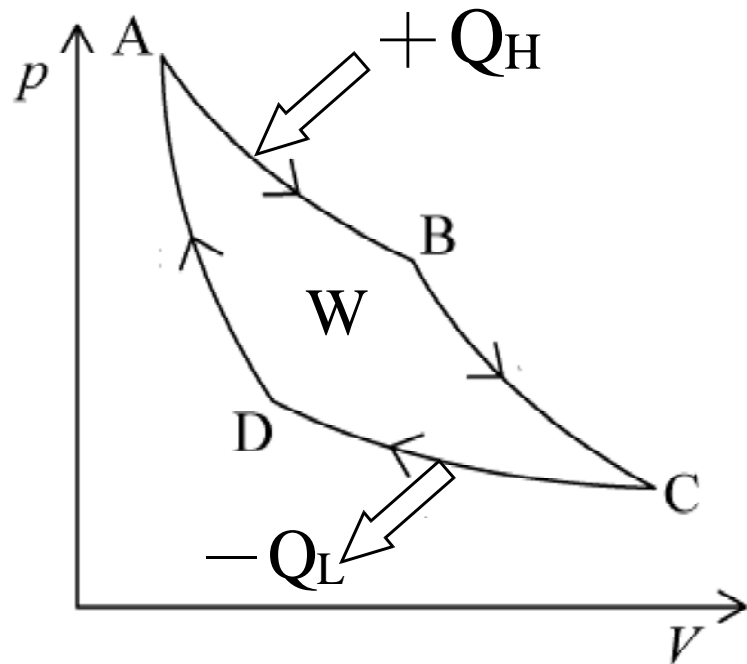


# カルノーサイクルのPV図



+Q<sub>H</sub> ……+(プラス) 内部へ吸収  
 -Q<sub>L</sub> ……-(マイナス) 外部へ放出

PV図の面積ABCDは、カルノーサイクルのなした仕事Wを表している。  
 Qは熱量(熱エネルギー)を表している。

PVはエネルギー、RTもエネルギー。

$$\boxed{PV} = n \boxed{RT}$$

エネルギー                      気体 n mol のエネルギー

$$\begin{array}{c} P \\ \vdots \\ \text{Pa} \\ \vdots \\ \text{N/m}^2 \end{array} \begin{array}{c} V \\ \vdots \\ \text{m}^3 \\ \vdots \\ \times \text{m}^3 \end{array} = \begin{array}{c} n \\ \vdots \\ \text{mol} \\ \vdots \\ \underbrace{\hspace{2cm}} \\ \text{J} (\text{ジュール}) \end{array} \begin{array}{c} R \\ \vdots \\ \text{J/mol}\cdot\text{K} \\ \vdots \\ \text{J} (\text{ジュール}) \end{array} \begin{array}{c} T \\ \vdots \\ \text{K} \end{array}$$

= Nm = J (ジュール)

# カルノーサイクルの熱効率

(熱効率最大の理想的熱機関)  
 (熱効率 η : イータ)

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \\ &= 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \\ &= 1 - \frac{P_L V_L}{P_H V_H} \\ &= 1 - \frac{(nR)_{\text{一定}} \cdot T_L}{(nR)_{\text{一定}} \cdot T_H} \\ &= 1 - \frac{T_L}{T_H} \end{aligned}$$

W, Q, PV, RTの単位はJ(ジュール)であり、エネルギーを表す。

密閉されたシリンダー内の理想気体の量 n は一定だから定数であり、Rも定数だから (nR) は定数である。

分子、分母の定数(nR)は相殺される。

例) 高熱源 227℃, 低熱源 27℃として

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{273+27}{273+227} \\ &= 1 - \frac{300}{500} \\ &= 0.4 \end{aligned}$$

熱効率は最大で40%です。それ以上にするのは、理論的に不可能なことなのです。

40%に究極的に近づくことができるか否かの問題なのです。

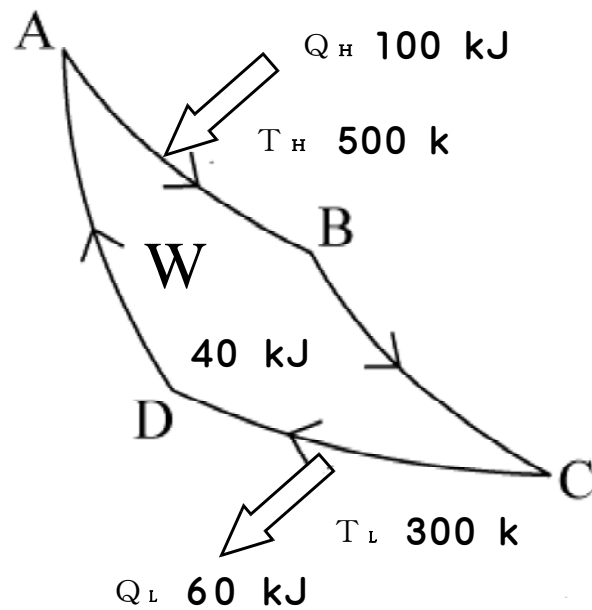
産業革命時の蒸気機関の場合、高熱源は400K、低熱源は300K程度で、熱効率はよくても0.25(=25%)と計算できる。実際は10パーセントくらいで、残りは廃熱として捨てられてきた。火力発電や原子力発電といえども熱機関(蒸気タービン)を使っているのだから、熱効率の理論上の制約からは逃れられない。よって、高熱源の温度を600℃(873K)くらいにまで上げて効率の向上を図っている。理論上の効率の上限は60%くらいだが、実際は50%にも届かない。廃熱は(電気に変えられないで)地球環境に捨てられている。

# 熱効率とエントロピー

## 【問題A】

- (1) 高熱源(500K)から熱機関(カルノーサイクル)が ( $Q_H =$ ) 100 KJ の熱量をもらい 40 KJの仕事をしたとき、300K において外部へ放出した熱量  $Q_L$  は何KJか？

熱力学第一法則： 熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。  
よって、 $100 - 40 = 60$  (KJ)



- (2) 熱効率40% ( $T_H$  500 k ,  $T_L$  300 k ) のとき、  
全体のエントロピーはどれだけ増加したか？

$$S_1 = \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{100 \text{ KJ}}{500 \text{ K}} = \frac{100000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 200 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{始めのエントロピー}$$

$$S_2 = \frac{|Q_L|}{T_L} = \frac{60 \text{ KJ}}{300 \text{ K}} = \frac{60000 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 200 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{後のエントロピー}$$

よって、 $\Delta S = S_2 - S_1 = 200 - 200 = 0$  (J/K)

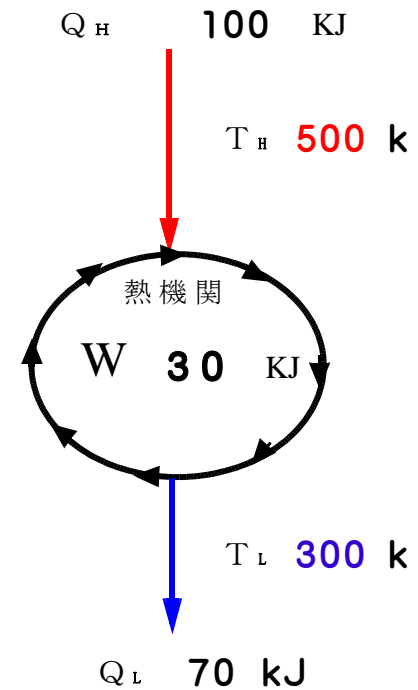
(熱効率が最大の時、エントロピーの増大はない)

( $T_H$  500 k ,  $T_L$  300 k ) のときの熱効率は、最大の40%です。

## 【問題B】

- (1) 高熱源(500K)から熱機関が ( $Q_H =$ )100 KJの熱量をもらい30 KJの  
仕事をしたとき、300K において外部へ放出した熱量  $Q_L$  は何KJか？

$$100 - 30 = 70 \text{ (KJ)}$$



$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{30}{100} = 0.3$$

- (2) 熱効率30% ( $T_H$  500 k ,  $T_L$  300 k ) のとき、  
全体のエントロピーはどれだけ増加したか？

$$S_1 = \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{100 \text{ KJ}}{500 \text{ K}} = \frac{100000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 200 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{始めのエントロピー}$$

$$S_2 = \frac{|Q_L|}{T_L} = \frac{70 \text{ KJ}}{300 \text{ K}} = \frac{70000 \text{ J}}{300 \text{ K}} \doteq 233 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{後のエントロピー}$$

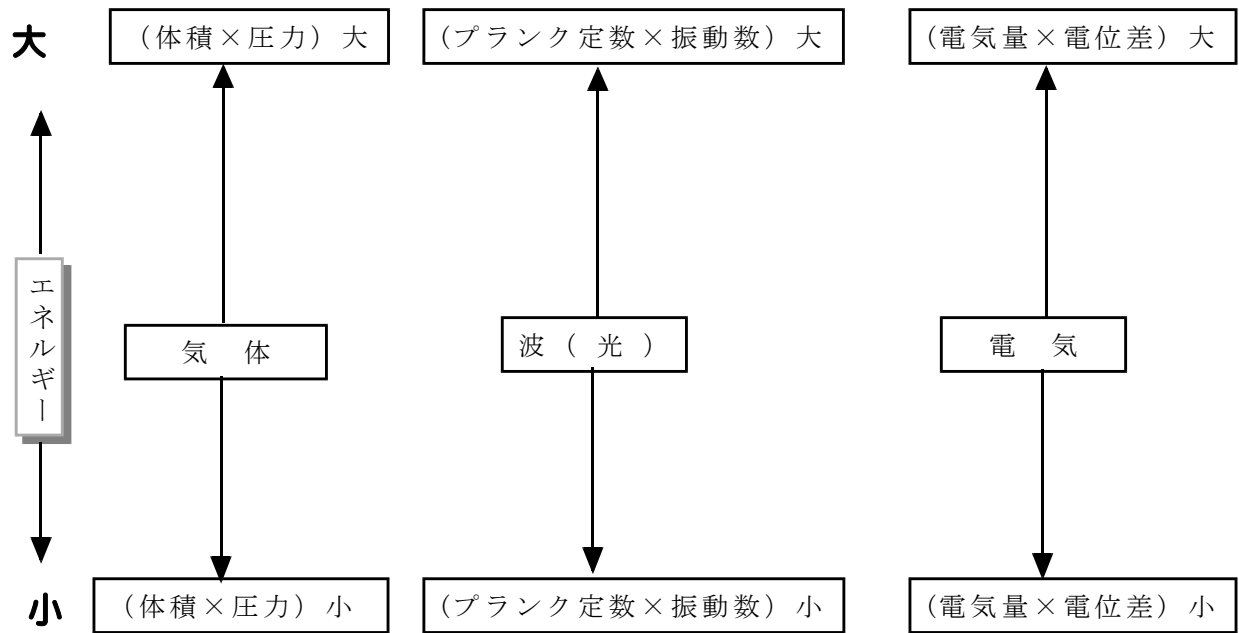
よって、 $\Delta S = S_2 - S_1 = 233 - 200 = +33$  (J/K)

(全体のエントロピーは、33 (J/K) 増加した。)

(効率40%の時と比べ、質の悪い熱エネルギー  $Q_L$  が、60 KJから70 KJに増加した。)

# エントロピーとエネルギー

## エネルギー



### 熱量（熱エネルギー）について

エネルギーの量は同じでも、エネルギーの質に違いがある。

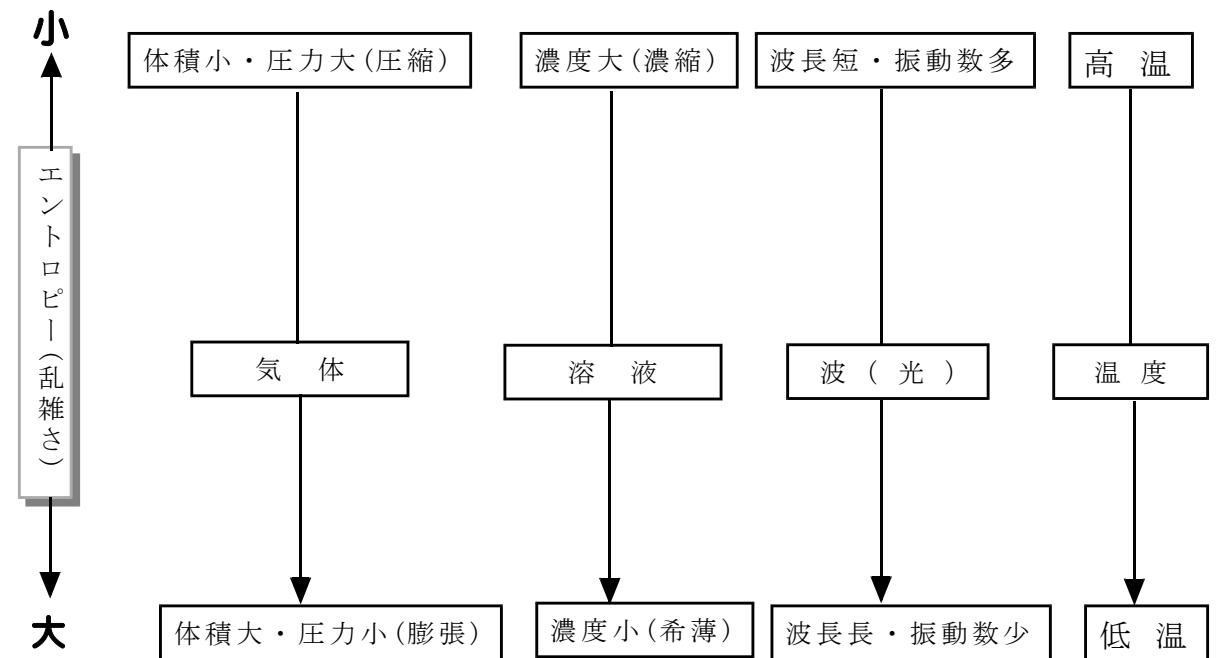
$Q_H$  : 高熱源が供給する質の良い熱量(熱E)

$Q_L$  : 低熱源が供給する質の悪い熱量(熱E)

廃熱 ( $Q_L$ ) は、限定されたもの（お風呂とか使いにくい暖房）にしか利用できない。

エネルギー源としては、無価値である。

# エントロピー



エントロピーは、小から大 つまり 増大する方向に進行する。

エネルギー変換の際には、エネルギーの損失が生じる。（エネルギーのロスが伴う。）

カルノーサイクルにおけるシリンダー内の気体の圧力と体積について

$$P_1 V_1 > P_2 V_2 \dots\dots\dots \text{ボイルの法則に従わない}$$

$P_1$  …… 始めの圧力                       $P_2$  …… 後の圧力

$V_1$  …… 始めの体積                       $V_2$  …… 後の体積

エネルギーが消失するわけではない。最終的には熱(量)になって逃げてゆく。

### エネルギー損失の原因

- ・ピストンとシリンダーとの摩擦。
- ・シリンダー内の気体の乱流。
- ・シリンダーの不完全な断熱。

熱量は、エネルギー。エネルギーは示量性。熱はエネルギーの流れの状態を示すもの  
温度は示強性。温度は、量ではなく強さです。

## ギブズの自由エネルギーG

$$\begin{aligned}
 G &= F + PV && \dots\dots (\text{圧力一定}) \\
 &= (U - TS) + PV \\
 &= (U + PV) - TS \\
 &= H - TS && (\because H = U + PV)
 \end{aligned}$$

F : ヘルムホルツの自由エネルギー

Fは体積が一定のとき、内部エネルギーのうち仕事に変えられる部分

$$G = H - TS$$

H : エンタルピー      T : 絶対温度      S : エントロピー

Gは圧力が一定のとき、内部エネルギーのうち仕事に変えられる部分

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G < 0$  : 発エルゴン反応。(自発反応)

$\Delta G = 0$  : 平衡状態。正味の反応は起こらない。(見かけ上反応は停止)

$\Delta G > 0$  : 吸エルゴン反応。(非自発反応)

## 発エルゴン反応(自発反応)



左辺で- ..... (自由エネルギー大→小)



右辺で+ ..... (外部に放出)

※外部からのエネルギー供給を必要としないので自発的に反応が進む。

## 吸エルゴン反応(非自発反応)



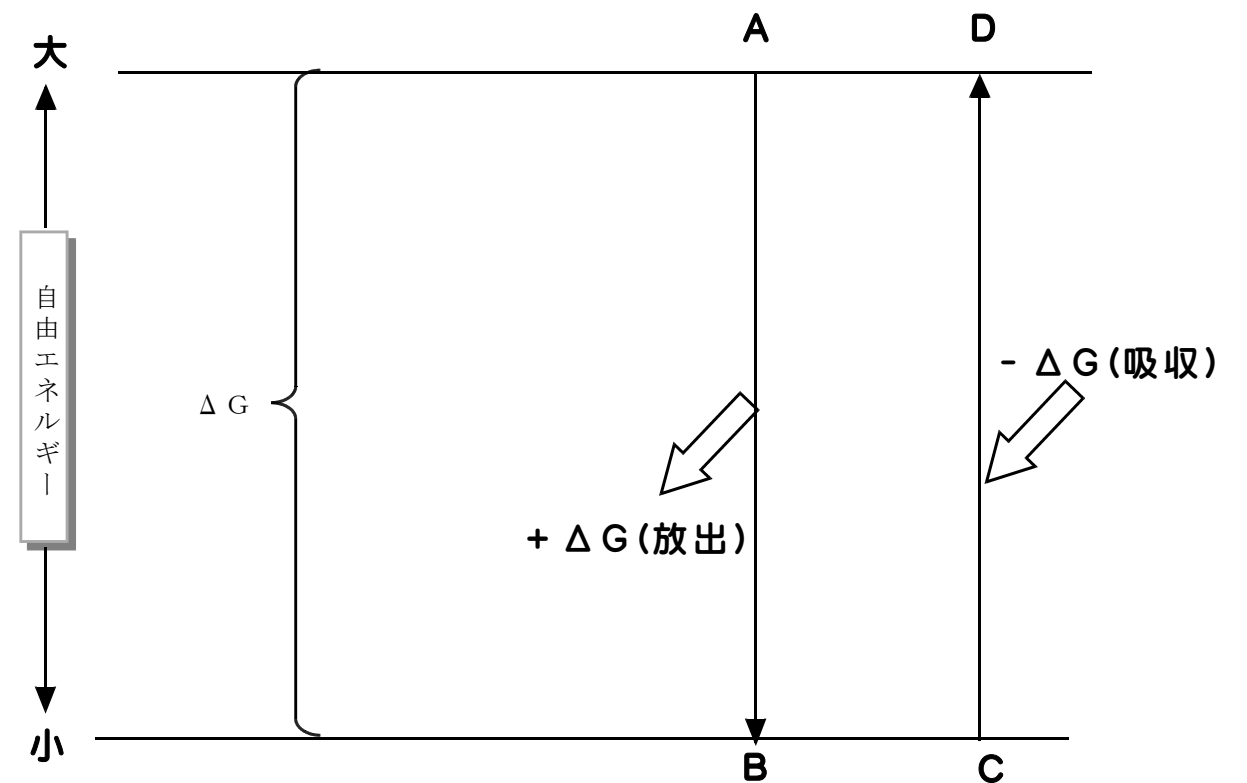
左辺で+ ..... (自由エネルギー小→大)



右辺で- ..... (外部から吸収)

※外部からのエネルギー供給を必要とするので自発的には反応は進まない。

## 自由エネルギー変化量 $\Delta G$



$\Delta G$  : 自由エネルギー変化量

【問題 A】

(1) 高熱源 (500K) から熱機関(カルノーサイクル)が (  $Q_H =$  ) 100 KJ の熱量をもらい 40 KJ の仕事をしたとき、300K において外部へ放出した熱量  $Q_L$  は何KJか？

熱力学第一法則： 熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。

よって、 $100 - 40 = 60$  (KJ)

**60** KJ

(2) 熱効率**40%** (  $T_H$  **500 k** ,  $T_L$  **300 k** ) のとき、  
全体のエントロピーはどれだけ増加したか？

$$S_1 = \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{100 \text{ KJ}}{500 \text{ K}} = \frac{100000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 200 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{始めのエントロピー}$$

$$S_2 = \frac{|Q_L|}{T_L} = \frac{60 \text{ KJ}}{300 \text{ K}} = \frac{60000 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 200 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{後のエントロピー}$$

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = 200 - 200 = 0 \text{ (J/K)} \quad \text{エントロピーの増大はない}$$

**0** J/K

【問題 B】

(1) 高熱源 (500K) から熱機関が ( $Q_H =$ ) 100 KJ の熱量をもらい 30 KJ の仕事をしたとき、300K において外部へ放出した熱量  $Q_L$  は何KJか？

$$100 - 30 = 70 \text{ (KJ)}$$

**70** KJ

(2) 熱効率**30%** (  $T_H$  **500 k** ,  $T_L$  **300 k** ) のとき、  
全体のエントロピーはどれだけ増加したか？

$$S_1 = \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{100 \text{ KJ}}{500 \text{ K}} = \frac{100000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 200 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{始めのエントロピー}$$

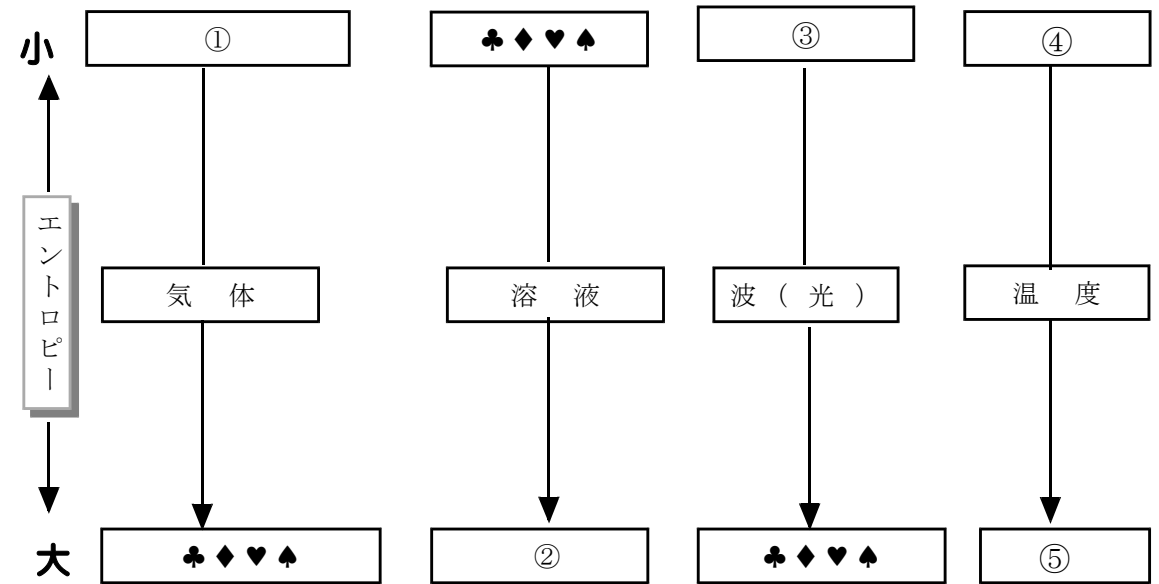
$$S_2 = \frac{|Q_L|}{T_L} = \frac{70 \text{ KJ}}{300 \text{ K}} = \frac{70000 \text{ J}}{300 \text{ K}} \doteq 233 \text{ J/K} \quad \dots\dots \text{後のエントロピー}$$

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = 233 - 200 = +33 \text{ (J/K)}$$

全体のエントロピーは、33 (J/K) 増加した。

**+33** J/K

【問題 C】 下記の①～⑤に適する語句を語群から選び、記号で答えなさい。



【語群】

- |            |                  |       |
|------------|------------------|-------|
| ア) 体積小・圧力大 | イ) 波長 長い・振動数 少ない | ウ) 低温 |
| エ) 濃度大     | オ) 濃度小           | カ) 高温 |
| キ) 体積大・圧力小 | ク) 波長 短い・振動数 多い  |       |

①	②	③	④	⑤
ア	オ	ク	カ	ウ

【問題 A】

(1) 高熱源 (500K) から熱機関 (カルノーサイクル) が ( $Q_H =$ ) 100 KJ の熱量をもらい 40 KJ の仕事をしたとき, 300K において外部へ放出した熱量  $Q_L$  は何KJか?

KJ

(2) 熱効率 **40%** ( $T_H$  **500 k** ,  $T_L$  **300 k** ) のとき, 全体のエントロピーはどれだけ増加したか?

J/K

【問題 B】

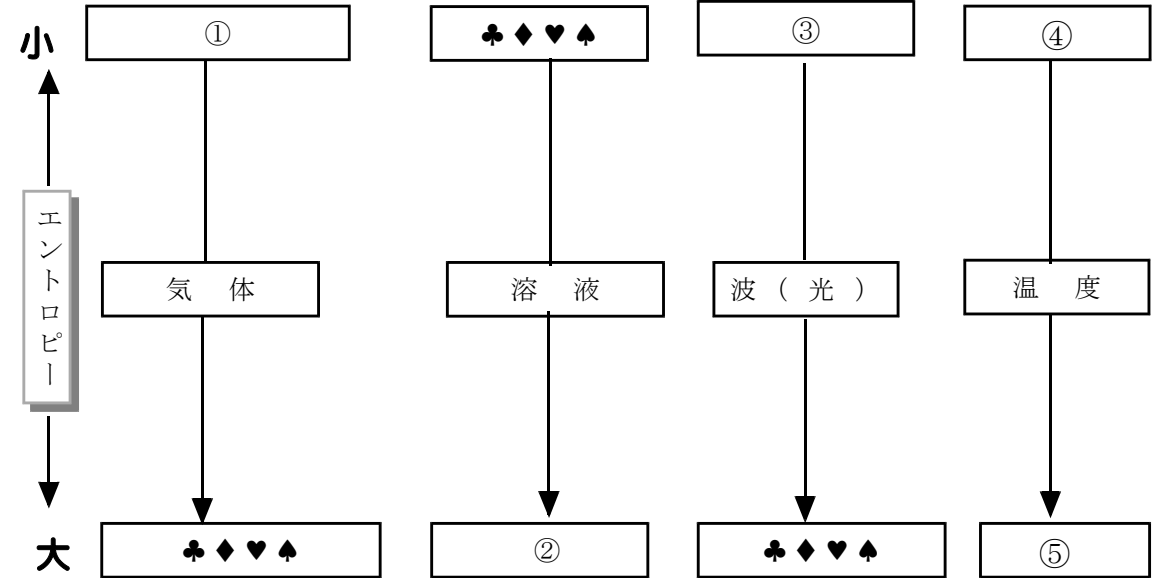
(1) 高熱源 (500K) から熱機関が ( $Q_H =$ ) 100 KJ の熱量をもらい 30 KJ の仕事をしたとき, 300K において外部へ放出した熱量  $Q_L$  は何KJか?

KJ

(2) 熱効率 **30%** ( $T_H$  **500 k** ,  $T_L$  **300 k** ) のとき, 全体のエントロピーはどれだけ増加したか?

J/K

【問題 C】 下記の①～⑤に適する語句を語群から選び、記号で答えなさい。



【語群】

- |            |                  |       |
|------------|------------------|-------|
| ア) 体積小・圧力大 | イ) 波長 長い・振動数 少ない | ウ) 低温 |
| エ) 濃度大     | オ) 濃度小           | カ) 高温 |
| キ) 体積大・圧力小 | ク) 波長 短い・振動数 多い  |       |

①	②	③	④	⑤