5 熱機関と絶対温度

熱力学第一法則と第二法則により、熱から仕事を取り出す熱機関の効率に上限があることが結論づけられる。まず、最大の効率を持つカルノー機関を考察する、そして、一般の熱機関の効率に関するカルノーの定理を証明し、絶対温度の再定義を行う。

5.1 カルノー機関

図 5.1 のように,理想気体の準静的等温過程と準静的断熱過程を用いて,循環過程が構成できる.この可逆な循環過程は,**カルノー過程**と呼ばれ,熱から仕事を取り出す**熱機** 関の最初の理論モデルとして,熱力学形成の過程において極めて重要な役割を果たした.カルノー過程による熱機関,すなわちカルノー機関の具体的な操作は,図 5.2 のように行われる.熱の出入りがあるのは過程 I と過程 III である.過程 I で熱量 ΔQ_1 を外部から受け取り,過程 III で外部へ熱量 $-\Delta Q_3$ を捨てるものとすると,循環過程に関する第一法則 $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_3 = 0$ より,その差

$$-\Delta W \equiv \Delta Q_1 - (-\Delta Q_3) \tag{5.1}$$

が外部への仕事になる.

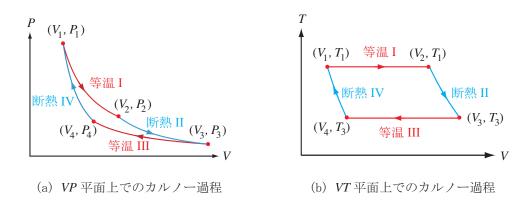


図 5.1: (a) VP 平面上と (b) VT 平面上のカルノー過程

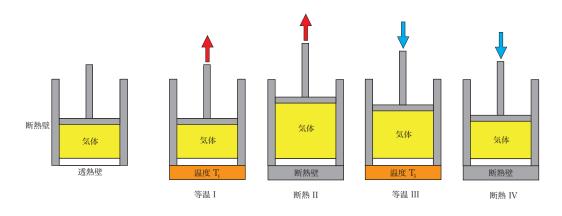


図 5.2: カルノー過程の実際の構成

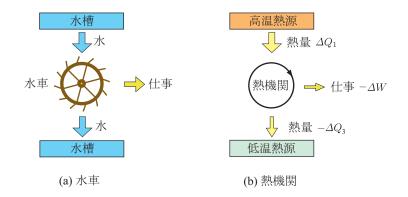


図 5.3: 水車と熱機関の比較、負符号は矢印を逆にすると無くなる.

一般に、二つの熱源を用いた熱機関は、位置エネルギーから仕事を取り出す水車(図 5.3(a))と比較して、図 5.3(b) の様に模式化できる。その効率 η を、高温熱源から受け取った熱量 ΔQ_1 のどれだけが外への仕事 $-\Delta W$ となったかの割合

$$\eta \equiv \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \tag{5.2}$$

で定義する. 第二の表式は(5.1)式を代入して得られた.

5.2 カルノー機関の効率

カルノー機関の効率を導出しよう.状態方程式 PV=nRT に従う理想気体は, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$ を満たし,内部エネルギーは温度 T のみの関数である.また,定積モル比熱 C_V が一定とみなせる場合には,準静的断熱過程においてポアソンの式「 $TV^{\gamma-1}=-$ 定」が成立する.この理想気体を用いたカルノー機関の効率 (5.2) は,

$$\eta_{\rm C} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \tag{5.3}$$

のように、高温熱源と低温熱源の絶対温度の比のみで表せる.

証明 まず、準静的断熱過程 II と IV では、それぞれ

$$T_3V_3^{\gamma-1} = T_1V_2^{\gamma-1}, \qquad T_3V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$$

が成り立つ. それらを辺々割ると, $(V_3/V_4)^{\gamma-1} = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$, すなわち

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \tag{5.4}$$

が得られる。次に等温過程 I と III を考察する。 C_V が一定の理想気体の内部エネルギーは温度 T のみの関数である。従って,等温過程 I で内部エネルギーは変化せず,循環過程での第一法則より,気体に与えた熱量 ΔQ_1 は全て外への仕事 $-\Delta W_1$ へと変換される。その値は次の様に計算できる。

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \left[\ln V \right]_{V=V_1}^{V_2}$$

$$= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$
(5.5a)

同様に、等温過程 III についても、

$$\Delta Q_3 = -\Delta W_3 = nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = -nRT_3 \ln \frac{V_3}{V_4} = -nRT_3 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$
 (5.5b)

が成り立つ. 最後の等号では (5.4) 式を代入した. (5.5a) 式と (5.5b) 式を (5.2) 式に代入すると, カルノー機関の効率が

$$\eta_{\rm C} = 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{nRT_3 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

と計算でき、(5.3) 式が導出できた. ■

5.3 カルノーの定理

トムソンの原理より、熱機関の効率に関する次の定理が成立する.

カルノーの定理

温度を決められた二つの熱源の間で働く可逆熱機関の効率は、全て相等しい.また、不可逆熱機関の効率は、可逆熱機関の効率よりも小さい.

証明 図 5.4 のような複合循環過程を用いて証明を行う。ただし,図の右側の逆回しにおける熱と仕事の符号は,「順回しにする(=エネルギーの流れと循環過程の矢印を全て逆にする)と,系に加えられる仕事と熱量が無符号になる」ようにつけてある。まず,図中の「一般の熱機関」を駆動する。すなわち,高温部から熱量 ΔQ_1 をこの熱機関(循環過程)に供給して外部に仕事 ΔW を行い,余りの熱量 $\Delta Q_3 > 0$ を低温部に排出する。循環過程では内部エネルギーは変化しないから,第一法則より, $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_3 = 0$ が成立する。この熱機関の効率は,

$$\eta \equiv \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1}$$
 (5.6a)

である.次に、右側の可逆熱機関を逆回しに駆動する.すなわち、外部から仕事 $-\Delta \tilde{W}$ を供給して、低温部からある熱量 $-\Delta \tilde{Q}_3$ を取り出し、高温部に熱量 ΔQ_1 を排出する.この

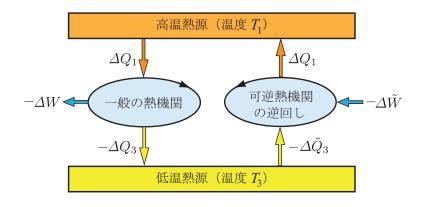


図 5.4: 二つの熱源の間で駆動される二つの熱機関

時,高温部での熱の出入りは相殺するように $-\Delta \tilde{W}$ を調節するものとする.この場合に,外部から全系(一般の熱機関+可逆熱機関の逆回し)に加えられた全熱量 $\Delta Q_{\rm tot}$,および,系が外部にした仕事 $-\Delta W_{\rm tot}$ は,それぞれ

$$\Delta Q_{\text{tot}} = \Delta Q_3 - \Delta \tilde{Q}_3, \qquad -\Delta W_{\text{tot}} = -\Delta W + \Delta \tilde{W}$$
(5.6b)

である. 循環過程では内部エネルギーは変化しないから, 第一法則より

$$-\Delta W_{\rm tot} = \Delta Q_{\rm tot} \tag{5.6c}$$

が成立する. さらに、全系は低温熱源のみを用いて駆動されていることに注意すると、単一熱源の熱機関に関するトムソンの原理から、

$$-\Delta W_{\text{tot}} < 0 \tag{5.6d}$$

が結論づけられる. (5.6d) 式に (5.6c) 式と (5.6b) 式を順次代入すると, $0 \ge -\Delta W_{\rm tot} = \Delta Q_{\rm tot} = \Delta Q_3 - \Delta \tilde{Q}_3$, すなわち,

$$-\Delta Q_3 \ge -\Delta \tilde{Q}_3 \tag{5.6e}$$

が成り立つことがわかる. (5.6e) 式を用いると、一般の熱機関の効率 (5.6a) が、次の不等式を満たすことがわかる.

$$\eta \equiv 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \le 1 - \frac{-\Delta \tilde{Q}_3}{\Delta Q_1} \equiv \tilde{\eta}.$$
(5.6f)

この不等式の右辺は,図 5.4 右側の循環過程を順方向に駆動する「可逆熱機関」の効率に他ならない.つまり,一般の熱機関の効率は,可逆熱機関の効率を超えることができない.このようにして,第一法則とトムソンの原理に基づき,定理の後半部が証明できた.もし,図 5.4 の「一般の熱機関」が可逆ならば,全過程を逆回しすることにより, $\eta \geq \tilde{\eta}$ が証明できる.この不等式を (5.6f) 式とあわせると, $\eta = \tilde{\eta}$ が得られ,定理の前半部も示すことができた.

5.4 熱力学的絶対温度

二つの熱源を用いる可逆熱機関の一つとして、理想気体の循環過程を用いるカルノー機関がある。その効率は、熱源の温度のみを用いて、(5.3)式のように表せる。従って、一般の熱機関に関する不等式 (5.6f) は、証明中の可逆熱機関としてカルノー機関を用いることで、

$$\eta \equiv 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \le 1 - \frac{T_3}{T_1} \tag{5.7}$$

へと書き換えられる.これは、「熱機関の最大効率」という、作業物質に依存しない普遍量を用いた絶対温度の定義式とも見なせる(次の段落参照).トムソン(後のケルビン)は、このことを提唱して絶対温度を理想気体の状態方程式と整合するように定義し、「絶対零度」の存在を明らかにした(1848年).この業績に因んで、絶対温度の単位は「K(ケルビン)」となっている.

具体的に、高温熱源の温度を $T_1 \to T$,低温熱源の温度を $T_3 \to T_0$,高温熱源から受け取る熱量を $\Delta Q_1 \to \Delta Q$,低温熱源が受け取る熱量を $\Delta Q_3 \to \Delta Q_0$ と置き換えると、最大効率の場合の (5.7) 式は、

$$T = -\frac{\Delta Q}{\Delta Q_0} T_0$$

と表せる. この式は, $T < T_0$ の場合, すなわち高温熱源の温度を T_0 と選んだ場合にも成立し, 比 $-\frac{\Delta Q}{\Delta Q_0} > 0$ は, 作業物質に依存しない. 従って, 温度の体系は, 基準値 T_0 を定める(1 気圧下における氷の融点の温度を 273.15K とする)ことで完全に決まるのである.