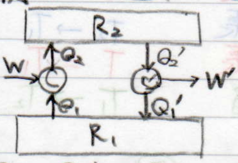
## 3-2 カルノーの定理と熱力学的絶対温度

**カルノーの定理**

可逆熱機関の効率は、熱浴の温度のみに依存し、全て等しく、いかなる不可逆機関の効率より大きい。

証明) 2つの熱機関 $C$, $C'$ を連動した複合熱機関を考え、可逆熱機関 $C$ を逆運転させる。




第1法則より $\begin{cases} W' = Q_2' - Q_1' \\ W = Q_2 - Q_1 \end{cases}$

効率は、$\eta = \dfrac{W}{Q_2}$　$\eta' = \dfrac{W'}{Q_2'}$

今 $Q_2 = Q_2'$ とすると、$W' = \eta' Q_2' = \eta' Q_2$ となる。

従って、$W' - W = \eta' Q_2 - \eta Q_2$
$= (\eta' - \eta) Q_2$

$W' > W$ とすると、$C$, $C'$, $R_2$ から成る複合機関は熱浴 $R_1$ から熱量 $Q_1 - Q_1'$ を奪って仕事 $W' - W$ に変える熱機関となり、トムソンの原理に反するので、$W' \leq W$ が成立する。

よって、$\eta \geq \eta'$ が成り立つ。

もし $C'$ も可逆機関であれば、両方の熱機関を逆運転させることができ、同様な理由から、$\eta' \geq \eta$ が成り立たなければならない。

従って、この両方の条件が同時に成り立つためには、$\eta = \eta'$ が必要

注) ・$Q_2 \neq Q_2'$ の場合　$nQ_2 = mQ_2'$ となるように、$n$, $m$ を決めれば良い。

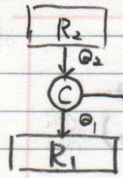
・$Q_1 = Q_1'$ としても証明できる。

・$W = W'$ としても証明できる。

・カルノーは第一法則を知らなかった。

前回の復習

カルノーサイクル



効率

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

カルノーの定理

ηは高温熱浴と低温熱浴の温度で決まり、全て等しい。

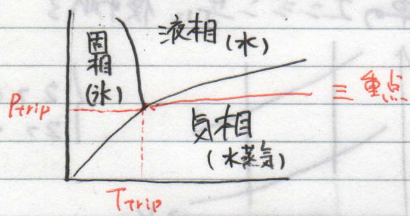
トムソン ケルビンの熱力学的絶対温度

カルノー機関(サイクル)の効率を用いて、温度を定義する。

$$1 - \eta = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

(注) この定義は温度の比を決めただけで、そのスケールの絶対値は別途決めただけで、そのスケールの絶対値は別途決める必要がある。

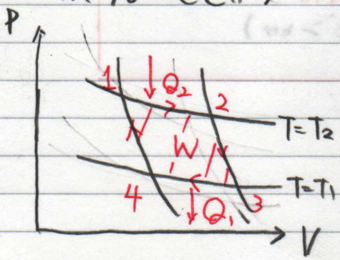
$T_{trip} = 273.16\mathrm{K}$




<例題>

作業物質をnモルの理想気体とした時のカルノーサイクルの効率を求め、理想気体の法則を用いて導入した絶対温度がケルビンの熱力学的絶対温度を満たすことを示せ。

Tを $pV = nRT$ で定義して、$\frac{Q_1}{Q_2}$ を計算し、それが $\frac{T_1}{T_2}$ に一致することを示す。




1→2(等温膨張)で気体が得る熱量

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = nRT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

3→4(等温圧縮)で気体が放出する熱量

$$Q_1 = \int_{V_3}^{V_4} p\,dV = -nRT_1 \int_{V_3}^{V_4} \frac{1}{V} dV = nRT_1 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

断熱膨張(2→3)では $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$

断熱圧縮(4→1)では $T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$

これより

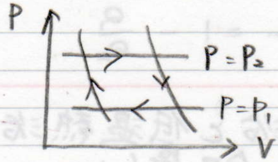
$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

従って

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1}{T_2} \quad //$$

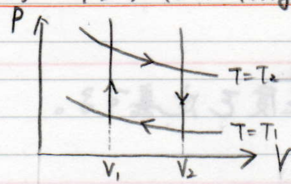
## その他のサイクル

### ①ジュール サイクル




2つの等圧線 (isbars)
2つの断熱線 (adiabats)

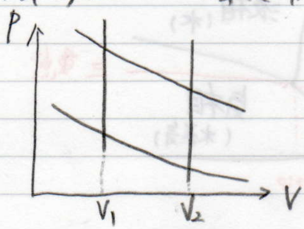
### ② スターリング(stirling)




2つの等温線 (isotherms)
2つの等積線 (isocores)

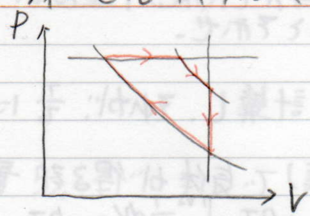
### ③ オットー サイクル(Otto)

→車のエンジン等に使われる




2つの断熱線 (adiabats)
2つの等積線 (isocores)

### ④ ディーゼル サイクル(Diesel)




1つの等圧線
1つの等積線
2つの断熱線
(ディーゼルエンジンとか)

## 3-3 クラウジウスの不等式とエントロピー

カルノーの定理により、一般に熱機関の効率は

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leqq \eta_c$$

ここで、$\eta_c$ は、カルノーサイクルの効率で、ケルビンの絶対温度の定義より $\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ であるから、

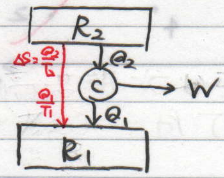
クラウジウスの不等式

$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} \geqq \frac{T_1}{T_2} \longrightarrow \frac{Q_2}{T_2} \leqq \frac{Q_1}{T_1} \quad (3.3.1)}$$

が成り立つ。

可逆機関(カルノーサイクル)では

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} = \Delta S$$




という量が高温熱浴から低温熱浴に移行したと考えることができる。

クラウジウス(Clausius)は、この量が状態量となることを示し、エントロピーと呼んだ。(1865)

(entropy = en + tropy)

一般に不可逆機関の場合は、クラウジウスの不等式より

$\frac{Q_2}{T_2} \leqq \frac{Q_1}{T_1}$ であり、

$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$ は高温熱浴から熱機関がうけとったエントロピー

$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$ は熱機関が低温熱浴に与えたエントロピー

熱機関はサイクル運動しているので、エントロピーの増減はない。

全体のエントロピーの変化は

$$\Delta S = \Delta S_1 - \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geqq 0$$

となり、全体のエントロピーは増大する。

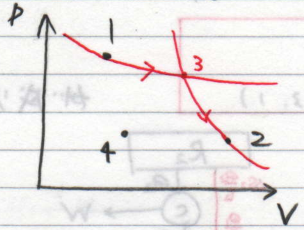
## エントロピーが状態量となることの証明

系のエントロピーの変化を準静的過程を用いて定義する。

- 等温過程の場合、系が受け取る熱量をQとすると、エントロピーの変化は $\Delta S = \frac{Q}{T}$
- (準静的)断熱過程では $Q=0$ で $\Delta S = 0$

全ての状態の変化は、等温過程と(準静的)断熱過程の組み合わせで行うことができる。

<例>




PV図で任意の点1から点2への状態変化におけるエントロピーの変化を求めるには、

① 1を通る等温線と2を通る断熱線を引き、交点を3とする。

② 1→3へのエントロピーの変化

$\Delta S_{13} = \frac{Q_{13}}{T_1}$

③ 3→2へのエントロピーの変化

$\Delta S_{32} = 0$

従って、$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \frac{Q_{13}}{T_1}$

エントロピーが状態量であるためには、$\Delta S_{12}$ が途中の経路のとり方に依らないことを示す必要がある。

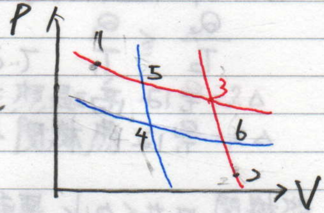
④ 途中の通過点として3とは異なる任意の点4を選ぶ。

⑤ 4を通る等温線と断熱線を引き、この断熱線と1を通る等温線との交点を5とし、この等温線と2を通る断熱線との交点を6とする。

⑥ 4を通る経路として

1 → 5 → 4 → 6 → 2 を考える。

この経路に沿ってエントロピーの変化を考える。




$\Delta S'_{12} = \Delta S_{15} + \underset{0}{\Delta S_{54}} + \Delta S_{46} + \underset{0}{\Delta S_{62}}$

5 → 3 → 6 → 4 → 5 は、カルノーサイクルなので、

$\Delta S_{53} = -\Delta S_{64} = \Delta S_{46}$ となる。

よって、$\Delta S'_{12} = \Delta S_{15} + \Delta S_{53}$

$= \Delta S_{12}$

$\therefore \Delta S'_{12} = \Delta S_{12}$