

熱の出入りは dQ は保存量じゃないが dQ/T は保存量?? Carathéodory の原理 , 全微分 , エントロピー , Carnot サイクル

可逆な任意のサイクルにおいては , 一般に

$$\oint dQ \neq 0 \quad (1)$$

である。可逆な任意のサイクルが (微少な) Carnot (カルノー) サイクル¹の重ね合わせで表せるとすれば , Carnot サイクルのみを考えればよい。

高温 T_H での等温膨張時に系に入る熱 Q_H と低温 T_L での等温圧縮時に系から出る熱 $-Q_L$ を考える。

$$\oint dQ = Q_H - Q_L \neq 0 \quad (2)$$

Carnot (カルノー) サイクルでは ,

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \quad (3)$$

なので (理想気体では簡単に証明できる。一般の場合はこのへんは正直ややこしい?) , dQ を T で割った値は

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (4)$$

となり保存量 (状態関数) S として定義できる。また , 状態関数なのでその全微分も定義できる。。。というのがよくあるあらすじ。保存量でないものを , T で割ったら保存量になるのは何かよくわからない。

以下では , Carathéodory の原理から数学的 (?) にそれが示される。

1 Carathéodory の原理

任意の関数 $A(x, y), B(x, y)$ により

$$dQ = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (5)$$

は必ずしも全微分でなくても

$$\frac{dQ}{T(x, y)} = \frac{A(x, y)}{T(x, y)}dx + \frac{B(x, y)}{T(x, y)}dy \quad (6)$$

を全微分にするような関数 $T(x, y)$ が必ず存在する。また , 関数 $T(x, y)$ を積分分母とよぶ。

$dQ = 0$ を満たす解があるとしよう。その解は ,

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{A(x, y)}{B(x, y)} \quad (7)$$

で , 曲線群

$$S(x, y) = \text{const.} \quad (8)$$

を構成する。ある曲線に乗っているばあいは , $S(x, y) = \text{const.}$ で全微分が定義でき

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x}dx + \frac{\partial S}{\partial y}dy = 0 \quad (9)$$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)} = -\frac{A(x, y)}{B(x, y)} \quad (10)$$

¹高温での等温膨張 , 温度低下を伴う断熱膨張 , 低温での等温圧縮 , 温度上昇を伴う断熱圧縮

今, T を以下のように定義すれば

$$T(x, y) = A(x, y) / \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) = B(x, y) / \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right) \quad (11)$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy = \frac{dQ}{T} \quad (12)$$

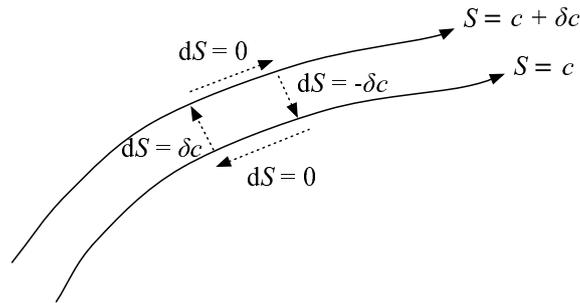


Figure 1:

以上では $dQ = 0$ なので Q の変化もない。したがって, Q に変化があるのは, $S(x, y) = c$ の曲線と $S(x, y) = c + \delta c$ の曲線をつなぐ経路であり, $dQ = 0$ は経路に依存する。曲線群 $S(x, y)$ は, 定義の性質上完全微分と考えていいので (Fig.1) $S(x, y) = c$ の曲線と $S(x, y) = c + \delta c$ の曲線をつなぐ経路でも

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (13)$$

と考えてよい。Fig.1 でも, 曲線を横切る場合 (dS はどこでも一定) の熱量の変化は, 場所によって等しくなく T に依存する。

$$dQ = TdS \quad (14)$$

Carathéodory の原理では, 「断熱操作 $dQ = 0$ だけでは到達不可能な状態が数多く存在する。」という表現を使っている。

2 ついでに Carnot サイクルも

可逆なサイクルである Carnot (カルノー) サイクルは, 高温 $T = T_H$ での等温準静的膨張, 温度低下を伴う断熱膨張, 低温 $T = T_L$ での等温準静的圧縮, 温度上昇を伴う断熱圧縮である。

2.1 理想気体でのカルノーサイクル

理想気体でのカルノーサイクルの例を Fig.2 に示す。 $T_H = 500$ K, $T_L = 300$ K である。また, 4 つの過程のうち前半の 2 つと後半の 2 つを別々に記した。

第 1 の準静的な等温膨張では, 温度が T_H で一定であり, 理想気体の場合は内部エネルギー U は一定である。(後に証明する。) 系が外にする仕事は

$$-W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} dVP = - \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{RT_H}{V} = -RT_H \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (15)$$

ここで, 理想気体は 1 mol であるとした。内部自由エネルギーは変化しないので高温源からの熱の吸収は

$$0 = -W_1 + Q_H, \quad Q_H = W_1 = RT_H \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \quad (16)$$

となる。

第 2 の断熱過程では, $dQ = 0$ で, 温度を T_H から T_L まで低下させる。系が外にする仕事は,

$$-W_2 = - \int_{V_2}^{V_3} dVP = \int_{T_H}^{T_L} dU = U(T_L) - U(T_H) \quad (17)$$

$$dU = \underbrace{\frac{dQ}{=0}} - PdV, \quad dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = -\frac{RT}{V} dV \quad (18)$$

$$-\frac{C_V(T)}{RT} dT = \frac{dV}{V} \quad (19)$$

ここで、理想気体では U は T だけの関数？であることを使った。

$$-\int_{T_H}^{T_L} \frac{C_V(T)}{RT} dT = \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = -\int_{T_H}^{T_L} \frac{C_V(T)}{RT} dT \quad (21)$$

具体的な $P-V$ 曲線（断熱線）の関数形 $PV^\gamma = \text{const.}$ は以下の章で示す。

第3の準静的な等温圧縮では、温度が T_L で一定であり、理想気体の場合は内部エネルギー U は一定である。系が外からされる仕事は

$$W_3 = -\int_{V_3}^{V_4} dVP = -\int_{V_3}^{V_4} dV \frac{RT_L}{V} = -RT_L \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (22)$$

内部自由エネルギーは変化しないので、低温源への熱の放出は

$$0 = W_3 - Q_L, \quad Q_L = W_3 = RT_L \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) > 0 \quad (23)$$

となる。

第4の断熱過程では、 $dQ = 0$ で、温度を T_L から T_H まで上昇させる。系が外からされる仕事は、

$$W_4 = -\int_{V_4}^{V_1} dVP = \int_{T_L}^{T_H} dU = U(T_H) - U(T_L) \quad (24)$$

また、

$$-\int_{T_L}^{T_H} \frac{C_V(T)}{RT} dT = \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} \quad (25)$$

$$\ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right) = -\int_{T_L}^{T_H} \frac{C_V(T)}{RT} dT \quad (26)$$

である。上で求めた式をつかうと

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{RT_L \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{RT_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_L \ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right)}{T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right)} = \frac{T_L (-\int_{T_L}^{T_H} \frac{C_V(T)}{RT} dT)}{T_H (-\int_{T_L}^{T_H} \frac{C_V(T)}{RT} dT)} = \frac{T_L}{T_H} \quad (27)$$

となり、

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (28)$$

が得られる。

サイクルの効率 η を、系がした仕事の総和 ($W_1 + W_2 + W_3 + W_4$) を高温源からえた熱量 Q_H で割ったもので定義する。(系がした仕事は、Fig.2の一番上の図で、赤線で囲まれた面積に相当する。)

$$\eta = \frac{W_1 + W_2 - W_3 - W_4}{Q_H} \quad (29)$$

上で求めた式をつかうと

$$W_2 - W_4 = 0 \quad (30)$$

$$\eta = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (31)$$

従って、理想気体の Carnot サイクルの効率は

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (32)$$

となる。

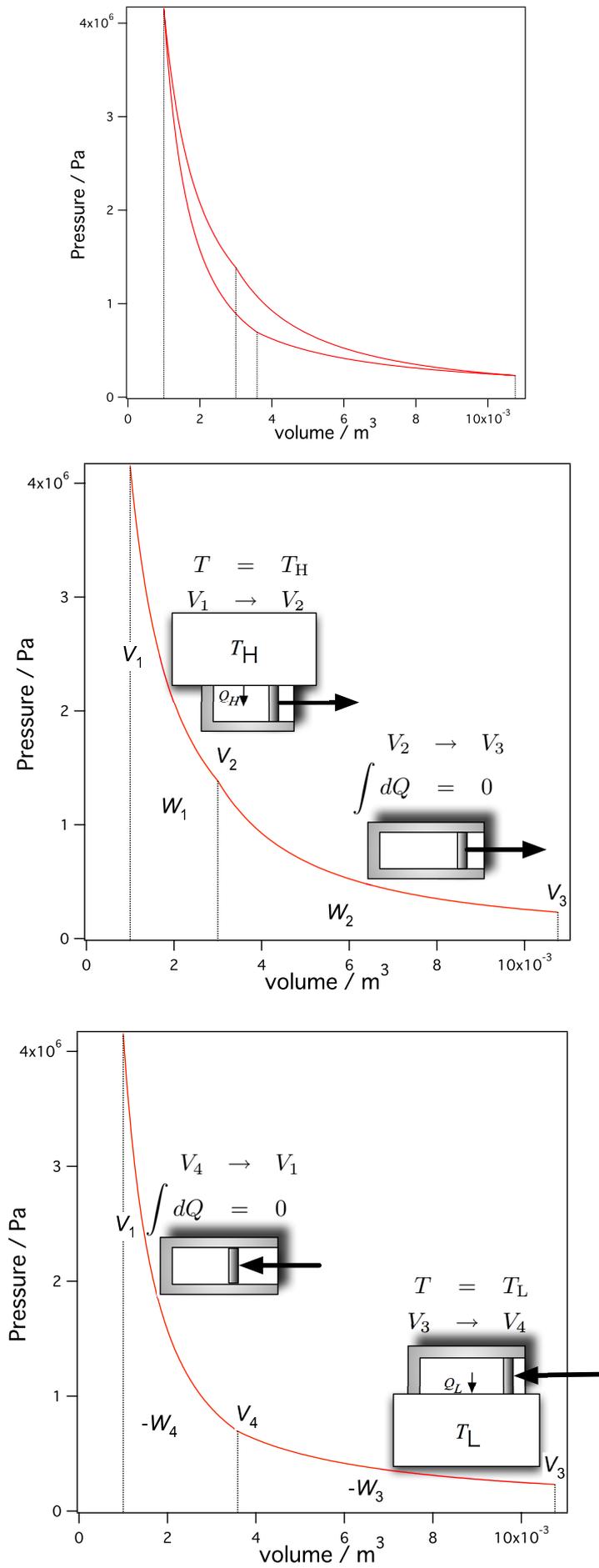


Figure 2: Carnot サイクル

2.2 温度一定では内部エネルギーが変化しない

Carnot サイクルの準静的等温膨張 (圧縮) では内部エネルギーが変化しないとした。内部エネルギーは、気体の分子運動論あるいは統計熱力学的な見地からみても温度のみに依存することは明かであるが、ここでは理想気体で

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (33)$$

であることを示そう。

$$dU = TdS - PdV \quad (34)$$

である。 S が $S(T, V)$ であるとすれば (全微分が定義できれば、どのような引数をもつ関数であるとしてもよい?)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (35)$$

上式に代入すると

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - PdV \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (37)$$

ヘルムホルツの自由エネルギーおよび Maxwell の関係より

$$dF = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (38)$$

従って、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (39)$$

$$= T \frac{R}{V} - P = 0 \quad \text{for ideal gas.} \quad (40)$$

理想気体において準静的等温膨張 (圧縮) では内部エネルギーが変化しない。

2.3 断熱膨張 (収縮) 時の $P - V$ 曲線

$$dU = \underbrace{dQ}_{=0} - PdV, \quad dU = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT = -\frac{RT}{V} dV \quad (41)$$

$$-\frac{C_V(T)}{RT} dT = \frac{dV}{V} \quad (42)$$

同じく圧力一定の時エンタルピーを考える。

$$H = U + PV, \quad dH = dU + d(PV), \quad (43)$$

$$\left.\frac{dH}{dT}\right|_T = \left.\frac{dU}{dT}\right|_T + \left.\frac{d(PV)}{dT}\right|_T, \quad C_P = C_V + R \quad (44)$$

$$\frac{C_V}{(C_V - C_P)} \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} = \text{const.} \quad (45)$$

$$\frac{1}{1-\gamma} \ln T = \ln V = \text{const.}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.}, \quad PV^\gamma = \text{const.} \quad (46)$$

2.4 Carnot サイクルの効率と温度

3つの温度 T_H, T_M, T_L をもつ熱源を考える。理想気体は特に仮定しない。証明は参考文献に詳しいので省略するが、3つのサイクルの間での効率は

$$1 - \eta(T_H, T_L) = [1 - \eta(T_H, T_M)][1 - \eta(T_M, T_L)] \quad (47)$$

が成立する。この式が成り立つためには

$$1 - \eta(T_i, T_j) = \frac{g(T_i)}{g(T_j)} \quad (48)$$

なぜなら，

$$[1 - \eta(T_H, T_M)][1 - \eta(T_M, T_L)] = \frac{g(T_H) g(T_M)}{g(T_M) g(T_L)} = \frac{g(T_H)}{g(T_L)} \quad (49)$$

$\eta(T_H, T_L) = 1 - g(T_H)/g(T_L) \leq 1$ なので $g(T)$ は T に関して単一の減少関数でなくてはならない。たとえば， $g(T) = T^{-2}$ あるいは $g(T) = \exp(-T)$ でもよいが，理想気体での関数形

$$g(T) = \frac{1}{T} \quad (50)$$

を採用する。このことは温度計を定義する（水の3重点が273.16 K，目盛りは摂氏とおなじ。）ことにもつながる。

3 参考文献

- [1] 富田博之，『熱力学』講義ノート <http://ace.phys.h.kyoto-u.ac.jp/tomita/education/text.html>
- [2] 宮下精二，熱力学の基礎，サイエンス社 1995.
- [3] H. Margenau and G. M. Murphy, Mathematics of Physics and Chemistry, 1943.