

理想気体のカルノーサイクル

断熱関係式

内部エネルギーの定義

$$\begin{aligned} dU &= d'Q + d'W \\ &= d'Q - p dV \end{aligned}$$

断熱過程 ($d'Q = 0$) だから、 $dU + p dV = 0$ ①

定積比熱の定義は $C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ ②

内部Eを、TとVの関数と考え、全微分を取り、②を代入すると

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= n C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned}$$

と書き直すことができる。

これを①に代入すれば、

$$n C_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = 0$$

理想気体の場合

理想気体では、内部エネルギー U は温度Tのみの関数で、 $n C_v dT + p dV = 0$ となる。

$p = nRT/V$ を代入して、T と V の関係式にすると

$$C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \quad \therefore \frac{1}{V} dV = -\frac{C_v}{RT} dT \quad \dots\dots ③$$

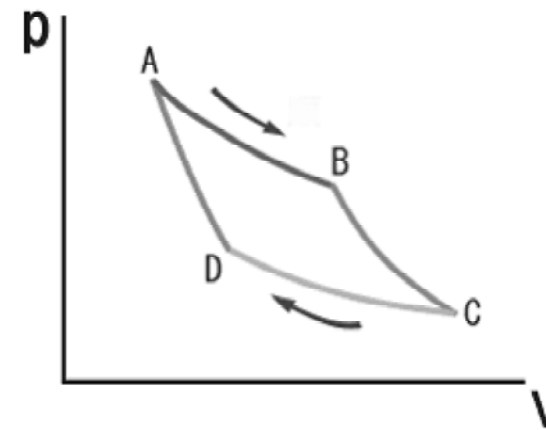
カルノーサイクルに理想気体を使った時に、 $\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$ という関係が成立する。

③式を出発点とし、この関係を証明することにする。

まず、カルノーサイクルの動作について確認する。

カルノーサイクルの動作

カルノーサイクルは次の図に表すような状態変化をたどる。



次の4つの過程から成る。

A→B

シリンダーの中の気体は高熱源と同じ温度 T_H になっており、高熱源に触れながら膨張する。つまり等温変化である。ただし勢い良く膨張させると温度が下がってしまうので、ゆっくり膨張させる。熱 Q_H をもらって外部に仕事をしたことになる。

B→C

ここで高熱源から切り離され、断熱膨張させられる。いままで膨張しないように押さえていたつかえ棒を急に外すような感じ。熱のやり取りがないまま外部に仕事をするので温度が下がる。この次に低熱源に触れるための準備である。

C→D

気体が低熱源と同じ温度 T_L になったので、低熱源に触れた状態で体積を減らされる過程。圧縮されることで熱が出るが、その熱は低熱源が吸い取ってくれる。仕事をされながら熱を捨てるという、動力源としては全く役に立たない部分。しかしながら機関を元の状態に戻すために必要な部分である。ここで捨てた熱を Q_L とする。

D→A

再び熱源から切り離され、勢い良く圧縮される過程。外部との熱のやり取りが無いので、外部から仕事をされる分だけ熱くなる。高熱源に触れるための準備である。

$$\text{③より} \quad \frac{1}{V} dV = -\frac{C_v(T)}{RT} dT$$

この両辺を状態 P (V_P, T_P) から Q (V_Q, T_Q) まで積分して

(右辺はF(T)として)

$$[\log V]_P^Q = [F(T)]_P^Q$$

$$\log V_Q - \log V_P = F(T_Q) - F(T_P)$$

$$\therefore \log \frac{V_Q}{V_P} = F(T_Q) - F(T_P)$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{V_Q}{V_P} &= \exp\{F(T_Q) - F(T_P)\} \\ &= \frac{\exp\{F(T_Q)\}}{\exp\{F(T_P)\}} \end{aligned}$$

右辺の分母・分子の関係式を $g(T)$ として、
$$\frac{V_Q}{V_P} = \frac{g(T_Q)}{g(T_P)} \quad \dots\dots\dots ④$$

まず **A→B** ここで外部に対して行った仕事は、

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \int_a^b p \, dV = \int_a^b \frac{nRT_H}{V} \, dV = nRT_H [\log V]_a^b \\ &= nRT_H \log \frac{V_b}{V_a} \end{aligned}$$

と計算できる。理想気体の内部エネルギーは温度だけで決まるから、等温変化で内部エネルギーの変化はない。つまり、高熱源から受け取った熱は、全てこの仕事に使われる。

次に **B→C**

外部との熱のやり取りがないのだから、ここで仕事をした分だけ内部エネルギーが減っている。理想気体の内部エネルギーは温度だけで決まるのだから、 $W_{bc} = U(T_H) - U(T_L)$ である。

C→D

A→B でやったのと同じように計算できるが、 W_{cd} は外部からされた仕事と正として考えているので、前とは符号を逆(負の仕事)にして、

$$\begin{aligned} W_{cd} &= - \int_c^d p \, dV = - \int_c^d \frac{nRT_L}{V} \, dV = -nRT_L \log \frac{V_d}{V_c} \\ &= nRT_L \log \frac{V_c}{V_d} \end{aligned} \quad \text{と計算できる。}$$

理想気体の等温変化だから内部エネルギーの変化はない。

D→A

B→C の時と同じで、この過程で外部から行われた仕事量は、

$$W_{da} = U(T_H) - U(T_L) \quad \text{と表せる。}$$

出入りの方向が違うだけで同じ仕事量になっている。

結論

これらの結果をまとめると、もらった熱、捨てた熱、外部に行った仕事、外部からされた仕事の収支は1サイクルで0になっていなくてはならないが、2番目と4番目の仕事は打ち消しあっている。残りの Q_H と Q_L については、

$$Q_H = W_{ab} = nRT_H \log \frac{V_b}{V_a}$$

$$Q_L = W_{cd} = nRT_L \log \frac{V_c}{V_d}$$

よって

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H \log \frac{V_b}{V_a}}{T_L \log \frac{V_c}{V_d}} \quad \dots\dots\dots ⑤$$

ここで④より

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{g(T_L)}{g(T_H)}$$

$$\frac{V_a}{V_d} = \frac{g(T_H)}{g(T_L)}$$

であるから

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}$$

$$\therefore \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad \dots\dots\dots ⑥$$

よって、⑤、⑥より

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \quad \text{が得られる。}$$

(また、 $Q_H/Q_L = T_H/T_L$ ならば $Q_L/Q_H = T_L/T_H$ ……⑦ も成立する。)

カルノーサイクルの熱効率

熱効率とは、吸収した熱量がどのくらいの割合で仕事にかえられるかを示す数値。カルノーサイクルの熱効率は理論上の限界を示す。

カルノーサイクルの熱効率は、次の式で求められる。

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (\leftarrow ⑦より)$$

産業革命時の蒸気機関の場合、高熱源は400K、低熱源は300K程度だった。熱効率は 0.25 と計算できる。良くて25パーセント程度であって、残りは熱として無駄に捨てられてきた。(実際は10パーセントくらい)。火力発電や原子力発電といえども蒸気タービンを使っているのでこの理論上の制限からは逃れられず、高温側を600°Cくらいにまで上げて効率を稼いでいる。

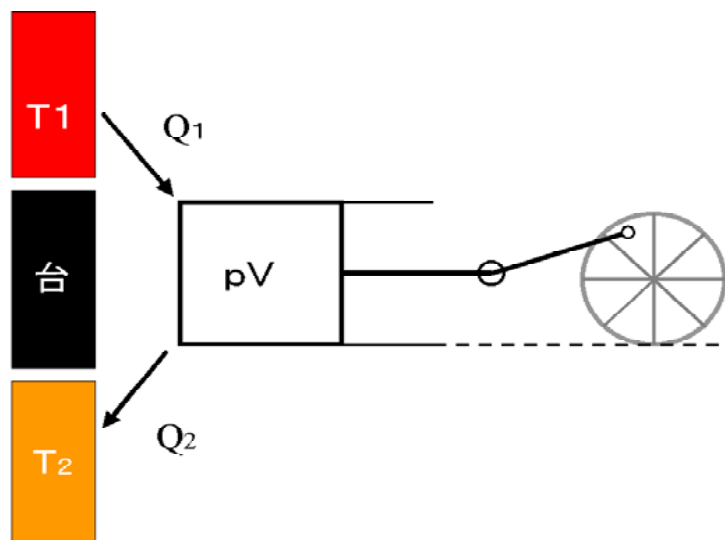
理論上の効率の上限は60パーセントくらいだと計算できるが、現実には50パーセントに届かないくらいでとどまっている。発生した熱の半分以上が電気に変えられぬまま地球に放出されている。

カルノーサイクルと無効な(有効でない)エネルギー

理想的な熱機関(エンジン)を考える。このサイクルにて熱量(熱エネルギー)が仕事へ変換される時の特徴をつかむことができる。サイクルを考えるのは熱が仕事変換される場合において、仕事を行ったあと出発点にもどせば、その収支が熱に起因する仕事になるからである。熱機関は常に2つの温度の差があるところにて機能する。まずエンジンサイクルは等温膨張、断熱膨張、等温圧縮、断熱圧縮の4段階からなる。熱をかけて(熱量を与えて)仕事を気体の膨張にさせることによりたとえば回転運動を取り出す仕事部分と、

どうしても気体を圧縮するステップが必要になる。これが熱の本質である。等温圧縮過程において、ピストン内の気体からどうしても熱量を奪い去る必要が出てくる。これは熱エネルギーが全部仕事に変換されないことを示す。よって、内部エネルギーと自由エネルギーは等しくならない。

以下の図のように、2つの熱浴槽を考え温度を $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$ とし機関が受け取る熱量を Q_1 (正の数で表現)、出す熱量を Q_2 (負の数で表現)を考える。



カルノーの定理から

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{-Q_2}{T_2} \quad (1)$$

さらに変形して

$$-Q_2 = T_2 \left(\frac{Q_1}{T_1} \right) \quad (2)$$

$-Q_2$ はサイクルにて放熱する部分(有効に使えないエネルギー)に相当する。

さらに微小変化をとれば

$$-dQ_2 = T_2 \left(\frac{dQ_1}{T_1} \right) \quad (3)$$

無効なエネルギーの増加(Q_2 が負の数)は熱量の放出口での温度 T_2 と高温 T_1 における熱をもらい受ける状況での工程の性質 dQ_1 / T_1 (ある因子)に依存しており、それらの積になっていることが分かる。この性質がエネルギー効率を考えるうえで特別な意味を与える。

エントロピーと自由エネルギー

上式における因子をエントロピーの定義とする。

$$S = \frac{Q}{T} \quad (4)$$

可逆変化(reversible)の微小変化をとり、

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (5)$$

可逆過程においてエネルギー保存法則は、

$$dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} \quad (6)$$

の式を得る。ここで新たな式 $U - TS$ を作成して微分をとる。

$$\therefore d(U - TS) = dU - TdS - SdT \quad (7)$$

さらに(6)式を代入して、

$$d(U - TS) = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} - TdS - SdT$$

(5)から $\delta q_{\text{rev}} = TdS$ よって

$$d(U - TS) = \delta w_{\text{rev}} - SdT \quad (8)$$

いま可逆過程の仕事を体積膨張の仕事と利用できる仕事に分割すれば、

$$\delta w_{\text{rev}} = -pdV + \delta w_{\text{rev}}' \quad (9)$$

(8)式に代入して

$$d(U - TS) = -pdV + \delta w_{\text{rev}}' - SdT$$

定温 $dT = 0$ 、定積 $dV = 0$ の条件下では、

$$d(U - TS) = \delta w_{\text{rev}}' \quad (10)$$

ここで関数Fを

$$F = U - TS \quad (11)$$

と定義すれば、

$$-dA = -\delta w_{\text{rev}}' \quad (12)$$

$-\delta w_{\text{rev}}'$ が仕事の最大量なのでFの減少分が『最大にとりだせるエネルギー』に等しくなる。

$U - TS$ は、ヘルムホルツの自由エネルギーであり、定温・定積下で取り出すことのできる最大のエネルギー量である。

同様な論法により、ギブスの自由エネルギー G は

$$G = H - TS \quad (13) \quad \text{となる。}$$

これは定温・定圧下での利用できる最大エネルギーを示している。

化学・生化学反応はオープン状態で進行する定圧反応なので、一般的にギブス自由エネルギーを用いる。自由の意味は、熱エネルギーを仕事に最大限自由に利用できる量ということである。

$$\text{(自由エネルギー)} = \text{(内部エネルギー)} - \text{(束縛エネルギー)}$$

となる。

定容積過程では内部エネルギーはU、定圧力過程では内部エネルギーはH (エンタルピー)と同じだから、無効なエネルギーをTSとすれば、それぞれの条件での自由エネルギーは、

$$F = U - TS \quad \text{(定容積過程の反応)}$$

$$G = H - TS \quad \text{(定圧力過程の反応)}$$

の形をとる。

Fがヘルムホルツの自由エネルギーであり、Gがギブスの自由エネルギーに対応する。

第2法則の

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{と、}$$

可逆過程における第1法則

$$dU = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} \quad \text{を合わせて、}$$

$$dU = TdS - pdV \quad \text{の関係も得られる。}$$