

# エントロピーとカルノー熱機関の効率

濱 田 圭 之 助

長崎大学教育学部化学教室  
(昭和62年10月31日受理)

## Entropy and Efficiency of Carnot Engine

Keinosuke HAMADA

Department of Chemistry, Faculty of Education  
Nagasaki University, Nagasaki, Japan  
(Received Oct. 31, 1987)

### Abstract

Entropy is one of the thermodynamic functions, which is defined to be disorder. The second law of thermodynamics says that a natural change occurs to a direction of increase of entropy. However the Newton's dynamics says that an apple, for example, naturally drops to a direction of decrease of potential due to universal gravitation.

The efficiency  $\eta$  of the Carnot engine is shown to be  $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$ , where  $Q_1$  is the heat that the Carnot engine gets from high temperature heat resources,  $Q_1 - Q_2$  is the heat used for a real work, and  $T_1$  and  $T_2$  are high and low temperatures of heat resources. From the above equation,  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2 = S$  is obtained. The constant  $S$  is called as entropy. However, the efficiency  $\eta$  of the Carnot engine should be  $\eta = \{(Q_1 + Q_2) - (Q_3 + Q_4)\}/(Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)$ , because the heats  $Q_2$ ,  $Q_3$  and  $Q_4$  are not used for works, but are necessary for operating the Carnot engine.

In any case, the entropy has nothing to do with the disorder.

## 1 序 論

もともと熱力学関数の一つとして定義されたエントロピーが、政治・経済の分野は言うに及ばず生活・環境等あらゆる分野に入り込んできた。エントロピー本来の定義は、「ひとりで起る変化はエントロピー（乱雑さ）の増大の方向に起る」というものである。たとえば物が落下するという物理現象も、環境が悪くなるという社会現象も、すべてエントロ

ピー(乱雑さ)が増大する方向に進むという。つまり何事かが起れば、それはエントロピー増大の方向に起ったと言えすむわけで、まさにエントロピーはオールマイティなのである。しかしながら少し冷静に考えてみると、「ひとりでに起る変化はエントロピー増大の方向である」というのは変だ、ということにすぐ気が付くはずである。我々は、ニュートンがリングが木から落ちるのを見て以来、リングであろうと何であろうと落下現象は、引力によってポテンシャルの減少の方向に生ずることを知っているのである。つまり何等の力も加わることなしに変化を生ずるということは、すべての現象・変化の説明の基になっているニュートン力学ではあり得ないのである。

エントロピーは、カルノー エンジンの効率  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$  から  $S = Q_1/T_1 = Q_2/T_2$  として求められる。この定数  $S$  がエントロピーと呼ばれるのであって、エントロピーは無秩序とは無関係である。

## 2 カルノー熱機関とエントロピー

### 2・1 カルノー熱機関とは

エントロピーという熱力学関数は、本来カルノー熱機関の熱効率に関連して求められたものである。このカルノー熱機関について概要を述べる。

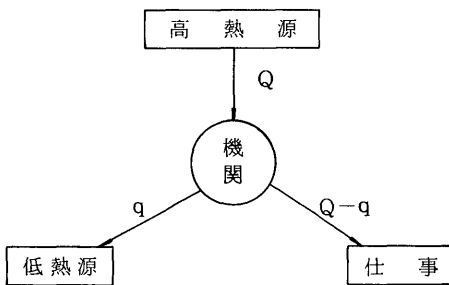


図1 熱機関

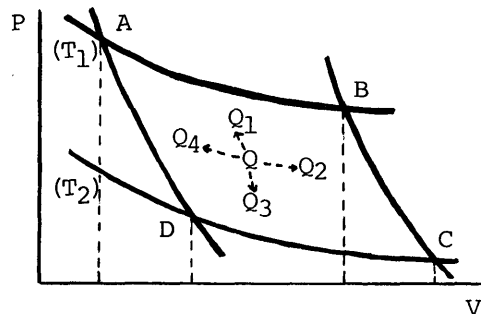


図2 カルノー熱機関

熱機関とは図に示すように高熱源から熱  $Q$  をもらい、その一部の熱量  $Q-q$  を仕事に換え、残りの熱量  $q$  を低熱源に捨てるものである。ところで一般には熱機関である以上、必ず最初と全く同じ状態に戻るサイクルを完成する<sup>\*1)</sup>。カルノー熱機関は等温膨脹 ( $A \rightarrow B$ )、断熱膨脹 ( $B \rightarrow C$ )、等温圧縮 ( $C \rightarrow D$ )、断熱圧縮 ( $D \rightarrow A$ ) より成るサイクルを形成しており、摩擦など一切の熱損失はないものと仮定している。

### 2・2 カルノー熱機関の旧効率

(イ)  $A \rightarrow B$  (等温可逆膨脹)；系は高熱源  $T_1$  から熱量  $Q_1$  を吸収する。気体は熱  $Q_1$  により、 $V_1$  から  $V_2$  まで等温可逆的に膨脹して外界に仕事をする。等温可逆的膨脹とは、系が吸収した熱  $Q_1$  をすべて、膨脹の仕事として外部へ伝えることである。その結果、系の温度は

\* 1) ジェットエンジンは爆発・膨脹を繰り返すが、最初と全く同じ状態に戻る必要はない。ジェットエンジンがレシプロエンジンに比して、高効率であるのはこのためである。

変わらないが次の仕事をする。

$$\therefore |Q_1| = |W_1| = \int_1^2 PdV = RT_1 \ln V_2/V_1 \quad (V_2 > V_1)$$

(ロ) B→C (断熱可逆膨脹)\*2)；断熱膨脹であるので熱の授受はない。したがって仕事  $W_1$  は、内部エネルギー  $Q_2$  によってなされる。すなわち内部エネルギーは減少するので、系の温度は  $T_1$  から  $T_2$  に下がる。そのエネルギー変化量は

$$|Q_2| = |W_2| = C(T_1 - T_2) \text{ である (ただし } C \text{ は気体の比熱)}。$$

(イ) C→D (等温可逆圧縮)；A→B の場合の逆の変化である。この場合系が外から仕事  $W_3$  をされ、そのエネルギーがすべて熱  $Q_3$  となる。等温可逆圧縮であるためには、 $Q_3$  は外へ放出されて、系の温度は  $T_2$  のままに保たれなければならぬ。この場合、系に与えられたエネルギー  $|W_3|$  は  $|Q_3|$  に等しい。

$$|Q_3| = |W_3| = \int_3^4 PdV = RT_2 \ln V_4/V_3 \quad (V_4 > V_3)$$

(ニ) D→A (断熱可逆圧縮)；B→C (断熱可逆膨脹) の逆である。外部より仕事  $W_4$  を与えて圧縮し、圧縮熱  $Q_4$  は系の温度を  $T_2$  より  $T_1$  に上げる。

$$\therefore |Q_4| = |W_4| = C(T_2 - T_1)$$

(ホ) 系が外界へなした正味の仕事  $W_T$

$$W_T = |W_1| + |W_2| - |W_3| - |W_4|$$

$$|W_2| = |W_4| \text{ であるので, } W_T = W_1 - W_3 = Q_1 - Q_3$$

$$W_T = RT_1 \ln V_2/V_1 - RT_2 \ln V_4/V_3 = R(T_1 - T_2) \ln V_2/V_1 \quad (\because V_2/V_1 = V_4/V_3)$$

熱機関の効率とは、熱機関が受け取った熱量に対する熱機関の行なった正味の仕事量の割合である。カルノー熱機関の正味の仕事量は、高熱源から受け取った熱量  $Q_1$  と、低熱源へ捨てた熱量  $Q_3$  の差に等しい。したがって、カルノー熱機関の効率  $\eta$  は

$$\eta = (Q_1 - Q_3)/Q_1 = R(T_1 - T_2) \ln V_2/V_1 / RT_1 \ln V_2/V_1 = (T_1 - T_2)/T_1$$

### 2・3 エントロピー $S(=Q/T)$ の導入

カルノー熱機関の効率は  $\eta = (Q_1 - Q_3)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$  である。変形すると  $1 - (Q_3/Q_1) = 1 - (T_2/T_1) \therefore Q_1/T_1 = Q_3/T_2$  となる。すなわちカルノー熱機関においては、授受される熱量と熱源の絶対温度  $T$  との比は一定となる。この比の値を表わす量としてエントロピー  $S$  が導入された。つまり  $S=Q/T$  である。すなわち、エントロピー  $S$  と乱雑さに関連づける何物もない。エントロピー  $S=Q/T$  から引き出せる物理的意義は、 $Q$  を仕事をすることができる熱エネルギーとすると、 $Q=ST$  からエントロピー  $S$  は熱エネルギーの強度因子で、温度  $T$  が熱エネルギーの容量因子であるということである\*3)。しかしながら熱エネルギー  $Q$  が膨脹の仕事をするのであるから  $Q=PV=P\Delta V=P\int_1^2 dV/V=RT\ln[V]_1^2=\Delta nRT$  となる。この式において  $\ln[V]_1^2$  は  $PV=\Delta nRT$  における気体のモル増加数  $\Delta n$  に相当する。

\* 2) 断熱膨脹とは断熱過程による膨脹である。断熱膨脹といえどもエネルギーなしには起らない。

\* 3) 損失エネルギーといえどもエネルギーであることには間違いない。エネルギーはすべて強度因子と容量因子の積で表わされる。

つまりRは仕事をする熱量の強度因子である。他方qが仕事にならない熱エネルギーであるとすると、エントロピーSは熱損失の強度因子ということになる。ただしカルノー熱機関の場合、熱損失のない理想的機関であると仮定しているの、いわゆる摩擦等による熱損失は零である。ただしレシプロカルな熱機関である限り同じサイクルを繰り返すので<sup>\*1)</sup>、ピストンを元に戻すエネルギーが必要である。このエネルギーは仕事をしないが、熱機関には必要不可欠なエネルギーである。エントロピーSは $q=ST$ となるので、擬損失熱qの強度因子という意味を持つのみである。しかるにエントロピー $S=Q/T$ の誘導過程の意義を無視して、QおよびTを一般の熱量および絶対温度と解釈しているため、融解熱 $Q_m$ を融解温度 $T_m$ で割った $S_m(=Q_m/T_m)$ が融解のエントロピーであり、蒸発熱 $Q_v$ を蒸発温度 $T_v$ で割った $S_v(=Q_v/T_v)$ が蒸発のエントロピーと言われているのである。単に融解熱 $Q_m$ と言えばすむところを、わざわざ融解のエントロピー $S_m(=Q_m/T_m)$ と言って、一体何のメリットがあるのであろうか。かえってことを面倒にするだけである。あるいは言う、熱 $Q_m$ を固体に加えると固体が融解して液体になる。つまり固体を構成している原子は乱雑になるので、エントロピーは増大したのではないか、と。それではこれとは逆に、液体から熱を取り除くと固化するすると、エントロピーは減少したことになるのであろうか。

#### 2・4 熱力学第二法則

エントロピーは、カルノー熱機関の擬熱損失量の強度因子として定義されたもので、一般の熱量とは何の関係もないのである。関係ないものを関係づけようとするから、エントロピーをむづかしいものにしてしまったのである。しかも熱力学第二法則は、「自発変化はエントロピー増大の方向に進む」と述べているのである。熱力学の憲法とも言える熱力学第二法則にエントロピーが出てきたものだから、エントロピーが神格化されるに到り、「森羅万象すべてエントロピーが増大する方向に進む」の一言で解決されると考えられるに到った。エントロピーが本来の意義から逸脱して訳も分からずに利用されていたことが、エントロピーの神格化に拍車をかけたのであろう。

自発変化はそれぞれの力によって<sup>\*4)</sup>、ポテンシャルエネルギーの減少の方向に起るのである。物体が自然落下するのは、地球の引力によってポテンシャルエネルギーが減少する方向であると、ニュートン以来相場は決まっているのである。「エントロピー増大の方向に変化が進む」ということは間違いであると言わざるを得ない。

### 3 カルノー熱機関の効率の疑問点

#### 3・1 第二種永久機関

第二種永久機関とは、大気中あるいは海水中にある無尽蔵とも言える熱を利用した機関である。この第二種永久機関が不可能である理由として、圧縮熱を捨てるべき低温部がな

\* 4) 自然変化といっても何の力もなしに変化するということではなく、自然落下は地球の引力により、自発化学反応は化学力 $\mu(=dB/ds)$ が働いているのである<sup>1)</sup>。

1) 濱田圭之助 「新熱力学による化学反応論——エントロピー神話の崩壊——」  
化学教科書研究会 (1986) pp. 48, 61

いたためであるとされている<sup>1)</sup>。しかしながら熱機関は、熱により媒体が膨脹してピストンを動かすことによって仕事をする。この媒体の膨脹は、高温に熱せられた媒体が低温部に流れることによって生ずる。つまり熱機関は媒体が高温部より低温部に流れることによって生ずるといえる。大気中や海水中には膨大な熱エネルギーが存在するが、熱を持った媒体（空気あるいは海水）が流れるべき低温部がない。大気中や海水中のエネルギーはエネルギーに違いないが、ダムの水と同じくポテンシャルエネルギーである。これを流してはじめてエネルギーとして利用できるのである。流すべき低温部のない海水や大気中のエネルギーを利用した、第二種永久機関が不可能であるのは当然のことである。

### 3・2 熱機関では何故低温部に熱を捨てるのか

第二種永久機関は、熱を低温部に捨てることができないので不可能であると言われる。折角の熱エネルギーを捨てるとは勿体ない話ではないか、という思いは誰しも持つところであろう。

熱機関（エンジン）は繰り返しが必要である。自動車エンジンはピストンを圧縮の状態から、一回だけ爆発させて車輪を回せばよいというものではない。爆発して最下部にきたピストンを上部に上げ（圧縮）、再び爆発させて車輪を回し自動車を動かす。この圧縮・膨脹を、何回となく繰り返すのが機関である。つまり自動車エンジンは、爆発膨脹のときには自動車を走らすという仕事をするが、この仕事を持続させるためには、圧縮という負の仕事をしなければならない。この圧縮は車を走らせることはないが、車を走らせるためには必要不可欠の仕事である。負の仕事と言われる所以である。この圧縮を行なわせれば、シリンダー内の気体の温度は上昇する。これを冷却してやらなければ、シリンダー内は高温・高圧となりピストンは元に戻らなくなる。つまり、機関としての役目は果たせなくなる。結局熱機関は圧縮という負の仕事を必要とし、このためには、シリンダー内の熱を捨てる低温部が必要であると言うことである。一般の熱機関は高温部は燃料によって得、圧縮熱を捨てる低温部は、大気であったり海水であったりするわけである。

長い坂道で小容量のエンジンを搭載している車が、エンジントラブルを起こしているのをしばしば見ることがある。これは長い坂道を上るために多量の燃料を燃焼させねばならないので、当然のことながらシリンダーは長時間高温にさらされることになる。この冷却が旨くゆかないときには、シリンダーが元に戻らなくなる。このようなエンジントラブルが、夏期に多いのは頷けるところであろう。

### 3・3 カルノー熱機関の効率への疑問

これまでカルノー熱機関の効率  $\eta$  は  $\eta = (Q_1 - Q_3)/Q$  とされてきた。すなわち高熱源から貰った熱量を  $Q_1$  とすると、実際にした仕事は、等温圧縮に要した仕事にならないエネルギー  $Q_3$  を差し引いた  $Q - Q_3$  であるので、その効率  $\eta$  は  $\eta = (Q - Q_3)/Q$  であるというわけである。成程、断熱膨脹  $B \rightarrow C$  による仕事は、断熱圧縮  $C \rightarrow D$  に要するエネルギーと相殺するので、正味の仕事量は  $Q_1 - Q_3$  でよいが、実は等温膨脹 ( $A \rightarrow B$ )、等温圧縮 ( $C \rightarrow D$ )、断熱膨脹 ( $B \rightarrow C$ )、断熱圧縮 ( $D \rightarrow A$ ) 何れの行程も、エネルギーなしでは不可能である（熱力学第一法則）。すなわち  $A \rightarrow B$ 、 $B \rightarrow C$ 、 $C \rightarrow D$  および  $D \rightarrow A$  に要するエネルギーを、それぞれ  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$  および  $Q_4$  とすると、これらはすべて高温から得たエネルギー  $Q$  から得られ

るエネルギーである ( $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$ )。したがってカルノー熱機関の効率 $\eta = [(Q_1 + Q_2) - (Q_3 + Q_4)] / (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)$ とならなければならない。

温度  $T_1$  における熱量  $Q_1$  による、等温膨脹 ( $A \rightarrow B$ ) による仕事量は  $RT \cdot \ln V_B / V_A$  となるが、もし定容変化であれば  $Q_1$  はシリンダー内に  $\Delta nRT_1$  だけのエネルギーを増すことになる。すなわち式(1)が成立する。同様にして、熱量  $Q_3$  による等温圧縮 ( $C \rightarrow D$ ) による仕事量は、 $\Delta nRT_2$  に等しくなり式(2)が成立する。断熱膨脹 ( $B \rightarrow C$ )・圧縮 ( $D \rightarrow A$ ) はお互いに仕事量は相殺される。そのエネルギー変化は、それぞれ式(3), (4)に示すように  $\Delta nR(T_1 - T_2)$  および  $\Delta nRT(T_2 - T_1)$  となる。

$$Q_1 = P \Delta V = P \int_A^B dV/V = RT_1 \int_A^B dV/V = RT_1 \ln V_B / V_A = \Delta nRT_1 \quad \dots\dots(1)^{*5}$$

$$Q_3 = P \Delta V = P \int_C^D dV/V = RT_2 \int_C^D dV/V = RT_2 \ln V_D / V_C = -\Delta nRT_2 \quad \dots\dots(2)$$

$$Q_2 = \Delta nRT_1 - \Delta nRT_2 = \Delta nR(T_1 - T_2) \quad \dots\dots(3)$$

$$Q_4 = \Delta nRT_2 - \Delta nRT_1 = -\Delta nR(T_1 - T_2) \quad \dots\dots(4)$$

したがってカルノー熱機関の効率  $\eta$  は

$$\begin{aligned} \eta &= [(Q_1 + Q_2) - (Q_3 + Q_4)] / (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4) \\ &= \Delta nR(T_1 - T_2) / [\Delta nR(T_1 + T_2) + 2\Delta nR(T_1 - T_2)]^{*5)} \\ &= \Delta nR(T_1 - T_2) / (3\Delta nRT_1 - \Delta nRT_2) = (T_1 - T_2) / (3T_1 - T_2) \quad \dots\dots(5) \end{aligned}$$

式(5)より低温部の温度  $T_2$  が低い程効率は良くなる。たとえば  $T_2 = 0^\circ\text{K}$  のときは、 $\eta = 1/3$  となる。つまりカルノー機関においては、最大効率は約33.3%である。これまでの効率では  $\eta = (T_1 - T_2) / T_1$  であるので、 $T_2 = 0^\circ\text{K}$  のときは効率は100%となる。しかしながらレシプロ機関の性格上、効率100%ということは絶対あり得ないことである。

これまでエントロピー  $S$  は、カルノー熱機関の効率  $\eta = (Q_1 - Q_3) / Q = (T_1 - T_2) / T_1$  と関連して定義されたものである。すなわち  $S = Q_2 / Q_1 = T_2 / T_1$  と定義された。しかしながら、カルノーの効率の誘導には間違いがあることはすでに述べたところである。したがって、エントロピーの定義は意味をなさない。さらにエントロピーは乱雑さであると定義され、自発変化・反応の方向はエントロピーの増大する方向であると言われていた。エントロピーと乱雑さの間には何の関連もないし、仮りにあったとしてもエントロピー自体に何の意義もないのである。

このような無意味なエントロピーが、熱力学の第二法則の中に採り入れられ、しかもエントロピーが増大する方向と言え、すべて現象が解決できると考えられているのであるから、エントロピーは熱力学を無味乾燥なしかも理解し難いものとした元兇とも言えよう。

\* 5)  $Q_1$  および  $Q_2$  の仕事量  $RT_1 \cdot \ln V_B / V_A$  および  $RT \cdot \ln V_D / V_C$  の対数項は、変化前後の体積変化の比である。等温変化で体積が増(減)するということは、媒体の量が増(減)するということである。

$\therefore \ln V_A / V_B = \ln V_D / V_C = \Delta n$