

### 4.4 熱力学温度同値

任意の異なる2つの熱源の間には可逆機関を動かせ、高温側から熱量  $Q_1$  を吸収し、低温側へ熱量  $Q_2$  を放出するときの効率  $\eta$  は、

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.26)$$

カルノーの定理によれば  $\eta$  は熱源の温度のみで決まる。そこで高温熱源、低温熱源の温度をそれぞれ  $\Theta_1, \Theta_2$  (ただし  $\Theta_1 > \Theta_2$ ) とおくと、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad (4.27)$$

とおくとかみでいきなり (そうするとカルノーの定理と矛盾する)

おかしな可逆機関を2回動かす。熱量の仕事の倍  $\rightarrow \frac{Q_2}{Q_1}$  の値に変わらん

可逆機関の効率  $\eta < 1$  なので  $Q_2 \geq 0$ 。従って  $\Theta_2 = 0$  とする状態が存在するので、これを熱力学的温度の零度とすると他の温度はすべて正である。

以上の決め方だけで温度の比が決まるだけなので、水の1気圧における氷点、沸点の間を100分割して、この2つの状態間に可逆サイクルを行うときの熱量を  $Q_B, Q_0$  とすれば、

$$\frac{\Theta_B}{\Theta_0} = \frac{\Theta_0 + 100}{\Theta_0} = \frac{Q_B}{Q_0} \quad (4.29)$$

実際に5/1  $Q_B/Q_0$  を決める = かみでいきなり、

$$\Theta_0 = 273.15 \quad (4.30)$$

と5/3。

そこで理想気体を作業物質に用いたカルノーサイクルでは、絶対温度  $T$  を用いて  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$  が成り立つ。(4.4より) よって水の氷点、沸点の温度を  $T_0, T$  とすれば、

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Q}{Q_0} \quad (4.32)$$

(4.29) を用いて、

$$\frac{T}{T_0} = \frac{\Theta}{\Theta_0} \Rightarrow \frac{T + 100}{T_0} = \frac{\Theta_0 + 100}{\Theta_0}$$

ゆえに  $T = \Theta$  と5/1、絶対温度と熱力学的温度は一致する。

理想気体につき

## §4.5 熱力学第二法則の数式化

### (1) クラウジウスの式

$T_1$ : 高熱源の温度

$Q_1$ : 高熱源から吸収する熱量

$T_2$ : 低熱源の温度

$Q_2$ : 低熱源に放出する熱量

可逆機関の効率 (4.18) より

$$\eta_{可逆} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.36)$$

不可逆機関の場合 (4.24) より  $\eta_{可逆}$  より小さいから、

$$\eta_{不可逆} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.37)$$

整理すると、

$$\left. \begin{aligned} \text{可逆: } \frac{Q_1}{T_1} &= \frac{Q_2}{T_2} \\ \text{不可逆: } \frac{Q_1}{T_1} &< \frac{Q_2}{T_2} \end{aligned} \right\} (4.38)$$

$Q_1, Q_2$  の符号を吸収の場合に正、放出の場合に負にとり、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (4.39)$$

と書ける。ここで  $\frac{Q}{T}$  を「換算温度」と呼ぶことにする。ここで

1つのサイクルに  $m$  個の熱源があれば、とするとこのサイクルで

$$\text{可逆: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_m}{T_m} = \sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (4.40)$$

$$\text{不可逆: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_m}{T_m} = \sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad (4.41)$$

とすると、更に温度が連続的に変化すると、 $T$  において  
物体が吸収する熱量を  $d'Q$  とすると、

$$\sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} = \oint_{\text{サイクル}} \frac{d'Q}{T} \quad (4.42)$$

と書ける、

サイクル全体にわたる積分

これを適用すると、次の「クラウジウスの式」が成立する、

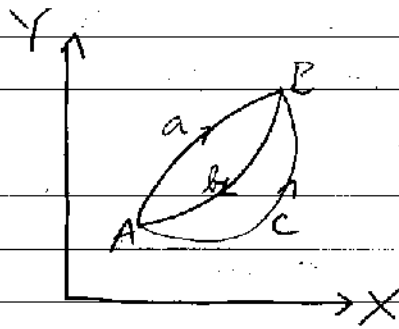
$$\text{可逆: } \oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.43)$$

$$\text{不可逆: } \oint \frac{d'Q}{T} < 0$$

(2) エントロピー

次のような状態A, Bを  
行き帰りする可逆サイクル  
をとる。するとクラウジウスの  
式より

$$\oint_{A \rightarrow B \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.44)$$



(X, Y) は状態変数で、例えば (V, p)

同様に  $A \rightarrow c \rightarrow B \rightarrow b \rightarrow A$  という可逆変化について

$$\oint_{A \rightarrow c \rightarrow B \rightarrow b \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow c \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B \rightarrow b \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.45)$$

(4.44)(4.45) を比較すると、

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow c \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} \quad (4.46)$$

すなわち  $\int \frac{d'Q}{T}$  は道筋によらずに A, B の状態のみで決まるので、  
この積分値を  $S_{AB}$  とすると

$$S_{AB} = \int_A^B \frac{d'Q}{T} \quad (4.47)$$

を「状態Aに対する状態Bのエントロピー」と呼び、単位 J/K か cal/K で  
表し、通常に基準0をとる。

$$S_{AB} = \int_A^0 \frac{d'Q}{T} + \int_0^B \frac{d'Q}{T} = - \int_0^A \frac{d'Q}{T} + \int_0^B \frac{d'Q}{T}$$

とかけるので、

$$S_A = \int_0^A \frac{d'Q}{T}, \quad S_B = \int_0^B \frac{d'Q}{T}$$

とかけると、

$$S_{AB} = S_B - S_A \quad (4.48)$$

と見る。すなわち2つの状態のエントロピーの差は可逆変化における  
 $d'Q/T$  の積分値に等しい。

また、微小な状態変化  $A \rightarrow B$  についてエントロピー差を  $dS$  と書けば、

$$dS = \frac{(d'Q)_{可逆}}{T} \quad (4.49)$$

よ、微小な可逆変化 (=  $d$ ) 物体に与えられる熱は

$$(d'Q)_{可逆} = T dS \quad (4.50)$$

である。

第1法則に  $dS$  と、準静的変化を可逆の場合に、

$$dU = d'Q - p dV \quad (4.51)$$

ここに (4.50) を代入すると、

$$T dS = dU + p dV \quad (4.52)$$

これを熱力学の恒等式」と呼ぶ。

理想気体では内部エネルギー  $U$  は  $T$  だけの関数なので、(3.15) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (4.54)$$

(1 mol の理想気体の状態方程式は

$$pV = RT \quad (4.55)$$

これを (4.52) に代入すると、

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (4.56)$$

基準状態を  $A(T_0, V_0)$  にとり、 $B(T, V)$  まで変化させるとすると  
 $C_V$  を一定として

$$\int_A^B dS = C_V \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

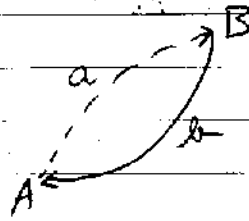
$$\therefore S_B - S_A = C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{V}{V_0} \quad (4.57)$$

2つの状態の温度が等しく体積が  $V_0$  と  $V$  であり2種の気体のエントロピー差は、

$$S_B - S_A = R \log \frac{V}{V_0} \quad (4.58)$$

### (3) エンタルピー増大の原理

状態 A, B について、道筋 a を不可逆変化、道筋 b を可逆変化たとする。このとき  $A \rightarrow a \rightarrow B \rightarrow b \rightarrow A$  は不可逆サイクルとなる。



$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (4.59)$$

よって、

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (4.60)$$

$B \rightarrow b \rightarrow A$  は可逆変化なので (4.46) の第 2 項は エンタルピーの差  $S_A - S_B$  に等しい。

$$\int_{B \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = S_A - S_B \quad (4.61)$$

これを (4.60) に代入すると、

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} < S_B - S_A \quad (4.62)$$

A, B の状態変化が「微小変化」で行なわれると、

$$\frac{d'Q}{T} < dS \quad (4.63)$$

変化が「断熱的」な場合  $d'Q = 0$  となるので、

$$S_B > S_A \quad (4.64)$$

となる。すなわち

「一つの断熱体系が不可逆変化をすれば エンタルピーは増加する」と言う「エンタルピー増大の原理」が言える。

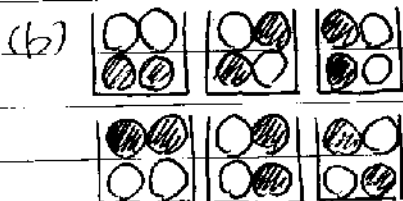
§4.6 I 熱力学と分子運動論

4-7回

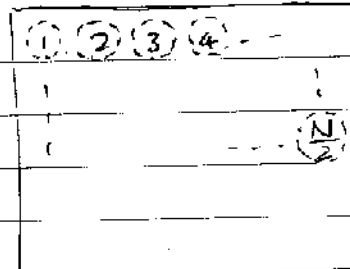
例えば4-7回(a)のような  
場合では、上半分が白、下半分が  
黒になり確率は  $1/2$



次に(b)のような場合は、上半分が  
白になり確率は  $1/6$



一般に白、黒がそれぞれ  $N/2$  個ずつ  
ある時、上半分に白球が入る確率を考えると。  
最初の場所(図の①)に白球が入る  
確率は



$$(N/2) / N = N / 2N$$

続いて②の位置に白球が入る確率は

$$\frac{(N/2 - 1)}{(N - 1)}$$

このようにして上半分の全ての場所に白球が入る確率  $W$  は、

$$W = \frac{(N/2)(N/2 - 1) \dots 1}{N(N-1) \dots N/2 + 1} \quad (4.68)$$

分子/分母に  $N!$  を掛ければ、

$$W = \frac{(N/2)(N/2 - 1) \dots 1}{N(N-1) \dots N/2 + 1} \cdot \frac{N!}{N!} = \frac{(N/2)! (N/2)!}{N!} \quad (4.69)$$

(4.69) の両辺の  $\log$  をとって大きな  $N$  に対する近似式

$$\log N! = N(\log N - 1) \quad (4.70)$$

を用いると、

$$\log W = 2 \log (N/2)! - \log N! = 2 \cdot \frac{N}{2} (\log \frac{N}{2} - 1) - N(\log N - 1) =$$

ゆえに

$$W = e^{-N \log 2}$$

気体の場合は  $1 \text{ mol}$  で  $N = 6.02 \times 10^{23}$  であるから  $W$  は非常に小さい。  
一方、白、黒がそれぞれ  $N/2$  に入ると「熱力学」の確率は高い。

そこでボルツマン定数のエントロピー  $S$  と熱力学的確率  $W$  をボルツマン定数

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (4.74)$$

を用いて

$$S = k \log W \quad (4.75)$$

に導入してあげた。この関係式は  $S$  が加算的性質であること、すなわち  
合成系のエントロピーが

$$S = S_1 + S_2 + \dots \quad (4.72)$$

と書けること、各々の状態が同時に起る確率が

$$W = W_1 W_2 \dots \quad (4.73)$$

と書けることに対応している。

1/11