

短大教養としての化学熱力学の取扱い方

井 村 洋 一

理科系を除く大学の教養課程の化学の一領域として、化学熱力学を取り扱ってみたいと考え、その梗概を略記する次第である。

即ち、近来高校生程度を対照に書かれたと思われる通俗的な自然科学関係の書物などにも特に近代熱力学の概念が屢々取り入れられているのを見るのであるが、現在の高校では熱力学は取り扱わないことになつていて高校における物理、化学、生物、及び数学³を履修した程度で把握できる熱力学の概念をまとめてみた。即ち、一言にして言うならば、エネルギー変化を表わす状態式と圧力、体積、温度の関係から数式的又は抽象的に化学熱力学の世界を取り扱うのではなくて、古典熱力学及び近代熱力学も一諸にひつくるめた立場から、直接エントロピーに立脚して、これをできるだけ具体的にかつ段階的に説明してそこから熱力学の概念を理解させようと試みた。そうすることによつて、温度、圧力、体積というものを通して体得した自然観から更に一步を進めた高次の自然観が得られるであろうし、大学生の教養としても有意義ではなからうかと考えるのである。あるいはまた専門に、熱力学を習得しようとする場合にも、いくぶんかの助力になるかもしれないと考えた次才である。

上述の目的のために、活量に関しては全く触れることなく、必要に応じては問題と解答を挿入しつつ次の項目に別けて説明することにした。

オ一章 序 論

- § 1 気体の状態方程式
- § 2 熱と仕事の単位及び熱力学オ一則
- § 3 全エネルギーの概念

オ二章 恒温において化学変化のない場合の熱力学

- § 1 恒温変化における熱機関
- § 2 エントロピーの概念 (その一)
- § 3 恒温においてエントロピーの増加を利用した化学電池
- § 4 恒温において相の変化を伴う場合
- § 5 エントロピーの概念 (その二)

オ三章 二温度間の物質の加熱における熱力学

- § 1 物質の加熱とエントロピーの概念 (その三)
- § 2 分子エントロピー表

オ四章 カルノーの輪行

- § 1 二温度間にまたがる熱機関の仕事A、吸熱量Q、及び全エネルギー差 ΔU の関係
- § 2 「有効な仕事」と「無効な仕事」及び熱効率
- § 3 カルノーの輪行と最大の熱効率

オ五章 化学熱力学

- § 1 カルノーの輪行と化学熱力学
- § 2 恒圧遊離エネルギー
- § 3 不遊離エネルギーと分子エントロピー表
- § 4 恒熱遊離エネルギーと平衡恒数
- § 5 ルシヤテリエーの原理
- § 6 ヘルムホルツの熱定理

オ六章 溶液における化学熱力学の概念

参考及び引用させて戴いた主な図書は、

理論化学要説	越山氏	老 鶴 圃
一般物理化学	千谷氏	老 鶴 圃
電気化学の理論及应用	亀山氏	丸 善
化学熱力学	水谷氏	丸 善
統計熱力学	小島氏	岩波講座
物理と化学のための数学		共立全書
ガモフ全書		白 揚 社
生命の化学		中山書店

紙数の関係上、以上項目の全部を記述することは不可能であり、また本論文としてその必要もないので、己述の目的にそつて特に注意を払つて説明した項目を拾つて記述することにする。

第二章 恒温において化学変化のない場合の熱力学

§ 1 恒温変化における熱機関

熱機関とは我々が一定量の熱を仕事のエネルギーに変えて利用しようとする際に用いる機関のことである。一般の場合は例えば蒸気機関の如く高熱源から熱を吸収してその熱を仕事に変えて、その際に或量の熱量を低熱源に消失させつつ働くものである。(註、此の機関はオ四章で詳しく説明する。) 然しながら高熱源と低熱源の差のない場合、即ち恒温においても熱機関を考えることが出来るのである。即ち恒温から或一定量の熱量を吸収して此の熱量に相当するエネルギーだけ外の圧力に対する

仕事として働く機関を考える。此の場合は恒温であるから第四章に述べる熱機関とは異なり吸収された熱量は100%仕事となるのである。即ち $Q=A$ である。此の操作を次の問題によつて説明する。

〔問題 2-1-1〕

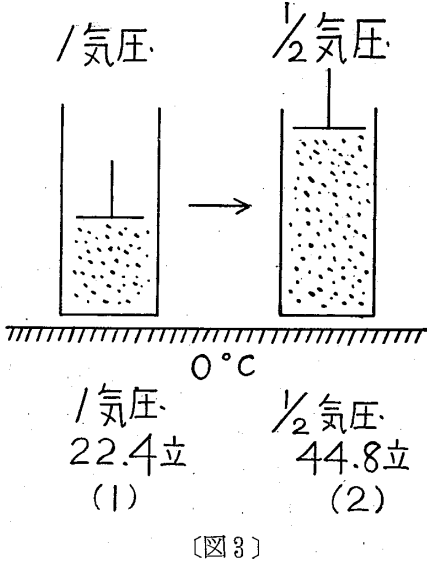
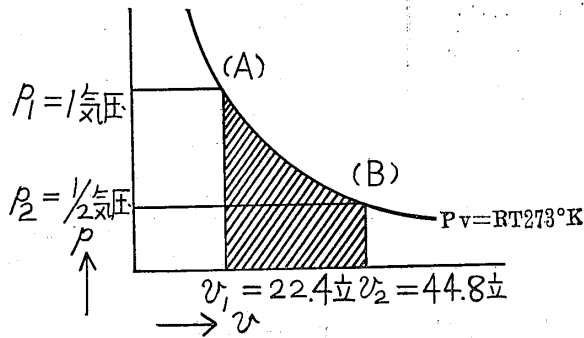


図3のようなピストンとシリンダーとからなる容器に理想気体1モルを入れ0°Cの熱源の上に置いたまま極めて徐々に外気圧(註、外気圧も勿論0°Cである)が1気圧から1/2気圧に変化したとする。即ちシリンダーとピストンの間にはまさつによる熱損失もなく、またシリンダーの

内部の気体は急激な膨張のために0°Cの熱源からの熱の補給が間に合わず、そのために気体の温度が0°Cより下るといふようなこともないように注意しながら膨張させてゆく、即ち前章図2のグラフの $pv=RT$ 曲線から上方にも下方にもはずれないように注意しつつ膨張させてゆくわけである。以上のような操作を「恒温操作」と呼ぶのであるが、此の場合の吸熱量と外気圧に対して行った仕事(註、外気圧は1気圧から1/2気圧に減少したけれども0というわけではないから、ピストンからみるとやはり仕事をしていることになる)を計算せよ。

〔解〕此の場合此の熱機関は外にした仕事の分だけを0°Cの恒熱源から吸熱し、他に熱の損失はないわけであるから吸熱量 Q と外に向つてした仕事 A とは相等しい。即ち、 $Q=A$ である。そこで此の機関が外に向つてなした仕事 A を求めると、 A は前章図2において $T=273^\circ\text{K}$ 、 $v_1=22.4$ 立、 $v_2=44.8$ 立の場合の面積、



または $p_1=1$ 気圧、 $p_2=1/2$ 気圧の場合の面積に相当する。これを図4に示す。

面積の大きさは次のように積分によつて求める。

$$dA = pdv \quad p = \frac{1}{v} RT \text{ を代入して}$$

$$dA = RT \frac{1}{v} dv \text{ 故に } A = \text{面積 } v_1(A)(B)v_2 =$$

$$RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{v} dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ = 1.987 \times T \times 2.303 \times \log \frac{v_2}{v_1} \dots \dots [3]$$

〔3〕式にそれぞれの値を入れると

$$A = 1.987 \times 273 \times 2.303 \times \log 2 = 375 \text{ カロリー}$$

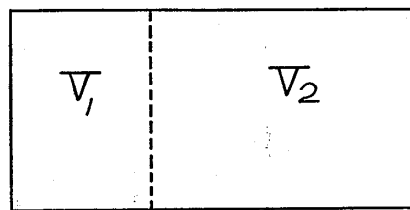
即ち $Q=A=375$ カロリー 従つて前章〔2〕式から全エネルギーの変化量 $\Delta U=0$ ということが分る。

§2 エントロピーの概念(その一)

前節の〔問題 2-1-1〕における(A)→(B)の変化において、この気体1モルは全エネルギーに少しも変化がないにもかかわらず同一の温度の熱源から375カロリーを吸収して外に向つて同じく375カロリーの仕事をなした。此の現象をよく考えてみると(A)、(B)両者の間には全エネルギーの差はないけれどもその各々の状態には明らかに相異が認められる。即ち容積が22.4立から44.8立に増加している。そこでこの場合の吸熱量 Q を

$$Q = T(S_B - S_A) = T\Delta S \dots \dots [4]$$

とおいてみよう。そうすれば $T=273^\circ\text{K}$ で一定であるから、 S_A 、 S_B はそれぞれカロリー/度という単位(註、比熱と同じ単位)で表わされるところの(A)及び(B)に関するある状態を表わす値となるであろう。これをエントロピーと言うのであるが、では S_A や S_B は気体を構成する各分子について一体何を表わしていることになるのであろうか。



〔図5〕

いま図5の如く V_1 なる容積と V_2 なる容積(註 $V_1 < V_2$ とす)が隣り合せてあつてその

中を1モルの気体分子即ち $N=6 \times 10^{23}$ 個の分子が自由に移動できるものとすれば次のようなことが言える。一般に N 個の気体分子のうち N_1 個が V_1 に $N_2=N-N_1$ 個が V_2 にいる確率 W は、独立試行の定理により

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V_1+V_2} \right)^{N_2} \\ = \frac{N!}{N_1! (N-N_1)!} \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V_1+V_2} \right)^{N_2}$$

化学においてはたとえ気体であつても適当な V_1 、 V_2 という容積に対してアボガドロ数 6×10^{23} から考えて

$N=\infty, N_1=\infty, N_2=\infty$ と考えられるから

$$N! \doteq N \times e^{-N}, N_1! \doteq N_1 \times e^{-N_1}, N_2! \doteq N_2 \times e^{-N_2}$$

(註、以上はスターリンの定理と呼ばれるものである

が、此の式の正しいことは

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{N^N} = 1 \times \frac{(N-1)}{N} \times \frac{(N-2)}{N} \times \frac{(N-3)}{N} \times \dots = 0$$

$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{-N}{e^N} = 0$ (からも想像される) を代入して $\ln w$ をとると、

$$\ln W = -N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 + N \ln N - N \ln (V_1 + V_2)$$

故に、 N 個の分子が V_1 には 1つもなくて V_2 に全部ある確率 W の対数は $N_1=0, N_2=N$ において

$$\ln W = N \times \ln \frac{V_2}{V_1 + V_2} \dots \dots \dots [イ]$$

であり、同じように N 個の分子が V_2 には 1つもなくて V_1 に全部ある確率 W' の対数は、 $N_2=0, N_1=N$ において

$$\ln W' = N \times \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} \dots \dots \dots [ロ]$$

である。

以上のことを 1個の分子についていうと、1個の分子あたりの占める空間が V_2/N である確率の対数は [イ] であり、 V_1/N である確率の対数は [ロ] であるということである。

また $V_1 < V_2$ であるから $\ln W > \ln W'$ 故に $W > W'$ である。

また $V_2/N, V_1/N$ はそれぞれ単位容積あたりの分子の密集度 $N/V_2, N/V_1$ の逆数であるから、これを分子の「まばら性」と呼ぶことができるであろう。故に以上の

$$Q = T \Delta S = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{故に } \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \dots \dots [ハ]$$

ここで上述の [イ] 式において $V_1 = v_1, V_1 + V_2 = v_2$ とおくと $\ln W = N \times \ln \frac{v_1}{v_2}$ 故に $\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{\ln W}{N}$ 故に [ハ] に代入して

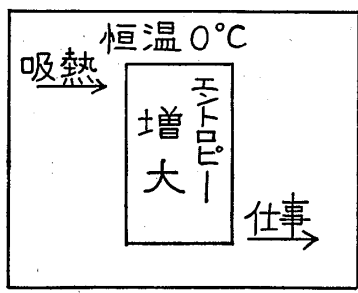
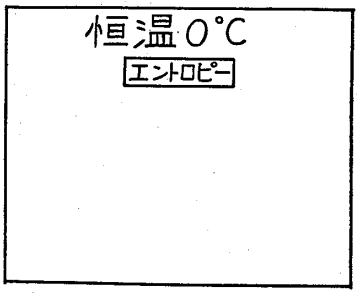
$$\Delta S = -\frac{R}{N} \ln W \dots \dots \dots [ニ]$$

R, N はともに定数、 W は確率であるから、 $W < 1$ 故に $\ln w < 0$ 、故に [ニ] 式は常に正である。即ち「 S 函数の増加量 ΔS は、まばら性の増加の対数に比例する」或は簡単に略して「 S 函数はまばら性が増加するほど増加する」ということができる。

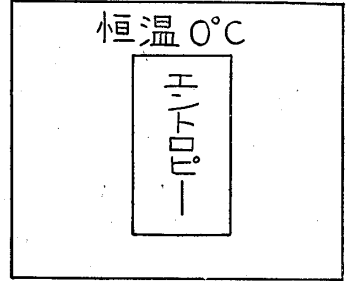
熱力学においてはこの S なる函数をエントロピーと名付け、前節の問題においては 1モルの気体が 0°C においてエントロピーを $\Delta S = 375 \text{ カロリー} \div 273^\circ\text{K} = 1.37 \text{ カロリー/度}$ だけ増加したという。即ち此の熱機関は恒温の 273°K においてそれ以上の高熱源がないにもかかわらず、気体のエントロピーが ΔS だけ増大したことによつて 375 カロリーの熱量を 375 カロリーの仕事のエネルギーに変えたことになる。くだいようであるがこれを図解したものが図 6 である。

以上の図解からも分るように、1つの物質或は1つの系を通じて熱が仕事のエネルギーに変化する際には必ずエントロピーの増大、即ち $\Delta S > 0$ がともなうものであつて、これをともなわずに熱を仕事に変えることは出来ない。Entropy という語がギリシヤ語の Entropyen (註、変化するの意) から生じているゆえんである。

[図4]の 状態 (A)



[図4]の 状態 (B)



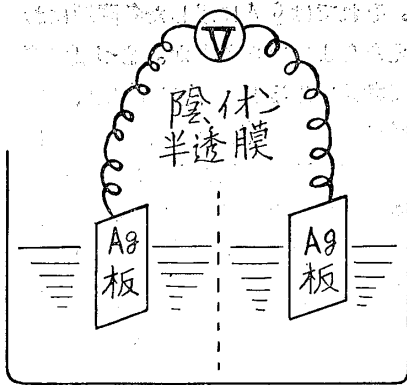
(図 6)

ことを要約すると「気体分子については、まばら性の小なる状態より大なる状態の方が存在する確率が大きい」或はまた「まばら性の大なる状態ほど起り易い」と言える。

ところで前節の [問題 2-1-1] を [4] 式にあてはめると

§ 3 恒温においてエントロピーの増加を利用した化学電池

恒温におけるエントロピーの増大を理解するために図 6 の働きをする化学電池があるのでここで説明する。図 7 は、 0°C 1気圧で 1枚の陰イオン半透膜を隔てて、



$AgNO_3$ $AgNO_3$
 C_1 C_2
 1.0N 0.1N
 (図7)

左には1N $AgNO_3$ 溶液、右には0.1N $AgNO_3$ 溶液が入
 入れている。 $AgNO_3$ 溶液は両方とも完
 全に電離していると仮定して両側に
 銀の電極板を挿入すると次式に示す
 「イオン濃淡電池」という一種の化
 学電池ができて動
 電圧を測定するこ
 とができる。

$+Ag | AgNO_3 1.0N 溶液 || AgNO_3 0.1N 溶液 | Ag -$
 このときの動電圧 E は要するに次の式で示される。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \dots \dots \dots [5]$$

但し E = ヴォルト、 n = 陽イオンの原子価、 $R = 1.987 \times 4.182$ ヴォルト・クローム/度・モル、 $F = 1$ ファラデー = 96500 クローム、 C_1 及び C_2 = 各液の濃度

(註、 $C_1 < C_2$ とす)

故にこの場合、それぞれの値を入れて E を求めると、
 [5] 式から

$$E = \frac{1.987 \times 4.182 \times 273}{1 \times 96500} \times 2.303 \times \log \frac{1}{0.1}$$

= 0.0545 ヴォルト

さて [5] 式を変形して、 $nFE = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$ と書き直すと、此の式の左辺は電気的エネルギーを示すことになる。即ち、このようなイオン濃淡電池を実際に作るとしたらこれから取り出し得る仕事のエネルギーは、 $A = nFE$

$= RT \ln \frac{C_1}{C_2}$ また濃度と圧は同じものと考え得るから、

上式は

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \left(= RT \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \dots \dots [6]$$

の形に書き得る。即ち、此の式は [3] 式と全く同じものである。

ここで此の電池の最初の状態と最後の状態とを比較してみると、 NO_3^- は陰イオン半透膜を自由に左から右へ通過してゆき、ために右の銀電極が陽イオンとなつて液中に溶け出す。その代りに左の極では、それと同じ量の銀イオンが銀となつて極板上に析出してくる。故に左右の銀電極に関しては差引き状態の差もエネルギーの差もないことになる。唯変化したのは液の濃度の状態だけである。即ち、始めと終りとはイオンに関して「まばら性」が増加したことになる。換言すると、此の電池は

$0^\circ C$ の恒熱源から $RT \ln \frac{C_1}{C_2}$ カロリーなる熱量を吸収して $\Delta S = R \ln \frac{C_1}{C_2}$ カロリー/度だけのエントロピーを増加して nFE ヴォルト・クロームなる電気エネルギーに変えたことを意味する。

ここで、此の電池から取り出し得るエネルギー $A = nFE$ について一言説明を附加すれば、この式は C_1 及び C_2 なる濃度の $AgNO_3$ 溶液が左右の室にそれぞれ無限にある場合に、1グラムイオンの Ag^+ と NO_3^- とがそれぞれ変動するときのエネルギーであつて、実際にこのような電池を作るとすれば左右の液には限度があるから、ある時間の後には左右の液の濃度がいつれも C_1 と C_2 の平均の濃度となつたところで、

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{RT}{nF} \ln 1 = 0 \text{ となる。}$$

即ち、このような電池を実際に作った場合に得られる電気エネルギー $A = nFE$ の E の値としては、始めから最後までまでの E の平均値を入れなければならない。

以上此の節においては § 1 に示した熱機関にちようど匹適する化学電池の存在することを示したのである。その他、次に示す種々の電極濃淡電池と称されるものもその原理は全く同じである。即ち、電池自身の中に ΔS の増加以外は、例えば第五章に述べる化学電池の如きエネルギー発生 factor を有していないことに留意すべきである。

i) ガス電極濃淡電池

一白金— H_2 (ガス圧 P_1) | HCl 溶液 | H_2 (ガス圧 P_2)
 白金+ 但し $P_1 > P_2$

ii) アマルガム電極濃淡電池

一 Zn —アマルガム | $ZnSO_4$ 溶液 | Zn —アマルガム+
 但し $C_1 > C_2$

§ 4 恒温において相の変化を伴う場合

此の節においては水の蒸発、氷の融解、結晶系の変化等を熱力学的に説明する。即ち、蒸発熱、融解熱、転移熱等について、全エネルギーの変化量 ΔU 、吸熱量 Q ($= T \Delta S$)、外に両つてなす仕事 A の3つの関係、及び ΔS をそれぞれの問題によつて具体的に説明しよう。

(問題 2-4-1) $100^\circ C$ 1気圧で1モルの水が蒸発して水蒸気となる場合の ΔU , Q , A 及び ΔS を求めよ。但し $100^\circ C$ 1気圧における水の分子蒸発熱は $9.72 Kcal/モル$ である。

[解] 題意により、 $Q = 9.72 Kcal/モル$

$$A = Pv = 1 \text{ 気圧} \times \left(22.4 \times \frac{273+100}{273} \right) \text{ 立} = 30.7 \text{ 立} \cdot \text{気圧}$$

$$= 0.75 Kcal/モル$$

または

$$A = Pv = RT = 1.987 \times (273+100) = 0.75 Kcal/モル$$

故に $\Delta U = Q - A = 8.97 \text{Kcal/モル}$

即ち 100°C の水 1モルが 100°C の恒温において水蒸気になる場合には 100°C の熱源から 9.72Kcal/モル の熱量を吸収して、外に向つて 0.75Kcal/モル の仕事をし、差引き 8.97Kcal/モル を全エネルギーの増加量として自分の中に蓄える。そしてこの場合も熱が仕事に変化したのであるから必ずエントロピーの増加が生じているはずである。即ち、 $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{9.72}{273+100} = 0.026 \text{Kcal/度} \cdot \text{モル}$

〔問題 2-4-2〕 0°C の氷 1モルが気圧 4.579mmHg (註 4.579mmHg は 0°C における氷と水の蒸気圧) の下で融解して 0°C の水になる場合の $\Delta U, Q, A$ 及び ΔS を求めよ。ただし此の温度と圧における氷の分子融解熱を $1,440 \text{Kcal/モル}$ とする。

〔解〕 題意により $Q = 1,440 \text{Kcal}$ 。ところで氷の融解においては体積の収縮が起る、しかし $0^\circ\text{C}, 4.579 \text{mmHg}$ においては氷と水と水蒸気の3つが平衡状態にあるわけであるから氷と水の体積の差は水蒸気が埋めてくれることになり、結局 $A = 0$ 故に $\Delta U = Q - A = Q = 1,440 \text{Kcal}$ 故に $\Delta S = \frac{Q}{T} = 0.0053 \text{Kcal/度} \cdot \text{モル}$

以上のように、一般に固体と液体 (註、化学ではこれらを一括して凝相と名付ける) とその蒸気が平衡関係にある場合に、その凝相が互に転移する際は外圧に向つてなす仕事 A は常に 0 である。しかし普通の場合、即ち大気圧の下において此の問題を取り扱う場合においても、凝相間の体積変化は極めて僅かであるから $A = 0$ とみなして ΔU も ΔS も共に上述の場合と同じように計算する。勿論、厳密には $A \neq 0$ である。

その他硫黄の転移熱についても同じことが言える。即ち 1気圧、 95.5°C において斜方晶系の硫黄が単斜晶系の硫黄に転移する際には 1グラム原子あたり 86カロリー の熱量を吸収するのであるが、此の場合外に向つてなす仕事 A は前述の如く 0 としてよいから、(註、厳密には 95.5°C における硫黄の蒸気圧の下においてのみ $A = 0$) $\Delta U = Q = 86 \text{カロリー}$

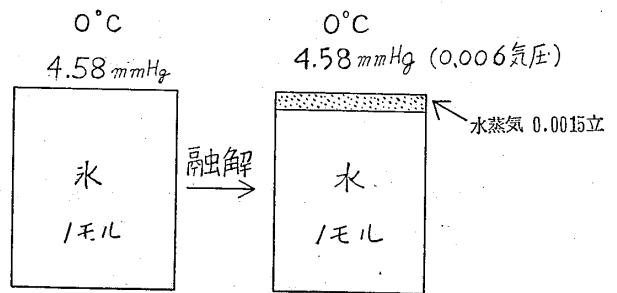
$$\Delta S = 86 \div (273 + 95.5) = 0.23 \text{カロリー/度モル}$$

また之と全く同じ例としてダイヤモンドが石墨に転移する場合が考えられる。即ち、1グラム原子あたり 1気圧、 25°C において $\Delta U = 208.6 \text{カロリー}$ の全エネルギーの増加があり、 $\Delta S = 0.7 \text{カロリー/度モル}$ のエントロピーの増加がある。更に此の石墨が無定形の炭素に変化する際には、更に ΔU と S の増加があるわけである。

§ 5 エントロピーの概念 (その二)

§ 2 及び § 1 においては気体分子の「まばら性」の面から考えたエントロピーについて述べた。即ち、エントロピー S という函数はまばら性が増加するに従つて増加

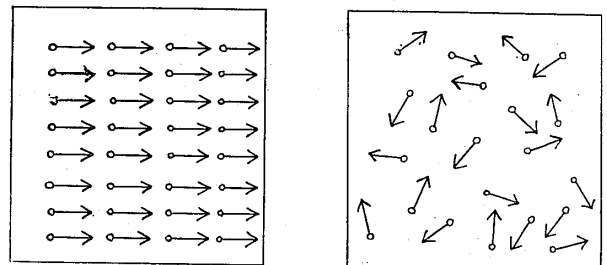
することを説明した。それでは § 4 に示した各問題における ΔS は如何に考えたらよいであろうか。まづ〔問題 2-4-1〕について考えてみると、之は水 $18g$ 、約 18cc が蒸発して水蒸気になるのであるから、明らかに H_2O 分子についてのまばら性の増加と考えることができる。然し、〔2-4-2〕の水の融解に関する問題においては、エントロピーなる概念を単にまばら性だけで説明することは不可能である。なぜならば氷は融解することによつて収縮しているからである。此の問題を図解



〔図 8〕

によつていま一度説明すると図 8 のようになる。即ち、此の水蒸気発生によるエントロピーの増加量は $\Delta S = 1 \times 10^{-9} \text{Kcal/度} \cdot \text{モル}$ 程度で殆んど問題にならない、更に氷から水への体積の収縮によつて、まばら性に関してはエントロピーはむしろ減少しているはずである。では全体のエントロピーの増加量 $\Delta S = 0.0053 \text{Kcal}$ をいかに説明すればよいであろうか、同じことが硫黄の結晶の転移や炭素の同素体の転移についても言えるのであるが。

要するに結論から先に言うと、結晶が融解したり転移したりするのは、「まばら性」に関する以外にそれを構成する原子や分子の配列の仕方や振動方向にも変化が生



〔図 9〕

じることである。図 9 は、左図から右図へエントロピーの増加することを表わしたもので、仮に 1モルの氷の総ての分子は左図の如く規則正しく配列し、かつ規則正しい方向 (註、必ずしも左右の方向だけというわけではない) にのみ振動しているとすれば、之が融解して水になると右図の如く配列もばらばらになるし、かつ自由な方

向へ振動するようになると思われる。さて総ての分子が左図の如く秩序正しく配列したりまたは振動したりする確率より、右図の如く配列または振動する確率の方が大きいことは勿論であるし、一方、各1個の分子についても左図の如く一定の配列または振動状態をとる確率より右図の如く自由な配列または振動状態をとる確率の方が大きいと言える。同じ固体でありながら、ダイヤモンド、石墨、無定形炭素と炭素の同素体を3つ列べると、エントロピーは此の順に増大し、炭素原子の配列または振動方向に関する確率も此の順に増していると考えられる。

即ち、§2において原子、分子の「まばら性」に関してエントロピーの増大を説明し得たと全く同じように、此の節においては原子、分子の配列の仕方、または振動方向に関する雑然性に関してエントロピーの増大を説明したのである。但し、図8における如く容積変化による極めて小部分のエントロピーの増大は、どうしてもまばら性の増加によつて説明しなければならないので、結局融解や結晶の転移に伴うエントロピーの増大は「まばら性」と「配列の仕方や振動方向に関する雑然性」の増大という2つの面から説明されることになる。

ここで、いままで使用してきたまばら性という意味を考えてみると、之は密度に関する雑然性のことであるから、ここでエントロピー増大のことを一括して原子、分子の密度や配列の仕方や振動方向や、或は又次に述べる高分子においては各種組合せ原子の配列の仕方に関する「雑然性の増加」または「無秩序性の増加」と呼ぶことは都合のよい表現方法だと考える。

高分子化合物における各種構成原子の配列の仕方に関するエントロピーの増大即ち「雑然性の増加」ということは如何なることを言うのかというと、高分子化合物特に生物を形造る糖、脂肪、蛋白質等は主としてそれらの構成原素C、O、N、H、S、等が、或る規則正しい配列をなして組立てられて出来ているのであるが、之を恒温に放置すると「雑然性の増加」の方向に向つて進むとする。即ち、腐敗とか分解とかの現象がこれである。

或はまた次のように考えることが出来る。即ち、糖、脂肪、蛋白質（註、最近ではインシュリンというような蛋白質ホルモンの構造まで解明されている）は必ず定まった原子配列をしていなければならないのであるが、その同数の原子に対しては他にも種々の配列方法が数多く考えられるわけである。即ち前者のような特定の配列を有するものが生じる確率は小さく、同じ種類の同数の原子数を有するものとしては何か別の「なんだか分からないもの」即ち前者を基準にとれば「雑然としたもの」が出来た確率の方が遙かに大きいわけである。

ここで光のネグントロピー（註、Negaentropy、エン

トロピーを減少させる作用）について一言すると、光というものはその根本性質の一つとして、エントロピーを減少させる力を有している。即ち、小さい無機物から高度の有機物や更に生命体を創造したのも光であろうし、植物が葉緑素の中で炭酸ガスと水から糖や澱粉や蛋白質等を作ることが出来るのは、種々の酵素の力を借りるとは言いながら、その根本はやはり光のネグントロピーによるのである。以上に対して直接光の作用を利用出来ない我々動物は、常に雑然性増加へ向う自然則に反してその生体の秩序性を維持するために、そのエネルギー源を植物から摂取しているのである。

我々の生命を形造る蛋白質、原形質、染色体から更に細胞に至るまで、ひたすら生命という事を目指したこの秩序整然たる原子配列の裏には、長時間にわたる莫大なエネルギーの消費が秘められていることに驚異を感じるとともに、また現在エントロピー増大の自然法則に逆らつて生命を維持してゆく為にも多量のエネルギーを消費しつつあるそのこと自体が、おそらく明日の生命の形を約束しているであろうこと等が想像されて、ここに我々は生きるものとしての反省の立場を発見できるように思うのである。

光のネグントロピーについては已に説明したが、次にこのことについて「マクセルの鬼」という有名な話があるので紹介する。「マクセルの鬼」とは高度の雑然性において配列したり振動したりしている原子または分子を1個づつ捕えてより低位の雑然性に列べ変えることができる鬼である。換言すれば、より規則正しい一定の配列または振動方向に矯正することができる想像上の超人である。〔問題2-4-2〕において、1モルの氷は融解においてQなる熱量を吸収したのであるが、この際分子の配列及び振動方向に関するエントロピーを ΔS だけ増大し、結局 $T \cdot \Delta S$ なる熱量を全エネルギーの増加量 ΔU として水の中に含有したのである。従つてもしこの時「マクセルの鬼」が此の水の分子の配列及び振動方向をもとの氷のそれに帰すなら、 $Q = \Delta U = T \cdot \Delta S$ は恒温 0°C の世界において、外に向つてなすことの出来る仕事のエネルギーとなるはずである。即ち「マクセルの鬼」は他からエネルギーを何も受けることなく、唯原子や分子の雑然性を整頓するだけで、恒温から動力源や自己のエネルギー源をとり出すことが出来るというのである。

然し「マクセルの鬼」のようにエネルギーの代価を何も支払わないでエントロピーを減少させるというような事は実際問題として出来ないのであつて、我々が無定形炭素原子の配列をより一定方向に揃えることにより石墨を製造したり、更に高度の整然性を与えて、換言すれば更にエントロピーを減少させてダイヤモンドを製造する際には、高温、高圧、高電圧等の多量のエネルギーを消

費せねばならないことを知っている。更に密度の面から見たエントロピーを減少させるためには、実際問題として外部から圧力を加えて圧縮するより他に方法はない。

以上第二章においては、恒温操作におけるエントロピーというものは原子や分子の密度、振動方向、配列の仕方、及びそれらが単独でなくて2つ3つと組合さつたものとして考えることが出来ることを説明した。更に恒温における自然の変化は常にエントロピー増大の方向に、即ち雑然性の増大の方向にそれが最大となるまで（註、その状態の起る確率が1の値をとるまで）進行しようとするものであることを述べた。

第三章 二温度間の物質の加熱における熱力学

§1 物質の加熱とエントロピーの概念（その三）

恒温 T における物質の吸熱量 Q とエントロピーの増加量 ΔS の関係は $Q = T \Delta S$ で表わされることは第二章に述べた。此の章においては2温度間にまたがって物質が加熱される場合のエントロピーの増加量の概念について述べる。

〔問題 3-1-1〕 -20°C の氷1モルを1気圧の下で 0°C まで温める場合のエントロピーの増加量を求めよ。但し、氷の恒圧分子熱 C_p を 8.4 カロリー/度・モルで一定とする。（註、恒圧分子熱 C_p とは恒圧の下で1モルの物質を温度1度上げるに要する熱量であつて、液体及び固体においては恒圧分子熱 C_p と恒容分子熱 C_v とは殆んど等しいが、気体においては、 $C_p = C_v + R = C_v + 1.987$ カロリー/度モルが成立する）

〔解〕 此の問題における吸熱量

$$Q = 8.4 \times (273 - 253) = 168 \text{ カロリー}$$

故に之が恒温における吸熱量ならば、

エントロピー増加量 ΔS はその恒温で除せばよかつたのであるが、此の場合は何度で除すべきであろうか。

-20° と 0°C の平均温度 -10°C (263°K) で除せば $\Delta S = 0.64$ カロリー/度となつて $Q = T \Delta S = 263 \times 0.64 = 168$ カロリーが成立し、 0°C (273°K) で除せば

$\Delta S = 0.615$ カロリー/度となつて $Q = T \Delta S = 273 \times 0.615 = 168$ カロリーが成立する。そしてこの2つはどちらにも意味がある、即ち -20°C の氷1モルを 0°C まで加熱する場合のエントロピーの増加量は恒温 263°K における

$\Delta S = 0.64$ カロリー/度に相当すると考えてもよいし、恒温 273°K における $\Delta S = 0.615$ カロリー/度に相当すると考えることも出来るわけである。以上のように2温度間にまたがる物質の加熱における ΔS は之を1つの恒温における ΔS に置き換える事が出来るのである。物質の2温度間の ΔS とは要するにそのような意味であつて、之を恒温における ΔS と比較してみると後者が一般に原

子や分子の「雑然性」の増加という言葉で表現され得たのに対し、前者の ΔS は同じようにエントロピーの増加と呼ぶけれども以上のような意味は膨張に伴う ΔS の一部において認められるだけであつて〔図9〕からも分るように ΔS の大部分についてはそのような意味は全くないのである。もつとも気相と凝相においてはその様子は大ぶ異なるのであるが。

然しながら、2温度間の吸熱に伴う ΔS の大部分も、第二章 §2 に説明したような簡単な確率で表わすというわけにはいかないが、要するにやはり確率によつて説明される状態なのである。即ち物質の加熱ということは、その物質を構成する原子分子の振動数、廻転数、更に電子の状態等の変化増大を意味するのであつて、そのエネルギー状態が決して連続的に変化するものでなく不連続な値をとる事はスペクトル等によつても知られている。従つて物質がその種々の不連続の値の中で如何なる値を選びとるかという確率（註、配分状態という言葉で表現される）で以て考えられる状態、之が2温度間の ΔS である。

以上2温度間の ΔS を言葉で以て説明したが、これらの説明は統計力学の分野であり、恒温変化におけるエントロピーを理解して更に2温度間のエントロピーに興味を持たれる方は数学の力を練まされて統計力学の解説する熱力学へと進むべきである。

我々は2温度間にまたがる物質の加熱におけるエントロピーの変化を、その物質を構成する各原子分子及び電子の内部状態の変化にまで立ち入つて考えることをやめて、此の場合においても己述の恒温におけるエントロピーの概念に類似したものが考えられ、それをも又我々は「エントロピー」という名で呼ぶのだということで満足することにしよう。

§2 分子エントロピー表

恒温における吸熱量（註、恒温膨張、蒸発熱、融解熱）を表わす式は

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S \quad \text{即ち } dQ = T \cdot dS \dots\dots\dots [7]$$

即ち dQ は T におけるエントロピーの微小増加による微小吸熱量を表わす。之に対し微小な2温度間の吸熱を表わす式は

$$\Delta Q = C_p \Delta T \quad \text{即ち } dQ = C_p dT \dots\dots\dots [8]$$

〔7〕式から2温度間 T_1 、 T_2 にまたがるエントロピー

の増加量は $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$ で表わされ、

之に〔8〕式を代入すると、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{1}{T} dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_p \left[\ln T \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \times 2.303 \times \log \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots [9]$$

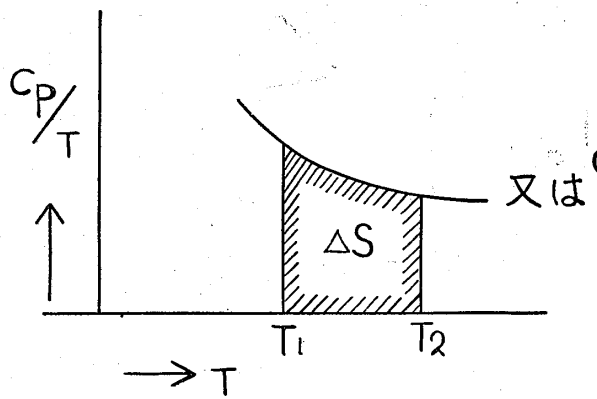
〔9〕式は或る物質の恒圧分子熱が分っている場合に T_1 から T_2 までその物質1モルを加熱する場合のエントロピー増加量 ΔS を計算する式であつて、此の式を用いて前節の〔問題3-1-1〕を解くと

$\Delta S = 8.4 \times 2.303 \times \log \frac{273}{253} = 0.64$ カロリー/度
 となる。此の値は算術を用いて解いたものと同じ数値であるが、あくまでも近似値であつて両者が厳密に等しくないことはもう1桁詳しく計算すれば分る。即ち此の場合には253°Kから273°Kまでの加熱による ΔS が恒温

$$T = \frac{273 - 253}{2.303 \log \frac{273}{253}} \text{ } ^\circ\text{K}$$

(註、此の温度を253°Kと273°Kの対数平均という)におけるエントロピーの増加に置き換えられたことになる。

以上で T_1 から T_2 までの物質の加熱(註、その相は変化しないものとする)における ΔS は対数平均値の恒温における ΔS や算術平均値の恒温における $\Delta S'$ や更に T_1 や T_2 なる恒温における $\Delta S''$ や $\Delta S'''$ 等に自由に置き換え得る事を説明した。



〔図 10〕

次に〔9〕式の $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{1}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

をグラフで示すと図10のようになる。即ちこのようにして求められた ΔS と上述の $\Delta S'$ 、 $\Delta S''$ 、 $\Delta S'''$ の関係を式で示すと次のようになる。

$$\Delta S \times \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \Delta S' \times \frac{T_2 + T_1}{2} = \Delta S'' \times T_1 = \Delta S''' \times T_2 \dots \dots \dots [10]$$

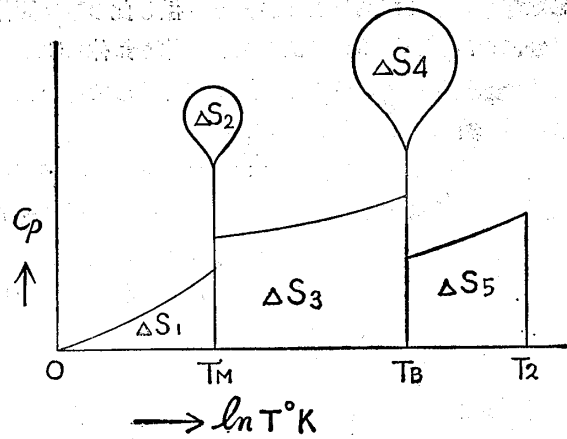
然し物質の C_p は気体、液体、固体の3つの相においてそれぞれ異なり、またそれら3つの相における各 C_p も温度に従つて変化する。いま変化の状態を表わす式を示すと次のようなものである。

気体の $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$

固体の $C_p = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$

即ち、固体の比熱は温度が低くなるほど小さくなり、遂に0°Kにおいては $C_p = 0$ となることが想像される、こ

のこを〔9〕式に入れて図に示したものが図11の0~ T_M の間の ΔS_1 に相当する部分である。



〔図 11〕

故に一般に物質が1気圧の下で $T_1 = 0^\circ\text{K}$ から固体、液体を経て温度 T_2 なる気体になるまでのエントロピー増加量は、結局図11の如きグラフに示される。但し、図の T_M 、 T_B はこの物質の融点と沸点を示し、 ΔS_2 、 ΔS_4

はそれぞれ融解熱と蒸発熱による ΔS を示す。このように図解すれば、結局〔10〕式を適用することにより

$T_1 = 0^\circ\text{K}$ から T_2 までの全エントロピー増加量を恒温 T_2 におけるエントロピー増加量として表わし得る。次に示す分子エントロピー表はこのような意味において成立する。

分子エントロピー (カロリー/度)
 $T = (273 + 25)^\circ\text{K}$ $P = 1$ 気圧

物質	S	物質	S
H ₂	31.2	ダイヤモンド	0.6
O ₂	49.0	石	1.3
N ₂	45.9	Cu	8.2
Cl ₂	53.3	Pb	15.5
NH ₃	45.6	水 蒸 気	45.2
CO ₂	51.1	水	16.9

表中の固体は 25°C までに融解に達しなかつたものであり、0°Kから25°Cまでの平均の分子熱を C_{pm} で表わせば、0°Kから25°Cまで加熱するに要する熱量は $Q =$

$C_{pm} \times (273+25)$ カロリーであり、同時に此の表から $Q = S \times (273+25)$ カロリーであるから C_{pm} と此の表の S は等しいものであることが分る。但し此の事は固体の場合にのみ言い得るのであつて、液体や気体になると融解熱や蒸発熱に関する ΔS が入ってくるのでそのような事は言い得ない。

〔問題 3-2-1〕 分子エントロピー表から 25°C 1気圧の下で 1モルの水が水蒸気になる場合の分子蒸発熱を計算せよ。

〔解〕 $Q = T \cdot \Delta S = (273+25) \times (45.2 - 16.9)$
 $= 8450$

即ち 8.45 Kcal の吸熱をなす。

〔問題 3-2-2〕 同じく 1グラム原子のダイヤモンドが石墨に変化する転移熱を計算せよ。

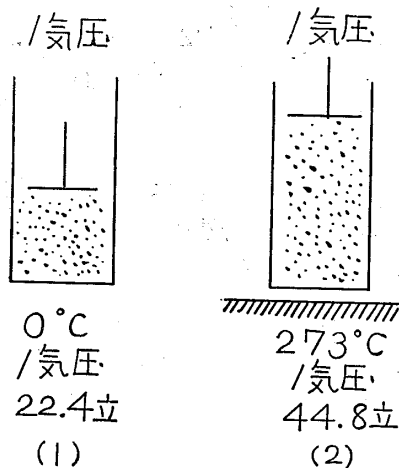
〔解〕 $Q = T \cdot \Delta S = (273+25) \times (1.3 - 0.6) = 208$
 即ち転移熱として 0.208 Kcal を吸熱する。

第四章 カルノーの輪行

§ 1 2温度間にまたがる熱機関の A、Q 及び ΔU の関係

いま、高温と低温の 2つの熱源がある場合此の間にまたがって操作される熱機関の吸熱量、仕事、及び全エネルギーの変化量の関係を調べてみよう。

〔問題 4-1-1〕 図12のような機関に気体（註、理想気体であるが、平均恒圧分子熱 $C_p = 7$ 、故に $C_v = C_p - R = 5$ を有するものと仮定する） 1モル



〔図 12〕

を 0°C 1気圧で満たし、温度を 273°C （註、 273°C というのは便宜上選んだ値で要するに 0°C より高温ならばどんな温度でもよい）まで加熱すれば「ボイルの法則」により(1)から(2)の状態になる。此の場合の吸熱量 Q 、外に向つてなす仕事 A 及び(1)→(2)の全エネルギーの変化量 ΔU を求めよ。

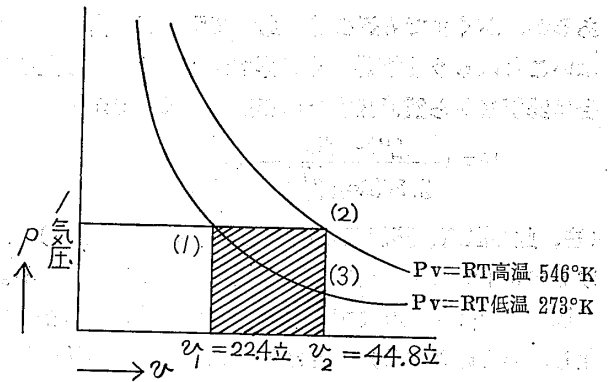
〔解〕 外の気圧は(1)、(2)共に 1気圧で等しく、気体の

$C_p = 7$ であるから此の場合の吸熱量は $Q = 7 \times 273 = 1911$ カロリー

外に向つてなす仕事 A は外圧 1気圧に逆らつて $44.8 - 22.4 = 22.4$ 立だけ膨張したのであるから、

$A = P \cdot v = 1 \times 22.4 \text{ 立気圧} = 540 \text{ カロリー}$

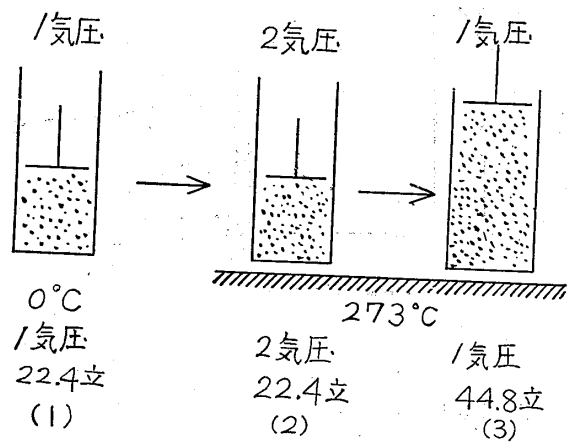
故に $\Delta U = 1911 - 540 = 1371$ カロリー



〔図 13〕

上記の解答における $A = 540$ カロリーを気体の状態方程式のグラフによつて説明したのが図13である。即ち、 $A = 540$ カロリーは四辺形 $v_1(1)(2)v_2$ の面積に相当する。

〔問題 4-1-2〕 前の問題と同じように図14に示す



〔図 14〕

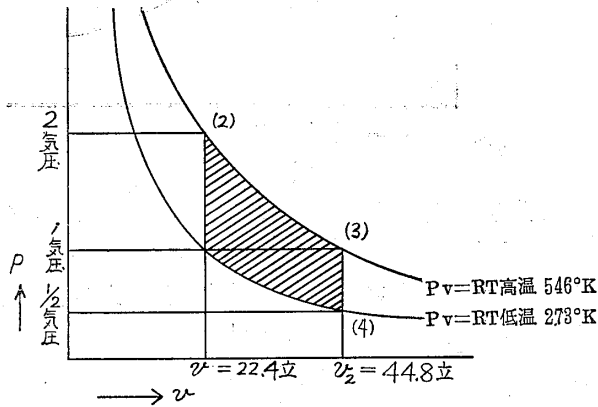
機関に 0°C 、1気圧で 1モルの気体を入れ、此の容積のまま 0°C から 273°C まで加熱して(2)の状態にする。即ち内部の気圧は 1気圧から 2気圧に上昇するので、此の場合外の気圧も 1気圧から 2気圧に上昇しなければならない。此のような操作を恒容操作という。ここで(2)の状態の容器を 273°C の熱源の上においたまま〔問題 2-1-1〕におけると全く同じようにして内部の気体が 273°C より下ることがないように注意しながら、除々に外の気圧を 2気圧から 1気圧に下げてゆくと中の気体は 273°C のまま 22.4立から 44.8立に恒温膨張して(3)になる。

(1)→(3)の操作における Q 、 A 、 ΔU を求めよ。

〔解〕 此の気体の $C_v = 5$ であるから

(1)→(2)の操作においては

$Q = 5 \times 273 = 1365$ カロリー
 $A = 0$ 故に $\Delta U = 1365$ カロリー
 従つて(1)→(3)の全操作においては
 $A = 0 + 750 = 750$ カロリー
 $Q = 1365 + 750 = 2115$ カロリー
 $\Delta U = 1365 + 0 = 1365$ カロリー
 此の解をグラフに示したのが図15である。

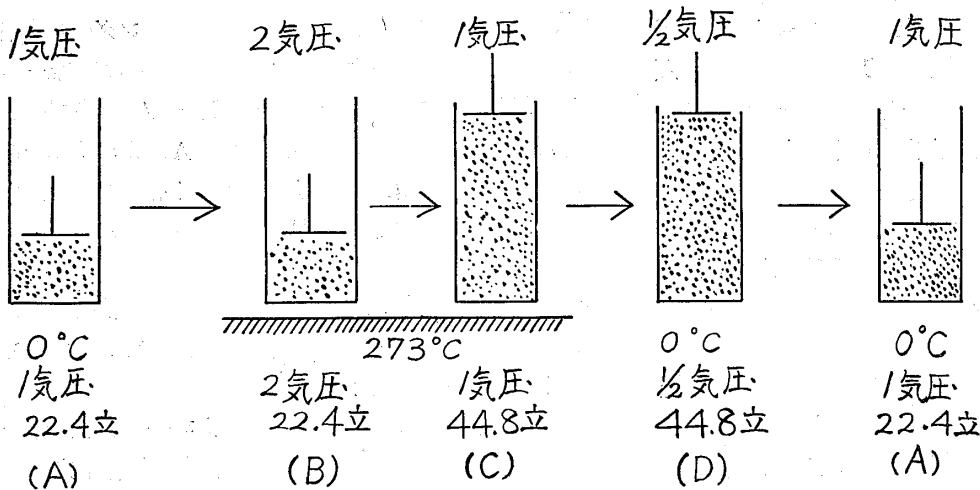


〔図 15〕

即ちAは四辺形 $v_1(2)(3)v_2$ で表わされる。また図の(1)(2)(3)はそれぞれ図14の(1)(2)(3)の状態を表わし、(4)はオニ章 § 1 の図 4 の(B)点に等しい。

§ 2 「有効な仕事」と「無効な仕事」及び熱効率

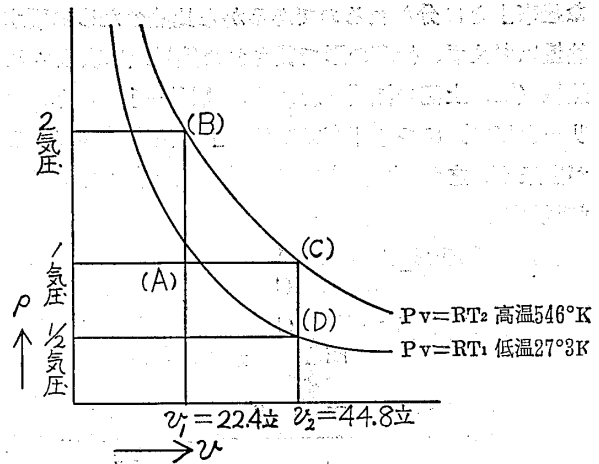
いま 0°C の低熱源と 273°C の高熱源があり、その中でシリンダーの動く容積が22.4立であるような図16の機関に〔問題 4-1-2〕及び〔問題 2-1-1〕に相当す



〔図 16〕

る操作をさせてみる。即ち(A)→(B)→(C)は前者の問題に全く等しく、(C)→(D)は1モルの気体を恒容のまま 273°K から 0°C まで冷却したわけで(A)→(B)の反対であり、即ち、 $Q = -1365$ カロリー、 $A = 0$ 、 $\Delta U = -1365$ カロリー

また(D)→(A)は〔問題 2-1-1〕の逆であつて $Q = A = -375$ カロリー、 $\Delta U = 0$ である。



〔図 17〕

以上の操作を図示すれば図16と全く同じであるが、いま一度図17に示す。即ち(A)から始まつて(B)(C)(D)を経て再び(A)に帰る操作のうち(A)→(C)の操作までに高熱源から吸熱した全熱量2115カロリーのうち1365カロリーは(C)→(D)の操作で再び低熱源の温度 T_1 なる気体を予熱するのに使用出来る。何故ならば此の気体は(C)において高温 T_2 であるからである。従つて此の1365カロリーぶんの熱量については差引損得なしであるが残りの $2115 - 1365 = 750$ カロリーのうち375カロリーは(D)→(A)の操作で低熱源に消失する。即ち、此の375カロリーなる熱量は同じく仕事にならなかつた熱量ではあるが、前記の1365カロリーの熱量とは性格が異なるもので余熱に利用す

ることも出来ないものである。即ち高熱源から吸収されて仕事となることなく熱損失となつて低熱源に消失するものである。

以上をまとめると、(A)→(C)の操作で一見外に向つてなしたように思われる仕事、

$$\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2 = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} = 750 \text{ カロリー}$$

のうち

$$\text{四辺形 } v_1(A)(D)v_2 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = 375 \text{ カロリー}$$

は「無効な仕事」であつて、結局真の「有効な仕事」は

$$\text{四辺形 } (A)(B)(C)(D) = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} =$$

375 カロリーである。以上の如く「有効な仕事」と無効

な仕事」とに分かれるのであるから比熱のために要する熱量は考えず、仕事の形で費された熱量或は吸収された熱量（註、上記の機関における、 $2115-1365=750$ カロリーを指す）につき「有効な仕事」の効率を求めることが出来る。之が即ち熱力学で取扱う熱効率であつて記号 f で示すと

$$f = \frac{\text{四辺形 (A) (B) (C) (D)}}{\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2} \\ = \frac{\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2 - \text{四辺形 } v_1(A)(D)v_2}{\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2} \\ = \frac{RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}{RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \dots [11]$$

§ 3 カルノーの輪行と最大の熱効率

或る熱機関が低熱源 T_1 上の任意の状態 (A) において T_2 なる高熱源から Q なる熱量（註、比熱のために要する熱量は考えない）を吸収して、高熱源上の 1 つの状態 (C) を経て再び (A) に帰る場合、我々は此の熱機関は輪行をなすという。

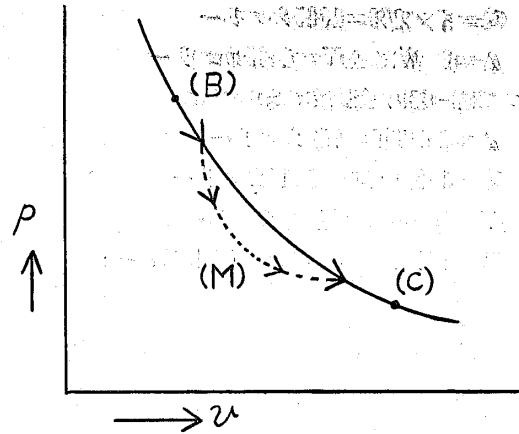
此の際低熱源と高熱源の温度 T_1 、 T_2 が定められ且つシリンダーの容積が $v_1 \sim v_2$ と決定されるならば、外に向つてなす「有効な仕事」は図17に示したような操作、即ち直線 $v_1 A B \perp v$ 軸、直線 $v_2(D)(C) \perp v$ 軸であるような恒容操作と、(B)→(C)、(D)→(A) の如く常に RT 曲線に沿つて操作する恒温操作によつて組立てられる場合の「有効な仕事」四辺形 (A) (B) (C) (D) が最大であることを証明する。（註、以上のような操作を恒温恒容の可逆操作と呼び (A)→(B)→(C)→(D)→(A) の順に操作するのと、(A)→(D)→(C)→(B)→(A) の順に操作するのでは熱の出入の方向と仕事の方向が逆になるだけでその絶対値は共に相等しい）

即ち、先づピストンは始めの状態の容積 v_1 から最後の状態の容積 v_2 の間を動くのであるから全操作上の如何なる点といへども、各直線 (A) (B)、(C) (D) より左右の外に出ることは出来ない。また全操作は可逆的になすのであるから (B)→(C) の操作では常に T_2 の高熱源の上に機関を置いてピストンを極めて徐々に上げながら、外に向つてなす仕事と吸熱量を平衡させながら RT_2 曲線に沿つて操作されるのである。

では之が可逆的でない場合というのは如何なる操作かという、 T_2 なる熱源から吸熱するより先にピストンが上がるような場合であつて、このような場合には明らかに中の気体は温度が T_2 より一時下がらなければならない。

即ち、図18に示す (M) 点の如き RT_2 曲線より常に下側にある点を経過しなければならない。

ところが逆の (C)→(B) の操作においては (M) の如く



(図 18)

RT_2 曲線より下の点を経過するというような事は考えることも又行なうことも出来ない。何故なら (C)→(B) の操作、即ちピストンが下がつて内部の圧が上がる場合には内部の気体の温度は T_2 より上がる場合は考えられても T_2 より下がる状態は考えることが出来ないからである。即ち上記のような操作が不可逆操作である事が理解出来る。又、(B)→(C) の操作で RT_2 曲線より上になる状態、即ち T_2 より高温になるというようなことは起り得ないから考える必要はない。

以上と同じことが (D)→(A) の可逆操作においても言えるのであつて (D)→(A) 操作が不可逆の場合は RT_1 曲線より上部の状態の点を経過出来るだけであつて、可逆操作といへども決して RT_1 曲線より下の状態の点を経過することは出来ない。

故に、低熱源 T_1 、高熱源 T_2 及びシリンダーの容積 $v_1 \sim v_2$ が決められれば可逆的操作というものは唯一つ図17に示した (A)→(B)→(C)→(D)→(A) なる操作があるだけであつて、その際の四辺形 (A) (B) (C) (D) の面積が与えられた条件における最大の「有効な仕事」であり、且つ四辺形 $v_1(B)(C)v_2$ が最大の吸熱量であることが証明される。

このような操作を恒温恒容の可逆操作による輪行といい、フランスの Carnot 氏 (1824) が考案したものであるから「カルノーの輪行」と呼ぶ。

次に低熱源 T_1 と高熱源 T_2 及びシリンダーの容積 $v_1 \sim v_2$ が決められている場合、この条件内で操作出来る熱機関は種々考えられるわけである、即ち図18で説明した熱機関もその一種である。然しそれらのうちで「カルノーの輪行」を行う熱機関の熱効率が最大である。

何故ならば図17と [11] 式から

$$f = \frac{\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2 - \text{四辺形 } v_1(A)(D)v_2}{\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2} \\ = 1 - \frac{\text{四辺形 } v_1(A)(D)v_2}{\text{四辺形 } v_1(B)(C)v_2} \\ = 1 - \frac{\text{最小}}{\text{最大}} = \text{最大} \left(= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \dots [12]$$

即ち 2 温度間に操作される熱機関の最大の効率は容積に無関係に〔12〕式によつて表わされる。

〔問題 4—3—1〕前節の説明に使用したシリンダーの容積 22.4 立～44.8 立、低温 0°C 高温 273°C の条件で操作される熱機関の最大効率を求めよ。

$$\text{〔解〕 } f \text{ 最大} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{546^{\circ}\text{K} - 273^{\circ}\text{K}}{546^{\circ}\text{K}} = \frac{1}{2} = 50\%$$

〔問題 4—3—2〕現在火力発電に使用されるボイラーの温度は臨界温度を越して約 400°C まで上げることが出来る。理論的に最大の熱効率を求めよ。

〔解〕 常温を 25°C として

$$f \text{ 最大} = \frac{673^{\circ}\text{K} - 298^{\circ}\text{K}}{673^{\circ}\text{K}} = 56\%$$

(註、実際に動いている機関は 30% 強) 更にもし熱効率 $f=1$ の機関を作ろうと思えば、 T_2 を無限に高温にするか又は T_1 を 0°K にすればよいわけであるが、そのような事が不可能なことは明らかである。

以上 § 2、§ 3 にわたつて述べた内容は「熱力学第二則」と呼ばれるものであり全く人間の経験または実験によつて導き出されたものである。之をまとめて言葉で言い表わすと一応次のようになる、「熱と仕事の間には第一法則で述べたような等量関係がある。ところで仕事は結局最後に完全に熱になるが、熱の方は実在の機関や物質を用いて之を仕事に転換する際に、たとえまさつ熱等の機械的熱損失を考えなくても之を完全に仕事に転換することは不可能である」(註、ここで物質を用いてと言つたのは化学的エネルギーに関することを意味するので、以下説明する)