

第二章 カルノー機関

理想気体の熱力学には4つ基本関係式があった。それは、

1) 理想気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

2) 内部エネルギー： U

$$dU = \frac{3}{2}nRdT$$

3) 仕事： W

$$dW = PdV$$

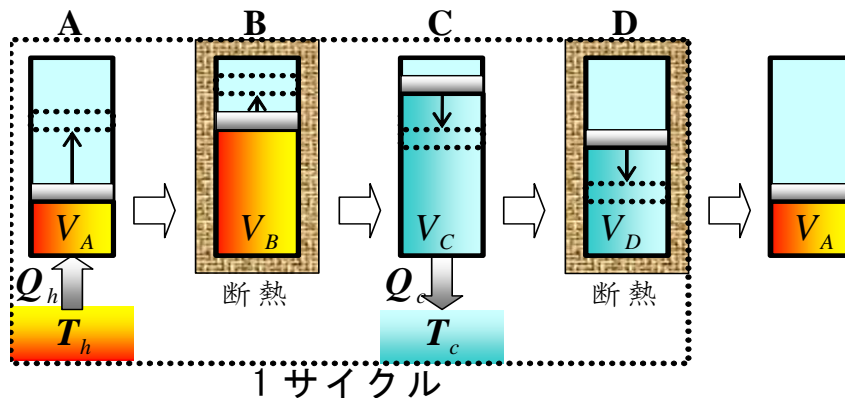
4) 熱エネルギー保存： Q

$$dQ = dU + dW$$

である。これらの関係式を用いると、エンジンの出力（仕事： W ）がわかる。

I. カルノー機関のしくみ

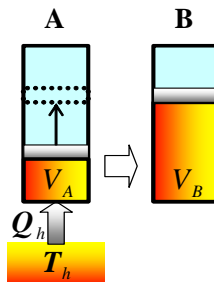
さて、カルノー（1796-1832）は、エンジン（機関）として理想的なエンジンで実働可能な4過程のエンジンを考案し、その際の、仕事効率（つまり、外への仕事/入れた熱）を調べた。そのエンジンの模式図は



となる。A～Dの過程では・・・

A) 温度 T_h にある(理想)気体燃料は熱 Q_h を吸収して温度のまま膨張し、ピストンを上昇させる。

体積： $V_A \rightarrow V_B$ 、温度： $T_h \rightarrow T_h$ (T_h のまま一定)



$$\text{温度一定なので、} dT = 0 \Rightarrow dU = \frac{3}{2}nRdT = 0 \Rightarrow dQ = dU + dW = \boxed{dW = dQ = PdV}$$

圧力は、 $PV = nRT_h \Rightarrow P = \frac{nRT_h}{V}$ なので、

$$\int dQ (= Q_h) = \int dW (= W_{A \rightarrow B})$$

$$= \int P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_h}{V} dV = nRT_h \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln V \Big|_{V_A}^{V_B} = nRT_h (\ln V_B - \ln V_A) = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

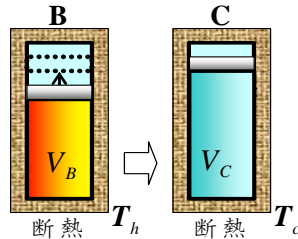
と計算でき、

$$Q|_{A \rightarrow B} = Q_h = W|_{A \rightarrow B} = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

である。

B) 断熱して、温度 T_h にある気体燃料が膨張するとピストンを上昇させ、温度は T_c にさがる。

体積： $V_B \rightarrow V_C$ 、温度： $T_h \rightarrow T_c$ (T_h から T_c に下がる)



断熱なので、 $dQ (= dU + dW) = 0 \Rightarrow dW (= PdV) = -dU = -\frac{3}{2} nRdT$

$$\int dW (= W_{B \rightarrow C}) = -\frac{3}{2} nR \int_{T_h}^{T_c} dT = -\frac{3}{2} nR (T_c - T_h) = \frac{3}{2} nR (T_h - T_c) > 0$$

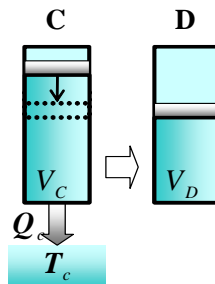
と計算でき、

$$Q|_{B \rightarrow C} = 0 \text{ (断熱だから)}, W|_{B \rightarrow C} = \frac{3}{2} nR (T_h - T_c)$$

である。

C) 温度 T_c にある気体燃料は熱 Q_c を放出して温度 T_c のまま縮小し、ピストンを降下させる。

体積： $V_C \rightarrow V_D$ 、温度： $T_c \rightarrow T_c$ (T_c のまま一定)



温度一定なので、 $dT = 0 \Rightarrow dU = \frac{3}{2} nRdT = 0 \Rightarrow dQ = dU + dW = dW = dQ = PdV$

圧力は、 $PV = nRT_c \Rightarrow P = \frac{nRT_c}{V}$ なので、

$$\int dQ \left(\begin{array}{l} \text{放出だから} \\ \text{負の値} \end{array} = -|Q_c| \right) = \int dW (=W_{C \rightarrow D})$$

$$= \int PdV = \int_{V_C}^{V_D} \frac{nRT_c}{V} dV = nRT_c \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = nRT_c \ln V \Big|_{V_C}^{V_D} = nRT_c (\ln V_D - \ln V_C) = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

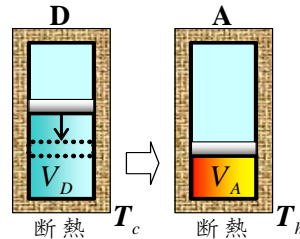
と計算でき、

$$Q|_{C \rightarrow D} = Q_c (= -|Q_c|) = W|_{C \rightarrow D} = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

である。

D) 断熱して、温度 T_c にある気体燃料が縮小しピストンを降下させ、温度は T_h に下がる。

体積： $V_D \rightarrow V_A$ 、温度： $T_c \rightarrow T_h$ (T_c から T_h に上がる)



断熱なので、 $dQ (= dU + dW) = 0 \Rightarrow dW (= PdV) = -dU = -\frac{3}{2} nRdT$

$$\int dW (=W_{D \rightarrow A}) = -\frac{3}{2} nR \int_{T_c}^{T_h} dT = -\frac{3}{2} nR(T_h - T_c) < 0$$

と計算でき、

$$Q|_{D \rightarrow A} = 0 \text{ (断熱だから)}, \quad W|_{D \rightarrow A} = -\frac{3}{2} nR(T_h - T_c)$$

である。

以上から、カルノーエンジンでの吸収した熱 (Q_h)、放出した熱 (Q_c) と出力 (W) は、

$$Q_{\text{吸収}} = Q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad Q_{\text{放出}} = |Q_c| = -nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$W = W|_{A \rightarrow B} + W|_{B \rightarrow C} + W|_{C \rightarrow D} + W|_{D \rightarrow A}$$

$$= nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} + \cancel{\frac{3}{2} nR(T_h - T_c)} + nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} - \cancel{\frac{3}{2} nR(T_h - T_c)}$$

$$= nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = Q_h - |Q_c| = Q_h + Q_c$$

とわかる。以上から、

$$Q_{\text{吸収}} = Q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad Q_{\text{放出}} = |Q_c| = -nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$W = Q_h - |Q_c| = Q_h + Q_c$$

を得る。

II. カルノー機関の性質

I で求めた関係式から、カルノー機関の効率がわかる。効率は、

$$\text{効率} = \frac{\text{仕事}}{\text{吸収した熱}}$$

で計算できるので、

$$\begin{aligned} \text{吸収した熱} &= Q_{\text{吸収}} = Q_h \\ \text{仕事} = W &= Q_h - |Q_c| = Q_h + Q_c \end{aligned}$$

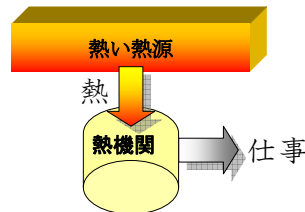
より、

$$\text{効率} = \frac{Q_h - |Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} < 1$$

と計算できるので、

- カルノー機関の効率は 100% より小である
 - $Q_c \rightarrow 0$: 冷たい熱源をなくする : 実現可能
 - $Q_{hc} \rightarrow \infty$: 無限大の温度の熱源を用意する : 実現不可能
- のどちらかである。100%の効率は「冷たい熱源をなくする」ことであり、

100%の効率(実現不可能)



と図式化できるが、このとき

- 熱の移動が起こらない

ので、熱機関として仕事を得られないことがわかる。このことから、

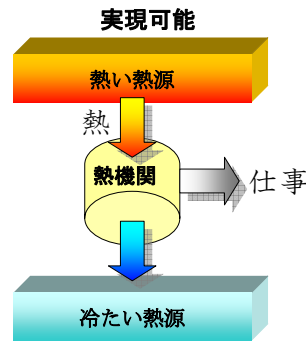
熱力学第2法則

がえられ

一つの熱源から熱を取り、外に対して仕事をするサイクルを行う熱機関
を作ることはいかなる場合でもできない

というものである。¹ 実現可能なのは、「冷たい熱源」とのあいだで熱の移動がおきる場合であり、

¹ トムソン (William Thomson: 1824-1907 後にケルビン卿になる) の原理という。



と図式化できる。

さて、カルノー機関のもうひとつの重要な性質を知るために、断熱過程での関係式に注意する必要がある。それをもう一度復習してみよう。2)と4)では、

$$dW (= PdV) = -dU = -\frac{3}{2}nRdT \Rightarrow PdV = -\frac{3}{2}nRdT$$

が現れる。そこで、

$$PdV = -\frac{3}{2}nRdT$$

に、

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

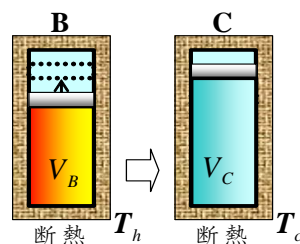
を用いて

$$PdV = \frac{P}{V} nRT dV = -\frac{3}{2}nRdT$$

である。従って、

$$\frac{\cancel{nRT}}{V} dV = -\frac{3}{2} \cancel{nR} dT \Rightarrow \frac{T}{V} dV = -\frac{3}{2} dT \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{3}{2} \frac{dT}{T}$$

ここで、2)の場合：



では、

$$\text{体積：} V_B \rightarrow V_C, \text{ 温度：} T_h \rightarrow T_c$$

の変化をするので、対応して、

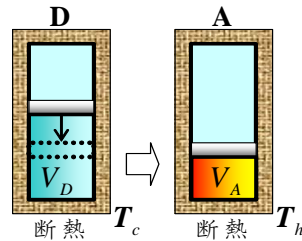
$$\frac{dV}{V} = -\frac{3}{2} \frac{dT}{T} \xrightarrow{V_B \rightarrow V_C, T_h \rightarrow T_c} \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V} = -\frac{3}{2} \int_{T_h}^{T_c} \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln V_C - \ln V_B = -\frac{3}{2} (T_c - T_h)$$

$$\xrightarrow{\ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a}} \ln \frac{V_C}{V_B} = -\frac{3}{2} \ln \frac{T_c}{T_h} = \frac{3}{2} \ln \frac{T_h}{T_c} \Rightarrow \ln \frac{V_C}{V_B} = \ln \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2} \Rightarrow \frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2}$$

従って、

$$\frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2}$$

とわかる。4) の場合は、



では、

体積： $V_D \rightarrow V_A$ 、温度： $T_c \rightarrow T_h$

なので、同様に

$$\frac{V_A}{V_D} = \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{3/2}$$

になる。つまり、

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2}$$

を得る。

この関係式を用いると、

$$|Q_c| = -nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} \stackrel{\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}}{=} -nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} (> 0 \leftarrow V_B > V_A)$$

なので、

$$Q_{\text{吸収}} = Q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

を考慮して、

$$|Q_c| = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} = \frac{T_c}{T_h} Q_h \Rightarrow \frac{Q_h}{T_h} = \frac{|Q_c|}{T_c} = -\frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

を得る。つまり、

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \quad (\text{今の場合: } Q_h > 0, Q_c < 0)$$

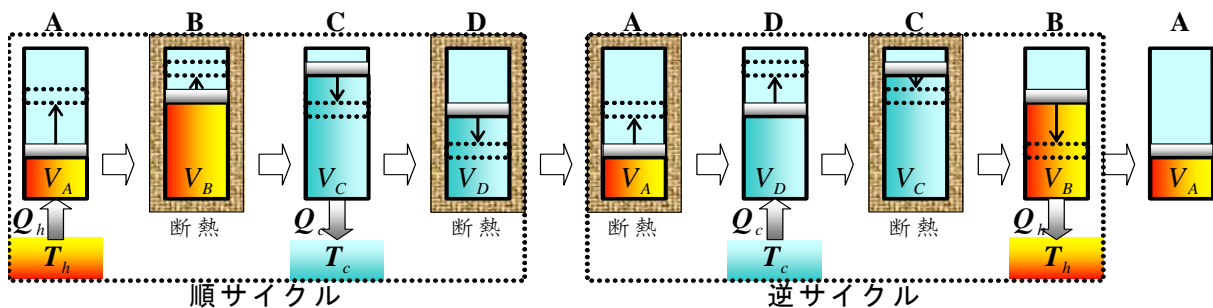
である。これが

- 「エントロピー」という概念を導く重要な関係式になっている。

III. 可逆機関・不可逆機関

カルノー機関は逆運転が可能で、再び、同じ状態に戻ることができる。このような機関を **可逆機関**

という。すなわち、カルノー機関では、

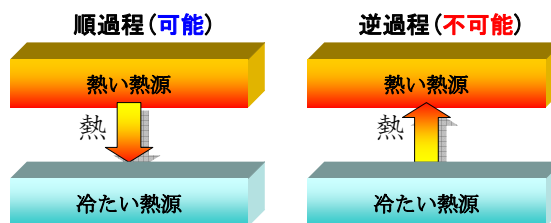


と2サイクルで元の状態 **A** に戻ることができる。一方、

- 逆サイクルがない機関
 - あるいは、
 - 逆サイクルで元の状態に戻らない機関
- を

不可逆機関

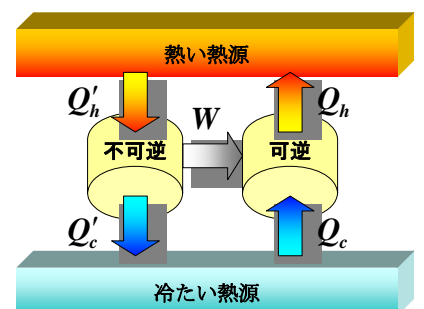
という。たとえば、「熱い熱源から冷たい熱原に熱が移動する（お湯と水を混ぜると水が温まる）」が、その逆の「冷たい熱源から熱い熱原に熱が移動する（お湯と水を混ぜるとお湯がどんどん熱くなる）」はない。つまり、



のように図示できる。実際の機関は、摩擦などが生じるため「逆サイクルで元の状態に戻らない」。そのため、カルノー期間を除いては、不可逆機関である。

さて、

- 不可逆機関の効率は可逆機関の効率より小さいことがわかっている。このことを示してみよう。図のように、順



サイクル（高温→低温に熱が移動）をする不可逆機関と逆サイクル（低温→高温に熱が移動）をする可逆機関をつないで運転する。そこで、「ありえない仮定」の

● 不可逆機関の効率は可逆機関の効率より**大きい**と「仮定」してみよう。

熱エネルギーの保存則より、

$$Q_h = Q_c + W, \quad Q'_h = Q'_c + W$$

なので、

$$W = Q_h - Q_c = Q'_h - Q'_c$$

それぞれの機関の効率は、

$$\text{可逆機関} : \frac{W}{Q'_h}, \quad \text{不可逆機関} : \frac{W}{Q_h}$$

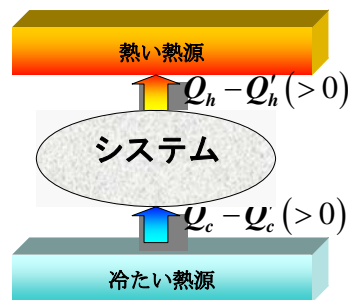
であたえられるが、「仮定」により

$$\frac{W}{Q'_h} > \frac{W}{Q_h} \Rightarrow Q_h > Q'_h$$

のはずなので、

$$W = Q_h - Q_c = Q'_h - Q'_c \Rightarrow Q_c - Q'_c = Q_h - Q'_h > 0$$

になる。一方、2つの機関を「1つのシステム」として考えると、



に対応する。これは、

● 冷たい熱源から熱い熱原に熱が移動するので、「トムソン（ケルビン）の原理」に反し、実現不可能である。この矛盾を取り除くには、「仮定」の

$$\frac{W}{Q'_h} > \frac{W}{Q_h}$$

が間違っているので、

$$\frac{W}{Q'_h} \leq \frac{W}{Q_h} \Rightarrow \text{不可逆機関の効率} \leq \text{可逆機関の効率}$$

である必要がある。すなわち、

● 不可逆機関の効率は可逆機関の効率より小さいが正しいことがわかる。