

熱力学 ver.2.9.6

ヒカル@ヒカルの家/Hikaru's House

平成 26 年 5 月 16 日

概要

熱力学は極めて多数の粒子系の現象論 ($N \sim N_A = 6.02 \times 10^{23}$ [1/mol]: Avogadro 数) である。これまで学んできた Newton 力学は考え方は運動方程式がわかればすべての時間の物体の状態を記述でき、それを時間を遡る過程を実行すれば元の状態に戻すことができた。これはいわば可逆な過程であったことを意味する。しかし世の中には不可逆な現象も存在する。覆水盆に返らずと言う言葉が、世の中には完全に再現できない事象は多く存在する。というかむしろ現実では完全に可逆な現象など存在しない。世の中すべての事象が可逆な現象であったら死者もよみがえってしまう。基本的にこのような不可逆な現象論は

「極めて多数の粒子の確率・統計的な振る舞い」

によって説明される。

経験的にわかるかと思うが、 n 粒子の運動を記述しようと思ったら n 個の運動方程式を解かなければならない。2 体問題であれば中心力問題に帰着させることも可能だが、3 体以上になると解析的に一般解を求めることはできない。そういった場合にどうやって問題を考えるかということとコンピュータを用いた演算を行うなどの方法があるわけだが、それはまた別のお話である。

仮に n 個の粒子全ての運動を正確に記述できたとする。Newton 力学に乗っ取るのであれば、 N 個の粒子を時間に対して逆行させるように動かせばあらゆる現象を可逆にできるだろう。これはいわばドラえもんタイムふるしき状態である。人間も無数の粒子の運動によって成り立っていると考えると、この手法なら死者も生き返ることになる。しかし現実はそのような多数の粒子の個々に対してミクロに考えることはできないから、 n 個の粒子を一つの塊として考えることにする。ここで、ある逆転が生じる。 n 粒子系において各粒子の運動を正確に記述することはできないが、それ全体を一つの集まりと見ることで考えるべき要素が大きく減るのである。つまり粒子の数が極めて大きくなることで、問題の扱いが簡単になるのである。特にマクロな系が平衡状態という特殊な状態にあるときには、力学の問題を完全に解かずともマクロな物理量の様子を正確に表現することが可能になる。要するに、ミクロな世界をごちゃごちゃ考える必要がなくなる。マクロな系が不変状態に落ち着くことで、系が強い普遍性を持つのである。一見逆説的な議論に思えるかもしれないが、これは統計学に基づく理論によって成立する。より詳しい内容は大学以降で学習するとして、今回は熱力学とはなんたるかを学んでほしい。

1 序論

1.1 高校で扱う超多粒子系

高校までで扱う熱力学は非常に理想的な状態を考えている。特に、理想気体、といった場合、

1. 分子間力 = 0 *i.e.* 相互作用しない
2. 分子の体積 = 0 *i.e.* 分子は質点とみなせる

という条件のもとで考える。高校生のうちはこのことが何に影響してくるかはよくわからないかもしれないが、大学以上で熱力学をミクロに考えようと思った場合、ここで無視した作用をすべて考慮しなければならないようになってくる。これは非常に面倒な計算が必要になるため、いわばここで行っているのはそういった繁雑な計算を省く作業に相当する。このようにして、高校生はマクロな状態を考える。なお、ここまでの理想化によって高校生が扱う熱力学は非常にきれいな数式で表現できるようになっている。そのためこれまで扱ってきた物理よりもいささか覚えることも少なくなっているので、特に身構える必要はない。

気体のマクロな平衡状態を表す変数は、経験的に次の変数を用いる。

$$P[\text{N/m}^2], V[\text{m}^3], \rho[\text{kg/m}^3], U[\text{J}], n[\text{mol}], T[\text{K}] \dots \quad (1)$$

1.2 熱力学の原理・法則

熱力学で扱う重要な法則は 4 つである。

- 熱力学第 0 法則
- 熱力学第 1 法則
- 熱力学第 2 法則
- 熱力学第 3 法則

このうち第 2 法則はほぼ大学範囲、第 3 法則については完全に大学以上のレベルの内容である。また、この後に紹介するが熱力学第 0 法則は温度の存在を定義するものであるから特に覚える必要があるものではない。高校生が覚えるべき法則は熱力学第 1 法則ただ一つである。

熱力学第 0 法則

温度が存在する。

そもそも絶対温度の定義だが、温度 T の平衡状態において

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad \text{ただし、} k_B = 1.38 \times 10^{-23} [J/K]: \text{ Boltzman 定数} \quad (2)$$

から求められる温度 T が絶対温度である。

2 気体分子運動論

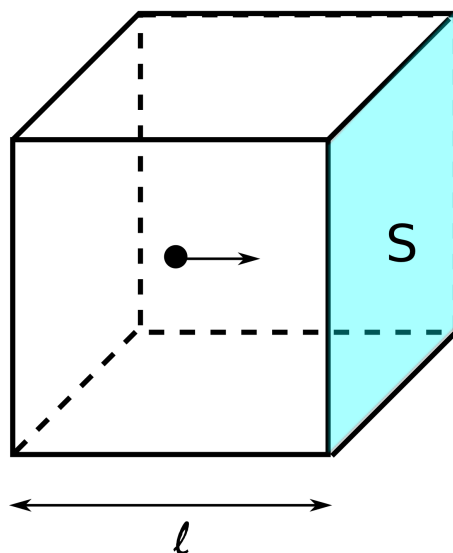


図 1: 気体分子運動論のモデル。一辺が l の立方体空間を考える。

圧力 p を分子の運動から議論する。

辺の長さが l の立方体を考える。気体と容器は温度 T の平衡状態にあり、熱の出入りはないとする。分子と壁の衝突は弾性衝突としよう。1つの分子が面 S との衝突によって得る力積は、

$$-mv_x - mv_x = -2mv_x \quad (3)$$

このとき、面 S が得る力積は $2mv_x$ であり、この分子が時間 t との間に面 S と衝突する回数は $\frac{v_x}{2l}t$ 。よって、この間に分子が S に与える力積の総和は、

$$2mv_x \times \frac{v_x}{2l}t = \frac{mv_x^2}{l}t \quad (4)$$

全分子がこの間に S に与える力積 I は、

$$I = \sum \frac{mv_x^2}{l}t = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{l}t \quad (\because \overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum v_x^2) \quad (5)$$

S が受ける平均の力 F は

$$F = \frac{I}{t} = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{l} \quad (6)$$

ここで、

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum v^2 = \frac{1}{N} \sum v_x^2 + \frac{1}{N} \sum v_y^2 + \frac{1}{N} \sum v_z^2 = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (7)$$

等方性より

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (8)$$

と考えられるので、

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} \quad (9)$$

$F = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{l}$ より

$$p = \frac{F}{l^2} = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{3l^3} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V} \quad (10)$$

$$pV = \frac{2}{3}N\frac{1}{2}m\overline{v^2} = Nk_B T = nN_A k_B T = nRT \quad (11)$$

よって平衡状態で成り立つ理想気体の運動方程式が導かれた。

分子の速さの目安

2乗平均速度

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3N_A k_B T}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (M : 1\text{mol の mass}, R = k_B N_A = 8.31[\text{J/mol} \cdot \text{K}] : \text{気体定数}) \quad (12)$$

Ex) 空気 $M = 29 \times 10^{-3}[\text{kg/mol}]$, $17[^\circ\text{C}] = 290[\text{K}]$ で

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 290}{29 \times 10^{-3}}} \approx 500[\text{m/s}] \quad (13)$$

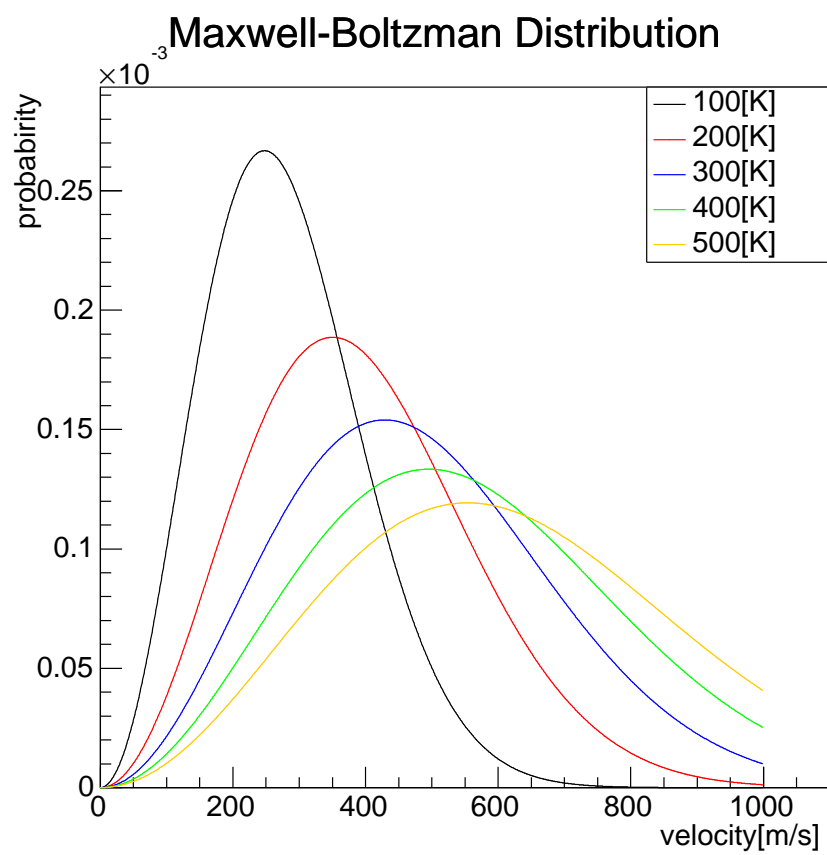


図 2: 窒素分子を仮定した時のマクスウェル-ボルツマン分布。300K 付近ではおよそ 500m/s から少し低いくらいにピークがある。あくまで二乗平均速度とピーク速度は異なることに注意しよう。

3 内部エネルギー U

気体の内部エネルギーは気体の構成分子の内部運動エネルギーと内力の位置エネルギーの合計によってあらわされる。さらに理想気体ならば分子間力は 0 であるから、内力の位置エネルギーは 0 とみなせる。よって気体の内部エネルギーとはすなわち内部運動エネルギーの合計と考えられる。

3.1 単原子分子の場合 $n\text{mol}$ あたり

内部運動エネルギー U は

$$U = \frac{1}{2}mv^2 \times nN_A = \frac{3}{2}k_B T nN_A = \frac{3}{2}nRT \quad (14)$$

とかける。このとき、空間的対称性を考えれば、

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}k_B T \quad (15)$$

となる。つまり、1 つの自由度に対し、温度 T の平衡状態では $\varepsilon = \frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが分配されると考えられる。自由度が増えたとき、成り立つことが予想される (エネルギー等分配則)。

以下、エネルギー等分配則の観点から考える。

3.1.1 単原子分子の場合

単原子分子は原子一個からなる分子であるからその自由度は 3 である。だから内部運動エネルギー U は

$$U = 3\varepsilon \times nN_A = \frac{3}{2}nRT \quad (16)$$

となる。

3.1.2 2 原子分子の場合

簡単のため 2 原子の距離は一定とみなす。2 原子からなる系の重心の自由度は 3、重心の周りの回転の自由度 2 であるから分子の自由度としては 5 である。よって、

$$U = 5\varepsilon \times nN_A = \frac{5}{2}nRT \quad (17)$$

となる。

4 熱力学第 1 法則

内部エネルギー U を持つ気体を考える。この気体に熱量 Q を与えたとする。この熱量 Q によって気体の内部エネルギーは dU 増加し、また外部に対して仕事 W を行う。式で表すと、

$$Q = dU + W \quad (18)$$

となる。これを熱力学第 1 法則という。この法則自体は熱力学におけるエネルギー保存則を表していて、熱・エネルギー・仕事という 3 つの異なるエネルギーの形を示している。

各項の細かい意味を見れば、 dU は内部エネルギーの変化分であるから、これの正負は内部エネルギーの増減をそのまま示している。 Q は気体に与えられた熱量であるから、言い換えれば気体の吸収した熱量である。これが

負であれば、気体は負の熱量を吸収した、すなわち熱を放出したことを意味する。そして W は外部に対してした仕事であるが、これも負であれば、外部からされた仕事ということになる。

ここで熱力学第一法則をおぼえやすいように、あえて添え字をつけておこう。

$$Q_{\text{in}} = dU + W_{\text{out}} \quad (19)$$

これはあくまで一例である。気体を受けるものについては in、気体が放出するものには out の添え字を付けたに過ぎない。あくまでこれは一例だが、わかればどのように表現してもいい。¹

4.1 気体が外界にする仕事 W

気体が外界にする仕事を考える。まずはピストンの中に入っている気体を考えよう。ピストンの断面積を S , 内部の気体の圧力を $p(x)$ とする。気体がピストンを押す力は $p(x)S$ とかける。この力によってピストンの位置が x から $x + dx$ だけ動いたとき、気体がピストンに対してした仕事は $p(x)Sdx$ である。これが気体の微小体積変化に対してピストンにされた仕事である。なのでこの位置 x が x_1 から x_2 まで変化したとすれば、

$$W = \int_{x_1}^{x_2} p(x)Sdx \quad (22)$$

とかける。

同時に Sdx で気体の体積の微小変化 dV と考えればこの式は書き換えられて、

$$W = \int_{x_1}^{x_2} p(x)Sdx = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV \quad (23)$$

と書き直せる。気体の圧力 p は積分変数が x から V に変わったので書き直した。この気体が圧力の変数として書けるのは、状態方程式でわかる。 V_1, V_2 はそれぞれピストンの位置が x_1, x_2 のときの気体の体積である。

5 熱力学第2法則

熱力学第2法則には2通りの表現がある。

トムソン William Thomson の原理 (ケルビンの原理)

『温度一定の一つの熱源から熱を取り出し仕事に変換するだけで、他には何の結果も残さないような過程は実現不可能である。』

クラウジウス Rudolf Julius Emanuel Clausius の原理

『ある温度の物体からそれよりも高い温度の物体へ熱を移すだけで、ほかに何の結果も残さない過程は実現不可能である。』

この二つは違うこと主張しているようで本質的に同値である。これらをまとめて、熱力学第2法則という。

¹ここで書いたほかに、

$$dU = Q_{\text{in}} + W_{\text{in}} \quad (20)$$

$$W_{\text{out}} = Q_{\text{in}} - dU \quad (21)$$

などと書ける。第1式であれば「内部エネルギーの変化量は気体が得た熱量と受けた仕事の和」だし、第2式なら「気体が外部にする仕事は気体の得た熱量から内部エネルギーの変化量を引いたもの」である。これ以外にも $Q_{\text{in}} = -Q_{\text{out}}$ と書き換えてもいいだろう。そうするとどう意味の式になるであろうか。

熱力学第 3 法則

絶対零度における系のエントロピーは常に 0 にとることができる。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (24)$$

というわけで、高校生は熱力学の第 3 法則は知らなくても構わない。

6 状態方程式

気体の状態は p, V, T といったマクロな物理量で決まることは述べたとおりである。こういったマクロな状態に注目すると、ある状態量を一定に保ったまま変化させる状態変化が考えられる。特に p, V, T は熱力学において重要な状態量であり、圧力 p が一定な状態変化を定圧変化、体積 V が一定な変化を定積変化、温度 T が一定な変化を等温変化という。また、これらの状態量はある数式で結ばれる。それこそが状態方程式である。これは非常に重要な式であるが、そこに至るまでに基本的な法則を紹介する。

6.1 ボイルの法則

気体を温度一定な状態で変化させる (等温変化) とき、圧力と体積の積は常に一定である。

$$pV = \text{一定} \quad (25)$$

これをボイル²の法則という。

6.2 シャルルの法則

気体を圧力一定な状態で変化させる (定圧変化) とき、体積と温度の比は常に一定である。

$$\frac{V}{T} = \text{一定} \quad (26)$$

これをシャルル³の法則という。

6.3 ボイル・シャルルの法則 combined gas law

ボイルの法則とシャルルの法則は実験事実によるものであった。これらは最初に重要だと述べた三つの物理量のうち、二つを結びつける関係式である。これら二つの式をもとに、三つの物理量を結びつけがボイル・シャルルの法則である。

気体の圧力 p 、体積 V 、温度 T に関して

$$\frac{pV}{T} = \text{一定} \quad (27)$$

という関係が成り立つ。これをボイル・シャルルの法則という。この求め方も紹介する。

²ロバート・ボイル Robert Boyle, 1627.1.25-1691.12.30, アイルランド, 自然哲学者・化学者・物理学者・発明家。貴族の生まれ。フックの法則で有名なロバート・フック Robert Hooke はボイルの助手を務め、ボイルの法則を発見した実験にも参加している。

³ジャック・アレクサンドル・セザール・シャルル Jacques Alexandre César Charles, 1746.11.12 - 1823.4.7, フランス, 発明家・物理学者・数学者。気球乗りでもある。法則を示したのはシャルルではあるが、定式化したのはジョセフ・ルイ・ゲイ＝リュサック Joseph Louis Gay-Lussac である。この法則はシャルルは未発表であったが、先に発見していたのでシャルルの法則と呼ばれる。

証明

A→B(定圧変化), B→C(等温変化) を考える。このとき 3 つの状態に対応する物理量を $A(p_A, V_A, T_A)$, $B(p_B, V_B, T_B)$, $C(p_C, V_C, T_C)$ とする。シャルルの法則より、

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C} \quad (\because B \rightarrow C \text{ は等温変化}) \quad (28)$$

$$\therefore V_B = \frac{V_A T_C}{T_A} \quad (29)$$

となる。一方、ボイルの法則より

$$p_B V_B = p_C V_C \quad (30)$$

が成り立つ。29 を 30 に代入して、

$$p_B \frac{V_A T_C}{T_A} = p_C V_C \quad (31)$$

$$\therefore \frac{p_B V_A}{T_A} = \frac{p_C V_C}{T_C} \quad (32)$$

$p_B = p_A$ より、

$$\frac{p_A V_A}{T_A} = \frac{p_C V_C}{T_C} \quad (33)$$

となる。A, C はともに任意の状態なので、これらの関係は任意の圧力 p , 体積 V , 温度 T について成立する。よって、

$$\frac{pV}{T} = \text{一定} \quad (34)$$

が成り立つ。

6.4 理想気体の状態方程式 ideal gas law

アボガドロの法則によれば、同圧力・同体積・同温度の気体中には、気体の種類によらず同じ数の分子が含まれる。特に 1 atm(=1.013 × 10⁵ Pa), 273 K で 22.4 L の気体は種類によらず 1 mol の分子を含む。これにボイル・シャルルの式を適用すれば

$$\frac{pV}{T} = \frac{1.013 \times 10^5 [\text{Pa}] \times 22.4 \times 10^{-3} [\text{m}^3]}{273 \text{ K}} = 8.31 [\text{J/mol} \cdot \text{K}] = R \quad (35)$$

となる。この定数値 R を気体定数という。ちなみに上の式において V は 1mol あたりの体積であったが、これを n mol あたりの体積だとみなす。すると右辺も n 倍されて

$$\frac{pV}{T} = nR \quad (36)$$

となる。これを理想気体の状態方程式という。⁴

7 状態変化

気体は理想的にみることができれば、状態方程式一つで表現することが可能である。状態方程式に含まれる文字を見ると、 R は気体定数で固定、 n もモル数だから気体が決まれば固定される値である。なので、孤立した理想気体における変数は p, V, T の 3 変数だと分かる。さらにこれらは状態方程式で結ばれているので、2 変数が定められれば残り 1 変数も定まる。つまり理想気体は 2 変数で状態が決まるのである。ここでは最初に比熱について触れた後、各変数に対して特徴的な三つの状態変化、および代表的な変化について述べる。

⁴高校生が「状態方程式」というとこの「理想気体の状態方程式」を指すことが一般である。しかし、物理一般で「状態方程式 equation of state」といった場合は、まさに字の通り物質の状態を示す方程式全般を指すことにだけ注意してほしい。

7.1 モル比熱

n mol の系の温度を ΔT 度あげるとき吸収熱量が Q であれば、

$$C = \frac{Q}{n\Delta T} \quad (37)$$

モル比熱 C は物質の種類だけでなく、当然変化の仕方 (経路) にも依存する。また、式を見てみればわかるが、このモル比熱は 1mol の物質の温度を 1K あげるのに必要な熱量だということがわかる。同じ物体でも状態変化の過程が異なれば温度を 1K あげるのに必要な熱量は変化し、結果としてモル比熱は常に一定なわけではない。⁵

7.2 定積変化

気体の体積を一定に保って変化させる状態変化を定積変化という。体積は一定なので、圧力は温度に比例する。

$$\text{状態方程式} : pV_0 = nRT \quad (38)$$

$$\text{エネルギー収支} : W = 0 \quad (39)$$

$$Q = \Delta U \propto T \quad (40)$$

このときのモル比熱 C_V を定積モル比熱といい

$$C_V = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta U}{n\Delta T} \quad (41)$$

となる。 $T = 0$ で $U = 0$ より

$$U = nC_V T \quad (42)$$

となる。これを分子運動論から考えた内部エネルギーと比較することで、

$$\text{単原子分子では } C_V = \frac{3}{2}R \quad (43)$$

$$\text{2 原子分子では } C_V = \frac{5}{2}R \quad (44)$$

となる。

7.3 定圧変化

気体の圧力を一定に保って変化させる状態変化を定圧変化という。圧力は一定なので、体積は温度に比例する。

$$\text{状態方程式} : p_0 V = nRT \quad (45)$$

$$\text{エネルギー収支} : W = p_0 \Delta V \quad (46)$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T \quad (47)$$

$$\therefore Q = \Delta U + W \quad (\because \text{熱力学第 1 法則}) \quad (48)$$

$$= n(C_V + R)\Delta T \propto \Delta T \quad (49)$$

このときモル比熱 C_p を定圧モル比熱といい、

$$C_p = \frac{Q}{n\Delta T} \quad (50)$$

$$= C_V + R \quad (51)$$

⁵高校生であれば、同じ物体・同じ状態変化であればモル比熱は一定、という認識で良いだろう。

となる。この関係式をマイヤー Mayer⁶ の関係という。

ここまでの比熱の関係をまとめると となる。

表 1: 単原子分子と 2 原子分子の比熱			
	定積モル比熱 C_V	定圧モル比熱 C_p	$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$
単原子分子	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
2 原子分子	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$

7.4 等温変化

気体の 温度を一定に保って変化させる状態変化を等温変化という。温度は一定なので、圧力は体積に反比例する。加えて内部エネルギーは温度 T の関数であるため、内部エネルギー U は一定である。

$$\text{状態方程式} : pV = nRT_0 \quad (52)$$

$$\text{エネルギー収支} : \Delta U = 0 \quad (53)$$

であるから、

$$Q = W \quad (54)$$

$$= \int_{V_0}^{V_1} p dV \quad (55)$$

$$= nRT_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} \quad (56)$$

$$= nRT_0 \log \frac{V_1}{V_0} \quad (57)$$

という関係が導かれる。

7.5 断熱変化

気体に流入する熱量 Q を 0 にした変化である。この場合これまでの変化と違って変数 p, V, T はいずれも固定されない。なのでどのような変化が起こるかを定性的に考えてみる。体積が増えれば外部に仕事をする。外部から得る熱量は 0 であるから、外部にした分の仕事が内部エネルギーから失われる。よって温度は下がる。体積が減ったときは、これらの逆が起きる。

これを定量的に考えてみる。

$$\text{状態方程式} : pV = nRT \quad (58)$$

$$\text{エネルギー収支} : 0 = nC_V dT + p dV \quad (59)$$

第 2 式の第 2 項を移項して、第 1 式で両辺割ると、

$$-\frac{dV}{V} = \frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} \quad (60)$$

⁶ユリウス・ロベルト・フォン・マイヤー Julius Robert von Mayer, 1814.11.25-1878.3.20, ドイツ, 物理学者。

を得る。ここで

$$\gamma = 1 + \frac{R}{C_V} \quad (61)$$

$$\therefore \frac{R}{C_V} = \gamma - 1 \quad (62)$$

を用いれば

$$\therefore \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (63)$$

$$\therefore \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = C \quad (C: \text{定数}) \quad (64)$$

となるが、左辺の不定積分を計算してやれば

$$C = \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} \quad (65)$$

$$= \log T + (\gamma - 1) \log V + C' \quad (C': \text{積分定数}) \quad (66)$$

$$= \log TV^{\gamma-1} + C' \quad (67)$$

$$\therefore TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (68)$$

という式が導かれる。これをポアソン Poisson⁷ の式といい、断熱変化において成立する重要な式である。このポアソンの式だが状態方程式を用いた書き換えが可能であり

$$pV^\gamma = \text{一定} \quad \left(\because T = \frac{pV}{nR} \right) \quad (69)$$

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{一定} \quad \left(\because V = \frac{nRT}{p} \right) \quad (70)$$

とかける。

8 熱機関

本来高校生には少し早いかもしれない熱力学の第二法則であるが、これによって熱と仕事の結びつきがより一層強くなる。それを踏まえて、ここでは熱機関というものについて述べる。

熱機関とはその名の通り熱および熱によるエネルギーを取り込んで仕事を行う装置のことである。この熱機関に対してこれまで紹介した状態変化を施し、こういった仕事をするのかを考えてみる。ただし種類の熱源だけで駆動し続ける熱機関は熱力学の第二法則に引っかかる。なので2種類の熱源を用いて駆動する熱機関を考える。これをカルノーサイクルという。

カルノーサイクルは4つの準静的な過程からなる。

1. 状態 A から高温熱源に接しながら状態 B に遷移 (等温膨張)
2. 状態 B から熱的に孤立させて状態 C に遷移 (断熱膨張)
3. 状態 C から低温熱源に接しながら状態 D に遷移 (等温圧縮)
4. 状態 D から熱的に孤立させて状態 D に遷移 (断熱圧縮)

この過程を図で示すと図のようになる。(中略)

理想気体の圧力・体積・mol 数・温度をそれぞれ p, V, n, T とする。また低温熱源・高温熱源の温度をそれぞれ T_1, T_2 とする。このとき、各準静的過程に対して考える。

⁷シメオン・ドニ・ポアソン Siméon Denis Poisson, 1781-1840, フランス, 数学者・地理学者・物理学者。

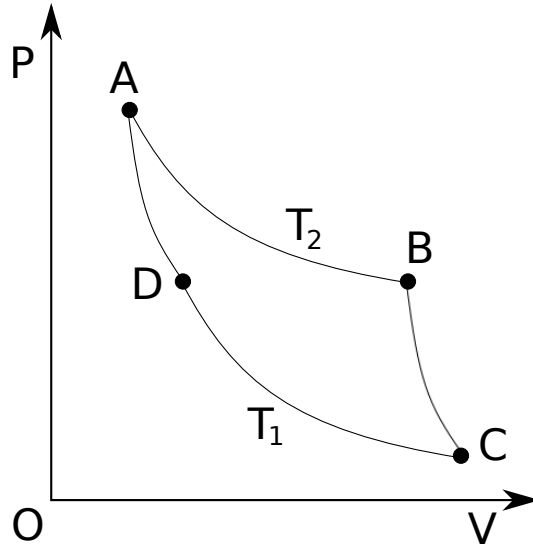


図 3: カルノーサイクルのモデル。状態は $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ と変化する。このときに熱機関がする仕事を考える。

8.1 等温膨張過程

等温過程であるから内部エネルギーは一定であり $dU = 0$ 。ゆえに熱力学第一法則より、気体が得た熱量 Q_{AB} は気体が外部にした仕事 W_{AB} に全て変換される。これを数式で表すと、

$$Q_{AB} = W_{AB} \quad (71)$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (72)$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_2}{V} dV \quad (\because pV = nRT_2) \quad (73)$$

$$= nRT_2 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (74)$$

となる。

8.2 断熱膨張過程

断熱過程なので外部から得る熱量 $Q_{BC} = 0$ 。ゆえに熱力学第一法則より、気体がした仕事は内部エネルギーの減少分に等しい。このとき外部にした仕事 W_{BC} は

$$W_{BC} = dU \quad (75)$$

$$= \int_{V_B}^{V_C} p dV \quad (76)$$

$$= \int_{V_B}^{V_C} \frac{C}{V^\gamma} dV \quad (\because pV^\gamma = C : \text{const.}) \quad (77)$$

$$= \frac{C}{\gamma - 1} \left[-\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_B}^{V_C} \quad (78)$$

となる。ところでポアソンの関係式から

$$C = pV^\gamma = p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma \quad (79)$$

であるから、

$$W_{BC} = \frac{C}{\gamma - 1} \left[-\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_B}^{V_C} \quad (80)$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1} \left(\frac{p_B V_B^\gamma}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{p_C V_C^\gamma}{V_C^{\gamma-1}} \right) \quad (81)$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1} (p_B V_B - p_C V_C) \quad (82)$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_2 - nRT_1) \quad (\because pV = nRT) \quad (83)$$

$$= \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (84)$$

となる。この計算は少し長かったが、Mayer の公式と $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ の関係を用いれば、

$$W_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = nC_V (T_2 - T_1) \quad (85)$$

となり、確かに内部エネルギー変化量に等しい。

8.3 等温圧縮過程

等温膨張過程と同様に考えれば、このとき気体が外部になす仕事 W_{CD} は

$$W_{CD} = nRT_1 \log \left(\frac{V_D}{V_C} \right) = Q_{CD} \quad (86)$$

となる。

8.4 断熱圧縮過程

断熱膨張過程と同様に考えて、このとき外部に対してなした仕事 W_{DA} は

$$W_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) \quad (87)$$

となる。

8.5 熱効率

カルノーサイクルにおいて内部エネルギーは変化しない。なので熱力学第一法則より、カルノーサイクルで外部に対してなす仕事 W は全過程での熱量の収支に等しく、

$$W = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} \quad (88)$$

$$= nRT_2 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + 0 + nRT_1 \log \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (89)$$

となる。ただし、 $B \rightarrow C$ と $D \rightarrow A$ は断熱過程であったので、ポアソンの式を用いて

$$\left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_A}{V_D} \right)^{\gamma-1} \quad (90)$$

$$\therefore \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (91)$$

であるから、

$$W = nRT_2 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + 0 + nRT_1 \log \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (92)$$

$$= nR(T_2 - T_1) \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad (93)$$

となる。これよりカルノーサイクルは外部に対して仕事を与えるサイクルである。

また、与えた熱量に対して仕事に変換された割合を熱効率 η (エータ) という。この「与えた熱量」には、放出された熱量は考えない。

$$\eta = \frac{W}{Q_{AB}} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (94)$$

となる。⁸

⁸ここでは記号を定義する時、符号付きで量を示していた。表現を変えて、一度のサイクルで Q_2 の熱を吸収し、 Q_1 の熱を放出して仕事 W をしたとする。このとき熱効率 η は

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \quad (95)$$

となる。