

6. 熱力学第二法則

表現の直観的まとめ

- ケルヴィン：第2種の永久機関は作成不能
- クラウジウス：熱が低温の物体から高温の物体へひとりだけで伝わることはない

6-2 カルノーサイクル

カルノー機関のまとめ カルノー機関は以下のような性質をもつ。

- 高温熱源と低温熱源の間で動作
- 可逆循環過程により高温熱源から受け取った熱の一部を仕事に転換
- 外部から仕事を加えて逆行運転した場合には低温熱源から高温熱源へ熱を移動させる。

命題 K Cの証明 「ケルヴィンの原理が成立するならばクラウジウスの原理が成立する」の対偶を証明。すなわち「クラウジウスの原理が成立しないなら、ケルヴィンの原理は成立しない」ことを示す。

クラウジウスの原理が成立しないとして、低温熱源から高温熱源へ熱量 Q を移し、他にはなんの変化もないようにする。次にカルノーサイクルを熱量 Q を高温熱源より吸収して仕事 W に変換。高温熱源は同量の熱を受け取り、また放出するので結果的に変化は生じない。したがって低温熱源から熱を取り出し、これを仕事に変換したことになる。これはケルヴィンの原理に反する。

6-3 効率

定義 高温熱源から熱 $Q_{\text{高}}$ を受け取り低温熱源へ熱を放出する熱機関の効率 η を次のように定義する

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{高}}}$$

ここで W は熱機関を1サイクル順行運転したときに得られる仕事を表す。

効率の上限 熱機関の効率には上限が存在。

命題 1 どのような熱機関も効率が1を越えることはない。

証明 1 サイクルの運転で低温熱源へ渡す熱を $Q_{\text{低}}$ とすると、もし $\eta > 1$ なら $W = Q_{\text{高}} - Q_{\text{低}}$ だから $Q_{\text{低}} < 0$. ここで高温熱源と低温熱源を接触させて低温熱源の失った熱を高温熱源から移動させると低温熱源は結果的に何ら変化なし . 結局、高温熱源から得た熱を仕事に変換、他には何の変化も残さない過程が実現されてしまう . これはケルヴィンの原理に反する .

この命題は同時に、どんな熱機関も順行運転では $Q_{\text{低}} > 0$ であることを示す .

命題 2 いくつかの熱機関があり、どれも温度 t_1 と $t_2 (t_2 > t_1)$ の熱源の間で働くものとする . このときカルノー機関よりも効率の良い機関は存在しない

証明 より効率の良い第 2 の機関 S (super の頭文字をとる) が存在したとする . 機関 S が 1 サイクルの順行運転で高温熱源から受け取る熱量を $Q'_{\text{高}}$, 低温熱源に渡す熱量を $Q'_{\text{低}}$, なす仕事を W' , 効率を η' とする . 一方カルノー機関 C (Carnot の頭文字をとる) ではそれぞれ $Q_{\text{高}}$, $Q_{\text{低}}$, W , η とする . 仮定により $\eta' > \eta$.

適当な整数 M, N を選んで $MQ'_{\text{高}} = NQ_{\text{高}}$ となるようにしよう . このとき S をまず M サイクル順行運転 . 高温熱源から熱量 $MQ'_{\text{高}}$ 受け取り、 MW' の仕事をする . 低温熱源に渡す総熱量は $M(Q'_{\text{高}} - W')$. S から得た仕事の一部を用いて C を N サイクル逆行運転 . すると高温熱源には一度奪われた熱がもとに戻る . この過程で低温熱源から奪った熱は $N(Q_{\text{高}} - W)$. 結局低温熱源からは

$$N(Q_{\text{高}} - W) - M(Q'_{\text{高}} - W') = NQ_{\text{高}}(\eta' - \eta) > 0$$

の熱が奪われ、これが正味の仕事に変換されたことになる . このほかには何の結果も残さない . これはケルヴィンの原理に反する .

この命題から

$$\eta_{\text{カルノー機関}} \geq \eta_{\text{第 2 の機関}}$$

等号は第 2 の機関が可逆機関のときに成立 . この等式は

$$\left. \frac{Q_{\text{低}}}{Q_{\text{高}}} \right|_{\text{可逆機関}} < \left. \frac{Q_{\text{低}}}{Q_{\text{高}}} \right|_{\text{不可逆機関}}$$

とも書ける .

問 共通の高温熱源と低温熱源の間で働くカルノー機関と可逆熱機関は等しい効率を持つことを証明せよ .

熱力学的絶対温度

基本定理 いくつかの熱機関があり、どれも温度 t_1 と t_2 をもつ熱源の間で働いているとする。このとき可逆熱機関の効率は全て等しく、また不可逆機関の効率は可逆機関のそれを越えられない。

基本定理から絶対温度へ 温度 t_1 と t_2 の熱源の間で働く全ての可逆熱機関に対し、各熱源とやりとりする熱量の比は一定で、それぞれの熱機関個別の性質には依存しない。それゆえ

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$$

と書ける(ここで t_1, t_2 を与える温度計は何でもよい)。

関数 $f(t_1, t_2)$ の性質 t_0, t_1, t_2 を任意の温度とする。このとき関数 $f(t_1, t_2)$ は以下の性質をもつ

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

証明：熱機関 A_1, A_2 を温度 t_0, t_1 および t_0, t_2 の間で働く可逆循環熱機関とする。 A_1 が温度 t_1 において熱 Q_1 を吸収し、 t_0 において熱 Q_0 を放出するものとすれば

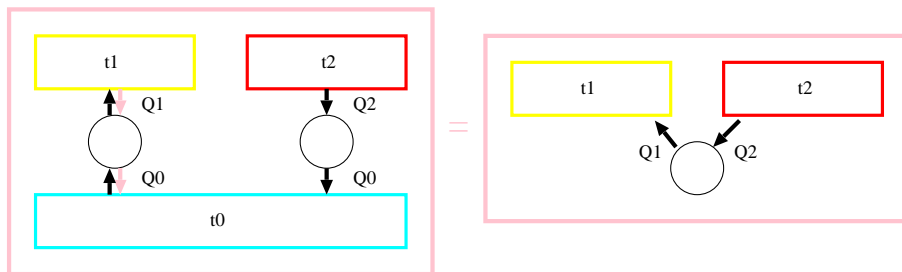
$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_0, t_1).$$

一方 A_2 は温度 t_2 において熱 Q_2 を吸収し、 t_0 において熱 Q_0 を放出すると

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(t_0, t_2).$$

この式を前式で割れば

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$



一方 A_2 順行 1 サイクルと A_1 逆行 1 サイクルからなる結合過程を考えると、これは温度 t_2 において熱 Q_2 を受け取り、 t_1 において熱 Q_1 を放出する可逆

サイクルゆえ

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$$

ゆえに証明すべき式

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

が成立 .

熱力学的絶対温度 温度 t_0 は任意なので $f(t_0, t)$ を温度 t のみの関数とみなす . K を任意定数として

$$Kf(t_0, t) = \theta(t)$$

とおく . すると

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)}$$

つまり可逆循環機関によって受け渡しされる熱量の比を用いて温度を定義することができる . これを熱力学的絶対温度といい , 温度計物質の特定の性質に依らない . このとき比例係数は任意にとれるが , 1 気圧下での水の融点と沸点まで温度差を 100 K にとるものと約束 . これを熱力学的絶対温度目盛という .

気体温度計との一致 熱力学的絶対温度と気体温度計による絶対温度は一致 .

証明 : これにはカルノーサイクルにおける熱量の比

$$\frac{Q_2}{Q_1}$$

を計算し , これが気体温度計による温度比 T_2/T_1 に等しいことを示せばよい .

作業流体は 1 mol の理想気体とし , 状態 A, B, D, C (前回) における気体温度計による絶対温度と体積をそれぞれ T_A, V_A 等とあらわす . ここで $T_A = T_B = T_2$, $T_C = T_D = T_1$ である . 各過程での状態量間の関係式は以下のとおり .

$$\text{AB 等温膨張 内部エネルギーは不変 } .0 = -W_{AB} + \Delta Q_{AB} . Q_2 = RT_2 \ln(V_B/V_A)$$

$$\text{BD 断熱膨張 } \Delta Q_{BD} = 0, T_1/T_2 = (V_D/V_B)^{1-\gamma}$$

$$\text{DC 等温圧縮 } Q_1 = RT_1 \ln(V_D/V_C)$$

$$\text{CA 断熱圧縮 } Q_{CA} = 0, T_2/T_1 = (V_A/V_C)^{1-\gamma}$$

過程 AB と BD で成立する式に着目すると

$$V_D/V_B = V_C/V_A$$

であるから，

$$V_B/V_A = V_D/V_C$$

ゆえに

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

効率(その2)

絶対温度 T_2 および $T_1 (T_1 < T_2)$ の熱源間で働く可逆熱機関の効率は

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

不可逆熱機関では

$$\eta < \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

である．

熱ポンプ 仕事を加えて低温物体から高温物体へ熱を移動させる(汲み上げる)装置を熱ポンプという．熱ポンプは熱機関を逆行運転すれば実現でき，可逆サイクルの場合，低温熱源から移動できる熱の大きさ Q と加える仕事 W の間には次の関係が成立する．

$$Q = W \frac{T_1}{T_2 - T_1}.$$

問 上式を証明せよ．

問 冬に6畳の部屋を暖房するにはおよそ1秒間あたりおよそ1000 Jの熱を部屋に加える必要がある．外気温が氷点下3.15度C，室温が26.85度Cとして，熱ポンプで部屋を十分暖房するのに必要な単位時間あたりの仕事を求めよ．一見熱ポンプを用いる方が省エネルギー的だが，実際にはあまり用いられていない．それはなぜか．