カルノーサイクル

by T. Koyama

１．カルノーサイクル

カルノーサイクルは、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：$(T_1, V_A) \to$ Ｂ：(T_1, V_B)]
（２）断熱膨張[Ｂ：$(T_1, V_B) \to$ Ｃ：(T_2, V_C)]
（３）等温圧縮[Ｃ：$(T_2, V_C) \to$ Ｄ：(T_2, V_D)]
（４）等温膨張[Ｄ：$(T_2, V_D) \to$ 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$W_{A \to B}$は、状態方程式$PV = nRT_1$を利用して、

$$
\begin{aligned}
&dw = PdV = \frac{nRT_1}{V} dV \\
&W_{A \to B} = \int_{V_A}^{V_B} dw = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}
\end{aligned}
\tag{1}
$$

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、

$$
Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{2}
$$

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、

$$
dE = TdS - PdV = -PdV \tag{3}
$$

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、

$$
\begin{aligned}
&C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \\
&\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V}\frac{dV}{V} = 0 \\
&\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \text{const.}
\end{aligned}
\tag{4}
$$

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γと置くと、マイヤーの関係

式を用いて

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} \tag{5}$$

と変形でき、式(4)から、

$$\begin{aligned} &\ln T + \frac{nR}{C_V}\ln V = \ln T + (\gamma - 1)\ln V = \ln TV^{\gamma-1} = \text{const.} \\ &\therefore\ TV^{\gamma-1} = \text{const.} \end{aligned} \tag{6}$$

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、

$$\begin{aligned} &TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{nR}V^{\gamma-1} = \text{const.} \\ &\therefore\ PV^{\gamma} = nR\text{const.} = \text{const.} \end{aligned} \tag{7}$$

を得る。したがって、（２）断熱膨張過程では、

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

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$W_{B\to C}$は、式(8)を用いて、

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

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$W_{C\to D}$は全て系から流れ出す熱量Q_2に等しいので、

$$W_{C\to D} = nRT_2 \ln\frac{V_C}{V_D} = Q_2 \tag{10}$$

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$W_{D\to A}$は、断熱膨張の場合と同じように、

$$W_{D\to A} = C_V(T_2 - T_1) \tag{11}$$

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、

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

となる。ここで、断熱過程における式(6)

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

を用いた。これより、仕事効率η（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、

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

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．マイヤーの関係式

　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ーは流れない｡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、

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

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、

$$dE(T) = C_V dT \tag{16}$$

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、

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

となり。マイヤーの関係式が導かれる。