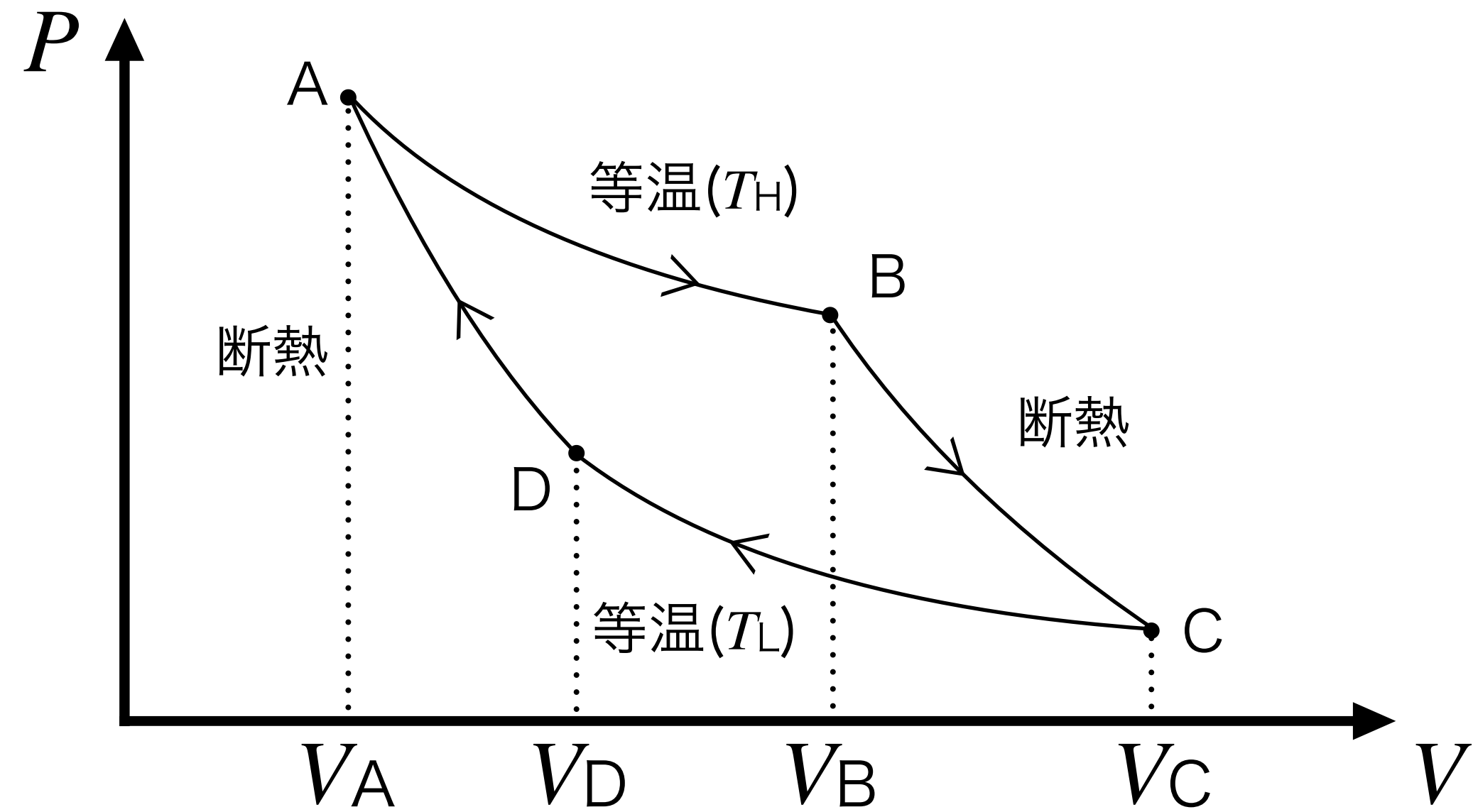


カルノーサイクル

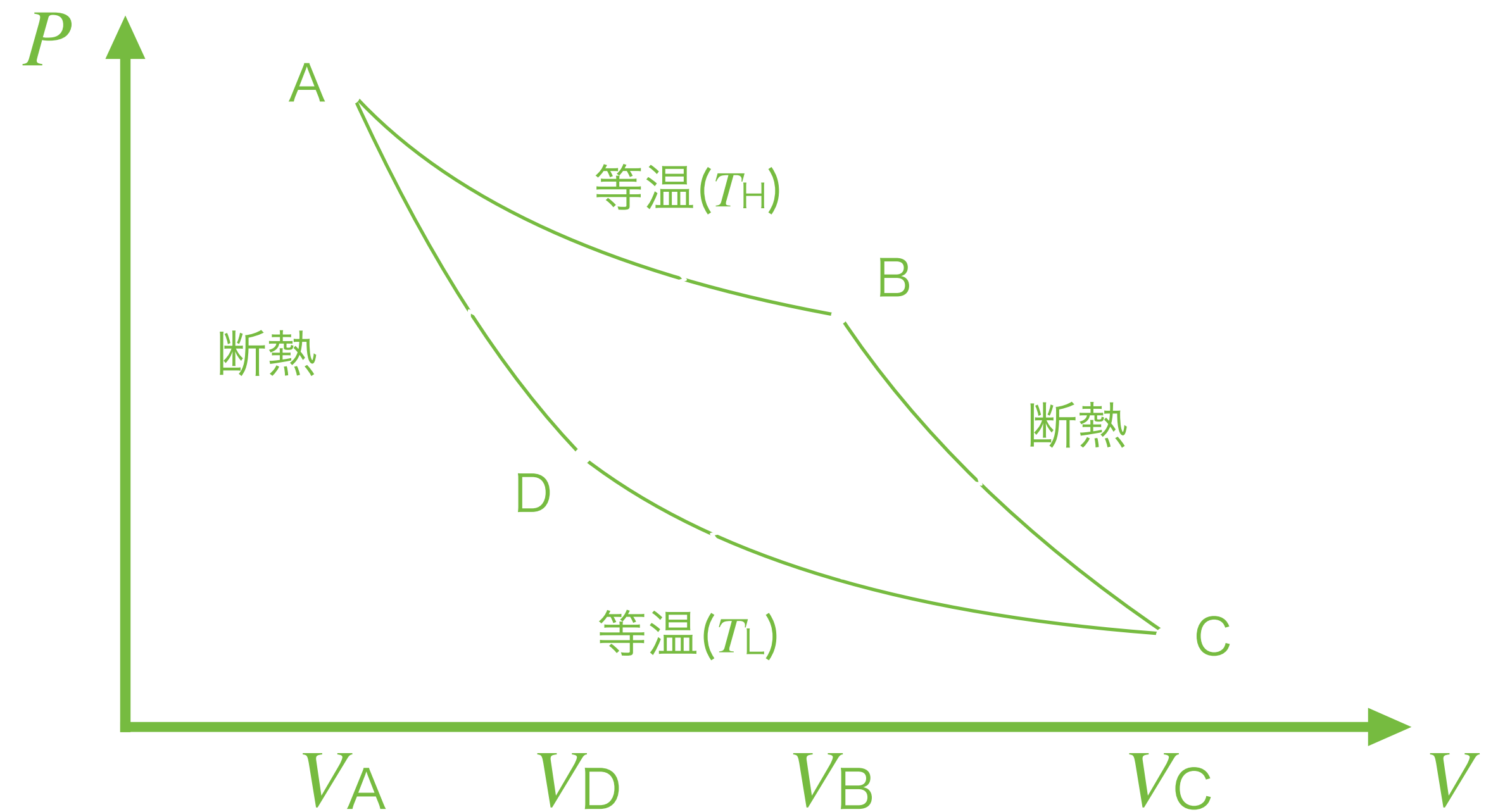


$$P_A V_A = n R T_H$$

$$P_B V_B = n R T_H$$

$$P_C V_C = n R T_L$$

$$P_D V_D = n R T_L$$

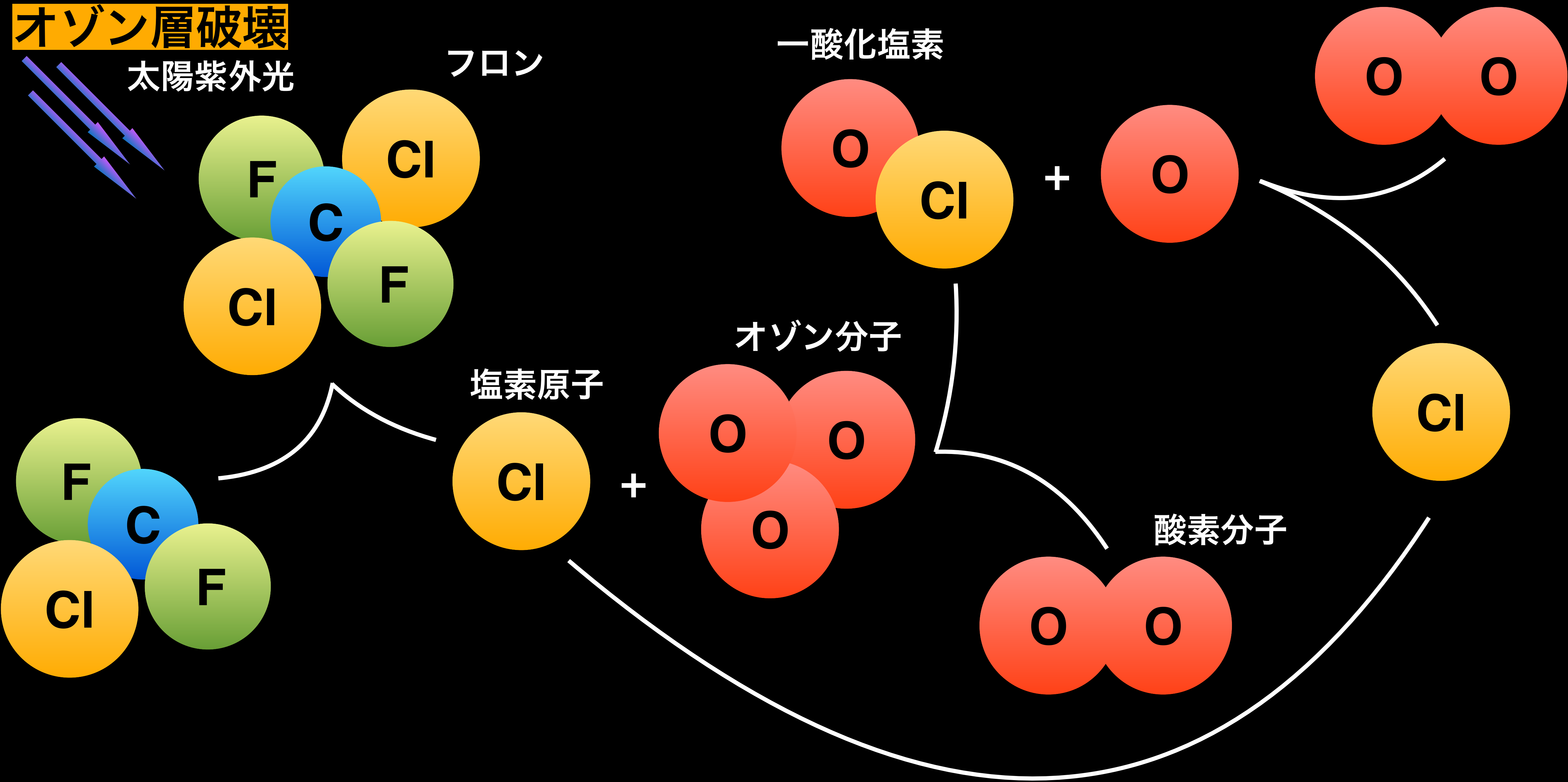


地球環境と熱力学



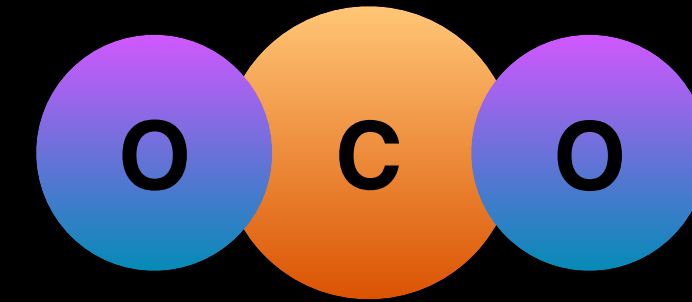
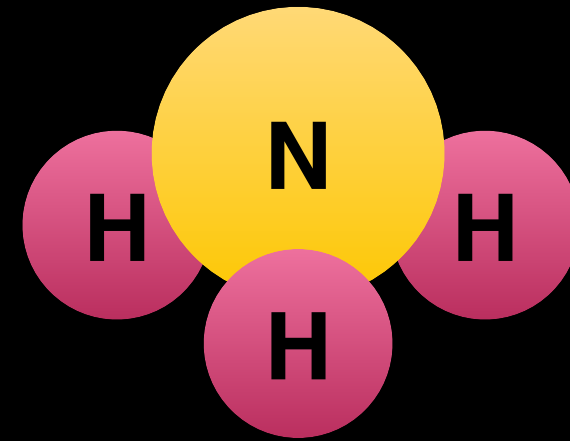
地球環境と熱力学

オゾン層破壊



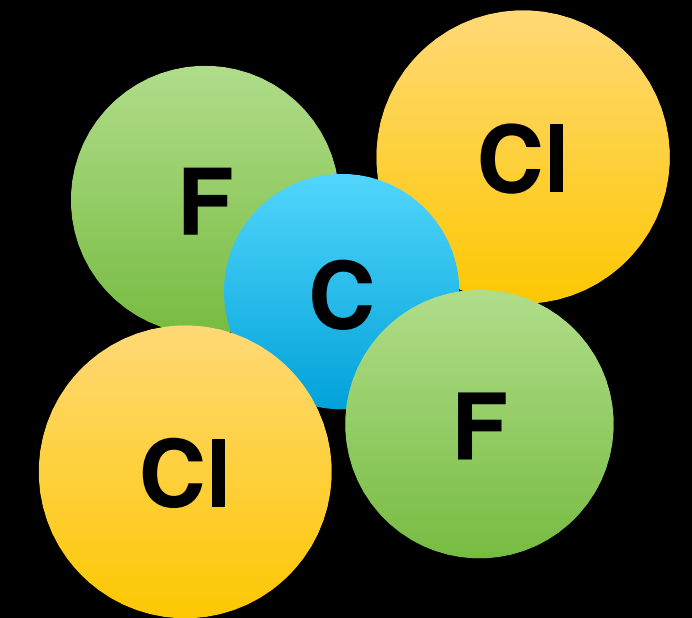
《冷媒》 アンモニア(NH₃) 二酸化炭素(CO₂)

⇒ 毒性、可燃性 ⚠

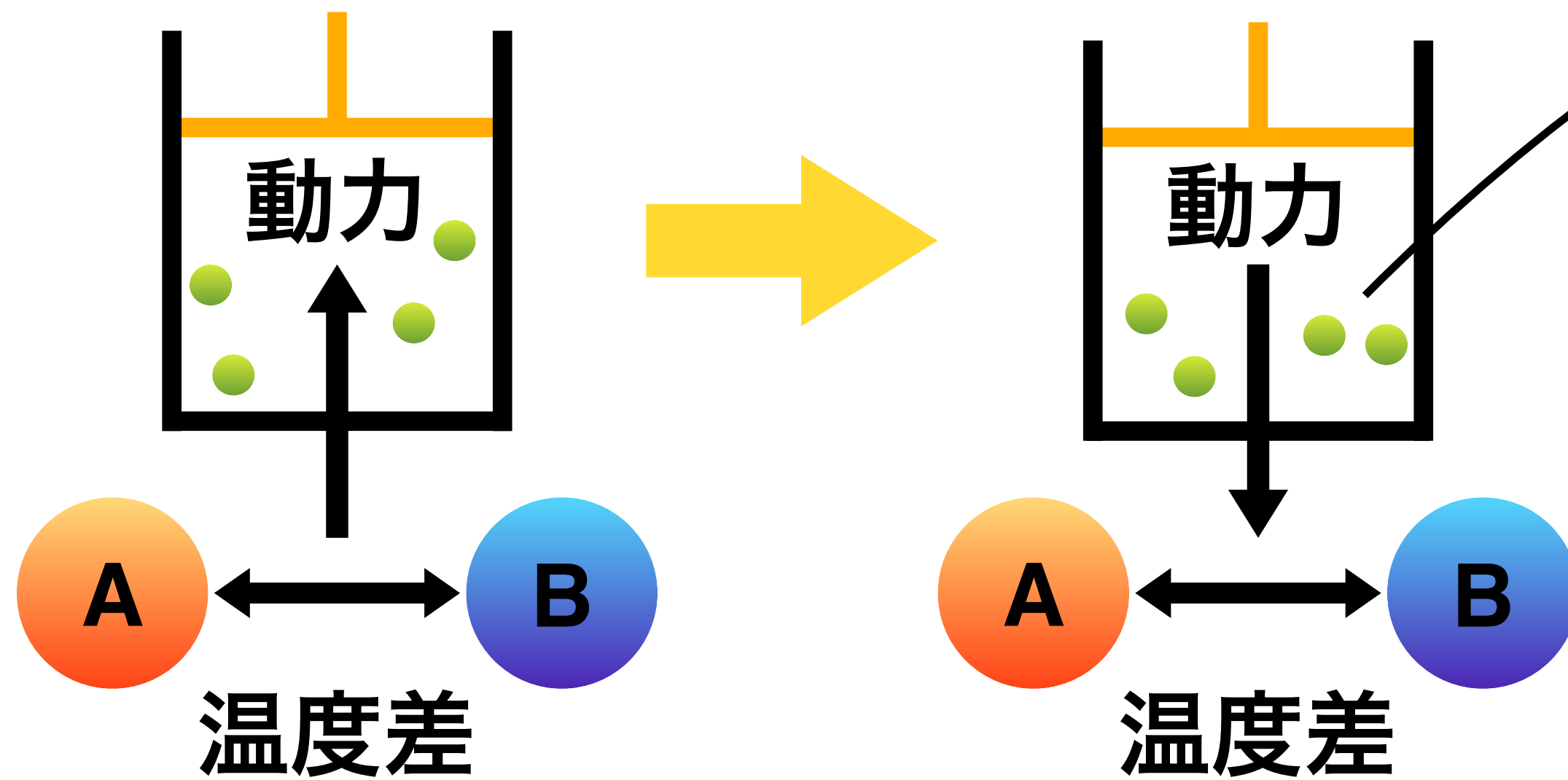


【条件】 ・ 安定性 ・ 安全性 ・ コスト ・ 効率

1928年 トマス・ミジリー 『フロン』の開発』



逆カルノーサイクル



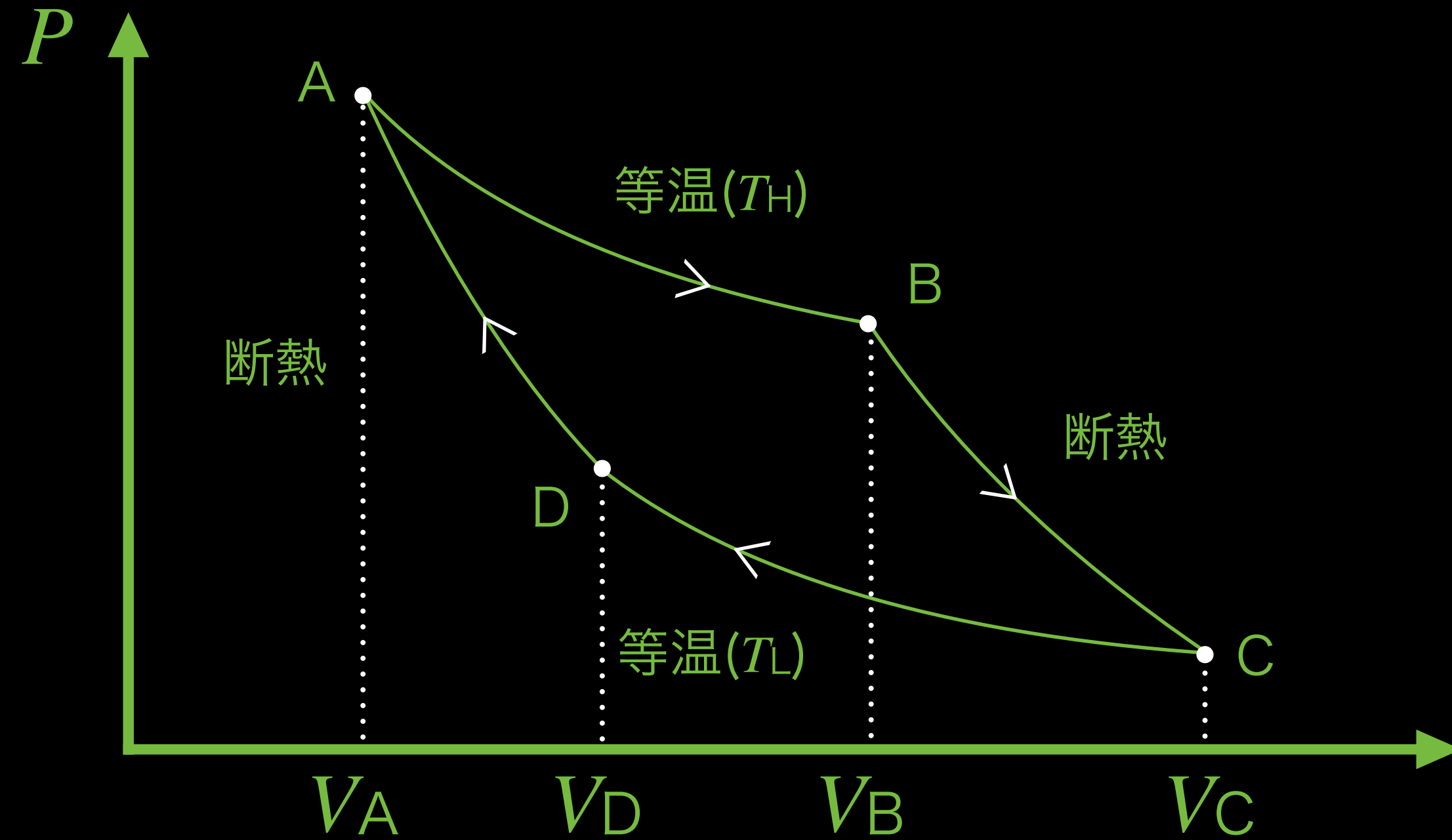
冷媒に**状態変化**を起こさせ、
熱の吸収，放出させる

- **圧縮**したとき、凝縮して液体になれば
たくさん熱を**放出**
- **膨脹**したとき、蒸発して気体になれば
たくさん熱を**吸収**

熱エネルギーを

力学的エネルギーに変えたい

カルノーサイクル

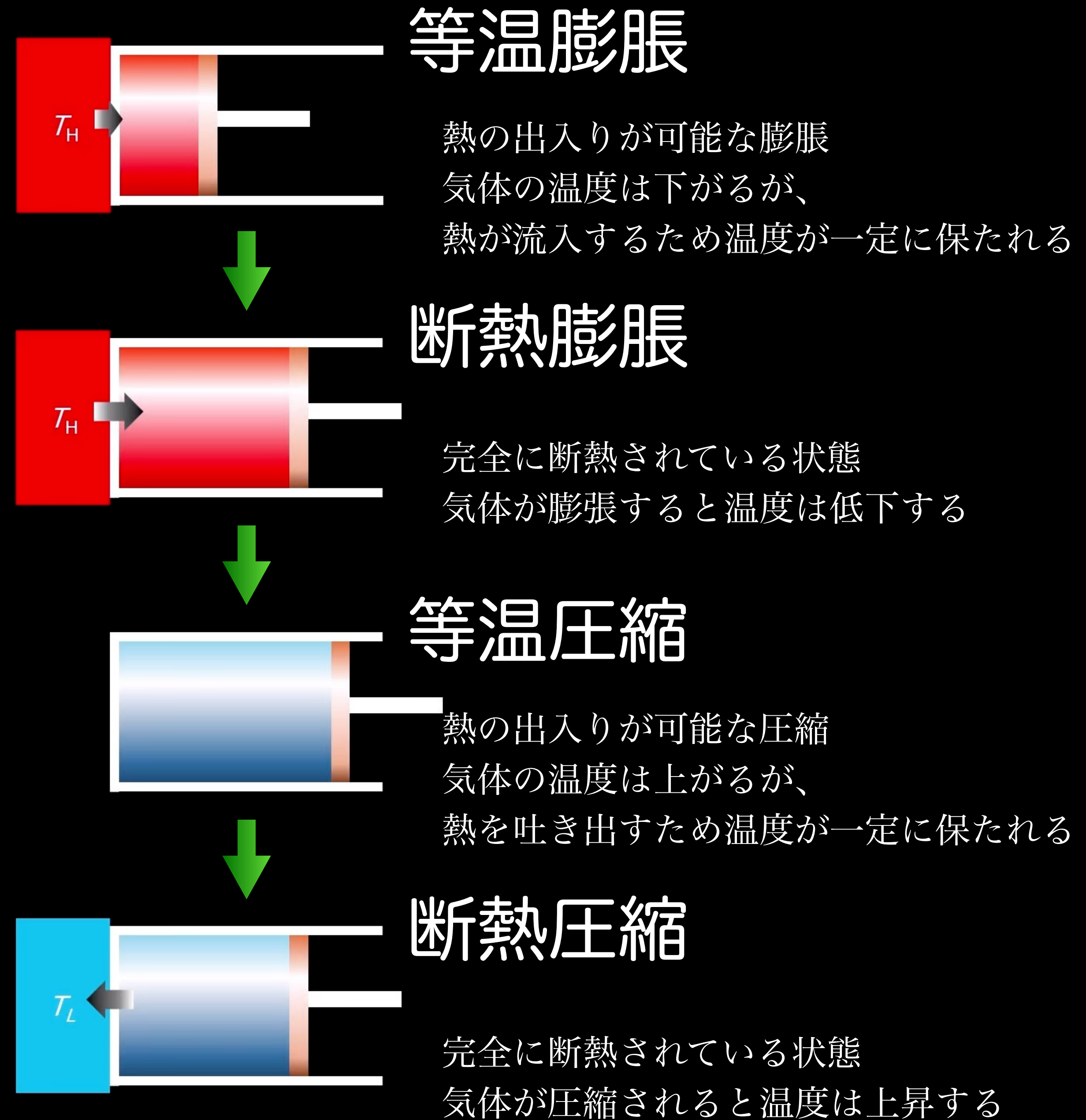


$$P_A V_A = nRT_H$$

$$P_B V_B = nRT_H$$

$$P_C V_C = nRT_L$$

$$P_D V_D = nRT_L$$



エントロピーの定義

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad S_{\text{total}} = \oint \frac{d'Q}{T} \quad S = k_B \log W$$

.....
乱雑さの変化量

.....
乱雑さ

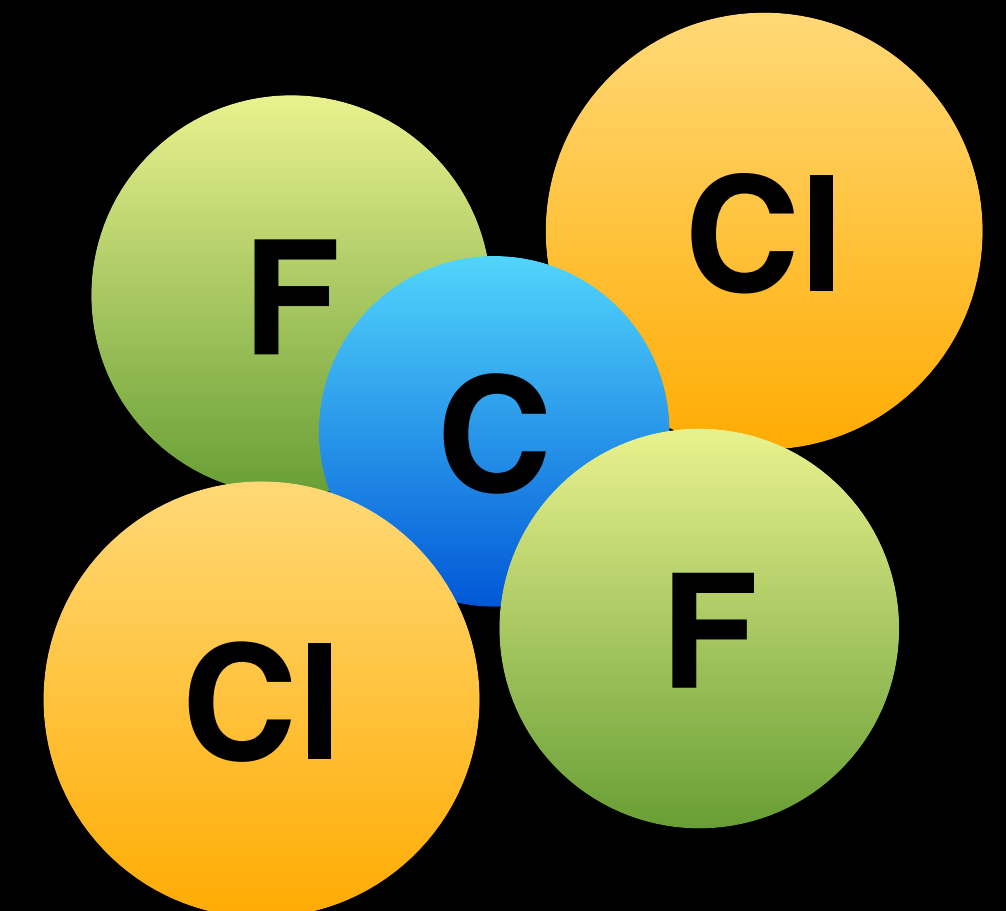
エントロピーの性質

- ①状態量である
- ②サイクルでの熱の出入りがわかる
- ③系の変化の向きが示せる

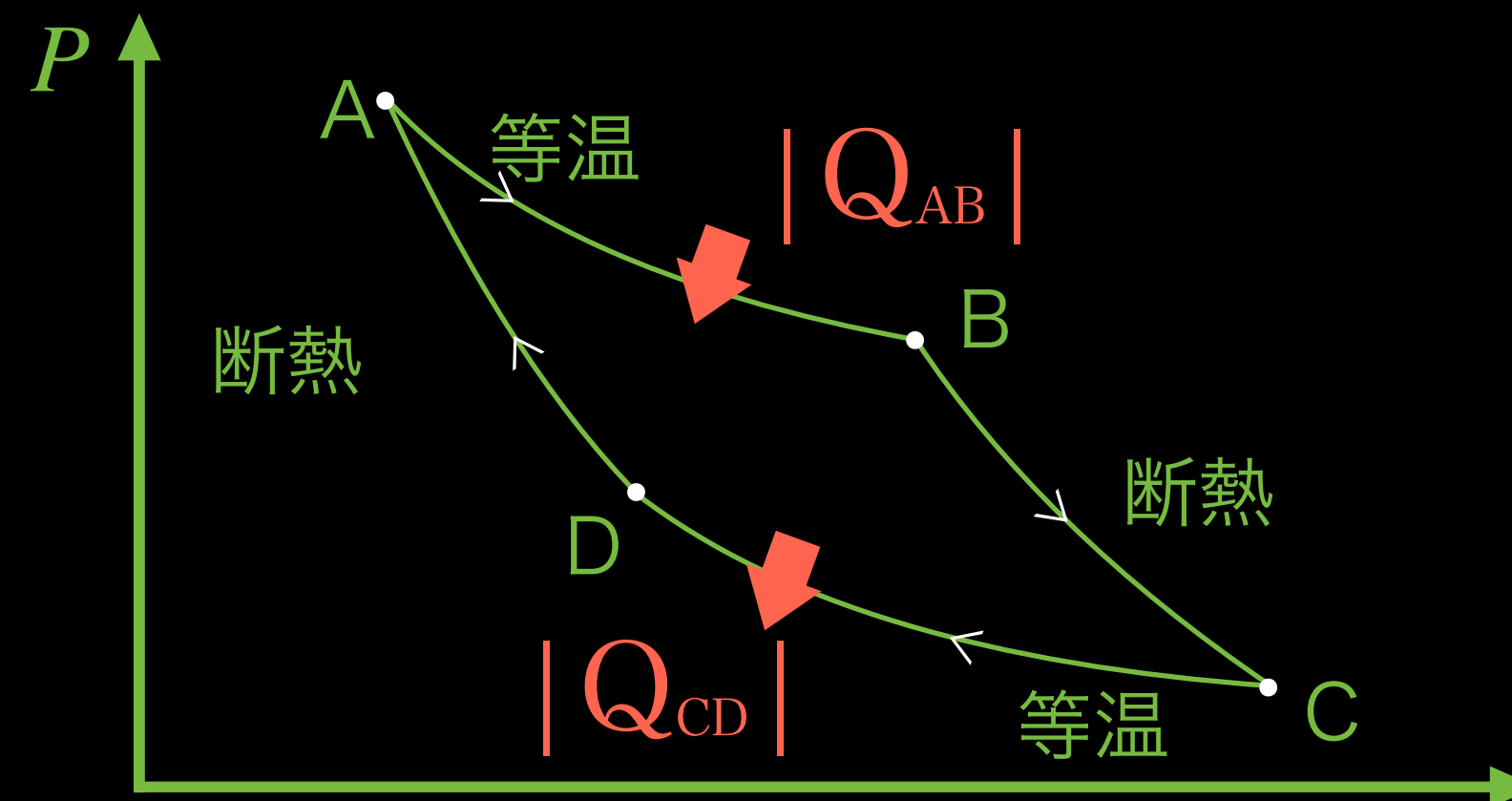
⇒熱Qを状態量で表すことができる

⇒T-S線図

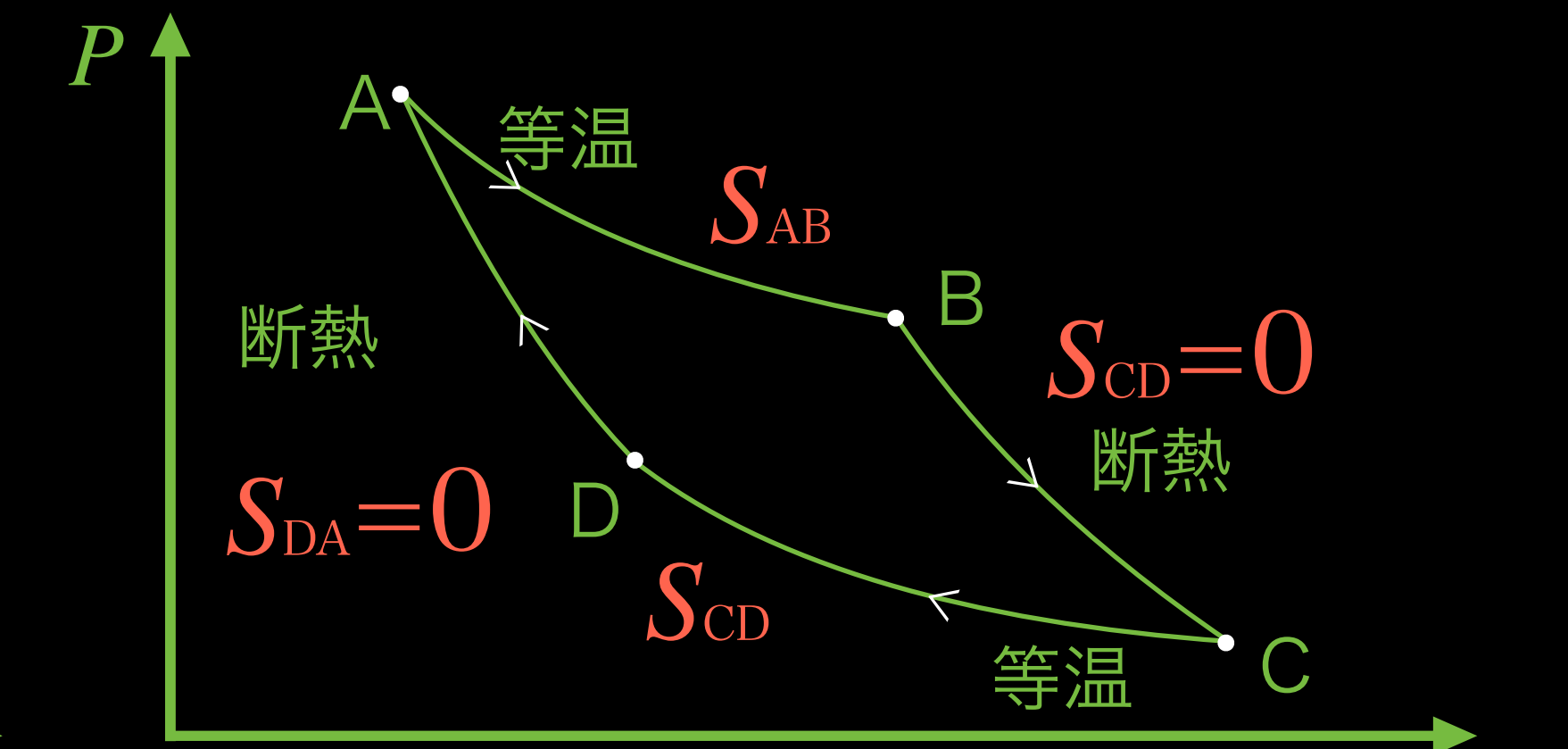
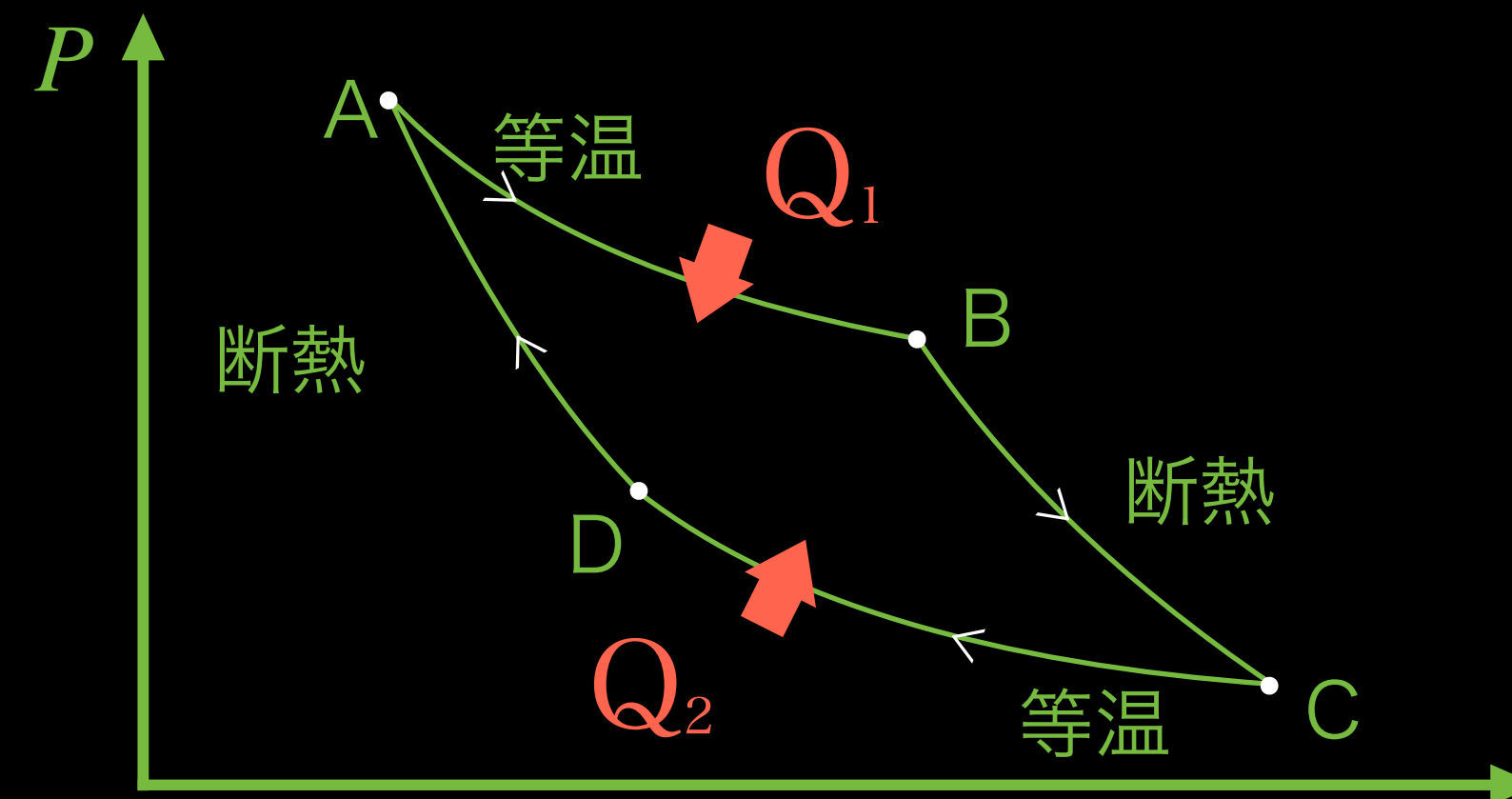
⇒熱力学第二法則



エントロピー S を定義



$$|Q_{AB}| = Q_1, |Q_{CD}| = -Q_2$$



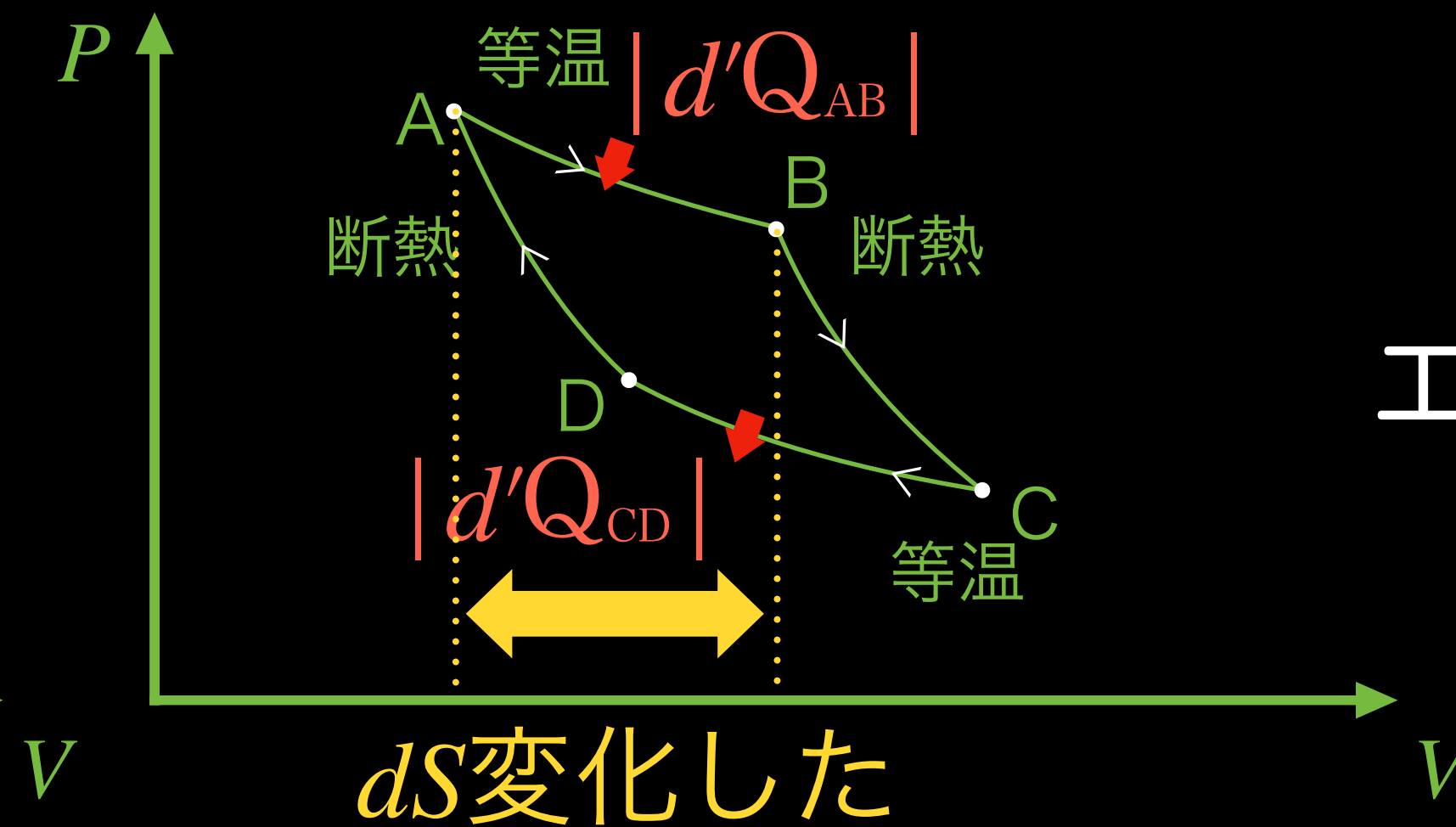
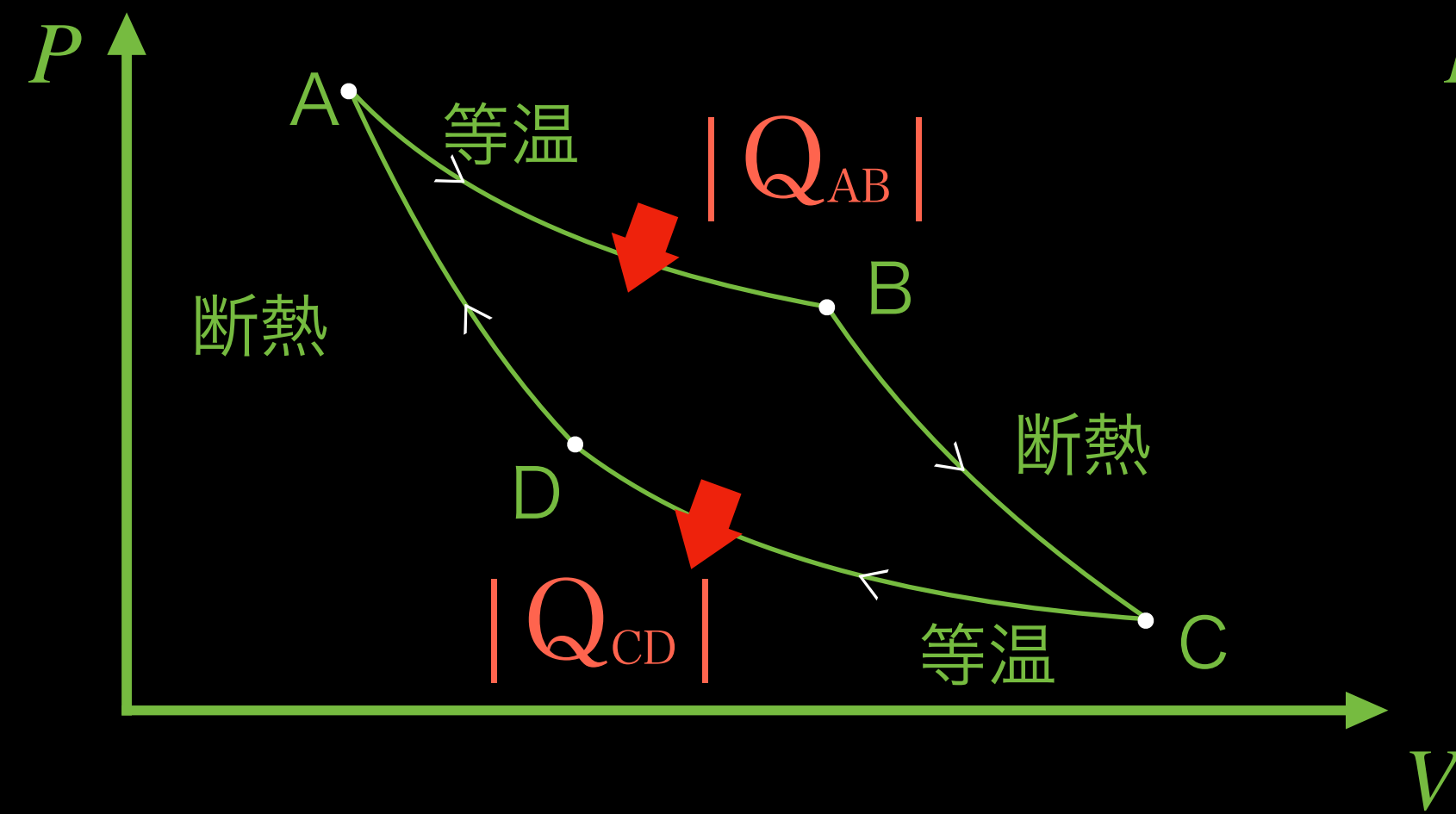
1周した時の S の変化量

$$S_{\text{total}} = S_{AB} + S_{CD} = 0$$

カルノーサイクルでは

$$S_{\text{total}} = 0$$

微小なカルノーサイクル



エントロピーのサイクル変化は

$$S_{\text{total}} = \oint \frac{d'Q}{T}$$

サイクルの線に沿って
Tで、ぐるっと積分する

$$S_{\text{total}} =$$

カルノーサイクルの場合ゼロとなる

エントロピー=乱雑さ (系がどれくらい乱雑か)

$$S = k_B \log W \quad W; \text{状態数}$$

とれる状態の数が多いほど乱雑

⇒ エントロピー大

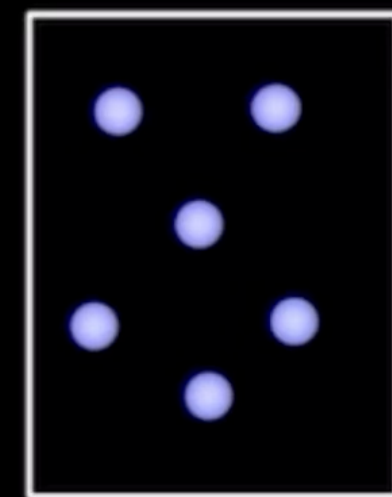
1色	$W=1$	●●●●●●●●
2色	$W=2^8$	●●●●●●●●
3色	$W=3^8$	●●●●●●●●
4色	$W=4^8$	●●●●●●●●
		⋮

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

温度が高いほど

熱を与えても乱雑さの
変化は小さい

$S=0$
状態数=1



$T=0$

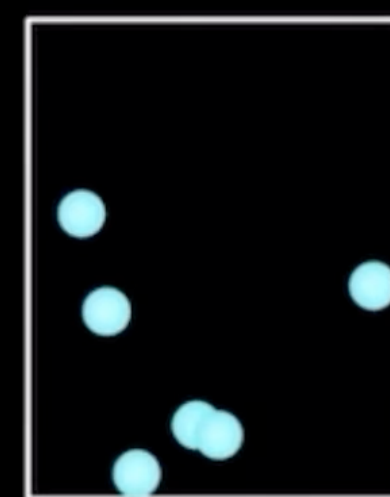
0 K

$dS = S_2 - S_1$

S_1

$d'Q$

S_2



低温

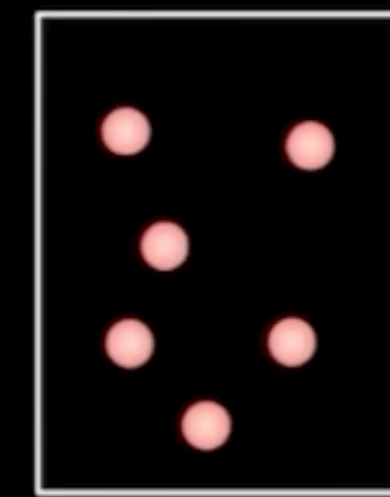
10°C ⇒ 20°C

$dS = S_4 - S_3$

S_3

$d'Q$

S_4

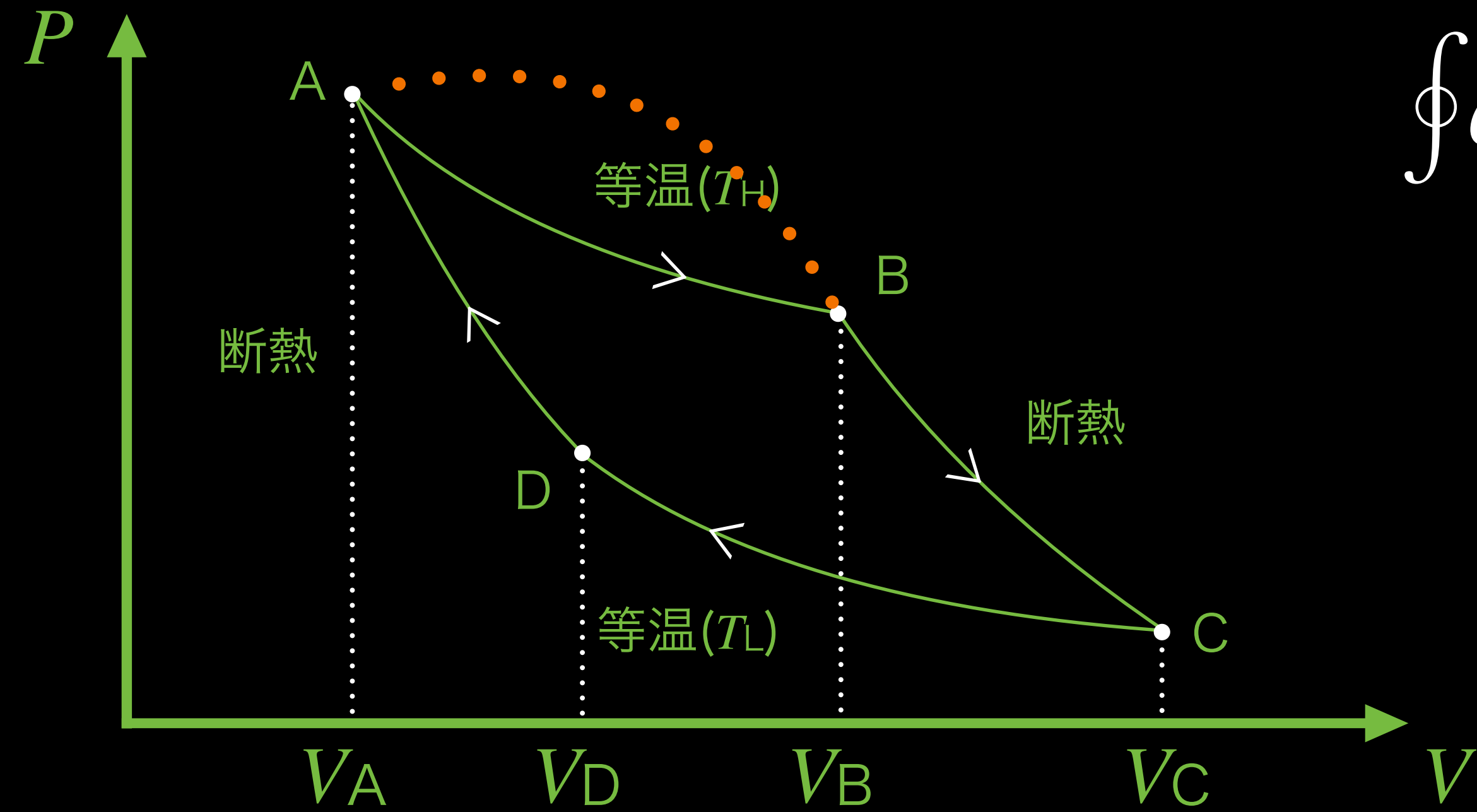


高温

1010°C ⇒ 1020°C

エントロピーは状態量

平衡状態に達した際に，平衡状態に達した経緯によらず一意的な値が決まる量



$$\oint dP=0$$

$$\oint dV=0$$

$$\oint dT=0$$

Zを状態量とすると

$$\oint dZ=0$$

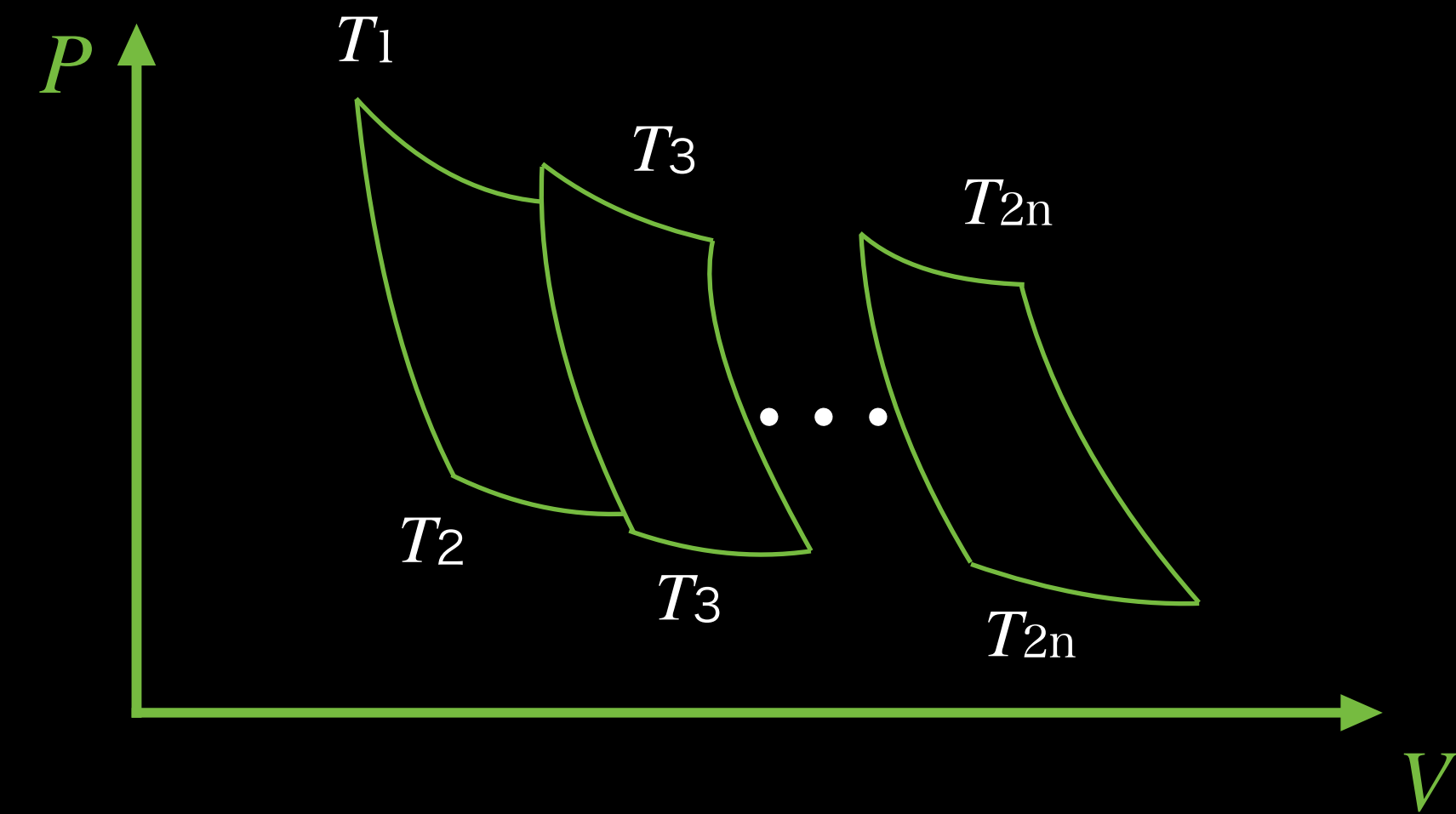
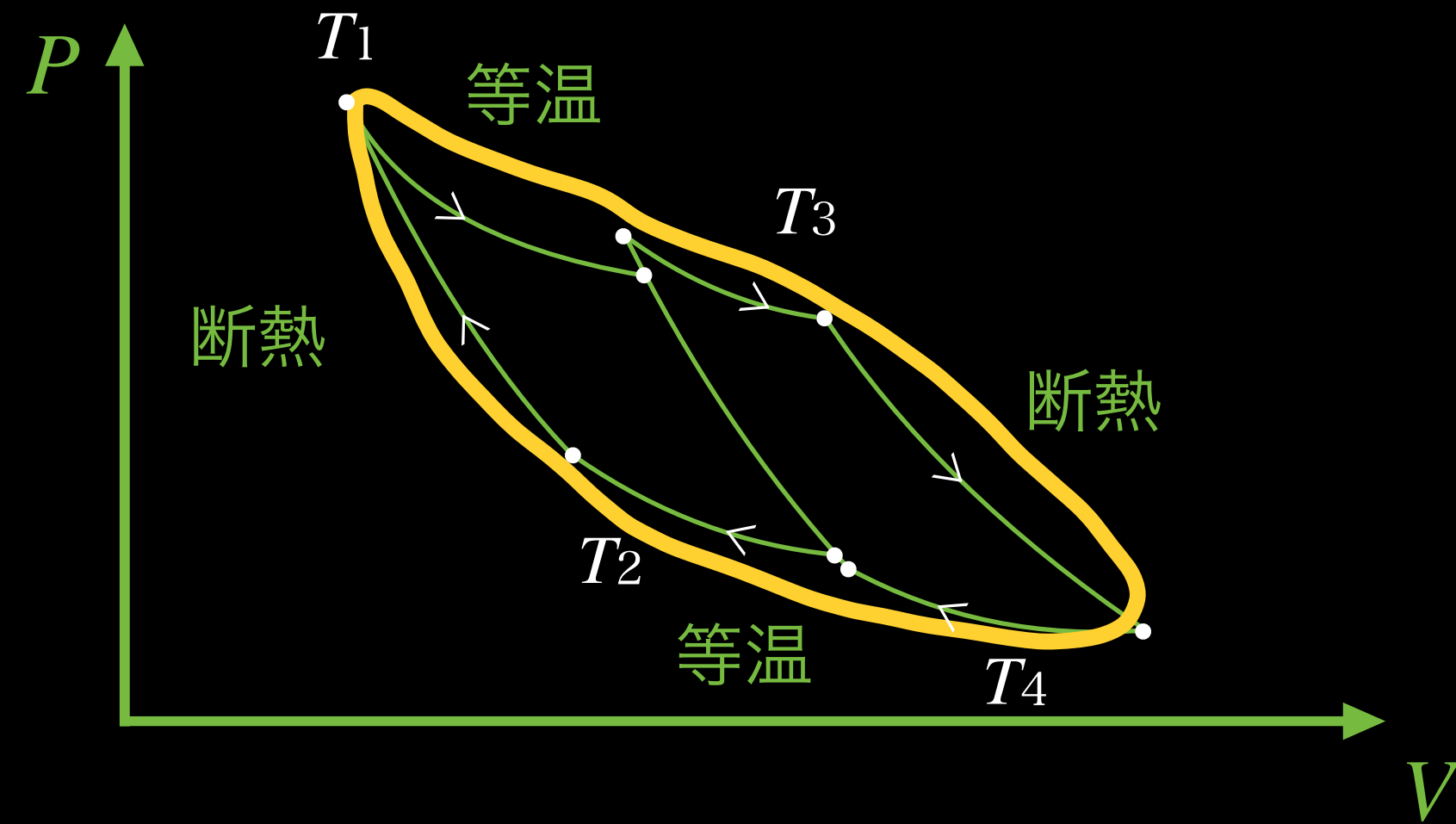
$$S_{\text{total}} = \oint dS = \oint \frac{d'Q}{T} = 0$$

カルノーサイクルの場合ゼロとなる

Sは状態量

任意のサイクルでもエントロピーは状態量か？

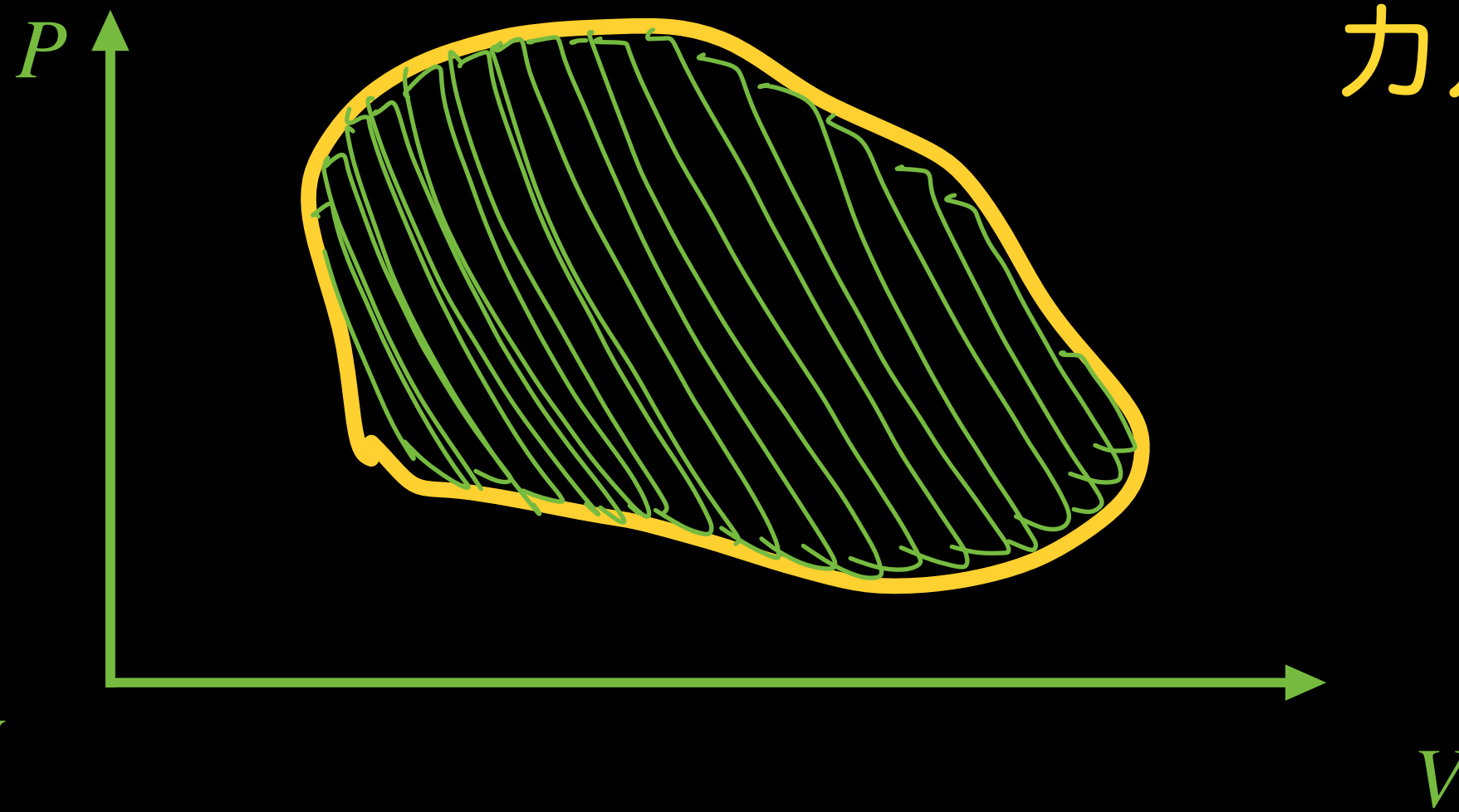
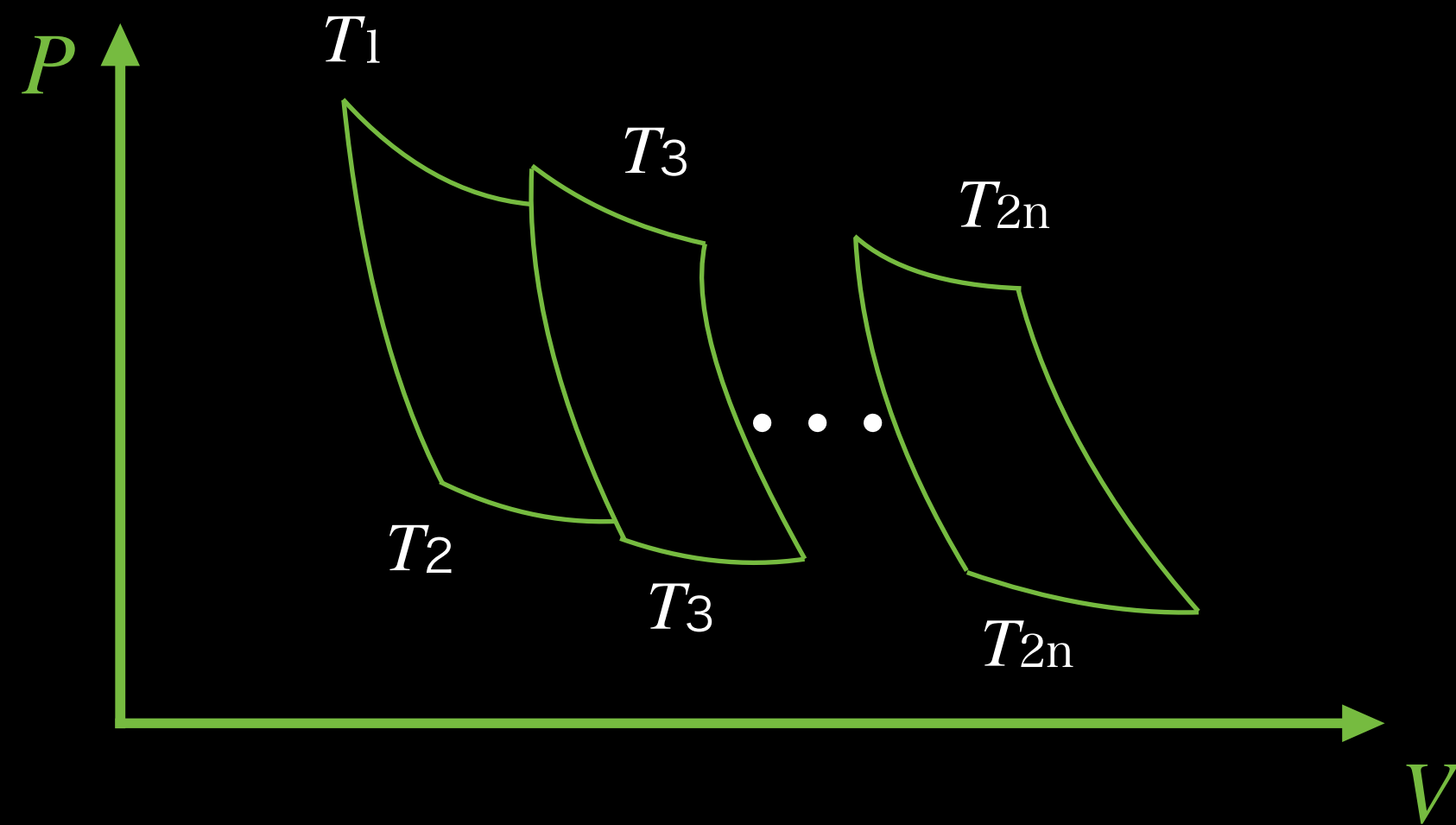
任意のサイクルをカルノーサイクルの和で示す



任意のサイクルでもエントロピーは状態量か？

n個のサイクルをつなげる

無数のサイクルをつなげる



任意のサイクルを
カルノーサイクルをつなげて
エントロピー変化を
表すことができる

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0$$

任意のサイクルでも準静的過程であれば $S_{\text{total}}=0 \Rightarrow$ エントロピーは状態量

Sが状態量であると嬉しいこと

SもPやVやTと同じように準静的過程で1周すると元通り $\Rightarrow$ Sも状態量

熱力学第一法則

$$U=Q+W$$

$$dU=d'Q+d'W$$

$$d'W=-PdV$$

$d'Q$ 状態量じゃない $\Rightarrow$ 取り扱いにくい
 $\Rightarrow$ 状態量で表したい

$$dS=\frac{d'Q}{T}$$

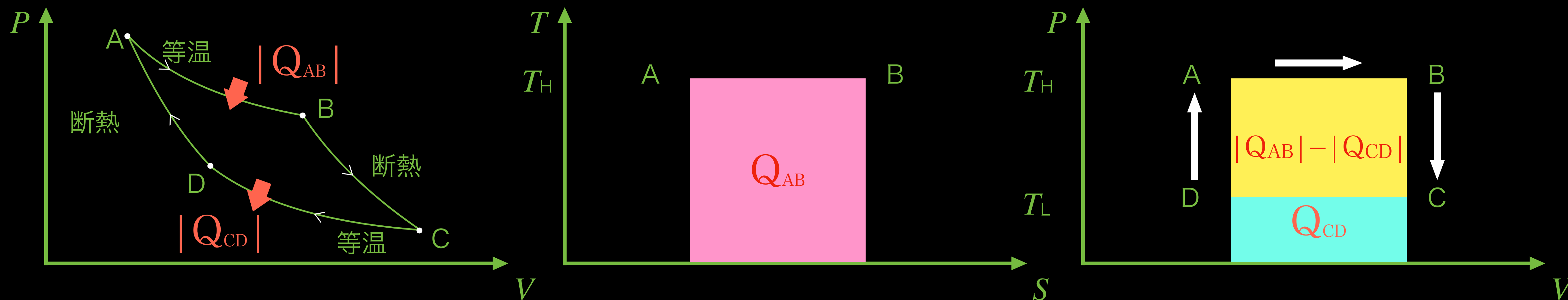
$$d'Q=T\times dS$$

$$dU=TdS-PdV$$

$$d'Q = T \times dS$$

$$Q_{AB} = \int T_H dS$$

$$Q_{CD} = \int T_L dS$$



熱効率を上げるには、、

と の面積比を小さくする

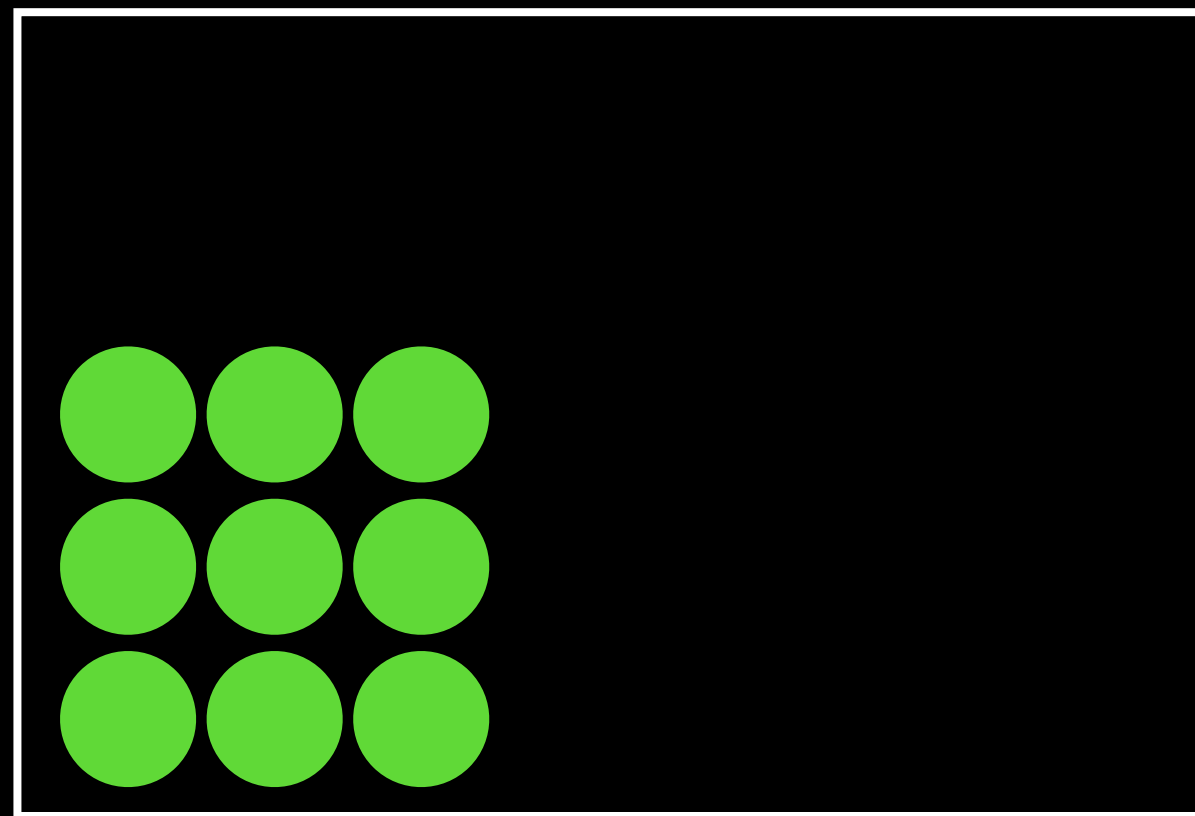
エントロピー増大則

断熱過程(孤立系) $dS \geq 0$

断熱自由膨張

系の変化の方向を示せる
等号成立は準静的過程のとき

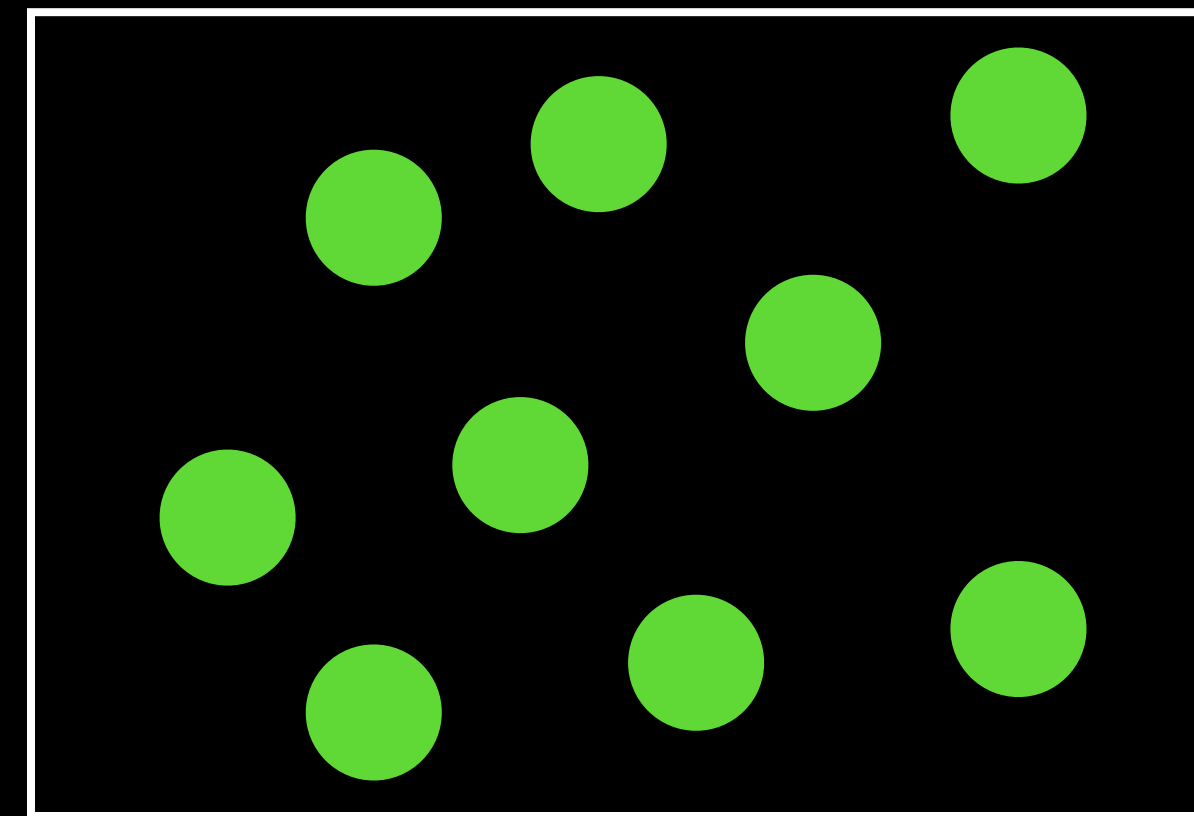
不可逆過程



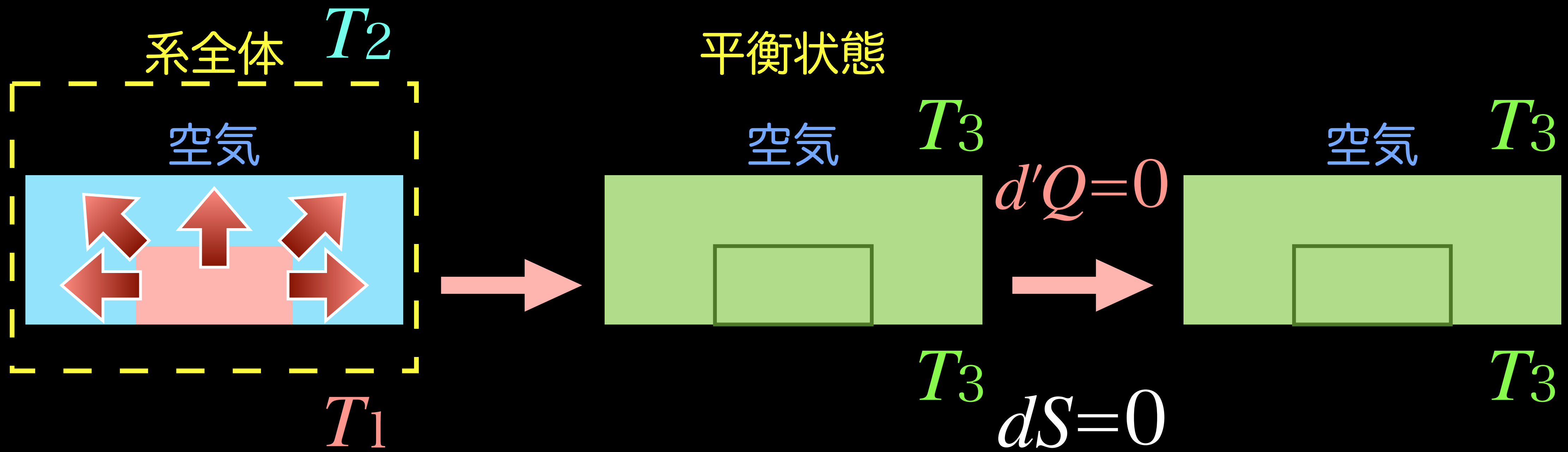
S_1



$<$



S_2



系全体のエントロピー変化は

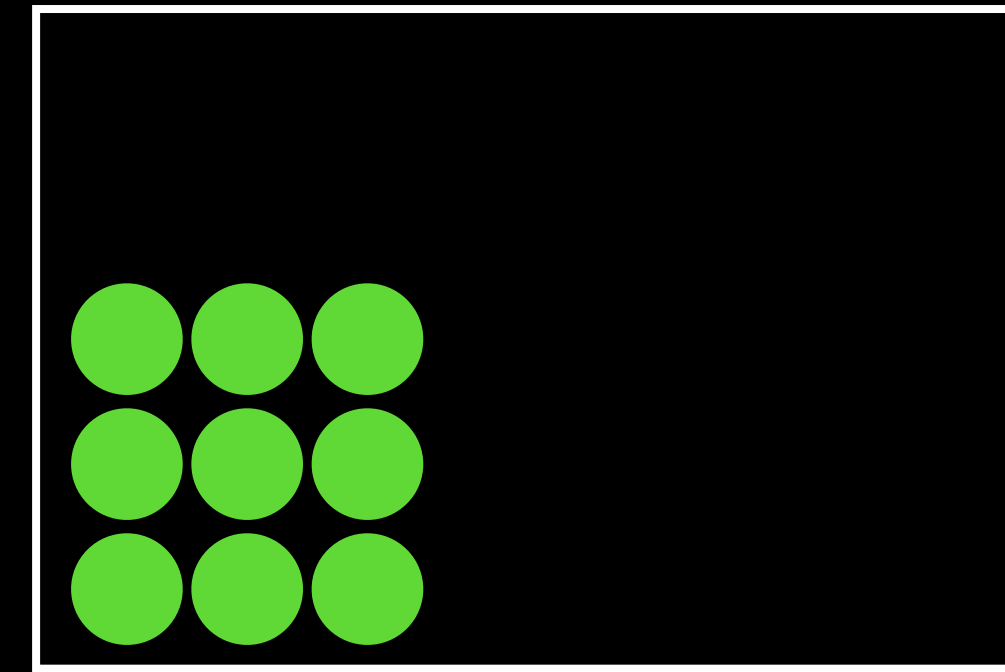
$$dS=$$

断熱系の時のみ

$$dS \geq 0$$

断熱自由膨張のエントロピーの変化は？

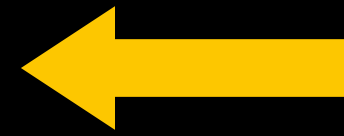
断熱自由膨張
非準静的過程



P_1, V_1, T_1, S_1

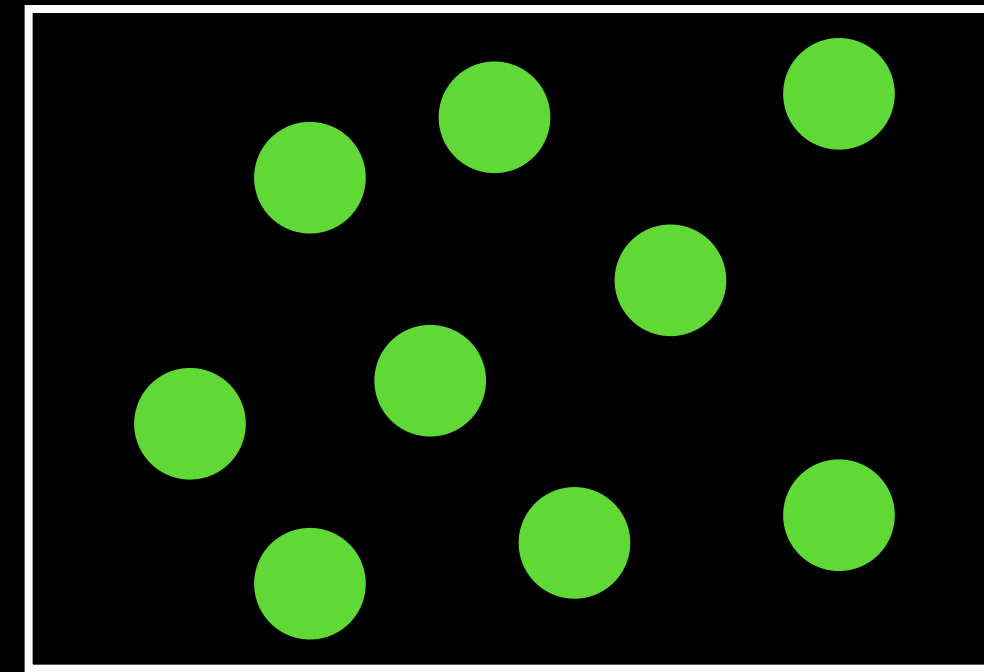
平衡

不可逆過程



$W=0$

$Q=0$

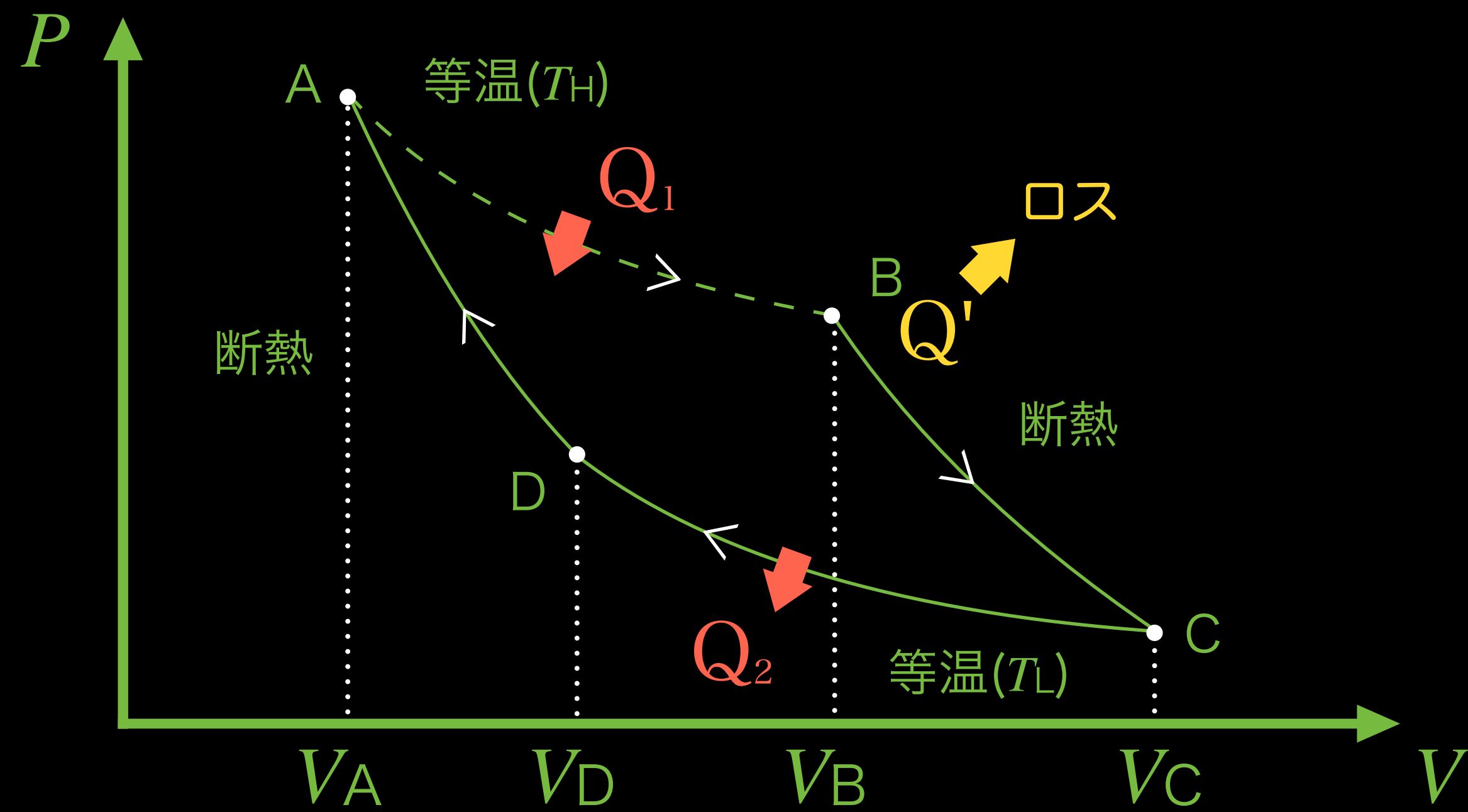


P_2, V_2, T_1, S_2

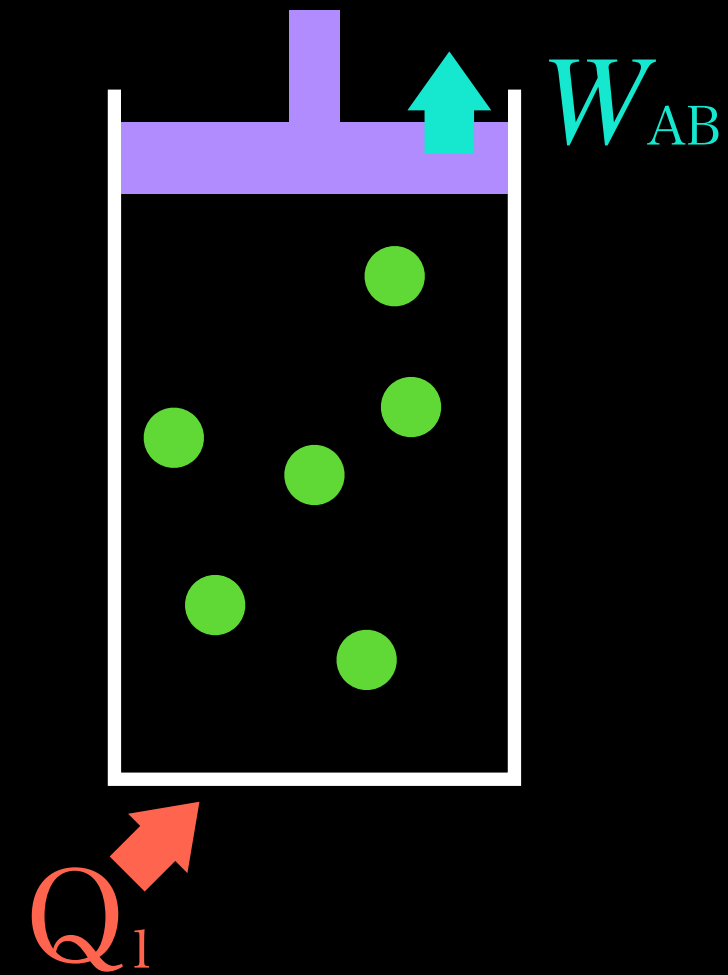
平衡

エントロピーの変化は準静的等温変化でも同じ(S =状態量)

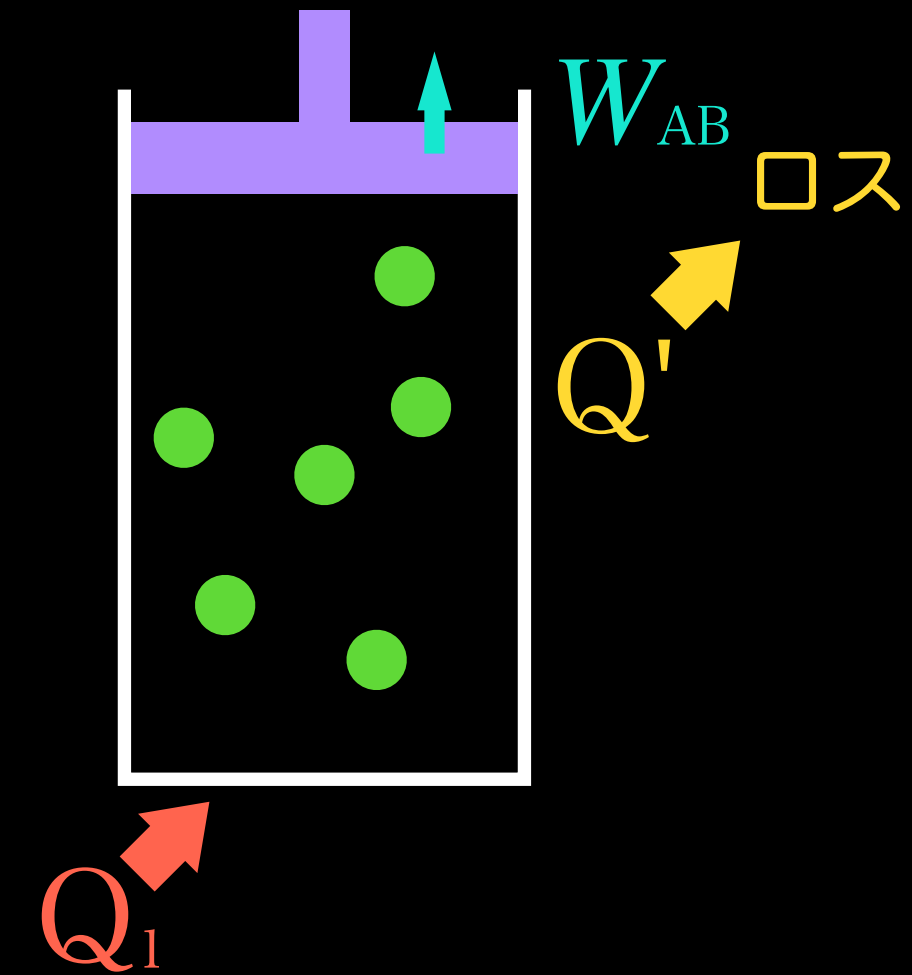
準静的過程でないサイクルの場合



準静的過程



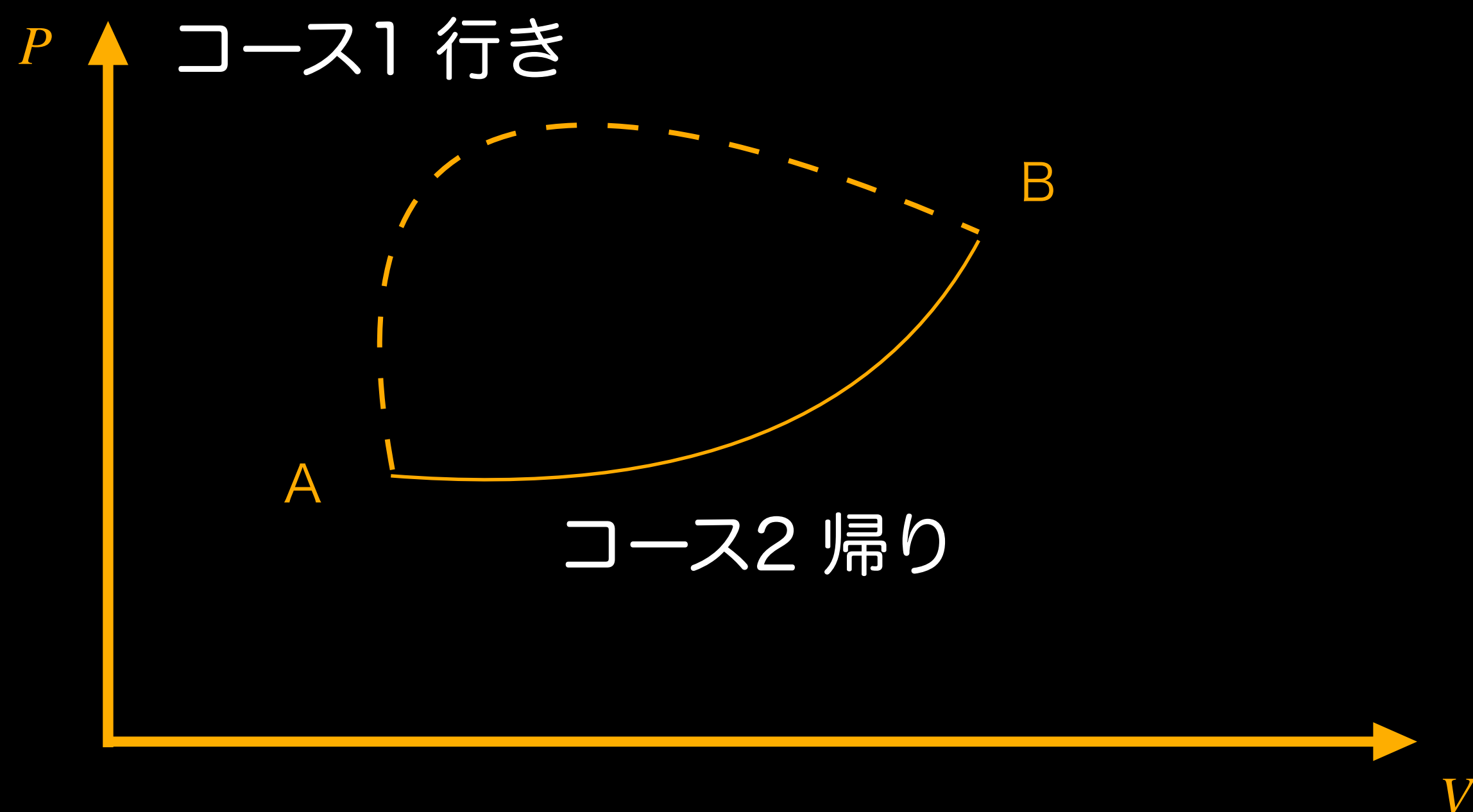
非準静的過程



準静的過程の場合、等号成立

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (\text{クラウジウスの不等式})$$

不等号が成り立つ時、
不可逆過程となる



断熱系で不可逆変化が起こると

エントロピーは増大する