第3章　蒸気機関と熱力学の誕生

科学技術教養T(T2)　東　武大
(摂南大学理工学部　基礎理工学機構　准教授)
講義用URL: http://www.setsunan.ac.jp/~t-azuma/index.html

0. はじめに

本講義の内容:

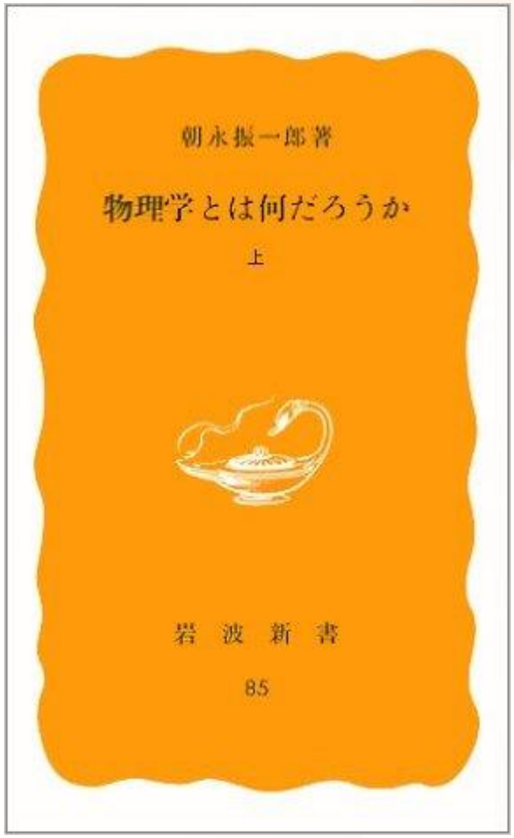
・産業革命時に於ける熱力学の発展

・熱力学第1、第2法則　・エントロピーの概念

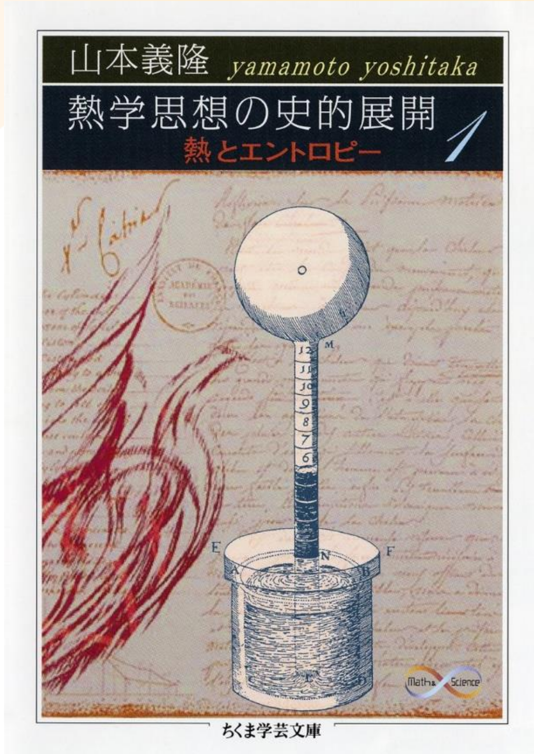
年	出来事	年	出来事
1603	ガリレイ:温度計の発明	1774	ラヴォアジェ:燃焼時の質量保存
1662	ボイルの法則	1787	シャルルの法則 (ゲーリュサックによる発表は1802年)
1712	ニューコメンの蒸気機関	1824	カルノー:火の動力についての考察
1761	ブラック:熱容量の発見	1845	ジュール:熱の仕事当量の測定
1764	ジェニー紡績機	1850頃	クラウジウス: 熱力学第1,2法則
1765	ワットによる蒸気機関の改良	1865	クラウジウス:エントロピーの概念
1769	アークライトの水力紡績機		

0. はじめに

本講義の参考文献



1979年, ISBN
上 9784004200857
下 9784004200864
第II章 p135-238



1987年(文庫2008-2009年), ISBN
1巻 9784480091819
2巻 9784480091826
3巻 9784480091833

1948年(第2版1999年),
ISBN 9784875251910

0. はじめに

本講義の参考文献

1973年(新装版2020年),
ISBN 9784622089377

2010年
ISBN 9784061572034

1. 熱力学誕生前夜

紀元前からの問い：物質は何から出来ているか？

アリストテレス自然学『4元素論』

空気

火

土

水

熱・冷・乾・湿は第一義的な、
それ以上に還元不可能な性質。

空気・火・土・水を、第二義的な
これ等の性質の担い手とする。

熱い、冷たいは性質としてしか
扱われなかった。

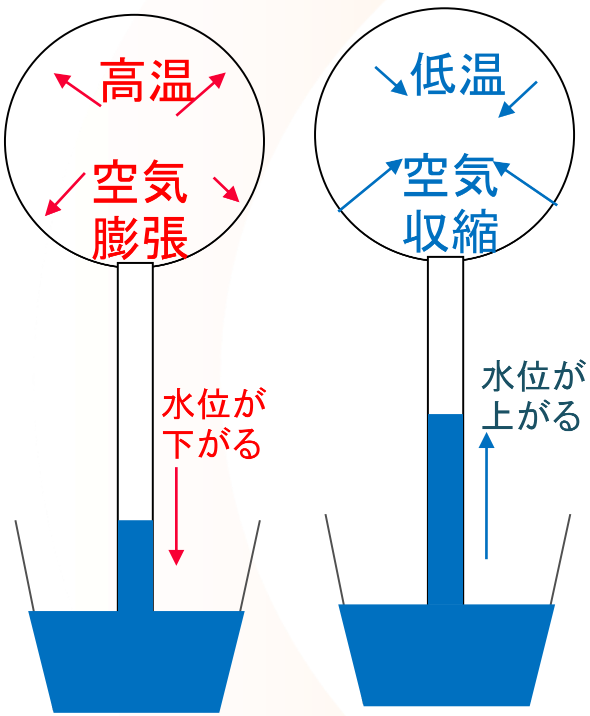
熱を定量的に扱うという概念が
存在しなかった。

1. 熱力学誕生前夜

ガリレオ・ガリレイ⇒

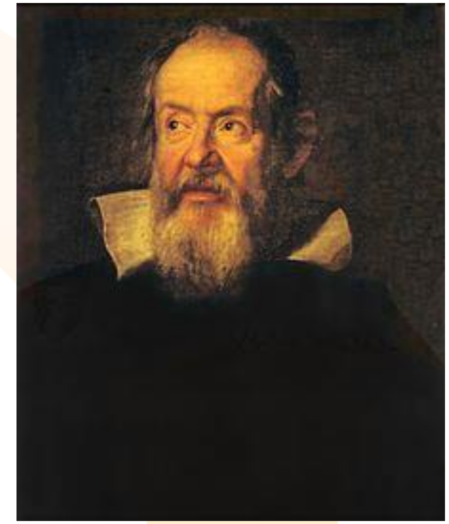
熱現象の定量化の発端

温度計の発明(1603年)



ガリレイの発見した「液体の密度は温度に比例して変化する」と言う原理に由来。浮いているガラス球の中で最も下にあるものが温度を表す。

このタイプは、「アカデミア・デル・チメント」による作成



ガリレオ・ガリレイ
(Galileo Galilei)
1564-1642

雪と塩の混合物
0度

雪の日の室温
130度

夏の気温
360度

1. 熱力学誕生前夜

イギリスの紡績業
⇒毛織物･麻織物

気候風土の汎用性に欠け、毛織物の必要な地域は限られた。

インドの植民地支配
東インド会社の設立

綿織物の紡績の必要性

1. 熱力学誕生前夜

・ジョン・ケイによる飛び杼(wheeled shuttle)の発明(1733年)

ジョン・ケイ
(John Kay)
1704-1780

経糸に緯糸を素早く通すことが可能。
杼をキャッチする助手が不要。

・ジェニー紡績機: ジェームス・ハーグリーブスの発明(1764年)

ジェームス・ハーグリーブス
(James Hargreaves)
1720?-1778

人力で1人が多数(初期6−7本、後に80本)の紡錘を回転
⇒糸を生産する所要時間を大幅に短縮

1. 熱力学誕生前夜

SETSUDAI

・リチャード・アークライトによる水力紡績機(1769年)

リチャード・アークライト
(Richard Arkwright)
1732-1792

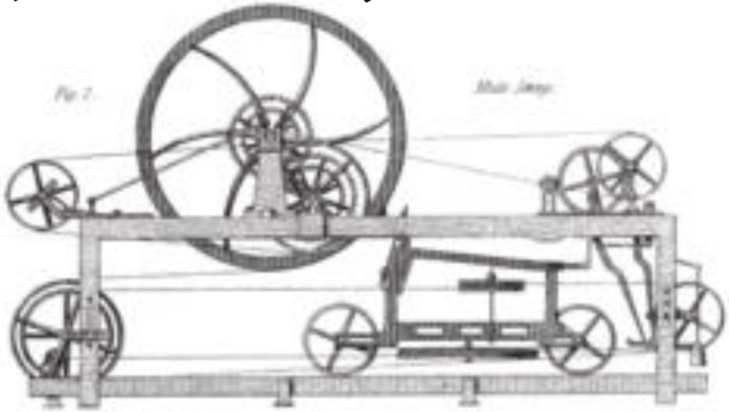
撚糸が強力になり、綿布の大量生産を実現

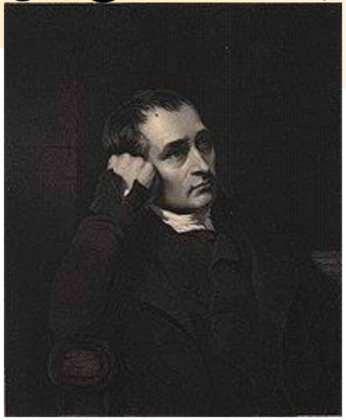
水力を動力源とするための傾斜落差
⇒マンチェスターで綿工業が栄えた。

工業化に伴い石炭の消費量が増大
⇒蒸気機関の発端

1. 熱力学誕生前夜

・サミュエル・クロンプトンによるミュール紡績機(1779年)

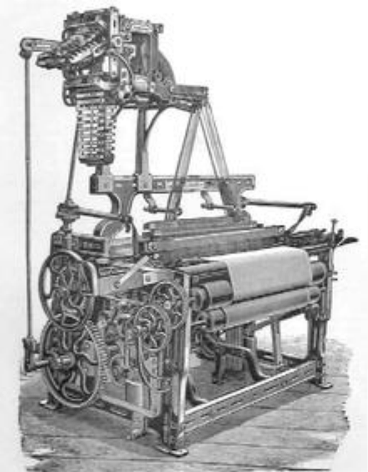




サミュエル・クロンプトン
(Samuel Crompton)
1753-1827

ジェニー紡績機と、水力紡績機の両方の長所を取り入れる
⇒細い良質糸の大量生産を実現

・エドモンド・カートライトによる力織機(1785年)



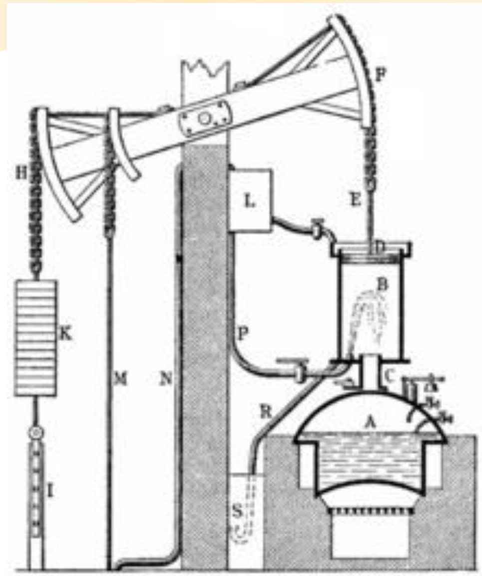
手織りではなく、機械動力式による

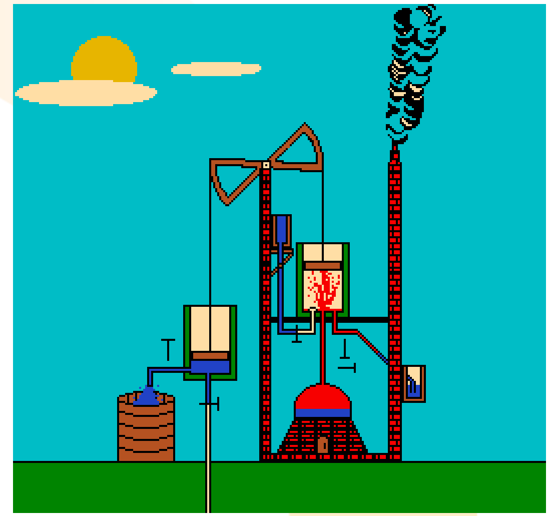
エドモント・カートライト(Edmund Cartwright)1743-1823

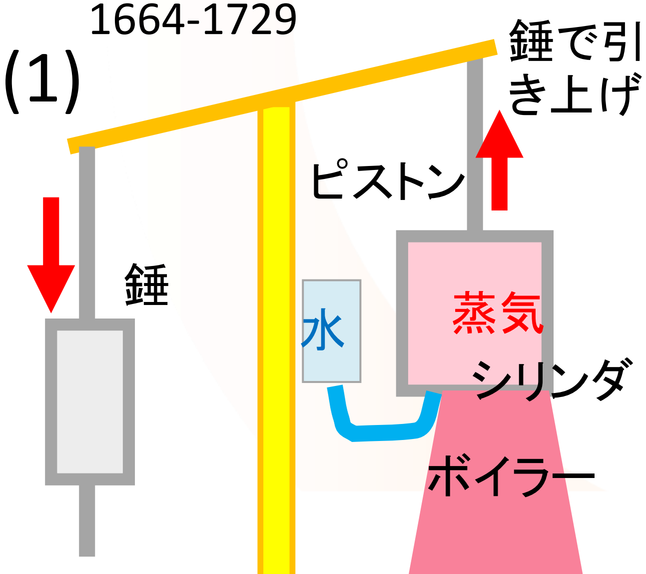
1. 熱力学誕生前夜

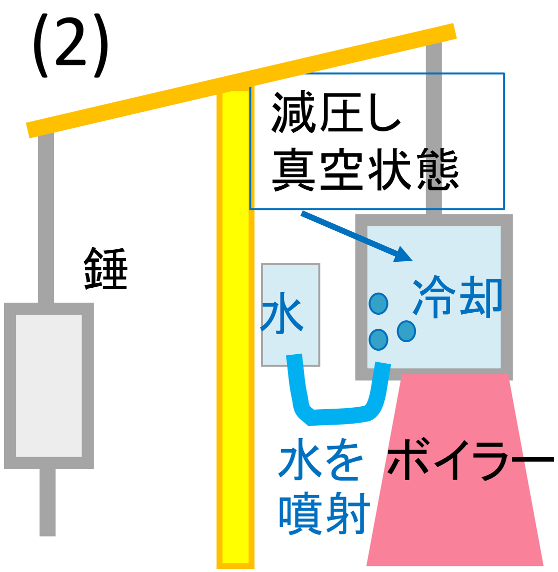
トーマス・ニューコメンによる蒸気機関(遡ること1712年)

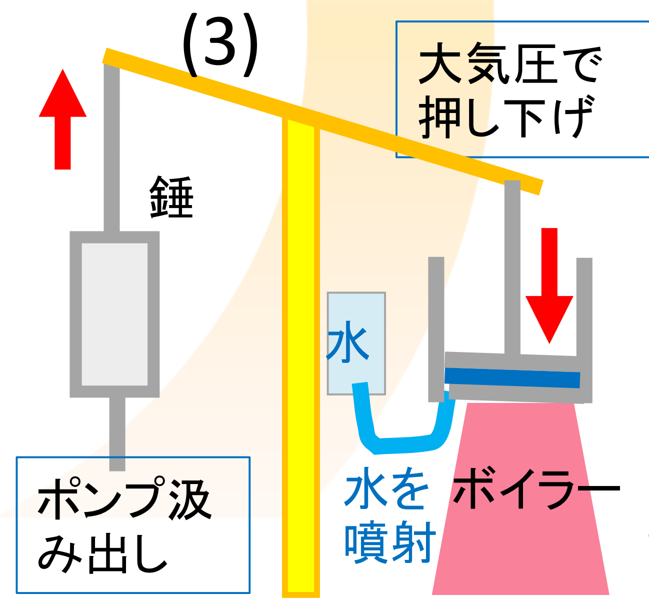
トーマス・ニューコメン
(Thomas Newcomen)
1664-1729











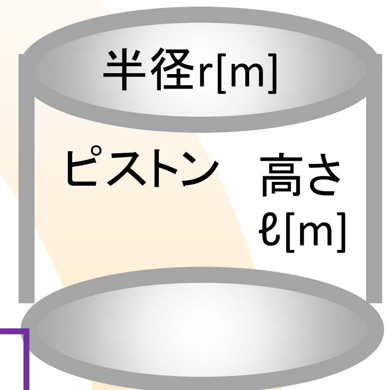
1. 熱力学誕生前夜

ジェームズ・ワットによる改良(1765年)

本物は作動したがグラスゴー大学のミニチュアは作動しない。

体積: $V = \ell r^2 \pi [\mathrm{m}^3]$

表面積: $S = (\underbrace{2 \times r^2 \pi}_{\text{top/bottom}} + \underbrace{2 r \pi \times \ell}_{\text{side}}) [\mathrm{m}^2]$



(2) ピストンの壁面の100℃から40℃への冷却

・水蒸気の熱放出 $\boxed{W_1 = V\rho\{\alpha + \beta(100-40)\}[\mathrm{J}]}$

（ρ [kg/m^3]:水蒸気の密度、水の蒸発熱 α [J/kg]、水の比熱 β [J/(kg × K)]）

・厚さa[m]が冷却、ピストンの素材の熱容量 $c[\mathrm{J}/(\mathrm{m}^3 \times \mathrm{K})]$

$\boxed{W_2 = (100-40) \times acS[\mathrm{J}]}$ 冷めたピストンの過熱にエネルギーが必要

(3) 大気圧p[N/m^2]による押し下げ: $\boxed{W_3 = pV[\mathrm{J}]}$

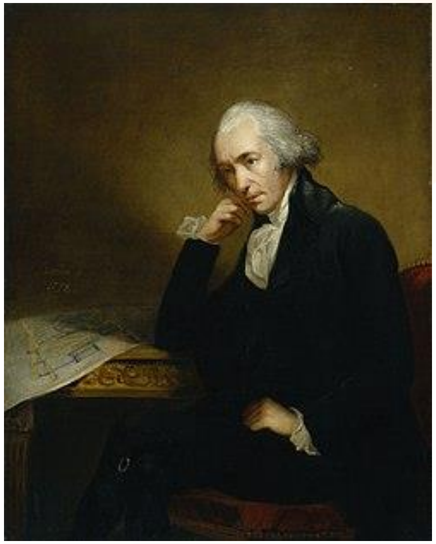
ε 倍(0< ε <1)倍のミニチュアにすると・・・

$\boxed{W_2 \to W_2 \varepsilon^2} \gg \boxed{W_{1,3} \to W_{1,3} \varepsilon^3}$

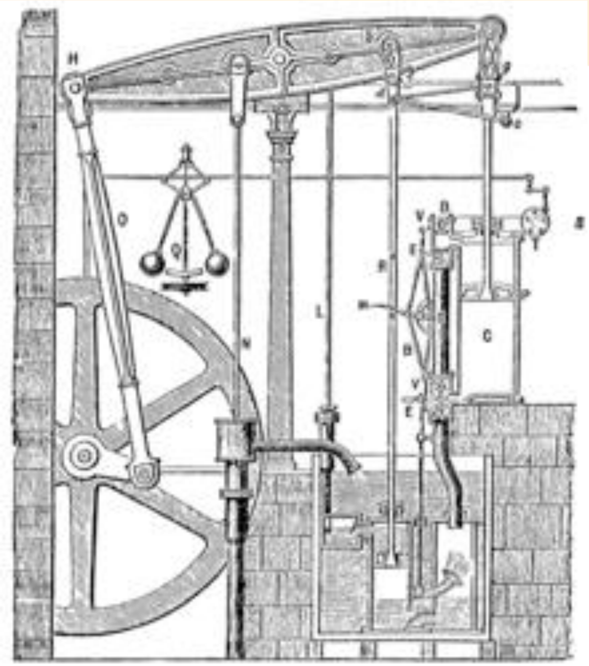
表面の冷却・加熱の無駄が大きい!!

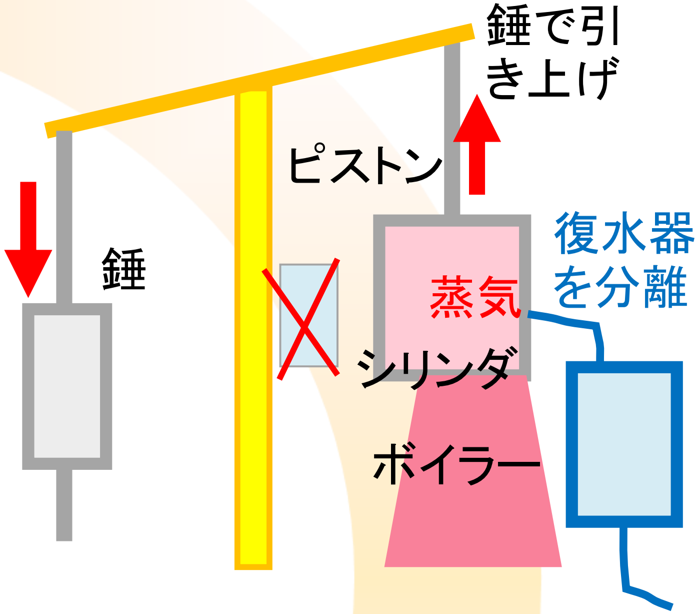
1. 熱力学誕生前夜

ジェームズ・ワットによる改良(1765年)



ジェームズ・ワット
(James Watt) 1736-1819





シリンダーと蒸気を冷やす「復水器」を分離
⇒シリンダー内の温度を下げないようにした。

1. 熱力学誕生前夜

ワットの蒸気機関⇒石炭採掘量を10倍に増大

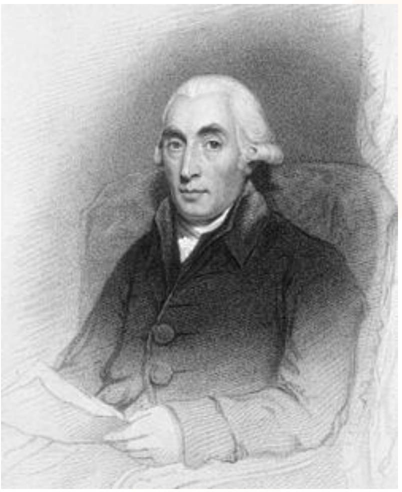
風力・水力・畜力・人力に代わる安定した新たな動力源を提供

ワットの研究
⇒グラスゴー大学という科学の場で、科学研究の持つ理詰めの推論と実験に基づく。

熱が機械力を産むとき、どんな自然法則があるか?
⇒熱力学の分野の発展

2. 熱と温度

ブラック: 熱容量(比熱)や潜熱の概念の発見

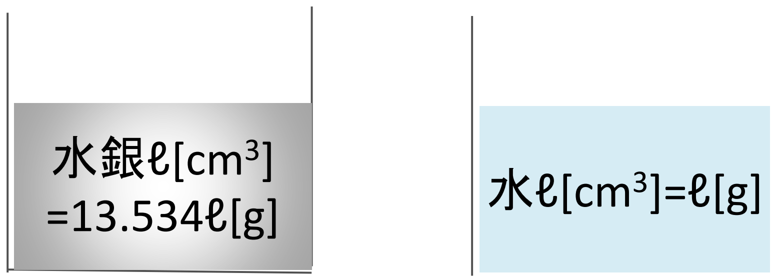


ジョゼフ・ブラック
(Joseph Black)
1728-1799

⇒熱を定量的に扱う方法を確立

マーティン(George Martine, 1702−1741)の実験(1739年)

同体積の水銀(密度13.534[g/cm^3])と水(密度1[g/cm^3])を同じ熱量で加熱



2. 熱と温度

当初は温度上昇は 水銀:水=1:13.534 と思われていたが…
(同じ質量を同じ温度加熱する熱量は物質に依らない)
[ニュートンのプリンキピア第3編・命題8・定理8・系4:
全ての物質はその密度が高いほど、自然の作用を進めるのに多くの熱を要する]

実際には 水銀:水=2:1 だった!
(質量比では水銀:水=27.068:1が熱的に同等)

ブラックの考え:
物質には、力学的属性(質量)とは別の、熱的属性がある
⇒物質に固有の比熱(specific heat)の存在を発見

2. 熱と温度

ブラックの融解熱・気化熱の実験(1760年頃)

・融解熱:同じ質量の冷水(33°F)と、氷(32°F)を放置し、40°Fの水になるまで放置

冷水は30分、氷は630分かかった。
氷から水に融解するためのエネルギーが必要。

・気化熱:一定条件で50°Fの水を加熱蒸発

50°Fの水⇒212°F(=100℃)のお湯: 4分
212°Fのお湯⇒212°Fの蒸気　: 20分
⇒蒸発潜熱の存在を示唆

2. 熱と温度

ブラックの熱容量の概念:

温度という示強性(intensive)な量の他に、
熱量という示量性(extensive)な量を定義し得る。
⇒温度と熱量の分離

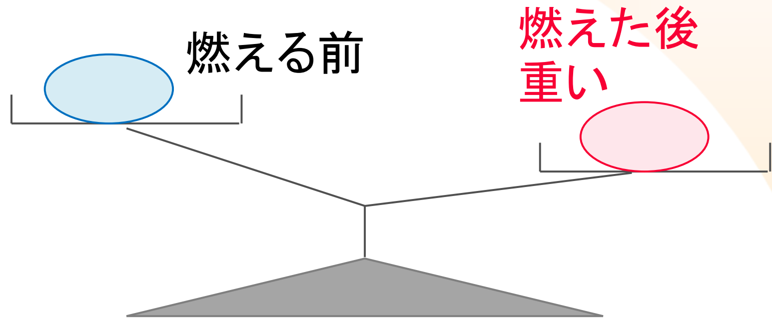
示強変数(intensive) : 系の大きさを変えても変化しない量
温度T、圧力P等

示量変数(extensive) : 系の大きさ(体積・質量)に比例する量
熱量、体積V等

ラヴォアジェ: 燃焼後の物質の質量

アントワーヌ・ラヴォアジェ
(Antoine Lavoisier)1743-1794

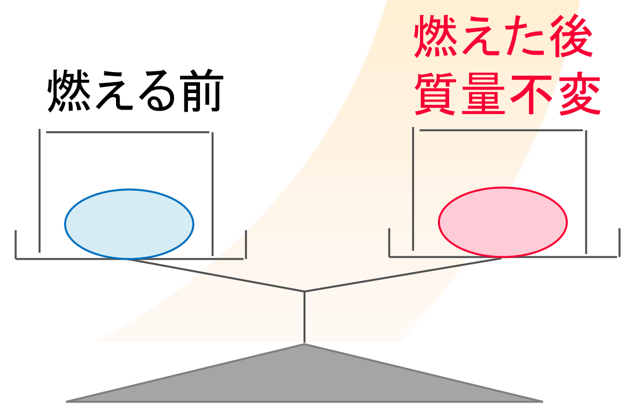
1773年: 燃焼後の金属の質量



(物質)+[<空気の基>+熱素]⇒[物質+<空気の基>]+熱素

1774年: 質量保存の法則

密閉容器での錫の燃焼
⇒前後で質量不変
(中の燃焼後の酸化錫は重くなった)



3. 熱力学第1法則

熱と運動(エネルギー)の関係

ロベルト・マイヤー
(Robert Mayer)1814-1878

マイヤー: 1840年、船医として東インド諸島への航海に同行

東ジャワで瀉血のために船員の血液を採取

静脈血が寒い地域のものよりも鮮やかな赤

熱帯では必要な酸素量が少なくて済むので血液により酸素が含まれているのでは？

⇒熱と運動の関係性の推論の発端

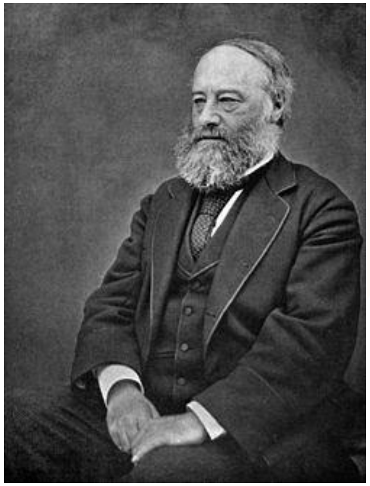
1842年: 熱の仕事当量の算出 $J = \frac{R}{c_p - c_V} = 3.58[\mathrm{J/Cal}]$

（c_p:定圧比熱、c_V:定積比熱、
実際の値1Cal=4.1868Jより1割小さい）

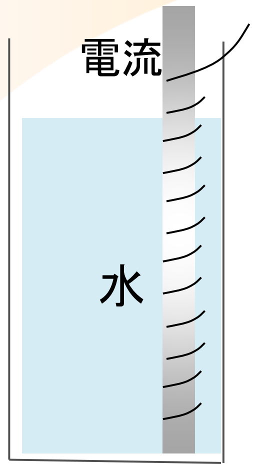
$$\frac{3.58\mathrm{J}}{1\mathrm{Cal}} \Leftrightarrow 1\mathrm{Cal} = 3.58\mathrm{J}$$

3. 熱力学第1法則

熱と運動(エネルギー)の関係



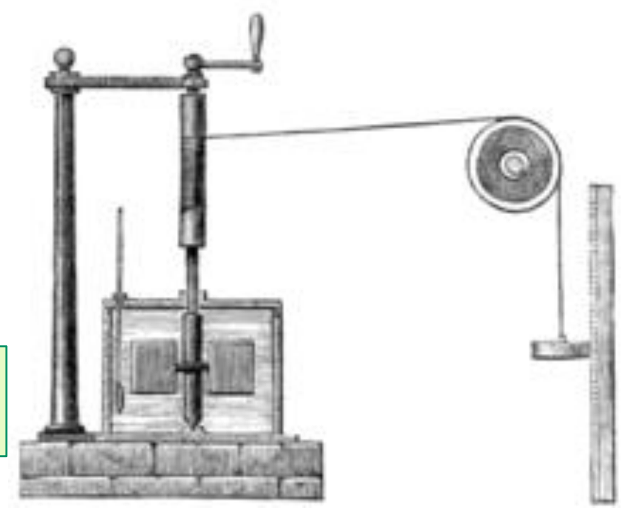
ジェームズ・プレスコット・ジュール
(James Prescott Joule) 1818-1879



ジュール(1841年)
電流の発熱作用の実験

Q(発熱量)∝I^2R (I:電流、R:抵抗)

ジュール(1845年～)
流体摩擦による熱の仕事当量の測定



1849年には1Cal=4.15Jと測定
(現在では1Cal=4.1868J)

熱と運動(エネルギー)の等価性

3. 熱力学第1法則

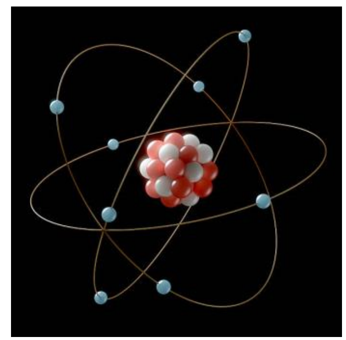
ジュール(Joule)[J]と、カロリー(Calorie)[Cal]について

1ジュール:1ニュートンの力が物体を1メートル動かす仕事量

(1ニュートン: 1kgの物体に1m/s^2の加速度をもたらす力)

MKSA単位系では$[J]=[N \times m]=[(kg \times m/s^2) \times m]=[kg \times m^2/s^2]$

2018年までは
「キログラム原器」
で1kgを定義



2019年からは
「プランク定数」
$h=6.626 \times 10^{-34}[J \times s]$
で1kgを定義
(秒とメートルの定義は2018年以前と実質的に同じ)

1カロリー: 水1gの温度を標準大気圧で1℃上げる熱量

- 1842年(マイヤー) 1Cal=3.58J
- 1849年(ジュール) 1Cal=4.15J
- 現在: 1Cal=4.1868J (国際蒸気量カロリー:1956年)

3. 熱力学第1法則

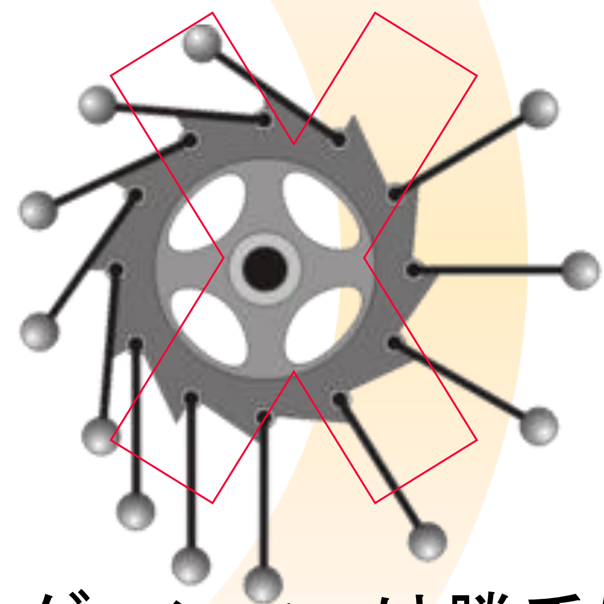
熱と運動(エネルギー)の等価性

熱力学第1法則(1850年頃)
・熱とはエネルギーの一形態である。
・熱エネルギーも含めて、系のエネルギーは保存する

第1種永久機関

外部から何もエネルギーを受け取らなくても、勝手に外部に仕事をする機関

⇒熱力学第1法則より第1種永久機関は不可能



スイングハンマーは勝手には回転し続けてくれない。

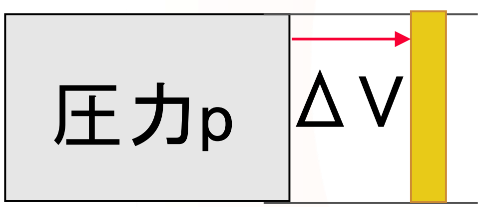
3. 熱力学第1法則

1865年頃には以下の現在の表記と同様の式で表現

$$dQ = dU + dW$$

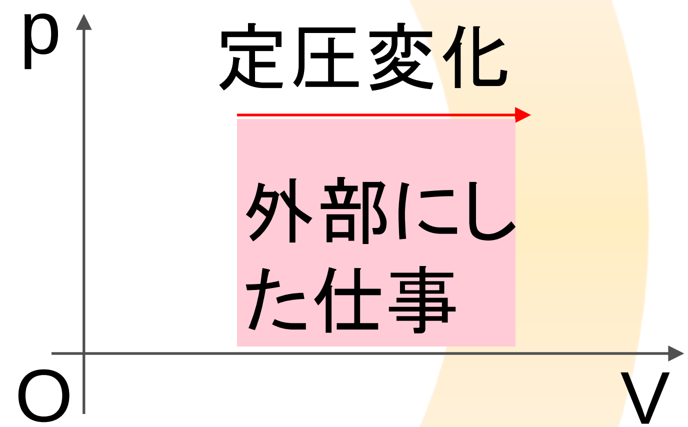
dQ:加えられた熱量
dU:内部エネルギーの増加
dW:気体が外部にした仕事量

気体の仕事をpV図で表現
・ワット1782年
・クラペイロン1834年



圧力pで、外部にdVだけ押し出す
⇒dW=p dV

定圧変化

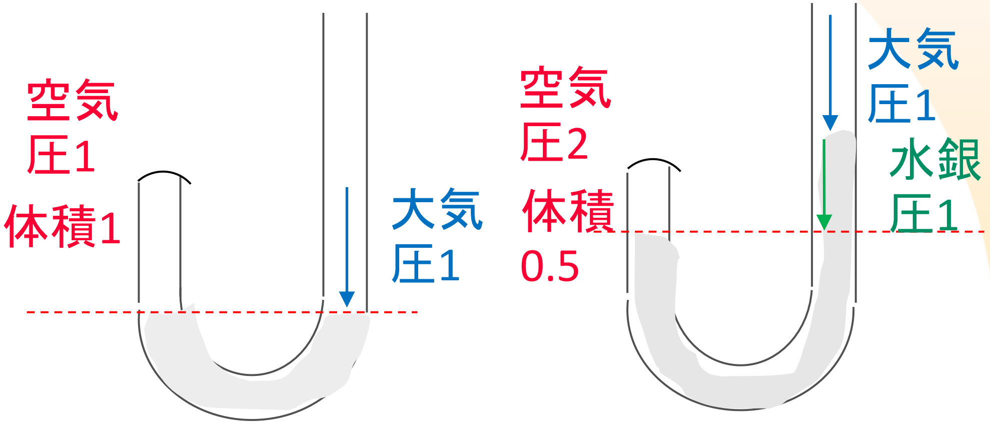


4. 理想気体

気体の諸性質

ロバート・ボイル
(Robert Boyle)1627-1691

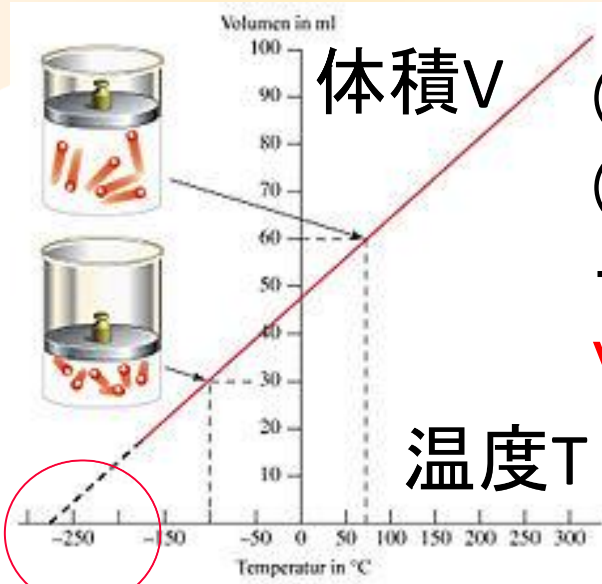
(1) ボイルの法則(1662年):
一定の温度下では pV=(一定)



4. 理想気体

気体の諸性質

ジャック・シャルル
(Jacques Charles)1746-1823



(2) シャルルの法則(1787年):
一定の圧力下では
V∝T[K]

絶対零度(0K=−273.15℃):
熱振動が小さくなり、エネルギーが最低になる温度
(量子力学的には零点振動がある)

熱力学温度(絶対温度) K(ケルビン)と、摂氏温度℃の関係
T[K]=t℃⇔T=t+273.15 ([K]= [℃] +273.15)

4. 理想気体

理想気体の状態方程式: $pV=nRT$

・$p[N/m^2]$:圧力　・$V[m^3]$:体積　・$T[K]$:温度

・$n[mol]$:物質量 (1molは粒子$N_A=6.02\times10^{23}$個)

・$R=8.31[J/(K\cdot mol)]$:気体定数($k_B=R/N_A=1.38\times10^{-23}[J/K]$はボルツマン定数)

高温、低密度で分子間力を無視出来るケース

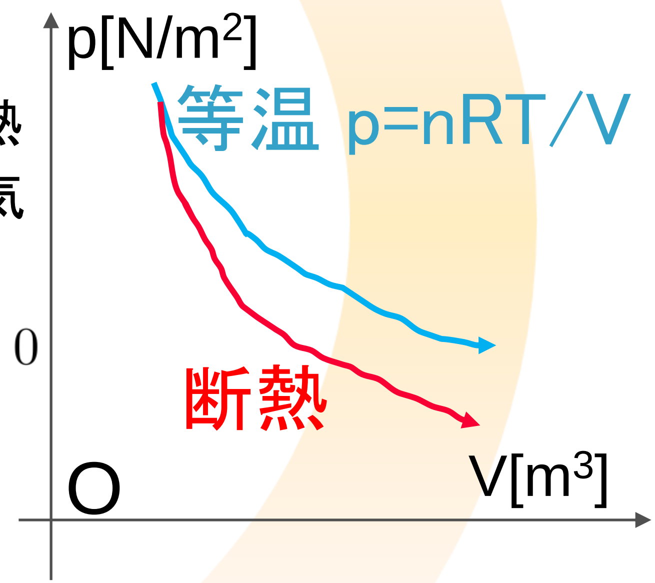
断熱変化 $dQ=dU+dW=0$

$$dQ=\underbrace{nc_V dT}_{=dU}+\underbrace{\frac{nRT}{V}dV}_{=dW=pdV}=0$$

c_V:定積モル比熱
単原子の理想気体では$c_V=3R/2$

$$\int c_V\frac{dT}{T}+\int R\frac{dV}{V}=c_V\log T+R\log V+(\mathrm{const.})=0$$

$$\underbrace{\frac{pV}{nR}}_{=T}V^{R/c_V}=\frac{1}{nR}pV^{(R+c_V)/c_V}=\text{(一定)}$$



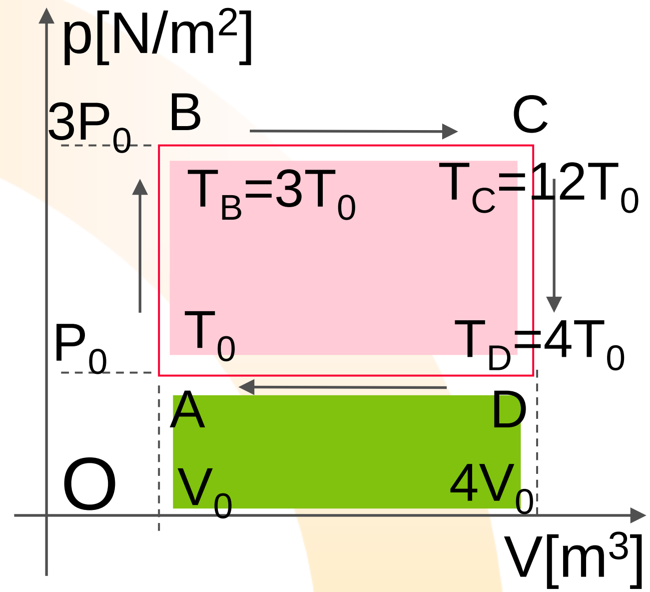
マイヤーの法則よりc_p(定圧モル比熱)$=c_v+R$

ポアソンの法則 $pV^\gamma=\text{(一定)}\quad \gamma=\dfrac{c_p}{c_V}$

4. 理想気体

熱サイクルの熱効率(無次元量): $\eta = W/Q$

- W: 気体が外部に対してした仕事
- Q: 気体が吸収した熱量



(例1) nモルの単原子理想気体の熱サイクル(定積モル比熱$c_V=3R/2$)

状態Aの温度をT_0[K]とする($P_0V_0=nRT_0$)

- A→B: 定積変化。Bでの温度は$T_B=3T_0$
  $dU=(3R/2)n(T_B-T_0)=3nRT_0$、$dW=0$
- B→C: 定圧変化。Cでの温度は$T_C=12T_0$
  $dU=(3R/2)n(T_C-T_B)=27nRT_0/2$
  dW=(■ + ■)=$9P_0V_0=9nRT_0$
- C→D: 定積変化。Dでの温度は$T_D=4T_0$
  $dU=(3R/2)n(T_D-T_C)=-12nRT_0$、$dW=0$
- D→A: 定圧変化。 $dU=(3R/2)n(T_0-T_D)=-9nRT_0/2$、dW=− ■ $=-3P_0V_0=-3nRT_0$

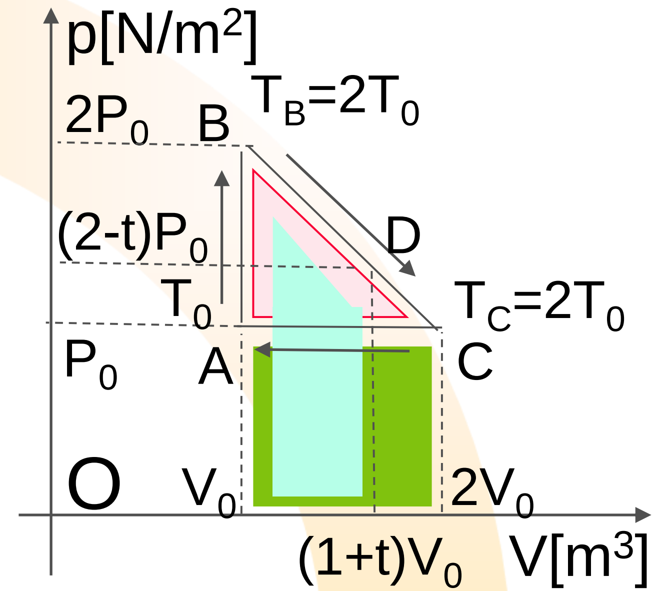
	dU/nRT_0	dW/nRT_0	dQ/nRT_0
A→B	3	0	3
B→C	27/2	9	45/2
C→D	-12	0	-12
D→A	-9/2	-3	-15/2

Q= $(3+45/2)nRT_0=51nRT_0/2$、W= ■ $=6nRT_0 \Rightarrow \eta = W/Q=4/17$

(例2) nモルの単原子理想気体の熱サイクル(定積モル比熱c_V=3R/2)

状態Aの温度をT_0[K]とする($P_0V_0=nRT_0$)

- A→B: 定積変化。Bでの温度は$T_B=2T_0$
  $dU=(3R/2)n(T_B-T_0)=3nRT_0/2$、$dW=0$
- B→C: $dW=$ + $=3P_0V_0/2=3nRT_0/2$
- C→A: 定圧変化。Cでの温度は$T_C=2T_0$
  $dU=(3R/2)n(T_0-T_C)=-3nRT_0/2$、$dW=-$ $=-P_0V_0=-nRT_0$



⇒このサイクルの仕事量は$W=$ $=nRT_0/2$

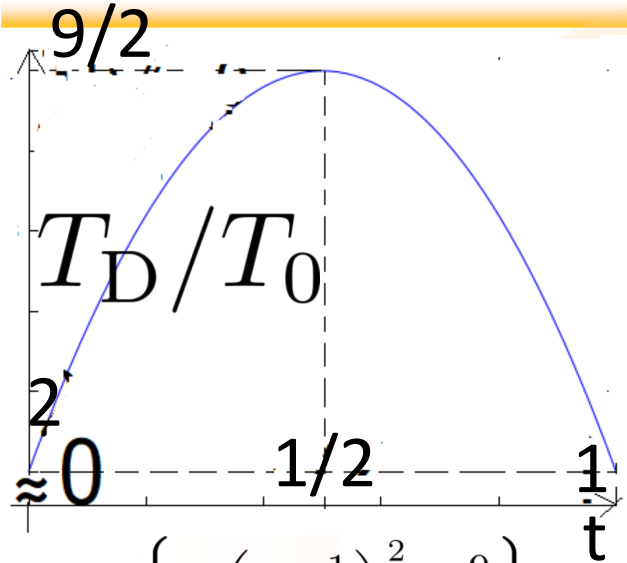
B→Cの途中の点D(BD:DC=t:1−t)

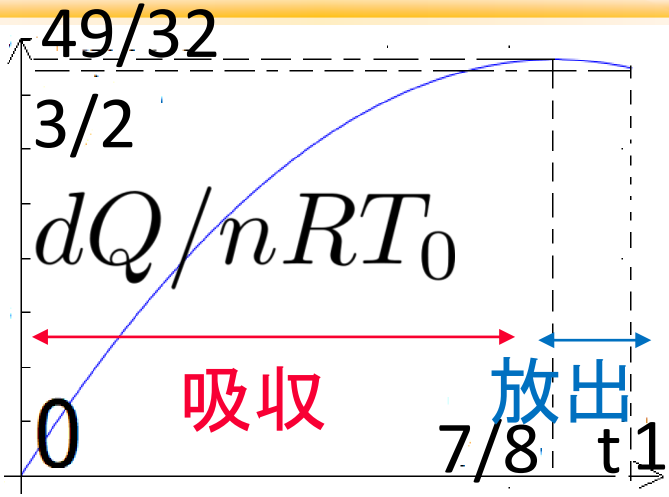
$$PV=(2-t)(1+t)P_0V_0=(-t^2+t+2)nRT_0 \Rightarrow T_{\mathrm{D}}=(-t^2+t+2)T_0$$

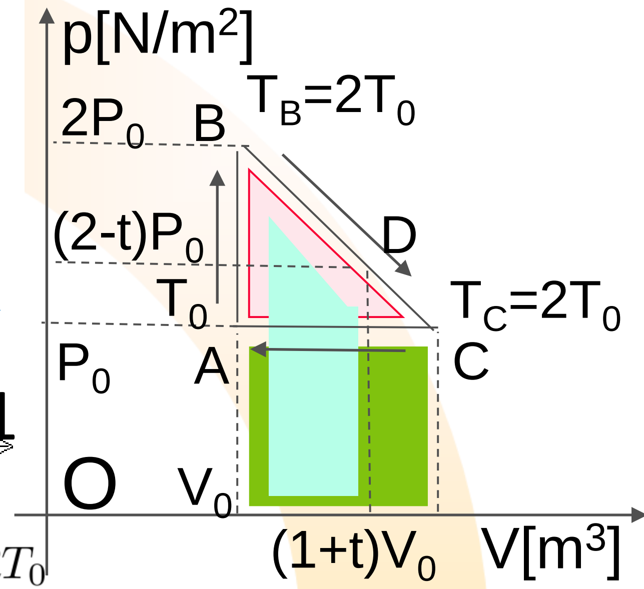
$$dU=\frac{3}{2}nR(T_{\mathrm{D}}-T_{\mathrm{B}})=\frac{1}{2}(-3t^2+3t)nRT_0$$

$$dW= \quad =\frac{1}{2}(-t^2+4t)nRT_0 \qquad dQ=dU+dW=\frac{1}{2}(-4t^2+7t)nRT_0$$

4. 理想気体







$$T_D = \left\{-\left(t-\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{9}{4}\right\} T_0 \qquad dQ = \left\{-2\left(t-\frac{7}{8}\right)^2 + \frac{49}{32}\right\} nRT_0$$

$$Q = \left(\frac{3}{2} + \frac{49}{32}\right) nRT_0 = \frac{97}{32} nRT_0$$

$$W = \frac{1}{2} nRT_0$$

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{16}{97}$$

	dU/nRT_0	dW/nRT_0	dQ/nRT_0
A→B	3/2	0	3/2
B→D (t=7/8)	21/128	175/128	49/32
D→C	-21/128	17/128	-1/32
C→A	-3/2	-1	-5/2

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

サディ・カルノー　フランス各地の工場の視察⇒
イギリスとの国力の差を実感

蒸気機関の普及の差によるのでは？

サディ・カルノー
(Sadi Carnot)1796-1832

カルノーの問題設定

(1) 火力機関の効率の改善には限界があるのか？

(2) 熱の動力は、作業物質に依存するか？

1824年に「火の動力についての考察」を発表

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

カルノー(1824年)「火の動力についての考察」

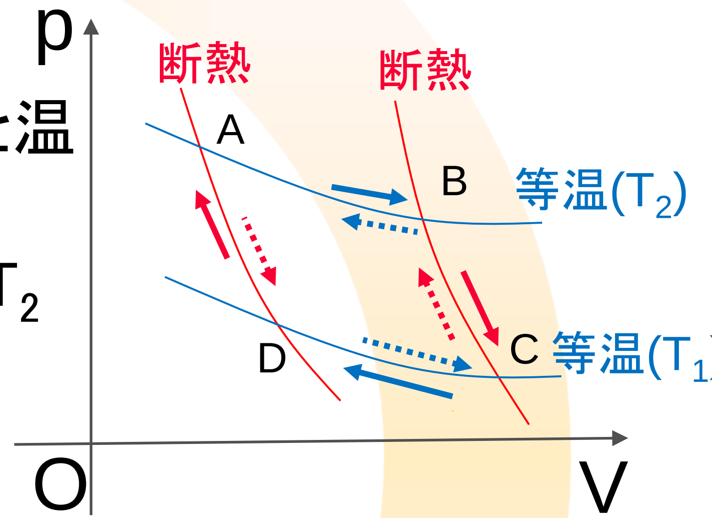
思考実験(gedanken experiment)により、最大の熱効率を実現する「カルノーサイクル」を考案

・A→B: 高温熱源(T_2)で「じわじわ」(準静的)と温度一定で熱を供給

・B→C: 熱の出入りの無い状態(断熱的)で、T_2から冷却器の温度T_1迄冷却

・C→D: 冷却器(T_1)で「じわじわ」と温度一定で熱を放出させて圧縮

・D→A: 断熱的にT_1からT_2迄加熱



(*) 「じわじわ」(準静的)⇒気体の流れや密度・温度のむらを無視出来る程度に十分ゆっくり、状態方程式を満たしながら膨張・収縮を行う。

等温変化A→B、C→Dは平衡状態を保つ準静的過程

逆過程A→D→C→B→Aが可能

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

可逆過程: A⇒Bの変化に対し、逆に戻る変化B⇒Aが可能

・ニュートンの運動方程式　ma=F

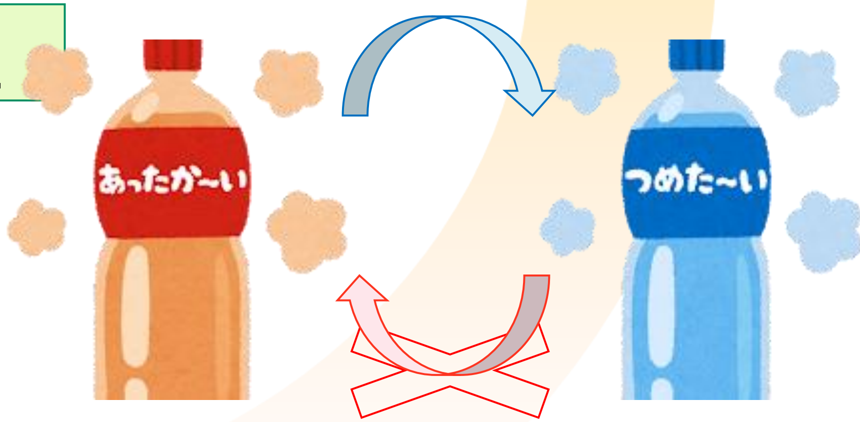
速度 $v = \dfrac{dx}{dt}$　加速度 $a = \dfrac{d^2x}{dt^2}$

t⇔−tに対して $v \to \dfrac{dx}{d(-t)} = -\dfrac{dx}{dt} = -v \quad a \to \dfrac{d^2x}{d(-t)^2} = \dfrac{d^2x}{dt^2} = a$

質量m、力Fが時間に依存しないときは可逆過程

不可逆過程: 逆に戻れない過程

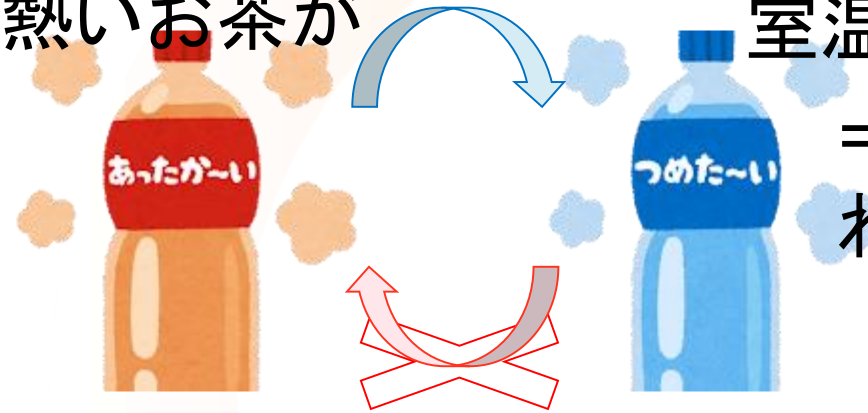
・インクの拡散
・熱いお茶が冷める等



5. カルノーの定理と熱力学第2法則

熱平衡状態: 2つの系A,Bが熱平衡状態にある
⇒AとBの間に熱エネルギーの流れが無いこと

熱いお茶が



室温迄冷める

⇒部屋との熱エネルギーの流れは無くなる

ジェームズ・マクスウェル
(James Maxwell)1831-1879

熱力学第0法則:
系AとBが熱平衡且つ系AとCが熱平衡ならば、系BとCは熱平衡である。

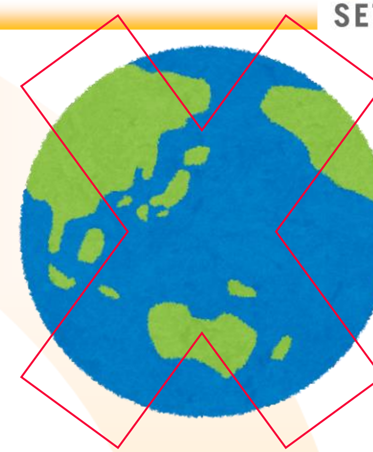
熱力学が成熟した後にマクスウェルが法則として数え始めた。

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

SETSUDAI

第2種永久機関:

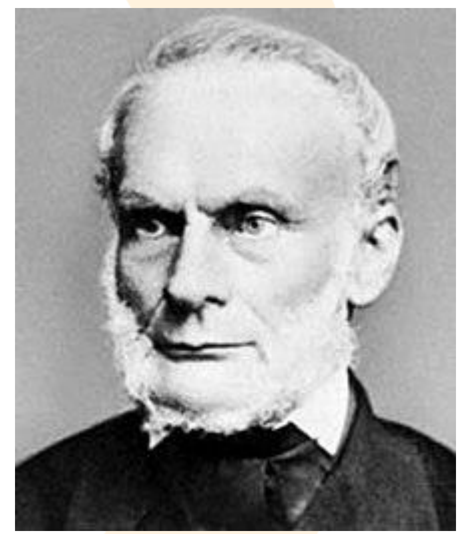
地熱・海水(もっと言えば宇宙)を熱源として、効率100%で仕事に変換すればほぼ無尽蔵にエネルギーを取り出せる



熱力学第2法則(クラウジウス,1850年)

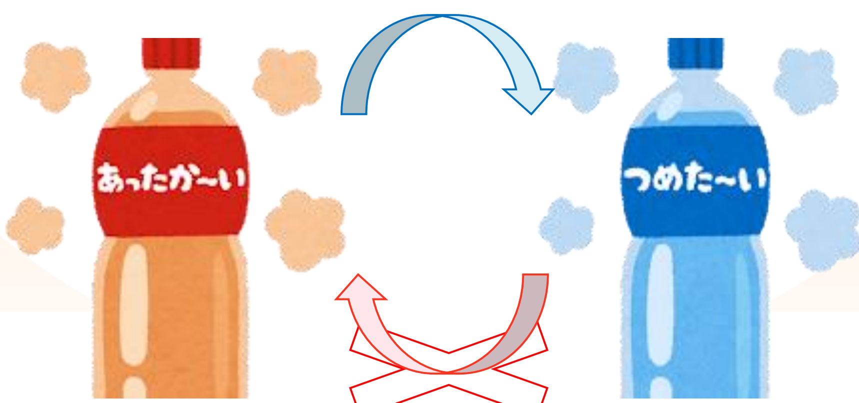
他に何の変化も残さず、低温から高温に熱を移すことは不可能。

⇒このような第2種永久機関は不可能



ルドルフ・クラウジウス
(Rudolf Clausius)
1822-1888

クラウジウスはこのことを原理として認めた。

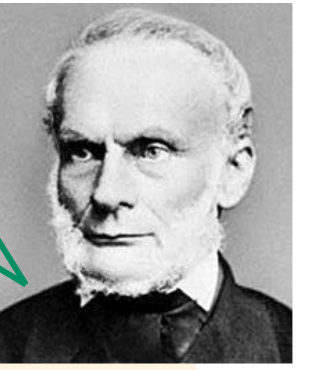


5. カルノーの定理と熱力学第2法則

熱力学第2法則の3つの等価な言い換え

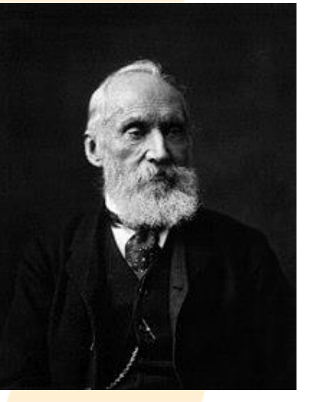
(C) クラウジウス(Rudolf Clausius,1822-1888)の原理[1850年]

他に何の変化も残さず、低温から高温に熱を移すことは不可能。



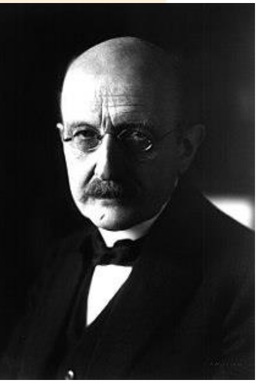
(T) トムソン(William Thomson=ケルヴィン卿,1824-1907)の原理[1851年,クラウジウスとは独立]

他に何の変化も残さず、一様な温度の1つの熱源から熱を吸収して全て仕事に変換することは不可能。(第2種永久機関の否定)



(P) プランク(Max Planck,1858-1947)の原理[1926年]:
摩擦による熱の発生は不可逆。

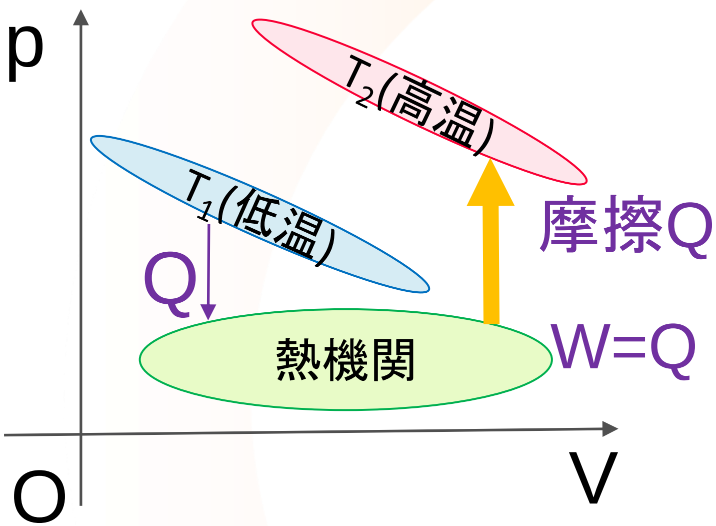
(エネルギー量子仮説E=hν⇒1918年ノーベル物理学賞)



5. カルノーの定理と熱力学第2法則

(C) クラウジウス⇒(T)トムソン

対偶($\overline{T}\Rightarrow\overline{C}$)を示す。



$\overline{T}$(トムソンの否定)

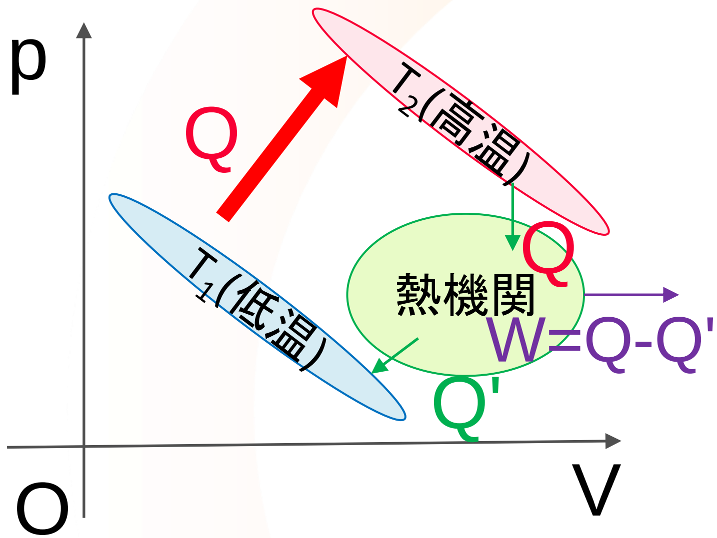
⇒低温T_1から熱Qを熱機関に移し、全て仕事W=Qに変換。

仕事W=Qは、摩擦によって高温T_2に移すことが出来る。

⇒クラウジウスの原理に反し、矛盾する。

(T) トムソン⇒(C)クラウジウス

対偶($\overline{C}$⇒$\overline{T}$)を示す。



$\overline{C}$(クラウジウスの否定)

⇒低温T_1から高温T_2に熱Qを移し他に何の変化も及ぼさない。

熱機関に、熱Qを全て吸収

熱機関を通して低温に熱Q'を移し、

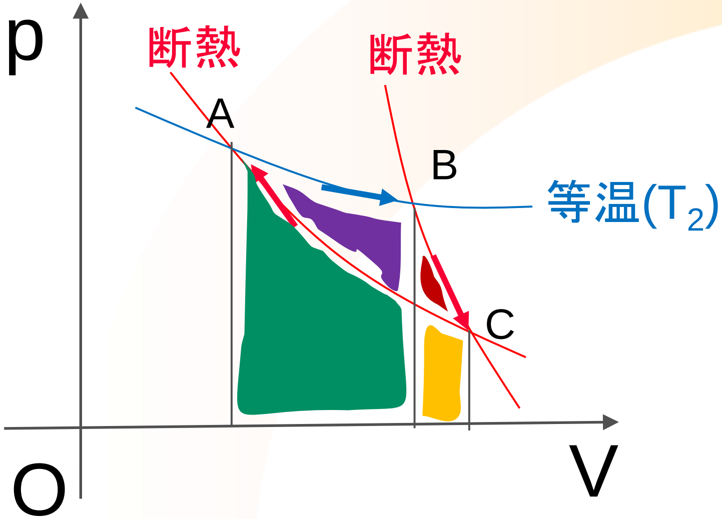
W=Q-Q'の仕事をする。

低温から高温に移したQ-Q' の熱を全て仕事W=Q-Q'に変換

⇒トムソンの原理に反し、矛盾する。

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

異なった断熱過程の圧力-体積曲線は交差しない



(証明) 相異なる2つの断熱過程が点Cで交差したとする。

温度T_2の等温過程A⇒Bを考える。

(勾配は断熱過程のほうが急峻)

熱機関A⇒B⇒C⇒Aを考える。

等温: $Q_{A\to B}(=Q)=U_{A\to B}+W_{A\to B}=W_{A\to B}=$ 🟪 + 🟩

断熱: $Q_{B\to C}=U_{B\to C}+W_{B\to C}=0$, ($W_{B\to C}=$ 🟥 + 🟨)

断熱: $Q_{C\to A}=U_{C\to A}+W_{C\to A}=0$, ($W_{C\to A}=-($ 🟩 + 🟨 $)$)

$U_{C\to A}=-U_{B\to C}$ ⇒($-W_{C\to A}=$ 🟩 + 🟨 $=W_{B\to C}=$ 🟥 + 🟨) 🟥 = 🟩

W=(熱機関の仕事)= 🟪 + 🟥 =Q=(加えた熱量)= 🟪 + 🟩

トムソンの原理に反し、矛盾する。

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

カルノー(Carnot)の定理 (1824年)

一様な温度を持つ2つの熱源間に働く可逆機関を考える。

・可逆機関の効率は、熱源の温度のみで決まる。

・可逆機関の効率は、同じ2つの熱源間に働く中で最高。

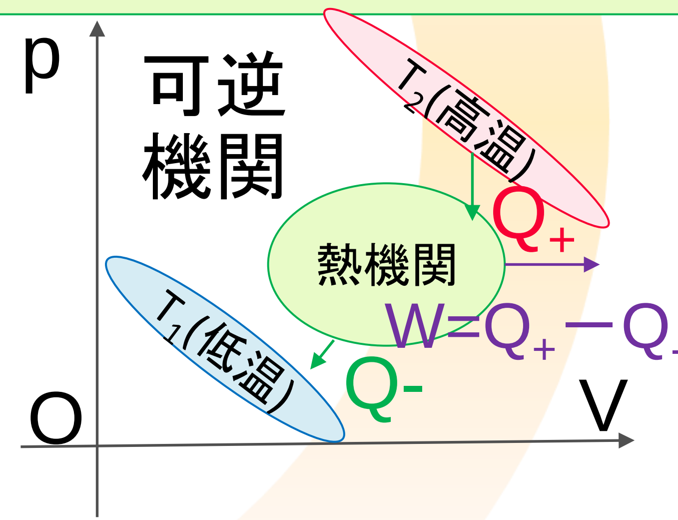
(クラウジウスは熱力学第2法則に基づき、論証を再構築)

(証明) 次の可逆機関を考える。

・熱源T_2からQ_+の熱を吸収

・熱源T_1へQ_-の熱を放出

・仕事$W=Q_+ - Q_-$→効率 $\eta = 1 - \dfrac{Q_-}{Q_+}$

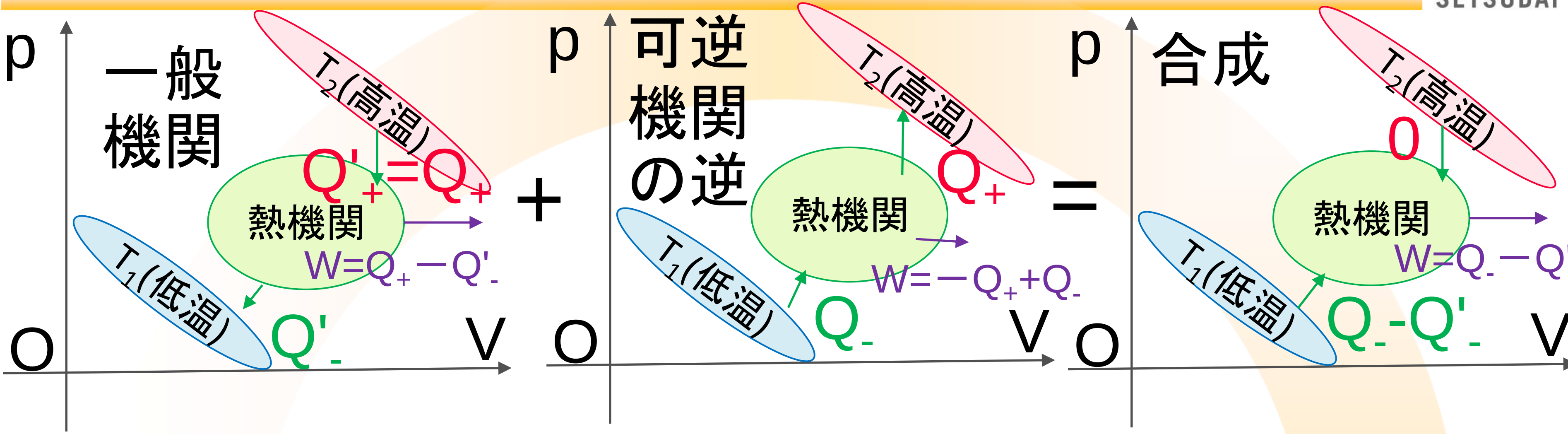


一般の熱機関:

・熱源T_2からQ'_+の熱を吸収 ・熱源T_1へQ'_-の熱を放出

・仕事$W=Q'_+ - Q'_-$→効率 $\eta' = 1 - \dfrac{Q'_-}{Q'_+}$

5. カルノーの定理と熱力学第2法則



「一般機関」+「可逆機関の逆」の合成($Q_+=Q_+'$に調整)

$Q_- - Q'_- > 0$→T_1から吸収した熱が全て仕事Wに変換

⇒トムソンの原理に反する。

従って$Q_- \leqq Q'_-$ $\Rightarrow \dfrac{Q_-}{Q_+} \leq \dfrac{Q'_-}{Q_+} = \dfrac{Q'_-}{Q'_+} \Rightarrow$ 可逆 $\eta = 1 - \dfrac{Q_-}{Q_+}$ $\geqq$ 一般 $\eta' = 1 - \dfrac{Q'_-}{Q'_+}$

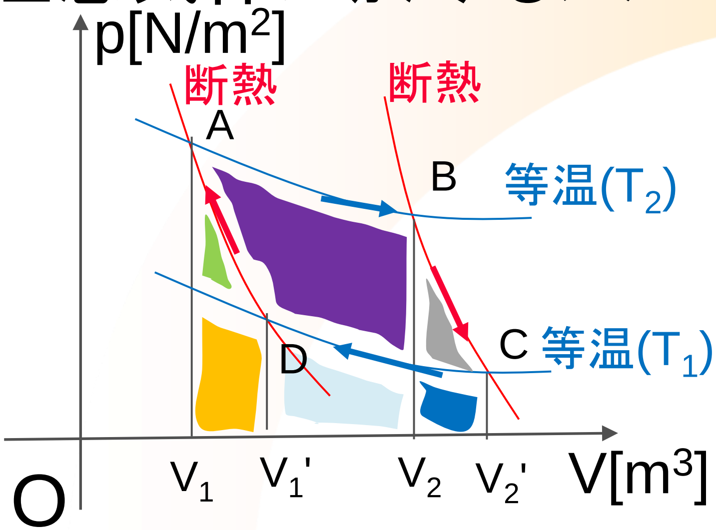
「一般機関」が可逆とする⇒合成機関も可逆

役割を入れ替えて$\eta \leqq \eta'$ ⇒2つの可逆機関に対して$\eta = \eta'$

可逆機関の効率ηは、温度のみによって決まる。

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

理想気体に於けるカルノーサイクルの熱効率



・等温A⇒B(温度T_2[K])

$$Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} = \underbrace{U_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}}_{=0} + W_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{V} dV = \left[nRT_2 \log |V| \right]_{V=V_1}^{V=V_2}$$

$$= nRT_2 \log \frac{V_2}{V_1}$$

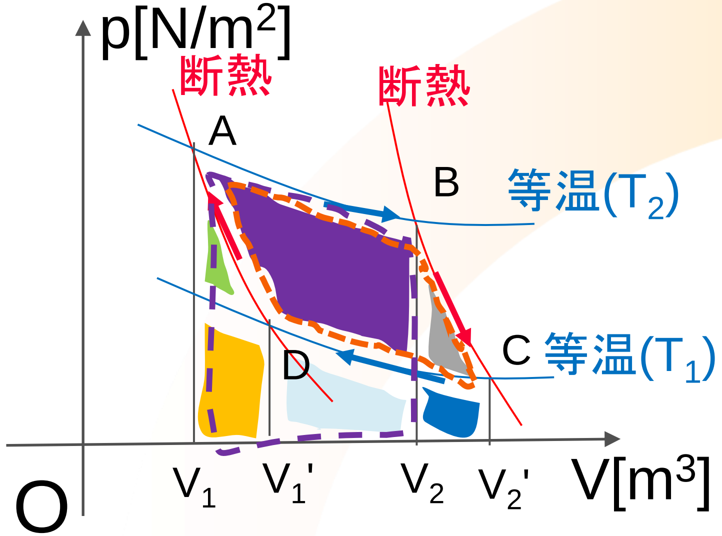
・断熱B⇒C: $Q_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}} = U_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}} + W_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}} = 0$

・等温C⇒D(温度T_1[K]):

$$Q_{\mathrm{C}\to\mathrm{D}} = \underbrace{U_{\mathrm{C}\to\mathrm{D}}}_{=0} + W_{\mathrm{C}\to\mathrm{D}} = \int_{V_2'}^{V_1'} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \log \frac{V_2'}{V_1'}$$

・断熱D⇒A: $Q_{\mathrm{D}\to\mathrm{A}} = \underbrace{U_{\mathrm{D}\to\mathrm{A}}}_{=-U_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}} + \underbrace{W_{\mathrm{D}\to\mathrm{A}}}_{=-W_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}} = 0$

5. カルノーの定理と熱力学第2法則



	dU	dW	dQ
A→B	0	$nRT_2 \log \frac{V_2}{V_1}$	$nRT_2 \log \frac{V_2}{V_1}$
B→C	$-W_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}$	$W_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}} > 0$	0
C→D	0	$-nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$	$-nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$
D→A	$W_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}$	$W_{\mathrm{D}\to\mathrm{A}} = -W_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}$	0

ポアソンの法則より $T_2 V_2^{R/c_V} = T_1 V_2'^{R/c_V}$, $T_2 V_1^{R/c_V} = T_1 V_1'^{R/c_V}$

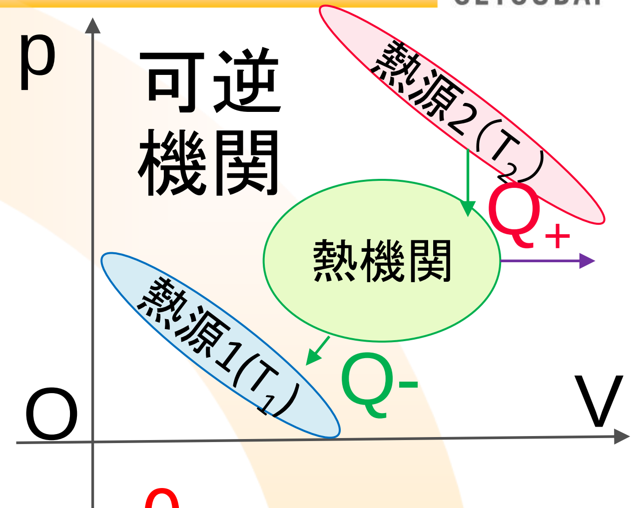
$$\frac{W_{\mathrm{C}\to\mathrm{D}}}{-nRT_1} = \log \frac{V_2'}{V_1'} = \log \left\{ V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{c_V/R} \div V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{c_V/R} \right\} = \log \frac{V_2}{V_1}$$

熱効率:η= $\frac{\blacksquare+\blacksquare}{\blacksquare+\blacksquare+\blacksquare+\blacksquare} = \frac{W_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} + W_{\mathrm{C}\to\mathrm{D}}}{Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

温度$T_{1,2}$の単位は[K]、ηは無次元量

熱力学的絶対温度

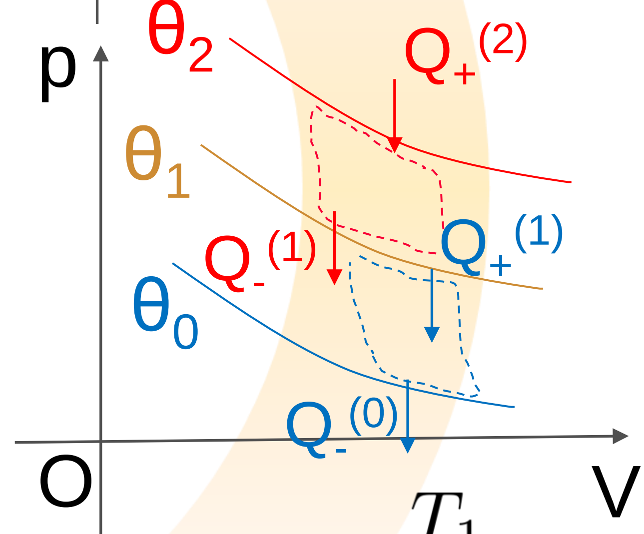
2つの熱源の温度の関係を、物質の特性に依らず可逆機関の効率 $\eta = 1 - \dfrac{Q_-}{Q_+}$ から普遍的に決定可能。



熱源k,ℓ間: $\dfrac{Q_+^{(\ell)}}{Q_-^{(k)}} = \dfrac{1}{1-\eta_{\ell,k}} = f(\theta_\ell, \theta_k)$

$Q_+^{(1)} = Q_-^{(1)}$ となるように調節

$$\frac{Q_+^{(2)}}{Q_-^{(0)}} = f(\theta_2,\theta_0) = \frac{Q_+^{(2)}}{Q_-^{(1)}} \times \frac{Q_+^{(1)}}{Q_-^{(0)}} = f(\theta_2,\theta_1) \times f(\theta_1,\theta_0)$$



$g(\theta) = f(\theta,\theta_0) = \Theta$ とすると

$$f(\theta_2,\theta_1) = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2}$$

理想気体のカルノーサイクルの熱効率 $\eta_{\mathrm{Carnot}} = 1 - \dfrac{T_1}{T_2}$

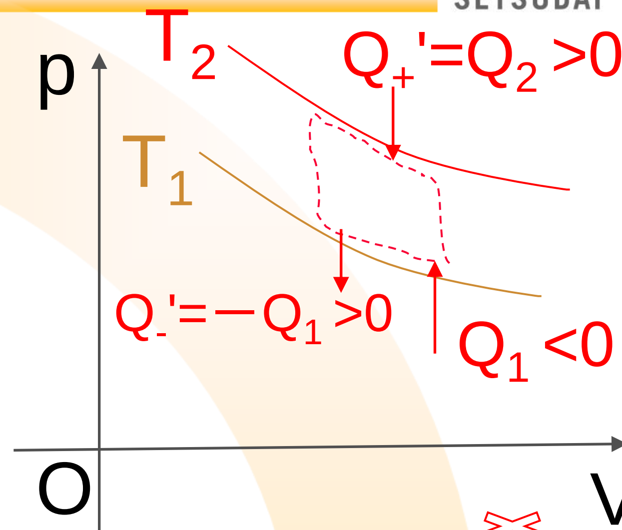
気体による絶対温度Tと、熱力学的絶対温度Θは一致

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

一般の熱機関の熱効率η'

$$\eta' = 1 - \frac{Q'_-}{Q'_+} \leqq \eta_{\mathrm{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$-\frac{Q'_-}{T_1} + \frac{Q'_+}{T_2} \overset{Q_1 = -Q'_- < 0}{=} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0$$

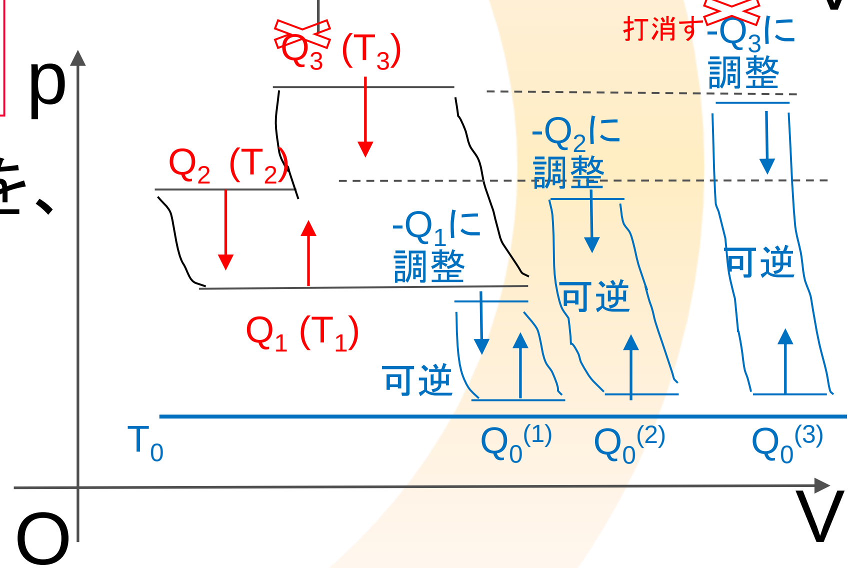


クラウジウスの不等式 $\displaystyle\sum_{k=1}^{n} \frac{Q_k}{T_k} \leqq 0$

(等号成立はサイクルが可逆のとき)

(証明)温度T_0($<T_k$)の熱源の可逆機関を、元の熱機関と組み合わせる。

$$\frac{(-Q_0^{(k)})}{(-Q_k)} = \frac{T_0}{T_k} \Rightarrow Q_0^{(k)} = \frac{T_0}{T_k} Q_k$$



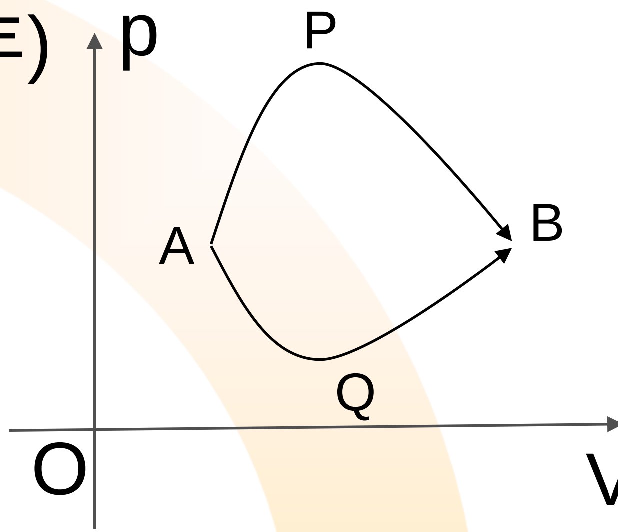
合成機関の仕事量

$$W = Q = \boxed{\sum_{k=1}^{n} Q_0^{(k)}} = T_0 \sum_{k=1}^{n} \frac{Q_k}{T_k} \boxed{\leqq} 0$$

W>0なら熱Qを全て仕事に変換出来るのでトムソンの原理に反する。

5. カルノーの定理と熱力学第2法則

エントロピーの導入(クラウジウス,1865年)



クラウジウスの不等式 $\sum_{k=1}^{n} \frac{Q_k}{T_k} \leqq 0$

(等号成立はサイクルが可逆のとき)

無限小のサイクルに分割

サイクルが可逆

$$\int_{A\to P\to B} \frac{dQ}{T} + \int_{B\to Q\to A} \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{A\to P\to B} \frac{dQ}{T} = -\int_{B\to Q\to A} \frac{dQ}{T} = \int_{A\to Q\to B} \frac{dQ}{T}$$

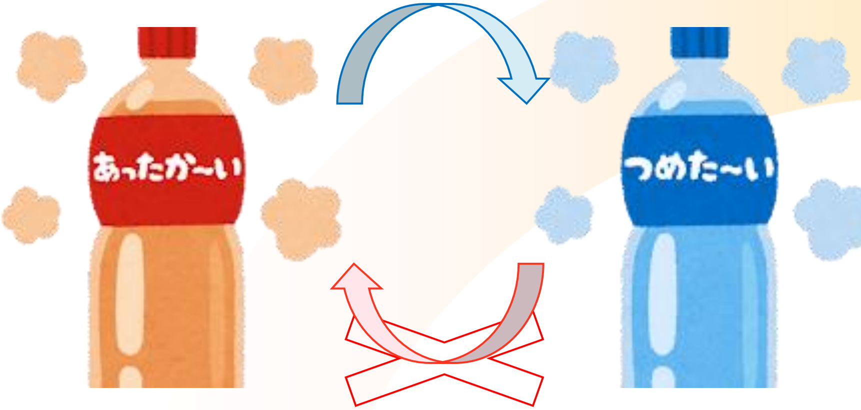
A→P→Bが可逆だがA→Q→Bが不可逆

$$\int_{A\to P\to B} \frac{dQ}{T} + \int_{B\to Q\to A} \frac{dQ}{T} < 0 \Rightarrow \int_{A\to P\to B} \frac{dQ}{T} < -\int_{B\to Q\to A} \frac{dQ}{T} = \int_{A\to Q\to B} \frac{dQ}{T}$$

エントロピーを$dS = \frac{dQ}{T}$として定義(準静的)

不可逆過程ではエントロピーが増大。

5. カルノーの定理と熱力学第2法則



熱力学第2法則 (クラウジウス)

「冷たいものが勝手に温まることは無い。」

当たり前のことを言っているだけのように見えるが…

数多の「当たり前のこと」から**特定の1つを選び出して原理化した**ことに意義がある。

数学で公理というものは、どれもこれも明白なることのようである。
ひとつとして「何だつまらない」でないものはあるまい。
何だつまらない明白な命題は無数にある。
その中からひとつの明白なる命題を考慮の後に拾い出して、
それに公理と銘打って提出したのである。
冀北の馬群の中から、千里の馬が見出されたのである。

高木貞治(1875-1960) 数学の公理について言及