てしまうのでそのようなサイクルが存在しない、ということを示そう。順サイクルで高温源から系にはいる熱を Q_H, 低温源に与える熱を Q_L とする。外にする仕事は $W = Q_H - Q_L$ である。効率は $\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$ なので、これより効率のよりすぐれたサイクルでは同じ Q_H に対して低温源に与える熱 Q'_L はより少なく $(Q'_L < Q_L)$, 外にする仕事 W' はより大きい $(W' > W)$。 そこで逆サイクルと、この仮想的なサイクルを、図 8 のように合成してみる。合成した熱機関では、高温源からの熱の移動は相殺され、低温源から $Q_L - Q'_L$ の熱を奪って、外に $W - W'$ の仕事をすることになる。(もちろん $Q_L - Q'_L = W - W'$) これは一つの熱源から熱をうばって、それをすべて仕事に変換してしまうことになるので、ケルビンの原理に反する。□

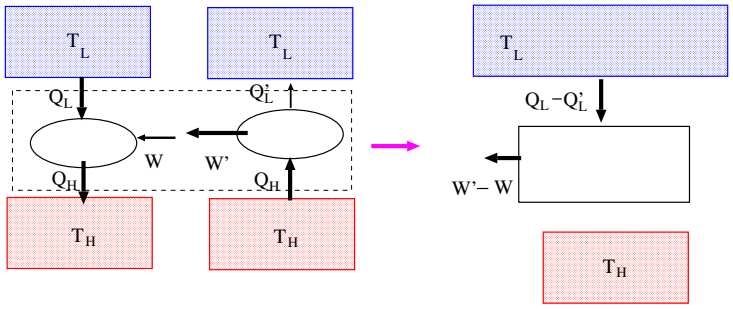


図 8 一番左は逆サイクルで真ん中は仮想的な効率のよりすぐれたサイクル。点線部分を合成してしまうと、一番右側のサイクルとなりケルビンの原理に反する。

3.3 カルノーサイクル

§ 3.2 で議論した可逆サイクルの具体的な実現例としてカルノーによって提案されたカルノーサイクルに関して考察する。

3.3.1 カルノーサイクルとは

高温源 T_H と低温源 T_L およびシリンダーに密閉された気体の系の 3 つを用意する。カルノーサイクルは, ピストンによりシリンダーに密閉された気体（**べつに理想気体でなくても良い**）に対する、つぎの 4 つの過程からなる。

1. 準静等温膨張, 2. 準静断熱膨張, 3. 準静等温圧縮 , 4. 準静断熱圧縮

すべて準静的なので、2.3.3 での注意より、1-4 はすべて可逆な過程である。 そこでカ

ルノーは、これらを組み合わせて以下の可逆サイクルを構成した。

0. 系は初期状態として高温源と同じ温度 T_H であり、体積が V_0 であったとする。

1. $(T_H; V_0) \to (T_H; V_1)$: 系を高温源に接触させ、準静等温膨張過程により体積を $V_1 (> V_0)$ とする。　V_1 は好きに選んで良い。

2.$(T_H; V_1) \to (T_L; V_2)$: 次に系を高温源から切り離し、断熱材でつつんで準静断熱過程により系の温度が T_L に下がるまで膨張させる。

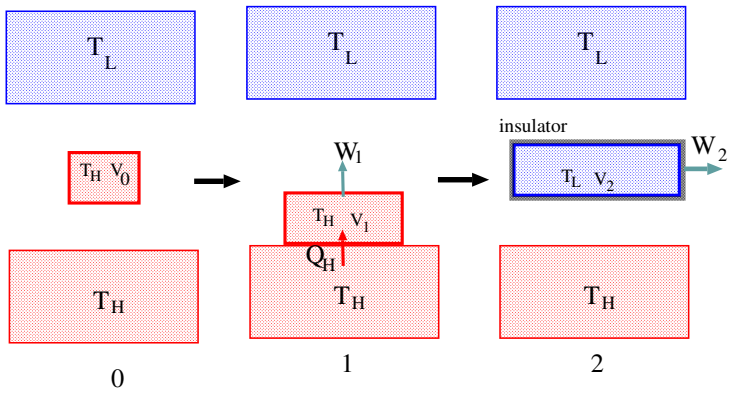


図 9　カルノーサイクルの 0,1,2 に対応する図

3. $(T_L; V_2) \to (T_L; V_3)$: 断熱材をはがして系を低温源に接触させ、体積が V_3 となるまで準静等温圧縮して、低温源に熱を放出する。V_3 は任意でなく次の 4 の条件で決まる。

4. $(T_L; V_3) \to (T_H; V_0)$: 系を低温源から切り離し、準静断熱過程により系の温度が T_H に上がるまで圧縮する。 3 の操作の終点の V_3 は任意でなく, この断熱過程で V_0 に戻るように取らなければならない。最後に断熱材をはがせば 0 に戻る。

$V_2 = V_2(V_0, V_1, T_H, T_L), V_3 = V_3(V_0, V_2, T_H, T_L) = V_3(V_0, V_1, T_H, T_L)$ であることに注意しておく。

3.3.2 カルノーサイクルの効率

カルノーサイクルは色々な意味で重要かつユニークな模型であり、 このカルノーサイクルに関する考察より後々エントロピーの概念にいたる。 まず次の命題を示したい。

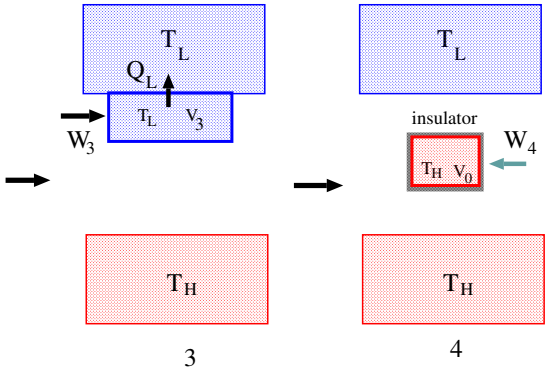


図 10　カルノーサイクルの 3,4 に対応する図

すでにカルノーサイクルを含む可逆サイクルが 2 つの熱源をもつ熱サイクルのうちで最大の効率をもつ、ということは主張 3.1 でしめした。ここでは、次を示す。

主張 3.2. 低温源と高温源の温度が（それぞれ T_L, T_H に）固定されていれば、カルノーサイクルの効率は V_0, V_1 の選び方に依存しない。

主張 3.2 の証明

低温源と高温源をもつ二つのカルノーサイクル C, C' を考える。ただし C は §3.2.1 のステップ 0,1 で体積を V_0, V_1, C' は V_0', V_1' という異なる体積となっているとする。　ここで C, C' の効率をそれぞれ η, η' とする。以下では $\eta > \eta'$ としても $\eta < \eta'$ としてもクラウジウスの原理に反してしまうことを示そう。これより、任意の V_0, V_1 の選び方で, **同じ T_L, T_H に対するカルノーサイクルの効率は全て等しい**ことがわかる。

カルノーサイクル C, C' が高温源からうけとる熱を Q_H, Q_H', 低温源にうけわたす熱を Q_L, Q_L' とする。Q_H, Q_H' を調整して C, C' の両方とも外にする仕事が W となるようにする。すると $\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$, $\eta' = \frac{W}{Q_H'} = 1 - \frac{Q_L'}{Q_H'}$ である。
ここで $\eta > \eta'$ と仮定する。すなわち $Q_H' > Q_H$。 また $Q_L' = Q_H' - W > Q_H - W = Q_L$ である。そこで C と C' の逆サイクル $\overline{C'}$ の 2 つからなるの合成サイクルを考える（図 11)。するとこれは低温源から熱 $\Delta Q = Q_L' - Q_L$ をとり、高温源に同じ $\Delta Q = Q_L' - Q_L$ をうけわたし他に何の結果も残さないサイクルとなり、クラウジウスの原理に反してしまう。よって $\eta > \eta'$ はありえない。C と C' を入れ替えれば同様に $\eta < \eta'$ も成り立たないことがわかる。そこで同じ T_L, T_H に対するカルノーサイクルの効率は全て等しいことがいえた。□

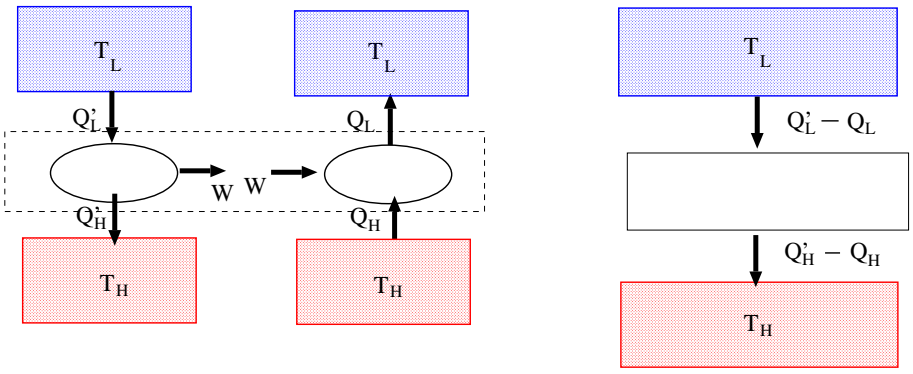


図 11　$\bar{C}$ と C' の合成

理想気体の場合のカルノーサイクルの効率

抽象的な話が続いたのでここで理想気体の場合のカルノーサイクルの効率を計算しておくことにする。カルノーサイクルは可逆な準静過程なので P-V グラフ上に書くことができる（図 12)。

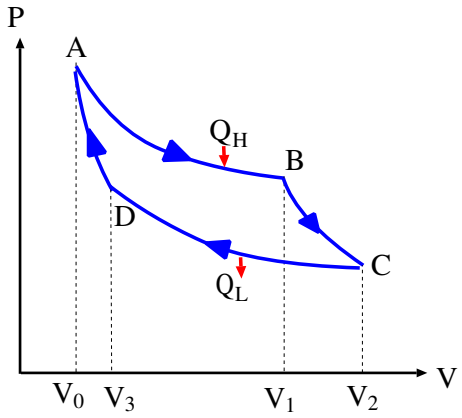


図 12　カルノーサイクル。A からはじまって A に終わる。

AB は等温準静膨張、BC は断熱準静膨張、CD は等温準静収縮、DA は断熱準静収縮である。系が高温源から得る熱量 Q_H と低温源へ受け渡す熱量 Q_L を用いて $\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$ なので、Q_H, Q_L を求めれば良い。

• AB では等温なので理想気体の内部エネルギーは変化しない:$\Delta U = 0$ よって $Q_H = \Delta W$

である。　理想気体の状態方程式をもちいれば

$$\Delta W = \int_{V_0}^{V_1} PdV = \int_{V_0}^{V_1} Nk_BT_H \frac{dV}{V} = Nk_BT_H \log \frac{V_1}{V_0} = Q_H$$

となる。ただし N は熱機関（系）の中の分子数である。

- CD でも等温なので同様に考えると $Q_L = -\Delta W = Nk_BT_L \log \frac{V_2}{V_3}$ となる。
- BC, DA は断熱過程であるので Chapter2 の (2.16) より

$$V_1^{\frac{Nk_B}{C_V}} T_H = V_2^{\frac{Nk_B}{C_V}} T_L, \qquad V_0^{\frac{Nk_B}{C_V}} T_H = V_3^{\frac{Nk_B}{C_V}} T_L$$

が成立する。　この 2 式より,　次が言える。

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{V_2}{V_3}$$

よって

$$\eta = 1 - \frac{Nk_BT_L \log \frac{V_2}{V_3}}{Nk_BT_H \log \frac{V_1}{V_0}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

となることがわかる。

3.3 普遍な温度（熱力学的温度)

上では熱機関（系）のなかに密閉されているのが理想気体であるならば可逆サイクルの例であるカルノーサイクルの効率が, 高温源と低温源の温度（ケルビン温度) のみで決まることをみた。しかしケルビン温度は経験的に決まっている温度で十分普遍的なものではない。そこで可逆サイクルの効率により逆に普遍な温度（熱力学的温度) を定義してやることにする[*4]。

主張 3.3. 普遍的な熱力学的温度 T^* が存在し、それを用いれば（どんな気体を用いても) 可逆サイクルの効率が $1 - \frac{T_L^*}{T_H^*}$ と表せる。

主張 3.1 より、ケルビン温度で $T_L < T_H$ の 2 つの熱源の間にはたらくすべての可逆サイクルに対して $\frac{Q_L}{Q_H}$ は熱機関の材質などによらず同じ値をもつ。つまりこの比は T_L, T_H にしか依存しない。そこである関数 f を用いて

$$\frac{Q_L}{Q_H} = f(T_L, T_H)$$

[*4] 以下の説明がわかりにくければフェルミの本を読むこと

である、と仮定して良いだろう。 そこでまず示したいのは

補題 3.1. $T_L < T_M < T_H$ であるとき、つぎが成立する。

$$f(T_L, T_H) = f(T_L, T_M) f(T_M, T_H)$$

$\because$ 図 13 のように熱源 T_H と T_M の間に働くサイクル C_1 と熱源 T_M と T_L の間に働くサイクル C_2 を考える。ただしサイクル C_2 の入力を調整して、サイクル C_1 の出力と同じ Q_M とする。定義より、サイクル C_1 に対しては $f(T_M, T_H) = \frac{Q_M}{Q_H}$, サイクル C_2 に対

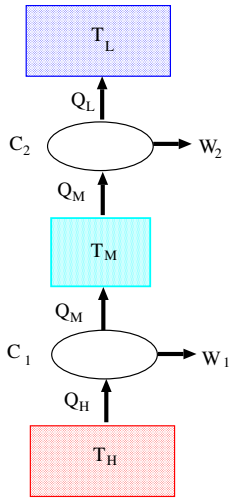


図 13　2 つのサイクル C_1,C_2

しては $f(T_L, T_M) = \frac{Q_L}{Q_M}$ が成立する。合成サイクル C_{1+2} を考えるとこれは T_H から熱 Q_H を得て T_L の熱源に Q_L 熱をうつすサイクルとなるので $f(T_L, T_H) = \frac{Q_L}{Q_H}$ である。これらから上が成立することがわかる。□

主張 3.3 の証明

ここで $\lim_{T_H \to \infty} f(T, T_H)$ は T だけの関数になるのでこれを $\phi(T)$ であらわす。さらに $T_H = \infty$ のときの Q_H を Q_∞ とかくと

$$\frac{Q_L}{Q_\infty} = \phi(T_L), \qquad \frac{Q_M}{Q_\infty} = \phi(T_M)$$

なので 2 式を辺々割ってつぎを得る。

$$\frac{Q_L}{Q_M} = \frac{\phi(T_L)}{\phi(T_M)}$$

そこで普遍的温度を $T_L^* = \phi(T_L), T_M^* = \phi(T_M)$ で定義してやれば, 熱機関の効率は $\eta = 1 - \frac{T_L^*}{T_M^*}$ となり、主張 3.3 が示せたことになる。□