

16. 熱力学第 1 法則の無限小表現

まずは，“熱力学的”エネルギー保存則である，7章で取り上げた**熱力学第 1 法則**について，微分・積分を用いた表現に修正していくことにしよう。これ以降心に留めておいてほしいことは，数式変換が大事なのではなく，これまで積み重ねてきた熱力学における気体の振る舞いのイメージが，微分・積分という，数学的な表現ではどうなりますか？ という，ひとつの表現の仕方であるということだ。つまり，気体の状態をあらわす式が微分・積分を用いてかかれなくてはならないというようなものではなく，微分・積分を用いるとこうなりますよという表現の仕方の違いに過ぎないと思えることが大切なのだ。

熱力学第 1 法則の無限小表現（7 章参照）

7章で登場した**熱力学第 1 法則**は，図 16-1（図 7-4 再掲）のように，シリンダの外側から加熱した場合を考えて，気体が吸収した熱量 ΔQ [J]，気体の内部エネルギー増加分 ΔU [J]，気体が外にした仕事 W [J] の間に成り立つ，

$$\Delta Q = \Delta U + W \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

（7 章③式再掲）

という“熱力学的”エネルギー保存

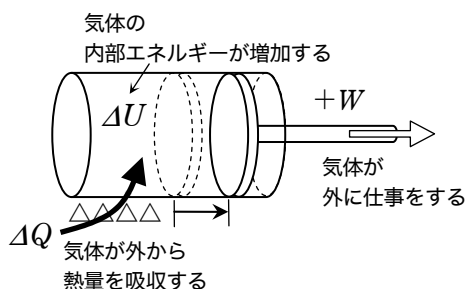


図 16-1（図 7-4 再掲）

則のことであつた。

それでは、微分・積分を用いた表現に修正するために、この①式を無限小過程（ほんのちょこっとだけ変化させた場合）で考えてみることにしよう。すると、①式は、次のようにかけることになる。

$$\delta Q = dU + \delta W \quad \cdots \cdots ②$$

①式から②式への修正を、それぞれ丁寧に解説しよう。

まずは、**気体の内部エネルギーの増加分** $\Delta U \rightarrow dU$ の修正について。すでに、16章の**微分や偏微分**のところでも触れているように、無限小増加分を示す場合には、記号“ Δ ”が“ d ”に変わるのだ。そして、“ dU ”という無限小増加分は、同時に、**内部エネルギー** U の**全微分**にもなっている点に注意しよう。

次に、**気体が外にした仕事** $W \rightarrow \delta W$ の修正について。記号に全微分をあらわす“ d ”ではなく、微小変化をあらわす“ δ （デルタ：delta）”が用いられていることからわかるように、**気体が外にした仕事の微小増加分** δW は数学的には**全微分ではない**！ よって、全微分と区別するため、微小変化をあらわす“ δ ”を用いて“ δW ”としたり、“ d ”とダッシュをつけて“ $d'W$ ”として表現するのが一般的だ。聖史式では、前者のほうの表現を採用する。

また、ここが重要なのでよく理解してほしいのだが、**気体が外にした仕事の微小増加分** δW は、**気体の圧力** p と、**気体の体積** V の**無限小増加分** dV を用いて、

$$\delta W = p dV \quad \cdots \cdots ③$$

と表現できるのだ。

・・・おやおや？ ③式は、何か変ではないか？ 圧力 p が一定の場合の気体の体積増加分 ΔV から、気体が外へする仕事 W を、

$$W = p \Delta V$$

として求める、**定圧変化**の場合ならばよいだろうが、どんな場合でも、**気体が外にした仕事を求めるのに**、③式を用いるのはおかしいと感じられたのではなかろうか。実際、8章の**定圧変化**のところを再度見直していただければ、さらにこの疑問が湧いてくるに違いない。しかし、③式を用いられるということが、**熱力学第1法則の無限小過程**を考えるとということと深く結びついているのである。

これは、無限小過程を考えたときの気体が外にした仕事 δW を求める場合、気体の体積が dV だけ増加したとしても、その程度の体積変化では気体の圧力 p が変化しないと考えてよいということである。言い換えるならば、気体の圧力 p が変化しないほどの無限小体積増加分 dV を無限小過程として定義したと考えてもよい。

ところで、実際に、体積がたとえば V_1 から V_2 まで増加した場合、気体が外にした仕事 W を求めるには、③式を積分して求めることになる。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \cdots \cdots \textcircled{4}$$

ここで、④式が、③式の単なる積分ではない点に注意してほしい。なぜなら、仕事の微小増加分 δW は、数学的に全微分ではないため、簡単に積分できないのだ。つまり④式は、気体の体積が dV だけ増加したとしても、気体の圧力 p が変化しないとみなせる無限小過程を、気体の体積を V_1 から V_2 まで変化させて、それぞれの体積における仕事の無限小増加分を足し合わせたものとして求めた仕事なのである。

よって、気体の圧力 p が一定でない場合でも、 p が体積 V の関数 $p = p(V)$ で表現できるのなら、④式で、 V の関数である p も変数 V で積分されるから、気体が外にした仕事 W を直接求めることができるのだ。

最後に、気体が吸収した熱量 $\Delta Q \rightarrow \delta Q$ の修正についてだ。今述べたように、圧力 p が一定とみなせるほどの無限小過程では、吸収した熱量も微小量となるはずだ。この吸収熱量の微小変化分 δQ も数学的には全微分ではない！ よって、全微分と区別するため、微小変化をあらわす“ δ ”を用いて“ δQ ”としたり、“ d ”を用いて“ $d'Q$ ”として表現する。

以上により、①式でこれまで表現してきた熱力学第 1 法則の無限小表現は、気体の圧力 p が一定とみなせるほどの体積変化をする無限小過程を考えて、②式に③式を代入した、

$$\delta Q = dU + p dV \quad \cdots \cdots \textcircled{5}$$

と表現してもよいわけだ。

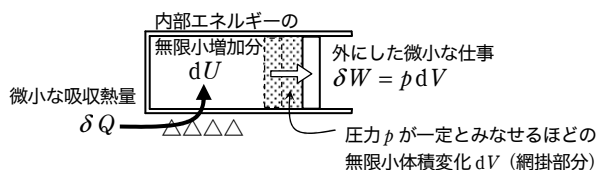
熱力学第 1 法則の無限小表現

気体の圧力 p [Pa] が一定とみなせるほどの体積変化（無限小増加分 dV [m³]）をする無限小過程において、気体が吸収する微小な熱量 δQ [J]，気体の内部エネルギーの無限小増加分 dU [J] の間に成り立つ，

$$\delta Q = dU + p dV \quad \cdots \cdots \textcircled{5} \text{ (再掲)}$$

の“熱力学的”エネルギー保存則が，熱力学第 1 法則の無限小表現。

ここで， dU および dV は数学的に全微分であるが， δQ は全微分ではない。

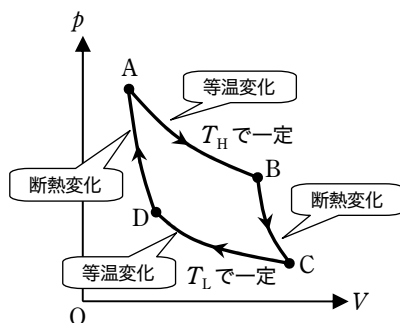


熱力学第 1 法則の無限小表現を用いたカルノー・サイクル再考

(12 章参照)

サディ・カルノーが，熱機関の熱効率には限界があることを明らかにした，熱効率が最大となるサイクルである，カルノー・サイクル (Carnot's cycle) について，熱力学第 1 法則の無限小表現を用いて再度考察してみよう。12 章で紹介したが，カルノー・サイクルとは， p - V 図上にかくと図 16-2 (図 12-1 再掲) のように，等温変化と断熱変化を交互におこなうようなサイクルのことだ。

1 サイクルについて，気体が外にする仕事を中心に確認していくことにしよう。それぞれの状態量を図 16-3 のようにおく。



A→B の等温変化

高熱源（温度 T_H ）に接触させたまま等

カルノー・サイクル
図 16-2 (図 12-1 再掲)

温変化 (等温膨張) させる。等温変化なので内部エネルギーは変わらない ($dU=0$)。

よって、熱力学第1法則より、気体が吸収する熱量を Q_1 とすると、それが気体が外へした仕事 $W_{B\leftarrow A}$ と等しくなる ($Q_1=W_{B\leftarrow A}$)。

この変化で気体が外へした仕事 $W_{B\leftarrow A}$ は、
④式のようにして直接求めると、

$$W_{B\leftarrow A} = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad \cdots \cdots \textcircled{6}$$

となる。カルノー・サイクルであつかう気体は理想気体なので、理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、圧力 p は、

$$p = nRT \cdot \frac{1}{V}$$

という V の関数として表現されるから、気体が吸収する熱量 Q_1 は、⑥式より、

$$Q_1 = W_{B\leftarrow A} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT_H [\ln V]_{V_A}^{V_B} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

とかける。ちなみに、“ $\ln$ ” は**ネイピア数** (Napier's constant : $e=2.71828\cdots$) を底とする**自然対数** (natural logarithm) で、“ $\log_e$ ” とか単に “ $\log$ ” とだけかく場合もある。この本では、自然対数であることを強調した “ $\ln$ ” で統一する。

B→C の断熱変化

断熱変化 (断熱膨張) であるから、外部との熱のやり取りが無い ($\delta Q=0$)。

熱力学第1法則 ($\delta Q=dU+\delta W$) より、

$$\delta W = -dU$$

となるから、気体が外に仕事をする仕事 $W_{C\leftarrow B}$ は、内部エネルギーの積分で、

$$W_{C\leftarrow B} = -\int_{U_B}^{U_C} dU = U_B - U_C \quad \cdots \cdots \textcircled{8}$$

と求められる (U_B および U_C は、状態 B および C の内部エネルギー)。

内部エネルギーの変化 ΔU は、いつでもその気体の定積モル比熱 C_V を用いて、
 $\Delta U = nC_V \Delta T$ とかけたので (→9章参照)、それを用いると、⑧式は、

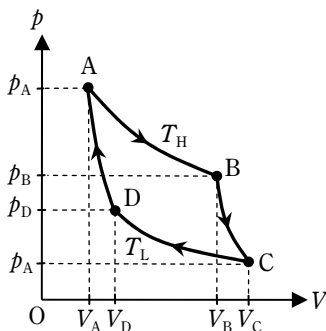


図 16-3

$$W_{C \leftarrow B} = U_B - U_C = nC_V(T_H - T_L) \quad \dots\dots\dots ⑨$$

となる。

C→D の等温変化

低熱源（温度 T_L ）に接触させたまま等温変化（等温圧縮）させるので、気体が外へ放出する熱量 Q_2 と、気体が外からされる仕事 $W_{D \leftarrow C}$ の関係は、熱力学第 1 法則より、 $Q_2 = -W_{D \leftarrow C}$ となる。よって、

$$Q_2 = -W_{D \leftarrow C} = -\int_{V_C}^{V_D} p dV = -nRT_L \int_{V_C}^{V_D} \frac{1}{V} dV = nRT_L \ln \frac{V_C}{V_D} \quad \dots\dots\dots ⑩$$

となる。符号に注意。

D→A の断熱変化

断熱変化（断熱圧縮）であるから、外部との熱のやり取りが無い。気体が外からされた仕事 $W_{A \leftarrow D}$ は、内部エネルギーの積分で、

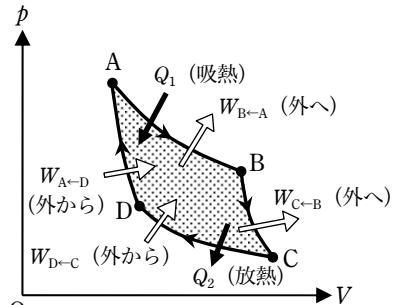
$$W_{A \leftarrow D} = -\int_{U_D}^{U_A} dU = U_D - U_A = nC_V(T_H - T_L) \quad \dots\dots\dots ⑪$$

となる。こちらも符号に要注意。

それぞれの熱量と仕事の出入りの関係を混乱しないように図 16-4（図 12-3 再掲）に載せた。よく見ながら確認してほしい。

1 サイクルで気体が外にする仕事

カルノー・サイクル 1 サイクルで気体が外にする仕事 W は、図 16-4 の網掛け部分の面積であるが、これは、⑦式、⑨式、⑩式、⑪式より、次のように求められる。



熱量と仕事の出入り
図 16-4 (図 12-3 再掲)

$$\begin{aligned}
W &= \oint_{A \leftarrow D \leftarrow C \leftarrow B \leftarrow A} p dV = W_{B \leftarrow A} + W_{C \leftarrow B} + (-W_{D \leftarrow C}) + (-W_{A \leftarrow D}) \\
&= \left(nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \right) + (nC_V(T_H - T_L)) + \left(-nRT_L \ln \frac{V_C}{V_D} \right) + (-nC_V(T_H - T_L)) \\
&= nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} = Q_1 - Q_2 \quad \cdots \cdots \textcircled{12}
\end{aligned}$$

ここで出てきた積分の記号インテグラルに丸がついた “ $\oint$ ” という記号は、**周回積分**という積分を下さい、という数学の積分記号である。右下にその周回経路を明記するのが一般的で、今回のカルノー・サイクルでは $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ のぐるっと一周する経路での $p dV$ の周回積分が、図の網掛け部分（1 サイクルで気体が外にする仕事 W ）となるので、この記号を用いて表現できるので。

問題

12 章でカルノー・サイクルを扱ったときに結果だけを紹介した、高熱源の絶対温度 T_H と、低熱源の絶対温度 T_L 、および、気体の吸収した熱量 Q_1 、気体の放出した熱量 Q_2 の間にある、次のような関係式を導出せよ。

$$\frac{Q_1}{T_H} = \frac{Q_2}{T_L} \quad \cdots \cdots \textcircled{13} \quad (12 \text{ 章} \textcircled{2} \text{ 式再掲})$$

それでは、 $\textcircled{13}$ 式を導出するために、仕事に注目して求めた結果の $\textcircled{12}$ 式以外で、カルノー・サイクルからわかることを図 16-3 を見ながらかき出していこう。

まずは、 $A \rightarrow B$ の等温変化について。等温変化ということは、“ターボ・ピーシー” の “ターボ ($T = \text{Bo}$)” にあたり、“ボイルの法則 ($pV = \text{一定}$)” が成り立つから (→ 4 章参照) 、

$$p_A V_A = p_B V_B \quad \cdots \cdots \textcircled{14}$$

が成立する。

同様に、 $C \rightarrow D$ も等温変化なので、“ボイルの法則” が成り立つから、

$$p_C V_C = p_D V_D \quad \cdots \cdots \textcircled{15}$$

が成立する。

また、 $B \rightarrow C$ および $D \rightarrow A$ は断熱変化なので、“ポアソンの法則 ($pV^\gamma = \text{一定}$)”
が成り立つので (→9章参照),

$$p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma \quad \dots\dots\dots ⑬$$

$$p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma \quad \dots\dots\dots ⑭$$

の関係もある。ちなみに、 γ は比熱比である。

⑭式から、⑭式、⑬式、そして⑮式を代入して、

$$\begin{aligned} \frac{V_A}{V_B} &= \frac{p_B}{p_A} = \frac{\overset{⑬}{\left(\frac{p_C V_C^\gamma}{V_B^\gamma} \right)}}{\underset{⑭}{\left(\frac{p_D V_D^\gamma}{V_A^\gamma} \right)}} = \frac{\left(\frac{p_C (V_C V_C^{\gamma-1})}{V_B^\gamma} \right)}{\left(\frac{p_D (V_D V_D^{\gamma-1})}{V_A^\gamma} \right)} \overset{⑮}{=} \frac{\left(\frac{p_D V_D V_C^{\gamma-1}}{V_B^\gamma} \right)}{\left(\frac{p_D V_D V_D^{\gamma-1}}{V_A^\gamma} \right)} = \frac{\left(\frac{V_C^{\gamma-1}}{V_B^\gamma} \right)}{\left(\frac{V_D^{\gamma-1}}{V_A^\gamma} \right)} = \frac{V_A^\gamma V_C^{\gamma-1}}{V_B^\gamma V_D^{\gamma-1}} \\ &\therefore \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} \end{aligned}$$

これはすなわち、

$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \quad \text{だから,} \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad \dots\dots\dots ⑯$$

の関係が、それぞれの体積 V_A , V_B , V_C , V_D の間にあることがわかる。

⑯式を、⑩式および⑫式に代入すると、それぞれ、

$$Q_2 = nRT_L \ln \frac{V_C}{V_D} = nRT_L \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \dots\dots\dots ⑰$$

$$\begin{aligned} W &= nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_L \ln \frac{V_B}{V_A} \\ &= nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \dots\dots\dots ⑱ \end{aligned}$$

となる。

したがって、⑦式、⑰式、⑱式より、

$$Q_1 : Q_2 : W = T_H : T_L : T_H - T_L$$

であることがわかる。

よって、 $Q_1 : Q_2 = T_H : T_L$ から、 $Q_1 T_L = Q_2 T_H$ 、すなわち、 $\frac{Q_1}{T_H} = \frac{Q_2}{T_L}$ が導ける。

この結果 (⑬式) は、くどいようだが、高熱源の絶対温度 T_H と、低熱源の絶対温度 T_L 、および、気体の吸収した熱量 Q_1 、気体の放出した熱量 Q_2 の間に成り立つ関係式である。この関係式が意味するところは、熱量 Q_1 と Q_2 がしつかり測定できれば、絶対温度を決めることができるということだ。

よって、絶対温度を正確に測定することのできる温度計としてカルノー・サイクルが利用できる。絶対温度は、 1.013×10^5 [Pa] の元で、水が凍る温度 (氷点) から、水が沸騰する温度 (沸点) までの、セルシウス温度と同じように 100 等分する温度目盛であるから、図 16-5 のように、低熱源では、氷と水の共存状態を作って水の氷点を維持し (これを T_L とする)、高熱源では水を沸騰させて沸点を維持する (こちらは温度目盛の定義により $T_H = T_L + 100$ である)。それらを熱源として、カルノー・サイクル (C) を動かし、熱機関が吸収する熱量 Q_1 と放出する熱量 Q_2 を正確に測定することで、⑬式の関係により、

$$\frac{Q_1}{T_L + 100} = \frac{Q_2}{T_L}$$

として、氷点の熱源の温度 T_L を絶対温度で正しく求めることができるのだ。

もちろんその値は、 $T_L = 273.15$ [K] となるはずであることは言わずもがな。

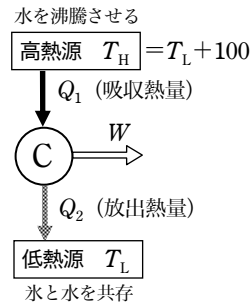


図 16-5