

例題 A-7

作業流体として理想気体を用いたカルノー・サイクルについて調べ、その熱効率、すなわち、作業流体が高温熱源から吸収する熱エネルギーのうち仕事に変換される割合を求めよ。

[解答]

熱サイクルの一例として、可逆機関である「カルノー・サイクル」が挙げられる。高温の熱源（温度 $T = T_1$ ）と低温の熱源（温度 $T = T_2$ ）を用意する。過程は次の4段階からなるサイクルであり、理想気体を用い、準静的過程であるとする。このときの状態変化を p - V 線図で表すと、図1（右図）のようになる：

- (1) 過程 1 → 2： 作業物質を高温の熱源（ $T = T_1$ ）に接触させて（熱を吸収する）、等温的に膨張 させる。
- (2) 過程 2 → 3： 作業物質を高温の熱源（ $T = T_1$ ）から切り離し、これを 断熱的に膨張 させ、温度を T_1 から T_2 まで冷却 させる。断熱曲線は等温曲線より勾配が急なので（式（??）参照）、変化を示す曲線は点2で折れ曲がって膨張後、点3に達する。
- (3) 過程 3 → 4： 作業物質を低温の熱源（ $T = T_2$ ）に接触させて 等温的に圧縮 し（熱を放出する）、過程 3 → 4 の変化をおこなわせる。等温圧縮の終点4は適当に選んで、次の第4段階で点1に戻るようにする。
- (4) 過程 4 → 1： 作業物質を低温の熱源から（ $T = T_2$ ）から切り離し、断熱的に圧縮 させて点1に戻る。これで1サイクルを終わる。

このサイクルの全仕事 W は、積分の上限と下限に各過程の分岐点を取り、経路の向きに注意して（図 ?? 参照）、

$$W = \int_1^2 p dV + \int_2^3 p dV - \int_4^3 p dV - \int_1^4 p dV \quad (1)$$

となるが、この積分は、式（??）にあるように、 p - V 線図に示されるサイクルの面積に等しくなる。つまり、積分経路（サイクルの経路）に沿った一周積分を \oint で表すと、式（1）の全仕事 W は、次式のように記述される。

$$W = \oint p dV \quad (2)$$

次に、過程 1 → 2 で吸収した熱量 Q_1 と、過程 3 → 4 で放出した熱量 Q_2 について調べてみよう。理想気体に対する熱力学の第一法則は、式（??）より、

$$dQ = \underbrace{mc_v dT}_{=dU} + p dV \quad (3)$$

であるが、過程 1 → 2 と過程 3 → 4 はともに等温変化であるので、式（3）の右辺第一項（内部エネルギー）はゼロとなる。すなわち、過程 1 → 2（ $T = T_1$ ）で吸収した熱量 Q_1

と、過程 3 → 4 ($T = T_2$) で放出した熱量 Q_2 はそれぞれ、 $\int dQ = \int p dV$ より、

$$\text{過程 } 1 \rightarrow 2: Q_1 = \int_1^2 p dV \quad (4)$$

$$\text{過程 } 3 \rightarrow 4: Q_2 = \int_4^3 p dV \quad (5)$$

となるが、ここで理想気体の状態方程式より、

$$\text{過程 } 1 \rightarrow 2: p = \frac{mRT_1}{V} \quad (6)$$

$$\text{過程 } 3 \rightarrow 4: p = \frac{mRT_2}{V} \quad (7)$$

であるので、式 (6) を式 (4) に、式 (7) を式 (5) に代入して、

$$\text{過程 } 1 \rightarrow 2: Q_1 = mRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = mRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (8)$$

$$\text{過程 } 3 \rightarrow 4: Q_2 = mRT_2 \int_4^3 \frac{dV}{V} = mRT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (9)$$

となる。したがって、サイクル一周 (過程 1 → 2 → 3 → 4 → 1) で熱力学の第一法則を考えると、過程 2 → 3 と過程 4 → 1 は断熱変化なので $dQ = 0$ であることに注意して、

$$\underbrace{\oint dQ}_{=Q_1-Q_2} = \underbrace{\oint dU}_{=0} + \underbrace{\oint p dV}_{\text{式 (2) の } W} \quad (10)$$

となる。つまり、カルノー・サイクルの全仕事 W は

$$W = Q_1 - Q_2 = mRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - mRT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (11)$$

最後に、カルノー・サイクルの熱効率について考えてみよう。サイクルの熱効率 η は式 (??) で説明したように、正味の仕事 $W = Q_1 - Q_2$ を加熱量 Q_1 で割ったものなので、

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (12)$$

である。熱量 Q_1 と Q_2 はすでに求められているので、式 (12) に、式 (8) と式 (9) を代入すると、

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)}{T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \quad (13)$$

となる。さらに、式 (13) に含まれる体積 $V_1 \sim V_4$ を消去することを考える。過程 2 → 3 と過程 4 → 1 はともに可逆断熱変化であるので、ポアソンの公式 (??) を用いることができる：

$$\text{過程 } 2 \rightarrow 3: T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1} \quad (14)$$

$$\text{過程 } 4 \rightarrow 1: T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1} \quad (15)$$

式 (14) を式 (15) で割って,

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (16)$$

であるので, 式 (16) を式 (15) に代入して, カルノー・サイクルの熱効率 η は

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (17)$$

のように求められる. 実は, これが作業物質の種類によらず温度 T_1 と T_2 の間で働く熱機関の最大効率であることが知られている. たとえば, 摂氏 $100[^\circ\text{C}]$ ($T = 373[\text{K}]$) と $0[^\circ\text{C}]$ ($T = 273[\text{K}]$) の間で働く熱機関の最大効率は, 式 (17) より, $\eta = 1 - 273/373 = 26.8\%$ である. このように, 一般に熱効率は小さく, 大部分の熱は無駄に捨てられる.

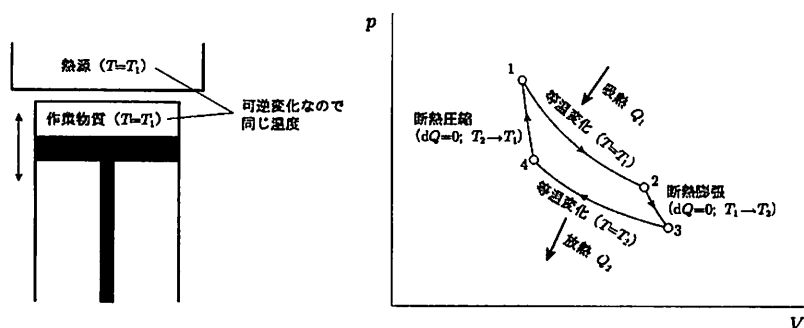


図 1: カルノー・サイクルの概念図と p - V 線図

例題 A-14

絶対温度 T_h , T_l ($T_h > T_l$) の二つの熱源の間で働く気体定数 R , 比熱比 κ (一定) の理想気体を作業流体に用いたカルノーの熱機関がある. これについて次の問に答えよ. ただし, 作業流体の質量を m とする.

- (1) この熱機関が行うカルノー・サイクルについて説明せよ. そして, このサイクルにおける作業流体の状態の変化の概略を p - V 線図および T - S 線図で示せ.
- (2) この熱機関から 1 サイクル当たり得られる正味の仕事 W であるとき, このサイクルにおける作業流体の圧力の最大値と最小値の比の値およびエントロピーの最大値と最小値との差を求めよ.

[解答]

まず最初に, 例題 A-7 で扱った, カルノー・サイクルについて復習しておこう. 図 2 に示すように, カルノー・サイクルは, 高温熱源 (温度 T_h) から熱量 Q_1 をとり, 低温熱源 (温度 T_l) に熱量 Q_2 を与え, 外へ $dW = Q_1 - Q_2$ の仕事をする. 図 2 の p - V 線図で各過程をまとめておくと次のようになる.

- (1) 過程 1 → 2: 温度 T_h で熱量 Q_1 を吸収 (等温変化)
- (2) 過程 2 → 3: 断熱膨張で温度が $T_h \rightarrow T_l$ に上昇 (断熱変化)
- (3) 過程 3 → 4: 温度 T_l で熱量 Q_2 を放出 (等温変化)
- (4) 過程 4 → 1: 断熱圧縮で温度が $T_l \rightarrow T_h$ に降下 (断熱変化)

このサイクルがする仕事 W は、式 (11) と式 (16) より、

$$W = Q_1 - Q_2 = mR(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (18)$$

熱効率 η は、式 (17) より、

$$\eta = 1 - \frac{T_l}{T_h} \quad (19)$$

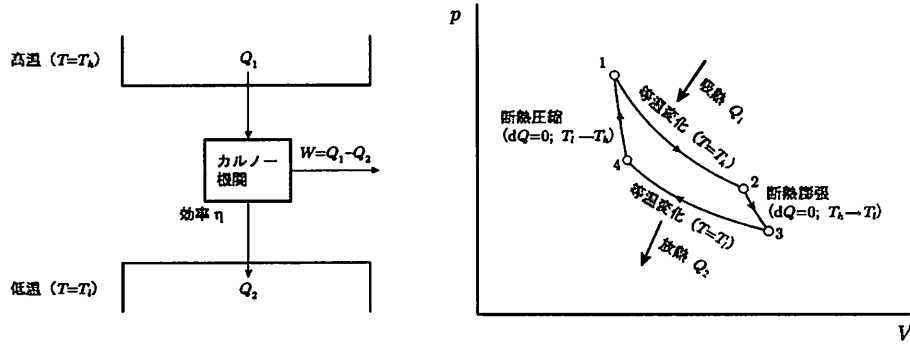


図 2: カルノー・サイクルの p - V 線図

それでは、本間について考えてみよう。過程 1 → 2 (等温過程) では熱量 Q_1 を吸収するが、この Q_1 はエントロピー ($dS = dQ/T$) を用いて、

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_1^2 dQ = \int_1^2 T dS \quad (\text{等温変化なので, } T = T_h) \\ &= T_h \int_1^2 dS = T_h (S_2 - S_1) \end{aligned} \quad (20)$$

となる¹。他方、過程 3 → 4 (等温過程) では熱量 Q_2 を放出するが、同様にして、この Q_2 は

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_3^4 dQ = \int_3^4 T dS \quad (\text{等温変化なので, } T = T_l) \\ &= T_l \int_3^4 dS = T_l (S_4 - S_3) \quad (\text{過程 2} \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1 \text{ は断熱なので } S_3 = S_2, S_4 = S_1) \\ &= -T_l (S_2 - S_1) < 0 \end{aligned} \quad (22)$$

¹等温過程 1 → 2 におけるエントロピーの変化量は、式 (??) より、

$$S_2 - S_1 = mc_v \ln \frac{T_h}{T_l} + mR \ln \frac{V_2}{V_1} = mR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (21)$$

である。

ここで、カルノー機関から出ていく向きを正にとれば、過程 $3 \rightarrow 4$ で

$$Q_2 = T_l (S_2 - S_1) > 0 \quad (23)$$

の熱量をカルノー機関から外へ放出する。したがって、カルノー機関が外へする仕事 W は、式 (18) に式 (20) と式 (23) を代入して、

$$W = Q_1 - Q_2 = T_h (S_2 - S_1) - T_l (S_2 - S_1) = (T_h - T_l) (S_2 - S_1) \quad (24)$$

となるので、エントロピーの最大値 S_2 と最小値 S_1 の差は

$$S_2 - S_1 = \frac{W}{T_h - T_l} \quad (25)$$

それでは、以上の内容について、温度 T とエントロピー S の関係を図示すると、図3のようになる。この図を T - S 線図という。

- 過程 $1 \rightarrow 2$ ($T = T_h$) と過程 $3 \rightarrow 4$ ($T = T_l$) は等温過程 ($dT = 0$) であるので $T = \text{一定}$ 。
- 過程過程 $2 \rightarrow 3$ と過程 $4 \rightarrow 1$ は可逆断熱過程 ($dS = 0$) であるので $S = \text{一定}$ 。

以上から、カルノー・サイクルの T - S 線図は図3のように長方形になることが分かる。

また、過程 $1 \rightarrow 2$ で吸収する熱量 Q_1 は、式 (20) より、図3の長方形 $1 \rightarrow 2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow 1$ の面積であることが分かる。他方、過程 $3 \rightarrow 4$ で放出する熱量 Q_2 は、式 (23) より、図3の長方形 $4 \rightarrow 3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow 4$ の面積である。したがって、カルノー・サイクルがする仕事 W は、 $W = Q_1 - Q_2$ より、図3の影部分の面積となる。

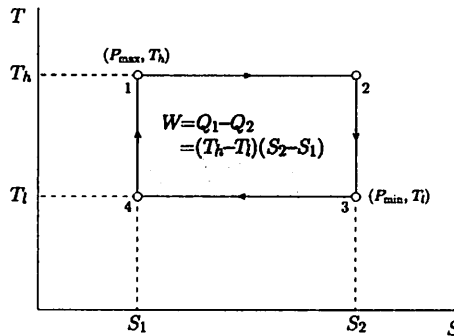


図 3: カルノー・サイクルの T - S 線図

カルノー・サイクルの p - V 線図より、状態 1 で圧力は最大値 p_{\max} となり、状態 3 で最小値 p_{\min} となることが分かる。そこで、状態 1 と状態 3 のエントロピーの差 ($dS = dQ/T$) を考えると、式 (??) より、

$$S_3 - S_1 = mc_p \ln \frac{T_3}{T_1} - mR \ln \frac{p_3}{p_1} = mc_p \ln \frac{T_l}{T_h} - mR \ln \frac{p_{\min}}{p_{\max}} \quad (26)$$

さらに、 T - S 線図 3 より、 $S_3 = S_2$, $T_1 = T_h$, $T_3 = T_l$ であるので、式 (26) は、

$$S_3 - S_1 = S_2 - S_1 = mc_p \ln \frac{T_l}{T_h} - mR \ln \frac{p_{\min}}{p_{\max}} \quad (27)$$

となる。しかるに、式 (25) より、 $S_2 - S_1 = W/(T_h - T_l)$ なので、式 (27) は

$$\underbrace{\frac{W}{T_h - T_l}}_{=S_2-S_1} = mc_p \ln \frac{T_l}{T_h} - mR \ln \frac{p_{\min}}{p_{\max}} \Leftrightarrow \ln \frac{p_{\min}}{p_{\max}} = \frac{c_p}{R} \ln \frac{T_l}{T_h} - \frac{W}{mR(T_h - T_l)} \quad (28)$$

ここで、比熱比 $\kappa = c_p/c_v$ とマイヤーの式 (??) より、 $c_p/R = \kappa/(\kappa - 1)$ であるので、式 (28) は

$$\ln \frac{p_{\min}}{p_{\max}} = \underbrace{\frac{\kappa}{\kappa - 1} \ln \frac{T_l}{T_h}}_{=\ln \left(\frac{T_l}{T_h}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}} - \underbrace{\frac{W}{mR(T_h - T_l)}}_{=\ln e^{-\frac{W}{mR(T_h - T_l)}}} \Leftrightarrow \ln \frac{p_{\min}}{p_{\max}} = \ln \left\{ \left(\frac{T_l}{T_h} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \exp \left[-\frac{W}{mR(T_h - T_l)} \right] \right\} \quad (29)$$

となる。したがって、 p_{\max} と p_{\min} の比は、分子と分母の逆数をとって、次式となる。

$$\frac{p_{\max}}{p_{\min}} = \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \exp \left[\frac{W}{mR(T_h - T_l)} \right] \quad (30)$$

別解： 実のところ、式 (30) は次のようにしても得られる。 p_{\max} と p_{\min} の比を次のように分解する。

$$\frac{p_{\max}}{p_{\min}} = \frac{p_1}{p_3} = \frac{p_1}{p_2} \times \frac{p_2}{p_3} \quad (31)$$

過程 1 → 2 は等温変化 ($dT = 0$; $T = T_h = \text{一定}$) であるので、熱力学の第 1 法則 ($dQ = mc_v dT + p dV = p dV$) と理想気体の状態方程式 ($pV = mRT$) より、機関が吸収する熱量 Q_1 は

$$Q_1 = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{mRT}{V} dV = mRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (32)$$

さらに、理想気体の状態方程式より、 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (過程 1 → 2 は等温変化) が成り立つので、式 (32) は

$$Q_1 = mRT_h \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (33)$$

ここで、カルノー・サイクルがする仕事 W と熱効率 η は、式 (12) および式 (17) (もしくは、式 (19)) より、

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_l}{T_h} \Leftrightarrow W = Q_1 \left(1 - \frac{T_l}{T_h} \right) \Leftrightarrow Q_1 = \frac{T_h W}{T_h - T_l} \quad (34)$$

であるので、式 (34) を (33) に代入して、

$$\frac{T_h W}{T_h - T_l} = mRT_h \ln \frac{p_1}{p_2} \Leftrightarrow \frac{p_1}{p_2} = \exp \left[\frac{W}{mR(T_h - T_l)} \right] \quad (35)$$

他方、過程 $2 \rightarrow 3$ は可逆断熱変化 ($dQ = 0$) であるので、ポアソンの公式 (??) ($pV^\kappa =$ 一定) と、状態 2 と 3 での理想気体の状態方程式を代入して、

$$\left. \begin{aligned} p_2 V_2^\kappa &= p_3 V_3^\kappa \\ V_2 &= \frac{mRT_h}{p_2} \\ V_3 &= \frac{mRT_l}{p_3} \end{aligned} \right\} \Rightarrow p_2 \left(\frac{T_h}{p_2} \right)^\kappa = p_3 \left(\frac{T_l}{p_3} \right)^\kappa \Leftrightarrow \frac{T_h^\kappa}{p_2^{\kappa-1}} = \frac{T_l^\kappa}{p_3^{\kappa-1}} \quad (36)$$

したがって、

$$\frac{p_2}{p_3} = \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (37)$$

となるので、結局、式 (35) と式 (37) を式 (31) に代入することによって、式 (30) を得ることができる。

覚えておこう (カルノー・サイクル)

カルノー・サイクルは、高温熱源 (温度 T_h) から熱量 Q_1 をとり、低温熱源 (温度 T_l) に熱量 Q_2 を与え、外へ $dW = Q_1 - Q_2$ の仕事をする。図4の p - V 線図、および、図5の T - S 線図で各過程をまとめておくと次のようになる。

- (1) 過程 1 → 2 : 温度 T_h で熱量 Q_1 を吸収 (等温変化)
- (2) 過程 2 → 3 : 断熱膨張で温度が $T_h \rightarrow T_l$ に上昇 (断熱変化)
- (3) 過程 3 → 4 : 温度 T_l で熱量 Q_2 を放出 (等温変化)
- (4) 過程 4 → 1 : 断熱圧縮で温度が $T_l \rightarrow T_h$ に降下 (断熱変化)

過程 1 → 2 で吸収する熱量 Q_1 と、過程 3 → 4 で放出する熱量 Q_2 は、等温変化であることに注意して、熱力学の第1法則より、

$$Q_1 = mRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (38a)$$

$$Q_2 = mRT_l \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (38b)$$

これは、 $dQ = T dS$ より、

$$Q_1 = \int_1^2 dQ = \int_1^2 T_h dS = \underbrace{T_h (S_2 - S_1)}_{\text{面積に対応}} \quad (39a)$$

$$-Q_2 = \int_3^4 dQ = \int_2^1 T_l dS = T_l (S_1 - S_2) \Leftrightarrow Q_2 = \underbrace{T_l (S_2 - S_1)}_{\text{面積に対応}} \quad (39b)$$

のようにも書くことができる。

このサイクルがする仕事 W と熱効率 η は、それぞれ

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (40)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_l}{T_h} \quad (T_h \text{ と } T_l \text{ は絶対温度 [K]}) \quad (41)$$

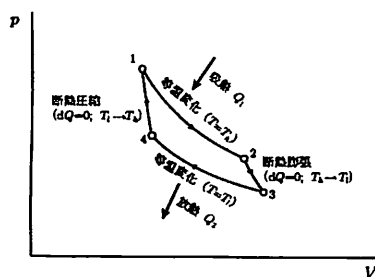


図 4: カルノーサイクルの p - V 線図

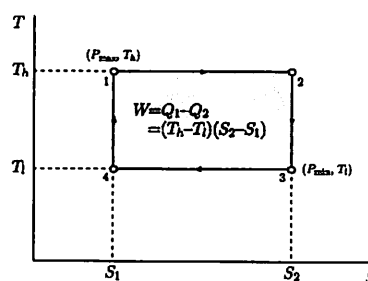


図 5: カルノーサイクルの T - S 線図

例題 A-19

可逆機関の作業流体の状態変化を p - V 線図および T - S 線図で表すと閉曲線が得られる。これらの閉曲線によって囲まれる図形の面積はたがいに等しいことを示せ。

[解答]

図 6 に示すように、一般に熱機関の場合、 p - V 線図は左上がり、 T - S 線図は右上がり、左下がりの閉曲線となる。

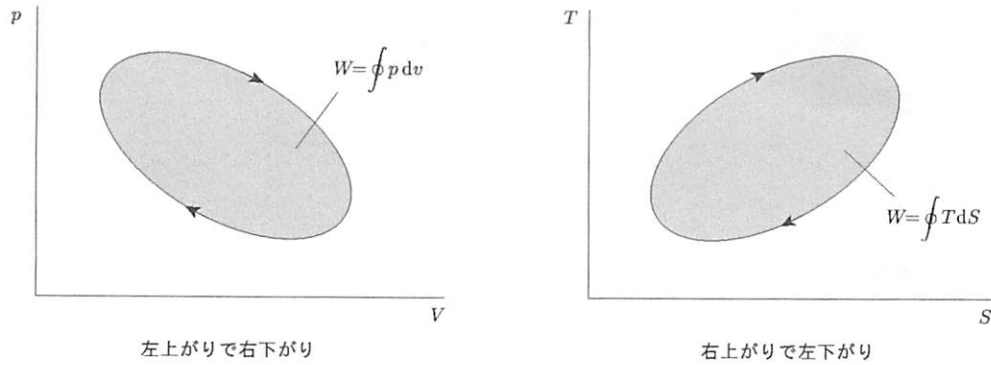


図 6: 熱機関の p - V 線図と T - S 線図

熱力学の第 1 法則を、サイクル 1 周で積分すると、

$$\oint T dS = \oint dU + \oint p dV \quad (42)$$

であるが、 $dU = 0$ であるので²、

$$\oint T dS = \oint p dV \quad (44)$$

を得る。したがって、題意は示された。

²たとえば、図 5 のカルノー・サイクルの場合、過程 $1 \rightarrow 2$ と過程 $3 \rightarrow 4$ は等温過程、過程 $4 \rightarrow 1$ は逆向きであることに注意して、

$$\oint dU = mc_v \underbrace{\Delta T_{1 \rightarrow 2}}_{=0} + mc_v \Delta T_{2 \rightarrow 3} + mc_v \underbrace{\Delta T_{3 \rightarrow 4}}_{=0} + mc_v \underbrace{\Delta T_{4 \rightarrow 1}}_{=-\Delta T_{2 \rightarrow 3}} = 0 \quad (43)$$

となることが分かる。