熱力学講義Ⅴ

20/06/10

§今日のテーマ

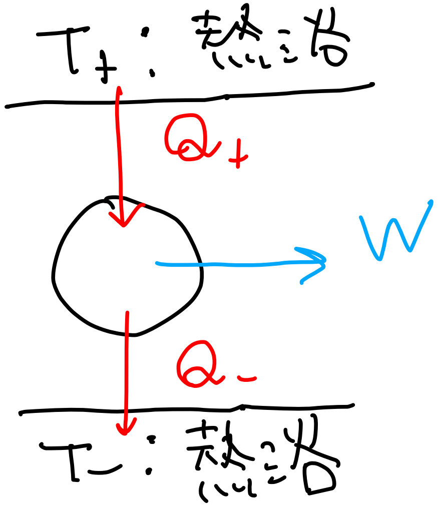
第2種永久機関が存在しない

⇩

(役に立つ) 普遍的な等式 カルノーの定理

§ 設定

■ (2温度)熱機関



$T_+ > T_-$

$Q_+ = W + Q_-$

(エネルギー変換)

効率 η

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_+}$$

(符号は図の向き正)

エータ

第2種永久機関が存在しない

$\Longrightarrow$ $Q_- \neq 0$ $\Rightarrow$ $Q_- > 0$

$\Longrightarrow$ $\eta < 1$

§ カルノーの定理

- T_+ と T_- を固定
- 任意の(2温度)熱機関 D の効率 η_D に対し,

最大性

$\eta_D \leq \eta_C < 1$ となる効率 η_C を実現する特別な(2温度)熱機関 C が存在する。

- η_C は T_+ と T_- だけの関数であり,

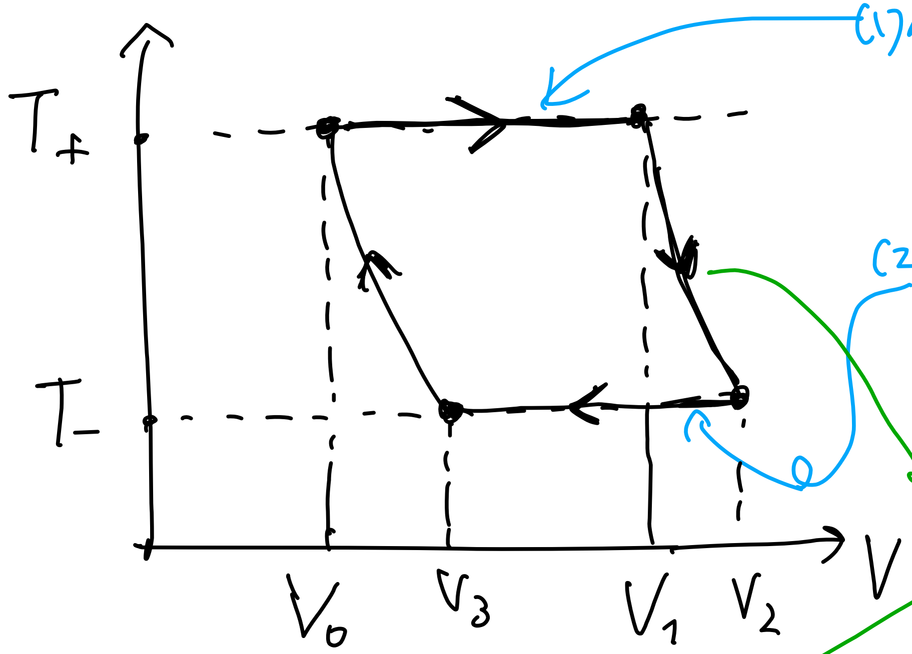
普遍性

物質の種類, 熱機関のデザインなどに依存しない。

~ Intermission ~

§ 証明（その1）

効率 η が大きい熱機関を推測する



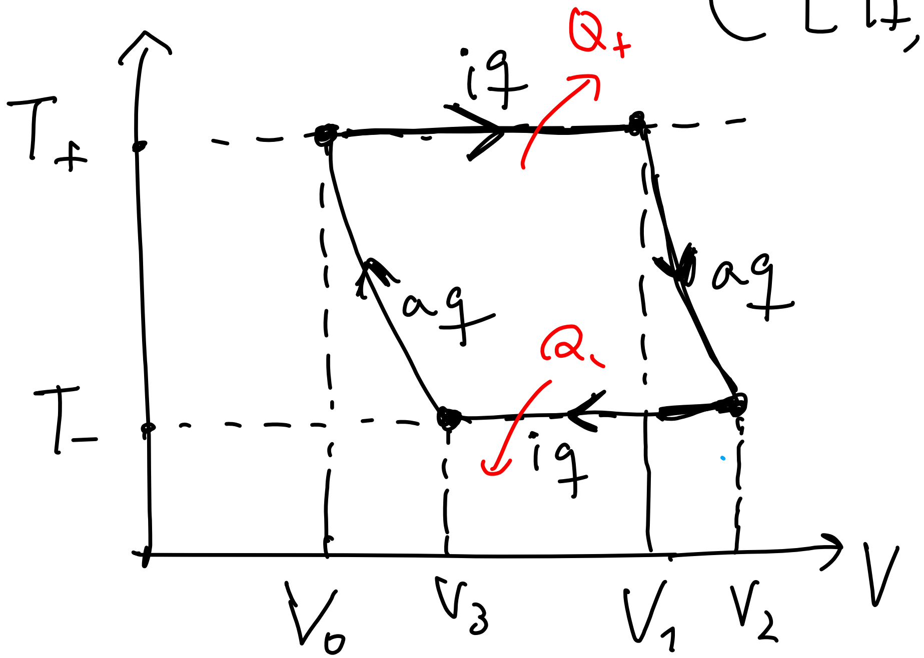
(1) 仕事を取り出す
最大化する ⇒ 準静的過程

(2) 仕事をする
最小化する ⇒ 準静的過程

(3) 断熱操作 $T_+ \Leftrightarrow T_-$
断熱準静的過程

(∞) 熱浴を同時に使うと
無駄に熱が流れる

§ カルノーサイクル



$C[T_+, T_-; V_0, V_1, V_2, V_3; A, N]$

物質

$$\eta_C \equiv \frac{W}{Q_+} = \frac{Q_+ - Q_-}{Q_+}$$

$$= 1 + \frac{Q[(T_-, V_2) \xrightarrow{iq} (T_-, V_3)]}{Q[(T_+, V_0) \xrightarrow{iq} (T_+, V_1)]}$$

//

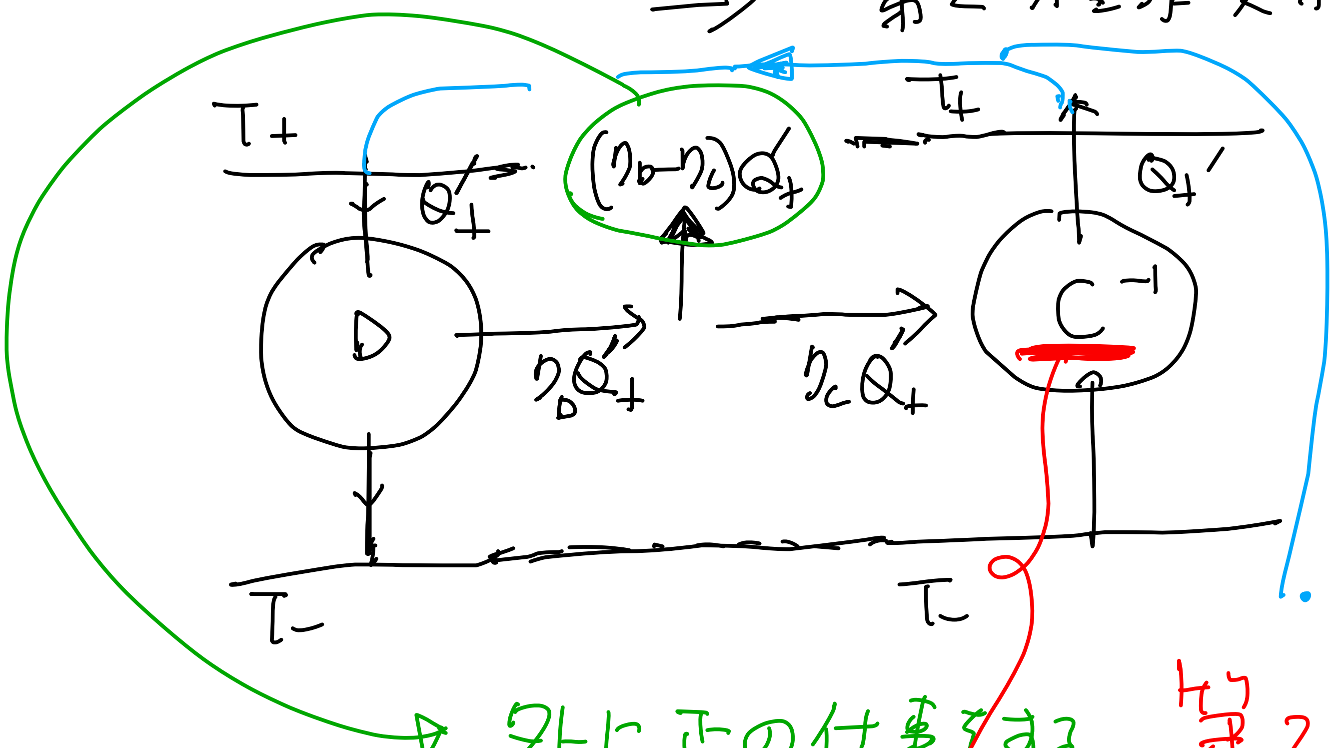
$Q_+ = W + Q_-$

注) 分母, 分子ともに
$(V_0, V_1, V_2, V_3; A, N)$ に依存 …

§ 証明（その2）

<u>最大性</u>：「$\eta_D > \eta_C$ となる熱機関 D がある

⇒ 第2種永久機関が実現」を示す。



- カルノーサイクルをα倍にし $Q_+' = \alpha Q_+$ となるようにする
- 逆サイクルを考える
- 高温熱浴をなくす

外に正の仕事をする

第2種永久機関!!

逆サイクル：符号が全て反対！

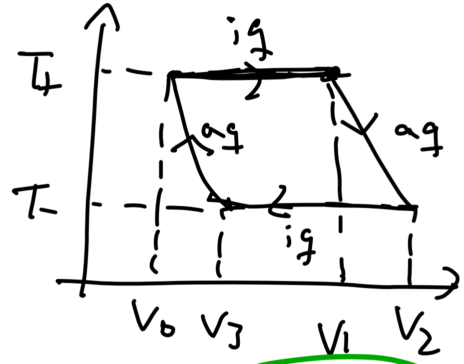
可逆サイクル

§ 証明（その3）

普遍性　任意のカルノーサイクル C, C' をとる。

$C[T_+, T_-; V_0, V_1, V_2, V_3; A, N]$

$C'[T_+, T_-; V_0', V_1', V_2', V_3'; A', N']$



$D = C'$ として　$\eta_{C'} \leq \eta_C$

C と C' の役割を入れ換えて $\eta_C \leq \eta_{C'}$　$\therefore \eta_{C'} = \eta_C$

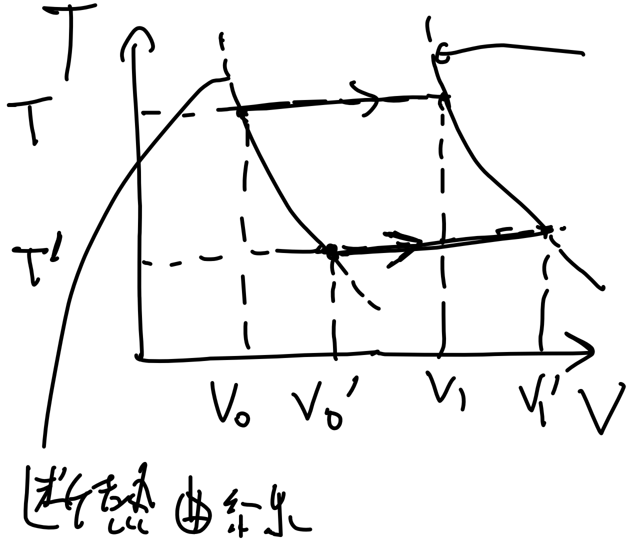
$$\eta_C = 1 + \frac{Q[(T_-, V_2) \xrightarrow{ig} (T_-, V_3)]}{Q[(T_+, V_0) \xrightarrow{ig} (T_+, V_1)]}$$ は $(V_0, V_1, V_2, V_3, A, N)$ に依存しない。

$$\eta_C = 1 - \frac{T_-}{T_+}$$

$$\frac{Q[(T_-, V_2') \xrightarrow{ig} (T_-, V_3')]}{\underset{A'}{Q[(T_+, V_0') \xrightarrow{ig} (T_+, V_1')]}} = \frac{Q[(T_-, V_2) \xrightarrow{ig} (T_-, V_3)]}{\underset{A}{Q[(T_+, V_0) \xrightarrow{ig} (T_+, V_1)]}}$$

~ Intermission ~

§ カルノーの定理の意義



比例係数の不定性

$$\frac{Q[(T,V_0)\xrightarrow{\text{準}}(T,V_1);A,N]}{Q[(T',V_0')\xrightarrow{\text{準}}(T',V_1');A,N]} \equiv \frac{\Theta(T)}{\Theta(T')}$$

温度 の エネルギー（熱）による
普遍的定義

勝手な
温度目盛 T
に対して

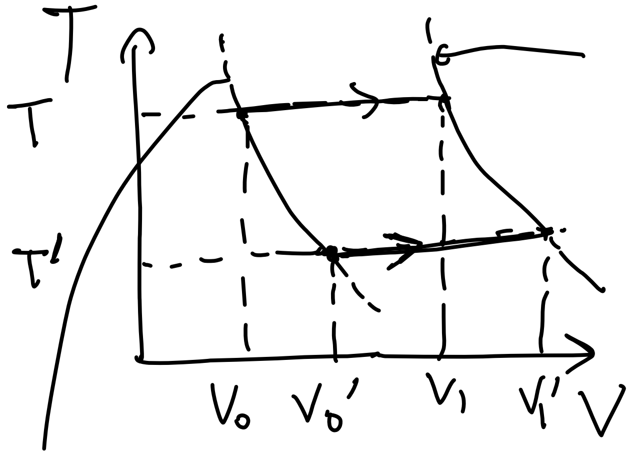
摂氏とか華氏とか
・・・・

$$\frac{Q[(T,V_0)\xrightarrow{\text{準}}(T,V_1);A,N]}{Q[(T_*,V_0)\xrightarrow{\text{準}}(T_*,V_1);A,N]} \equiv \frac{\Theta(T)}{\Theta_*}$$

という 絶対温度 $\Theta(T)$ への変換

T_*：未定 $\Longrightarrow$ Θ_*：未定

§ Ⓗ(T) の計算



比例係数の不定性

$$\frac{Q[(T,V_0)\xrightarrow{準}(T,V_1);A,N]}{Q[(T',V_0')\xrightarrow{準}(T',V_1');A,N]} \equiv \frac{Ⓗ(T)}{Ⓗ(T')}$$

$$\begin{cases} T^{3/2}V_0 = T'^{3/2}V_0' \\ T^{3/2}V_1 = T'^{3/2}V_1' \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{V_0'}{V_1'}$$

Aとして理想気体をとってよい

$$Q[(T,V_0)\xrightarrow{準}(T,V_1);A,N]$$

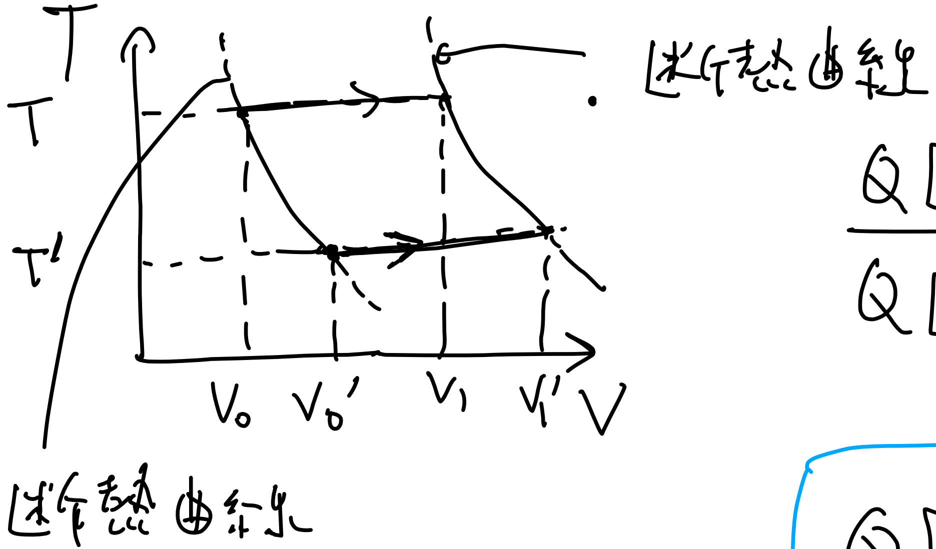
$$= -W[(T,V_0)\xrightarrow{準}(T,V_1);A,N]$$

$$= \int_{V_0}^{V_1} dV\, p(T,V) = NRT\log\frac{V_1}{V_0}$$

$$\therefore \frac{Ⓗ(T)}{Ⓗ(T')} = \frac{T}{T'}\frac{\log\frac{V_1}{V_0}}{\log\frac{V_1'}{V_0'}} = \frac{T}{T'}$$

$\boxed{\text{絶対温度} = \text{理想気体温度}}$

§ 普遍的な等式



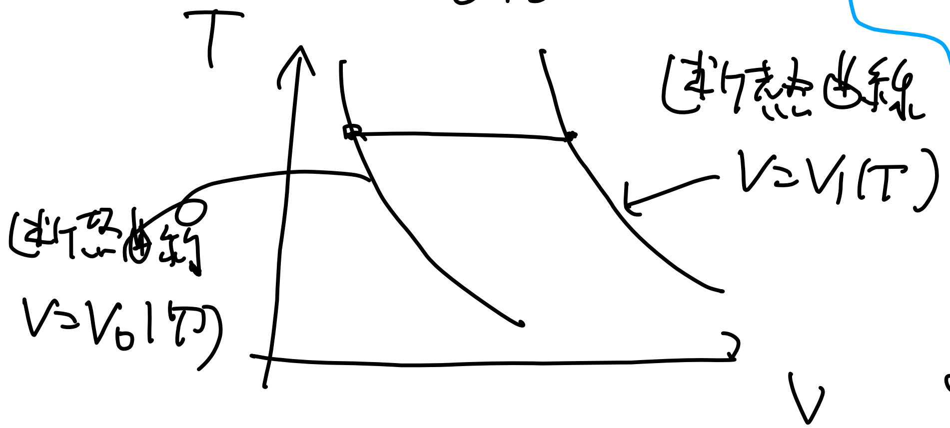
：任意の物質に対して

$$\frac{Q[(T,V_0)\xrightarrow{\text{準}}(T,V_1)]}{Q[(T',V_0')\xrightarrow{\text{準}}(T',V_1')]}=\frac{T}{T'}$$

$$\Updownarrow$$

$$\boxed{\frac{Q[(T,V_0)\xrightarrow{\text{準}}(T,V_1)]}{T}=\frac{Q[(T',V_0')\xrightarrow{\text{準}}(T',V_1')]}{T'}}$$

あるいは



$$\underline{\frac{d}{dT}\left[\frac{Q[(T,V_0(T))\xrightarrow{\text{準}}(T,V_1(T))]}{T}\right]=0}$$

§ レポート

(1) ファンデルワールス気体に対して η_c を直接計算して、

$$\eta_c = 1 - \frac{T_-}{T_+}$$

であることを確認せよ。

(2) カルノーの定理を使ってエネルギー~~等式~~方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

を導出せよ。