

4. 熱力学第2法則

§4.1 熱の移動と不可逆変化

(1) 熱の移動方向

熱力学第1法則: 熱エネルギーも含めたエネルギー保存
エネルギーの移動方向については非特定している

力学的エネルギー → 熱エネルギー: 常に(効率100%で)変換可

熱エネルギー → 力学的エネルギー: 熱機関を使必要。

効率は有限

(2) 可逆変化と不可逆変化

可逆変化: 全ての状態を元に戻せる変化

例, 真空中の振子

不可逆変化: 物体のある変化を止めた後で, 全てを元に戻せない変化

例, 摩擦のある運動, 抗敵, 熱伝導,

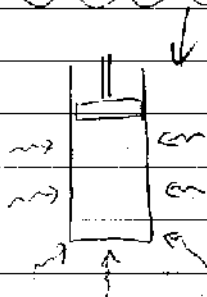
§4.2 熱力学第2法則と不可逆性の尺度

熱力学第2法則: エネルギーの流れる方向を指定する経験則

トウソク「一つの熱源から熱をとり, 外部に対して正の仕事をするサイクルを行なう熱機関を作ることはいできない」



「第2種の永久機関は存在しない」



熱源から熱を吸収して膨張しして動(機関)。
温度差がないと動(仕事)不可
熱機関

※ 全ての熱機関は (吸収した熱量) - (放出した熱量) の仕事しかできない

↑
高温源

↓
低温源

第1法則

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (Q_1: \text{吸収した熱量}, Q_2: \text{放出した熱量})$$

$$\text{効率 } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (4.1)$$

あとで証明できるように

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.2)$$

Tの2°=0.2°J

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

$$\therefore \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

ここでQとTの比を「エントロピー」と呼ぶ。

$$S = \frac{Q}{T}$$

「不可逆性の尺度」として使う。

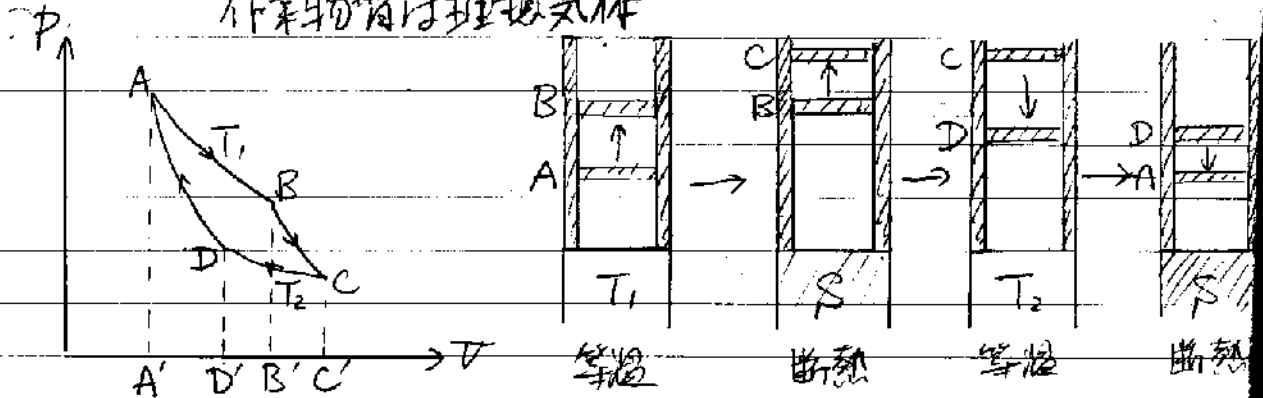
クラウジウスの「ある物体系において、孤立した物体系が不可逆的変化するならば、そのエントロピーは増加する一方である。可逆的変化であれば、エントロピーは一定である」

§4.3 熱機関の効率

(1) カルノーサイクル

サイクル: 作業物質を使って熱を仕事に変える周期的変化

カルノーサイクル: 容器に熱伝導や摩擦はないとする。
作業物質は理想気体



(i) 等温膨張 (A→B): 外に對する仕事 $W_1 = \int_A^B p \, dV$
 温度を T_1 に保て準靜的に等温膨張
 熱源から Q_1 だけ熱が移動

(ii) 断熱膨張 (B→C): 外に對する仕事 $W_2 = \int_B^C p \, dV$
 断熱に、温度が T_2 ($T_2 < T_1$) に下るまで準靜的に膨張

(iii) 等温圧縮 (C→D): 外からされる仕事 $W_3 = \int_C^D p \, dV$
 温度を T_2 に保て準靜的に等温圧縮
 熱源へ Q_2 だけ熱が移動

(iv) 断熱圧縮 (D→A): 外からされる仕事 $W_4 = \int_D^A p \, dV$
 断熱に温度が T_1 に下るまで準靜的に圧縮



このサイクルで ABCD に囲まれた面積分の仕事を外に對する

(i) A, Bにおける体積と圧力を $(V_A, p_A), (V_B, p_B)$ とすると,

$$W_1 = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \log \frac{V_B}{V_A} \quad (4.5)$$

理想気体では内部エネルギーは温度のみで決まるので, $dU=0$
よって等(法則)に於いて Q_1 は W_1 に等しいので,

$$Q_1 = RT_1 \log \frac{V_B}{V_A} \quad (4.6)$$

(ii) Cにおける体積, 圧力を (V_C, p_C) とすると, 熱の出入りはないので
 $d'Q=0$ より,

$$-dU = p dV$$

$$(3.15) \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.7)$$

$$dU = C_V dT$$

よって, 外部に於ける仕事 W_2 は

$$W_2 = \int_{V_B}^{V_C} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} dU = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) \quad (4.8)$$

ポアソンの関係式から $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \dots (*)$

(iii) Dにおける体積, 圧力を (V_D, p_D) とすると, これは等温圧縮なので

$$W_3 = - \int_{V_C}^{V_D} p dV = RT_2 \log \frac{V_C}{V_D} \quad (4.9)$$

よって放出する熱量は

$$Q_2 = RT_2 \log \frac{V_C}{V_D} \quad (4.10)$$

(iv) D \rightarrow A は断熱圧縮なので

$$W_4 = - \int_{V_D}^{V_A} p dV = \int_{T_2}^{T_1} dU = C_V (T_1 - T_2) \quad (4.11)$$

ポアソンの関係式から

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \dots (**)$$

(4.5)(4.8)(4.9)(4.11)より、サイクル後に外部に対してする仕事 W は、

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 - W_3 - W_4 \\ &= RT_1 \log \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \log \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \quad (4.12)$$

また(4.6)(4.10)を用いると、

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (4.13)$$

(*)(**)を用いると

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \quad (4.14)(4.15)$$

よって

$$\frac{V_D}{V_A} = \frac{V_C}{V_B} \quad (4.16)$$

ゆえに

$$W = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A} \quad (4.17)$$

以上より、カルノーサイクルの効率 η は

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \\ &= \frac{R(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A}}{RT_1 \log \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (4.18)$$

↓

カルノーサイクルの効率は高温熱源と低温熱源の温度で決まる。

カルノー機関(カルノーサイクルを用いて熱を仕事に変える熱機関)は、準静的過程のみを用いているので可逆機関である。

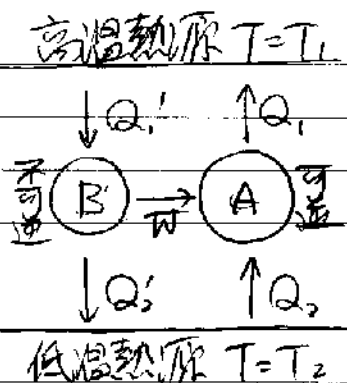
(2) 不可逆機関とその効率

有限速度でサイクルを行なう、または熱伝導や摩擦等の工程中に拘束がある熱機関 = 不可逆機関

カノーの定理

- ① 不可逆機関の効率は同じ条件の可逆機関より小さい
- ② 可逆機関では高温源、低温源の温度が等しい場合は効率は等しい

[証明]



不可逆機関 B を正のサイクル、可逆機関 A を逆のサイクルで働かせ、B が外部に与える仕事と、A が外部から与える仕事力ともに W と等しいとする。それぞれの機関はもとの状態にもどる。このとき、使われた熱量が仕事 W と等しい

$$Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2' = W \quad (4.19)$$

ここで機関 A, B の効率はそれぞれ

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1}, \quad \eta_B = \frac{W}{Q_1'}$$

と表す。仮に不可逆機関 B の効率 η_B が η_A より大きいとすると $W/Q_1' > W/Q_1$ より

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2' > 0 \quad (4.20)$$

となり矛盾する。(高温熱源に与える熱量 = 低温熱源から与える熱量) > 0 とおきかえる。

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2' \leq 0 \quad (4.21)$$

5.2.

$\eta_A \geq \eta_B$ (4.22)
 とする。次に $\eta_A = \eta_B$ と仮定すると $W/Q_1 = W/Q_1'$ より

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2' = 0 \quad (4.23)$$

となり、系全体が可逆機関になります。5.2

$$\eta_A > \eta_B \quad (4.24)$$

5.1) 不可逆機関の効率(可逆機関)の効率より小さい。

右同様の結果により、可逆機関の効率は作業物質に依存しない、とも言える。

12/14

2007.12.13

質問: カルノーサイクルの説明で、断熱膨張(圧縮)で定積モル比熱 C_V を用いるのはなぜか?

(3.15)式

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

は C_V の定義式であり、定積条件の下で測定される。すなわち、 C_V から導かれる

$$dU = C_V dT$$

も内部エネルギーに関する一般的な式で、断熱条件で用いられる。