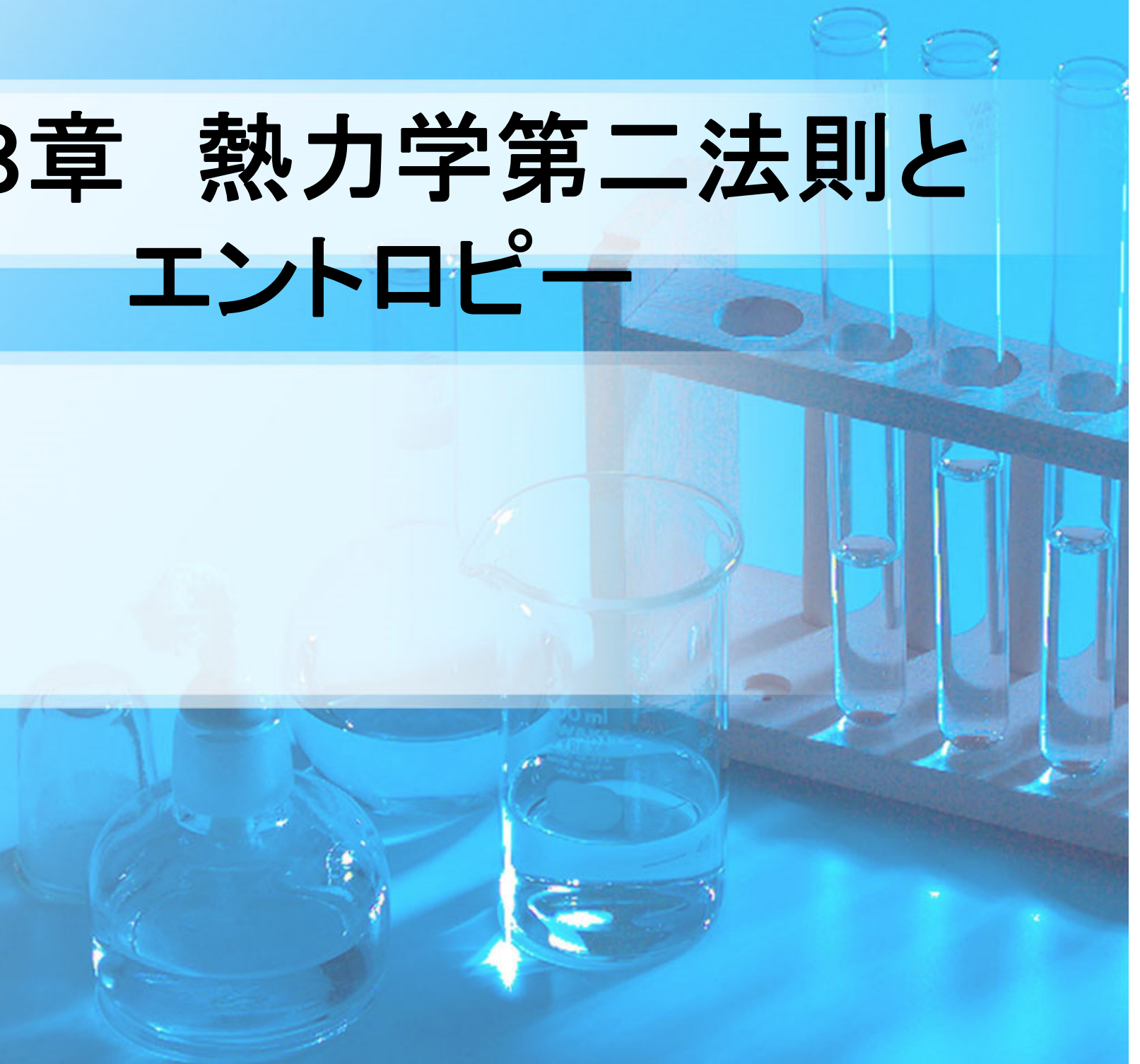


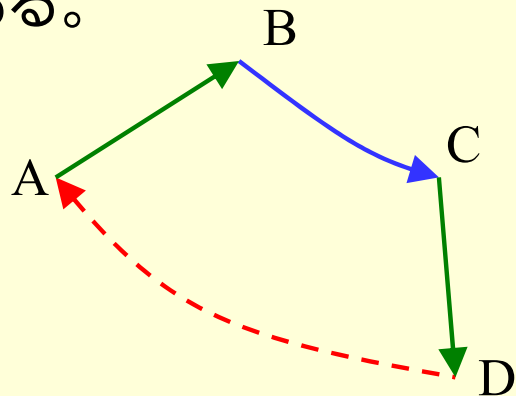
# 第18章 熱力学第二法則と エントロピー



# 可逆過程と不可逆過程

1つの系が、ある過程を経て、1つの状態から他の状態へと変化したとき、どんな方法をもってしても、その系と外とのすべてのものを、もとの状態に戻すことができないとき、この過程を不可逆過程といい、何かの方法で、すべてを元に戻すことができるとき、これを可逆過程という。

「可逆過程の途中の過程は、どこでもすべて可逆である。」図の実線の過程A→Dが全体として可逆である場合、その一部の過程B→Cも可逆である。



## Carnotの定理

「与えられた温度の2つの熱源の間で働く熱機関のうち、可逆機関は、どんな作業物質のときでも、すべて同じ熱効率をもち、不可逆機関の熱効率は、すべてこれより小さい。」

# エントロピー

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。このエントロピーは**温度  $T$** で**熱が  $\Delta Q$** だけ変化したとき、**エントロピーの変化量  $\Delta S$** を用いて、

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

と表される。これを用いると、熱を吸収するときはエントロピーが増加し、熱を発散するときはエントロピーが減少するといえる。これを用いると、熱力学の第一法則  $\Delta u = \Delta q_x - p\Delta v$  は、

$$\Delta u = T\Delta s - p\Delta v$$

と表すことができる。

## エントロピー計算の例

固体、液体の場合は比熱  $C$  がほぼ一定とみなせる温度範囲では  $\Delta Q = nC\Delta T$  ( $C$ :一定)なので、

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

理想気体の場合は、準静的過程に対する熱力学の第一法則に  $\Delta u = nC_v\Delta T$  と状態方程式を入れると、

$$\Delta S = nC_v\frac{\Delta T}{T} + nR\frac{\Delta V}{V}$$

状態変化の場合は、例えば  $0[^\circ\text{C}]$ 、 $1[\text{atm}]$ における氷  $1[\text{g}]$ の融解熱が  $L = 334 [\text{J/g}]$ なので、

$$\Delta s = \frac{L}{T} = \frac{334}{273} = 1.22 [\text{J/g}\cdot\text{K}]$$

# エントロピー増大の原理

「不可逆変化において系が得る換算熱量 ( $\Delta Q / T$ ) の総和は、その過程による系のエントロピーの増加より必ず小さい。また、可逆変化の場合のみ、これらは釣り合う。」

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

断熱系においては、 $\Delta Q = 0$  であるから、

$$\Delta S \geq 0$$

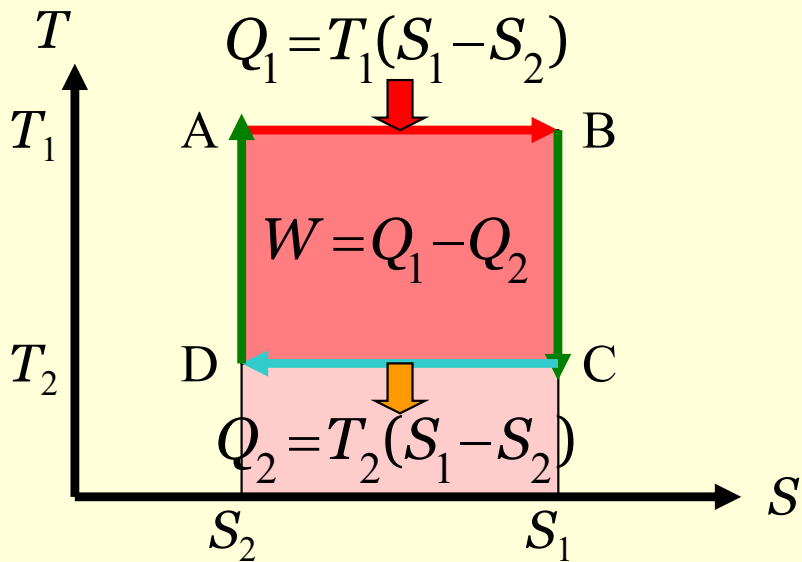
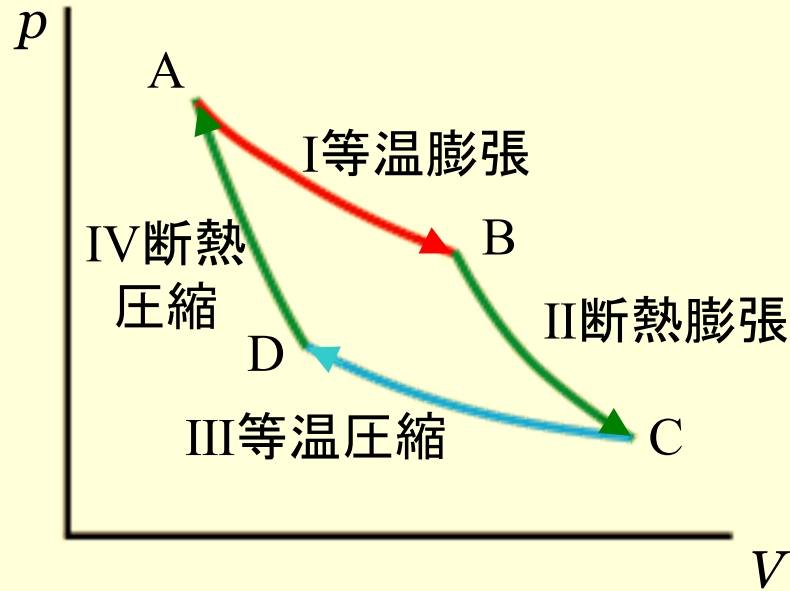
となる。

いままでは均質系だけを考えてきた。非均質系を考えるときには、これを均質な部分に分けて考える。不均質系のエントロピーはそれぞれの部分のエントロピーの和によって表され、全ての部分に上式が成り立つ。

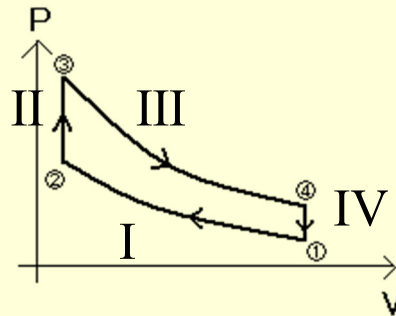
「断熱系が不可逆変化をする場合は、必ず全エントロピーが増大し、可逆変化をする場合だけ全エントロピーが変わらず、エントロピーの減少することは決してない。」これを**エントロピー増大の法則**という。

# 各サイクルのT-S線図

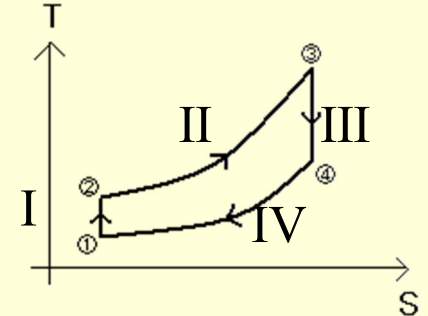
Carnotサイクル



Ottoサイクル

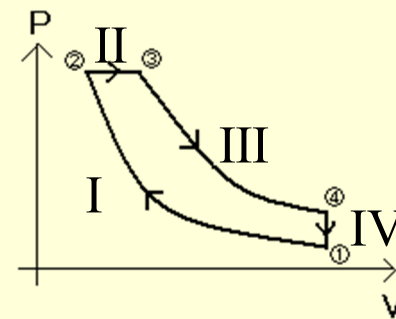


I 断熱圧縮  
 II 等積変化  
 III 断熱膨張  
 IV 等積変化

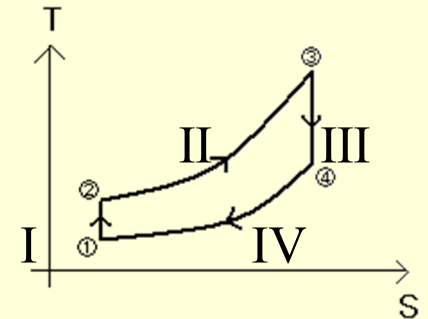


I 断熱圧縮  
 II 等積変化  
 III 断熱膨張  
 IV 等積変化

Dieselサイクル



I 断熱圧縮  
 II 等圧変化  
 III 断熱膨張  
 IV 等圧変化



I 断熱圧縮  
 II 等圧変化  
 III 断熱膨張  
 IV 等圧変化

# エンタルピー

外部からの仕事と熱量を $W$ と $Q$ とすると、内部エネルギー $U$ の増加分 $\Delta U$ は $\Delta U = W + Q$ で与えられる。仕事 $W$ が体積変化だけによる場合は、内部の圧力を $p$ とすると

$$Q = \Delta U - W = \Delta U + p\Delta V$$

となる。 $Q$ は変化に際して、系が外部から吸収した熱量である。

いま、定圧変化時での $Q$ を(定圧)反応熱 $Q_p$ と呼ぶ。反応前後での内部エネルギーを $U_1$ 、 $U_2$ 、その時の体積を $V_1$ 、 $V_2$ とすると

$$\begin{aligned} Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

となる。この式は  $H = U + pV$  で定義されるエンタルピーという状態量を用いると

$$Q_p = \Delta H_p \quad (\because H_2 - H_1 = \Delta H)$$

となる。定圧反応熱 $Q_p$ は定圧変化でのエンタルピーの変化量 $\Delta H_p$ に等しく、微小変化の場合は

$$dH = dU + pdV = d'Q$$

となる。