5. 熱とCarnotの定理

5-1 環境との熱のやりとり

・環境から吸収する熱

任意の等温操作を考える。

$$(T;X) \xrightarrow{i} (T;X') \quad \cdots \tag{5.1}$$

(5.1)の間に系が外界にする仕事をWとする。

(5.1)が断熱操作なら

$$W = U(T;X) - U(T;X') \tag{5.2}$$

が成り立つ。

しかし、一般の等温操作において(5.2)は成り立たない。

⇒ 熱力学的な系は何らかの方法で温度一定の環境と直接にエネルギーのやりとりをしているとみなす。

このようなエネルギーのやりとりの形態を熱(heat)と呼ぶ。

$$W = U(T;X) - U(T;X') + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{系が環境から受けとった熱}}}{Q} \tag{5.3}$$

> $\boxed{\text{定義}}$ 5.1 (等温操作における吸熱量)
>
> 任意の等温操作 $(T;X) \xrightarrow{i} (T;X')$ をとり、その間に系が外界に行う仕事をWとする。この操作の間に系が環境から熱としてうけとるエネルギーは
>
> $$Q = W + U(T;X') - U(T;X) \tag{5.4}$$

(5.4)より

$$U(T;X') - U(T;X) = \underbrace{-W}_{\text{外界からの仕事として認識できる部分}} + \underbrace{Q}_{\text{それ以外の部分}} \quad (5.5)$$

(注)仕事と熱の区別

この本では外界のマクロな状況から確定できるエネルギーの移動は、全て仕事とみなす。

○熱と分子論

人間の観測能力が向上すれば、熱の概念がなくなるわけではない。

たとえ、ミクロなスケールでのエネルギーの移動を全て認識できたとしても、

マクロなスケールでのエネルギー移動は別個に扱う必要がある。

○最大吸熱量

等温操作 $(T;X)\to(T;X')$ のうち、Q が最大になるような操作は (5.4) より

$$Q_{max}(T;X\to X') = W_{max}(T;X\to X') + U(T;X') - U(T;X) \quad (5.6)$$

(3.27) より

$$Q_{max}(T;X\to X') = F[T;X] - F[T;X'] + U(T;X') - U(T;X) \quad (5.7)$$

〈Q_{max} の性質〉

① $Q_{max}(T;X_1\to X_3) = Q_{max}(T;X_1\to X_2) + Q_{max}(T;X_2\to X_3)$ (5.8)

② $Q_{max}(T;(X,Y)\to(X',Y'))$

$= Q_{max}(T;X\to X') + Q_{max}(T;Y\to Y')$ (5.10)

③ $Q_{max}(T;\lambda X\to \lambda X') = \lambda Q_{max}(T;X\to X')$ (5.11)

(※これらは Helmholtz 自由エネルギーとエネルギーの性質より明らか)

5.2 Carnotの定理 − 最大吸熱量の比の普遍性

等温操作 $(T;X_0)\to(T;X_1)$ を考える。

このとき系が吸収する熱量の最大値を

$Q_{max}(T;X_0\to X_1)$ とし、正とする。

(補 任意の $T>0$ と X_0 について、これを満たす

X_1 が必ず存在する(問題5-3))

断熱準静操作

$$(T;X_0)\overset{aq}{\longleftrightarrow}(T';X_0'),\ (T;X_1)\overset{aq}{\longleftrightarrow}(T';X_1') \qquad (5.12)$$

が可能なように X_0' と X_1' を選ぶ。

[結果] 5.2 (Carnotの定理)

最大吸熱量の比

$$f(T';T)=\frac{Q_{max}(T';X_0'\to X_1')}{Q_{max}(T;X_0\to X_1)} \qquad (5.13)$$

は(5.12)を満たす参照点の具体的な選び方に依存せず、2つの温度 T, T' だけで定まる。特に、我々が採用する温度目盛りでは

$$f(T',T)=\frac{T'}{T} \qquad (5.14)$$

〈(5.14)の導出〉

Carnot関数$f(T';T)$の値は熱力学的な系の選択によらないので理想気体について計算すればよい。

(3.36),(4.29)より

$$
\begin{aligned}
&Q_{max}(T;(V_0,N)\to(V_1,N))\\
&=F[T;V_0,N]-F[T;V_1,N]\\
&=NRT\log\frac{V_1}{V_0} \qquad (5.15
\end{aligned}
$$

任意の温度T'に対して(5.12)に対応する断熱準静操作

$$(T;V_0,N)\overset{aq}{\longleftrightarrow}(T';V_0',N),\quad (T;V_1,N)\overset{aq}{\longleftrightarrow}(T';V_1',N) \quad (5.1$$

をとる。

(5.15)と同様に

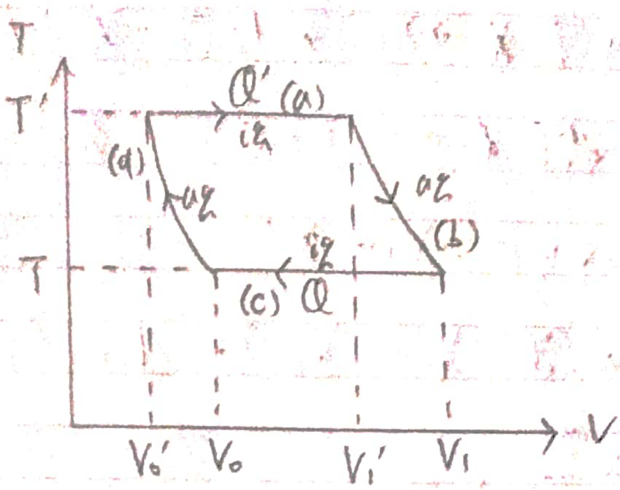
$$Q_{max}(T';(V_0',N)\to(V_1',N))=NRT'\log\frac{V_1'}{V_0'} \qquad (5.1$$

Poissonの関係(4.41)より $\frac{V_1}{V_0}=\frac{V_1'}{V_0'}$

$$
\begin{aligned}
\therefore f(T',T)&=\frac{Q_{max}(T';(V_0',N)\to(V_1',N))}{Q_{max}(T;(V_0,N)\to(V_1,N))}\\
&=\frac{T'}{T} \qquad (5.18)
\end{aligned}
$$

5-3 Carnot サイクル

$$(T';X_0') \xrightarrow[(a)]{iq} (T';X_1') \xrightarrow[(b)]{aq} (T;X_1) \xrightarrow[(c)]{iq} (T;X_0) \xrightarrow[(d)]{aq} (T';X_0') \quad (5.19)$$



$Q = Q_{max}(T;X_0 \to X_1)$

$Q' = Q_{max}(T';X_0' \to X_1')$　とする。

(注 カルノーの定理が証明されれば、
$T, T' > 0$ より Q_{max} も正と分かる。
証明に符号の確定は必要ない。)

$$W_{cyc} = Q_{max}(T';X_0' \to X_1') - Q_{max}(T;X_0 \to X_1) \quad (5.20)$$

断熱操作における仕事とエネルギーの関係(4.20)
を用いて(5.20)を再導出する。

Scanned by CamScanner

$$
\begin{aligned}
W_{cyc} &= W_{max}(T' : X_0' \to X_1') + W_{ad}((T' ; X_1') \to (T ; X_1)) \\
&\quad + W_{max}(T : X_1 \to X_0) + W_{ad}((T ; X_0) \to (T' ; X_0')) \\
&= W_{max}(T' : X_0' \to X_1') + U(T' : X_1') - U(T : X_1) \\
&\quad + W_{max}(T : X_1 \to X_0) + U(T : X_0) - U(T' : X_0') \\
&= Q_{max}(T' : X_0' \to X_1') + Q_{max}(T ; X_1 \to X_0) \\
&= Q_{max}(T' : X_0' \to X_1') - Q_{max}(T : X_0 \to X_1) \qquad (5.21)
\end{aligned}
$$

5-4 Carnotの定理の証明

1つの系と相互作用するサイクル ← Kelvinの原理

⇓

Carnotサイクルを行う別の系を用意し、2つの系を上手に組合せて、全系は(実質的には)1つの環境とだけ相互作用する等温サイクルを行うようにする。

示量変数の組がYの任意の熱力学的な系を用意する。

等温準静操作

$$(T; Y_0) \overset{iq}{\longleftrightarrow} (T; Y_1), \quad (T'; Y_0') \overset{iq}{\longleftrightarrow} (T'; Y_1') \tag{5.22}$$

断熱準静操作

$$(T; Y_0) \overset{aq}{\longleftrightarrow} (T'; Y_0'), \quad (T; Y_1) \overset{aq}{\longleftrightarrow} (T'; Y_1') \tag{5.23}$$

を満たすような平衡状態 $(T; Y_1)(T'; Y_1')(T'; Y_0')$ を用意する。(ただし $Q_{max}(T; Y_0 \to Y_1) > 0$ とする。)

これらの4つの状態を結ぶような逆回りのCarnotサイクルを考える。

$$(T'; Y_1') \xrightarrow[(a)]{iq} (T'; Y_0') \xrightarrow[(d)]{aq} (T; Y_0) \xrightarrow[(c)]{iq} (T; Y_1) \xrightarrow[(b)]{aq} (T'; Y_1') \tag{5.24}$$

ここで

$$\alpha = \frac{Q_{max}(T; X_0 \to X_1)}{Q_{max}(T; Y_0 \to Y_1)} > 0 \tag{5.25}$$

とおく。

Y系をα倍にした系を考える。

Q_{max}の示量性(5.11)より

操作 $(T; \alpha Y_0) \xrightarrow{i.a.} (T; \alpha Y_1)$ の間に

系が外界から吸収する熱量は

$$
\begin{aligned}
&Q_{max}(T; \alpha Y_0 \to \alpha Y_1) \\
&= \alpha Q_{max}(T; Y_0 \to Y_1) \\
&= \frac{Q_{max}(T; X_0 \to X_1)}{Q_{max}(T; Y_0 \to Y_1)} \times Q_{max}(T; Y_0 \to Y_1) \\
&= Q_{max}(T; X_0 \to X_1)
\end{aligned}
$$

X系の(c)での発熱する熱量に等しい。

$(T; X_1) \xrightarrow{i.a.} (T; X_0)$ と $(T; \alpha Y_0) \xrightarrow{i.a.} (T; \alpha Y_1)$ を

同時に行えば、全体として環境とは熱の

やりとりをしない状況がつくれる。

(注ただし、この本では系と環境との熱のやりとり

しか定義しておらず、2つの系の間の

熱のやりとりは未定義)

以上で等温断熱準静操作

$$(T; X_1, aY_0) \xrightarrow{\mathrm{qs}} (T; X_0, aY_1) \tag{5.26}$$

を得る。

（注）操作全体として吸熱量が0というだけだと操作の途中で系が環境と熱のやりとりをしたために、たまたま総計が0になっている可能性を捨てきれない。

(5.26)と同様にして

$$(T'; X_0', aY_1') \xrightarrow{\mathrm{qs}} (T'; X_1', aY_0') \tag{5.27}$$

$$(T'; X_1', aY_0') \xrightarrow{\mathrm{qs}} (T; X_1, aY_0) \tag{5.28}$$

$$(T; X_0, aY_1) \xrightarrow{\mathrm{qs}} (T'; X_0', aY_1') \tag{5.29}$$

aの値が変わってしまわないか？
↓
変わらない！

を用意する。

(5.26)〜(5.29)を組合せて

$$(T'; X_0', aY_1') \xrightarrow[(a,\alpha)]{\mathrm{qs}} (T'; X_1', aY_0') \xrightarrow[(b,d)]{\mathrm{qs}} (T; X_1, aY_0) \xrightarrow[(c,c)]{\mathrm{qs}} (T; X_0, aY_1) \xrightarrow[(d,b)]{\mathrm{qs}} (T'; X_0', aY_1') \tag{5.30}$$

(5.30)は等温準静サイクルであるから

Kelvinの原理より $W_{cyc} = 0$

2つのCarnotサイクルがする仕事

$$
\begin{aligned}
W_{cyc} &= Q_{max}(T' ; X_0' \to X_1') - Q_{max}(T ; X_0 \to X_1) \\
&\quad - \alpha Q_{max}(T' ; Y_0' \to Y_1') + \alpha Q_{max}(T ; Y_0 \to Y_1) \\
&= Q_{max}(T' ; X_0' \to X_1') \\
&\quad - \frac{Q_{max}(T ; X_0 \to X_1)}{Q_{max}(T ; Y_0 \to Y_1)} Q_{max}(T' ; Y_0' \to Y_1')
\end{aligned}
\tag{5.31}
$$

$W_{cyc} = 0$ より

$$
\frac{Q_{max}(T' ; X_0' \to X_1')}{Q_{max}(T ; X_0 \to X_1)} = \frac{Q_{max}(T' ; Y_0' \to Y_1')}{Q_{max}(T ; Y_0 \to Y_1)} \quad \square \tag{5.32}
$$

付録A

A. Carnotの定理の完全な導出

○簡単な場合

【仮定】 等温準静操作 $(T;X_0) \xrightarrow{iq} (T;X_1)$, $(T;Y_0) \xrightarrow{iq} (T;Y_1)$ のうち, 操作の途中で常に環境から熱を吸収し続けるものがとれると仮定する。

$0 \leq \eta \leq 1$ とし,

$$Q_{max}(T;X_0 \to X_\eta) = \eta Q_{max}(T;X_0 \to X_1) \qquad (A.1)$$

$$Q_{max}(T;Y_0 \to Y_\eta) = \eta Q_{max}(T;Y_0 \to Y_1) \qquad (A.2)$$

が成り立つようにする。

Q_{max} の和の規則 (5.8) と (A.1) から

$$Q_{max}(T;X_\eta \to X_1) = Q_{max}(T;X_0 \to X_1) - Q_{max}(T;X_0 \to X_\eta)$$

$$= (1-\eta) Q_{max}(T;X_0 \to X_1) \qquad (A.3)$$

ここで η を $1-\eta$ でおきかえると,

$$Q_{max}(T;X_{1-\eta} \to X_1) = \eta Q_{max}(T;X_0 \to X_1)$$

$$\therefore Q_{max}(T;X_1 \to X_{1-\eta}) = -\eta Q_{max}(T;X_0 \to X_1) \qquad (A.4)$$

X系, Y系を組合わせて等温準静操作

$$(T;X_1,aY_0)\xrightarrow{\text{iq}}(T;X_0,aY_1)$$

を考える。

操作の途中の状態は $(T;X_{1-\eta},aY_\eta)$ と書ける。

Q_{max} の相加性(5.10), 示量性(5.11), (A.2), (A.4)より

$$Q_{max}(T;(X_1,aY_0)\to(X_{1-\eta},aY_\eta))$$

$$=Q_{max}(T;X_1\to X_{1-\eta})+Q_{max}(T;aY_0\to aY_\eta)$$

$$=Q_{max}(T;X_1\to X_{1-\eta})+a\eta Q_{max}(T;Y_0\to Y_1)$$

$$=-\eta Q_{max}(T;X_0\to X_1)$$

$$+\frac{Q_{max}(T;X_0\to X_1)}{Q_{max}(T;Y_0\to Y_1)}\eta Q_{max}(T;Y_0\to Y_1)$$

$$=-\eta Q_{max}(T;X_0\to X_1)+\eta Q_{max}(T;X_0\to X_1)$$

$$=0 \tag{A.5}$$

(A.5)は任意の a, η について成り立つから

系は環境と熱のやりとりをしないことが分かる。

○一般の場合

任意の系で平衡状態 $(T;X_0)$ と $(T;X_1)$ をとり、

$Q_{max}(T;X_0\to X_1)>0$ を仮定する。

(もう一方の系についての仮定)

互いに等温準静操作で移り合える

状態 $(T;Y_\nu)$ を $-1\leq\nu\leq1$ の範囲で用意する。

任意の ν について

$$Q_{max}(T;Y_0\to Y_\nu)=\nu\alpha \quad (\alpha>0) \tag{A.6}$$

と書けるとする。

各々の ν について、$(T;Y_\nu)\xleftrightarrow{aq}(T';Y_\nu')$ を

満たす温度 T' の状態 $(T';Y_\nu')$ を用意しておく。

簡単な場合での証明により

$$\frac{Q_{max}(T';Y_0'\to Y_1')}{Q_{max}(T;Y_0\to Y_1)}=\frac{Q_{max}(T';Y_0'\to Y_\nu')}{Q_{max}(T;Y_0\to Y_\nu)} \tag{A.7}$$

が任意の $\nu>0$ について成り立つ。

$(T;X_0)$, $(T;X_1)$を結ぶ任意の等温準静操作をとり、$0\le \lambda \le 1$として操作の途中の状態を$(T;X_\lambda)$と書く。

$$\tilde{Q}(\eta) = Q_{max}(T;X_1 \to X_{1-\eta})$$ (A.

と書けば、

$\tilde{Q}(\eta)$は$0\le\eta\le1$について連続で

$\tilde{Q}(0)=0$, $\tilde{Q}(1) = -Q_{max}(T;X_0\to X_1) < 0$

を満たす。

ここで正の定数β（後述）, $\nu(0)=0$, $|\nu(\eta)|\le 1$を満たす連続関数$\nu(\eta)$を使って、状態$(T;X_{1-\eta}, \beta Y_{\nu(\eta)})$を用意する。

(A.6)(A.8)より

$$
\begin{aligned}
&Q_{max}(T;(X_1,\beta Y_0)\to(X_{1-\eta},\beta Y_{\nu(\eta)}))\\
&= Q_{max}(T;X_1\to X_{1-\eta}) + Q_{max}(T;\beta Y_0\to \beta Y_{\nu(\eta)})\\
&= \tilde{Q}(\eta) + \beta Q_{max}(T;Y_0\to Y_{\nu(\eta)})\\
&= \tilde{Q}(\eta) + \beta\nu(\eta)Q
\end{aligned}
$$ (A.

ここで$\nu(\eta)$, βを

$$\nu(\eta) = -\frac{\tilde{Q}(\eta)}{\beta Q},\quad \beta = \max_{\eta;0\le\eta\le1}\frac{|\tilde{Q}(\eta)|}{Q}$$ (A.

と選ぶ。

($\nu(0)=0$ の確認)

$$\nu(0) = -\frac{\tilde{Q}(0)}{\beta Q} = 0$$

($|\nu(\eta)| \leq 1$ の確認)

$$|\nu(\eta)| = \left| -\frac{\tilde{Q}(\eta)}{\beta Q} \right|$$

$$\leq \left| -\frac{Q_{max}(T; X_0 \to X_1)}{\frac{Q_{max}(T; X_0 \to X_1)}{Q} \cdot Q} \right| = 1$$

($\nu = \nu(1) > 0$ の確認)

$$\nu(1) = -\frac{\tilde{Q}(1)}{\beta Q}$$

$$\leq -\frac{-Q_{max}(T; X_0 \to X_1)}{\frac{Q_{max}(T; X_0 \to X_1)}{Q} \cdot Q} = 1$$

(A.9の右辺が0になることの確認)

$$\tilde{Q}(\eta) + \beta \nu(\eta) Q$$

$$= \tilde{Q}(\eta) + \beta \left(-\frac{\tilde{Q}(\eta)}{\beta Q} \right) Q$$

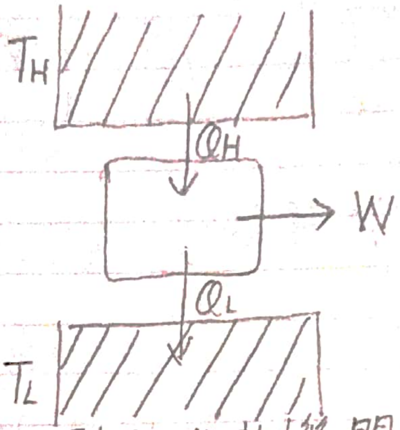
$$= \tilde{Q}(\eta) - \tilde{Q}(\eta) = 0$$

よって系は環境との熱のやりとりをしないことが分かる。

5-5 熱機関と効率の上限

○熱機関とその効率

熱機関…熱機関とは、熱の形でエネルギーを受けとって、それを力学的なエネルギーに変換する装置



図、一般的な熱機関の概念図

受けとった熱エネルギーQ_Hのうち、どれくらい仕事に変換されたかを表す量

$$\epsilon = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \qquad (5.31)$$

を熱機関の効率(effciency)という。

○熱機関としてのCarnotサイクル

Carnotの定理の(5.13)(5.14)より

$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$ だから

$$\epsilon_0 = 1 - \frac{T_L}{T_H} \qquad (5.34)$$

○Ottoサイクル(ガソリンエンジンの理想化)

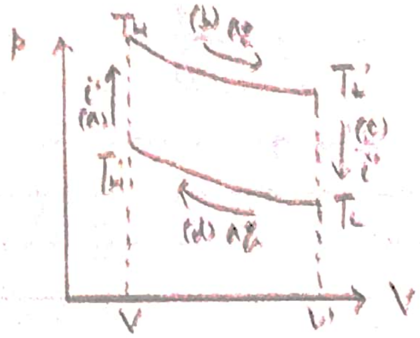


図. Ottoサイクル

$$(T_H' ; V, N) \xrightarrow[(a)]{i} (T_H ; V, N) \xrightarrow[(b)]{aq} (T_L' ; V' ; N)$$
$$\xrightarrow[(c)]{i} (T_L ; V' ; N) \xrightarrow[(d)]{aq} (T_H' ; V, N)$$

$$Q_H = U(T_H ; V, N) - U(T_H' ; V, N)$$
$$= cNR(T_H - T_H')$$

$$Q_L = U(T_L' ; V' ; N) - U(T_L ; V', N)$$
$$= cNR(T_L' - T_L)$$

$$\epsilon = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L' - T_L}{T_H - T_H'} \qquad (5.37)$$

Poissonの関係式より

$$(T_H)^c V = (T_L')^c V'$$

$$(T_L)^c V' = (T_H')^c V$$

$$\therefore \ T_L' = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{c}} T_H \ , \quad T_L = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{c}} T_H' \qquad (5.39)$$

これを(5.37)に代入して

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{c}} = 1 - \frac{T_L}{T_H'} \qquad (5.40)$$

$$\because \quad \epsilon = 1 - \frac{\left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{c}} T_H - \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{c}} T_H'}{T_H - T_H'}$$

$$= 1 - \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{1}{c}} \quad //$$

$T_H' < T_H$ より

$$\epsilon < 1 - \frac{T_L}{T_H} = \epsilon_0$$

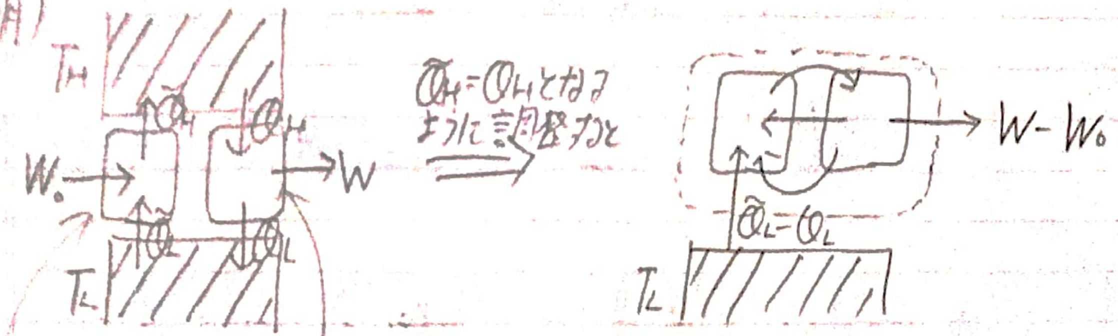
よってOttoサイクルの効率はCarnotサイクルをこえない。

◦熱機関の効率の普遍的な上限

> 結果 5.3（熱機関の効率の上限）：
> 温度 T_L と T_H の環境（$T_L < T_H$）を利用した任意の熱機関の効率 ϵ は不等式
> $$\epsilon \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} = \epsilon_0 \tag{5.42}$$
> を満たす。

つまり，Carnotサイクルより効率のいい熱機関は存在しない。

（証明）



逆カルノーサイクル　$\epsilon > \epsilon_0$ が成り立つような
$W_0 = \epsilon_0 \tilde{Q}_H$　熱機関

$$W - W_0 = \epsilon Q_H - \epsilon_0 \tilde{Q}_H$$
$$= (\epsilon - \epsilon_0) Q_H > 0$$

よって ~~無~~ これは第二種永久機関であり，Kelvinの原理に矛盾する。