

第11回 カルノーサイクル, 熱力学的温度

1. カルノーの定理 (前回および演習問題で済;確認)

このカルノーサイクルについて, 次の カルノーの定理 が成立する。

一定温度の熱源のもとで動作するサイクルのうち,

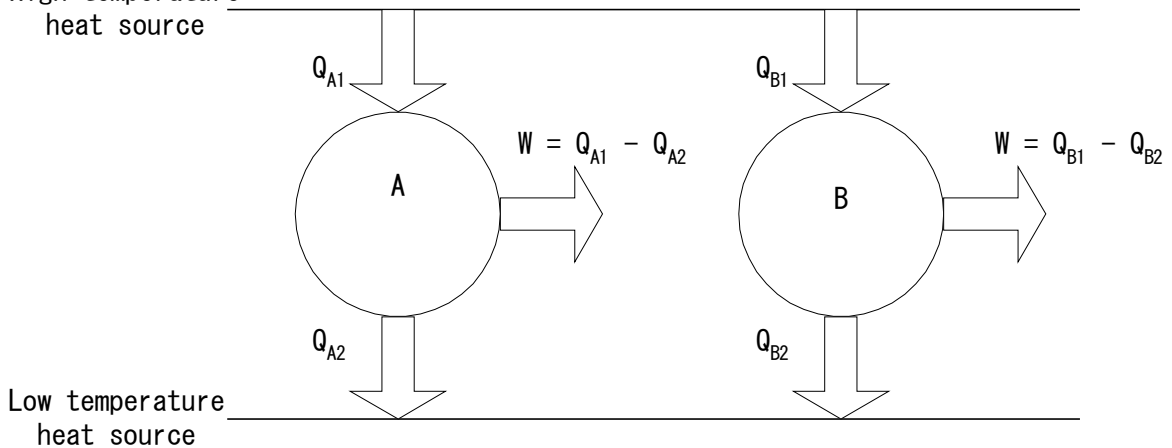
- (1) 可逆サイクル(カルノーサイクル)の熱効率は不可逆サイクルの熱効率より高い。
- (2) 可逆サイクルの熱効率は両熱源の温度のみで定まり, 作業物質の種類には依存しない。

(証明)

A, B 2 つの熱機関において両熱機関の行う仕事が等しくなるように調整する。

$$W = Q_{A1} - Q_{A2} = Q_{B1} - Q_{B2}$$

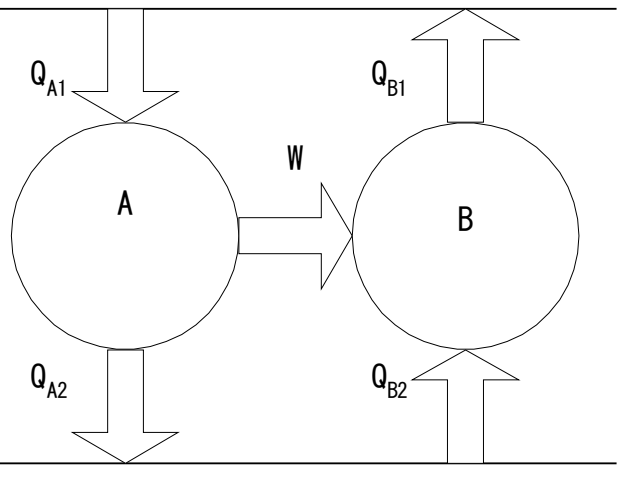
High temperature
heat source



熱機関 B が可逆サイクルの時,

仮に $\eta_A > \eta_B$ と仮定すると, $\eta_A = W/Q_{A1}$,
 $\eta_B = W/Q_{B1}$ より
 $Q_{A1} < Q_{B1}$ となる。

High temperature
heat source



このとき, 可逆サイクル熱機関 B を逆に動作させ, 熱機関 A の出す仕事を用いて冷凍機として動作させると,

$Q_{B1} - Q_{A1} = Q_{B2} - Q_{A2} > 0$ の熱量が, 外部からなんの補助も受けずに低温から高温へ移動したことになる。

従って, $\eta_A \leq \eta_B$ でなければならない。

(定理(1)証明終わり)。

熱機関 A, B 共に可逆サイクルであるとき, 熱機関 A を冷凍機として動作させると上と同様にして $\eta_A \geq \eta_B$ となることより, 共に成り立つには $\eta_A = \eta_B$ でなければならない。

つまり熱源が同一(つまり熱源の温度が同一)ならば, 可逆サイクルの熱効率は同一である。

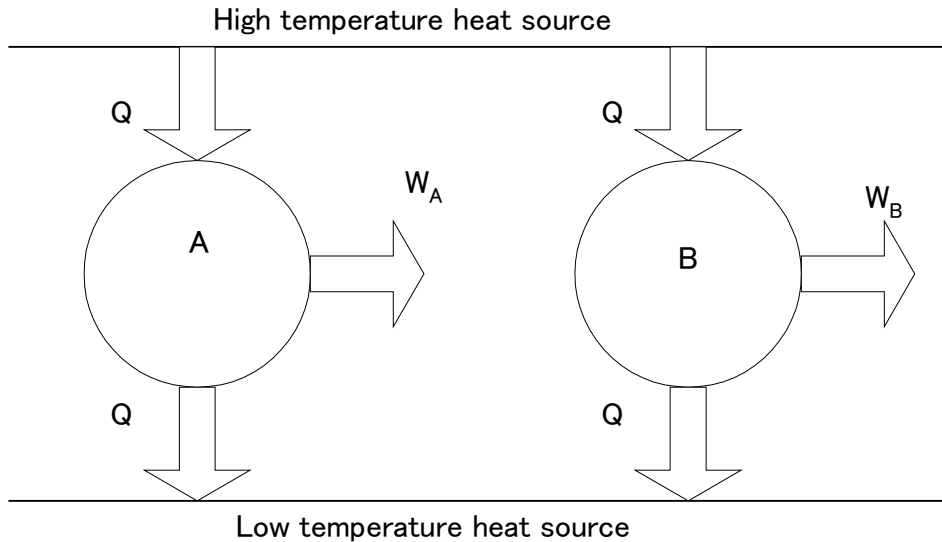
(定理(2)証明終わり)。

1'. カルノーによる誘導(熱素説による誘導)

カルノーは、熱物質説(熱素説)を基に論理を組み立てていた。

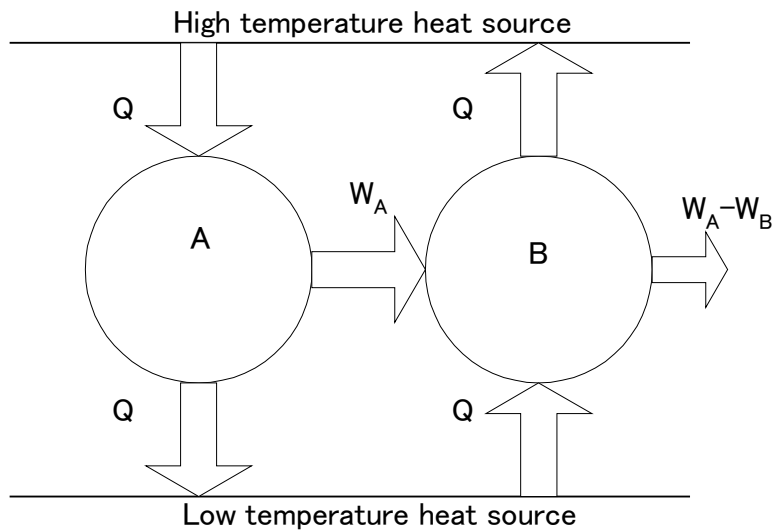
(後年発見された彼の遺稿には、熱運動説に立脚すべきことが記されている)。

(誘導)



一定温度の熱源を共有する2つの熱機関A, Bを考える。流れる熱素の量 Q は等しいとし、そこから取り出すそれぞれの仕事を W_A, W_B とする。

Bが可逆サイクル機関のとき、Aはそのまま、Bをヒートポンプとして動作させる。



このとき、もし $W_A > W_B$ であれば、正味 $W_A - W_B > 0$ の仕事を取り出せることになる。

熱素はすべて元に戻っているにもかかわらず、仕事を取り出せているので、これは永久機関(第一種永久機関)となってしまう。したがって、 $W_A \leq W_B$ でなければならない。

つまり、 $\eta_A = W_A/Q \leq \eta_B = W_B/Q$ でなければならない。

Aも可逆サイクル機関であれば、Aをヒートポンプ、Bを熱機関として動作させれば、同様にして、 $\eta_A = W_A/Q \geq \eta_B = W_B/Q$ が得られる。共に満たすのは、 $\eta_A = \eta_B$ でなければならない。

(誘導終わり)

(補足)

カルノーの時代は、「エネルギー保存則」自体明確ではなかったが、彼は永久機関はあり得ないと考えていた。当時は熱は一種の元素(熱素, カロリック)であると考えられており、カルノーも熱素説を基礎にして「カルノーの定理」を導いた。

この証明のための前提条件は、「(第一種)永久機関は不可能」だけで十分である。

熱はエネルギーの一種であるとの立場からカルノーの定理を導くための前提条件は、

エネルギー保存則だけでは不可能。

クラウジウス:熱の移動に関して「Cの第二法則」

ケルビン: 唯一熱源の熱機関について「Kの第二法則」

これは、エネルギー保存則とは別の法則があることを意味する。

熱も含めたエネルギー保存則:第一法則

カルノーの定理 :第二法則 --> 体系化 = 熱力学

2. カルノーサイクル

熱源の温度が与えられた可逆サイクルをカルノーサイクル

可逆であるためには、

熱を授受するとき --> 熱源と同一温度ゆえ、等温加熱または等温冷却

それ以外の変化 --> 熱の出入りなしゆえ、断熱変化

つまり、等温変化と断熱変化で作られるサイクルとなる。

カルノーサイクルの構成

(1) A → B:断熱圧縮(温度上昇)

(2) B → C:等温加熱(膨張)

高温熱源 T_1

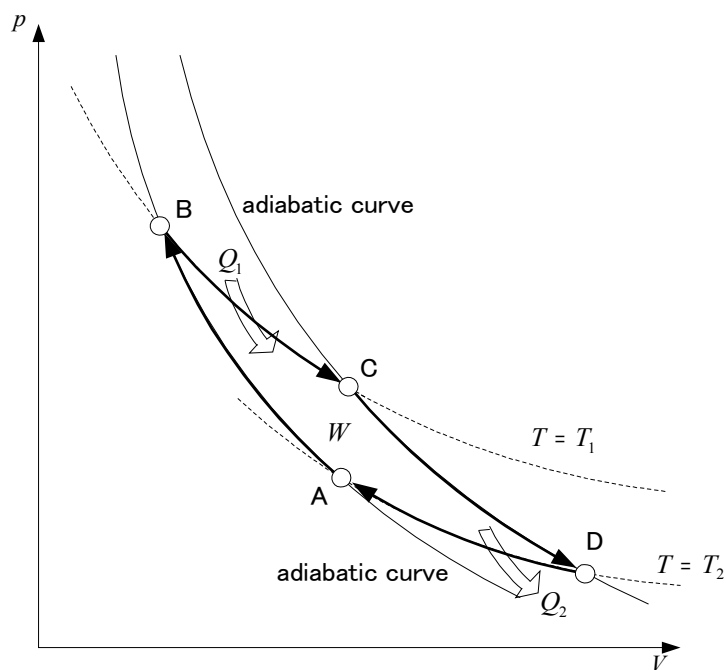
(3) C → D:断熱膨張(温度降下)

(4) D → A:等温冷却(圧縮)

低温熱源 T_2

右図は、完全ガスのカルノーサイクル

他の物質(水と蒸気)を用いてもよい。



3. 熱力学的温度

温度は、水銀、アルコール、ある種の金属などの線膨張、体膨張、熱起電力、電気抵抗等を用いて計測する。 --> 等間隔にならない。物質によって異なる。

何を用いて温度を約束するのか？

一案: 完全ガス(十分希薄な気体)のPVに比例して定義する(気体温度計)。

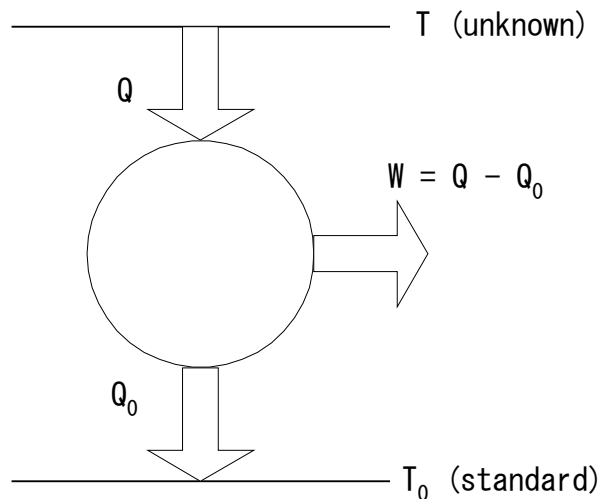
しかし、なぜ気体なのか? 温度は気体だけのものではないはず?

そこで、カルノーサイクルを用いて定義する。 --> 熱力学的温度(物質に依存しない)

$$T = T_0 \frac{Q}{Q_0} \quad T_0 : \text{既知の基準温度}$$

(水の三重点 $T_0 = 273.16\text{K}$)

T_0 より低い温度であれば, T と T_0 を入れ換えてやればよい。



完全ガス温度と熱力学的温度とは一致する。

(証明)

カルノーサイクルによる温度(熱力学的温度)は物質の種類に依存しないはずだから, 完全ガスを用いたカルノーサイクルで, 完全ガスによる温度と出入りする熱量が比例すること $T \propto Q$ を示せば良い。

完全ガスを用いたカルノーサイクル A-B-C-D-A (前ページの図)において, 等温変化の熱量の出入りは, 次式である。

$$Q_1 = GRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = GRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

断熱変化での温度と体積の関係式から

$$T_1 V_B^{\kappa-1} = T_2 V_C^{\kappa-1}$$

$$T_1 V_A^{\kappa-1} = T_2 V_D^{\kappa-1}$$

つまり,

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

これを上の式に用いて,

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

(証明おわり)

4. カルノーサイクルの熱効率

これよりカルノーサイクルの熱効率は次式となる。

$$\text{熱機関の熱効率 } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{ヒートポンプのCOP } \epsilon_H = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}, \quad \text{冷凍機のCOP } \epsilon_R = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$