

WEB Appendix 4

Clausius は熱力学的エントロピーを発見した

このファイルは「Appendix 4 Clausius は熱力学的エントロピーを発見した」の補足説明である。

(c) Clausius の不等式—可逆過程と不可逆過程を含むサイクル

式(A'4-1)と式(A'4-2)

$$\frac{q_1}{T_h} + \frac{q_3}{T_c} = 0 \quad (\text{A'4-1})$$

$$\frac{q_1^{\text{irr}}}{T_h} + \frac{q_3^{\text{irr}}}{T_c} < 0 \quad (\text{A'4-2})^{*1}$$

は、合わせると次式で表現できる。

$$\frac{q_1}{T_h} + \frac{q_3}{T_c} \leq 0 \quad (\text{A'4-3})$$

ここで、等号は可逆過程であり、不等号は不可逆過程を表す。

上式を一般化した表現にするため、多段の熱サイクルを考える。低温熱源に放出された熱が、次の段の熱機関を動かすために使われる。

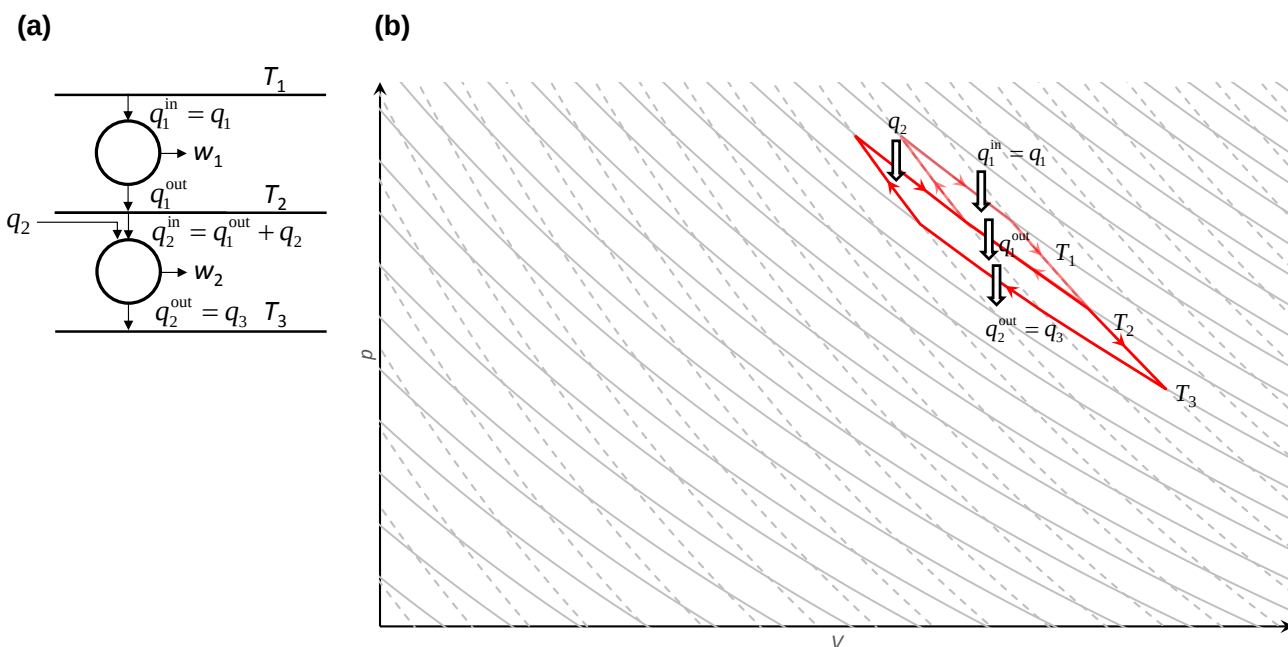


図 A'4-1 (a) 2 段の熱サイクルの概念図。

(b) 2 段の熱サイクルの p - V 図。実線は等温可逆過程，破線は断熱過程を示す。

*1 irr は不可逆過程 (irreversible process) の略である。

2 段の熱サイクルからなる熱機関について考える．1 段目のサイクルに流入する熱を $q_1^{\text{in}} (= q_1)$ ，サイクルから流出する熱を q_1^{out} とすると，2 段目のサイクルに流入する熱 q_2^{in} ，2 段目のサイクルから流出する熱 q_2^{out} は，

$$q_1^{\text{in}} = q_1$$

$$q_1^{\text{out}} = -|q_1^{\text{out}}|$$

$$q_2^{\text{in}} = q_2 + |q_1^{\text{out}}|$$

$$q_2^{\text{out}} = -|q_2^{\text{out}}| (= q_3)$$

と表される．最後の式では，3 つ目の熱源へ流入する熱を q_3 としている．それぞれの熱サイクルについて

$$\begin{aligned} \left(\frac{q_1^{\text{in}}}{T_1} + \frac{q_1^{\text{out}}}{T_2} \right) &\leq 0 \\ \left(\frac{q_2^{\text{in}}}{T_2} + \frac{q_2^{\text{out}}}{T_3} \right) &\leq 0 \end{aligned} \quad (\text{A'4-4})$$

であるから，2 段の熱サイクルからなる熱機関について

$$\begin{aligned} \left(\frac{q_1^{\text{in}}}{T_1} + \frac{q_1^{\text{out}}}{T_2} \right) + \left(\frac{q_2^{\text{in}}}{T_2} + \frac{q_2^{\text{out}}}{T_3} \right) &= \frac{q_1^{\text{in}}}{T_1} + \frac{-|q_1^{\text{out}}|}{T_2} + \frac{q_2 + |q_1^{\text{out}}|}{T_2} + \frac{-|q_2^{\text{out}}|}{T_3} \\ &= \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_3}{T_3} \leq 0 \end{aligned} \quad (\text{A'4-5})$$

が成立する．任意の循環過程は，[図 A'4.2](#) で示されているように，熱サイクルの集合として見るができる． $n-1$ 段（熱源の数は n ）のサイクルについて拡張すると， k 番目の熱サイクルについて，式(A'4-4)と同様に

$$\frac{q_k^{\text{in}}}{T_k} + \frac{q_k^{\text{out}}}{T_{k+1}} = \frac{q_k + |q_{k-1}^{\text{out}}|}{T_k} + \frac{-|q_k^{\text{out}}|}{T_{k+1}} \leq 0$$

が成り立つので，

$$\begin{aligned} &\left(\frac{q_1^{\text{in}}}{T_1} + \frac{q_1^{\text{out}}}{T_2} \right) + \left(\frac{q_2^{\text{in}}}{T_2} + \frac{q_2^{\text{out}}}{T_3} \right) + \cdots + \left(\frac{q_k^{\text{in}}}{T_k} + \frac{q_k^{\text{out}}}{T_{k+1}} \right) + \cdots + \left(\frac{q_{n-1}^{\text{in}}}{T_{n-1}} + \frac{q_{n-1}^{\text{out}}}{T_n} \right) \\ &= \frac{q_1^{\text{in}}}{T_1} + \frac{-|q_1^{\text{out}}|}{T_2} + \frac{q_2 + |q_1^{\text{out}}|}{T_2} + \frac{-|q_2^{\text{out}}|}{T_3} + \cdots + \frac{q_k + |q_{k-1}^{\text{out}}|}{T_k} + \frac{-|q_k^{\text{out}}|}{T_{k+1}} + \cdots + \frac{q_{n-1} + |q_{n-2}^{\text{out}}|}{T_{n-1}} + \frac{-|q_{n-1}^{\text{out}}|}{T_n} \\ &= \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \cdots + \frac{q_n}{T_n} = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} \leq 0 \end{aligned}$$

$$(\text{A'4-6})$$

の関係式が得られる．等号は可逆サイクルであり，不可逆過程が含まれると，総和は負である．
温度が連続的な分布をしている場合，和は積分の形になり，

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \quad (\text{A'4-7})$$

の式になる．ここで， $\oint$ は 1 サイクルにわたって積分することを意味する．式(A'4-6)と式(A'4-7)を一般に Clausius の不等式とよぶ．

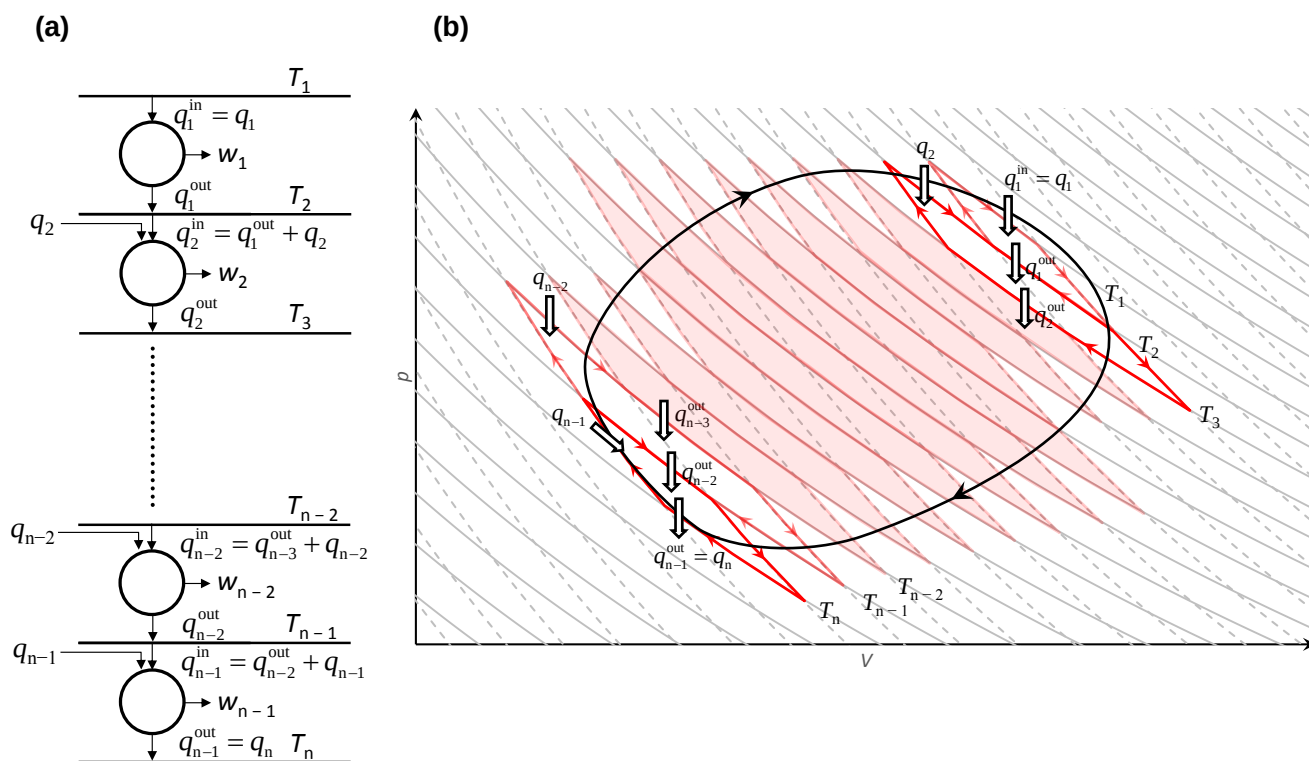


図 A'4-2(a) $n-1$ 段の熱サイクルの概念図．熱源の数は n 個である．

(b) $n-1$ 段の熱サイクルの p - V 図．実線は等温可逆過程，破線は断熱過程を示す．
任意の循環過程は，熱サイクルの集合としてみるができる．

(d) 最も単純な可逆過程と不可逆過程を含むサイクルの場合

ここで，[図 A'4-3](#) のような最も単純な系，熱源が 1 つ（温度 T ）と接触し，それと熱のやりとりをして，状態 A と状態 B の間を循環するサイクルを考える．ただし，状態 A から状態 B への過程は不可逆過程で熱 q_{AB}^{irr} が出入りし，状態 B から状態 A への過程は可逆過程で熱 q_{BA}^{rev} が出入りするとする*2．

式(A'4-6)で表される Clausius の不等式より

$$\frac{q_{AB}^{\text{irr}}}{T} + \frac{q_{BA}^{\text{rev}}}{T} < 0 \quad (\text{A'4-8})$$

の関係式が得られる．状態 B から状態 A への過程は可逆過程であるから，逆過程で出入りする熱 q_{AB}^{rev} は

*2 rev は可逆過程（reversible process）の略である．

$$q_{BA}^{\text{rev}} = -q_{AB}^{\text{rev}} \quad (\text{A'4-9})$$

である．式(A'4-8)を移項し，式(A'4-9)を代入すると，

$$\begin{aligned} \frac{q_{AB}^{\text{irr}}}{T} &< -\frac{q_{BA}^{\text{rev}}}{T} = \frac{q_{AB}^{\text{rev}}}{T} \\ q_{AB}^{\text{rev}} &> q_{AB}^{\text{irr}} \\ q_{AB}^{\text{rev}} - q_{AB}^{\text{irr}} &> 0 \end{aligned} \quad (\text{A'4-10})$$

となり，5・1節と5・4節で扱っている表現の Clausius の不等式が得られる．

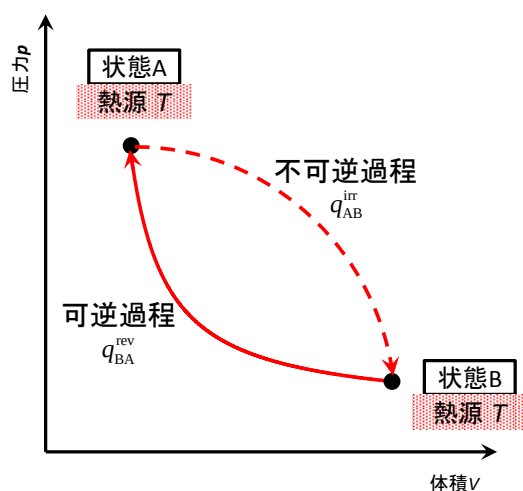


図 A'4-3 最も単純な可逆過程と不可逆過程を含む熱サイクル

式(A'4-6), (A'4-7), (A'4-8), および(A'4-10)で表される Clausius の不等式には引っかかりを感じるかもしれない．実は，エントロピーは状態量であるから，系のエントロピー変化は，過程が可逆過程，不可逆過程にかかわらず，始状態と終状態で決まる*3．このため始状態から始まって始状態に戻る循環過程の1サイクルあたりのエントロピー変化 ΔS は，不可逆過程が含まれていても0になる．不可逆過程を含むサイクルの場合，式(A'4-6)の Clausius の不等式より

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \dots + \frac{q_n}{T_n} + N = 0 \quad N \geq 0 \quad (\text{A'4-11})$$

となる N があり，この N は正の値となる．可逆サイクルのとき， $N = 0$ である．不可逆過程をふくむサイクルの場合，熱源と系の間の熱 q の出入り以外に，例えば温度差による熱の無駄な流れ，摩擦による

熱の発生等によって生ずるエントロピー変化が N として含まれる*4．その分，不可逆過程の項 $\frac{q^{\text{irr}}}{T}$ が減少することになる．これが Clausius の不等式の中身である．

*3 例えば，可逆過程である等温可逆膨張過程と不可逆過程である自由膨張過程の系のエントロピー変化 ΔS は同じである．5・1節を参照のこと．

*4 このエントロピー変化 N は外界からもたらされた分ではなく，系がもともと持っていた分でもない．不可逆過程によって系内で発生した分である．エントロピーは状態量であるが，エネルギーのような保存量ではないことに注意してほしい．