熱力学第二法則 ・・・熱力学で最も重要な法則

本日のゴール　熱機関の**最大効率**を求める

おさらい 熱力学第一法則

$$dU = d'Q + d'W$$ ・・・エネルギー保存則

熱力学第二法則 ・・・エネルギーの**移動方向を決定づける**法則

熱の本質

おさらい(第一回)　歴史：18世紀 蒸気機関の発達

Newcommen, Watt, Stirling, etc...

効率UP↑　how?

実験

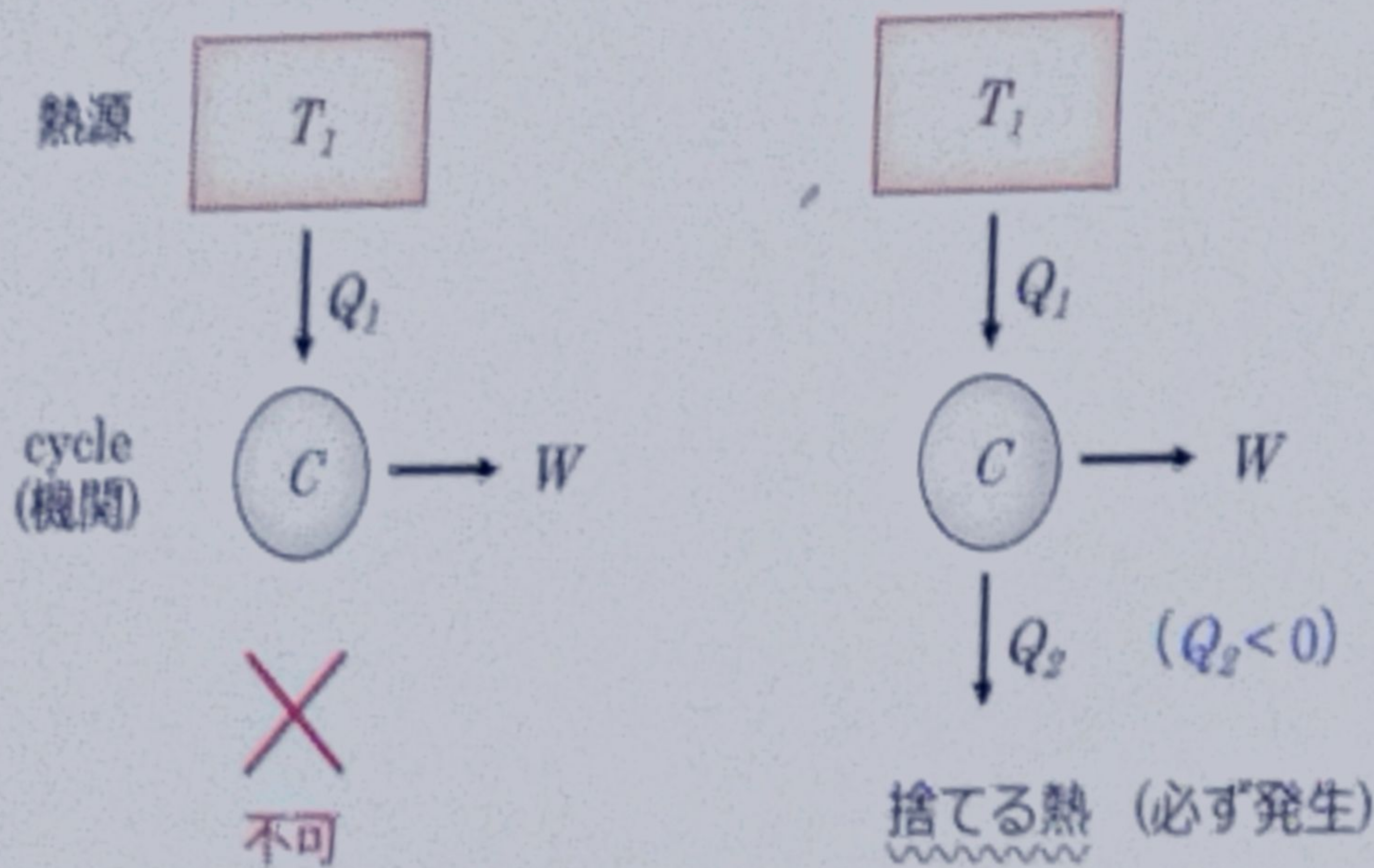
モーター

プロペラ

お湯

ペルチェ素子
（温度差で発電）

氷水



$$熱効率\ \eta = \frac{した仕事}{もらった熱量} = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

100%は不可能

熱力学第二法則

「1つの熱源から熱を吸収するだけで
それを**全て仕事に変換することは不可能**である」

（トムソンの原理）

別の表現

・低熱源から高熱源への熱の移動は不可能（クラウジウスの原理）
・摩擦により熱が発生する現象は不可逆である（プランクの原理）
・第二種永久機関は存在しない（オストワルドの原理）

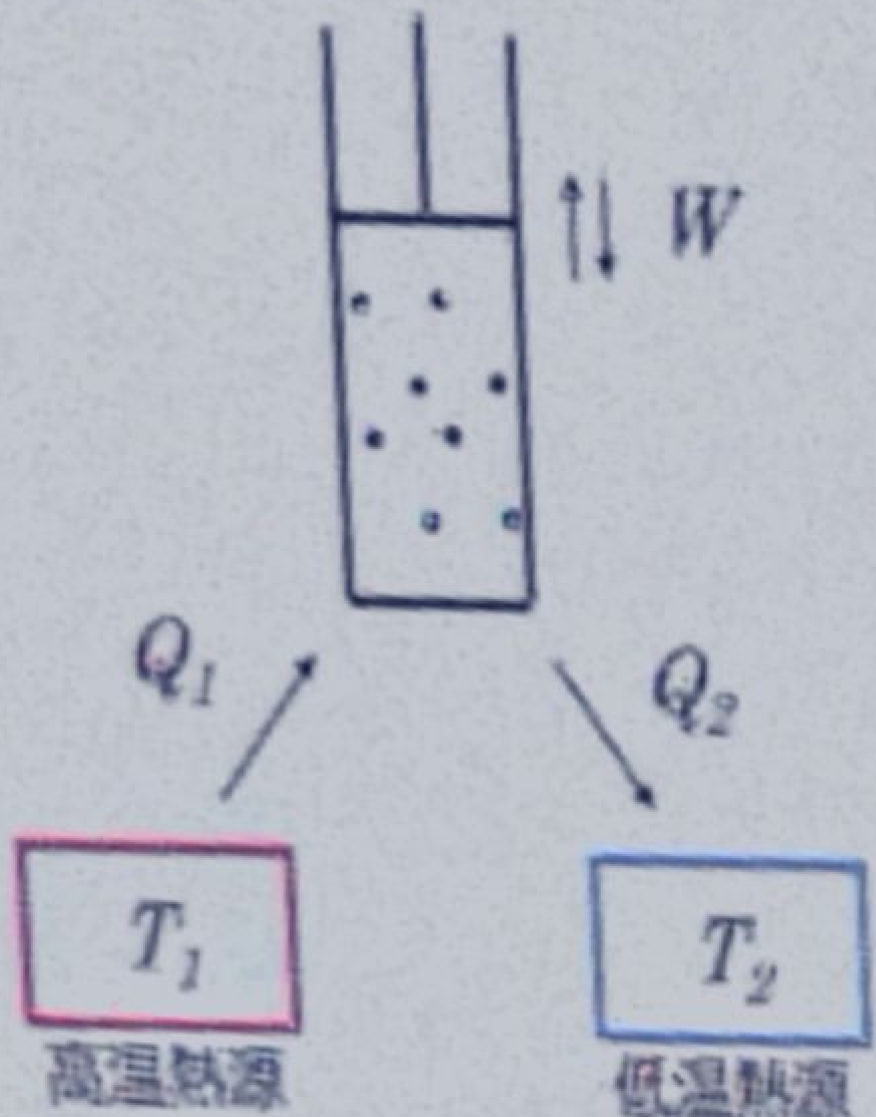
カルノーサイクル

ピストンの熱効率は？

⋮

エンジンの原型

現実的なサイクルを考える



カルノー効率　$\eta_c = 1 - \dfrac{T_2}{T_1} \quad (< 1)$

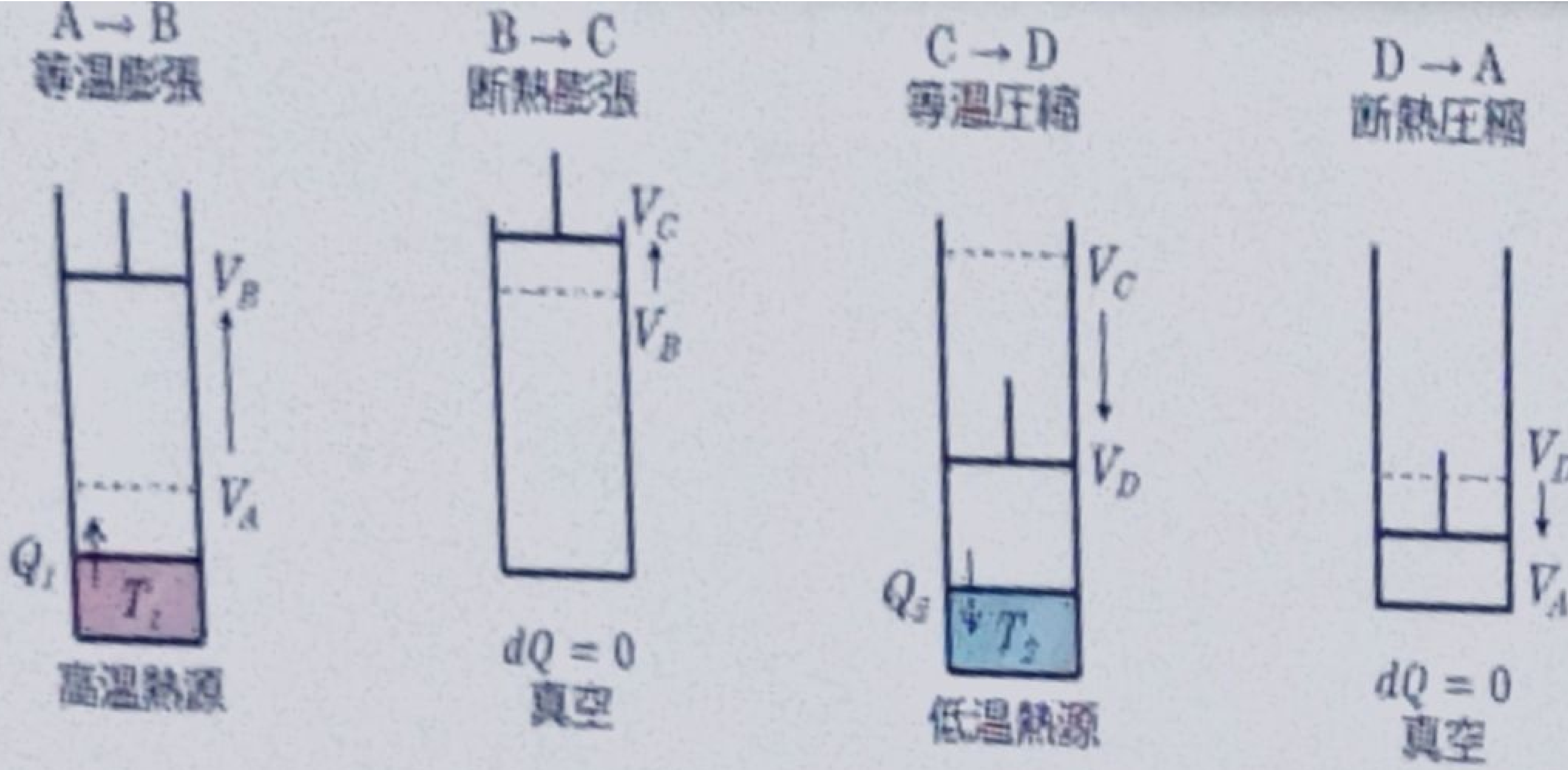
$(T_1 > T_2)$

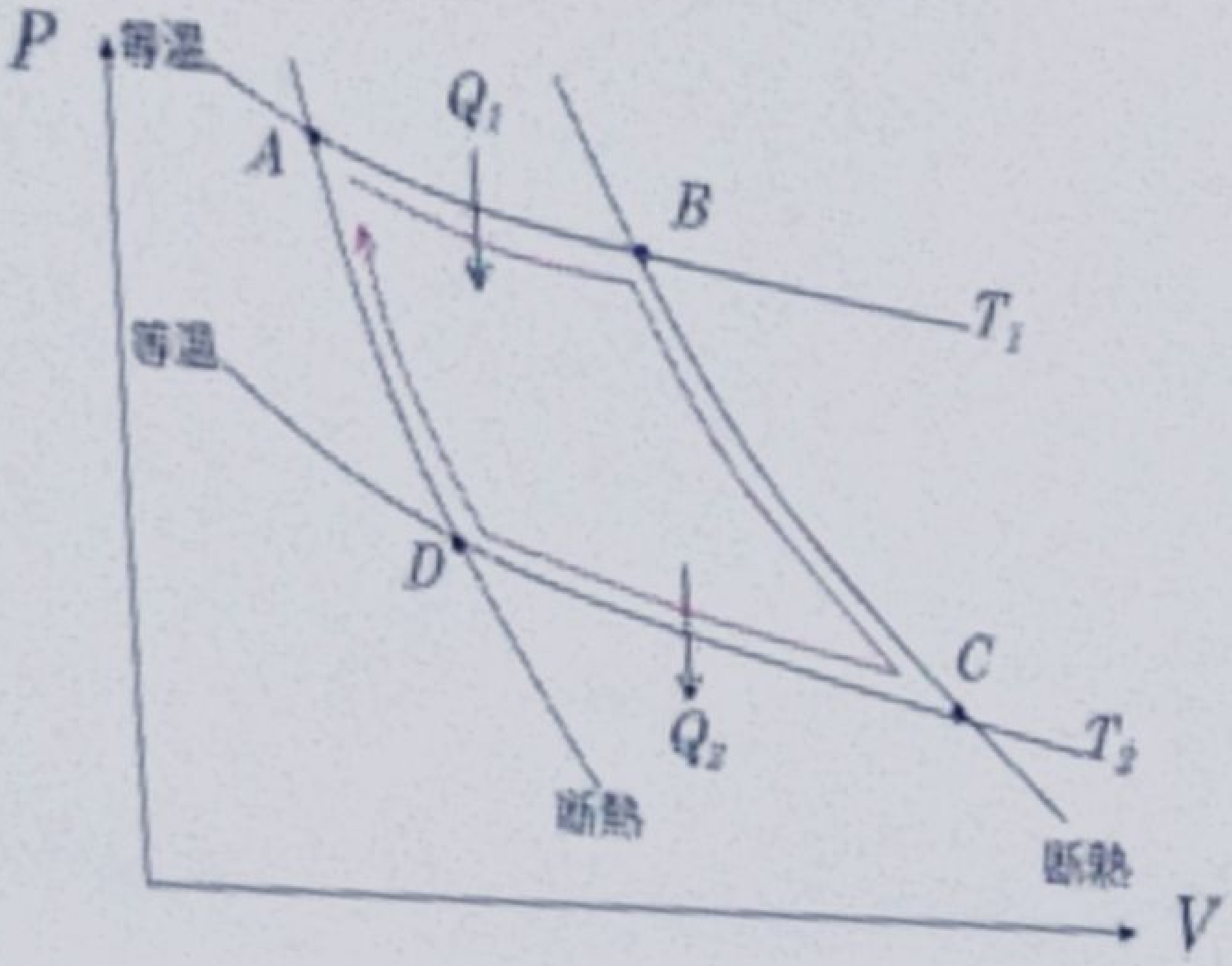
体積，物質の種類に依らず

2つの温度 T_1, T_2 のみで決まる

※理想気体

準静的過程 で考える





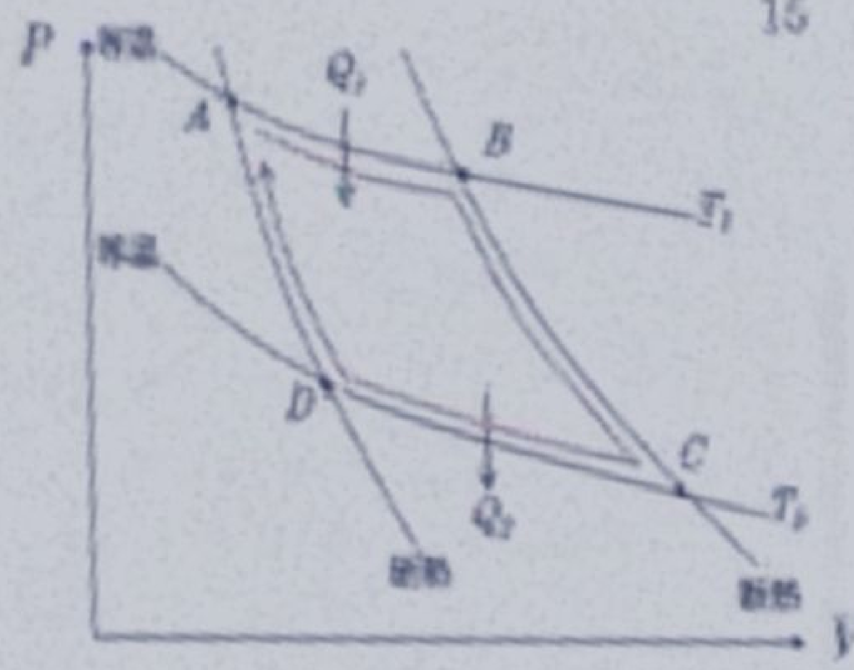
状態方程式より等温過程では

$PV =$ 一定

ポアソンの関係より

$PV^{\gamma} =$ 一定 $\left(\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}\right)$

$A \rightarrow B$ 等温膨張



状態方程式より PV = 一定

$$P_A \cdot V_A = P_B \cdot V_B$$

内部エネルギーの変化 ΔU は温度変化しないので 0

$$\Delta U = 0$$

気体が得た熱量は外部に向けてした仕事と等しい

$$Q_1 = -W_{A\to B} = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad \cdots\cdots ①$$

$$(Q_1 > 0)$$

ポアソンの関係（証明）　$PV^{\gamma} = 一定$

第一法則より　　　　断熱なので

$$dU = d'Q + d'W \qquad d'Q = 0 \qquad \therefore dU = d'W$$

C_Vの定義より　$\left(C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)$

代入

$$dU = nC_{V,m}dT$$

また

$$d'W = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

代入すると

$$\frac{C_{V,m}}{T}dT = -\frac{R}{V}dV$$

断熱変化 $V_B \to V_C$, $T_B \to T_C$ への変化を考える

$$C_{V,m} \int_{T_B}^{T_C} \frac{dT}{T} = -R \int_{(V_B)}^{V_C} \frac{dV}{V}$$

$$C_{V,m} \log\left(\frac{T_C}{T_B}\right) = -R \log\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$$

$$\left(\frac{T_C}{T_B}\right)^{C_{V,m}} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{R}$$

状態方程式より

$$P_B V_B = nRT_B, P_C V_C = nRT_C$$

$$\left(\frac{P_C V_C}{P_B V_B}\right)^{C_{V,m}} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{R}$$

$$\left(\frac{P_C}{P_B}\right)^{C_{V,m}} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{R+C_{V,m} = C_{p,m}}$$

マイヤーの関係式より

$$R + C_{V,m} = C_{p,m}$$

→ これより

$$P_B^{C_{V,m}} V_B^{C_{P,m}} = P_C^{C_{V,m}} V_C^{C_{P,m}}$$

ここで $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ とおくと

$$P_B V_B^{\gamma} = P_C V_C^{\gamma}$$

したがって

$$PV^{\gamma} = 一定$$

ポアソンの関係式が得られる

B → C 断熱膨張　$d'Q = 0$

$PV^{\gamma} = $ 一定 なので　$P_B V_B^{\gamma} = P_C V_C^{\gamma} = k$，とおく

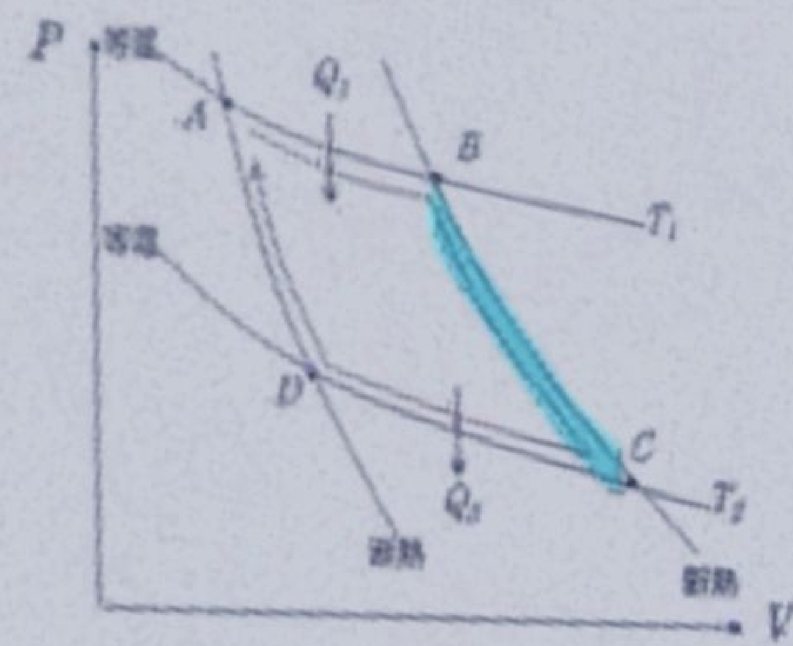
$$-W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} P dV$$

$$= \int_{V_B}^{V_C} kV^{-\gamma} dV$$

$$= \frac{k}{\gamma - 1}\left(V_B^{1-\gamma} - V_C^{1-\gamma}\right)$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1}\left(P_B V_B - P_C V_C\right)$$

$$= \frac{nR}{\gamma - 1}\left(T_1 - T_2\right) \qquad \cdots\cdots ②$$



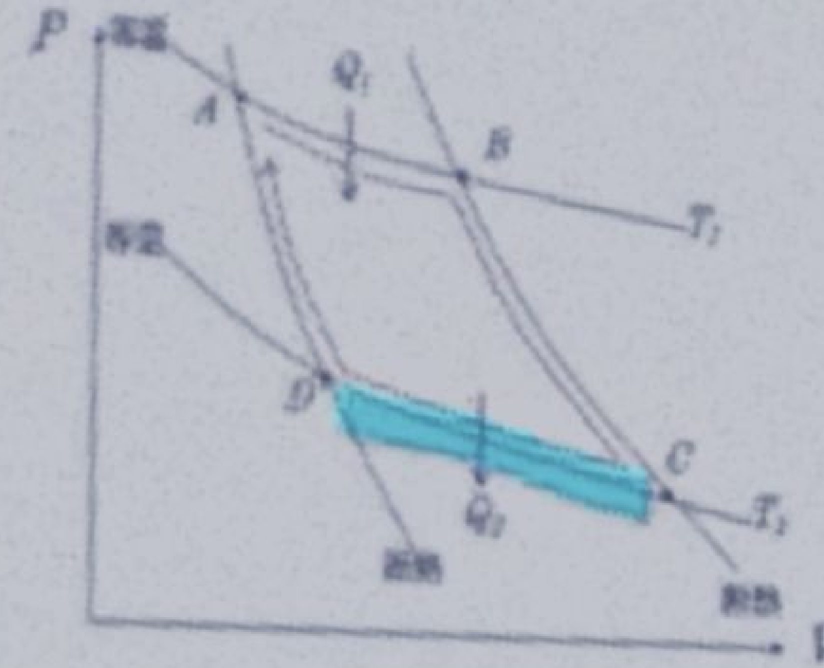
C → D 等温圧縮

外部にした仕事 $-W = Q_2$

$$Q_2 = -W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} PdV$$

$$Q_2 = nRT_2 \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \quad \cdots\cdots ③$$

$V_C > V_D$ より $Q_2 < 0$ 放熱過程



D → A 断熱圧縮

$$-W_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \quad \cdots\cdots ④$$

ここで V → T の変換を先にやっておく

ポアソンの関係より $TV^{\gamma-1} = 一定$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \qquad \cdots\cdots ⑤$$

サイクル A → B → C → D で気体が外部にした仕事

$$-W = Q_1 + Q_2$$

①〜④より

$$-W = nRT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_2 \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

⑤より

$$= nR(T_1 - T_2)\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

よって熱効率は

$$\eta_c = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2)\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{nRT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad (< 1)$$ 第二法則を満足

2つの温度 T_1, T_2 のみで決まる

第8回課題

① ポアソンの関係式を証明せよ。

~~② 様々な熱機関の熱効率を調査し、論じて下さい。~~

~~・オットーサイクル~~

~~・ディーゼルサイクル~~

~~・マイヤーサイクル~~

~~・ブレイトンサイクル~~

~~・スターリングサイクル、~~

~~等々~~

~~1つでOK、実例を交えると更にGood~~

課題を軽めにしました。