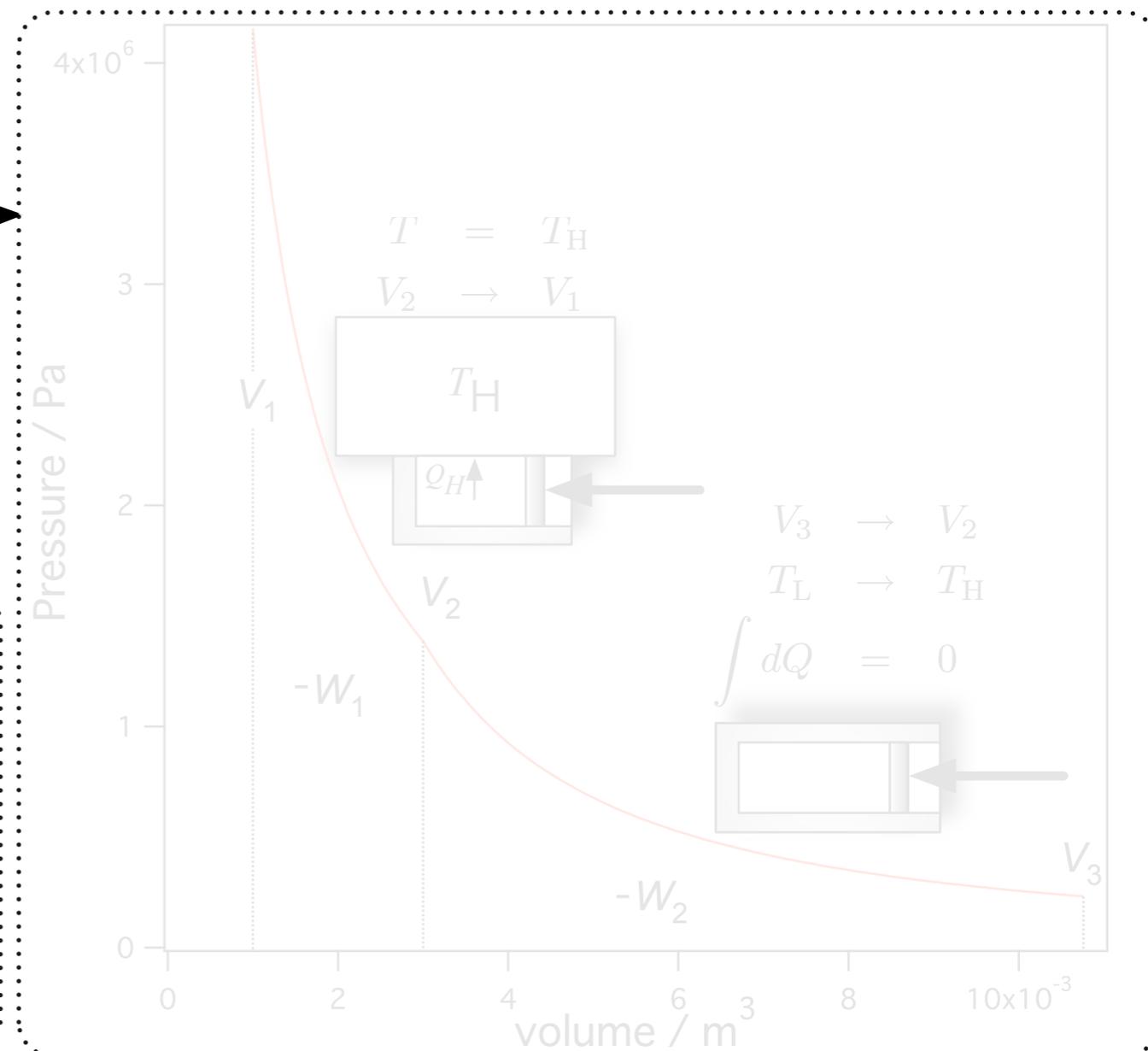
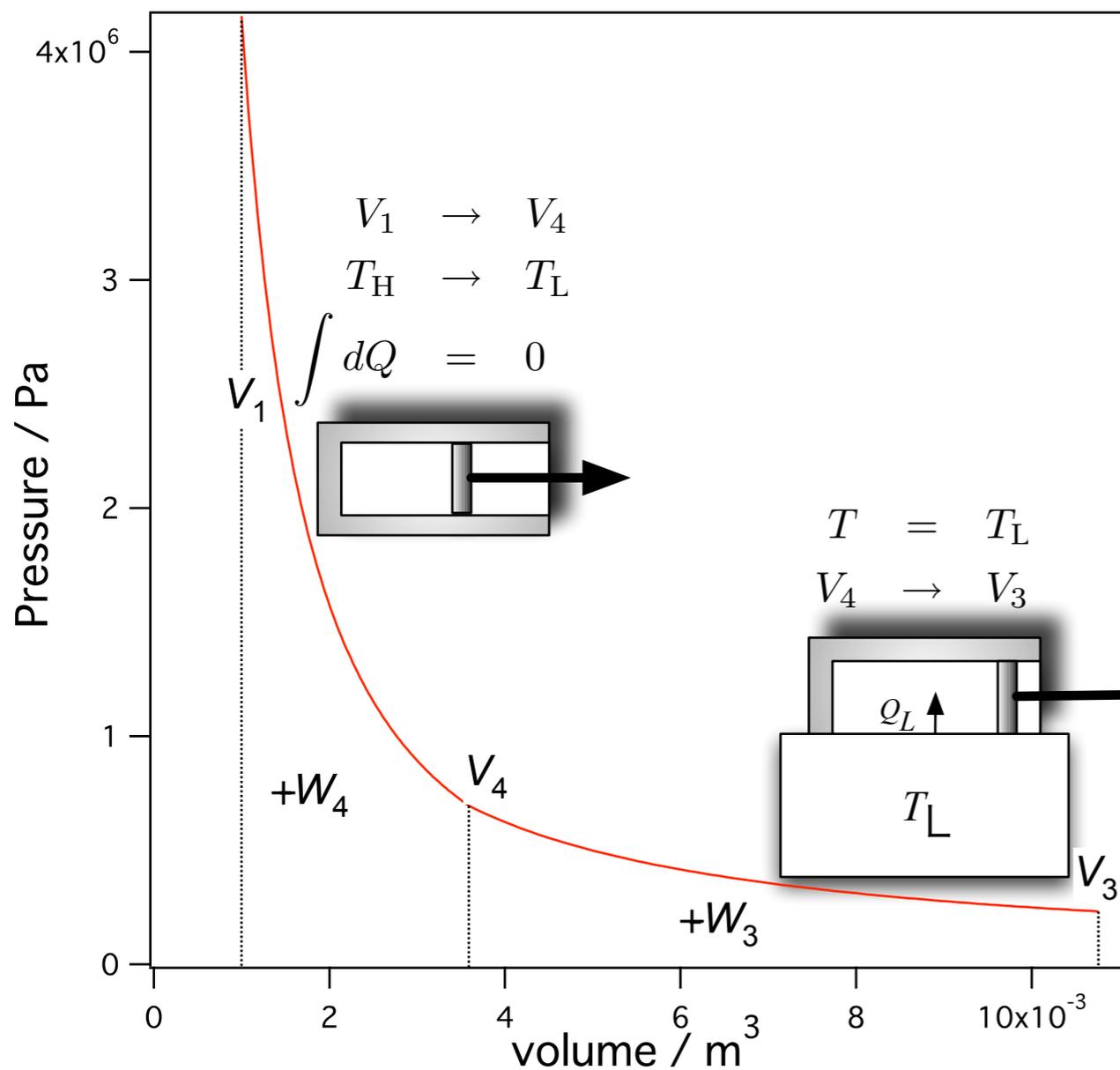


# Carnot reverse cycle : 逆回転

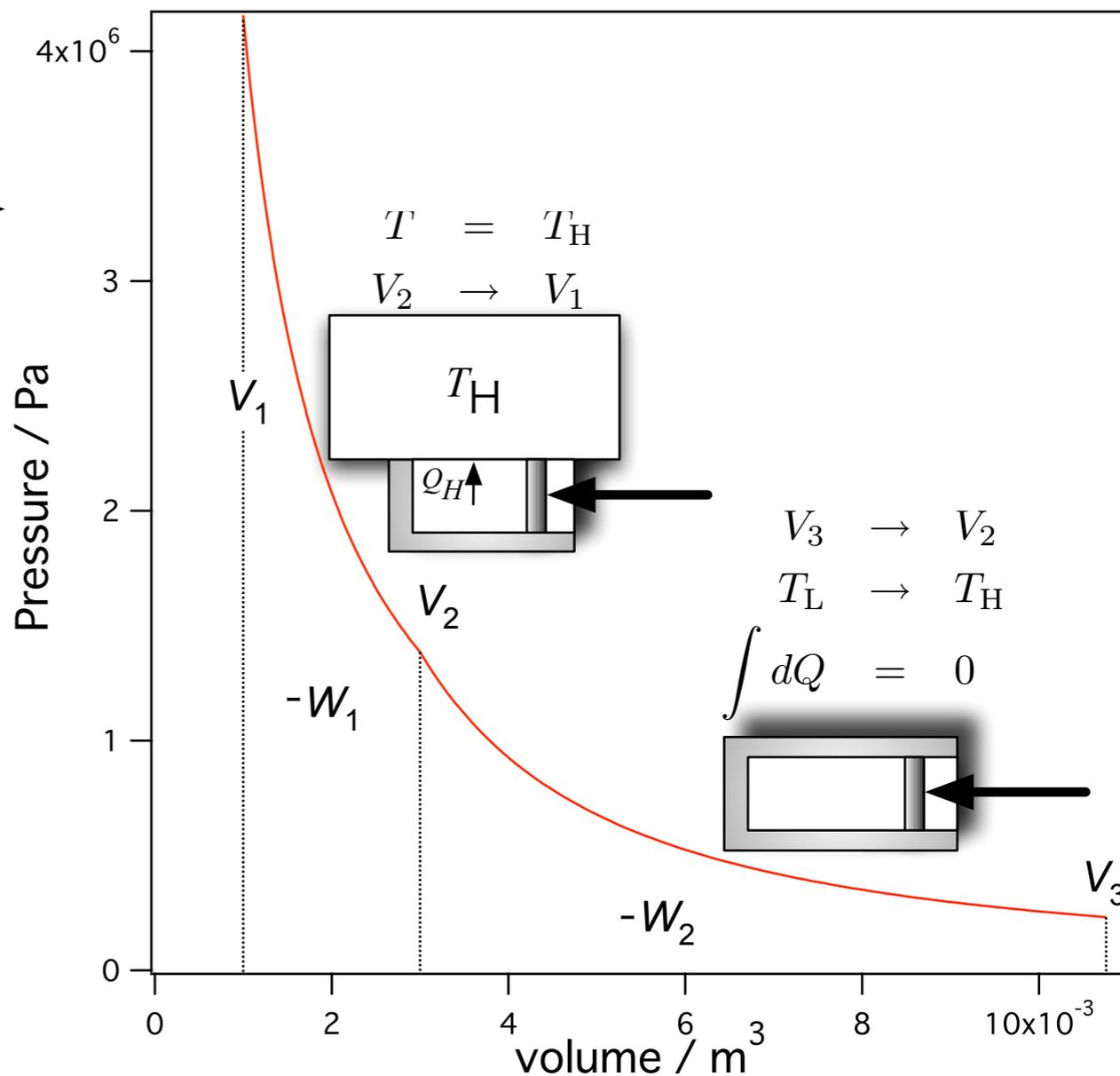
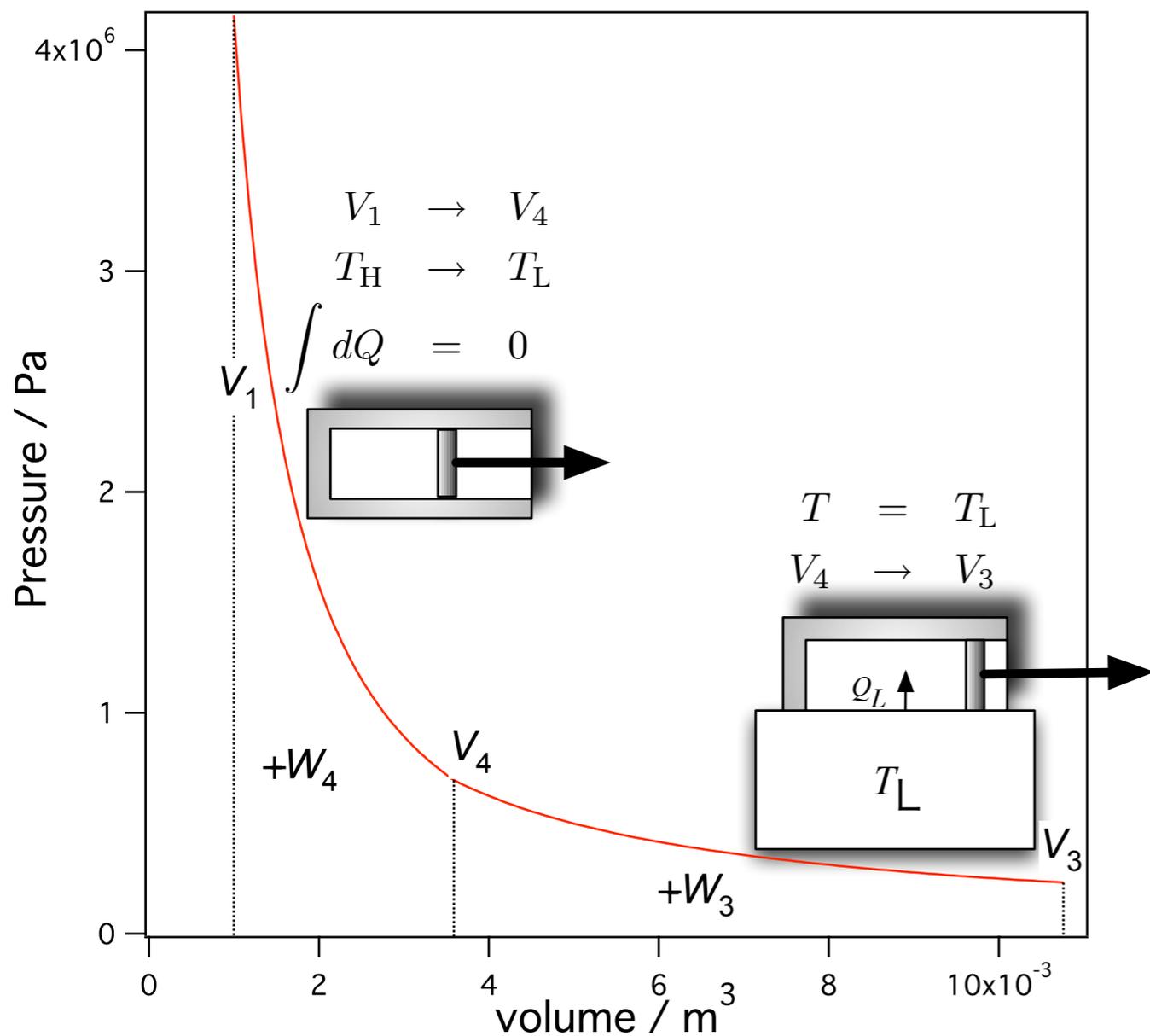
熱・仕事のすべての  
符号が逆転する



仕事を系に対して行い  
低温から高温の熱源へ熱を移動させる  
ヒートポンプ：クーラー  
QとWは大きさは同じで反対符号になる

# Carnot reverse cycle : 逆回転

熱・仕事のすべての  
符号が逆転する



仕事を系に対して行い

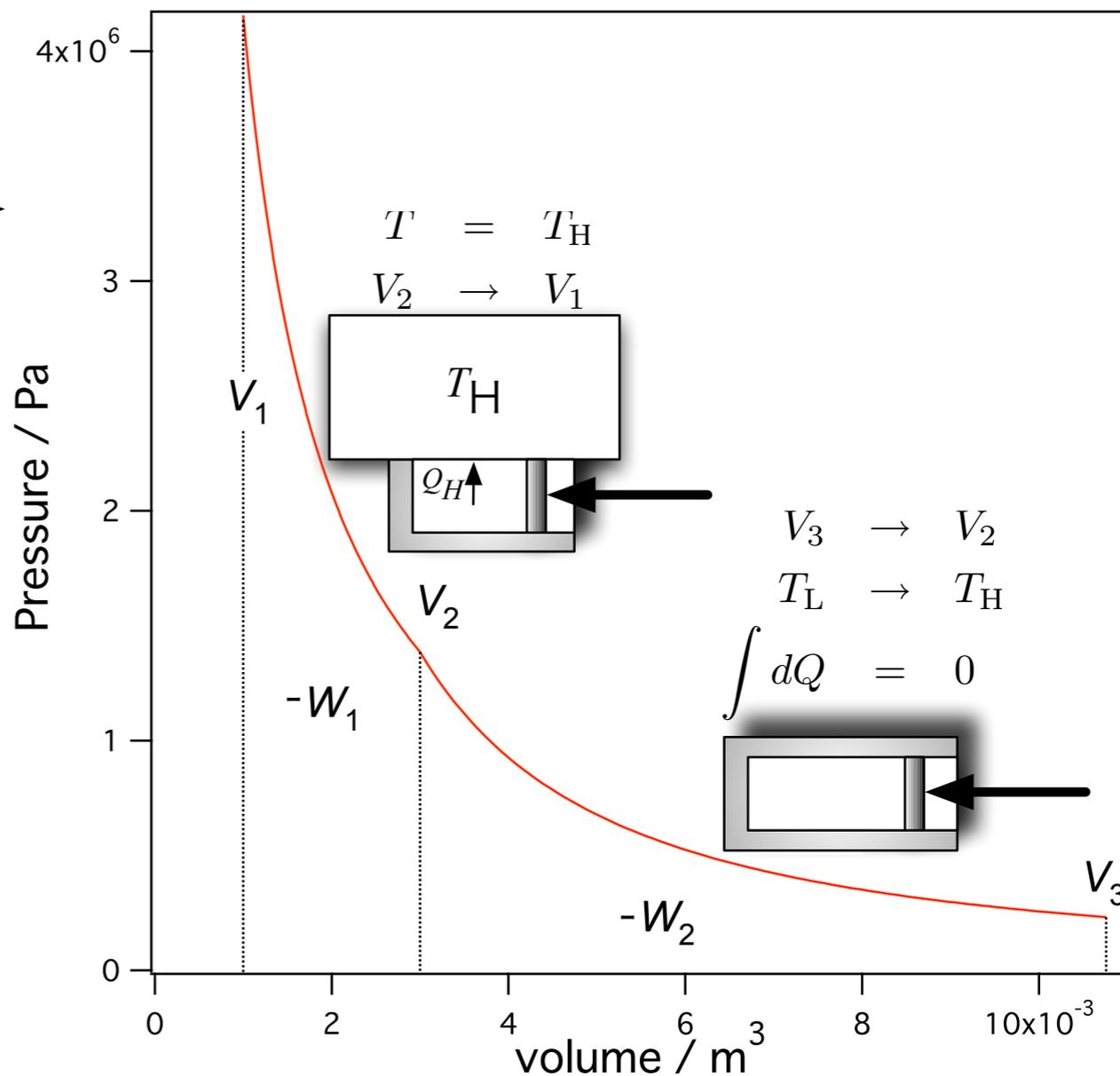
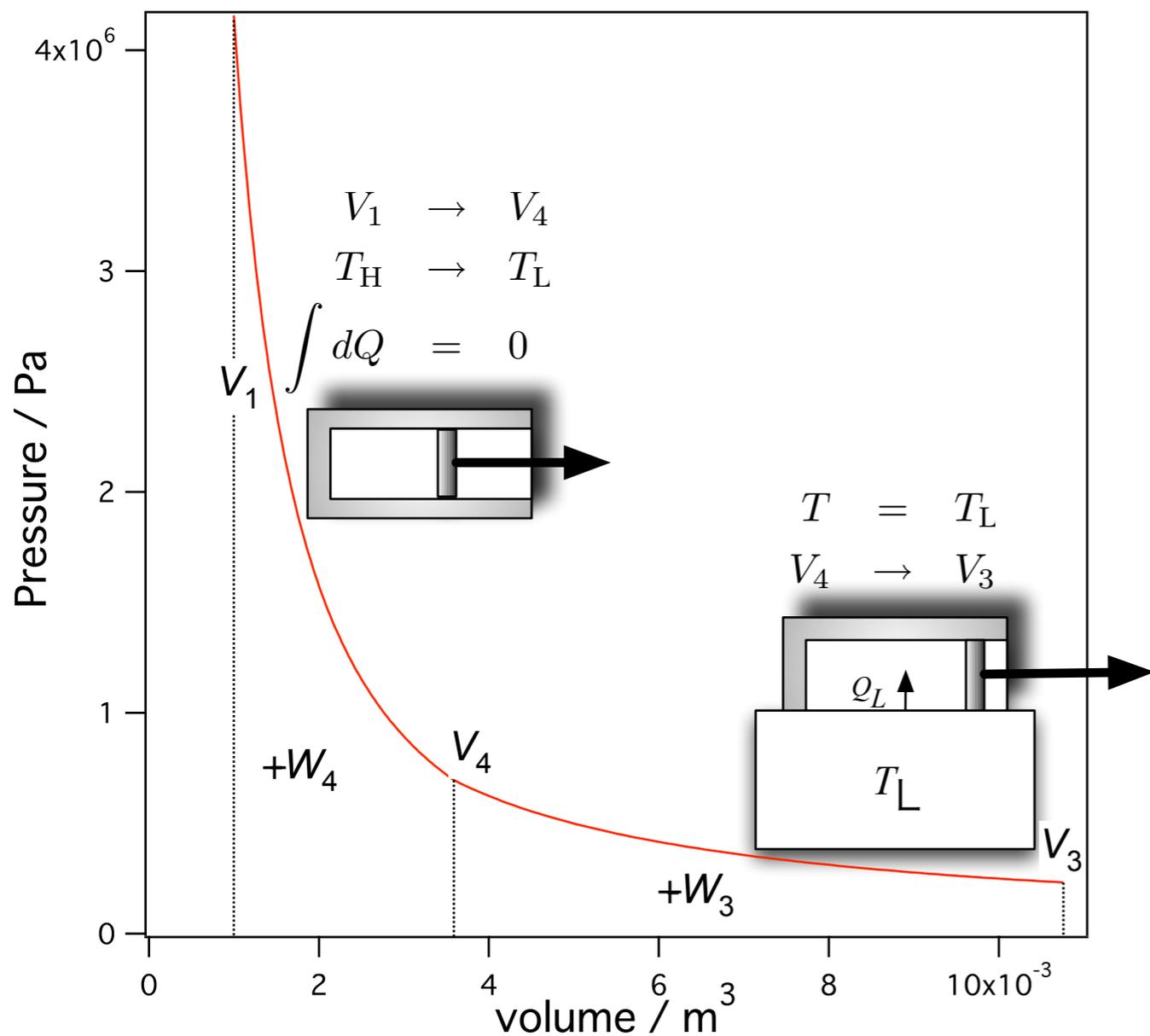
低温から高温の熱源へ熱を移動させる

ヒートポンプ：クーラー

QとWは大きさは同じで反対符号になる

# Carnot reverse cycle : 逆回転

熱・仕事のすべての  
符号が逆転する



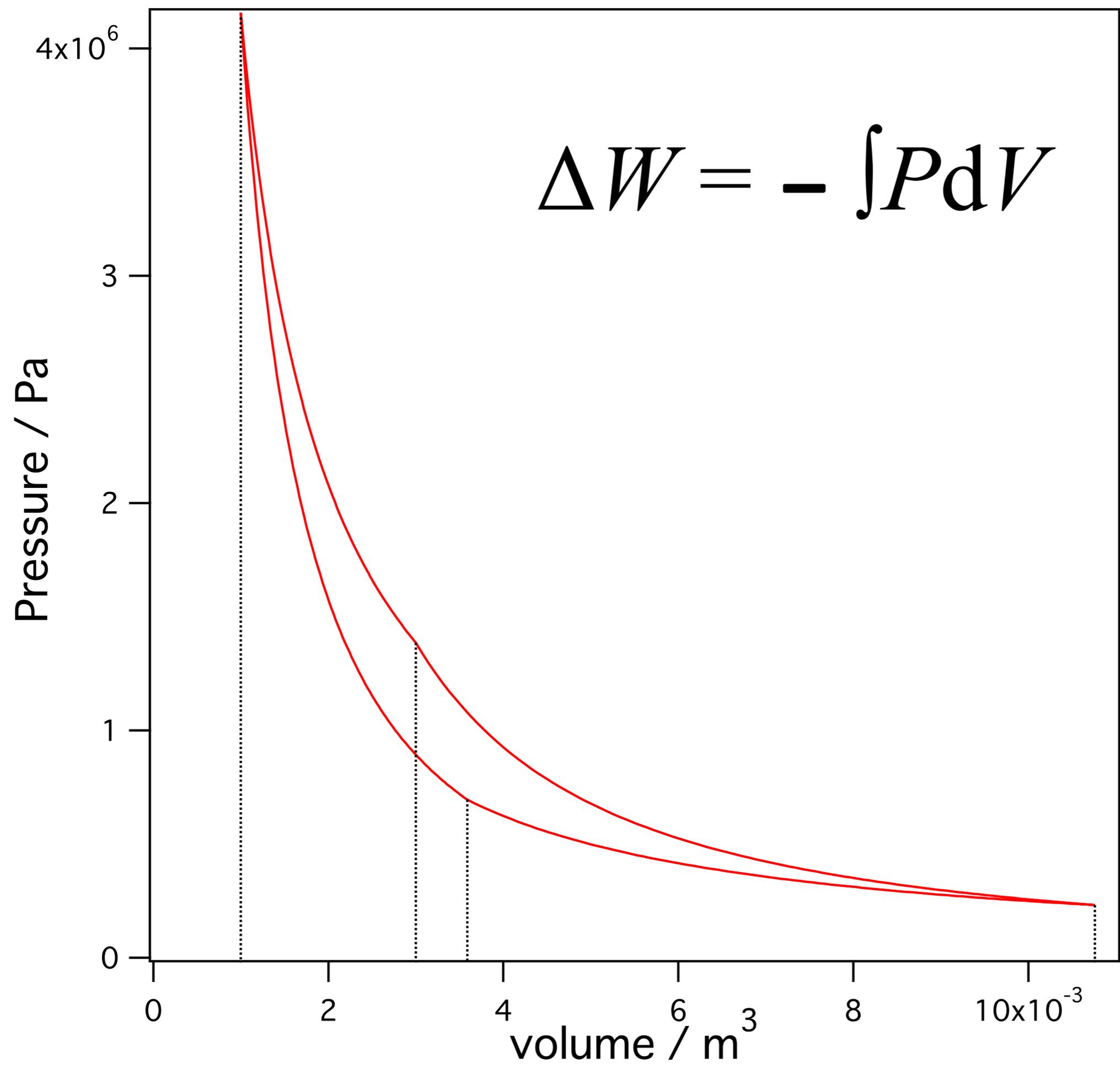
仕事を系に対して行い

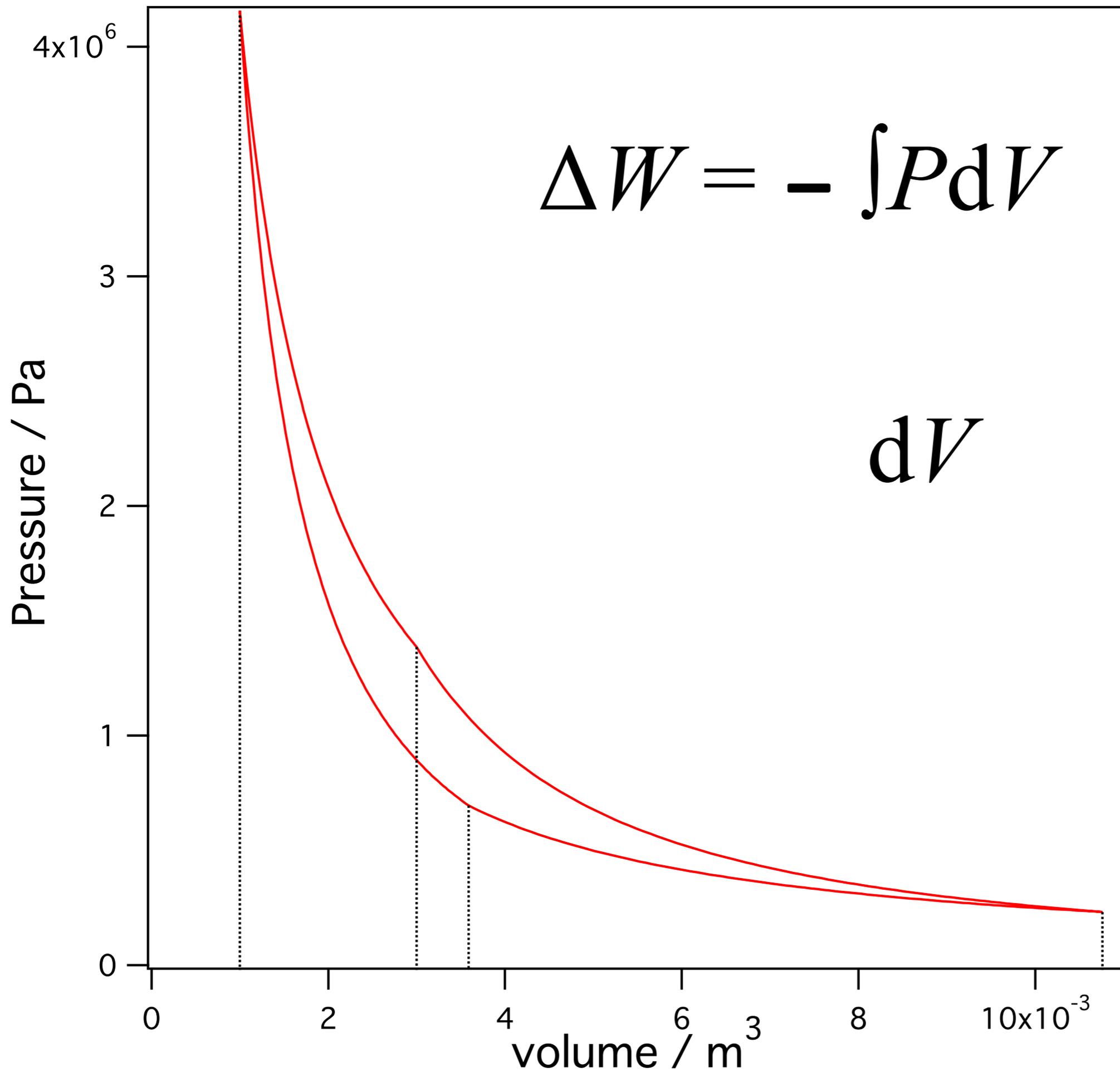
低温から高温の熱源へ熱を移動させる

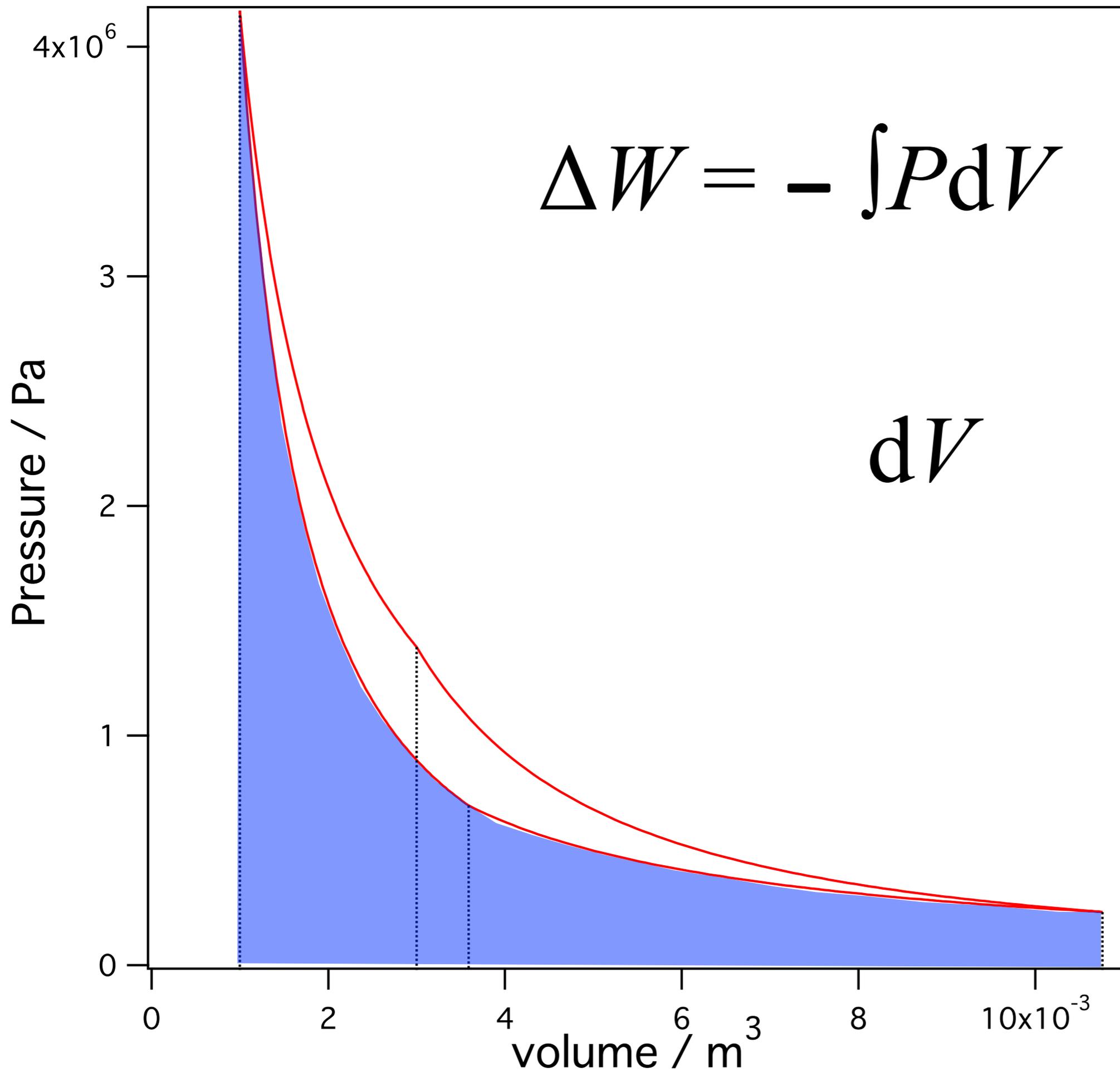
ヒートポンプ：クーラー

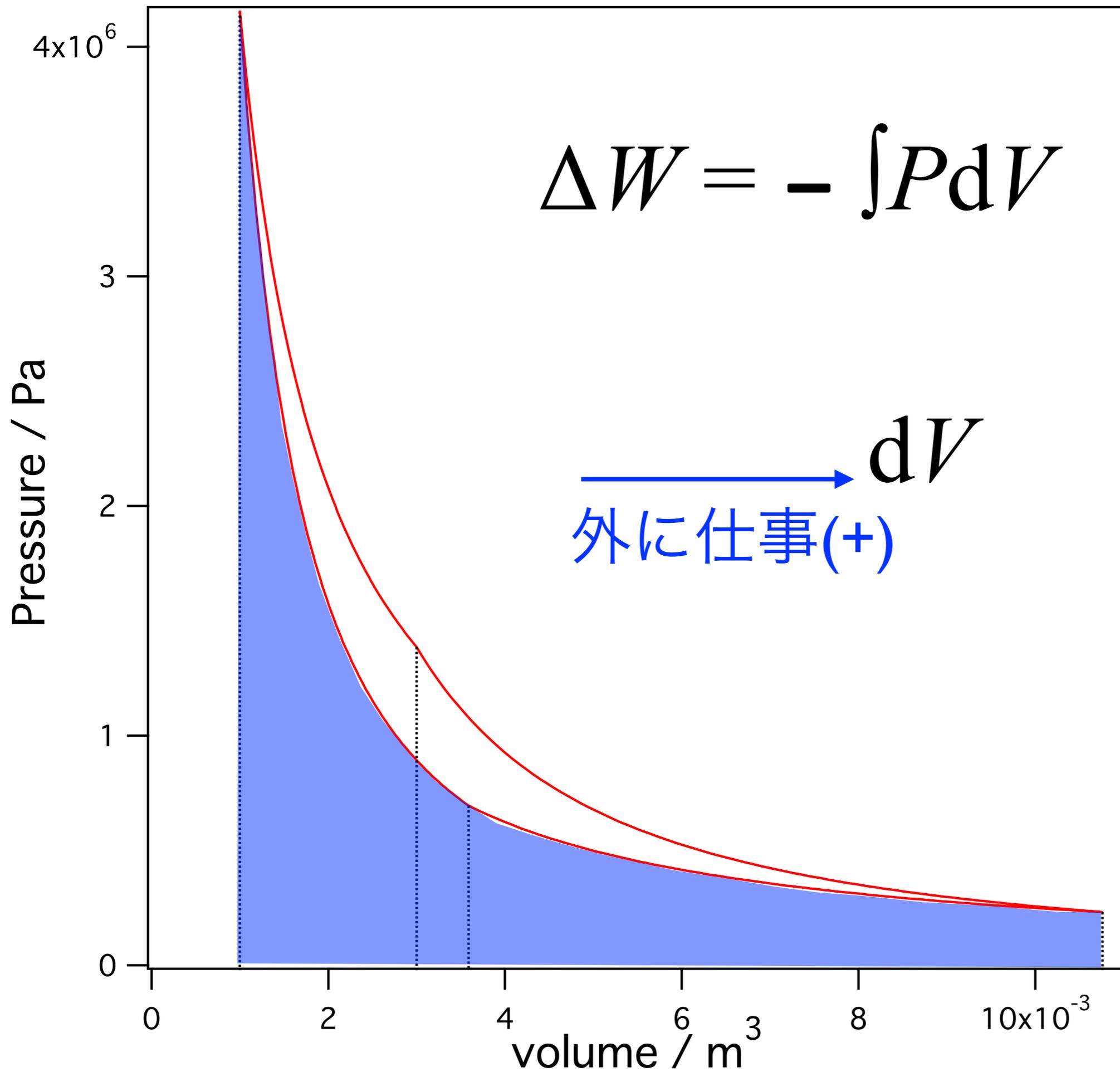
QとWは大きさは同じで反対符号になる

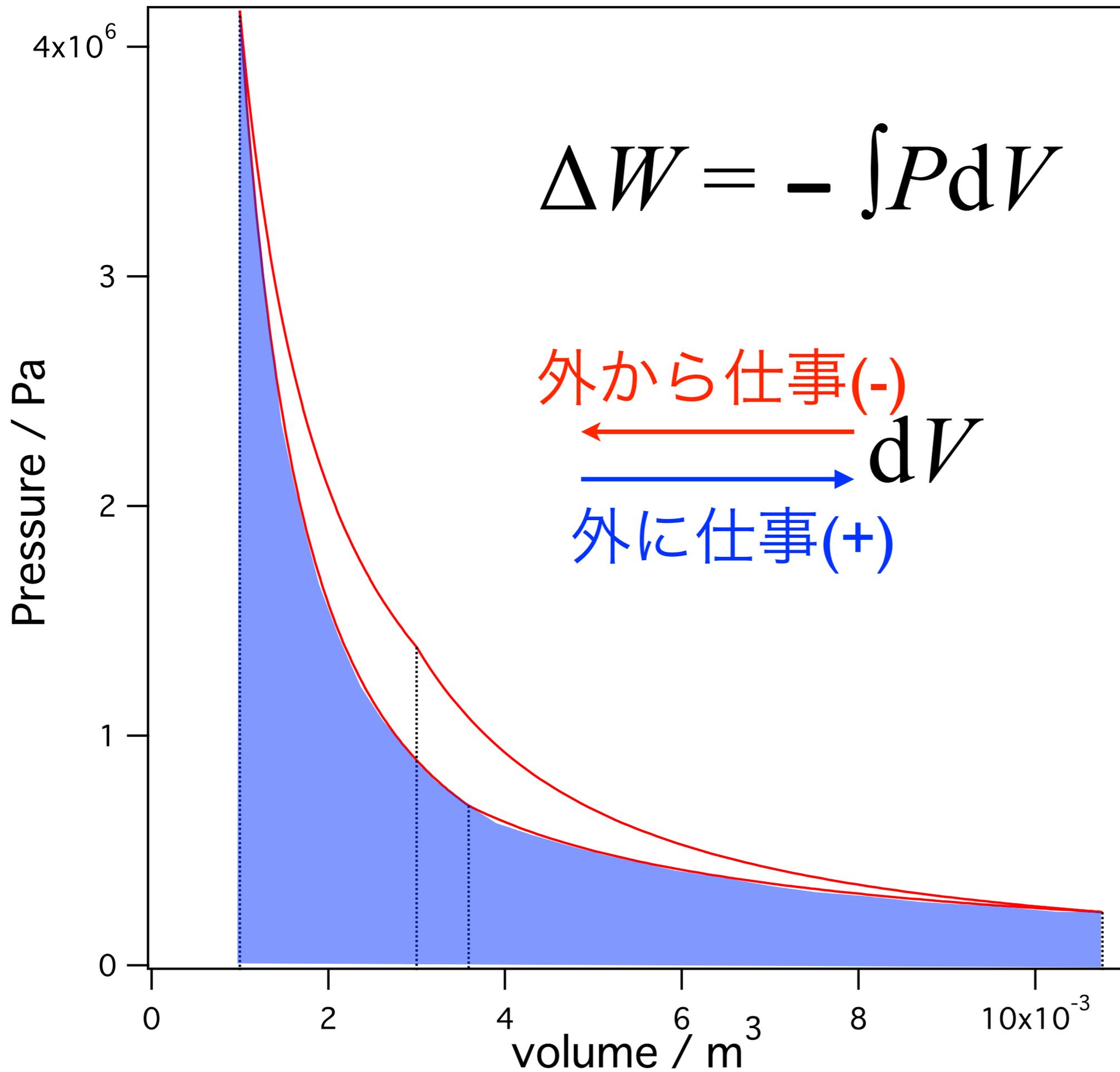
$$\Delta W = - \int P dV$$











$$\Delta W = - \int P dV$$

外から仕事(-)



外に仕事(+)

Pressure / Pa

$4 \times 10^6$

3

2

1

0

0

2

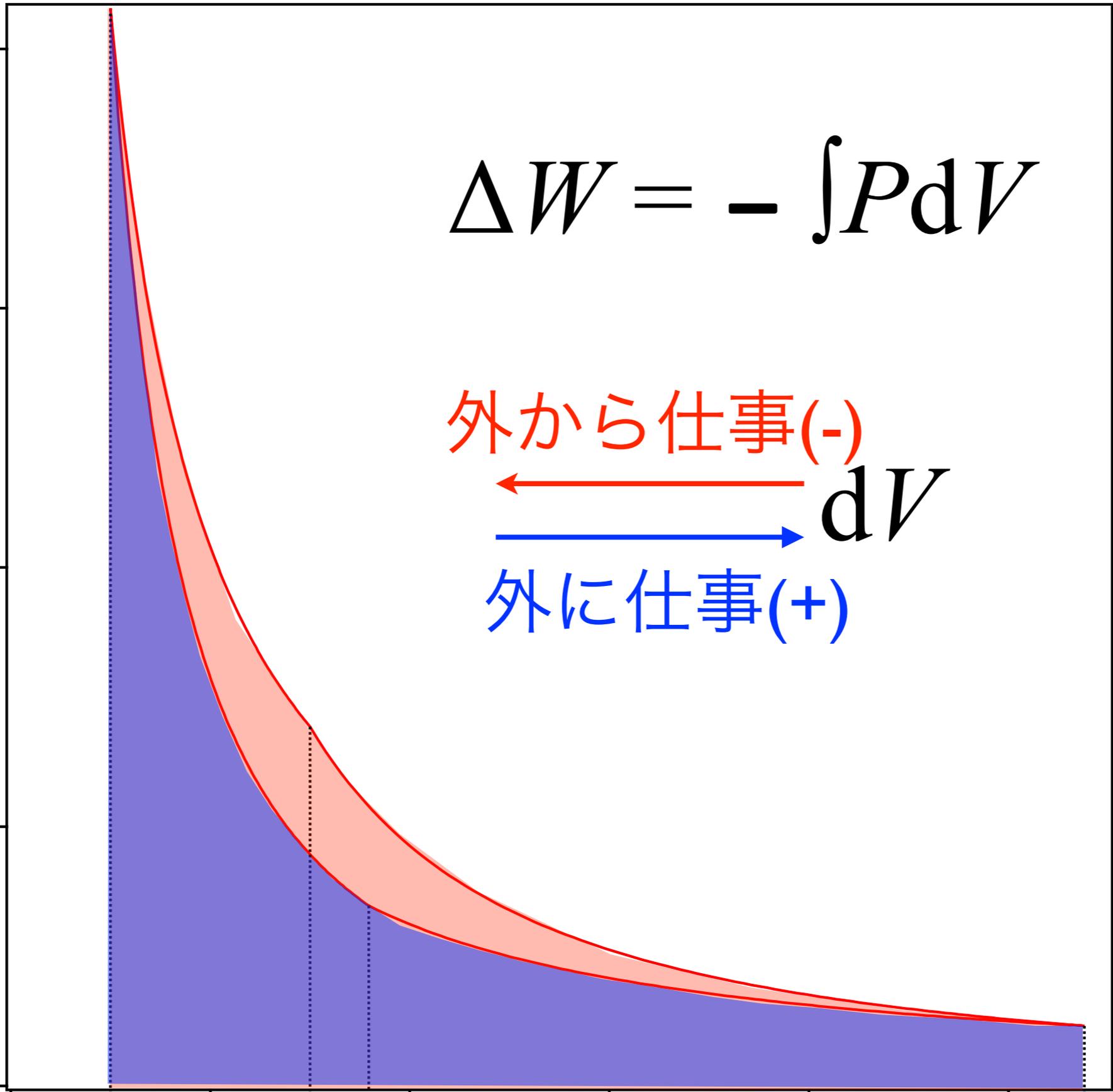
4

6

8

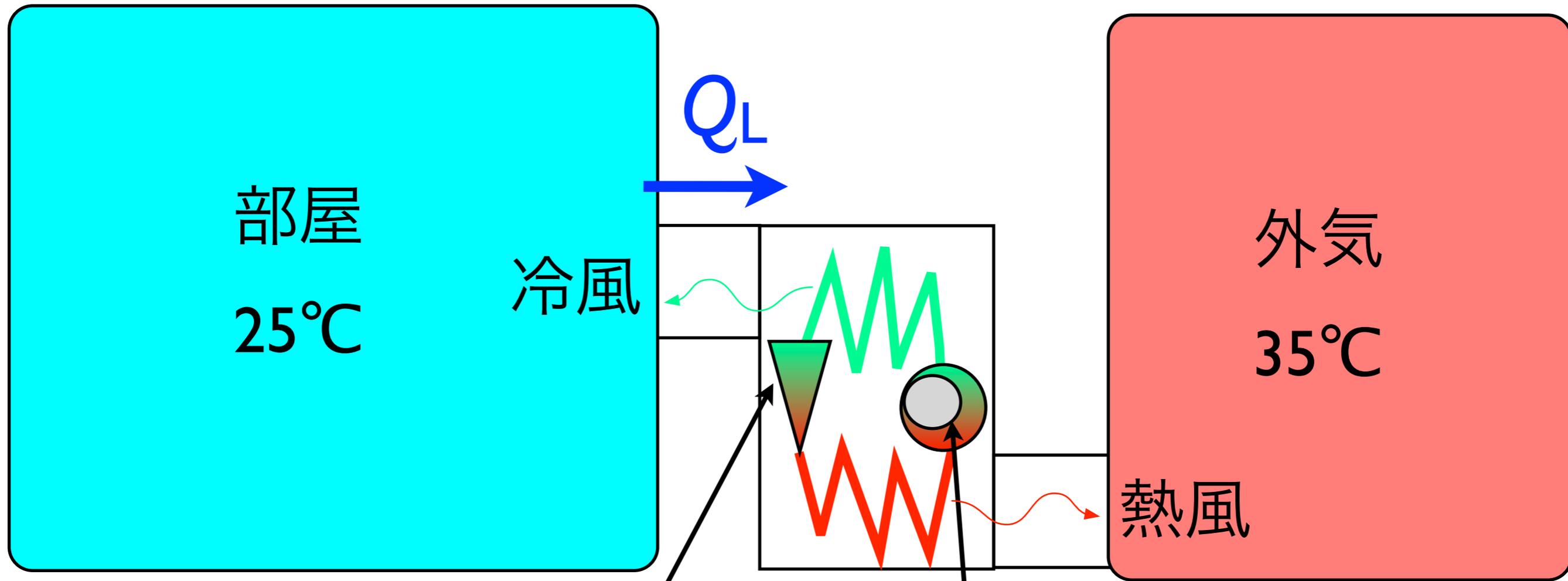
$10 \times 10^{-3}$

volume /  $m^3$



代替フロンガスを圧縮して液化 温度上昇  コンプレッサー

代替フロンガス液体を気化,膨張 温度下降  膨張弁

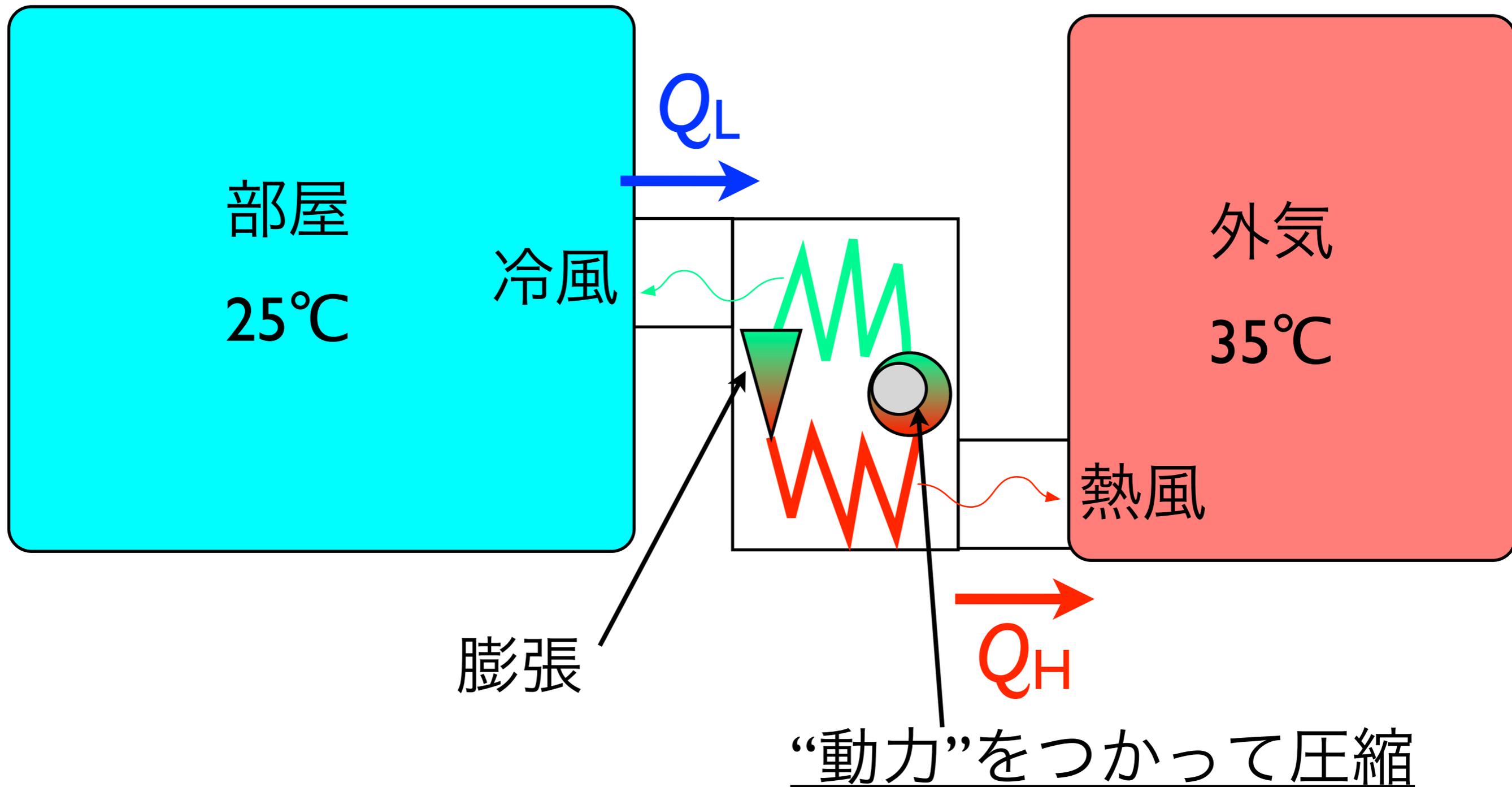


膨張

“動力”をつかって圧縮

代替フロンガスを圧縮して液化 温度上昇 ● コンプレッサー

代替フロンガス液体を気化,膨張 温度下降 ▼ 膨張弁



$Q$ の本来の定義： $dU = dQ + dW$

系（気体）に入る熱量を正に

Carnotサイクル： $Q_H = +|Q_H|$ ,  $Q_L = -|Q_L|$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L} = 0$$

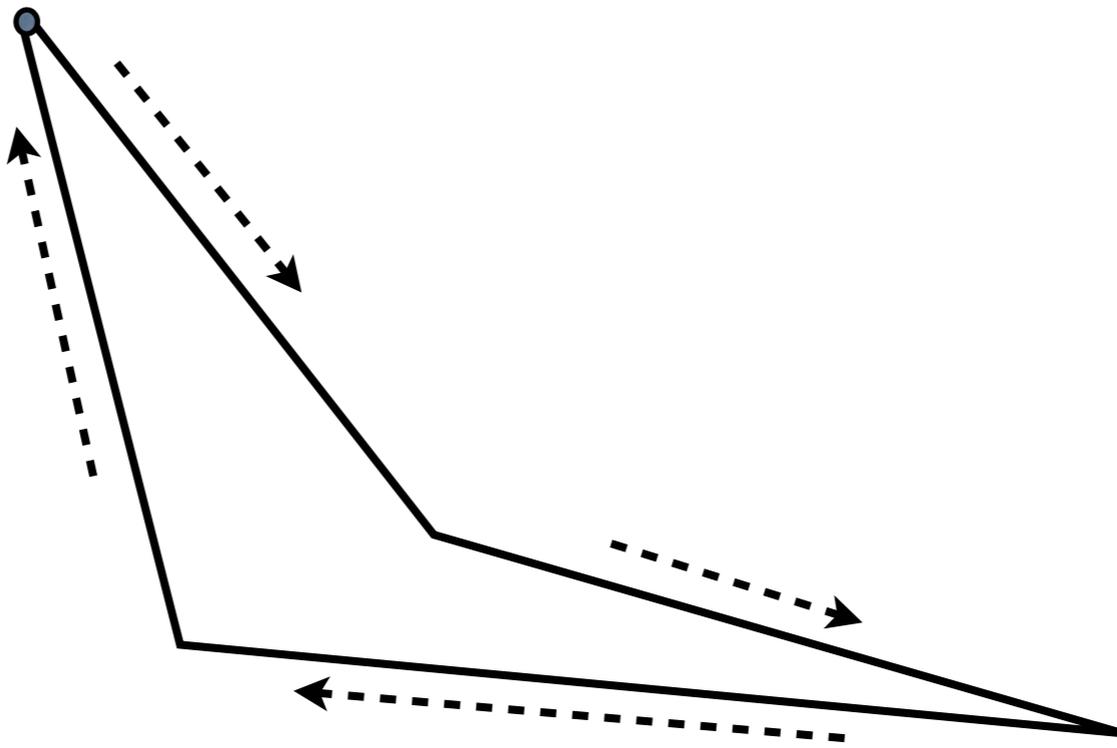
Carnot逆サイクル： $Q_H = -|Q_H|$ ,  $Q_L = +|Q_L|$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_L|}{T_L} = 0$$

効率:

$$\eta(\text{Carnot}) = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

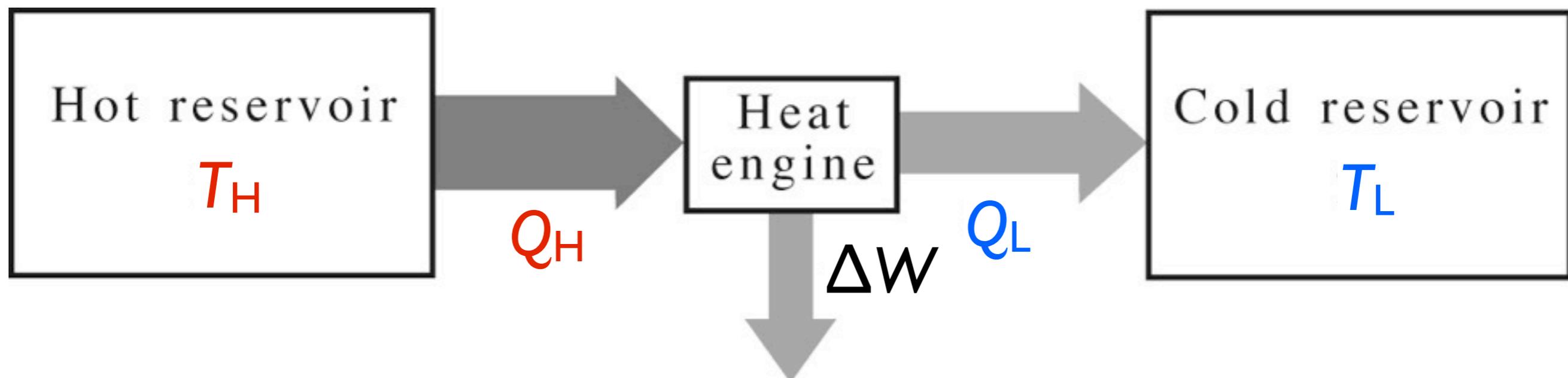
一般のサイクルに対して,効率はどのように表される?



$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$= Q_{\text{H}} + Q_{\text{L}} + \Delta W$$

$$Q_{\text{H}} = -\Delta W - Q_{\text{L}}$$



$$Q_H = -\Delta W - Q_L$$

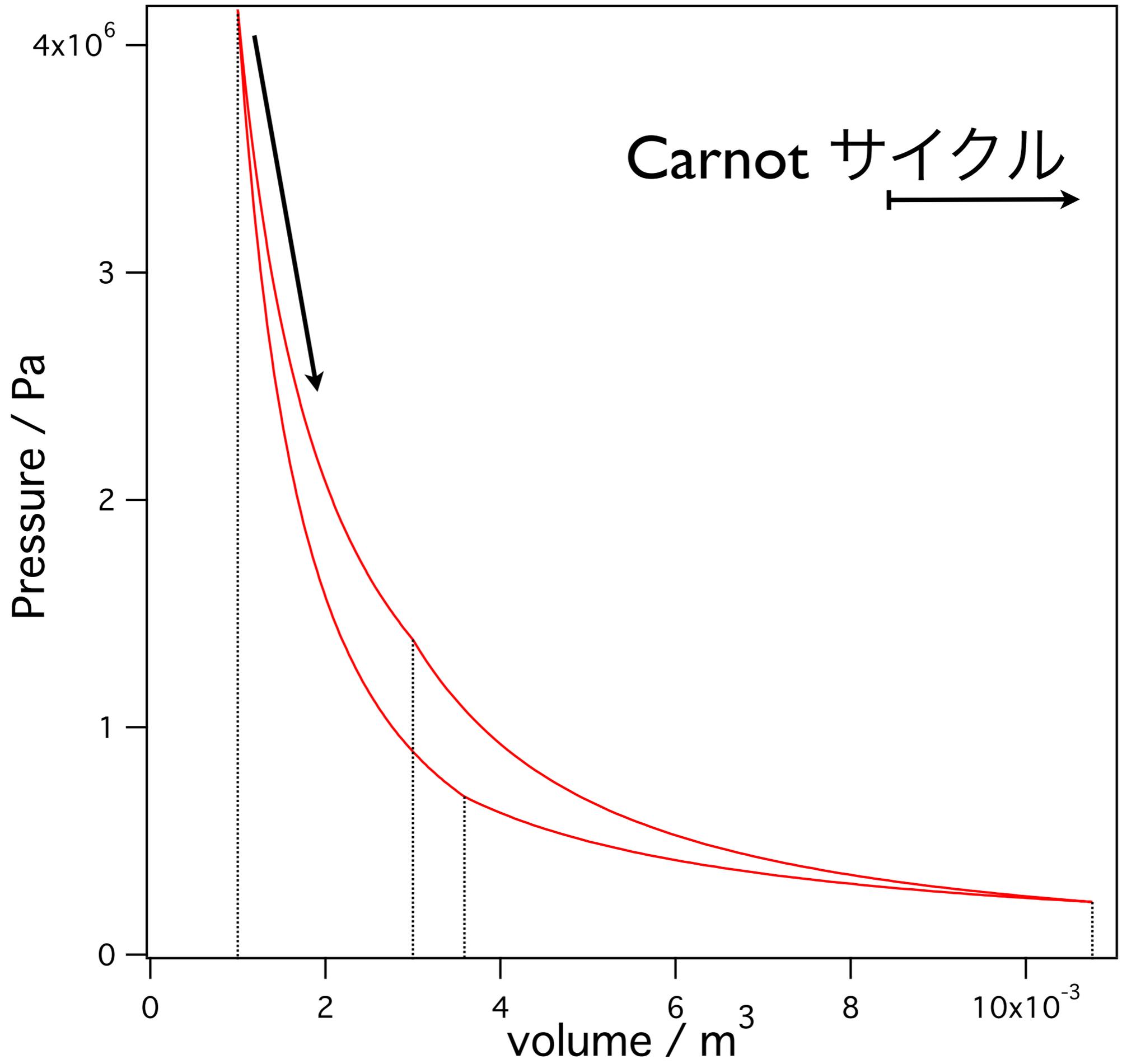
$$-\Delta W = Q_H + Q_L$$

$$\eta = \frac{-\Delta W}{Q_H}$$

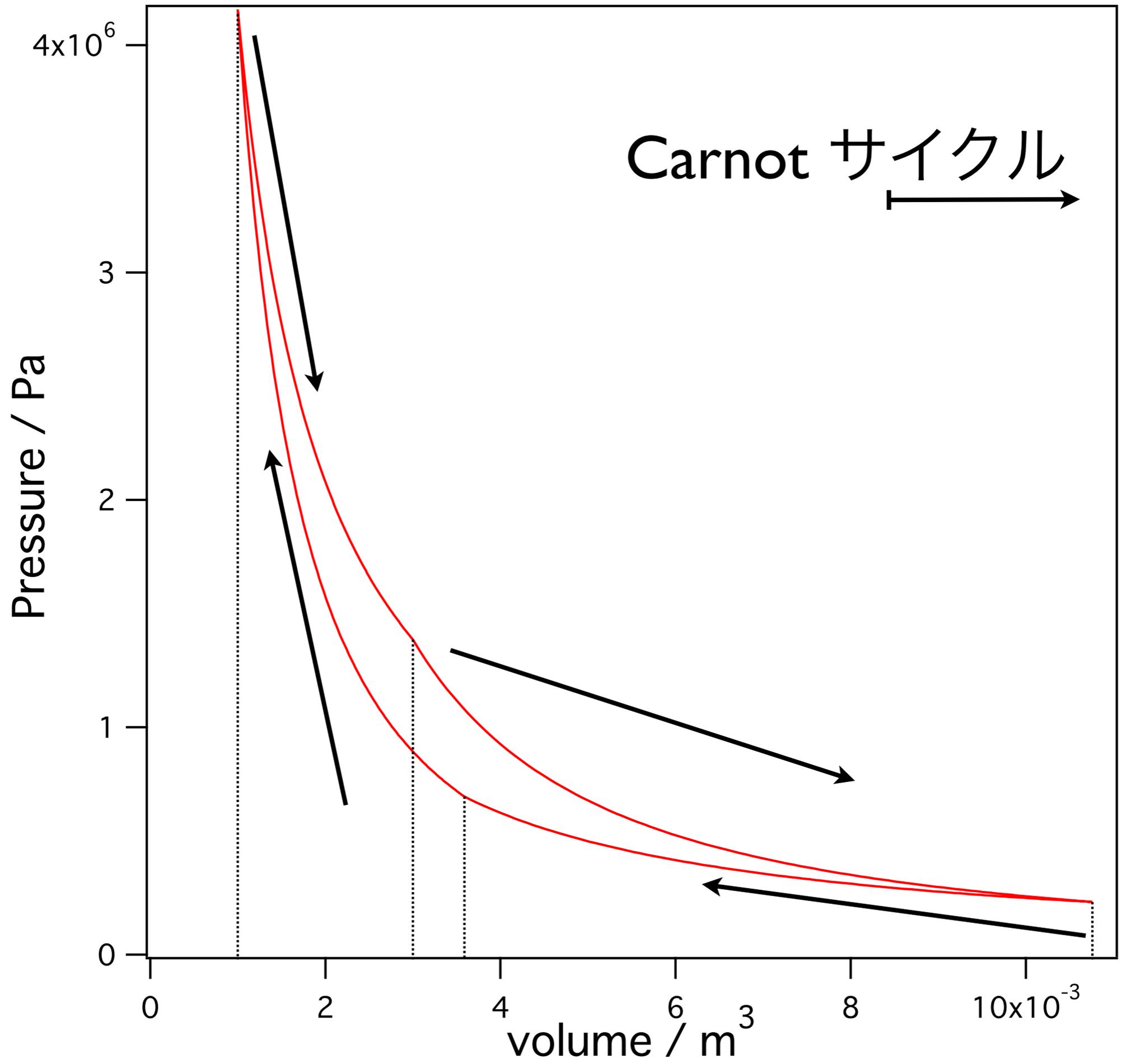
$$= \frac{Q_H + Q_L}{Q_H}$$

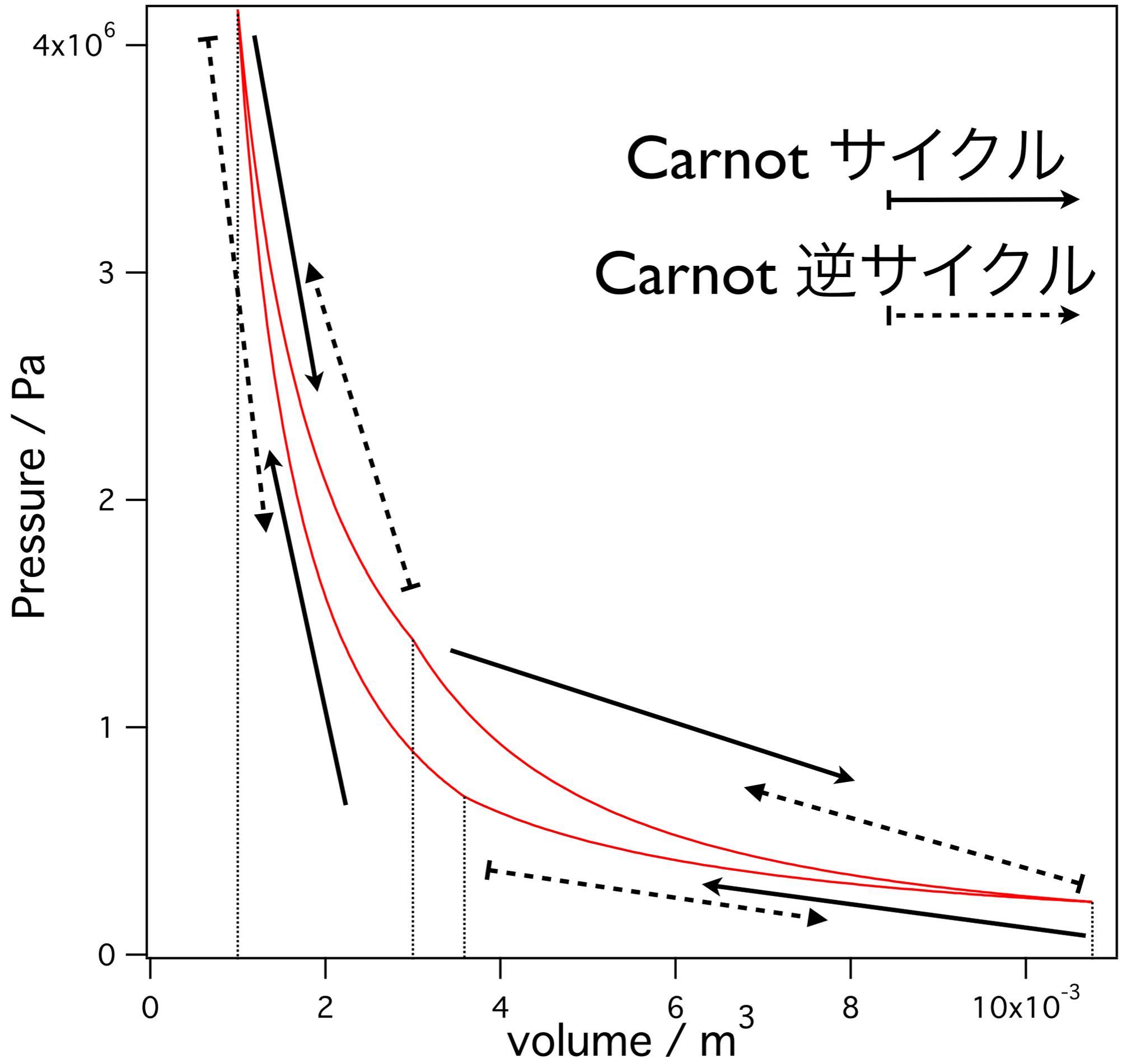
McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY  
©2008 University Science Books, all rights reserved.

さらに, Carnotの場合:  $\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

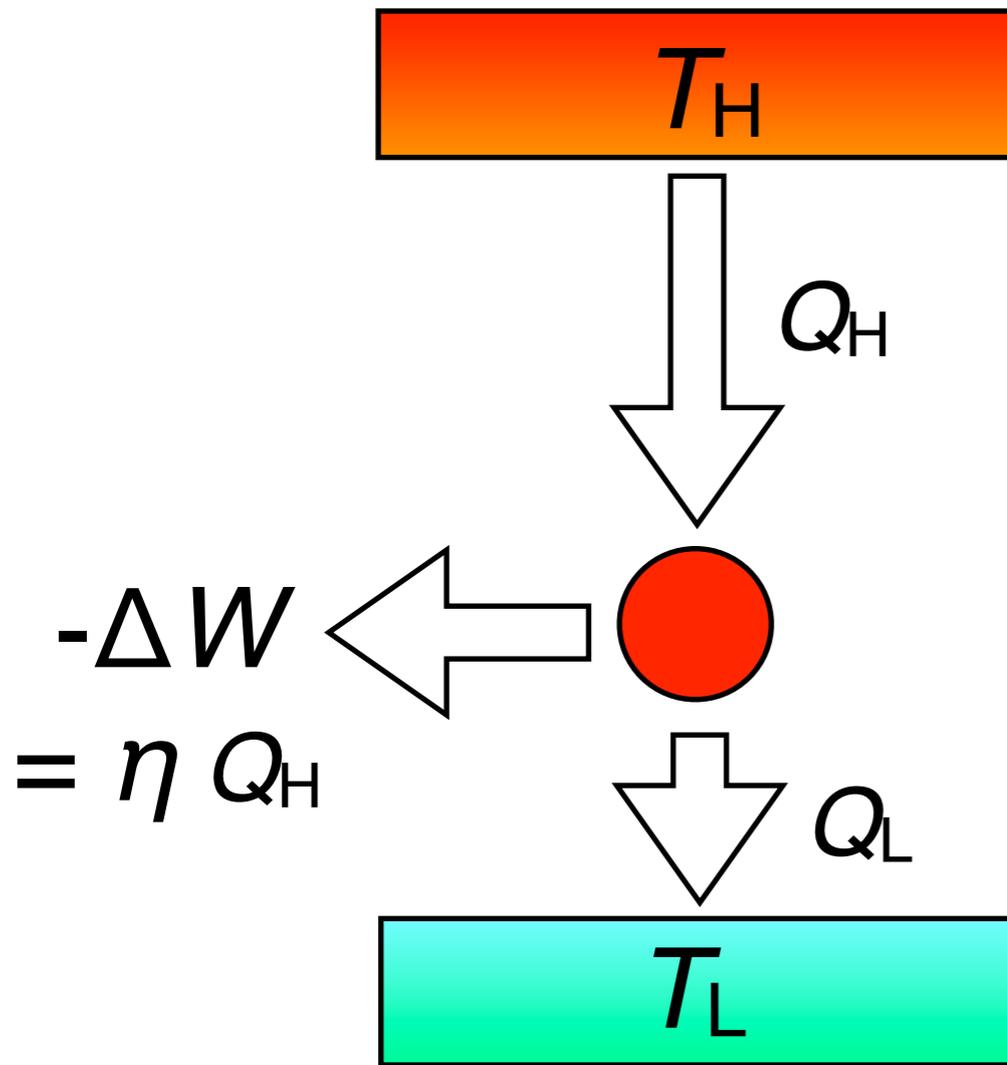


Carnot サイクル

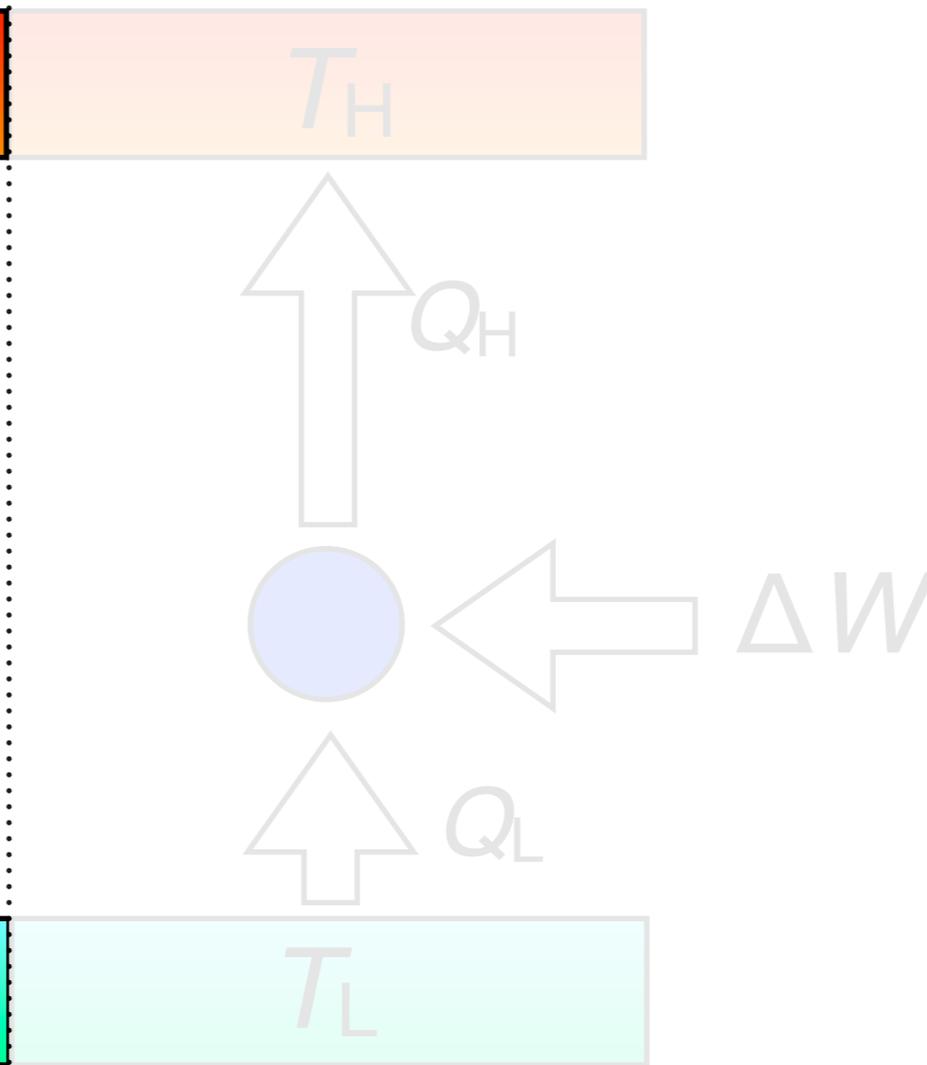




# Carnot cycle

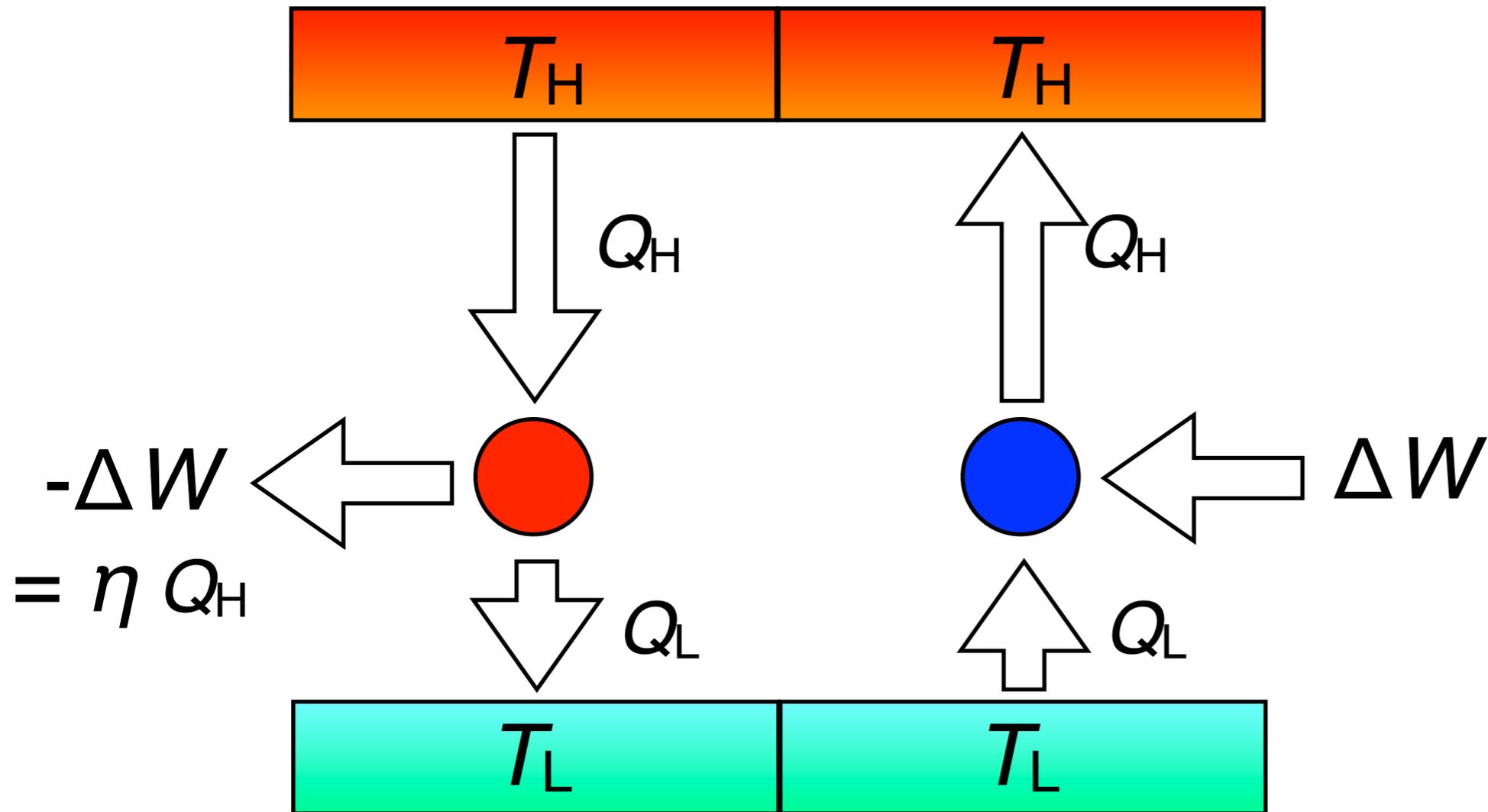


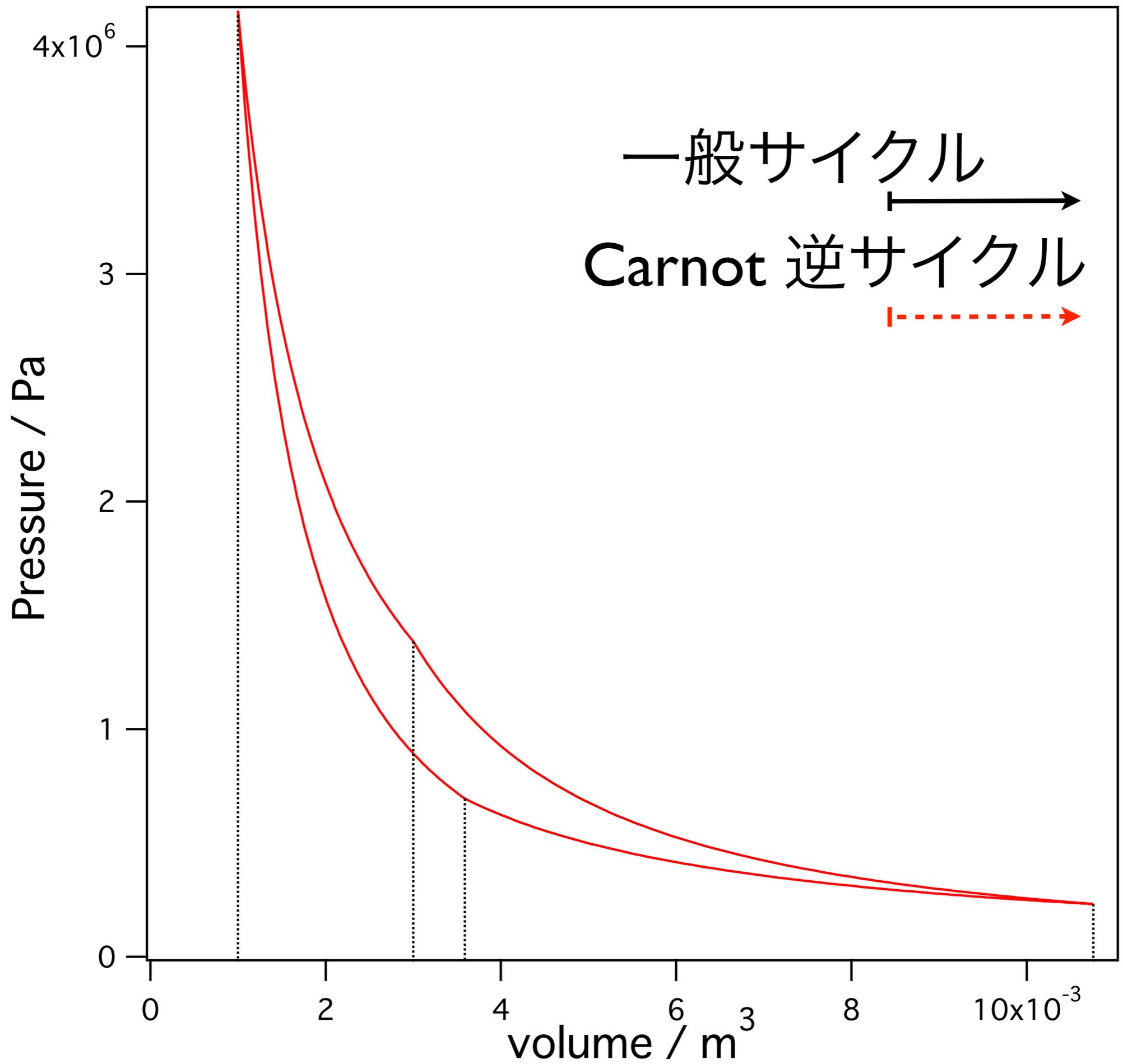
# Carnot cycle reverse

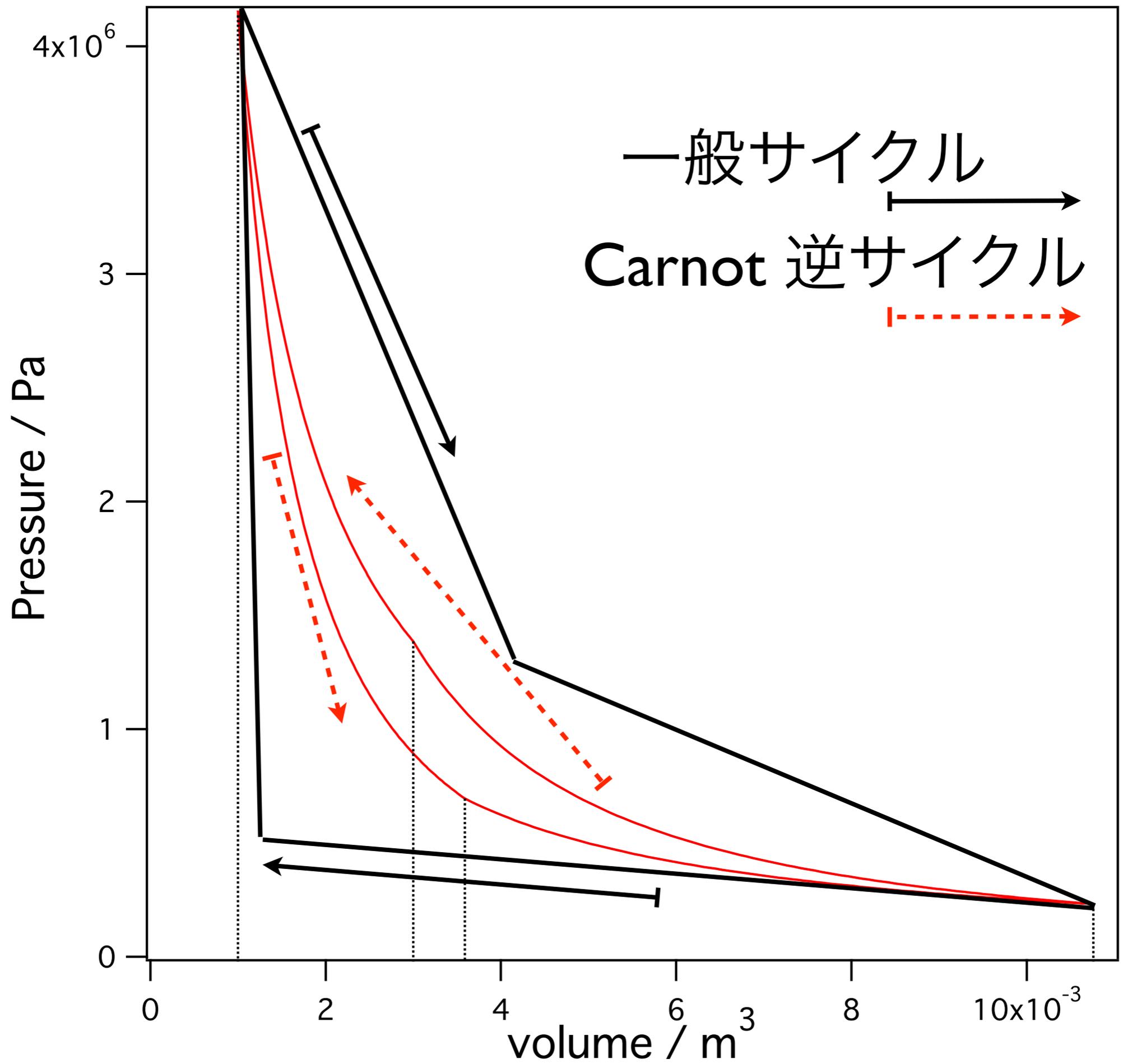


Carnot cycle

Carnot cycle  
reverse



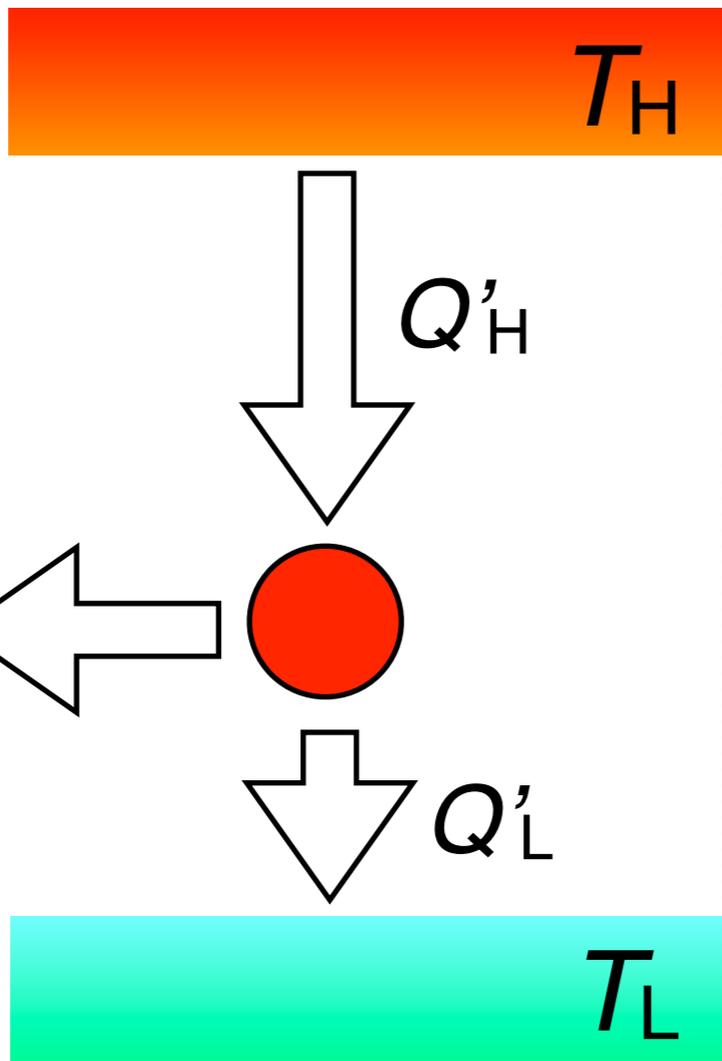




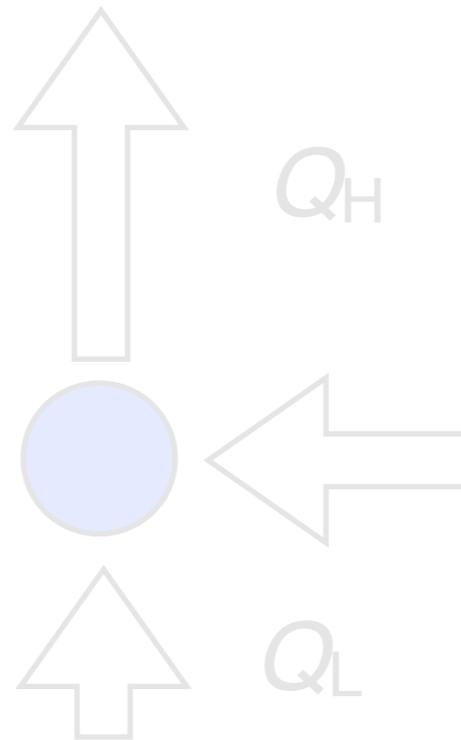
A cycle with  $\eta'$

一般のサイクル

$$-\Delta W' = \eta' Q'_H$$



Carnot cycle reverse



$$\Delta W = \eta Q_H$$

$Q'_H = aQ_H$  とする : 高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする

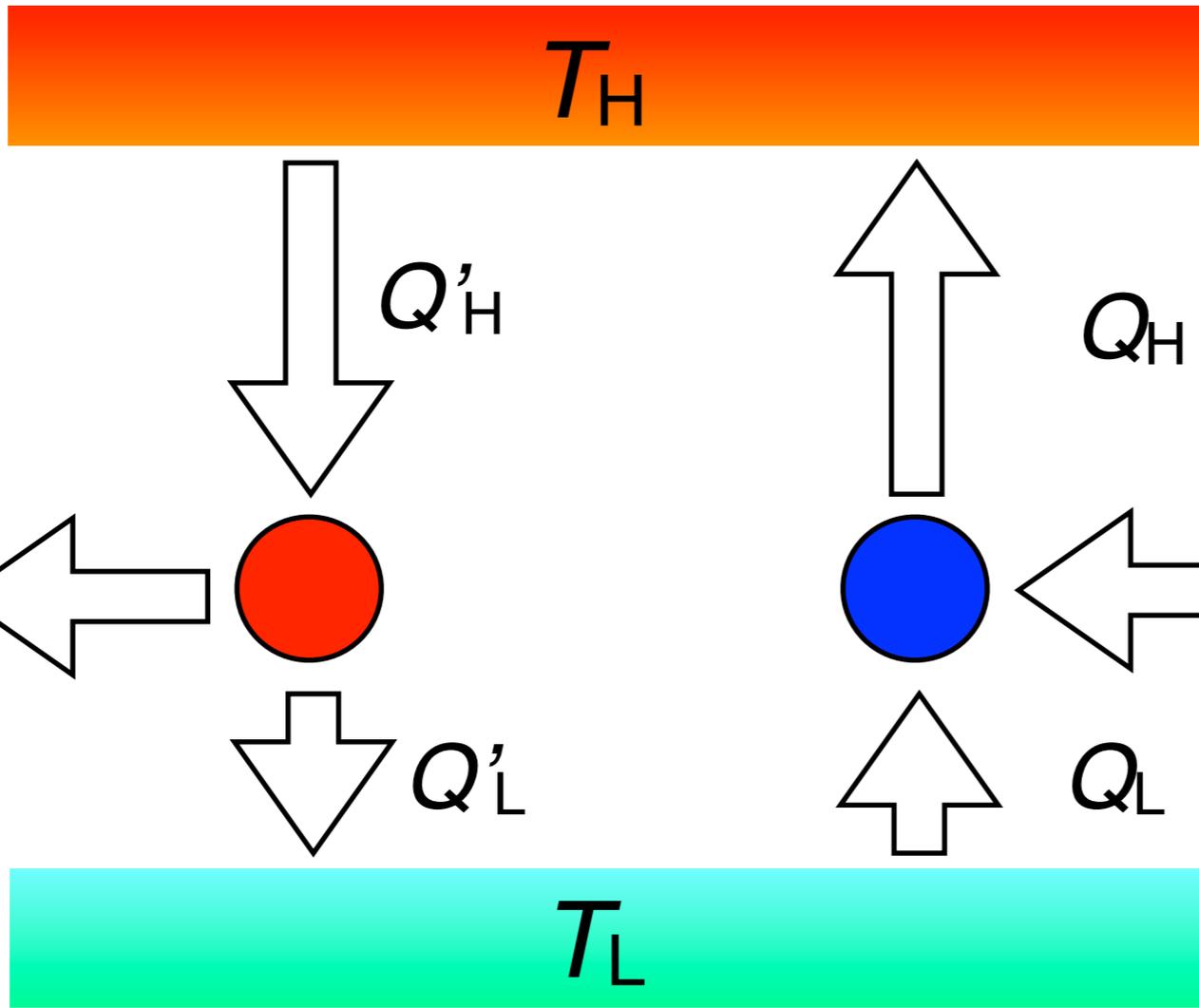
系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、  
外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

A cycle  
with  $\eta'$

Carnot cycle  
reverse



一般のサイクル

$$-\Delta W' = \eta' Q'_H$$

$$\Delta W = \eta Q_H$$

$Q'_H = aQ_H$  とする：高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする

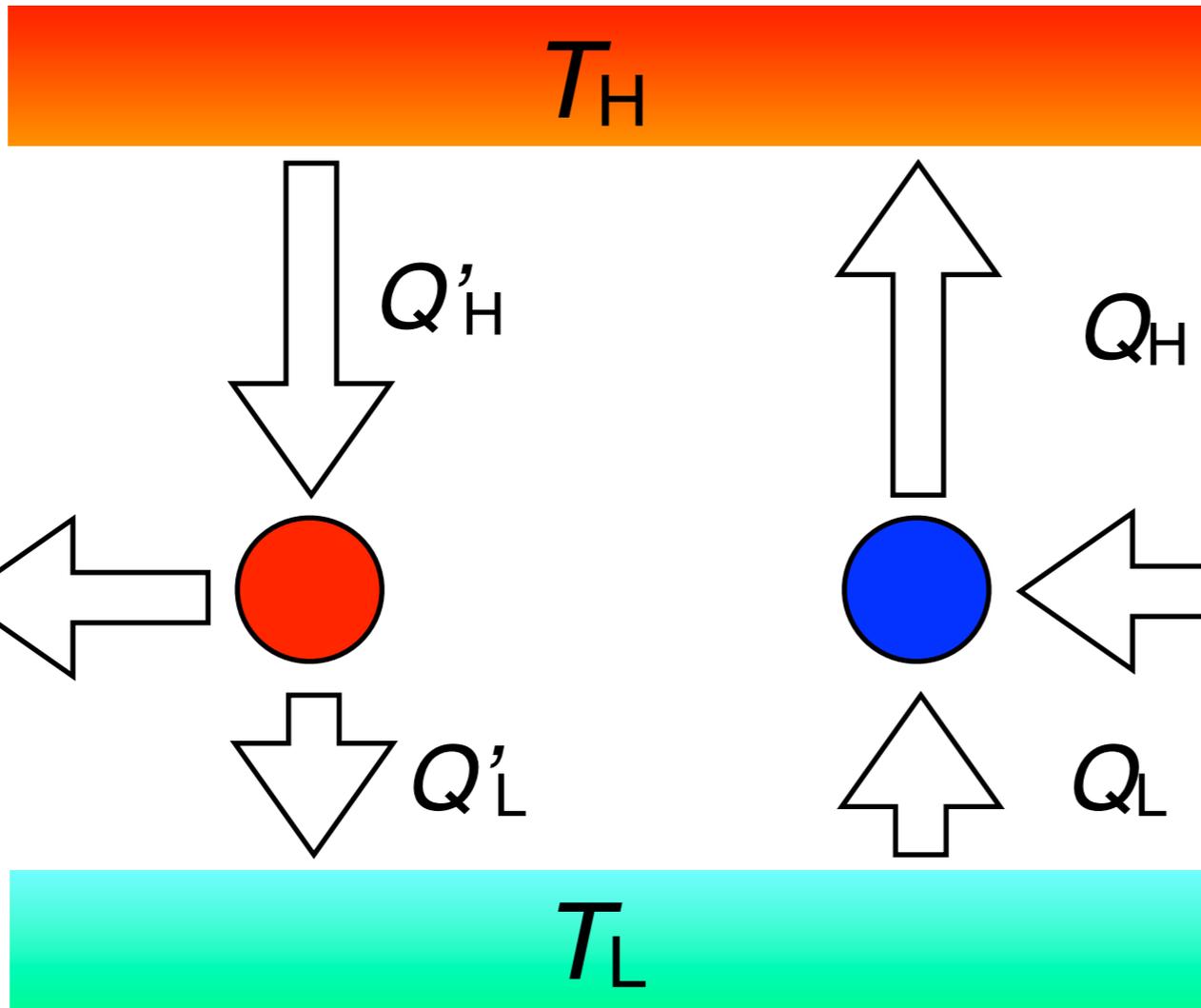
系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、  
外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

A cycle with  $\eta'$

Carnot cycle reverse



一般のサイクル

$$-\Delta W' = \eta' Q'_H$$

$$\Delta W = \eta Q_H$$

$Q'_H = aQ_H$  とする：高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする

系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

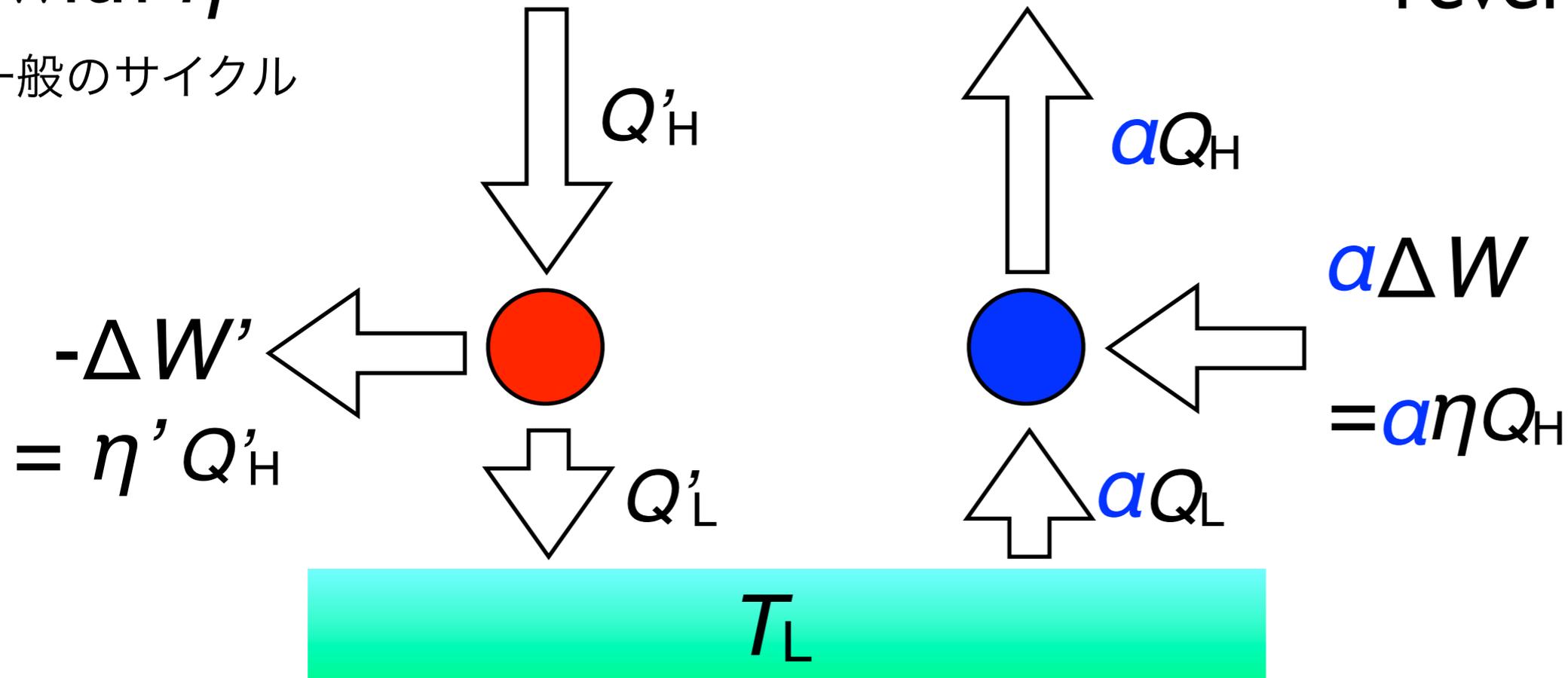
高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、  
 外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

A cycle with  $\eta'$

Carnot cycle reverse

一般のサイクル



$Q'_H = aQ_H$  とする：高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする

系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

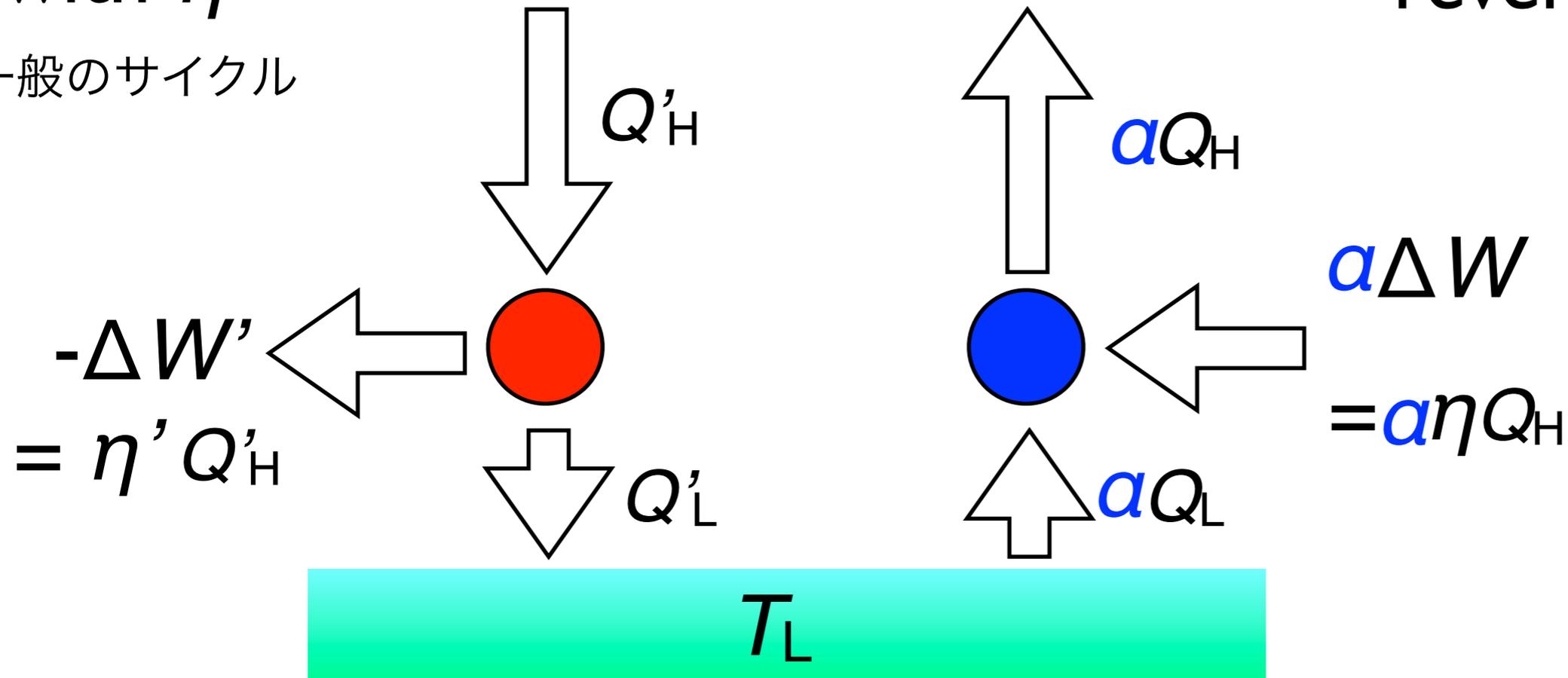
高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、  
外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

A cycle with  $\eta'$

Carnot cycle reverse

一般のサイクル



$Q'_H = aQ_H$  とする：高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする  
 系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、

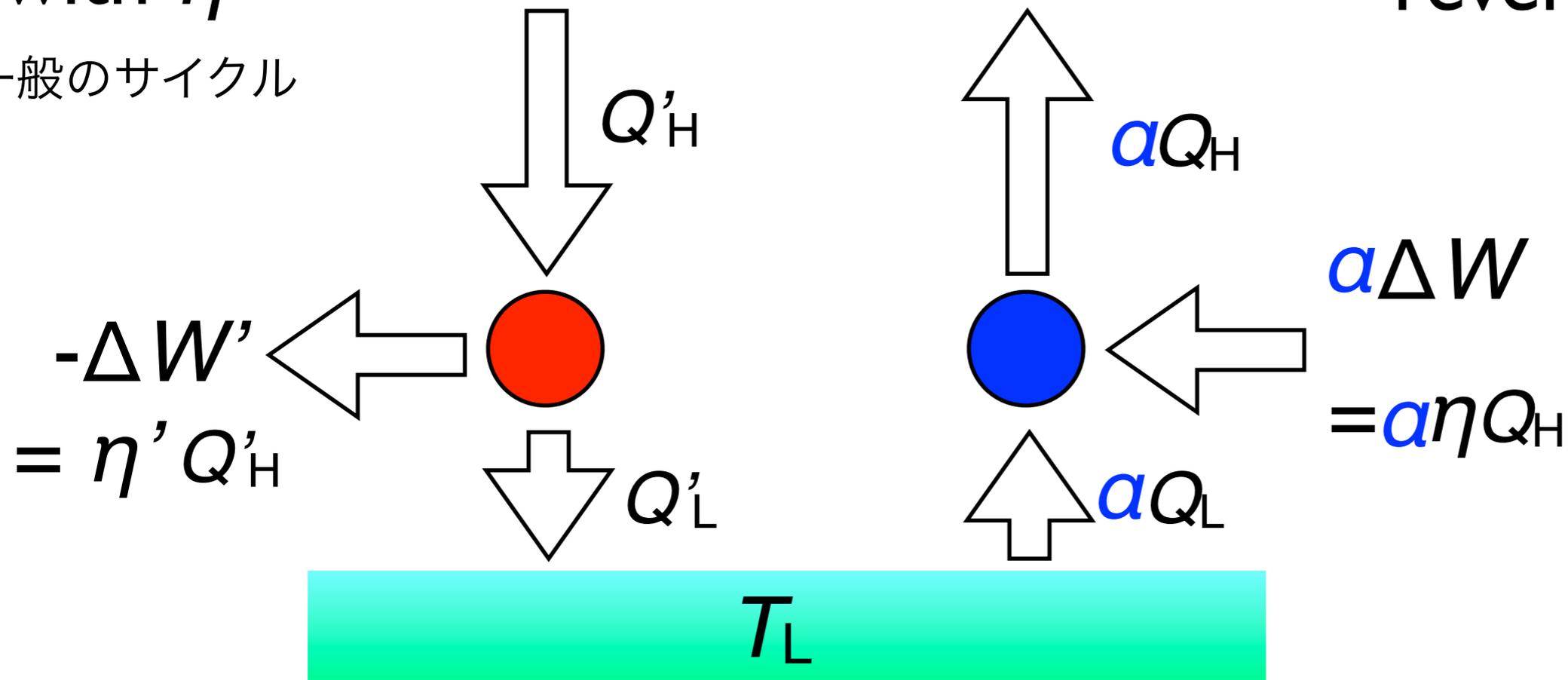
外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

A cycle  
with  $\eta'$

Carnot cycle  
reverse

一般のサイクル



$Q'_H = aQ_H$  とする：高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする  
系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

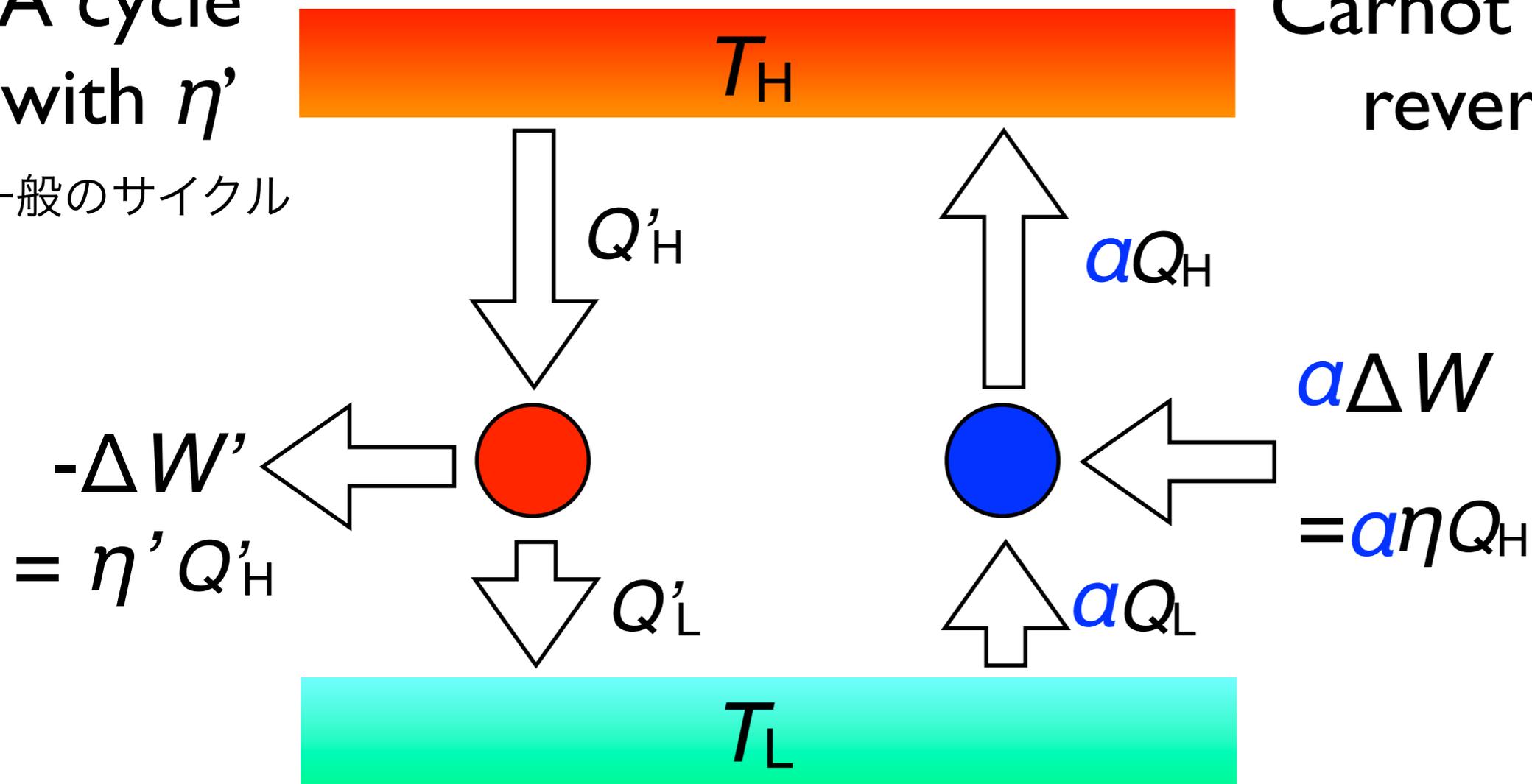
**高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、**  
外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

A cycle with  $\eta'$

一般のサイクル

Carnot cycle reverse



$Q'_H = aQ_H$  とする：高温源からの熱の出入りの総和はゼロにする  
 系が外界にする仕事の総和は  $\eta' Q'_H - a\eta Q_H = (\eta' - \eta) Q'_H$

高温熱源から熱をもらわずに外に仕事するのは不可能なので、  
 外界にする仕事の総和  $\leq 0$  (外から仕事をされる)  $\rightarrow \eta' - \eta \leq 0$

$$\eta' \leq \eta$$

$$\eta' \leq \eta$$

カルノーサイクルの  
効率 $\eta$ (Carnot)は最大  
である

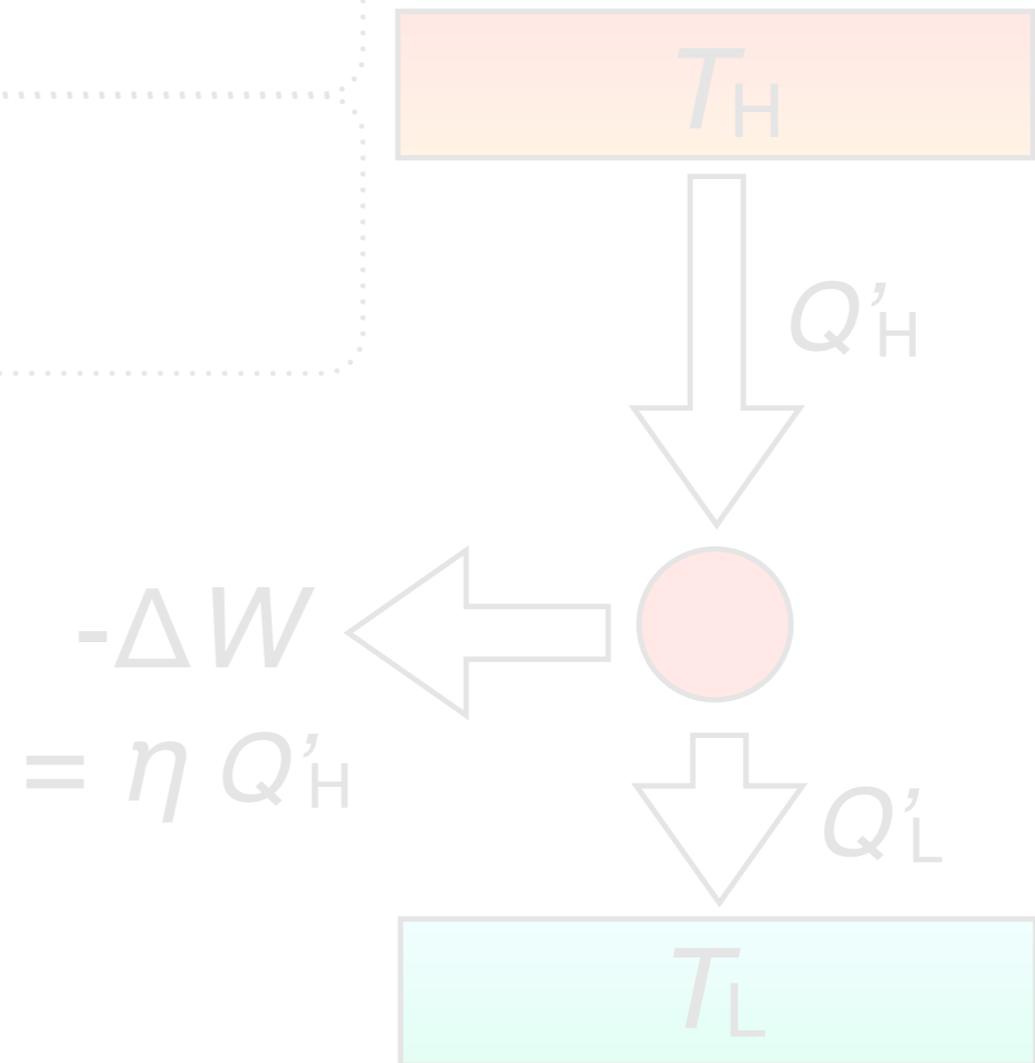
$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$



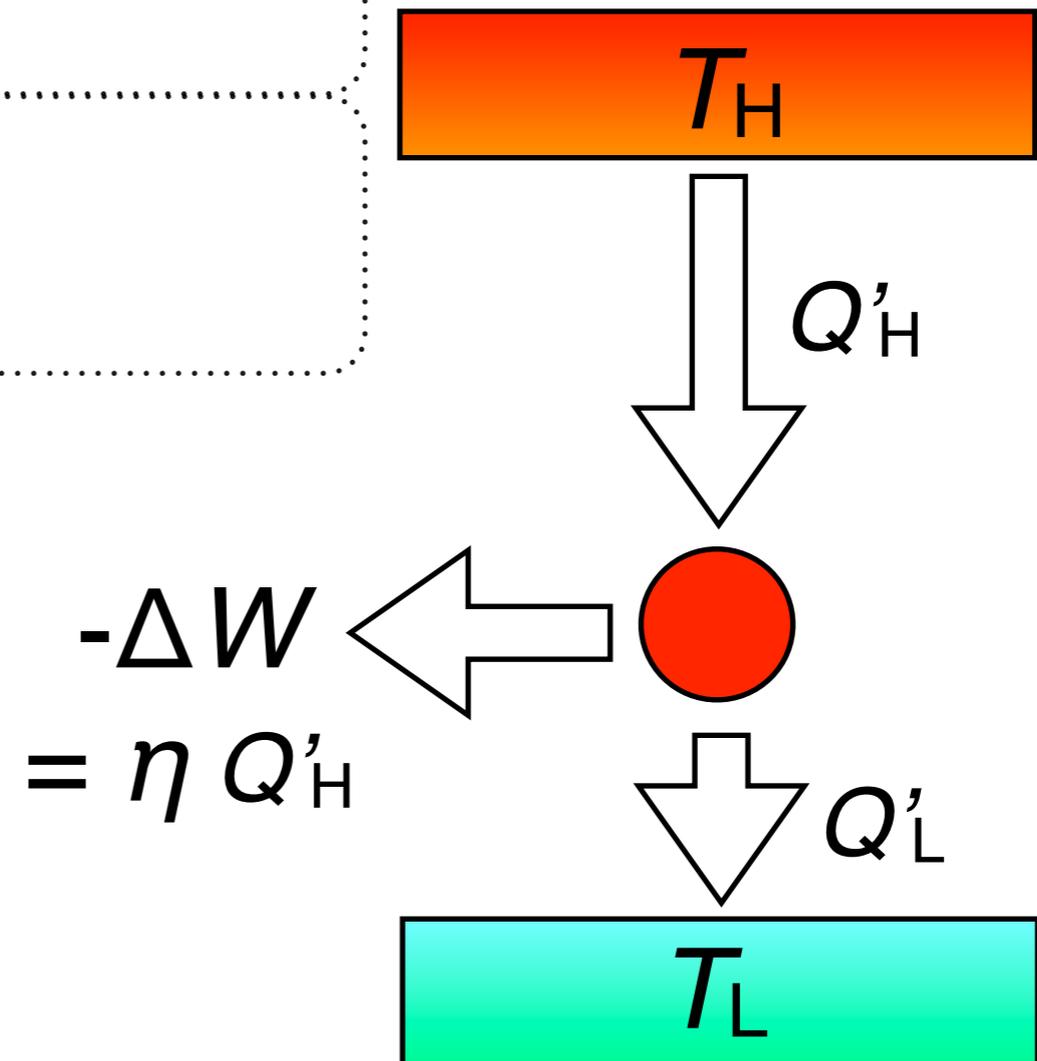
$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$



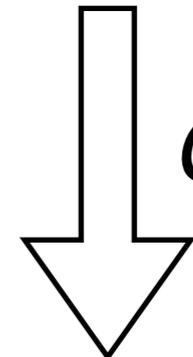
$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

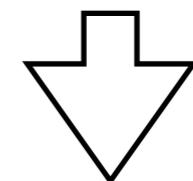
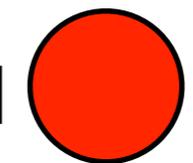
$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$

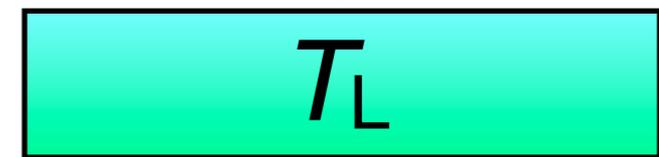
$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$



$Q'_H$



$Q'_L$



$$-\Delta W = \eta Q'_H$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$= \Delta Q_{\text{cycle}} + \Delta W_{\text{cycle}}$$

$$-\Delta W_{\text{cycle}} = \Delta Q_{\text{cycle}} = Q'_H + Q'_L$$

$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

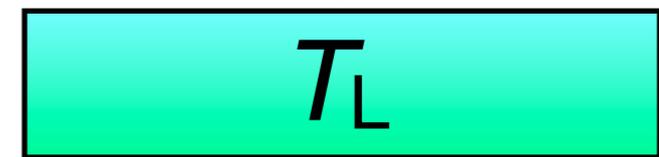
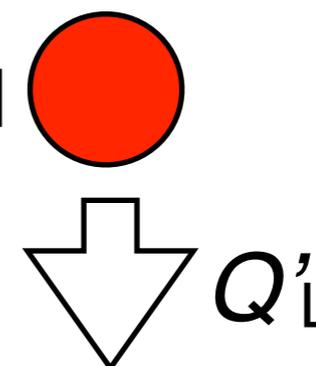
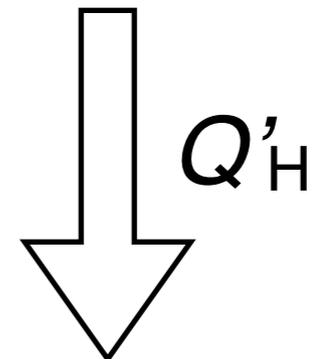
⇔

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$



$$-\Delta W = \eta Q'_H$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$= \Delta Q_{\text{cycle}} + \Delta W_{\text{cycle}}$$

$$-\Delta W_{\text{cycle}} = \Delta Q_{\text{cycle}} = Q'_H + Q'_L$$

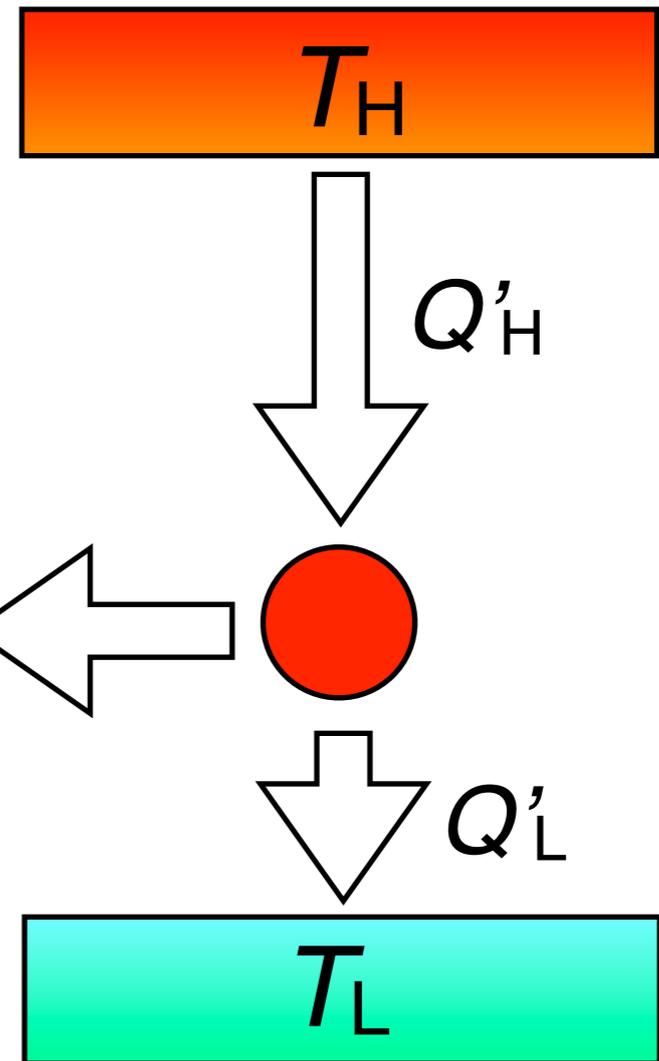
$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

⇔

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$
$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$



$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$= \Delta Q_{\text{cycle}} + \Delta W_{\text{cycle}}$$

$$-\Delta W_{\text{cycle}} = \Delta Q_{\text{cycle}} = Q'_H + Q'_L$$

$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

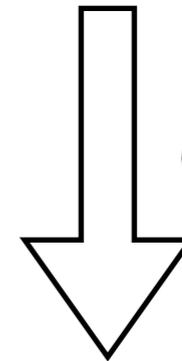
||

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

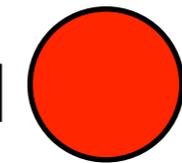
$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$

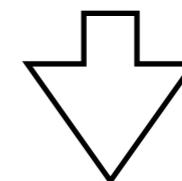


$Q'_H$

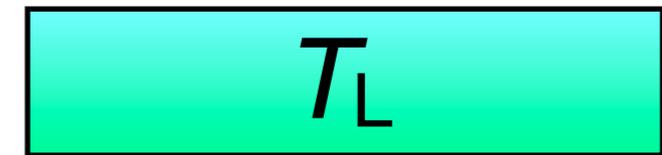


$-\Delta W$

$= \eta Q'_H$



$Q'_L$



$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$= \Delta Q_{\text{cycle}} + \Delta W_{\text{cycle}}$$

$$-\Delta W_{\text{cycle}} = \Delta Q_{\text{cycle}} = Q'_H + Q'_L$$

$\eta < \eta(\text{Carnot})$  のサイクルを考える

⇔

$$\frac{Q'_H + Q'_L}{Q'_H} < \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad Q'_H > 0, \quad Q'_L < 0$$

$$(Q'_H + Q'_L)T_H < Q'_H(T_H - T_L)$$

$$Q'_L T_H + Q'_H T_L < 0$$

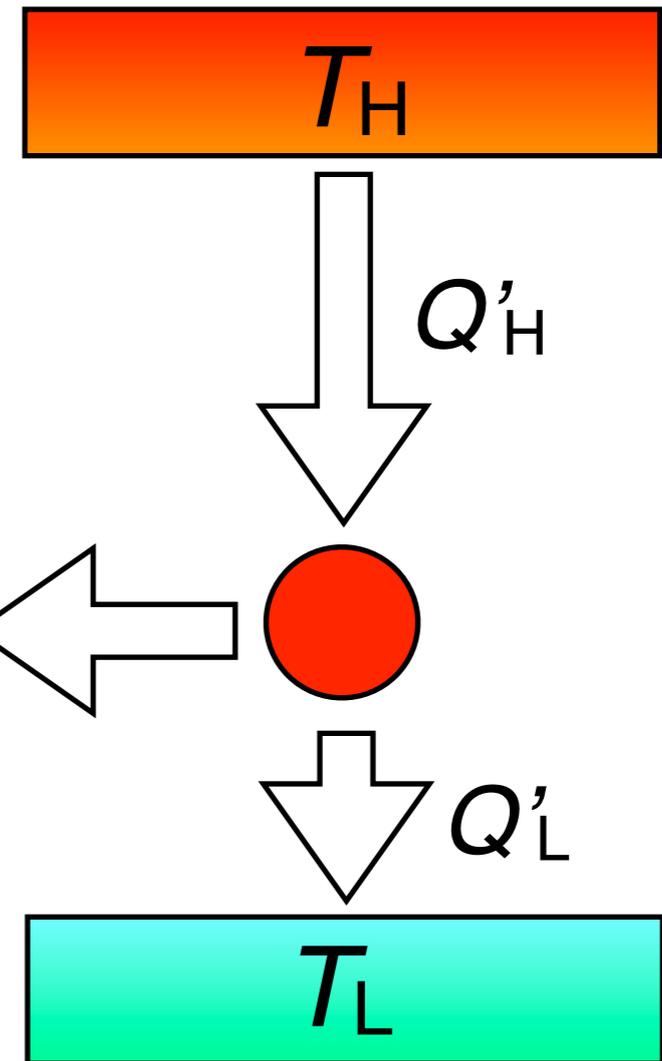
$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$

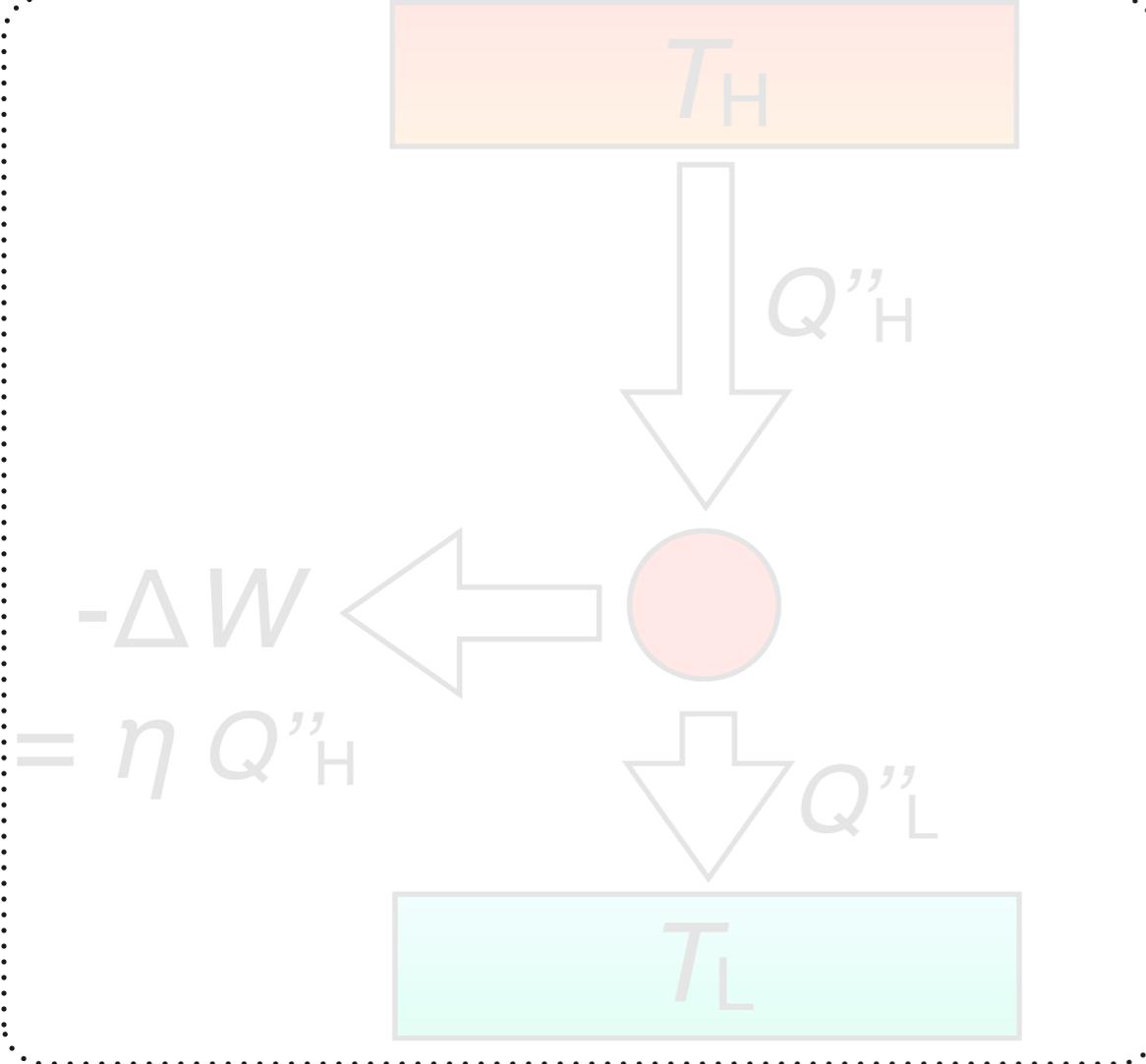
$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$= \Delta Q_{\text{cycle}} + \Delta W_{\text{cycle}}$$

$$-\Delta W_{\text{cycle}} = \Delta Q_{\text{cycle}} = Q'_H + Q'_L$$

$$-\Delta W = \eta Q'_H$$





ありえないことであるが  
 $\eta > \eta(\text{Carnot})$   
 のサイクルを考える

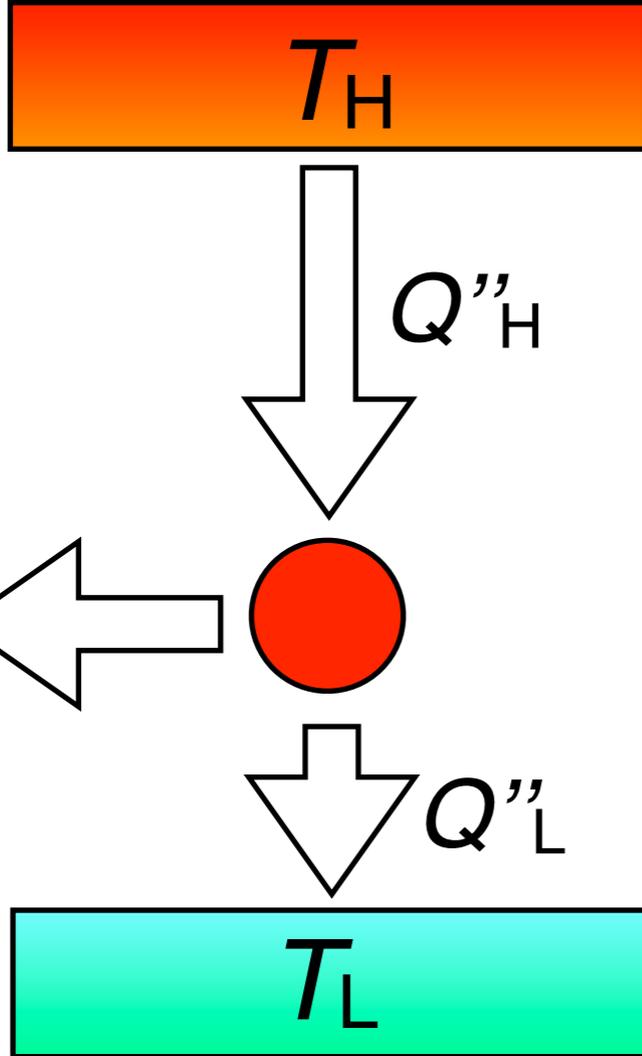
$$\frac{Q''_H + Q''_L}{Q''_H} > \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$(Q''_H + Q''_L)T_H > Q''_H(T_H - T_L)$$

$$Q''_L T_H + Q''_H T_L > 0$$

$$\frac{Q''_H}{T_H} + \frac{Q''_L}{T_L} > 0$$

この不等式はありえない  
 ということが明らかに



ありえないことであるが  
 $\eta > \eta(\text{Carnot})$   
 のサイクルを考える

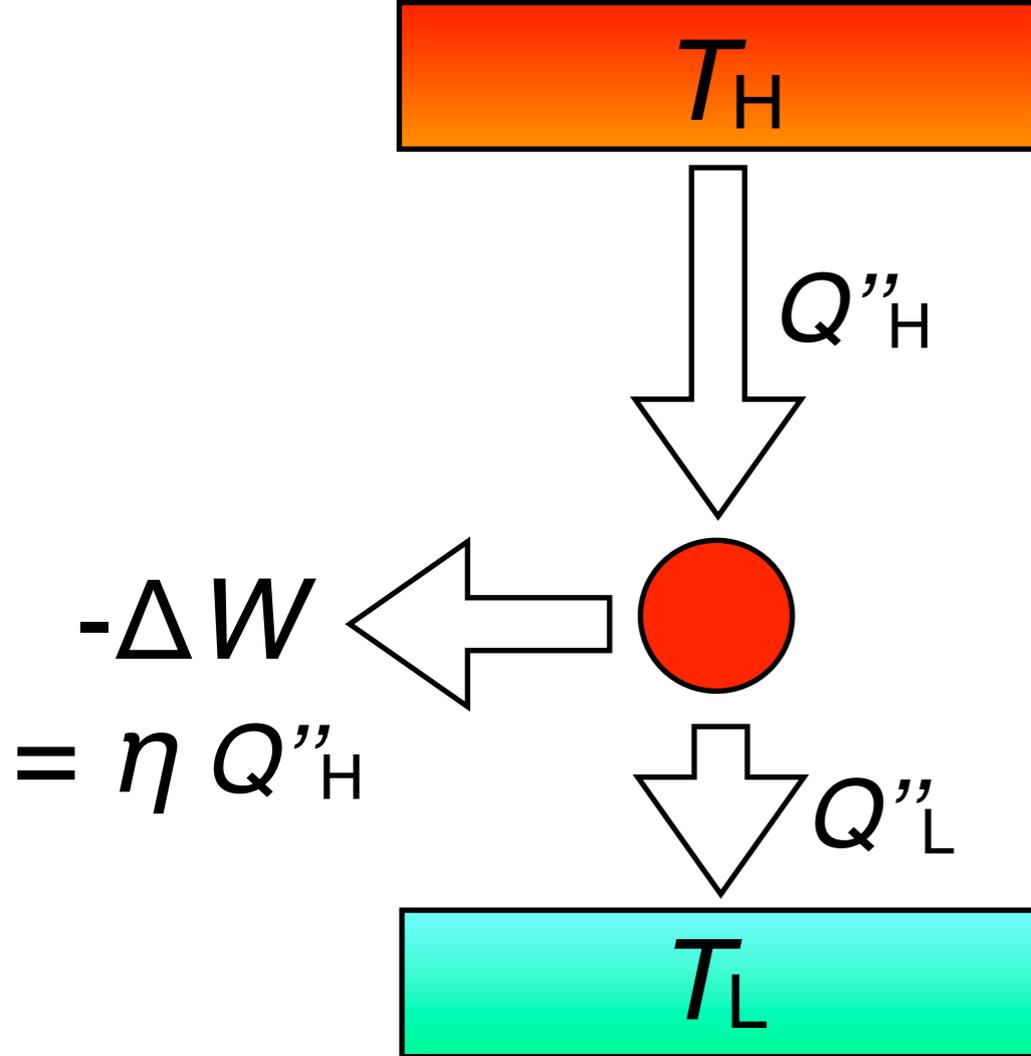
$$\frac{Q''_H + Q''_L}{Q''_H} > \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$(Q''_H + Q''_L)T_H > Q''_H(T_H - T_L)$$

$$Q''_L T_H + Q''_H T_L > 0$$

$$\frac{Q''_H}{T_H} + \frac{Q''_L}{T_L} > 0$$

この不等式はありえない  
 ということが明らかに



ありえないことであるが  
 $\eta > \eta(\text{Carnot})$   
 のサイクルを考える

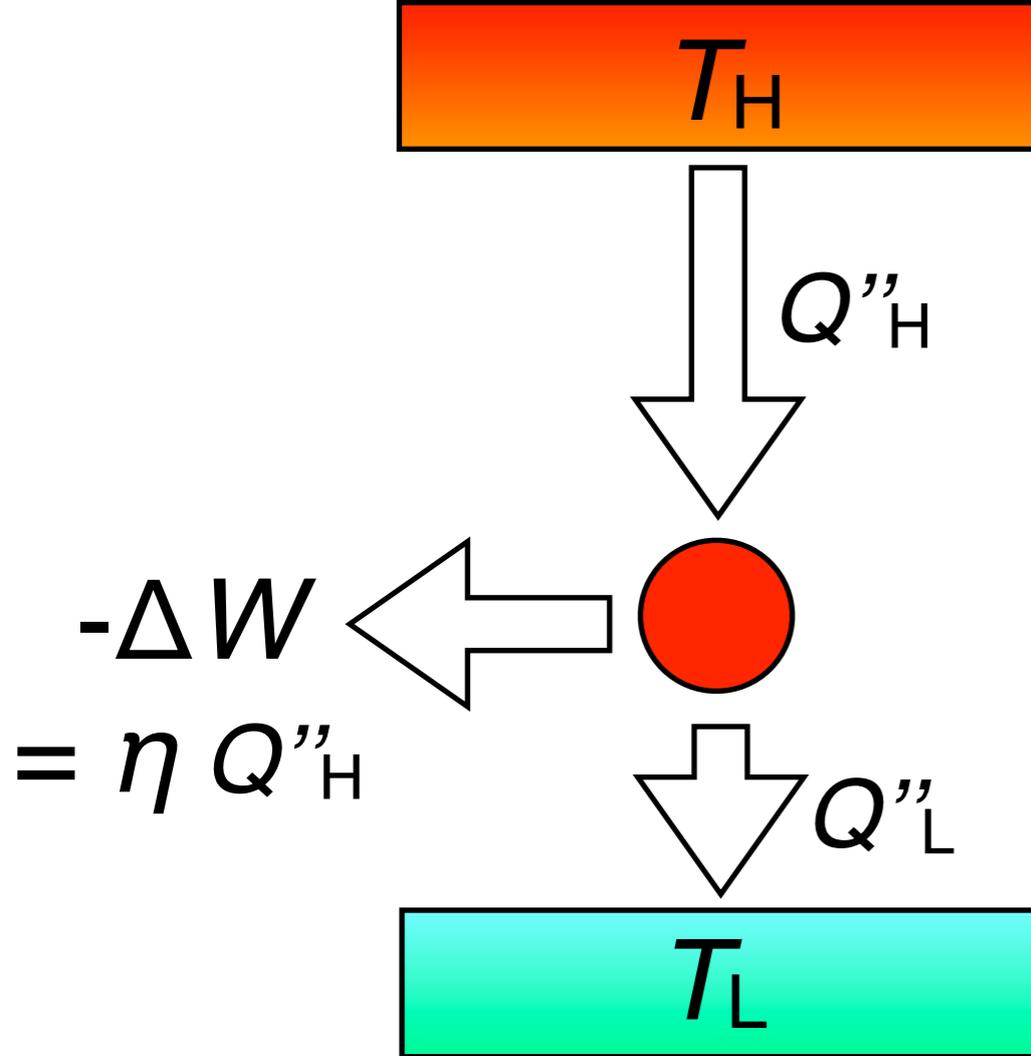
$$\frac{Q''_H + Q''_L}{Q''_H} > \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$(Q''_H + Q''_L)T_H > Q''_H(T_H - T_L)$$

$$Q''_L T_H + Q''_H T_L > 0$$

$$\frac{Q''_H}{T_H} + \frac{Q''_L}{T_L} > 0$$

この不等式はありえない  
 ということが明らかに



ありえないことであるが  
 $\eta > \eta(\text{Carnot})$   
 のサイクルを考える

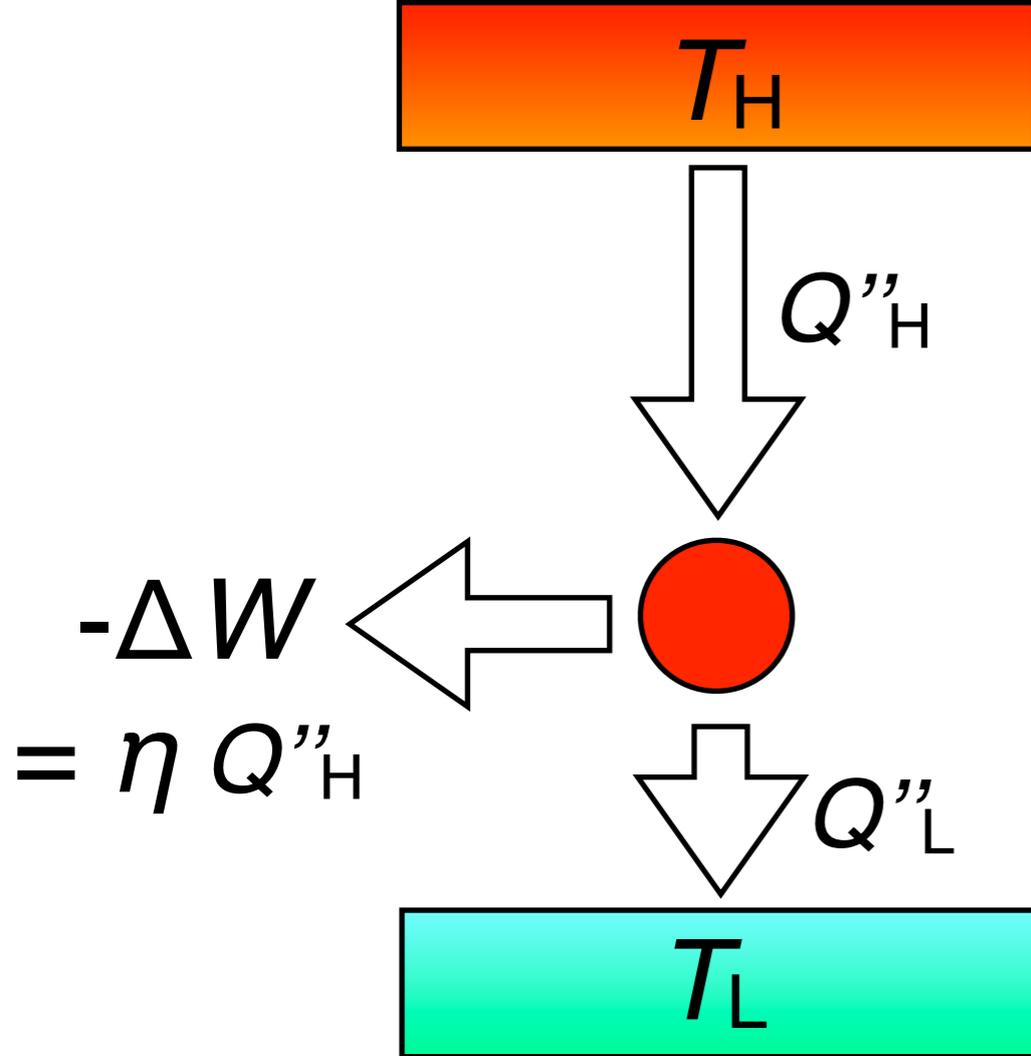
$$\frac{Q''_H + Q''_L}{Q''_H} > \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$(Q''_H + Q''_L)T_H > Q''_H(T_H - T_L)$$

$$Q''_L T_H + Q''_H T_L > 0$$

$$\frac{Q''_H}{T_H} + \frac{Q''_L}{T_L} > 0$$

この不等式はありえない  
 ということが明らかに



ありえないことであるが  
 $\eta > \eta(\text{Carnot})$   
 のサイクルを考える

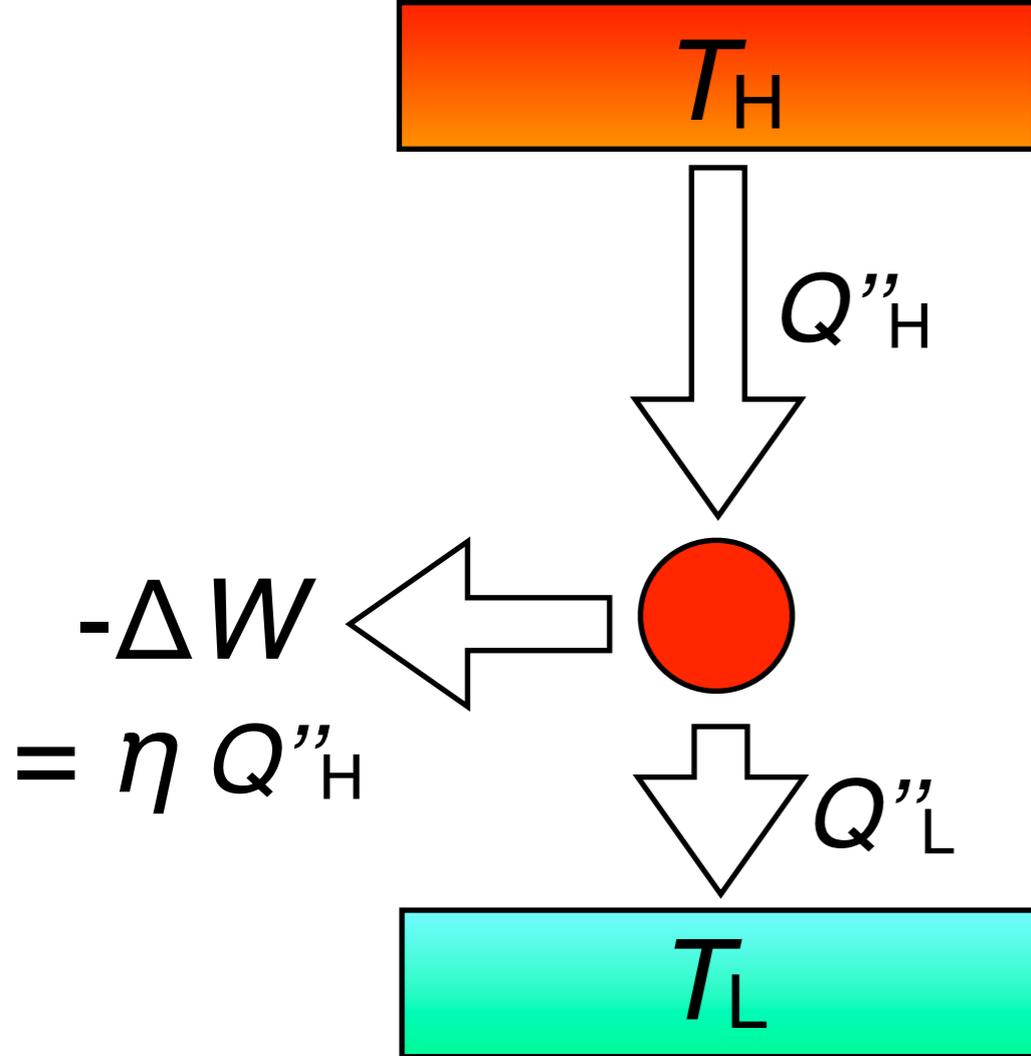
$$\frac{Q''_H + Q''_L}{Q''_H} > \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$(Q''_H + Q''_L)T_H > Q''_H(T_H - T_L)$$

$$Q''_L T_H + Q''_H T_L > 0$$

$$\frac{Q''_H}{T_H} + \frac{Q''_L}{T_L} > 0$$

この不等式はありえない  
 ということが明らかに



ありえないことであるが  
 $\eta > \eta(\text{Carnot})$   
 のサイクルを考える

$$\frac{Q''_H + Q''_L}{Q''_H} > \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

$$(Q''_H + Q''_L)T_H > Q''_H(T_H - T_L)$$

$$Q''_L T_H + Q''_H T_L > 0$$

$$\frac{Q''_H}{T_H} + \frac{Q''_L}{T_L} > 0$$

この不等式はありえない  
 ということが明らかに

効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

をもつサイクル  $Q'_H = |Q'_H| > 0, \quad Q'_L = -|Q'_L| < 0$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = \frac{|Q'_H|}{T_H} - \frac{|Q'_L|}{T_L} < 0$$

の逆行サイクル（もし可能なら）を考える。

$$Q'_H = -|Q'_H| < 0$$

$$Q'_L = +|Q'_L| > 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = -\frac{|Q'_H|}{T_H} + \frac{|Q'_L|}{T_L} > 0$$

となり、効率上ありえないことになる。

すなわち、効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

を持つサイクルは不可逆である。

効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

をもつサイクル  $Q'_H = |Q'_H| > 0, \quad Q'_L = -|Q'_L| < 0$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = \frac{|Q'_H|}{T_H} - \frac{|Q'_L|}{T_L} < 0$$

の逆行サイクル（もし可能なら）を考える。

$$Q'_H = -|Q'_H| < 0$$

$$Q'_L = +|Q'_L| > 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = -\frac{|Q'_H|}{T_H} + \frac{|Q'_L|}{T_L} > 0$$

となり、効率上ありえないことになる。

すなわち、効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

を持つサイクルは不可逆である。

効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

をもつサイクル  $Q'_H = |Q'_H| > 0$ ,  $Q'_L = -|Q'_L| < 0$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = \frac{|Q'_H|}{T_H} - \frac{|Q'_L|}{T_L} < 0$$

の逆行サイクル（もし可能なら）を考える。

$$Q'_H = -|Q'_H| < 0$$

$$Q'_L = +|Q'_L| > 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = -\frac{|Q'_H|}{T_H} + \frac{|Q'_L|}{T_L} > 0$$

となり、効率上ありえないことになる。

すなわち、効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

を持つサイクルは不可逆である。

効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$

をもつサイクル  $Q'_H = |Q'_H| > 0, \quad Q'_L = -|Q'_L| < 0$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = \frac{|Q'_H|}{T_H} - \frac{|Q'_L|}{T_L} < 0$$

の逆行サイクル（もし可能なら）を考える。

$$Q'_H = -|Q'_H| < 0$$

$$Q'_L = +|Q'_L| > 0$$

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{Q'_L}{T_L} = -\frac{|Q'_H|}{T_H} + \frac{|Q'_L|}{T_L} > 0$$

となり、効率上ありえないことになる。

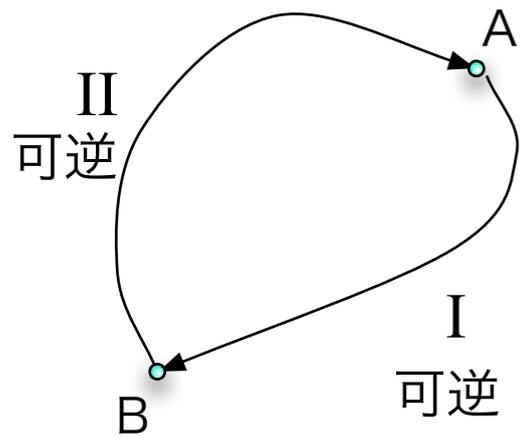
すなわち、効率  $\eta < \eta(\text{Carnot})$   
を持つサイクルは不可逆である。

行きはよいよい  
帰りはこわい

# 準静的可逆サイクル

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

微小なCarnot cycleの  
重ね合わせ



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = 0 \quad (\#)$$

逆行

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = 0$$

例えば, path IIを等温可逆膨張 (圧縮) 過程とすると,  
path IIで順行と逆行で熱の出入りの符号は逆転するので

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

(#)より  $0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$

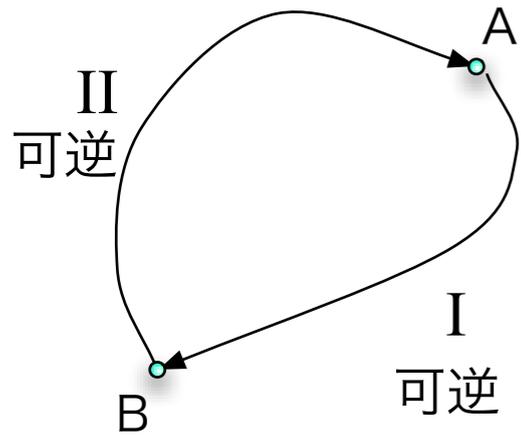
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

経路によらない  
状態関数

# 準静的可逆サイクル

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

微小なCarnot cycleの  
重ね合わせ



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = 0 \quad (\#)$$

逆行

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = 0$$

例えば, path IIを等温可逆膨張 (圧縮) 過程とすると,  
path IIで順行と逆行で熱の出入りの符号は逆転するので

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

(#)より

$$0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

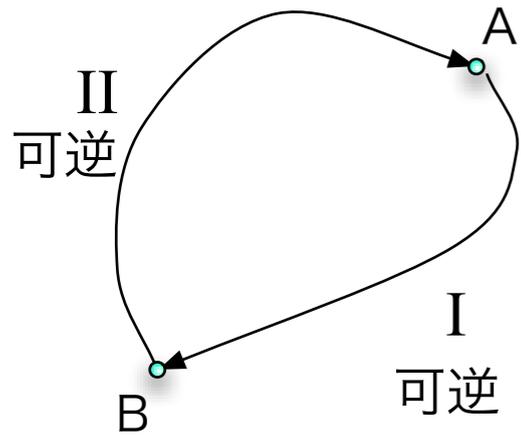
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

経路によらない  
状態関数

# 準静的可逆サイクル

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

微小なCarnot cycleの  
重ね合わせ



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = 0 \quad (\#)$$

## 逆行

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = 0$$

例えば, path IIを等温可逆膨張 (圧縮) 過程とすると,  
path IIで順行と逆行で熱の出入りの符号は逆転するので

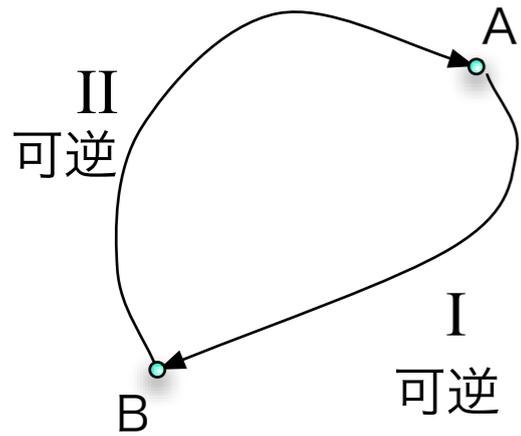
$$\int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

(#)より  $0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

経路によらない  
状態関数

準静的可逆サイクル  $\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$  微小なCarnot cycleの  
重ね合わせ



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = 0 \quad (\#)$$

逆行

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = 0$$

例えば, path IIを等温可逆膨張 (圧縮) 過程とすると,  
path IIで順行と逆行で熱の出入りの符号は逆転するので

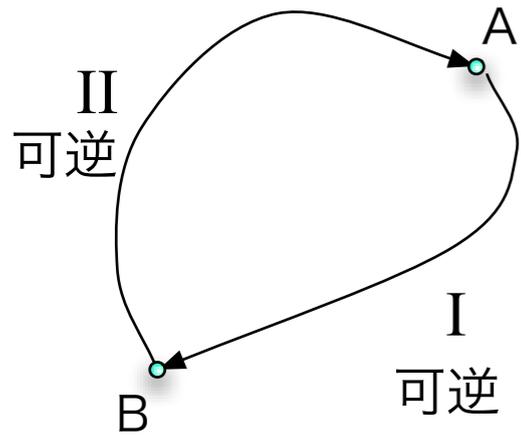
$$\int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

(#)より  $0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

経路によらない  
状態関数

準静的可逆サイクル  $\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$  微小なCarnot cycleの  
重ね合わせ



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = 0 \quad (\#)$$

逆行

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = 0$$

例えば, path IIを等温可逆膨張(圧縮)過程とすると,  
path IIで順行と逆行で熱の出入りの符号は逆転するので

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

(#)より  $0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$

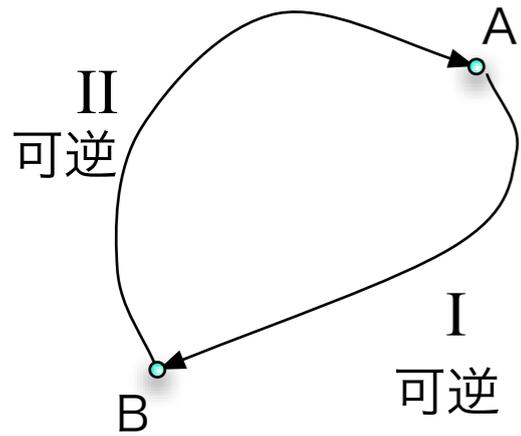
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

経路によらない  
状態関数

準静的可逆サイクル

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

微小なCarnot cycleの  
重ね合わせ



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = 0 \quad (\#)$$

逆行

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II}) + \int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = 0$$

例えば, path IIを等温可逆膨張 (圧縮) 過程とすると,  
path IIで順行と逆行で熱の出入りの符号は逆転するので

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} (\text{path II}) = - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

(#)より  $0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) - \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$

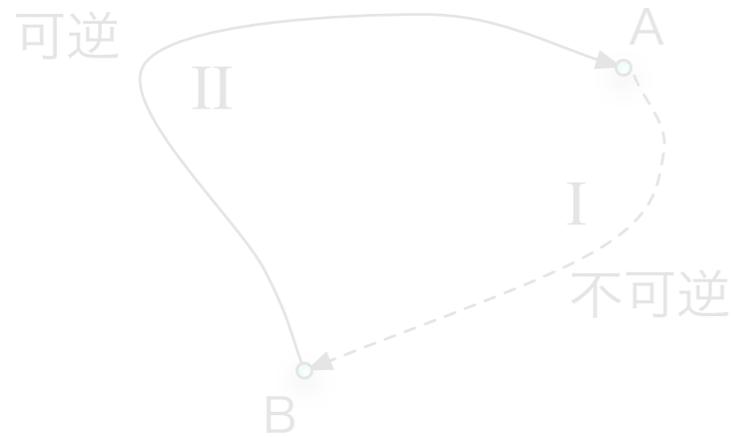
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path I}) = \int_A^B \frac{dQ}{T} (\text{path II})$$

経路によらない  
状態関数

不可逆過程があると  
 $\eta < \eta(\text{Carnot})$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

path IIが可逆過程で, path Iが不可逆過程であるとする。



path IIでは,  $S(A) - S(B) = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$

サイクルでは,

$$\begin{aligned} & \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \\ &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \leq 0 \end{aligned}$$

↑が計算可能

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = S(B) - S(A)$$

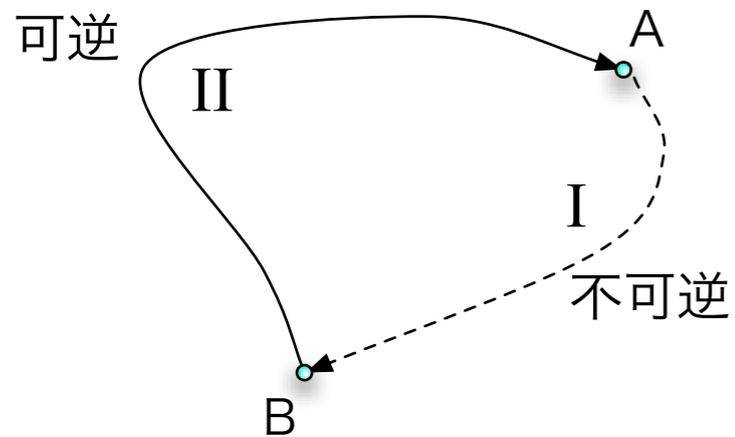
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

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

不可逆過程があると  
 $\eta < \eta(\text{Carnot})$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

path IIが可逆過程で, path Iが不可逆過程であるとする。



path IIでは,  $S(A) - S(B) = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$

サイクルでは,

↑が計算可能

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \leq 0$$

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = S(B) - S(A)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

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

不可逆過程があると  
 $\eta < \eta(\text{Carnot})$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

path IIが可逆過程で, path Iが不可逆過程であるとする。

path IIでは,  $S(A) - S(B) = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$

サイクルでは,

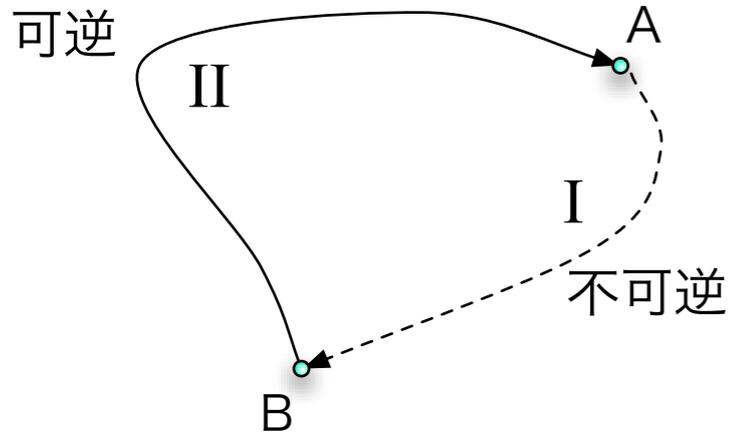
$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \leq 0$$

↑が計算可能

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = S(B) - S(A)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

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



不可逆過程があると  
 $\eta < \eta(\text{Carnot})$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

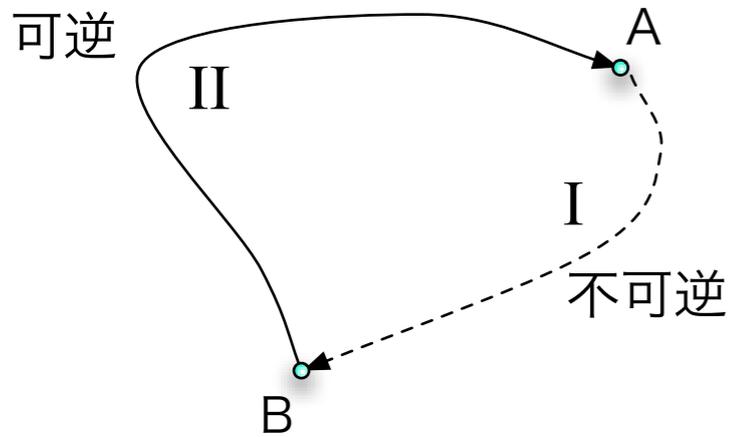
path IIが可逆過程で, path Iが不可逆過程であるとする。

path IIでは,  $S(A) - S(B) = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$

サイクルでは,

↑が計算可能

$$\begin{aligned} & \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \\ &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \leq 0 \end{aligned}$$



$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = S(B) - S(A)$$

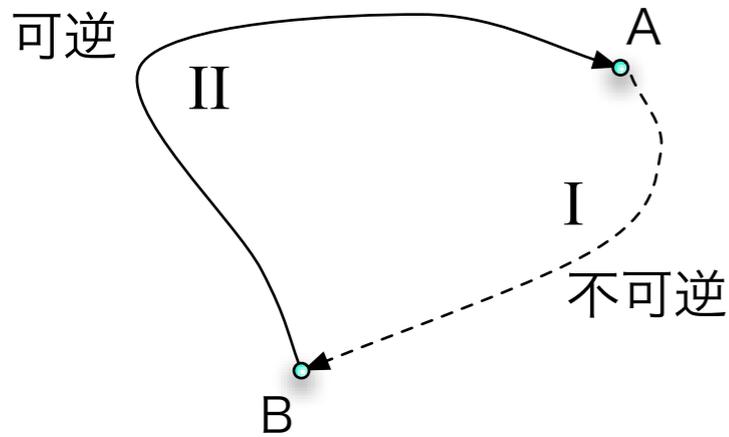
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

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

不可逆過程があると  
 $\eta < \eta(\text{Carnot})$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

path IIが可逆過程で, path Iが不可逆過程であるとする。



path IIでは,  $S(A) - S(B) = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$

サイクルでは,

↑が計算可能

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$$

$$= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \leq 0$$

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = S(B) - S(A)$$

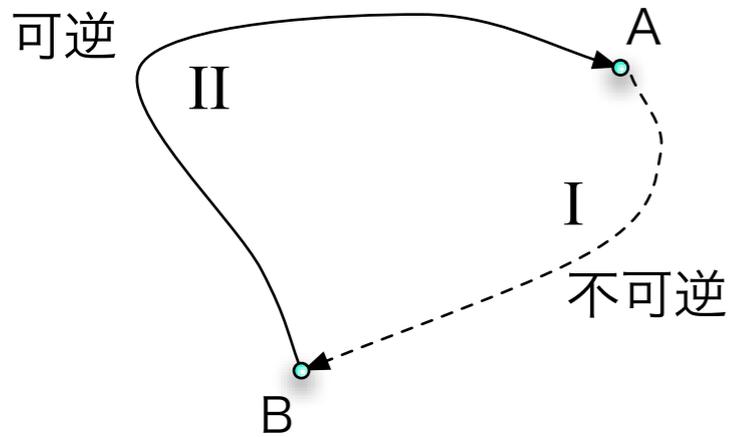
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

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

不可逆過程があると  
 $\eta < \eta(\text{Carnot})$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

path IIが可逆過程で, path Iが不可逆過程であるとする。



path IIでは,  $S(A) - S(B) = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}}$

サイクルでは,

↑が計算可能

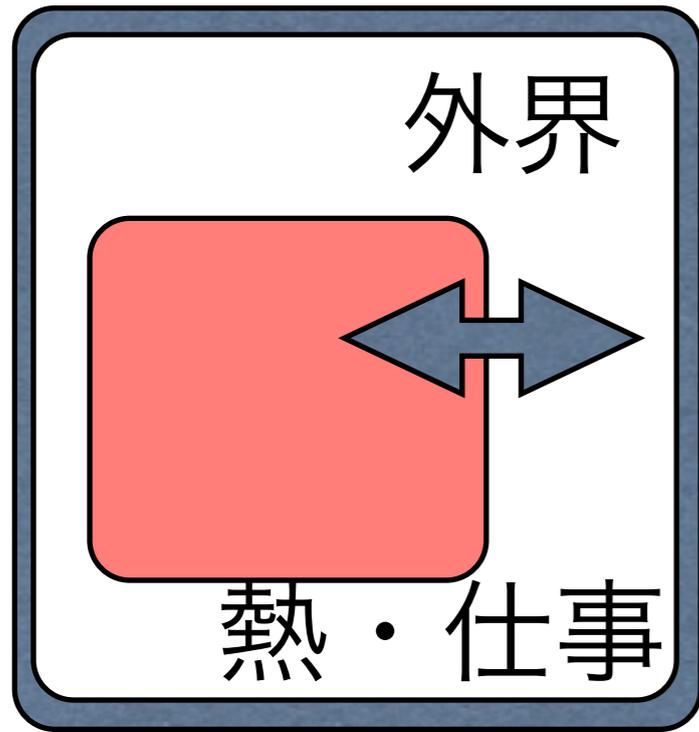
$$\begin{aligned} & \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \\ &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} \leq 0 \end{aligned}$$

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irreversible}} \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{\text{reversible}} = S(B) - S(A)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

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

# 一般の系では



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

等号：可逆

不等号：非可逆