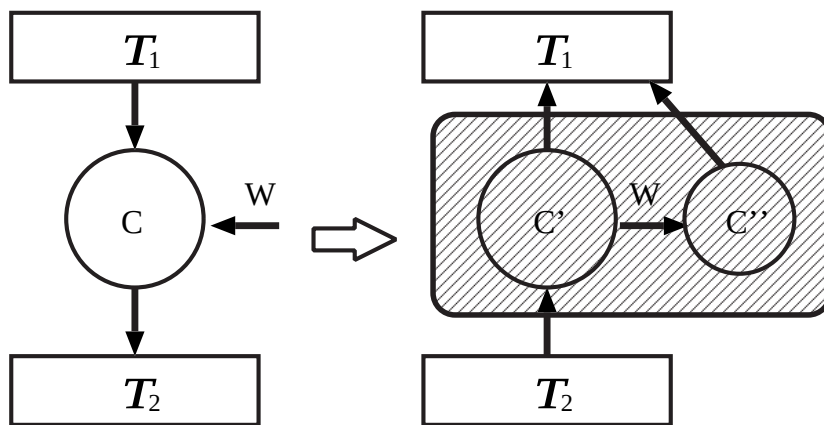


3 熱力学第二法則

3-1 [Carnot サイクルの仕事]:

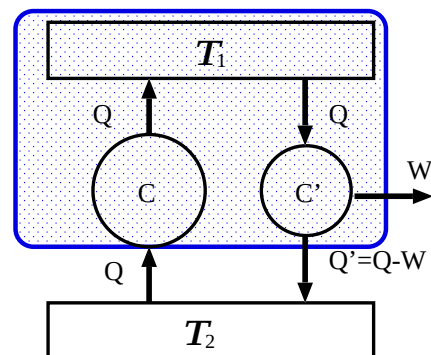
- (a) Carnot サイクルの外へする仕事 W が 0 だとすると、高温から低温へ他に何も伴わないサイクルとなり、これは不可逆である。これは Carnot サイクルが可逆サイクルであることに反する³。
- (b) 次に外へする仕事 W が負であるとする。逆過程を考えると、正の仕事をする逆 Carnot サイクル C' ができたことになる。下図のように、その仕事 W をもらって完全に熱に変換するサイクル C'' ⁴ とくっつけると、低温の熱源から熱をもらって、そのまま高温の熱源に熱を渡すサイクルが出来たことになる。これは Clausius の原理が否定するサイクルである。



3-2 [K から C へ]:

Clausius の原理に反するサイクル C が一つでも存在するとする。すなわち、低温の熱源から熱 Q を受け取り、高温の熱源にそのまま渡すサイクルである。

そこに高温から Q の熱をもらい、 W の仕事をする Carnot サイクル C' をくっつける。前問より、 W は正である。この二つのサイクルで、高温の熱源との熱のやりとりは正味として無い。結果として、低温の熱源から熱を受け取り、それを完全に仕事に変換するサイクルができたことになるが、これは Kelvin の原理に反する。よって、Kelvin の原理が正しければ、Clausius の原理に反するサイクルは存在しないことになる。



つまり、Kelvin の原理から Clausius の原理は導かれたことになる。

³あるいは、可逆であるとする、逆サイクルとして、低温から高温へ他に何も伴わないサイクルができるが、これは Clausius の原理に反することから、不可逆であることがわかる。

⁴仕事-熱完全変換機関:ジュールのはね車のようなサイクル

3-3 [真空膨張の不可逆性]: エントロピーを使った議論は後の練習問題にある. ここは Kelvin の原理から示すことにする.

体積を V_1 から $V_2(> V_1)$ への真空膨張が可逆であるとする. 逆過程として, あるサイクル C を用いて, 膨張した気体を V_1 に戻すことが出来る. その後で, 温度 T の熱源に接して等温準静的過程をさせて, V_2 へ等温膨張させる. このとき, 外へ正の仕事をする. このサイクル C を用いた過程と等温膨張で一つのサイクルを作ると, 結局, 温度 T の熱源から熱を受け取り, 外に正の仕事をする事になり, Kelvin の原理に反する.

3-4 [仕事 $\rightarrow$ 熱]: これが可逆であるとする. 逆過程として熱を全て仕事に変換する過程が存在することになるが, この過程は Kelvin の原理に反している.

3-5 [サイクル回数と効率]: あるサイクルが, 一回のサイクル過程で高温の熱源から Q の熱を受け取り, 外に W の仕事をするとする. このサイクルを n 回動かしたときには, あるいは並列に n 個のサイクルを動かしたときに, 受け取る熱量は nQ であり, 仕事の総量は nW になる. 一方で, 熱効率 η は受け取った熱量のうちに仕事へ変換された割合のことであるので, $\eta = \frac{W}{Q} = \frac{nW}{nQ}$ となり, n には依存しない.

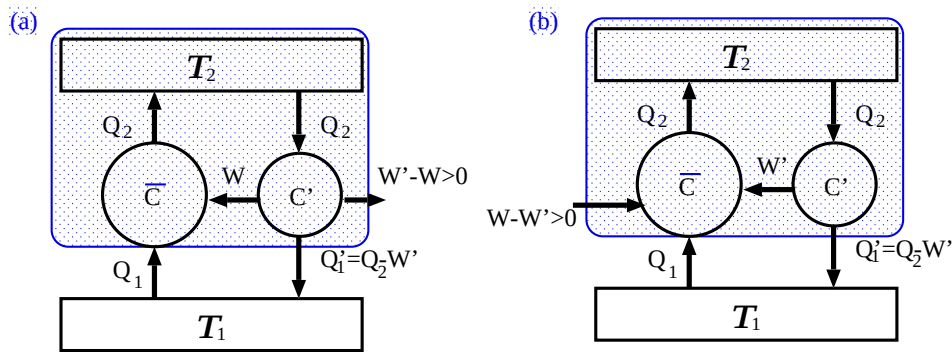
3-6 [Carnot サイクルの熱効率]: 温度 T_2 の高温の熱源から熱を受け取り, 正の仕事 W を行い, 温度 T_1 の低温の熱源に熱を渡す 2 つの Carnot サイクル C, C' を考える. サイクル C は高温熱源から Q_2 を, C' は Q'_2 を受け取るとする. これらは Carnot サイクルであるので, 逆サイクルが存在する. C' の逆サイクル $\overline{C'}$ は外から W の仕事をされて, 高温熱源へ Q'_2 の熱を渡すサイクルとなる. C と $\overline{C'}$ を連結させる. この連結サイクル $C + \overline{C'}$ は, 高温熱源へ $Q'_2 - Q_2 = \Delta Q_2$ の熱を渡すことになるが, この ΔQ_2 はゼロであることが示される. ΔQ_2 が負であるとする. 高温熱源から ΔQ_2 を受け取り, 低温熱源にそのまま渡すことになり, これは不可逆であり, Carnot サイクルであることに反する. 一方で, ΔQ_2 が正であるとする. これは低温熱源から高温熱源へ他に何もしないまま ΔQ_2 の熱を渡すことになり, Clausius の原理に反する. つまり, $\Delta Q_2 = 0$ であり, $Q_2 = Q'_2$ であることが分かる.

このことから, 温度が決まった 2 つの熱源の間である仕事 W をする Carnot サイクルが熱源とやりとりする熱 Q_2 は熱源の温度で決まることが分かる. さらに, 前問より熱効率はサイクル回数に依存しないことから, 仕事 W にも依存しないことがわかる. よって, Carnot サイクルの熱効率は熱源の温度だけに依存する.

3-7 [熱効率の限界]: 高温 T_2 と低温 T_1 の熱源の間での Carnot サイクル C が, Q_2 の熱をもらって, 仕事 W をする. ここに同じ熱 Q_2 をもらって, ある仕事 W' をする別の仕事をするサイクル C' を考える. 前問の結果から, C' が Carnot サイクルのときは $W' = W$ となる.

- (a) $W' > W$ のとき、つまり Carnot サイクルよりも効率のよいサイクルが存在したとする。このとき、下図のように逆 Carnot サイクル $\bar{C}$ と連結させ、 C' のした仕事のうち W だけを $\bar{C}$ にする。このとき、この連結サイクルは低温から熱を受け取って、仕事 $W' - W (> 0)$ を外にすることになり、Kelvin の原理に反することになり、存在できない。
- (b) $W' < W$ のとき、同様に考えると、連結サイクルでは、外から $W' - W$ の仕事されて、低温熱源に熱を渡すサイクルになっている。これは不可逆である⁵。

よって、どんなサイクルでも Carnot サイクルの効率を上回ることとはできず、また下回る効率のサイクルは不可逆であることが示された。



3-8 [Carnot サイクルの熱効率 (計算編)]: この問題では Carnot サイクルの熱効率を計算してみる。

サイクル過程で熱源と熱のやりとりがあるのは、2つの等温過程のみである。高温の熱源 T_1 と等温過程において、理想気体は温度一定のときに内部エネルギーは変化しないから、第一法則より外への仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$ と熱源から受け取る熱 $Q_{1 \rightarrow 2}$ は等しい。状態 1 と 2 の体積をそれぞれ V_1, V_2 として、

$$W_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

また、同様に低温熱源 T_2 とのやりとりから

$$Q_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = nRT_2 \log \frac{V_4}{V_3}$$

よって、熱効率 η は

$$\eta = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_2 \log \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \log \frac{V_2}{V_1}}$$

⁵可逆であるとする、Kelvin の原理に反するサイクルになる。

である．一方で，断熱過程 $4 \rightarrow 1$ では，ポアソンの関係より， $T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ であり，同様に断熱過程 $2 \rightarrow 3$ では $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ である．ここから，

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

であり， $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ である．

- 3-13 **[理想気体の換算熱]**: 熱力学第一法則より $dU = d'Q + d'W$ であるが，準静的過程より $d'W = -PdV$ である．理想気体の定積熱容量 C_v が温度に依らないことから， $dU = C_v dT$ と表さ，また理想気体の状態方程式より，

$$d'Q = dU + PdV = C_v dT + \frac{RT}{V} dV, \implies \frac{d'Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

となる． $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_v}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V}\right)$ より， $\frac{d'Q}{T}$ は全微分である⁶．

- 3-14 **[理想気体の真空膨張]**: 前問の結果から，理想気体の換算熱を積分することでエントロピーを求めると，

$$S(T, V) = C_v \log T + R \log V + S_0$$

となる．ここで S_0 は定数である．

真空膨張は断熱過程であるので， $d'Q = 0$ であり，また仕事もしていない ($d'W = 0$) ので，第一法則より内部エネルギーの変化は無い．理想気体の内部エネルギーは体積に依らないことから，真空膨張後の温度は変化していないことが分かる．よって，エントロピー変化 ΔS は，

$$\Delta S = S(T_1, V_2) - S(T_1, V_1) = R \log \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

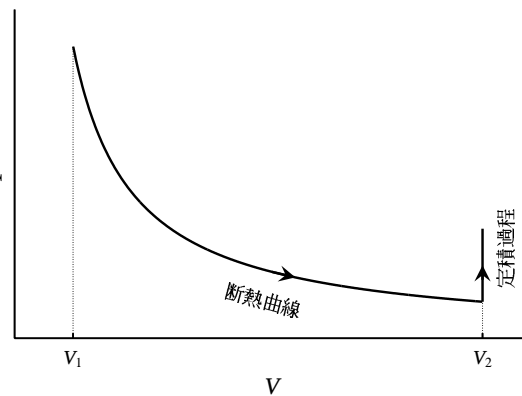
となる．

- 3-15 **[理想気体の真空膨張 2]**:

右図のように，まず断熱過程で体積を V_2 まで膨張させると，ポアソンの関係より，温度 T_2 は

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \implies \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

である．この断熱過程を準静的に行うので，エントロピー変化はない．次に体積一定の準静的過程で，温度 T_1 へ移行させる．



⁶全微分であることの必要十分条件は問題 1-6 を参照のこと．