統計力学（第 5 回・第 6 回）

齊藤 敏明

2012 年度講義メモ*

3.7　比熱

比熱はすでに 3-1 節で述べたが、ここでは偏微分の練習も兼ねて、熱力学第 1 法則の見方で比熱を表してみよう。

比熱は、単位質量あたりの[*1]系の温度を 1 度上げるために必要な熱量 (熱エネルギー) と定義される。単位は、(cal/g·K) か (J/g·K) となる。

しかし、ここで注意が必要である。単に比熱といっても、どのような条件で熱を加えるかによって、その値が一般に変わりえるからである。

たとえば、シリンダーに入った（単位質量の）気体の場合を考えると、加熱の際、体積が増えピストンが動くと、熱エネルギーは気体の温度を上昇させる以外に、外部に仕事をするのにも使われるであろう。これに対して、ピストンを固定して動かないようにした場合は、体積が変化しないので、外部からの熱エネルギーは気体の温度上昇にすべて使われるであろう。

これらの過程で、気体の温度を 1 度上昇させるのに必要な熱エネルギーは異なる。すなわち、前者では体積が変化して圧力は一定の場合の比熱であり、これを**定圧比熱** c_P という。また後者では体積は一定であるが圧力は変化する場合の比熱であり、これを**定積比熱** c_V という。今の場合では、$c_P > c_V$ であるといえよう。

このように、比熱を記述する際は、どのような過程で熱を加えたかを述べる必要がある。これを表現するのに、c_x のように、加熱の間一定に保つ量 x を右下に添え、微分の形で、

$$c_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x \tag{1}$$

と書く。[*2]

次に、上ででてきた定積比熱と定圧比熱について見る事にしよう。

定積比熱 (c_V)

定積比熱を式 (1) の形に書くと

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \tag{2}$$

となる。いま、熱力学第 1 法則の数学的表現 (3-3 節式 (8)) と 2-2 節の仕事の表現 $dW = -PdV$ より

$$dQ = dU + PdV$$

が得られる。この式を (2) に代入し、また、定積過程では $dV = 0$ であることに注意すると、

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3}$$

が得られる。

これより、定積比熱とは内部エネルギーの温度微分、ということがわかる。

* あくまでメモなので講義中に書いた図などは基本的に載せていない（講義を受けることが前提）。また、誤りやタイプミスが含まれているかもしれない。使用には注意する事。 第 1.9a 版 (2012 年 5 月 25 日)

[*1] 単位モルあたりで定義されることもある（モル比熱）。この場合、単位は (J/mol·K) となる。いずれにしても「単位あたりの量」が比熱であって、その物質「全体の量の」という場合は、熱容量となる。比熱は小文字の c で、熱容量は大文字の C で書く場合が多い。

[*2] 熱は全微分で表せない（不完全微分）ので、dQ とは書かずに、dQ の d に横棒を入れたり δQ で表したりする場合がある。dW に関しても同様の事が言える。(3-5 節参照)

定圧比熱 (c_P)

定圧比熱を定積比熱と同様に式 (1) の形に書くと

$$c_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \tag{4}$$

となる。

ここで、U と V を T と P の関数 $U(T,P)$、$V(T,P)$ とみなしてみよう。U も V も状態量なので、全微分の形 (3-5 節の式 (14)) で書ける。

$$dU(T,P) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dV(T,P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

熱力学第 1 法則より得られる $dQ = dU + PdV$ に、上の dU、dV を代入し、定圧過程なので $dP = 0$ とすると、

$$dQ = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\} dT$$

となる。この式は $P =$ 一定の条件のもとで成り立つから、結局、

$$c_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5}$$

となる。

この式から定圧比熱は内部エネルギーの温度微分のほかに、余分な項 $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ があることがわかる。これは、膨張によってなされた仕事の寄与を表していると考えてよい。

エンタルピー

ここで、新しい熱力学的状態量、**エンタルピー** (enthalpy)、H を導入する。

$$H \equiv U + PV \tag{6}$$

エンタルピーを使うと、定圧比熱 c_P はエンタルピーの温度微分として表すことができる。

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{7}$$

すなわち、圧力一定の時の熱の出入りは、内部エネルギーの変化 (式 (3)) ではなくエンタルピーの変化を表している。

式 (7) の証明

$$dH = dU + d(PV) = dU + (PdV + VdP) = dQ + VdP$$

ここで、熱力学第 1 法則 $dU = dQ - PdV$ を使った。したがって、P が一定 ($dP = 0$) のとき

$$dQ = dH$$

となる。これを式 (4) に代入して式 (7) が得られる。

例題: c_P と c_V の一般的な関係を示せ

定圧比熱と定積比熱の間には、一般に、

$$c_P = c_V + \left\{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{8}$$

なる関係が成り立つ。以下にこれを示す。

まず、$U = U(T,V)$ と考えて、全微分の形で dU を表すと、

$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

となる。熱力学第 1 法則を変形した $dQ = dU + PdV$ の dU に上の式を代入すると、

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} dV$$

となる。ここで、定圧という条件で両辺の温度微分をとると、

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

と変形される。左辺は定圧比熱 c_P を、右辺第 1 項は定積比熱を表すので、結局、式 (8) が得られる。

式 (8) は体膨張率 $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ を使って、

$$c_P - c_V = \beta V\left\{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} \tag{9}$$

とも書ける。一般に $\beta > 0$ であり希薄な気体では $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \sim 0$ [*3]であることを考えると、$c_P - c_V > 0$、すなわち、$c_P > c_V$ となることがわかる。ここで、**比熱比（熱容量比）** γ を定義すると、

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_V} > 1 \tag{10}$$

となる。

[*3] 次節参照

3.8 理想気体の自由膨張

一般に、気体の内部エネルギーは $U(T,V)$ のように、温度や体積で変化する。しかし、Joule は**希薄気体（理想気体）の場合は、$U(T,V)=U(T)$ のように、温度のみの関数である**事を実験的に示した。

いま、断熱になった水槽に、希薄気体の入った容器 A と真空の容器 B が浸かっている。これらの容器は、外からバルブにより連結することができる。また、容器 A と B の壁は、変形したり、気体分子がとおり抜けたりできないが、まわりの水と熱のやりとりができるものとする。

さて、水槽の温度が T で熱平衡であるとき、バルブを開き、A から B に気体を自由膨張させた。このとき、水槽の温度を観測すると、温度変化は無かった ($\Delta T=0$)。 すなわち、この自由膨張によって、気体と水槽の水の間に熱の出入りは無かった ($\Delta Q=0$)。 また、気体は自由膨張したので、この過程で仕事はしていない ($\Delta W=0$)。

結局、この自由膨張の過程で、内部エネルギーの変化は無かった事になる。これを式で書けば、

$$\Delta U=\Delta Q+\Delta W=0$$

いま、$dU(T,V)$ を全微分の形で書いてみると、上の結果は、

$$dU(T,V)=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=0 \quad (11)$$

となる。ここで、$dT=0$、$dV\neq 0$ であるから、

$$\left(\frac{\partial U(T,V)}{\partial V}\right)_T=0 \quad (12)$$

が得られる。[*4]すなわち、希薄気体（理想気体）に関して $U(T,V)=U(T)$ なる実験結果が得られたことになる。

この結果は、理想気体の気体分子間の相互作用が十分小さい為、自由膨張によって分子間距離が変化しても、それにより気体分子の内部エネルギーはほとんど変化しないことを意味している。

[*4] この式を **Joule の法則**という場合がある。

ところで、理想気体の定積比熱 c_V も、上の結果より T のみの関数だといえる。すなわち、

$$c_V(T,V)=\left(\frac{\partial U(T,V)}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U(T)}{\partial T}\right)_V=c_V(T)$$

また、式 (11)、(12) より、理想気体に関して、

$$dU(T)=c_V(T)dT \quad (13)$$

と書けることがわかる。

3.9 理想気体の等温過程と断熱過程

ここでは、次章の熱機関の解析にも役に立つので、準静的過程でとりわけ重要な**等温過程**(isothermal process) と**断熱過程**(adiabatic process) を理想気体について見ておくことにしよう。[*5]

等温過程

等温過程では温度が常に一定に保たれる。このような準静的過程を実現する一つの方法としては、その系に対して十分大きな熱容量を持つ**熱浴**(heat bath) に熱的接触させる事が考えられる。系から熱浴に、あるいは、熱浴から系に熱が移動しても熱浴の熱容量が非常に大きいため、熱浴の温度変化は事実上ないと考えるのである。したがって、それと熱接触している系も温度変化はない。

熱浴の例としては、大海のようなものを考える。真っ赤に熱した硬貨を、海に投げ入れても海の温度はほとんど変化しないであろう。もっと、実際的な例としては、大きな銅のブロックなどが考えられる。そのブロックに巻いたヒーターで、ブロック上に置かれた小さなサンプルの温度を一定に保つような場合、多少の熱的変動やサンプルとの熱の出入りがあったとしても、銅の熱容量が大きいため、サンプルの温度はほとんど変わらない。

ここでは、断熱壁に囲まれたシリンダーに入った理想気体を考えよう。ただし、シリンダーの壁の一部は、熱を透す壁になっており、そこから温度 T に保たれた熱浴に接しているとする。結果として、気体の温度もいつも T に保たれている（図 1)。

[*5] 等温変化、断熱変化と言う場合もある。次章で述べるように、**すべての準静的過程は等温過程と断熱過程の組み合わせで表現できる。**

いま、ピストンを動かして n モルの理想気体を圧縮したり膨張したりしたとする。こうすると、熱浴に接しているので気体の温度は常に変わらないが体積や圧力は変化する。実際、理想気体の状態方程式より $P = nRT/V$ となり、R と T は一定であるから、状態図の PV 平面の中では、この過程は双曲線で表されることになる。この線を**等温線**(isothermal line) とよぶ（図 2）。

この過程では、内部エネルギーの変化 $\Delta U = 0$ であることに注意しよう。すなわち、前節で述べたように、理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数 $(U(T))$ だから、この過程で内部エネルギーは常に一定に保たれている。

たとえば、ピストンで気体を圧縮（**等温圧縮**）し、気体に W の仕事をすると、気体の内部エネルギーが上昇するように思うが、等温過程では、そのぶんのエネルギーは熱 Q となって熱浴にすべて流れ込むことになる（図 1）。逆に気体を膨張（**等温膨張**）させた場合は、外に仕事をするので、内部エネルギーは減少するように思うが、熱浴からそのぶんの熱が気体に流れ込む。こうして差し引き内部エネルギーの変化は無く、いづれの場合もシリンダー内の気体分子の温度は変化しないのである。

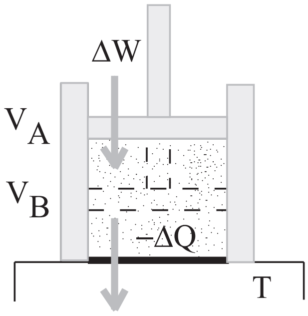

図 1　等温圧縮

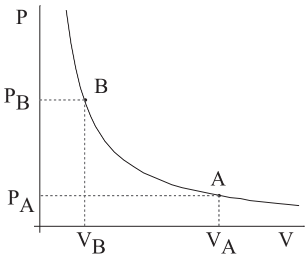

図 2　等温線

これを式で示すと、等温過程では

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0$$

であるから、

$$\Delta W = -\Delta Q \tag{14}$$

となる。こうして、**ピストンが気体に対してなした（ピストンが気体からされた）仕事と同じ量の熱が気体から熱浴に（熱浴から気体に）移動し、内部エネルギーは一定のままになる。**

例題: 等温圧縮過程で n モルの理想気体の体積が V_A から V_B に変化したとき、ピストンが気体にした仕事 ΔW を求めよ。

$$\Delta W = \int_A^B dW = -\int_A^B PdV$$
$$= -\int_A^B \frac{nRT}{V} dV$$

これを積分して、

$$\Delta W = nRTln\frac{V_A}{V_B} \quad (> 0) \tag{15}$$

気体から熱浴に流れ込んだ熱 $-\Delta Q$ を求めると、式 (14) より

$$-\Delta Q = nRTln\frac{V_A}{V_B} \quad (> 0) \tag{16}$$

となる。[*6]

断熱過程

気体の圧縮や膨張の際、外との熱の出入りを遮断した過程が断熱過程である。これはシリンダーやピストンを断熱材で作製したようなものを思い浮かべれば良い（図 3）。

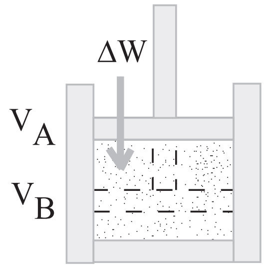

図 3　断熱圧縮

---

*6 3.3 節の注釈*5 参照

この過程では温度は一定ではない。**断熱圧縮**(adiabatic compression) では、ピストンが気体に仕事をするが、熱の出入りがないので、すべて内部エネルギーの上昇分となる（すなわち、温度が上がる)。同様に**断熱膨張**(adiabatic expansion) では、気体がピストンに仕事をする為、内部エネルギーは減少する（すなわち、温度が下がる）であろう。

このとき、PV 図上に描かれるこの過程を表す線は**断熱線**(adiabatic line) と呼ばれ（図 4)、

$$PV^{\gamma} = \text{一定} \tag{17}$$

で表される（証明は以下に示す)[*7]。ここで、γ は式 (10) で定義される比熱比である[*8]。$\gamma > 1$ であったので、PV 図上で、断熱線は等温線より傾きが急であることがわかる。[*9]

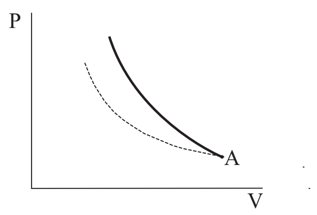

図 4　断熱線（点線は等温線）

式 (17) の証明

式 (13) と第 1 法則より

$$dQ = C_V dT + PdV = C_V dT + \left(\frac{nR \cdot T}{V}\right) dV = 0$$

両辺を T で割ると、

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{nR}{V}\right) dV = 0$$

いま、この式を断熱線にそって[*10]積分する。この間、T は T_0 から T まで、V は V_0 から V まで変化したとする。すると、

$$\int \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^{T} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^{V} \frac{dV}{V} = 0$$

ここで、この過程の間、$C_V =$ 一定と仮定する。そうすると、積分が実行できて、

$$C_V lnT + nRlnV = \text{一定} \tag{18}$$

演習の式 (23) より、n モルの理想気体に対して、$C_P = C_V + nR$ であるから、

$$\frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{nR}{C_V}$$

式 (10) より、比熱比（熱容量比）γ で表し、式 (18) の nR を消去すると、

$$ln(T \cdot V^{\gamma-1}) = \text{一定}$$

を得る。これより、

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{一定} \tag{19}$$

となる。また、$PV = nRT$ より、

$$P \cdot V^{\gamma} = \text{一定} \tag{20}$$

が得られる。

[*7] この式は **Poisson の式**と呼ばれる事がある。
[*8] たとえば、He では $\gamma = 1.65, N_2$ や O_2 では 1.41
[*9] このことは、断熱圧縮では温度が上昇するため、次々と異なる等温線に乗り換えてゆくため、と考えても良い。
[*10] $dQ = 0$

4　熱力学第 2 法則

4.1　ケルビンとクラウジウスの表現

熱機関

始めに、熱機関について述べる。**熱機関**(heat engine) とは熱を利用し、シリンダー内のピストンを**往復運動**させることにより、連続的に仕事をさせる装置の事である。**1 周期（1 サイクル）後には作業物質（シリンダー内の気体）は元の状態に戻らなくてはならない。**すなわち、外へ仕事をする事により膨張した気体の体積を元にもどす必要がある。

いま、高温（温度 T_2）の熱源（熱浴）から Q_2 の熱をもらい、外に $-W$ の仕事をし、[*11]低温（温度 $T_1 < T_2$）の熱源に Q_1 の熱を与えるような熱機関を考える。図式的には、これを図 5 のように表現する。このテキストでは、不可逆的な一般の熱機関は、中央の図形を四角で表し、可逆的な熱機関は円で表すことにする。[*12]

さて、1 サイクル後、内部エネルギーの変化は零になるから、第 1 法則により、

$$\Delta U = (Q_2 - Q_1) + W = 0$$

である。したがって、1 サイクルで外になした仕事は

$$-W = Q_2 - Q_1 \tag{21}$$

となる。

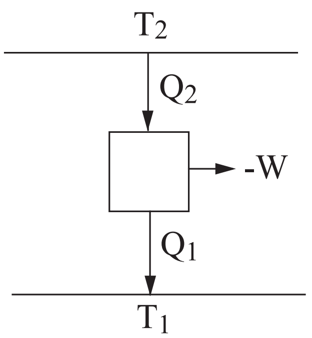

図 5　一般の熱機関

[*11] 教科書によっては**外にする仕事を正にとり、$-W$ ではなく W とすることがある**ので注意。

[*12] 特に区別しないで、すべて円で表現する教科書もある。

ここで、**熱機関の効率** η を、供給された熱 (Q_2) が仕事 $(-W)$ に使われた割合として、以下のように定義する。

$$\eta \equiv \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \tag{22}$$

第 1 法則によれば、熱エネルギーと仕事は等価であるから、相互に変換可能であると考えられる。したがって、今の場合、もし $Q_1 = 0$ であれば、熱をすべて仕事に変換する熱機関、すなわち熱効率 100%（$\eta = 1$）の熱機関ができると言える。**しかし、熱と仕事の変換には経験上、強い制限があり、このような熱機関は実現できない。**したがって、熱機関には必ず高温と低温の熱源が必要である事がわかる。

このように、熱力学には、第 1 法則と同様に、経験上得られた**熱力学の第 2 法則**(Second law of thermodynamics) がある。第 2 法則はいろいろな形式で表現される。以下にそのいくつかを見てみよう。

・ケルビンの熱力学第 2 法則の表現 (K)

ケルビン (Kelvin) は 1851 年、上で述べた熱機関における低温側の熱源の必要性から、第 2 法則を以下のように表現した。

> 熱源から取り出した熱を外にする仕事に全部変換し、最終的な結果として、それ以外には何の変化も起こさないような、熱力学的変換は不可能である。

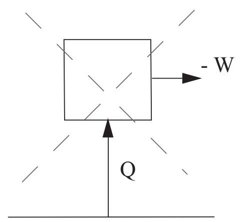

図 6　Kelvin の表現

これを**ケルビンの表現**（図 6）とよぶ。[*13]この、第 2 法則に反するような熱機関を**第 2 種の永久機関**とよぶ。

[*13] トムソン (Thomson) の原理ともよぶ。Thmson は後にケルビン卿（Load Kelvin）と名のった。

たとえば、海水より熱エネルギーをもらい、それをすべて仕事に変換できる機関を持つ船があれば、燃料を特に積まなくても自由に移動が可能になるであろう。しかし、このような機関は第 2 種の永久機関であって実現できない。

・クラウジウスの熱力学第 2 法則の表現 (C)

クラウジウス (Clausius) は**熱の移動の方向性**から、第 2 法則を以下のように表現した。

> 低温の熱源から高温の熱源に熱を移し、最終的にはそれ以外には何の変化もおこさない熱力学的変換は不可能である。

これを**クラウジウスの表現**(図 7）とよぶ。

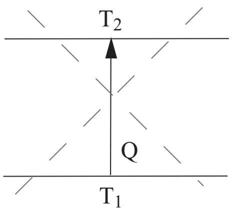

図 7　Clausius の表現

すなわち、何もしなければ、熱は高温から低温に流れて行き、その逆は起こらない。エアコンなどは、夏には部屋の中の熱を、より温度の高い外気中に移動させる。しかし、それはひとりでに起こったのではなく、電気的な仕事を外からしている事に注意しよう。

・ケルビンの表現とクラウジウスの表現の等価性

上の二つの表現はかなり異なって見えるが、**等価**であることを証明できる。

いま、ケルビンの表現を K、クラウジウスの表現を C としよう。K の否定、C の否定をそれぞれ、$\bar{K}$、$\bar{C}$ とすると、K と C が等価であることを証明するのに、対偶をとって、$\bar{K} \to \bar{C}$、かつ、$\bar{C} \to \bar{K}$ を示せばよい。

ここでは、$\bar{K} \to \bar{C}$ (ケルビンの表現を否定すればクラウジウスの表現を否定した事になる）を示す。

まず、K を否定する。すなわち、一つの熱源（温度 T_1 とする）から熱 Q を吸収し、それをすべて仕事 $(-W)$ に変える事ができたとする。この仕事

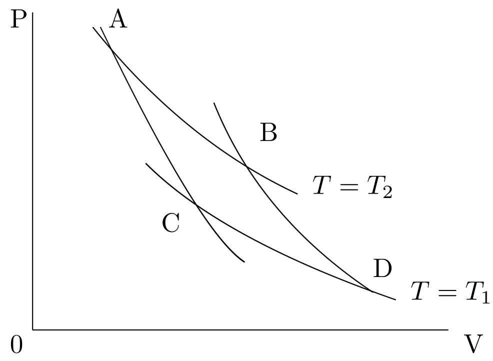

図 8 カルノーサイクル: $A \to B$（等温膨張)、$B \to D$（断熱膨張)、$D \to C$（等温圧縮)、$C \to A$（断熱圧縮)

をすべて摩擦などにより熱に変換する事は可能である。この熱 Q を、高温の熱源（温度 T_2、$T_2 > T_1$）に渡せば、結局、低温の熱源から高温の熱源に、熱 Q が移動した事になるであろう。すなわち、クラウジウスの表現を否定した事になる。

同様に、$\bar{C} \to \bar{K}$ の証明も可能である。[*14]

4.2　カルノーサイクル

熱をすべて仕事に変えれないとすると、最高の熱効率を持った熱機関とはどのようなものであろうか。

熱機関の効率を最大にする考察は 1824 年にカルノー (Carnot) が最初に行った。彼は、熱機関において無駄に熱が使われるのは、直接、高温の熱源と低温の熱源が接触しているところだと考えた。すなわち、そのような個所では全く仕事に使われる事無く、熱は高温から低温の熱源に流れてしまう。

そこで、温度差により熱を移動させるのではなく、作業物質の体積を変えて温度差なしで熱の移動を行い（等温圧縮・膨張)[*15]、熱源から切り離した後、作業物質の温度を変える (断熱圧縮・膨張) ことを組み合わせた熱機関を考案した。これを**カルノーサイクル**(Carnot cycle) という（図 8 参照)。

各段階に分けて、もう少し詳しく見てみよう。

1: 等温膨張 $(A \to B)$ まず、気体の入ったシリンダーの一部を透熱壁に変えて、温度 T_2 の高温熱

[*14] 次節で登場する Carnot cycle を利用して証明してみよ。
[*15] このことは 3.9 節に詳しく述べた。

源に熱接触する。ピストンを引くと、熱源から Q_2 の熱が気体に移動する。この間、温度は T_2 で一定である。

2: 断熱膨張 $(B \to D)$ シリンダーを熱源より切り離し、シリンダーの壁をすべて断熱に戻す。そのまま、ピストンを引くと、気体の温度は T_2 より T_1 まで下がる。

3: 等温圧縮 $(D \to C)$ シリンダーの一部を透熱壁に変えて、温度 T_1 の低温熱源に熱接触する。ピストンを押すと、気体から Q_1 の熱が熱源に移動する。この間、温度は T_1 で一定である。

4: 断熱圧縮 $(C \to A)$ シリンダーを熱源より切り離し、シリンダーの壁をすべて断熱に戻す。そのまま、ピストンを押すと、気体の温度は T_1 より T_2 まで上昇する。

この後、1 に戻り、サイクルが繰り返される。

この 1 サイクルの間に気体が吸収した正味の熱量は $Q_2 - Q_1$ となり、また外部にした正味の仕事を $-W$ とすると、4.1 節、式 (21) でも一般的に示したように、$-W = Q_2 - Q_1$ となる。

さて、このサイクルの間で、確かに二つの熱源は直接接触する事はない。もし、直接接触すれば、熱は高温から低温に流れ、その逆はひとりでには起こらないから、不可逆的なサイクルとなる。しかし、カルノーサイクルには、そのような個所はないので、**すべて可逆的な準静的過程から成り立っているサイクル**といえる。

このことは、カルノーサイクルを逆向きに運転することが可能であることを意味する。この場合、外から W の仕事をしてやると、この機関は低温の熱源から Q_1 の熱をくみ上げ、高温の熱源に Q_2 の熱を移動する。

4.3 カルノーの定理

最大熱効率の熱機関はカルノーサイクルであるのか。他の熱機関はどうであろうか。また、その熱効率はどのように表されるのか。これらの問に対する答えがカルノーの定理である。次に、これらをまとめて示し、証明する。[16]

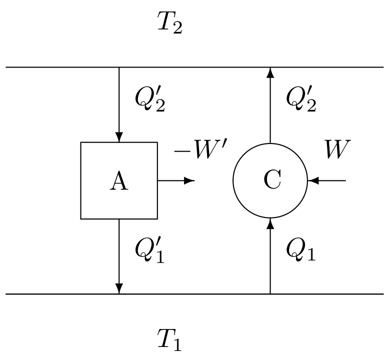

図 9 Carnot の定理 a)、b) の証明

a) カルノーサイクルは二つの温度 T_2 と $T_1 (< T_2)$ の熱源間で作動する熱機関のうちで最大の熱効率を持つ。

$$\eta_C \geq \eta \tag{23}$$

ここで η_C はカルノーサイクルの熱効率を、η は一般の熱機関の熱効率である。

b) 二つの温度 T_2 と $T_1 (< T_2)$ の熱源間で作動する**可逆サイクルはすべて同じ効率を持ち、カルノーサイクルの熱効率 η_C に等しい。**

c) η_C は二つの熱源の温度のみで決まる。

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{24}$$

証明 a) と b) を以下に示す。

今、図 9 に示したように、一般の熱機関 (A) を働かせ、高温の熱源 (T_2) から Q'_2 の熱を吸収し、低温の熱源 (T_1) に Q'_1 の熱を渡したとする。熱機関 A は外部に $-W' = Q'_2 - Q'_1$ の仕事をする。続いて、カルノー機関 (図 9 の中、C と書いた円で表現) を逆向きに運転する。すなわち、外から $W = Q'_2 - Q_1$ の仕事をしてやり、低温の熱源から、Q_1 の熱を吸収し、高温の熱源に Q'_2 の熱を移動したとする。

この一連の過程をながめた時、高温の熱源からは Q'_2 の熱を吸収するのと同時に、Q'_2 の熱をカルノーサイクルで戻したので、熱の出入りは、正味ゼロとなるであろう。これに対し、低温の熱源からは、Q_1

[16] カルノーの定理と証明は、藤田重次著の統計熱物理学（裳華房）に詳しい

の熱を吸収し Q_1' の熱を渡したのであるから、正味、$Q_1 - Q_1'$ の熱を吸収した事になる。また、熱機関 A は外部に $-W' = Q_2' - Q_1'$ の仕事をしたが、外から $Q_2' - Q_1$ の仕事をカルノーサイクルにしてやったので、正味の外部にした仕事は $-W'' = Q_1 - Q_1'$ となる。

こうして、これらの過程は仮想的な一般の熱機関 A'' があって、それを働かせたところ、正味、$Q_1 - Q_1'$ の熱を低温の熱源のみから吸収し、外部に仕事 $-W'' = Q_1 - Q_1'$ をした事と等価である。

もし、$Q_1 - Q_1'$ が正であるならば、これは熱力学の第 2 法則（ケルビンの表現）に反する事になる。よって、

$$Q_1 - Q_1' \leq 0$$

でなくてはいけない。この条件を使うと、

$$\eta - \eta_C = \left(1 - \frac{Q_1'}{Q_2'}\right) - \left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right) = \frac{Q_1 - Q_1'}{Q_2'} \leq 0$$

となる。すなわち、$\eta_C \geq \eta$ （カルノー定理の a) ）が証明された。

もし、熱機関 A が可逆的なら、上と同じ議論を逆過程に適用できる。この場合、結論は $\eta \geq \eta_C$ となるであろう。したがって、可逆サイクルの場合は $\eta = \eta_C$ なる結論が得られ、カルノー定理の b) が証明された。[*17]

続いて、c) の証明に移る。ここで 1 モルの理想気体がシリンダー中にあるとする。まず、最初の等温膨張で、高温の熱源より吸収した熱量 Q_2 を計算する。この等温膨張過程 ($A \to B$) で、始めの状態 (A) の体積を V_A、最後の状態 (B) の体積を V_B とする。第 1 法則より $dQ = dU + PdV$ であるが、dU=0（等温過程）なので、

$$Q_2 = \int_A^B PdV = \int_A^B \frac{RT_2}{V} dV = RT_2 ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \tag{25}$$

同様にして、等温圧縮の過程で、低温の熱源に渡した熱量 Q_1 を計算すると、

$$Q_1 = RT_1 ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \tag{26}$$

となる。ただし、この等温圧縮過程 ($D \to C$) で始めの状態 (D) の体積を V_D、最後の状態 (C) の体積を V_C とした。

よって、

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{ln(V_D/V_C)}{ln(V_B/V_A)} \tag{27}$$

となる。ここで、断熱膨張過程 ($B \to D$)、断熱圧縮過程 ($C \to A$) で $T \cdot V^{\gamma - 1} = 一定$ であることを使うと、

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_B}{V_A} \tag{28}$$

を証明できる。この結果を式 (27) に使うと、

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{29}$$

が得られる。結局、

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{30}$$

が証明された。

4.4 熱力学的絶対温度

カルノーの定理 c) により、可逆サイクルの効率は作業物質によらず、ふたつの熱源の温度だけで決まることがわかった。これは以下の手順により、**カルノーサイクルを温度計として使用できる**ことを意味している。

1) 基準となる温度 T_1 を決める。[*18]

2) いま、未知の温度 T_2 の熱源と基準温度 T_1 の熱源の間でカルノーサイクルを動作させる。

3) Q_2/Q_1 を測定する。

4) 式 (29) より未知の温度が $T_2 = T_1(Q_2/Q_1)$ で求まる。

こうやって決めた温度スケールを、**熱力学的絶対温度**という。これは、これまで、ことわらずに使ってきた理想気体の状態方程式 ($PV = nRT$) より決められる温度スケールと一致する。[*19]

[*17] 作業物質については何も規定していないことに注意。

[*18] 水の三重点=273.16 K が使われる。三重点とは、気相、液相、固相の共存する状態である

[*19] 式 (24) は理想気体を作業物質として導出した。

演習

1. ある希薄気体[20]　1 モルの定積比熱を $\frac{3}{2}R$ とする。300K、1 気圧のこの気体を断熱圧縮し、体積 V を $\frac{1}{5}$ にした。このとき、γ、P、T を求めよ。

2. 水蒸気を含んだ空気が高い山に押し上げられ、山脈を越えて降りてきた空気が乾燥して気温上昇をもたらす現象をフェーン現象という。[21]この現象を、断熱膨張、断熱圧縮、潜熱[22]という言葉を使い、定性的に説明せよ。

3. 等温膨張の過程では熱浴から吸収した熱をすべて仕事に変えることができる。しかし、これは熱力学の第 2 法則に反したことにはならない。これを説明せよ。

4. クラウジウスの表現を否定すると、ケルビンの表現を否定することになることを次の二つの連続した過程を考えることによって示せ。
   1) 低温の熱源より、高温の熱源へ正の熱量 Q_2 を移し、それ以外に系や周囲の状態を変化させない。
   2) カルノーサイクルを働かせる。(Q_2 を高温熱源より取り出し、外に $-W$ の仕事をして、低温の熱源に Q_1 の熱を移す)。

5. 高温の熱源の温度 $T_2 = 600K$、低温の熱源の温度 $T_1 = 300K$ の間で働く可逆熱機関の効率を求めよ。

6. 効率 $\eta = 1/6$ の可逆熱機関で、低温の熱源の温度 T_1 を 70 度下げたところ、η は 2 倍になった。高温の熱源の温度 T_2 と低温の熱源の温度 T_1 を求めよ。

[20] 理想気体とみなしてよいとする。

[21] フェーン (Föhn) はもともとアルプス山中の局地風の名前。雲ができるまでは、100m につき 1 ℃の割合で気温が下がり、雲ができて雨が降ると 100m につき約 0.5 ℃と小さくなる。水分の減った空気が山を降りるときは最初と同じ 100m につき 1 ℃の割合で気温が上がる。結果として空気が乾燥して気温上昇をもたらす。

[22] 水蒸気が雨になる際、潜熱を放出する。

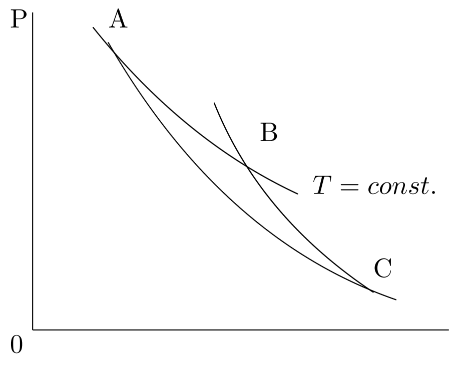

図 10 演習 13: 第 2 法則に反する熱サイクル。$A \to B$（等温線）、$B \to C$（断熱線）、$C \to A$（断熱線）

7. 状態図において二つの断熱線が交われば、熱力学の第 2 法則の Kelvin の表現に反する事を示しなさい。[23]

[23] 図 10 のように $P-V$ 図において、交わる 2 本の断熱線の他に等温線を考え、$A \to B \to C \to A$ なる可逆サイクルの熱の出入りと仕事を調べ、それが Kelvin の表現に反することを示す。