

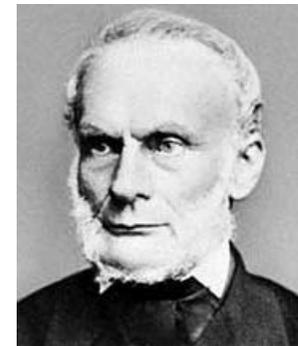
2014年6月17日

Carnotサイクルの熱効率を出発点に Clausius積分を導く

クラウジウス(1822-1888)

熱は、熱機関の中で、高温から低温へ落下するだけでなく、一部が仕事に変換されることを発表(1850).

不可逆過程の考え方をもとに、「**エントロピー**」の概念を導入(1854). 「**熱力学第二法則**」を確立.



Clausius積分のまとめ(可逆ではゼロ)

1. サイクルが方向を伴う**閉曲線**(closed curve)であることを思い返す。
2. 閉曲線を、**無限個の無限小(微小)**(infinitesimal)**可逆Carnotサイクル**に分割すると、閉曲線内部の**断熱線**(adiabatic line)が**相殺**される。
3. **Carnotサイクルの熱効率**(thermal efficiency)**特有**の、以下の性質を思い返す：高温熱源からの入熱量 $d'Q_1$ と高温度 T_1 の比は、低温熱源への放熱量 $d'Q_2$ と低温度 T_2 の比に等しい(Clausiusの関係式)。これを拠り所に、以下の議論を行うことを忘れてはならない。
4. おのおのの微小Carnotサイクルに対して、(微小)**熱量と温度の比**を立式する。**入熱側と放熱側に分けて**、無限個のサイクルの和として**積分**をとる(有限個の小さなCarnotサイクルで議論して、総和を無限大に近づけて、積分の定義に従っても同様の結果をうる)。
5. 2つの積分範囲を注意深く比べる。すると、**始点**(starting point)と**終点**(terminal point)は同じだけれども、**中継点が異なる**がゆえに、被積分関数(integrand) $d'Q/T$ は経路に依存しない**状態量**(state quantity/variable)であることに気づく。**エントロピーが状態量である根拠**となる(2限)。

6. 放熱側の積分経路(integration pass)を逆向きにとり, 入熱側と放熱側をあわせると, 積分範囲が閉曲線となる。サイクルゆえに, 明らかに, $d'Q/T$ を周回(一周)積分するとゼロになる。

7. 状態量 $d'Q/T$ の周回積分を Clausius積分とよぶ。2限目以降に学ぶエントロピーと関連が深い, 混同に注意。

(注)エントロピー (entropy): en(内部の)+trope(変化@ギリシャ語))

エンタルピー (enthalpy): en(内部の)+thalp(熱@ギリシャ語)) 語源は全く違う!

8. Clausius積分は, 可逆サイクルならばゼロ。

9. 分子(numerator)の熱量 $d'Q$ は非状態量であって, 分母(denominator)の絶対温度 T は状態量である。それにもかかわらず, その商(quotient)が状態量となることには, 注意を払う。

10. 書物によっては, 熱量に d' ではなく Δ や δ をつけたり(あるいは何もつけない), また, 積分ではなく総和記号(summation symbol)を用いるが, 考え方の筋道には本質的な差異はない。

Clausius積分のまとめ(不可逆では負値)

11. **不可逆**(irreversible)過程とは、**摩擦**(friction)などのエネルギー損失(loss)を伴う変化である。不可逆サイクルの熱効率は、**理論最大熱効率**を与える可逆Carnotサイクルの熱効率よりも**小さい**。
12. 熱効率を**熱量比**で表す表式は、**可逆か不可逆かにも、Carnotサイクルであるか否かにも、何ら依存せず、熱力学第一法則だけから導かれる**。**可逆Carnotサイクルという仮定を課して、はじめて、温度比で表されることに注意**。
13. 11と12を使うと、 **$d'Q_1/T_1 < d'Q_2/T_2$** をうる。**不等号**(inequality sign)の向きに十分に注意せよ。間違えやすい。
14. **不等式13を使うことに注意しつつ、1-10と同じ手順で、サイクルを微小なサイクル(Carnotサイクルではない！)にわけて、無限個の不等式の和をとり積分を作る**。すると、**不可逆**サイクルにおいては、**Clausius積分は負値**となる(等号含まず)。これは、**Clausiusの不等式**(Clausius' inequality)とよばれる。

例題

1. Clausius積分の被積分関数 $d'Q/T$ の分母 T (絶対温度)が状態量である一方で、分子 $d'Q$ (微小熱量)は非状態量である。熱量を状態量で表現することができれば、熱量の(完全)微分を計算可能な意味において重要である。準静的過程(quasi-static process)に対する熱力学第一法則 ($d'Q = \dots$) に頼り、被積分関数を、状態量だけで表現せよ。

2. 不可逆サイクルに対するClausius積分と、可逆サイクルに対するClausius積分を統合せよ。すなわち、可逆・不可逆によらない一般表式に集約せよ。不等号に注意する。

演習問題（6月17日1限：金川）

1. Moutier（ムティエ）の定理を証明せよ：

「ある系が等温可逆サイクルを行うとき、サイクルの間に熱源から系に出入りする熱の総計はゼロであり、それゆえ、系がする正味の仕事もゼロである。」

[ヒント] 可逆サイクルに対するClausius積分を書き下し、よく眺める。等温ならば被積分関数を変形できないか。熱力学における最重要な出発点はどのような法則であったか。それを周回積分できないか。仕事と熱を関係付けるためにはどうすべきか。サイクルにおいては内部エネルギーはどうなるか（根拠も含め）、などを、ていねいに振り返る。

2. 講義の感想をかいてください。

エントロピー

T - S 線図

エントロピー

エントロピー (entropy)

エントロピーの導入

エントロピー

:

または

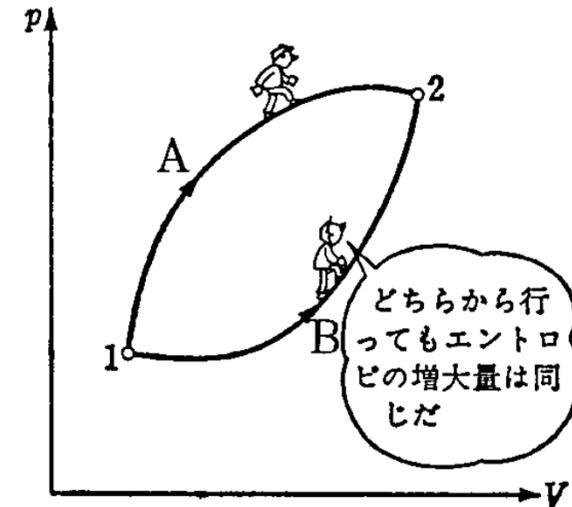
$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1A2} \frac{dQ}{T} + \int_{2B1} \frac{dQ}{T} = \int_{1A2} \frac{dQ}{T} - \int_{1B2} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{1A2} \frac{dQ}{T} = \int_{1B2} \frac{dQ}{T}$$

エントロピーは状態1と状態2の点だけで一義的に決まり、経路によらない。

※ エントロピーは状態量

☆ を状態2の状態1に対するエントロピーという。



エントロピーの導入

基準状態を0点にとると

$$S_{12} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^0 \frac{dQ}{T} + \int_0^2 \frac{dQ}{T} = -\int_0^1 \frac{dQ}{T} + \int_0^2 \frac{dQ}{T}$$

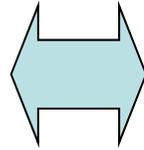
ここで $\int_0^1 \frac{dQ}{T} = S_1$, $\int_0^2 \frac{dQ}{T} = S_2$ とおけば,

$$\therefore S_{12} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

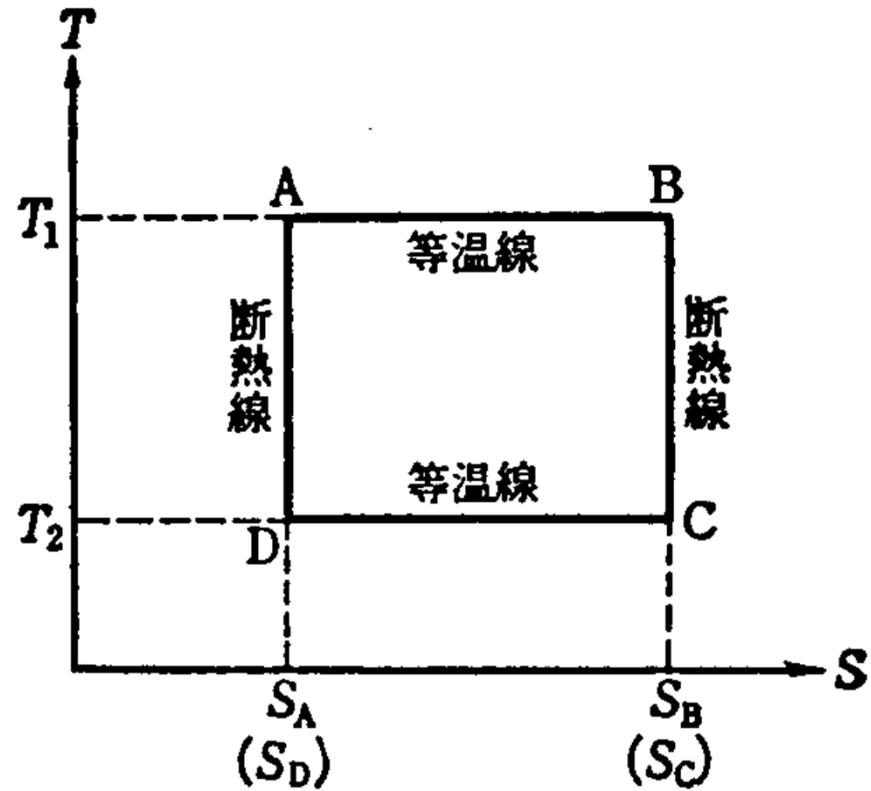
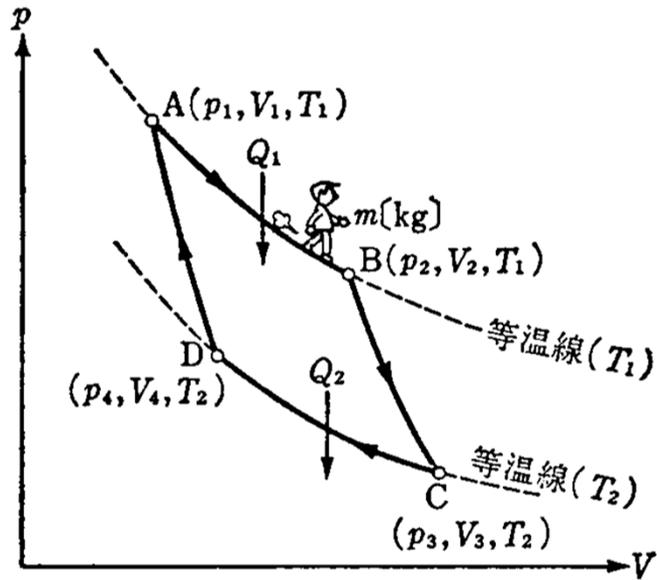
※ 2つの状態のエントロピー差は可逆変化による $\frac{dQ}{T}$ の積分値に等しい.

T-s線図

カルノーサイクルの
p-V線図



カルノーサイクルの
T-s線図



T-s線図

例題17

電動機の出力行験を行い、軸端出力10 kWの状態で30分間運転し、その摩擦熱を15 °Cの周囲の空気に伝えた。周囲の空気のエントロピー変化量を求めよ。