

# カルノ - サイクル

by T. Koyama

## 1 . カルノ - サイクル

カルノ - サイクルは、次の4段階で初期状態に戻るサイクルである。

- ( 1 ) 等温膨張[ A :  $(T_1, V_A)$    B :  $(T_1, V_B)$  ]
- ( 2 ) 断熱膨張[ B :  $(T_1, V_B)$    C :  $(T_2, V_C)$  ]
- ( 3 ) 等温圧縮[ C :  $(T_2, V_C)$    D :  $(T_2, V_D)$  ]
- ( 4 ) 等温膨張[ D :  $(T_2, V_D)$    A :  $(T_1, V_A)$  ]

まず ( 1 ) 等温膨張では、等温で膨張するのであるので、流れ込んだ熱量が全て仕事として消費されることを意味している。AからBの状態へ等温膨張する場合、外部になされる仕事  $W_{A \rightarrow B}$  は、状態方程式  $PV = nRT_1$  を利用して、

$$dw = PdV = \frac{nRT_1}{V} dV$$
$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} dw = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (1)$$

にて与えられる。ここで、仕事の符号は外に対してなされる仕事を正に取った。(通常の熱力学の教科書では、現在考慮している系のエネルギー - に着目するので、外部になした仕事は負となる。)

等温ではこの仕事は流れ込んだ熱量  $Q_1$  に等しいので、

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (2)$$

が成立する。

次に ( 2 ) 断熱膨張で、Bの状態がCの状態へと変化するとしよう。断熱準静的過程では、熱の移動が存在しないのエントロピー - の流れはない。つまり  $dS = 0$  である。したがって、熱力学的関係式は、

$$dE = TdS - PdV = -PdV \quad (3)$$

となる。エントロピー - による熱の流入出がないということは、内部エネルギー - は温度のみの関数であるということである。したがって、内部エネルギー - の温度による変化は、定積モル比熱を  $C_V$  として、 $dE = C_V dT$  にて与えられる。また状態方程式から  $PV = nRT$  であり、これらを式(3)に代入することによって、

$$C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$
$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad (4)$$
$$\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \text{const.}$$

を得る。ここで、定圧モル比熱  $C_p$  と定積モル比熱  $C_V$  の比を  $\gamma$  と置くと、マイヤ - の関係

式を用いて

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + nR}{C_v} = 1 + \frac{nR}{C_v} \quad (5)$$

と変形でき、式(4)から、

$$\ln T + \frac{nR}{C_v} \ln V = \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (6)$$

$\therefore TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

であることがわかる。さらに状態方程式  $T = PV / (nR)$  を代入して、

$$TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (7)$$

$\therefore PV^\gamma = nR \text{const.} = \text{const.}$

を得る。したがって、(2) 断熱膨張過程では、

$$PV^\gamma = P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma = \text{const.} \quad (8)$$

が成立する。

式(3)より、断熱膨張過程において外部になす仕事  $W_{B \rightarrow C}$  は、式(8)を用いて、

$$\begin{aligned} W_{B \rightarrow C} &= \int_{V_B}^{V_C} P dV = \int_{V_B}^{V_C} \frac{P_B V_B^\gamma}{V^\gamma} dV = P_B V_B^\gamma \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= P_B V_B^\gamma \left[ \frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_B}^{V_C} = P_B V_B^\gamma \left[ \frac{V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] \\ &= \frac{P_B V_B^\gamma V_C^{1-\gamma} - P_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} = \frac{P_C V_C^\gamma V_C^{1-\gamma} - P_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \quad (9) \\ &= \frac{P_C V_C - P_B V_B}{1-\gamma} \\ &= \frac{nRT_2 - nRT_1}{1-\gamma} = \frac{nR}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = \frac{C_p - C_v}{1 - C_p / C_v} (T_2 - T_1) \\ &= C_v (T_1 - T_2) \end{aligned}$$

と与えられる。興味深い点は、この断熱膨張の外部への仕事が、定積における温度変化に伴う内部エネルギー - 変化と等価となっている点である。これはエネルギー - の保存から以下のように理解することが出来る。すなわち、断熱膨張であるので、エネルギー - 保存則から、外部への仕事は、内部エネルギー - 減少に等しい。この時、内部エネルギー - 自身は終始温度のみの関数として表現でき、かつ内部エネルギー - は体積（絶対値）には依存しない（ジュールの法則）ので、結局、この場合のエネルギー - 変化量は、体積を固定し、温度のみの内部エネルギー - 変化である  $dE(T) = C_v dT$  と等価となるのである。

さて、次に(3) 等温圧縮でCの状態からDの状態へと変化する場合、外部からなされ

た仕事  $W_{C \rightarrow D}$  は全て系から流れ出す熱量  $Q_2$  に等しいので、

$$W_{C \rightarrow D} = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} = Q_2 \quad (10)$$

となる。

最後に断熱圧縮では、Dの状態からもとのAの状態へもどる。この時の仕事  $W_{D \rightarrow A}$  は、断熱膨張の場合と同じように、

$$W_{D \rightarrow A} = C_V(T_2 - T_1) \quad (11)$$

と与えられる。式(1)(9)(10)(11)より、一連の外部へなされた仕事を総和すると、

$$\begin{aligned} W &= W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A} \\ &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + C_V(T_1 - T_2) + nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} + C_V(T_2 - T_1) \\ &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \\ &= nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \quad (12)$$

となる。ここで、断熱過程における式(6)

$$\begin{aligned} T_2 V_C^{\gamma-1} &= T_1 V_B^{\gamma-1}, \quad T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \\ \therefore \frac{V_B}{V_A} &= \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \quad (13)$$

を用いた。これより、仕事効率  $\eta$  (流入した熱  $Q_1$  がどれだけ外部への仕事に変換されたか) は、

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A}}{nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (14)$$

となり、理想状態では、温度のみの関数となる。またこの結果は仕事効率が必ず  $\eta < 1$  であることを意味している。(  $T_1 > T_2 > 0$  )

## 2. マイヤ - の関係式

断熱過程では、外部との熱の移動が存在しないのエントロピ - は流れない。つまり  $dS = 0$  である。また系の体積変化も  $dV = 0$  であるならば、結局熱力学的関係式は、

$$dE = TdS - pdV = 0 : (\text{外部とのやり取りについてののみ}) \quad (15)$$

となり、外部との熱および仕事のやり取りはなくなる。この場合、内部エネルギー -  $E$  自身

は温度のみの関数  $E(T)$  となる(つまり自分自身の温度のみの変化によるエネルギー - 変化のみが残る)。したがって、定積モル比熱を  $C_V$  とすると、

$$dE(T) = C_V dT \quad (16)$$

となる。

次に系の体積が等圧  $dP = 0$  で変化する場合を考えよう。外部との熱の移動はないとするので  $dS = 0$  である。結局、

$$\begin{aligned} d'Q &= dE(T) + PdV \\ &= C_V dT + PdV \\ &= C_V dT + d(PV) - VdP \\ &= C_V dT + d(nRT) - VdP \\ &= C_V dT + nRdT \end{aligned} \quad (17)$$
$$\therefore \frac{d'Q}{dT} = C_p = C_V + nR$$

となり。マイヤ - の関係式が導かれる。