エントロピ

「Carnot 循環」のページで得られた知見は以下のようであった.

Carnot は高温側でサイクルが吸収する熱 Q_{H} を仕事に変えるとき, 仕事と吸収熱の比 W/Q_{H} は温度差と温度に依存する関数であり，W/Q_{H} の最大効率は温度差 $\Delta\theta = \theta_{\mathrm{H}} - \theta_{\mathrm{L}}$ と温度 θ_{H} について

$$W/Q_{\mathrm{H}} = \Delta\theta \,/\, \Theta(\theta_{\mathrm{H}})$$

なる関係にあることを見出し，後に Kelvin が $\Theta(\theta)$ の値を正確に求めた.

つまり，物質が持つ熱の質を定義する関係は,

$$\frac{Q_{\mathrm{H}} - Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{W}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

であって，この関係は熱源の絶対温度 T だけで表され，高熱源温度が高くて，低熱源温度との温度差が大きければ大きいほど熱を効率よく仕事に変換できる.

ふたつの, 温度 T_1, T_2 とする熱源のあいだで作動する任意の可逆機関の熱効率はすべて相等しい．可逆機関にはカルノーサイクルで作動する機関も，また，異なる作動流体で作動する機関も共に含まれ，それら可逆機関の熱効率は作動流体の種類や性質に関係なく，熱源温度 T_1, T_2 だけで決まる.

先の，カルノーサイクルの熱効率，あるいは熱力学温度目盛から,

$$\frac{Q_{\mathrm{H}} - Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{W}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

$$1 - \frac{Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}, \quad \frac{Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

が得られ,

$$\frac{Q_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{L}}} = \frac{Q_{\mathrm{H}}}{T_{\mathrm{H}}} = \mathrm{const.}$$

と書ける．高熱源の失う $Q_{\mathrm{H}}/T_{\mathrm{H}}$ という量と低熱源の得る $Q_{\mathrm{L}}/T_{\mathrm{L}}$ という量とが相等しいという関係がここに出ており，Clausius が Carnot の論文を見てこれを以下に述べるエントロピの概念へと繋いだその端緒になっている.

Copyright © 1995-2019, Y. Ohta, All rights reserved

カルノーサイクルでは, 過程 A→B で熱が外部からサイクルに取り込まれるのと同時に外部へ仕事を渡し，過程 B→C では熱のやりとりはないが，引き続き外部へ仕事をする．過程 C→D で系は熱を吐き出しながら外部から仕事をもらい，最後の過程 D→A で外部からもらった仕事が熱に変わり，そこで，系の状態はもとの温度，圧力，体積に戻る．過程 A→B でもらった熱量 Q_{H} と過程 C→D で吐き出した熱量 Q_{L} の差 $\delta Q = Q_{\mathrm{H}} - Q_{\mathrm{L}}$ によって系は外部に δW の仕事をする．仕事から熱への変換は 100 % 達成できるが，熱から仕事への変換では，Q_{H} と Q_{L} の差 δQ だけしか仕事として取り出すことできない．先に見たように，熱から仕事の変換では,

$$\frac{Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

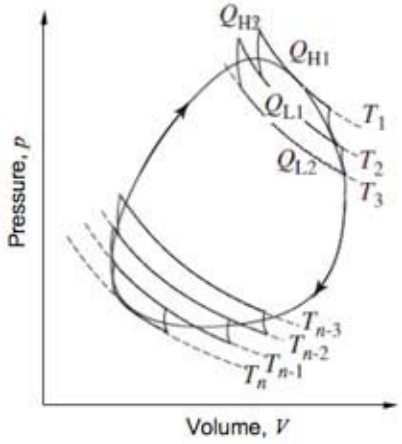
と書け，サイクルを一周すると，

$$\frac{Q_{\mathrm{H}}}{T_{\mathrm{H}}} - \frac{Q_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{L}}} = 0$$

である．外部から取り込んだ熱量に添字 1 を，外部に吐き出した熱量に添字 2 を付し, 熱量 Q のなかに出入り方向の正負を含めると, 上式第 2 項については, Q_2 のなかに負の意が入って，

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

と書き直すことができる．



任意のあるサイクルを p-V 線図で表し．全サイクルを温度差の小さいカルノーサイクルに分ける．この様子を下図に示す．高温側の微小サイクルから排出された熱を低温側サイクルの供給熱量として使うと，重なった線上でなら熱の出入りは等しくなる．しかし，図のように，それぞれのサイクルは互いにはみ出す部分がある

Copyright © 1995-2019, Y. Ohta, All rights reserved

ので，高温側サイクルの排出熱では隣の低温側のサイクルを作動させるに足りない場合やあるいはまた余る場合もあって，サイクルのどこかの部分で外から熱を出したり入れたりしなくてはならない．けれども，式 $\frac{Q_{\mathrm{H}}}{T_{\mathrm{H}}} - \frac{Q_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{L}}} = 0$ が成り立っている条件でなら，サイクル一周でそれぞれを加え合わせて

$$
\begin{aligned}
0 &= \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{Q_{\mathrm{H}_i}}{T_i} - \frac{Q_{\mathrm{L}_i}}{T_{i+1}} \right) \\
&= \frac{Q_{\mathrm{H1}}}{T_1} + \frac{Q_{\mathrm{H2}} - Q_{\mathrm{L1}}}{T_2} + \frac{Q_{\mathrm{H3}} - Q_{\mathrm{L2}}}{T_3} \cdots + \frac{Q_{\mathrm{H}_{n-1}} - Q_{\mathrm{L}_{n-2}}}{T_{n-1}} + \frac{Q_{\mathrm{L}_{n-1}}}{T_n} \\
&= \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} \cdots + \frac{\delta Q_{n-1}}{T_{n-1}} + \frac{\delta Q_n}{T_n}
\end{aligned}
$$

上で，2 行目の式は各サイクルが温度 T_{H} の高温熱源から受け，温度 T_{L} の低温熱源へ捨てた熱についての量と考えることができ，3 行目の式は各サイクルに出入りした熱についての量とみなすことができる．ここの Q_1 から Q_n には正負が含まれている．微小サイクルを無限に小さく，つまり分割数 n を無限に大きくしたときの極限では連続量として表せて，

$$
\sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad \oint \text{ はサイクルについて一回りする積分}
$$

となる．この式の周回積分を Clausius 積分という．

可逆過程が集まってできるサイクルが一周廻ると値がもとに戻るという量は，内部エネルギー U などと同じく，物質の状態を表す変数として扱うことができる．そこで，

$$
\mathrm{d}S \equiv \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\mathrm{rev}}
$$

のように S なる量が定義される．添字 rev は可逆 Reversible 過程で定義されていることを意味する．熱量 Q は状態を表す量として適当ではないが，熱を温度で除した量 $\delta Q/T$ なら状態を示す変数として使える．これをエントロピ Entropy という．Rudolf Julius Emanuel Clausius により 1865 年に名付けられた．発音は [éntrəpi] である．

Copyright © 1995-2019, Y. Ohta, All rights reserved

可逆でないサイクルにまで拡げると，外からの作用なしで低温側から高温側に熱を汲み上げるサイクルはありえないから，$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ でなければならない．この積分は可逆サイクルで 0，不可逆サイクルで負となり，Clausius の不等式 Clausius Inequality と呼ばれる．系に熱の出入りがあると系内部に変化を引き起こし，そのときエントロピの変化と熱とのあいだに次の関係がある．

$$T\mathrm{d}S \geq \delta Q \quad \text{あるいは} \quad \mathrm{d}S \geq \delta Q/T$$

熱移動によって系にエントロピ変化が生じるが，その変化は熱量を温度で除した量より常に大きい．等号が成り立つすなわち $\delta Q = T\mathrm{d}S$ となるのは可逆変化経路を経るときだけであり，それを明確にするには $\delta Q_{\mathrm{rev}} = T\mathrm{d}S$ と書く方が良い．このように，熱量を計測することによってエントロピ変化を決めることができるのは可逆過程についてのみである．また，上の式は熱力学の第二法則のひとつの表現である．

エントロピの単位

質量 m kg の作動流体について，エントロピ S はその定義から [J/K] なる単位で表される．単位質量あたりの場合には，s [J/kg·K] である．エントロピ S の単位 [J/K] は Heike Kamerlingh-Onnes にちなみ，オンネス Onnes と読まれることもある．

熱量が cal で表されるときには，単位は [cal/K] であって，これはエントロピ単位と呼ばれ，e.u., eu, EU などと略記される．これを Clausius と呼んで Cl と略記される場合もある．

Copyright © 1995-2019, Y. Ohta, All rights reserved