

熱機関において、1サイクルの間に、系が高温熱源(絶対温度 T_H) から得る熱エネルギーを Q_H 、系が低温熱源(絶対温度 T_L) に排出する熱エネルギーを Q_L 、さらに系が外界に行う仕事を W とする。

1. 熱機関の熱効率 η の定義式を記せ。
2. 熱機関の理想的極限としてのカルノー機関の熱効率 η_c の定義式を記せ。
3. カルノーの定理の不等式を記せ。
4. カルノーの定理の不等式よりクラウジウスの不等式を導き、その意味を述べよ。

(解答)

1. 題意より

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} \quad (1)$$

である。熱力学第一法則より、1サイクルにおいて、 $0 = (Q_H - Q_L) - W$ が成り立つので

$$\eta \equiv \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (2)$$

と書いてもよい。

2. カルノー機関の熱効率は次のように書ける。

$$\eta_c \equiv \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (3)$$

3. カルノーの定理の不等式は $\eta \leq \eta_c$ である。

4. 題意よりクラウジウス不等式は

$$\begin{aligned} \eta &\leq \eta_c \rightarrow 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \rightarrow \frac{T_L}{T_H} \leq \frac{Q_L}{Q_H} \\ &\rightarrow \frac{Q_H}{T_H} \leq \frac{Q_L}{T_L} \\ &\rightarrow \frac{Q_H}{T_H} + \frac{(-Q_L)}{T_L} \leq 0 \end{aligned} \quad (4)$$

と導ける。低温熱源に排出する熱エネルギーの符号を系が低温熱源から得る場合を正符号に選ぶと、クラウジウス不等式は形式的に美しい式に書けて、系が任意の2つの熱源(絶対温度 T_i , $i = 1, 2$) から得る熱エネルギー (Q_i , $i = 1, 2$) の比 Q_i/T_i の代数和(=符号も考慮した和)がゼロかマイナスであること、を意味することが分かる。

5. 備考：クラウジウス不等式は任意個数の熱源の組についても、また微小変化の場合にも拡張されることが分かった。その後、クラウジウスにより、エントロピーという物理量の発見、熱力学第2法則のひとつの表現としての、断熱系におけるエントロピー増大の法則も発見された。カルノーの定理の不等式からクラウジウスの不等式が導かれ、エントロピーと、断熱系におけるエントロピー増大の法則の発見は特定の実験を経由しないで理論的考察のみによって行われたことは注目に値する。