が多く、そのために短く「**エントロピー増大則**」とも呼ばれます。「孤立系」とは、外界とエネルギーのやり取りも物質のやり取りもしない系のことを意味します。「地球 Earth (の表面)」は、太陽から光のエネルギーを受け続けているので、孤立系というわけではありません。地球だけでなく太陽や他の天体も含めた「宇宙 universe」うちゅう ユニヴァース が孤立系とすれば、そのエントロピーは必ず増大し続けるので、エントロピーが増大し尽くしたときに「**宇宙が終わる**」という見方もできます。

エントロピーはエネルギーと同じように、任意の系について定義できる「ある時点での状態量」です。時刻  $t$  での状態量  $S(t)$  が、ある時点 ( $t_1$ ) の状態量  $S_1 = S(t_1)$  から、別の時点 ( $t_2$ ) での状態量  $S_2 = S(t_2)$  に変わったとします。また、時刻  $t$  での熱移動の微小量を  $dQ(t)$ 、温度を  $T(t)$  とします。クラウジウスの不等式から、

$$S_2 - S_1 = \int_{S(t_1)}^{S(t_2)} dS(t) \geq \int_{Q(t_1)}^{Q(t_2)} \frac{dQ(t)}{T(t)} \quad (2.2.B.5)$$

と言う関係が導かれます。ただし、

$$\int_{S(t_1)}^{S(t_2)} dS(t) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dS(t)}{dt} dt$$

$$\int_{Q(t_1)}^{Q(t_2)} \frac{dQ(t)}{T(t)} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{T(t)} \frac{dQ(t)}{dt} dt$$

とします。

カルノーサイクルで「膨張や収縮，吸熱や放熱」をする媒質は、「熱を吸収する」「熱を放出する」ことで働いているのですが、その媒質が「熱を吸収する」ときには、それと同じ熱量が外界から供給されていますし、媒質が「熱を放出する」ときには、それと同じ熱量を外界が受け入れています。そこで「媒質を取り囲む外界」まで含めた孤立系（宇宙）を考えれば、その中では

$$dQ(t) = 0 \quad (2.2.B.6)$$

の関係が常に成立し、これを式(2.2.B.5)と組み合わせれば、結果として

$$S_2 - S_1 \geq 0 \quad (2.2.B.7)$$

となります。つまり「**孤立系のエントロピーは時間の経過とともに増大する**」こととなります。

もう少し広く、「断熱系 アディアバティック システム adiabatic system のエントロピーは、時間の経過とともに増大する」と言うこともできるはずですが、熱力学第二法則をそのように表現する例はあまり見かけません。「孤立系」と区別して「断熱系」と呼ぶときには、外界との間で熱と物質のやり取りはできないが、力学的なエネルギーのやり取りはできることを意味しますが、あまり現実的でないと言う面があるかもしれません。

クラウジウス Clausius は 1885 年に講演を行った内容を論文『自然界のエネルギー貯蔵とそれを人類の利益のために利用すること Über die Energievorräte der Natur und ihre Verwendung zum Nutzen der Menschheit』としてまとめ、この論文で、蒸気機関 スチーム エンジン steam engine が発明されて以降の人類のエネルギー利用の歴史に触れ、論文執筆当時の主なエネルギー資源であった石炭はいずれ枯渇すると述べ、将来的には滝の落下による水力発電など、太陽をエネルギー源とする自然エネルギーに移行しなければならないと結論しているそうです。

外部からエネルギーを供給することなく、永遠に運動し続ける仮想的な機械のことは パーペチュアル **perpetual motion machine** と呼ばれます。そのうち「エネルギーの供給を受けず外部に何かの仕事 ワーク work をし続けるタイプの機械」を パーペチュアル モーション マシン オヴ ザ ファースト カインド **perpetual motion machine of the first kind** と呼びます。「エネルギーの供給を受けずに運動し続ける機械があったとしても、それは外部に仕事 ワーク work をできない」と言うことを意味する **熱力学第一法則（エネルギー保存則）** を認めれば、「第一種永久機関があり得ると言う人は詐欺師か愚か者かのどちらかだ」とすぐに判断できます。

ところが、「カルノーサイクル」と「逆カルノーサイクル」を組み合わせれば、外部からエネルギーの供給を受けずに、（外部には仕事をできないとしても）「内部では仕事をして、永遠に動き続ける機械」を作れることになります。このタイプの仮想的な機械のことを パーペチュアル モーション マシン オヴ ザ セカンド カインド **perpetual motion machine of the second kind** と呼びます。そして、もし「自分が発生する熱・仕事」と「機械が自分にくれる仕事・熱」をカルノーサイクル・逆カルノーサイクルの中に組み込んだシステムを作れば、「自分は永遠に仕事・熱を貰ったり、与え続けることができる」ように思えるかもしれません。そのように思うこと自体は悪いことではないでしょうけれど、カルノーサイクルの研究からどのように **熱力学第二法則（エントロピー増大**

則) <sup>みちび</sup>が導かれるかを知れば、そのような「第二種永久機関」も、実際には成立しないとわかるでしょう。逆に「熱力学第二法則とは、**第二種永久機関が成立しない**という意味である」と言われることもあります。

### (補足 2.2.C) カルノーサイクルの具体例

カルノーサイクルは仮想的な概念でしかないので、具体的なイメージを持ちづらい面があるでしょう。ここでは<sup>もしきか</sup>模式化・<sup>メカニズム</sup>単純化した機構 mechanism を考え、「圧力」や「体積」「温度」に具体的な数値を当てはめて、カルノーサイクルでエネルギーやエントロピーがどのように変化するか調べてみることにします。

低温熱源としては 25°C の大気あるいは冷却水、高温熱源を 100°C の水蒸気あるいは熱水として、熱交換のできるシリンダーに窒素 N<sub>2</sub> ガスを密閉し、シリンダーに挿入したピストンを動かすことを考えてみます。窒素は理想気体とみなせるとして、比熱比は二原子分子理想気体について予想される  $\gamma = 1.4$  という値をとることとします。

(1) 低温 (常温)  $T_L = 25^\circ\text{C} = 298.15\text{ K}$ , 常圧

$P_1 = 1000\text{ hPa}$  でシリンダー中の窒素ガスの体積

$V_1 = 1\text{ L}$  から出発します。

$$P_1 V_1 = (1 \times 10^5\text{ Pa}) \times (1 \times 10^{-3}\text{ m}^3) = 100\text{ J}$$

であり、気体の物質量は

$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_L} = \frac{100\text{ J}}{(8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (298.15\text{ K})}$$

$$= 0.04034\text{ mol}$$

となります。ここで  $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  は気体定数です。

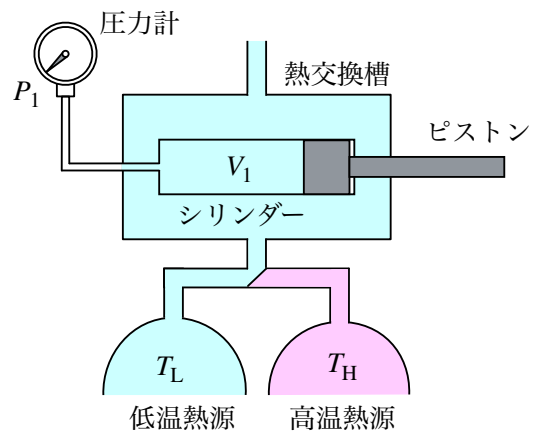
二原子分子理想気体では、温度  $T$  で  $n\text{ mol}$  の気体分子の持つことのできる運動エネルギーは。並進運動と回転運動とを合わせて、 $U = 5nRT/2$  と表されるので、この時にシリンダー内の窒素ガスの持つ運動エネルギー (内部エネルギー)  $U_1$  は

$$U_1 = U_L = \frac{5}{2} n R T_L = \frac{5}{2} P_1 V_1 = \frac{5}{2} \times 100\text{ J}$$

$$= 250\text{ J}$$

です。

実在気体の場合には、0 K での完全結晶相でのエントロピーをゼロとして、結晶相・液相・気相でのエントロピー変化と、相転移に伴うエントロピー変化も考慮すれば、現実の気相でのエントロピーの大きさに明確な意味を持たせることが可能なはずですが、ここでは理想気体として扱うので、相対的な変化にしか明確な意味はないとします。初めの状態で窒素 N<sub>2</sub> 気体の持つエントロピーをゼロとしても構わないと思いますが、それも少し気持ち悪いので、ここでは単原子分子理想気体についてのザックール・テトローデ式 <sup>サッカー テトロッドイクウエイション</sup> Sackur-Tetrode equation から導かれる「分子の並進運動に関する標準エントロピー」 $S_{\text{trans}}^\circ$  と、高温極限近似での「分子の回転運動のエントロピー」 $S_{\text{rot}}$  を考慮した「標準エントロピー」 $S^\circ$  (日本語 wikipedia 「標準モルエントロピー」)



$$S^\circ = S_{\text{trans}}^\circ + S_{\text{rot}}^\circ$$

$$S_{\text{trans}}^\circ = nR \left( \frac{3}{2} \ln \frac{M}{1 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{1 \text{ K}} - \ln \frac{P^\circ}{1 \text{ Pa}} + 10.36122 \right)$$

$$S_{\text{rot}}^\circ = nR \left( \ln \frac{I/\sigma}{10^{-47} \text{ kg m}^2} + \ln \frac{T}{1 \text{ K}} - 2.696 \right)$$

に相当する値を計算してみることにします。ここで  $M$  は分子量で、ここでは質量数 14 の窒素のみを含む  $^{14}\text{N}_2$  として  $M = 28 \text{ g mol}^{-1}$  とします。 $P^\circ$  は標準圧力で、ここでは  $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  とします。 $\sigma$  は分子の対称数で二原子分子の場合  $\sigma = 2$  とされます。 $I$  は分子の回転モーメント <sup>イナーシャ</sup> inertia で、 $^{14}\text{N}$  原子一つ分の質量が  $m_{\text{N}} = (14/N_{\text{A}}) \text{ g}$  と表されることと、 $\text{N}_2$  分子の結合距離が  $2r = 109.8 \text{ pm}$  ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$  は「ピコメートル」) [理科年表, p. 510 (2018)] とされていることから、

$$I = \frac{(14 \text{ g mol}^{-1}) \times r^2}{N_{\text{A}}} \times 2 = \frac{(14 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) \times \left( \frac{109.8 \times 10^{-12} \text{ m}}{2} \right)^2}{6.022 \ 140 \ 76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \times 2$$

$$= 1.40 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

と見積もられます。また、 $n = 0.04034 \text{ mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  として

$$S_{\text{trans}}^\circ = 6.067 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_{\text{rot}}^\circ = 1.659 \text{ J K}^{-1}$$

となり、この時点での標準エントロピーは

$$S_i^\circ = 7.726 \text{ J K}^{-1}$$

となります (この値そのものに、それほど重要な意味があるわけではありません)。

- (2) **等温圧縮**：熱交換槽に常温の大気あるいは冷却水を満たした状態で  $25^\circ\text{C}$  の等温に保ちながら、ピストンを、ごくゆっくりと押し込んで、シリンダー内の容積をはじめの半分の  $V_2 = 0.5 \text{ L}$  まで減少させることにします。Boyle の法則から、この操作が完了した時の圧力は、はじめの圧力  $P_1 = 1000 \text{ hPa}$  の 2 倍の  $P_2 = 2000 \text{ hPa}$  になります。この過程では、ピストンに押す力を加えながら、押す力と同じ向きに動かすので、シリンダー内の空気に仕事を与えることになります。この間にシリンダーから低温熱源に熱が放出されます。与えなければならない仕事量は、式 (2.2.1) から、

$$-W_{1 \rightarrow 2} = nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

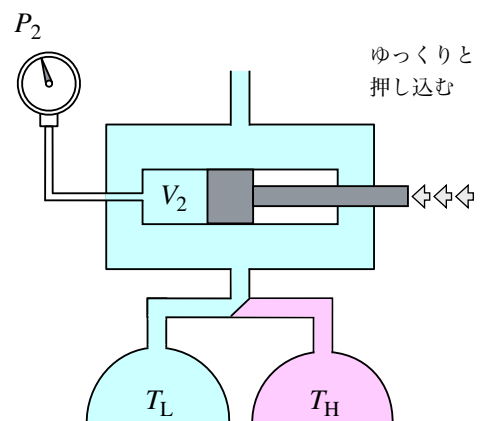
$$= (100 \text{ J}) \times \ln \frac{1 \text{ L}}{0.5 \text{ L}} = 69.3 \text{ J}$$

となります。またこの間に低温熱源に放出する熱も

$$-Q_L = -W_{1 \rightarrow 2} = 69.3 \text{ J}$$

です。

温度は  $T_L = 298.15 \text{ K}$  のままで変わらないので、シリンダー中の気体の内部エネルギーは





$$U_2 = U_L = \frac{5}{2} n R T_L = 250 \text{ J}$$

のままで変わりません。

この過程でのシリンダー中の気体のエントロピーの減少の大きさは、

$$-\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\frac{Q_L}{T_L} = \frac{69.3 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = 0.233 \text{ J K}^{-1}$$

です。式(2.2.2)と  $R = N_A k_B$  ( $N_A$  はアボガドロ定数,  $k_B$  はボルツマン定数) の関係から, このエントロピーの減少の大きさは、

$$-\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\frac{W_{1 \rightarrow 2}}{T_L} = n R \ln \frac{V_1}{V_2} = n N_A k_B \ln \frac{V_1}{V_2}$$

とも書けることがわかります。 $n N_A$  はシリンダー中の「分子の数」を意味します。標準エントロピーは

$$S_2^{\circ} = S_1^{\circ} + \Delta S_{1 \rightarrow 2} = 7.726 \text{ J K}^{-1} - 0.233 \text{ J K}^{-1} = 7.493 \text{ J K}^{-1}$$

に変化することになります。

この等温圧縮過程ではエントロピーの減少が  $-\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n N_A k_B \ln 2$  となりましたが, それは「体積が半分になった」ので「一つの気体分子の取りうる位置の『場合の数』が半分になった」からと解釈できます。一つの気体分子の位置の「取りうる場合の数」が  $\omega$  ( $\omega$  はギリシャ小文字のオメガ) だとして, この等温圧縮過程では  $\omega$  が半分の大きさになるはずですが、「 $n N_A$  個の分子」( $N_A$  はアボガドロ定数) の取りうる場合の数は,  $\Omega = \omega^{n N_A}$  ( $\Omega$  はギリシャ大文字のオメガ) であり, エントロピー  $S$  が「取りうる『場合の数』の自然対数 ナチュラル ロガリズム にボルツマン定数をかけた値である」と言う**ボルツマンのエントロピー式**の関係:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \omega^{n N_A} = n N_A k_B \ln \omega$$

が成立しています。

- (3) **断熱圧縮**: 熱源との接続を遮断するのは現実には難しいでしょうけれど, 熱の伝わり方は速くないので, 熱が伝わるより速く, ピストンを一瞬で押し込めば断熱圧縮に近い状況を実現できると考えることにします。断熱圧縮でシリンダー内の気体の温度を  $100^{\circ}\text{C}$  にまで上昇させるには、

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_3 V_3^{\gamma}$$

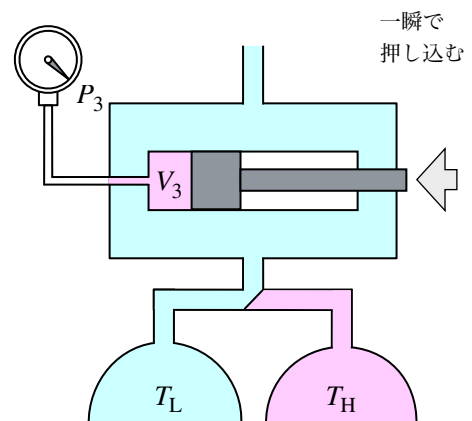
$$P_3 V_3 = n R T_H = \frac{P_1 V_1 T_H}{T_L}$$

の関係から, 体積を

$$\begin{aligned} V_3 &= V_2 \left( \frac{T_L}{T_H} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \\ &= (0.5 \text{ L}) \times \left( \frac{298.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} \right)^{\frac{1}{1.4-1}} = 0.2853 \text{ L} \end{aligned}$$

に変化させれば良いことになります。このとき圧力は

$$P_3 = P_2 \left( \frac{T_H}{T_L} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$



$$= (2000 \text{ hPa}) \times \left( \frac{373.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} \right)^{\frac{1.4}{1.4-1}}$$

$$= 4386 \text{ hPa}$$

に変化します。与えなければならない仕事量は、式 (2.2.4) から、

$$-W_{2 \rightarrow 3} = \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_H}{T_L} - 1 \right) = \frac{100 \text{ J}}{1.4 - 1} \left( \frac{373.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} - 1 \right) = 62.9 \text{ J}$$

となります。

シリンダー中の気体の温度は  $T_H = 373.15 \text{ K}$  になるので、シリンダー中の気体の内部エネルギーは

$$U_3 = U_H = \frac{5}{2} nRT_H = \frac{5P_1 V_1 T_H}{2T_L} = (250 \text{ J}) \times \frac{373.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} = 312.9 \text{ J}$$

になり、この過程でシリンダー中の気体の内部エネルギーの変化は、

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = U_H - U_L = (312.9 \text{ J}) - (250 \text{ J}) = 62.9 \text{ J}$$

です。

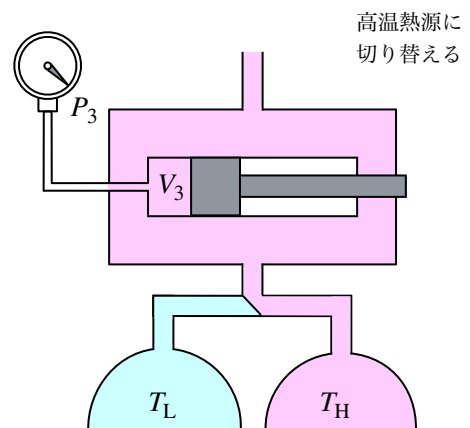
この過程ではシリンダー中の気体のエントロピーは変化しません。標準エントロピーは

$$S_3^* = S_2^* = 7.493 \text{ J K}^{-1}$$

のままです。

断熱圧縮過程で、体積が減少して気体分子の取りうる位置の「場合の数」が減っているのにエントロピーが減少しないのは、温度が上昇することで、気体分子の運動が活発になり、「取りうる位置の『場合の数』」の減少の分をちょうど打ち消すだけ「取りうる運動の『場合の数』」が増えているからと解釈できます。ここでは、体積が  $0.5 \text{ L}$  から  $0.2853 \text{ L}$  に減少したので「1分子の取りうる位置の場合の数の自然対数」の変化は  $\ln(0.2853/0.5) = -0.561$  となるはずであるのに対して、「1つの二原子分子の運動の『場合の数』が、(並進の自由度3, 回転の自由度2なので) 平均運動エネルギーの平方根の5乗に比例する」とすれば、 $298.15 \text{ K}$  から  $373.15 \text{ K}$  への変化では  $0.5 \times 5 \times \ln(373.15/298.15) = 0.561$  となります。確かに「エントロピーは『取りうる場合の数』の自然対数(にボルツマン定数をかけたもの)と等しい」と言う**ボルツマンのエントロピー式**の関係と、矛盾しないことがわかります。

- (4) 高温熱源への切り替え：断熱を保ちながら熱源を切り替えるのも現実には難しいでしょうけれど、ここでは熱交換槽の媒体を  $25^\circ\text{C}$  の大気あるいは冷却水から、 $100^\circ\text{C}$  の水蒸気あるいは熱水に、一瞬で切り替えることができます。



- (5) **等温吸熱膨張**：100°Cの等温に保ちながら、ピストンに加える力をゆっくりと抜いて行って、気体を膨張させます。この等温膨張によって圧力  $P_4$ 、体積  $V_4$  に到達したあとの次の過程（断熱膨張）で元の圧力  $P_1$ 、体積  $V_1$  に戻せるようにするために、素朴に考えれば、理想気体の状態方程式とポアソンの法則から

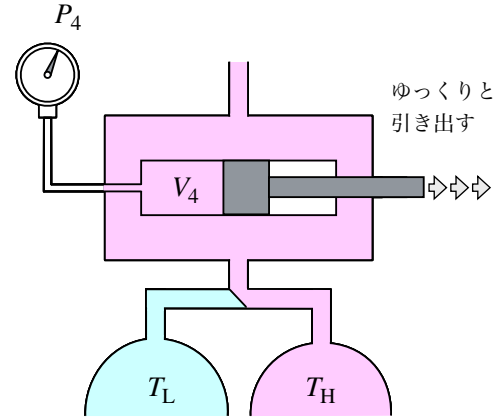
$$\begin{cases} P_1 V_1 = n R T_L \\ P_4 V_4 = n R T_H \\ P_1 V_1^\gamma = P_4 V_4^\gamma \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{P_1 V_1}{T_L} = \frac{P_4 V_4}{T_H} \\ P_1 V_1^\gamma = P_4 V_4^\gamma \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} V_1^{\gamma-1} T_L = V_4^{\gamma-1} T_H \\ \frac{P_1^{\gamma-1}}{T_L} = \frac{P_4^{\gamma-1}}{T_H} \end{cases}$$

なので、体積について

$$V_4 = V_1 \left( \frac{T_L}{T_H} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$= (1 \text{ L}) \times \left( \frac{298.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} \right)^{\frac{1}{1.4-1}} = 0.5707 \text{ L}$$



にまで膨張させれば良いことになります。このとき圧力は

$$P_4 = P_1 \left( \frac{T_H}{T_L} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = (1000 \text{ hPa}) \times \left( \frac{373.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} \right)^{\frac{1.4}{1.4-1}} = 2193 \text{ hPa}$$

に変化します（実は、圧力  $P_4$  を  $P_3$  の半分にして、体積  $V_4$  を  $V_3$  の2倍にすれば良いだけでした）。

この過程で外部にする仕事は、式 (2.2.5) から

$$W_{3 \rightarrow 4} = n R T_H \ln \frac{V_4}{V_3} = \frac{P_1 V_1 T_H}{T_L} \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{(100 \text{ J}) \times (373.15 \text{ K})}{298.15 \text{ K}} \ln \frac{1 \text{ L}}{0.5 \text{ L}} = 86.8 \text{ J}$$

となります。高温熱源から吸収される熱量も  $Q_H = W_{1 \rightarrow 2} = 86.8 \text{ J}$  です。

温度は  $T_H = 373.15 \text{ K}$  のままで変わらないので、シリンダー中の理想気体の内部エネルギーは

$$U_4 = U_H = \frac{5}{2} n R T_H = 312.9 \text{ J}$$

のまま変わりません。

この過程でのシリンダー中の気体のエントロピーの増大の大きさは、

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{86.8 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = 0.233 \text{ J K}^{-1}$$

です。この値が  $\Delta S_{3 \rightarrow 4} = n N_A k_B \ln 2$  とも書けて、「等温膨張で体積が2倍になったので、個々の分子の取りうる位置の『場合の数』が2倍になった」「エントロピーは取りうる『場合の数』の自然対数（にボルツマン定数をかけたもの）に等しい」と言う**ボルツマンのエントロピー式**の関係が成立していると解釈できることは「等温圧縮」の場合と同じです。標準エントロピーは

$$S_4^* = S_3^* + \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 7.493 \text{ J K}^{-1} + 0.233 \text{ J K}^{-1} = 7.726 \text{ J K}^{-1}$$

となり、はじめの値  $S_1^* = 7.726 \text{ J K}^{-1}$  と同じ値に戻ります。

- (6) **断熱膨張**：ピストンにかけていた力をすべて解放して、一瞬で大気圧  $P_1 = 1000 \text{ hPa}$  にまで膨張させます。体積は  $V_1 = 1 \text{ L}$  になり、温度は  $25^\circ\text{C}$  になるはずですが。

この過程で外部にする仕事は、式 (2.2.7) から

$$W_{4 \rightarrow 1} = \frac{nR(T_H - T_L)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_H}{T_L} - 1 \right)$$

$$= \frac{100 \text{ J}}{1.4 - 1} \left( \frac{373.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} - 1 \right) = 62.9 \text{ J}$$

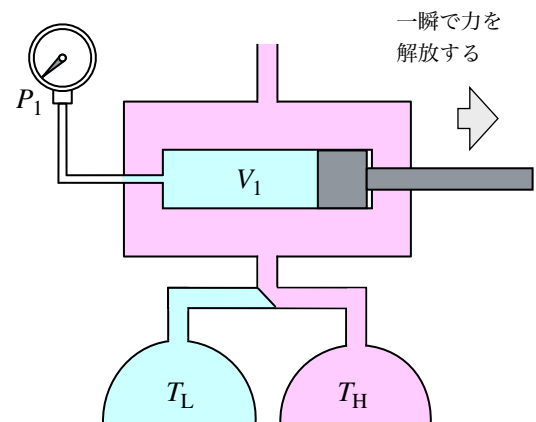
となります。

シリンダー中の気体の温度は  $T_L = 298.15 \text{ K}$  になるの

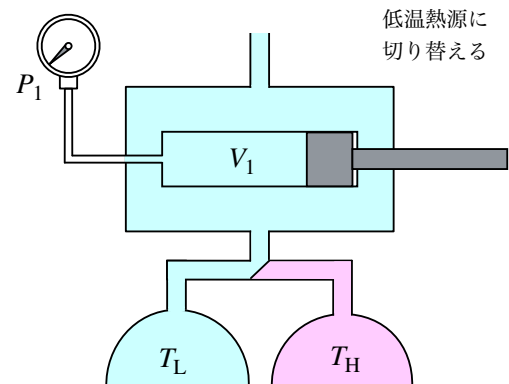
で、内部エネルギーは  $U_H = 5nRT_H/2 = 312.9 \text{ J}$

から  $U_L = 5nRT_L/2 = 250 \text{ J}$  に変化します。

断熱過程なのでエントロピーは変化しません。断熱膨張で体積が増加しているのにエントロピーが増大しないのは、「体積が大きくなるので分子の取りうる位置の『場合の数』は増えるが、温度が低下することで分子運動が抑制され、分子の取りうる運動の『場合の数』が減ることで、打ち消しあう」からであり、やはり**ボルツマンのエントロピー式**の関係が成立していると解釈できるのは、「断熱圧縮」の場合と同じです。



- (7) **低温熱源への切り替え**：断熱を保って熱源を切り替えるのも現実には難しいでしょうけれど、 $100^\circ\text{C}$  の水蒸気あるいは熱水から、 $25^\circ\text{C}$  の大気あるいは冷却水に一瞬で切り替えることができるとします。これで元の状態に戻ります。



以上をまとめると、等温圧縮と断熱圧縮とで  $69.3 \text{ J} + 62.9 \text{ J} = 132.2 \text{ J}$  の力学的なエネルギーを投入しましたが、等温膨張と断熱膨張とで  $86.8 \text{ J} + 62.9 \text{ J} = 149.7 \text{ J}$  の力学的なエネルギーを取り出しました。したがって、差し引き  $W = 86.8 \text{ J} - 69.3 \text{ J} = 17.5 \text{ J}$  の仕事を取得したことになります。また、等温圧縮の際には低温熱源に  $-Q_L = 69.3 \text{ J}$  の熱を放出し、等温膨張の際には高温熱源から  $Q_H = 86.8 \text{ J}$  の熱を吸収しています。合わせて  $Q_L + Q_H = 86.8 \text{ J} - 69.3 \text{ J} = 17.5 \text{ J}$  の熱を吸収しているので、**熱力学第一法則**は成立しています。

このサイクルで、熱効率  $\eta$  は、取り出した仕事量  $W$  と投入した熱量  $Q_H$  の比から

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{17.5 \text{ J}}{86.8 \text{ J}} = 0.20$$

となりましたが、この熱効率  $\eta$  の値は、低温熱源の温度  $T_L$  と高温熱源の温度  $T_H$  とから、

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{298.15 \text{ K}}{372.15 \text{ K}} = 0.20$$

として計算することもできます。

「<sup>こむずか</sup>小難しいエネルギーの計算などしなくても、結局のところ、高温熱源の温度  $T_H$  と低温熱源の温度  $T_L$  だけで熱機関の最高効率  $\eta$  が決まるのだ」ということに、過剰な反応をする人もいるのですが、現実の熱機関では、「擬似的な断熱過程」を「理想的な断熱過程」に近づけるために、急激な圧力変化にも耐えられるように機械部材の力学的な強度・耐久性を上げる工夫をしたり、「擬似的な等温過程」を「理想的な等温過程」に近づけるために、熱の移動速度を高める工夫をすると言うように、地味に見えるような努力に本当に意味があります。

このカルノーサイクルで圧力  $P$  と体積  $V$ 、温度  $T$ 、熱の吸収  $Q$ 、外部にした仕事  $W$ 、内部エネルギー  $E$ 、エントロピー  $S$  がどのように変化したかを表 2.2.C.1 に、圧力と体積がどのように変化したか ( $P-V$  線図) を図 2.2.C.1 に示します。図 2.2.1 では圧力と体積がループ状に変化することを強調するために誇張した描き方をしていますが、ここでの変化のしかたは概ね対応していることを確認できます。

**表 2.2.C.1** カルノーサイクルの具体例 (補足 2.2.C) で圧力  $P$  と体積  $V$ 、温度  $T$ 、熱の吸収  $Q$ 、外部にした仕事  $W$ 、内部エネルギー  $U$ 、標準エントロピー  $S^\circ$  がどのように変化したか

	$P$ (hPa)	$V$ (L)	$T$ (K)	$Q$ (J)	$W$ (J)	$U$ (J)	$S^\circ$ (JK <sup>-1</sup> )
1	1000	1	298.15			250	7.726
(等温圧縮) ↓				-69.3	-69.3		
2	2000	0.5	298.15			250	7.493
(断熱圧縮) ↓				0	-62.9		
3	4386	0.2853	373.15			312.9	7.493
(等温膨張) ↓				86.8	86.8		
4	2193	0.5707	373.15			312.9	7.726
(断熱膨張) ↓				0	62.9		
1	1000	1	298.15			250	7.726

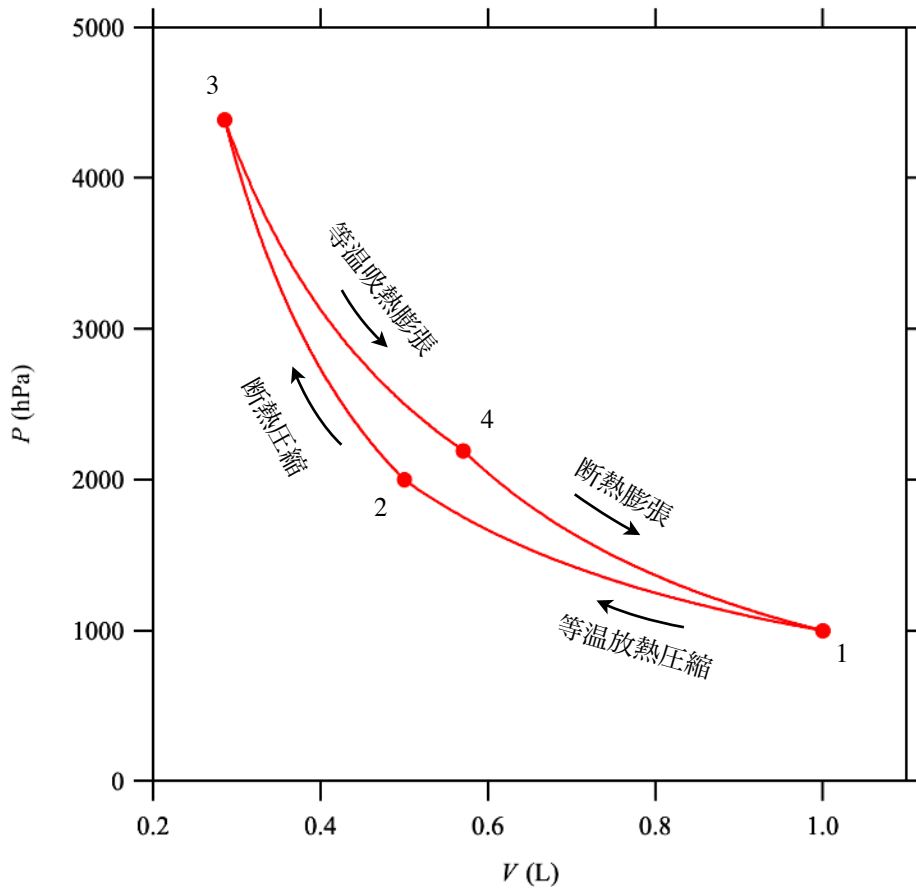


図 2.2.C.1 カルノーサイクルの具体例

## 参考文献 2-2

国立天文台編「理科年表」丸善出版 (2018).