

熱力学第2法則とその応用

- § 1 いろいろなエネルギーとそれらの変換
- § 2 エネルギーそのものの総量の保存と利用できるエネルギーの消費
- § 3 種々のエネルギー変換効率
- § 4 熱機関とその理論的効率の定義
- § 5 熱機関とその効率
- § 6 カルノーの定理
- § 7 熱力学第2法則(1)ケルビン-プランク表現
- § 8 熱力学第2法則(2)クラウジウス表現
- § 9 熱力学第2法則の深い含意
- § 10 エネルギーの質と有効エネルギー
- § 11 エネルギーの効率的使用の基本
- § 12 クラウジウスの不等式とエントロピー
- § 13 断熱孤立系におけるエントロピー増大の法則
- § 14 参考: 熱力学関数とその変化

Made by R. Okamoto (Emeritus prof., Kyushu Inst of Tech)

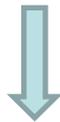
Filename =thermodynamics-2nd-law-summary20160119.ppt

§ 1 物理学におけるエネルギー概念と 社会における「エネルギー問題」

- ・近代から現代にかけて、エネルギーの概念が確立
- ・エネルギーの形態(種類)はいろいろあっても、総体としては不生不滅
すなわち、総量は保存される。力学的エネルギー保存則、熱力学第一法則など。
→ **保存される「エネルギー」**

- ・社会において、近年から現在も、一次エネルギーの確保、二次エネルギーとしての
電源の構成をどうするか、エネルギー消費、省エネルギー、エネルギー節約などが
大きな話題になっている。[Terz2009] [化学工学会2011] [伊東2013] [大阪府市2013]
[Yagin2015-1] [Yagin2015-2]

→ **消費される「エネルギー」**

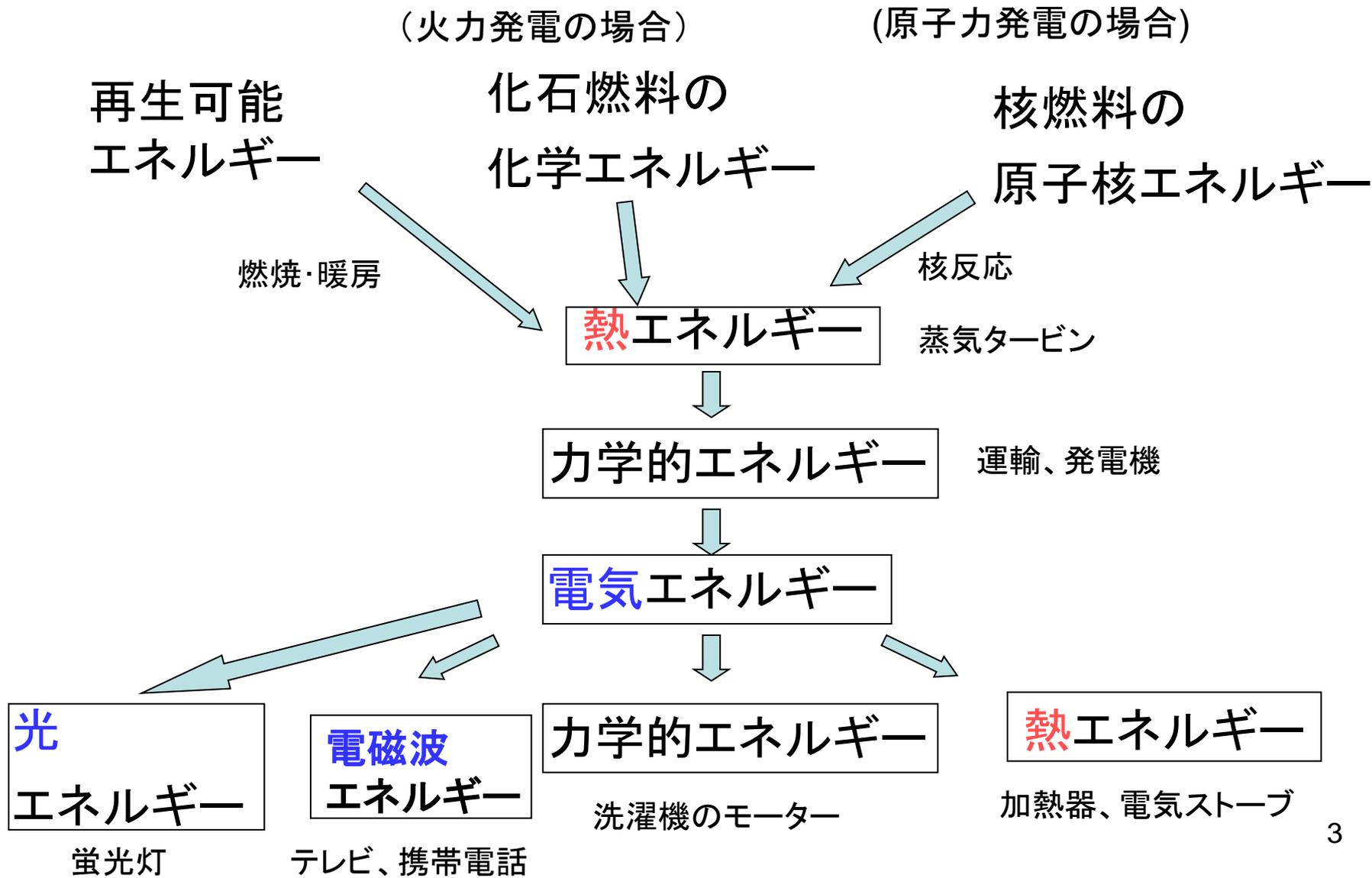


- ・保存されるならば不足することはないはず？
保存されるならば省エネ、節約する必要はないはず？
[冷凍空調学会2008][宿谷2010][石井2014]



保存される「エネルギー」と**消費される「エネルギー」**の意味は違う！

社会における、種々のエネルギーとそれらの変換



§ 2. エネルギーそのものの総量の保存と 有効エネルギー(エクセルギー)の消費

保存力について、粒子の運動エネルギー、位置エネルギーのそれぞれは変化するが、力学的エネルギー(=運動エネルギー+位置エネルギー)は保存される

摩擦力などの非保存力→摩擦熱の発生:

系(対象系)から外界(環境)への熱エネルギーの散逸

閉じた系の熱的変化の際、力学的仕事と熱エネルギーの和は保存される — 熱力学第一法則 —

原子核反応においては、質量は保存しない

質量エネルギー[=(質量) \times (光速) 2]も含めたエネルギーの和は保存される — 特殊相対論 —

➡ (閉じた系の)エネルギーそのものは不生・不滅で、総量は保存される!

消費されるのは有効エネルギーまたはエクセルギー

「エネルギー(energy)が存在することと有効エネルギー(available energy)は大きな違いです。例えば、海水は大量のエネルギーを内蔵していますが、利用の道がありません。」

R.P.ファインマン「物理法則はいかにつくられたか」〔岩波書店、現代文庫〕、
p.153

エネルギーを「消費」する

＝有効に使えない形態にエネルギーの形態が変わること

(木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.66)

一般の社会で使われる「エネルギー」という用語は、エネルギーそのものではなく、有効エネルギー(available energy)またはエクセルギー(exergy)の意味である。

§ 3. 種々のエネルギー変換効率

原理的に有効なエネルギーに100%転換できる場合



エネルギー変換の際の、変換装置の不備・性能の度合いに依存した変換損失

変換損失は摩擦熱、廃熱など熱エネルギーに変わっていくが、この損失分を技術的にゼロに近づける努力は意味がある。

原理的に100%よりかなり低い割合でしか有効なエネルギーに変換できない場合

有効に変換されない分のエネルギーは、

廃熱などになり、周囲の環境に捨てられる

さらに、ある段階で、有効なエネルギーに変換・利用されたエネルギーも最終的には廃熱となって環境に放散(散逸)されてしまう！

→ 森茂康、「何が地球を狂わすかー異常気象とエネルギー」、西日本新聞、1980年9月9日夕刊
チャップマン「天国と地獄ーエネルギー消費の三つの透視図ー」、みすず書房、1981年
大野陽朗「総合エネルギー論入門」(北海道大学図書刊行会、1993年)、特に、p.33
木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.66

どの形態のエネルギーからも
熱エネルギーへの100%変換は可能である！

力学的エネルギーから電気エネルギーへの転換、
電気エネルギーから力学的エネルギーへの転換は、
原理的に、100%可能である。

ただし、若干の技術的な変換ロスはある。

熱エネルギーから力学的エネルギーを取り出す効率は、
改良されてはいるが、残りは**廃熱**となって、外界(環境)
に散逸(放出)される！

§ 4. 種々のエネルギー変換効率

変換装置	入力形態	出力形態	効率(%)
白熱灯	電力	光	5
蒸気機関車	化学エネルギー	力学的エネルギー	8
蛍光灯	電力	光	20
太陽電池	光	電力	7-25
ガソリンエンジン	化学エネルギー	力学的エネルギー	25
原子炉	核エネルギー	電力	30
ディーゼルエンジン	化学エネルギー	力学的エネルギー	38
蒸気タービン	熱	力学的エネルギー	47
燃料電池	化学エネルギー	電力	60
乾電池	化学エネルギー	電力	90
大きい電動機	電力	力学的エネルギー	92
発電機	力学的エネルギー	電力	99

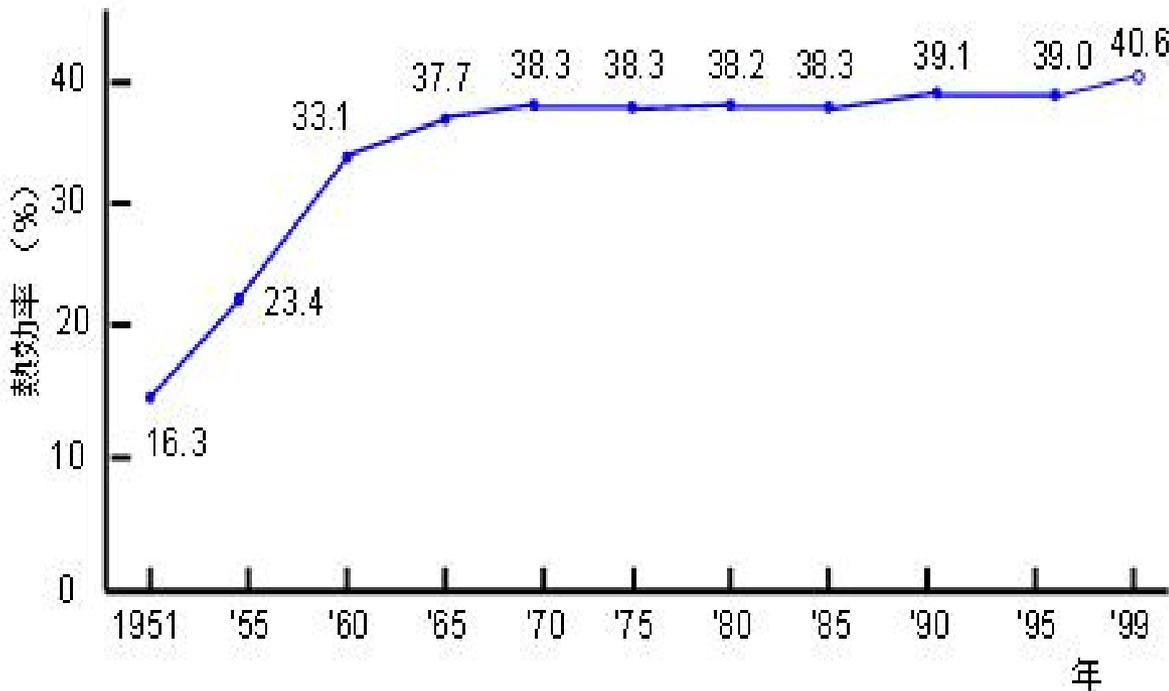
[木下2002] p.68

揚力発電の効率は約70%。

火力発電設備の熱効率の推移

わが国の火力発電設備の効率は1950年代には20%弱であったが、70年代には蒸気条件の改善などによって40%近くまで向上した。多くの技術者たちのたゆまぬ努力がエネルギー変換効率を着実に押し上げてきた。

コンバインドガスサイクル発電の効率は2014年8月現在、61%に達している！



原発の熱効率は33～35%にすぎない！

残り65%は温排水として放出され、熱汚染

九州電力・玄海原子力発電所をめぐる基本的情報

■ 概要

ユニット	1号機	2号機	3号機	4号機
所在地	佐賀県東松浦郡玄海町今村			
敷地面積	約87万平方メートル			
電気出力	55万9千kW	55万9千kW	118万kW	118万kW
運転開始	<u>昭和50年10月</u>	昭和56年3月	平成6年3月	平成9年7月
原子炉	型式	加圧水型軽水炉(PWR)		
	熱出力	165万kW	165万kW	342万3千kW
燃料	種別	低濃縮(約4～5%)二酸化ウラン	<u>低濃縮(約4～5%)二酸化ウラン、ウラン・プルトニウム混合酸化物</u>	低濃縮(約4～5%)二酸化ウラン
	装荷量	約48トン	約48トン	約89トン
建設費	545億円	1236億円	3993億円	3244億円

老朽化 36年目！ 老朽化 30年目！ プルサーマル燃料

熱効率 33.87% 33.87% 34.47% 34.47%

§ 5. 熱機関とその効率

熱機関: 循環過程により、熱を吸収して、力学的仕事(エネルギー)に変換する装置

実例; 蒸気機関、ディーゼルエンジン、火力発電、原子力発電

熱機関の**3つの構成要素**

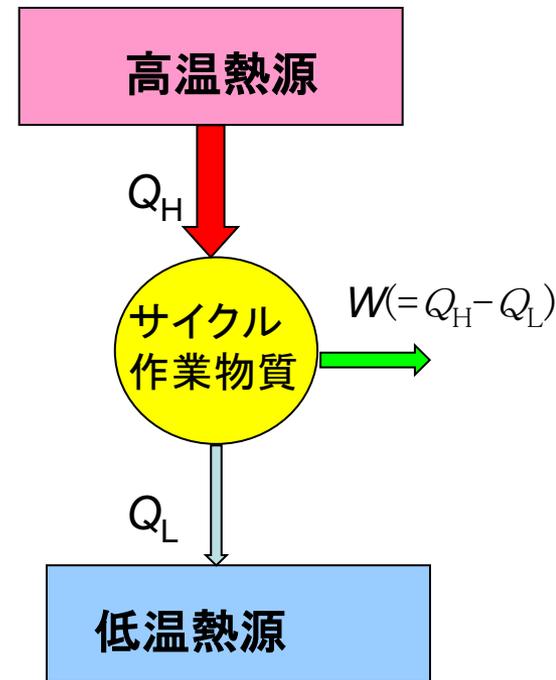
- (1) 高温熱源: ボイラーのように、熱を出す高温部分
- (2) 低温熱源: 凝縮器を冷却する水のように、熱を吸収する低温の部分
- (3) 作業物質: 膨張と圧縮を行って仕事を外界にする部分

高温熱源から吸収する熱 Q_H , 低温熱源に放出する熱 Q_L , 外界への仕事 W

$$\text{第一法則: } 0 = (Q_H - Q_L) - W$$

$$\text{熱機関の効率 } \eta \equiv \frac{\text{(作業物質が外界にする仕事)}}{\text{(作業物質が外界から吸収する熱量)}}$$

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$



注意: 効率の定義の際、高熱現や低熱源の温度が一定(すなわち熱浴または熱溜)である必要はない。

カルノー (Nicolas Leonard Sadi Carnot、 フランス、1796-1832)

カルノー『カルノー・熱機関の研究』=広重徹・
訳・解説訳、みすず書房、1973年



1826年、工兵隊に戻り大尉となるが、軍隊の生活を嫌い、1828年に軍服を脱ぎ、熱機関と科学の研究を続けた。

1830年、フランス7月革命が起こるとカルノーはこれを歓迎、研究も一時中断した。しかし政治に直接的に関わろうとはしなかった。カルノーと弟のイッポリット・カルノーのどちらかを貴族院に迎え入れる提案があったときも、世襲を嫌う亡き父の立場を尊重し、弟と共にこの提案を断っている。

7月革命後は再び科学に没頭し、気体の性質などに関する研究を行った。しかしその研究途中の1832年6月、病に倒れ、同年8月24日、コレラにより36歳の生涯を終えた。死後、遺品はコレラの感染防止のためほとんどが焼却処分された。そのため、カルノーの経歴や人となりを伝えるものは、わずかに残された彼自身のノート(『数学、物理学その他についての覚書』、以下『覚書』)、そして弟のイッポリット・カルノーが著した伝記がほぼすべてである。出典：Wikipedia。

§ 6. カルノーの定理

絶対温度 T_H と T_L ($T_H > T_L$) の2つの熱源の間で働く熱機関のうち

(1) 可逆熱機関の熱効率 η はすべて等しく、

$$\eta_{\text{可逆}} \equiv 1 - \frac{T_L}{T_H}, \text{ or } \eta_C \equiv 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

であり、

(2) 非可逆熱機関の熱効率は必ずこれより小さい。

$$\eta_{\text{非可逆}} < \eta_{\text{可逆}}$$

一般に

$$\begin{aligned} \eta(\text{熱効率}) &\equiv \frac{W(\text{外にする仕事})}{Q_H(\text{高熱源から吸収する熱})} \\ &\leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \end{aligned}$$

熱機関の理論的効率と実効的効率

- 熱機関の理論的効率の上限は高温熱源の温度 T_H と低温熱源の温度 T_L の比で決まる。
 - しかし、現実の熱機関はピストンの摩擦、熱伝導、作業物質として使用される気体の乱流などがある。
- **実効的効率は理論的効率より小さくなる！！**

参考:カルノーサイクル

カルノー・サイクルにおける設定(仮定)

- (1) 作業物質:理想気体
- (2) 高温熱源(低温熱源)は作業物質と熱のやり取りをしてもその温度変化が無視できるほど十分大きな熱容量をもっている。
- (3) ピストンと円筒の間に摩擦がない。
- (4) すべての過程は準静的である。

温度 T_H の高温熱源から Q_H の熱を

等温吸熱

その後、断熱膨張

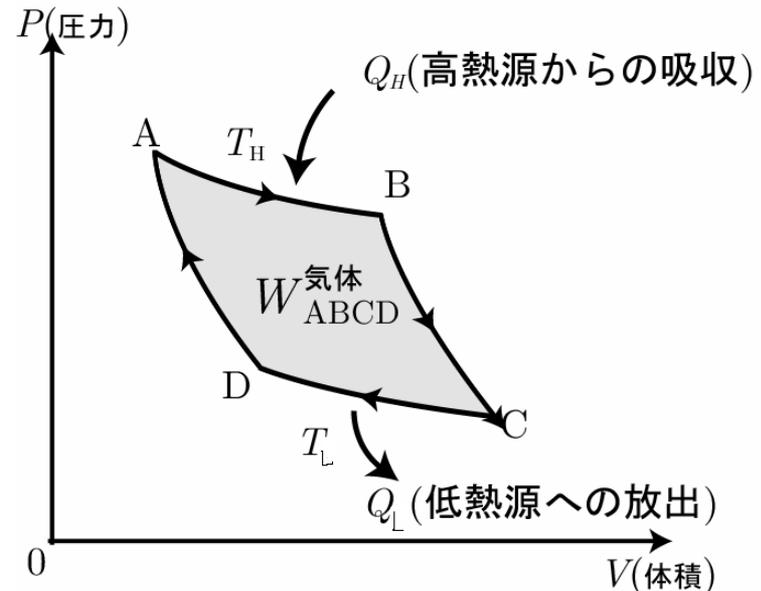
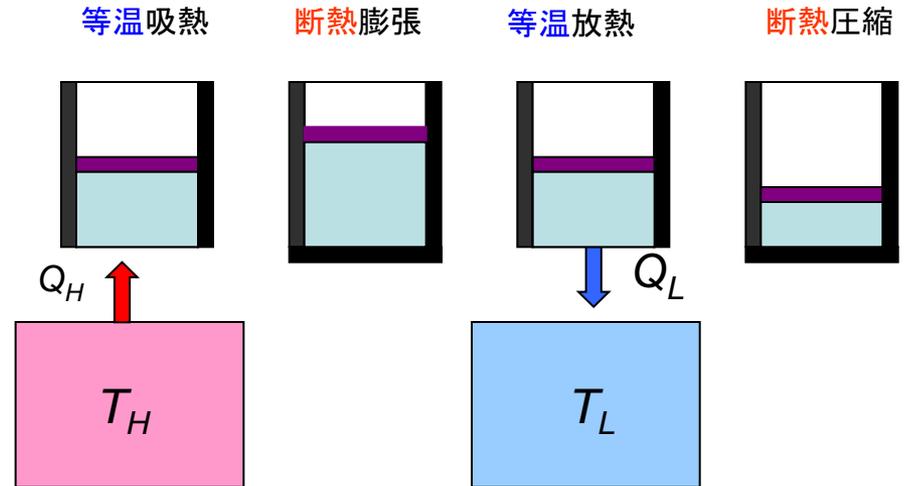
温度 T_L の低温熱源に Q_L の熱を

等温放熱

その後、断熱圧縮

二つの温度 T_H , T_L を持つ熱源の間で稼動する可逆機関の一種で、原理的には一番能率のよいものである。

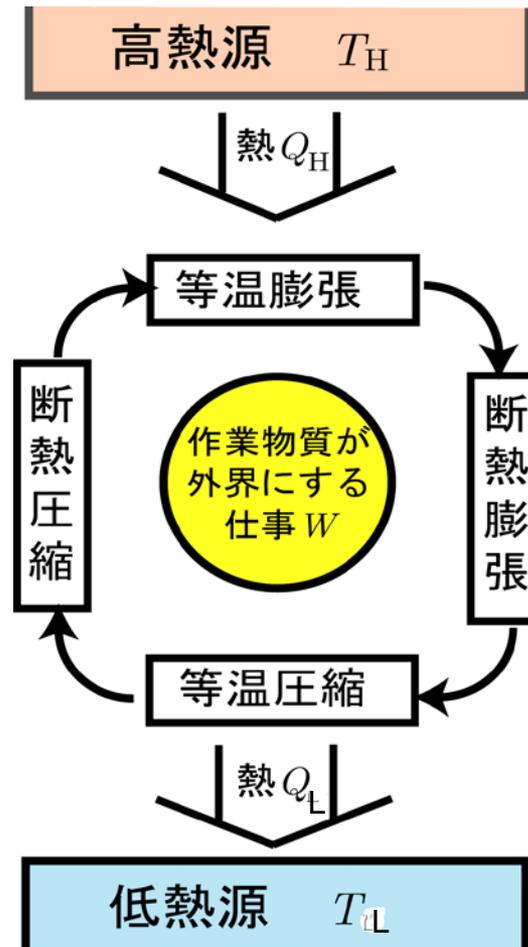
実現不可能だが、限りなく近いものは作れる(スターリング・エンジンはこれに近い)。



4つの過程からなる可逆熱機関としてのカルノー機関

カルノー・サイクル
(可逆サイクルreversible cycle)の効率

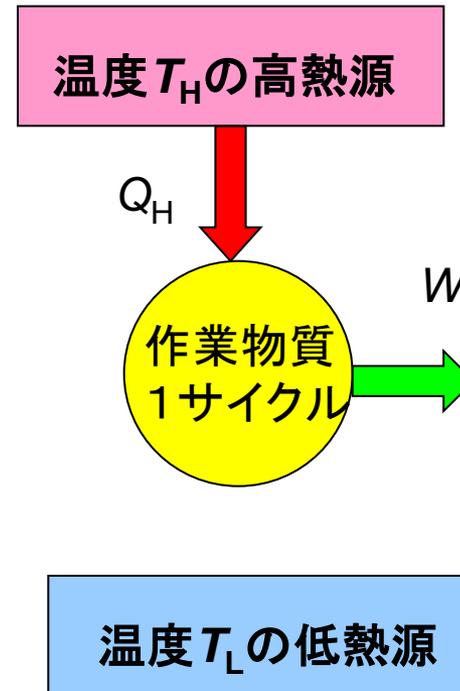
$$\eta_C \equiv \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



§ 7.熱力学第2法則(1)ケルビンープランク表現

循環過程により、ひとつの熱から熱エネルギーを吸収して、等量の仕事をする以外に何の効果も生じない熱機関をつくることは不可能である。

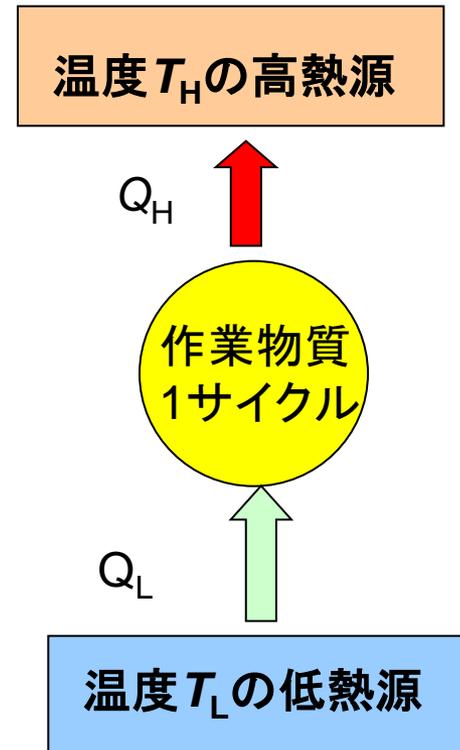
実現不可能な熱機関



$$\text{熱効率 } \eta \equiv \frac{W}{Q_H} = 1 \quad (\leftarrow 0 = Q_H - W)$$

§ 8 .熱力学第2法則(2)クラウジウス表現

実現不可能な熱機関



循環過程において、

低温の熱源から高温の熱源へ正味の熱を移す際に、他に何の変化もおこさないようにすることは不可能である。

熱効率 $\eta \equiv \frac{W}{Q_L} = 0 \quad (\leftarrow W = 0)$

§ 9. 熱力学第2法則の深い含意

- (1) エネルギーの形態転換の際には、エネルギーの質が下がる、質的劣化が避けられないこと。
- (2) あらゆる形のエネルギーは最終的には熱(廃熱)となって外界、環境に放出されること。
- (3) 最終的な廃熱を防ぐ方法は原理的(物理学的)に存在しないこと。

チャップマン「天国と地獄—エネルギー消費の三つの透視図—」、みすず書房、1981年
原著発行は1975年。

森茂康、「何が地球を狂わすか—異常気象とエネルギー」、西日本新聞、1980年9月9日夕刊
大野陽朗「総合エネルギー論入門」(北海道大学図書刊行会、1993年)、特に、p.33

木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.66

§ 10. エネルギーの質と有効エネルギー

- トムソン(ケルビン卿):

1852年「力学的エネルギーの散逸に向かう自然の普遍的傾向について」

エネルギーの転換では、総量は減らないが、次第に散逸するという方向性があり、有用性は常に減少し、エネルギーは低級化する。

有効エネルギー(エクセルギー、exergy)

W_{\max}

ある種、ある量のエネルギーの中で、常温・常圧の下で、電気的エネルギーや機械的なエネルギーに変換できる理論的に最大のエネルギーである。

エネルギー形態の有用性の度合いとしてのエネルギーの質

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H},$$

$$\eta_C \equiv \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (\text{Carnot's theorem})$$

$$\eta \leq \eta_C$$

$$\rightarrow Q_L \geq \left(\frac{T_L}{T_H}\right) Q_H > 0 \quad \text{原理的に避けられない熱エネルギーの損失!}$$

$$W_{\max} \equiv \eta_C \cdot Q_H = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) Q_H$$

有効エネルギー (available energy) またはエクセルギー (exergy)。

ある環境の中に、環境と異なる温度、圧力を持つ系があるとき、その環境と同じ温度・圧力になるまでに取り出せる最大の仕事を有効エネルギーという。(押田勇雄「エクセルギー」、講談社ブルーバックス、pp.46-47)。または高温部(温度 T_H) から熱 Q だけ吸収し、外気温度 T_0 の場合、有効エネルギー = $Q [1 - (T_0/T_H)]$ 。(槌田敦「資源物理学入門」、NHKブックス、p.22)

エネルギーの質

「高級な」(有用度の高い)エネルギー: 力学的エネルギー、電気エネルギー

- 変換と輸送が容易
- △ 貯蔵できない!

「中級の」エネルギー: 化学エネルギー(石油など)

- 高熱源や光源となることができる。
- 貯蔵が容易

「低級な」エネルギー: 熱エネルギー

△ 熱は高熱源から低熱源に拡散する。低温の熱ほど低級。
外界と同じ温度になれば、エネルギー源としての有用度はゼロ

木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)

第二法則効率(または有用度)

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H},$$

$$\eta_C \equiv \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

→ 第二法則効率または有用度

$$\varepsilon \equiv \frac{W}{W_{\text{maximum}}} = \frac{\eta}{\eta_C} = \frac{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}{1 - \frac{T_L}{T_H}} \leq 1$$

[AIP1975] 米国物理学会,
Efficient Use of Energy, 1975,
American Institute of Physics,
特に、pp.4-8, pp.25-51.

計算例: EFFECTIVENESS - SECOND LAW EFFICIENCIES

Measure of Performance

<http://faculty.wvu.edu/vawter/PhysicsNet/Topics/ThermLaw2/effectiveness.html>

$$Q_H = 480 \text{ kJ } (T_H = 560 \text{ K}), W = 190 \text{ kJ } (T_L = 290 \text{ K})$$

$$\rightarrow \eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{190 \text{ kJ}}{480 \text{ kJ}} = 0.396 \text{ (39.6\%)}$$

$$\rightarrow \eta_C \equiv \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{560 \text{ K} - 290 \text{ K}}{560 \text{ K}} = 0.482 \text{ (48.2\%)}$$

$$\rightarrow \varepsilon = \frac{0.396}{0.482} = 0.821 \text{ (82.1\%)}$$

§ 11. エネルギーの効率的使用の基本

・エネルギーの効率的使用の基本

- 1) エネルギーの質に応じた利用と多段階利用であり,
- 2) 投入されたエネルギーと取り出されるエネルギーの差を大きくしないこと(=高い変換効率をめざすこと)である.

エネルギーの質に応じた利用とは、電気だけではなく、熱、運輸などの特性を考慮した利用のことである。

参考：米国物理学会報告1974年「エネルギーの効率的利用とは何か」
[AIP1975],[伊東1985][伊東2013]

・省エネルギーの両側

消費側の省エネルギー：製造，運輸，通信，地域，家庭。

供給側の省エネルギー：変換効率の向上，送電ロス・運搬ロスの減少

石井 彰「脱原発、天然ガス発電へ」(アスキー新書199) 2011年8月

・高効率化の2つの流れ

a) 各燃料について集中型の火力発電における高効率化

---> 原則は高温化と多段化→ガス化複合発電(コンバインド・サイクル発電)

b) 需給近接型の分散型発電における高効率化

従来型+熱併給発電(コージェネレーション)

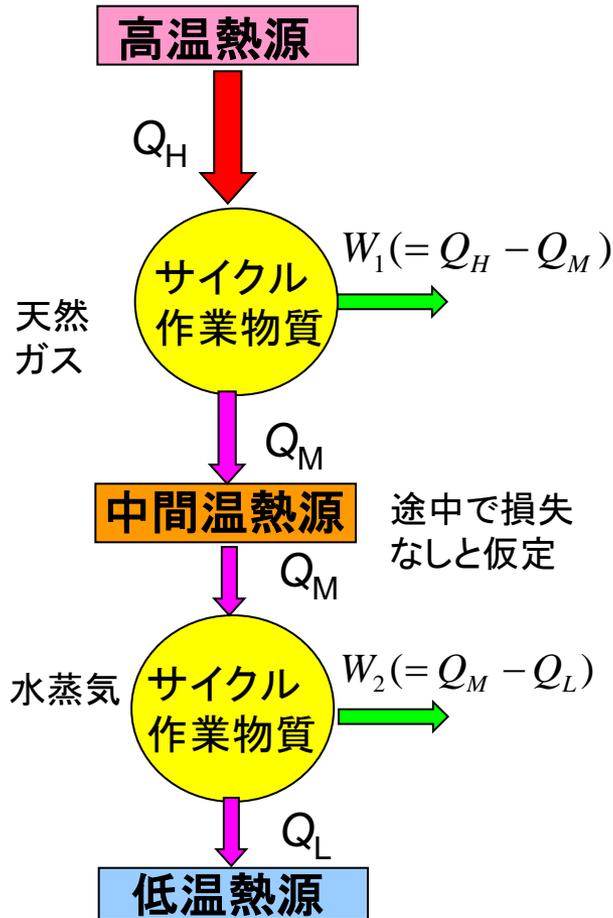
参考：熱のカスケード利用システム

<http://www.ar.ariake-nct.ac.jp/tobi/s1netunokasuke-do.html>

<概要>

- ・多角的にエネルギーの利用形態を合理化して、熱利用、動力回収などを含めて、排熱回収率の高いシステムを構築する必要がある。
- ・これを実現するためには、冷熱も含めて、エネルギーのカスケード利用を推進しなければならない。
- ・カスケード利用とは、エネルギーの質を考慮して小さな滝のように多段利用することであり、熱エネルギーを対象にすれば、温度レベル順に多段階利用すれば良い。
- ・また、電気・熱の場合にはコージェネレーションとなり、電気エネルギーの場合にはコンバインドサイクルやリパワリングがこの概念に属する。

カスケード方式熱機関(ガス水蒸気複合サイクル)の熱効率が優位



$$\eta_1 \equiv \frac{W_1}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_M}{Q_H} \dots (1)$$

$$\eta_2 \equiv \frac{W_2}{Q_M} = \frac{Q_M - Q_L}{Q_M} \dots (2)$$

$$\eta_{1+2} \equiv \frac{W_1 + W_2}{Q_H} = 1 - (1 - \eta_2)(1 - \eta_1)$$

$$\therefore \eta_{1+2} = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \cdot \eta_2 \dots (3)$$

天然ガスタービン(gas)と蒸気タービン(steam)を複合したコンバインドガスサイクル発電(LNG-CC)の熱効率は

$$\eta_{\text{gas+steam}} = \eta_{\text{gas}} + \eta_{\text{steam}} - \eta_{\text{gas}} \cdot \eta_{\text{steam}}$$

For when $\eta_{\text{gas}} = 0.3, \eta_{\text{steam}} = 0.3; \eta_{\text{gas+steam}} \cong 0.51$

For when $\eta_{\text{gas}} = 0.4, \eta_{\text{steam}} = 0.3; \eta_{\text{gas+steam}} \cong 0.58$

現実には3段または4段のカスケード式であるから、拡張して

$$\eta_{1+2+3} = 1 - (1 - \eta_3)(1 - \eta_2)(1 - \eta_1)$$

$$\rightarrow \eta_{1+2+3} = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 - (\eta_1 \cdot \eta_2 + \eta_2 \cdot \eta_3 + \eta_3 \cdot \eta_1) + \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \dots (4)$$

For when $\eta_1 = 0.4, \eta_2 = 0.3, \eta_3 = 0.2; \eta_{1+2+3} = 0.64$

§ 12. 熱力学第二法則の応用： 可能なサイクル (冷蔵庫またはヒートポンプ)

循環過程において、外部からの正味の力学的仕事を加えることにより、低熱源 (内部) から熱を奪い、高熱源 (外部) に熱を出すことは可能である。

逆サイクルを考えて熱効率をもとめる。

$$\eta \equiv \frac{-W'}{-Q_H} = \frac{W'}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad ((\because) Q_H = Q_L + W')$$

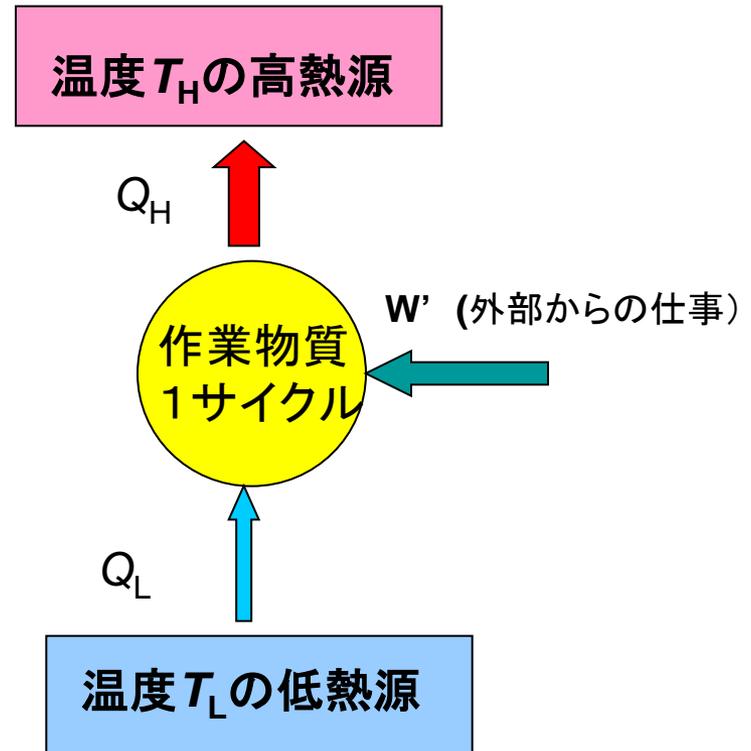
(逆)カルノーサイクルの理論的上限効率

$$\eta_C \equiv 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

性能係数

$$\longrightarrow W' = \left(\frac{T_H - T_L}{T_L} \right) Q_L$$

$$\frac{Q_L}{W'} = \left(\frac{T_L}{T_H - T_L} \right)$$



§ 12. クラウジウスの不等式とエントロピー

カルノーの定理より

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{(-Q_L)}{T_L} = 0 \text{ (可逆サイクル)}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{(-Q_L)}{T_L} < 0 \text{ (非可逆サイクル)}$$

熱エネルギーの符号を外界から系に吸収される場合を正值にするように修正すると

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \leq 0 \text{ (一般に)}$$

熱源の組が多数あって、系が1サイクルの間に温度 T_i をもつ i 番目の熱源から熱エネルギー Q_i を得る場合にも同様の関係が成立する。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

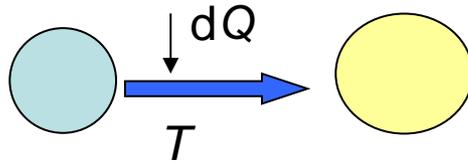
系の状態変化が連続的な場合、総和は積分で表される。

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

エントロピー(Entropy)

単位温度あたりの熱量の微小変化(=換算熱量)としての微小エントロピー

$$dS = \frac{dQ}{T}, dQ = TdS \quad (\text{可逆変化の場合})$$



有限の状態変化(状態Aから状態Bへ)の場合のエントロピー変化

$$S_B - S_A = \int_{A(\text{可逆})}^B \frac{dQ}{T}$$

ある変化を等価な可逆的变化(=同じ始状態と終状態をもつ可逆変化)に置き換えて積分を行う

エントロピー(entropy)とは「変化」を意味するギリシャ語に由来する用語²⁹

§ 13. 断熱孤立系におけるエントロピー増大の法則

非可逆過程において、エントロピーがどのような性質を示すか？

→系が状態Aから非可逆過程により状態Bへ移り、可逆過程により、BからAにもどると
いう(全体としては非可逆)サイクルを考える。

クラウジスの不等式より

エントロピーの定義式を用いて
$$\int_{A(\text{非可逆})}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(\text{可逆})}^A \frac{dQ}{T} < 0$$

断熱系においては($dQ=0$)
$$S_B - S_A > \int_{A(\text{非可逆})}^B \frac{dQ}{T}$$

$$S_B - S_A > 0, \quad dS > 0$$

(熱力学第二法則の表現の一つ)

熱的变化がおこるとき、断熱系(孤立系)全体のエントロピーは
同じか増大する。(決して減少することはない)

しかし、部分系(対象系の中の部分系)のエントロピーは減少することは可能
→地球表面における生物の誕生と進化など

エントロピーの微視的な意味

ボルツマンの公式

$$S = k_B \log W$$



S : 系のエントロピー、

W : 巨視的な系を構成する原子分子集団の微視的に可能な
状態の個数

k_B : ボルツマン定数

系の「無秩序」(または混合)の度合いとしてのエントロピー



$$S = k_B \log W$$



ボルツマンの弟子のひとり
リーゼ・マイトナー (Lise Meitner、[1878年](#)-[1968年](#))
は[オーストリア](#)の[物理学者](#)である。
[放射線](#)、[核物理学](#)の[研究](#)を行った。

甥のO.フリッシュとともに、
(ハーンらの実験結果の解釈依頼に応じて)
核分裂の発見

エントロピー増大法則＝宇宙の熱的な死？

- 孤立系(断熱系)に変化があると、系のエントロピーは増大
- エントロピーは系の「乱雑さ」、「無秩序」の度合い

→ 宇宙は熱的な死に向かう？？？(19世紀末の大問題)



20世紀: ハッブルの法則

→宇宙の(断熱的)膨張 →宇宙は熱平衡状態ではない！

系全体(宇宙全体)のエントロピーは増大しても、
部分系(地球など)のエントロピーは減少すること
(=生命誕生などの乱雑度の低下)は可能！！

§ 13. 参考：熱力学関数とその変化

内部エネルギー U は一般にエントロピー S と体積 V の関数とみなせること。

$$\begin{aligned}dU &= dQ - pdV \quad (dS = dQ / T) \quad \therefore U = U(S, V) \\ &= TdS - pdV \cdots(13.1)\end{aligned}$$

エンタルピー (enthalpy)

$$\begin{aligned}H &\equiv U + PV \quad H = H(S, p) \\ \rightarrow dH &= dU + VdP + PdV \\ \therefore dH &= TdS + VdP \cdots(13.2)\end{aligned}$$

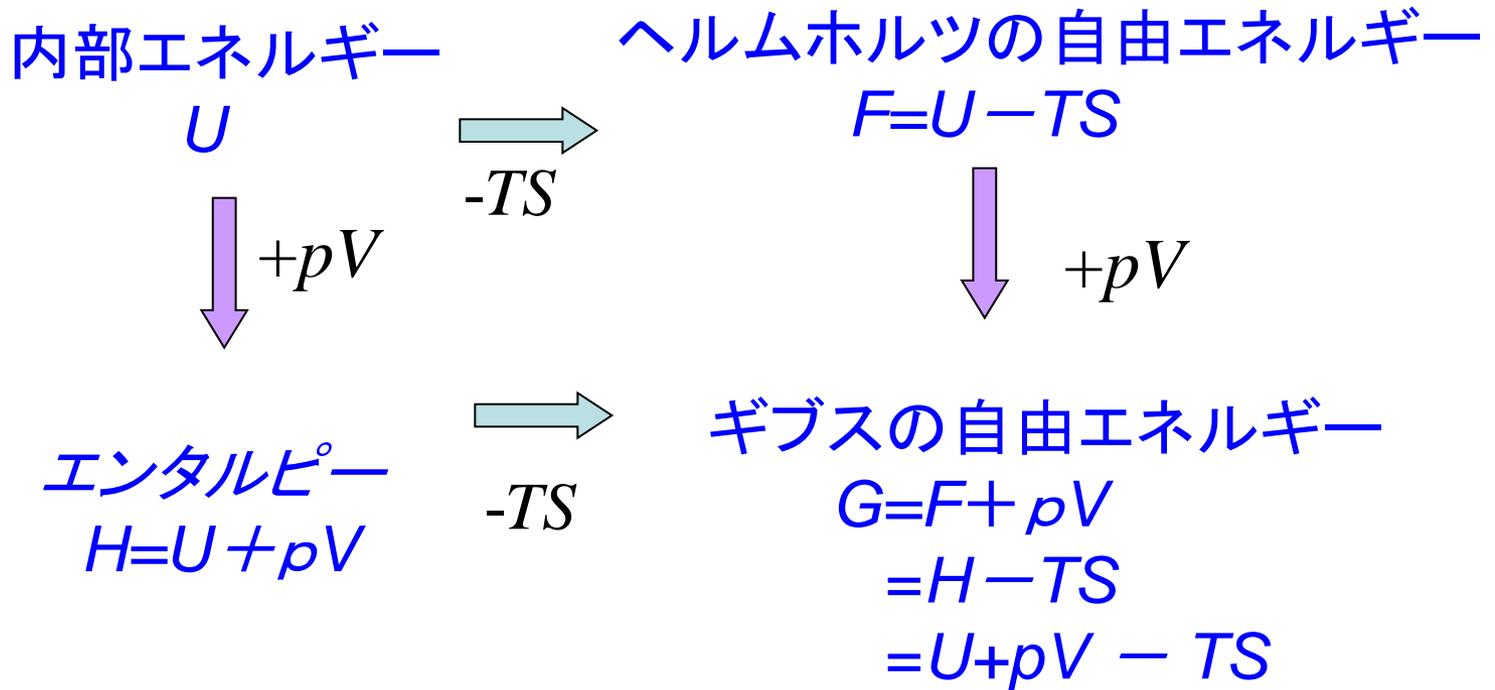
ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー

$$\begin{aligned}F &\equiv U - TS \\ \rightarrow dF &= dU - SdT - TdS \\ &= -SdT - pdV \cdots(13.3)\end{aligned}$$

ギブス (Gibbs) の自由エネルギー

$$\begin{aligned}G &\equiv U - TS + pV = F + pV \\ \rightarrow dG &= dU - SdT - TdS - Vdp - pdV \\ &= -SdT + Vdp \cdots(13.4)\end{aligned}$$

熱力学関数の相互関係



熱力学的変化の方向と熱力学関数

非可逆的变化一般に対して:

$$dS > dQ/T \rightarrow dU - TdS < -pdV$$

等温定積変化: $dF < 0 \rightarrow F_{\min}$

等温定圧変化: $dG < 0 \rightarrow G_{\min}$

等エントロピー一定積変化: $dU < 0 \rightarrow U_{\min}$

等エントロピー一定圧変化: $dH < 0 \rightarrow H_{\min}$

引用文献・参考書等

- [Feynman1965,] R. P. Feynman, *The Character of Physical Law*, The M. I. T. press, 1965.
P.119.
R. P. ファインマン「物理法則はいかにして発見されたか」(岩波現代文庫) 文庫 ,2001年。p.153.
- [AIP1975] 米国物理学会, *Efficient Use of Energy*, 1975, American Institute of Physics。特に、
pp.4-8, pp.25-51.
- [伊東1984] 伊東光晴「経済学は現実にこたえうるか-日本経済への政策的提言」岩波書店。
1984年。特に、pp.251-269 (岩波書店「世界」1979年9月号掲載)。
- [伊東2013] 伊東光晴「原子力発電の政治経済学」岩波書店。2013年。
特に、pp.32-37, pp.134-143, pp.152-154
- [化学工学会2011] 化学工学会Science Net編「熱とエネルギーを科学する」東京電機大学出版局、
2011年。P.
- [押田1985A] 押田勇雄「人間生活とエネルギー—エネルギーは不足しているか—」、
岩波書店、岩波新書、1985年
- [押田1985B] 押田勇雄「エクセルギーのすすめ—熱力学の革命がはじまっている—」、
講談社、ブルーバックス、1985年
- [福岡2007] 福岡伸一「生物と無生物のあいだ」、
講談社、現代新書、2007年。特に、8,9章

[木下2002]木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」東京教学社、2002年。特に、 p.66

[石井2014] 石井 彰「木材、石炭、シェールガス 文明史が語るエネルギーの未来」(PHP新書) PHP研究所、2014年。

[Yagin2015-1]ダニエル・ヤーギン「探求——エネルギーの世紀 [普及版]上」日本経済新聞社2015年。

[Yagin2015-2]ダニエル・ヤーギン「探求——エネルギーの世紀 [普及版]下」日本経済新聞社2015年。

[冷凍空調学会2008] 日本冷凍空調学会HP、「エネルギーとエクセルギー」
<http://www.jsrae.or.jp/annai/yougo/173.html>

[宿谷2010]宿谷 昌則「エクセルギーと環境の理論—流れ・循環のデザインとは何か」井上書院、2010年。

[Terz2009] Peter Tertzakian, Keith Hollihan, *The End of Energy Obesity: Breaking Today's Energy Addiction for a Prosperous and Secure Tomorrow*, 2009.

[大阪府市2013] 大阪府市エネルギー戦略会議編「大阪府市エネルギー戦略の提言」富山房インターナショナル、2013年。5,6,7章。

森茂康、「何が地球を狂わすか—異常気象とエネルギー」、西日本新聞、1980年9月9日夕刊
チャップマン「天国と地獄—エネルギー消費の三つの透視図—」、みすず書房、1981年
大野陽朗「総合エネルギー論入門」(北海道大学図書刊行会、1993年)、特に、p.33
木下紀正、八田明夫「地球と環境の科学」(東京教学社、2002年)、特に、p.66