絶対温度 T_{H} の高熱源と、絶対温度 T_{L} の低熱源を用いて、カルノー機関を考える。カルノーサイクルの各過程における、系 (理想気体の 1 モル) のする仕事 $W^{気体}$ と系が吸収する熱量 Q、即ち

1. 等温 T_{H} の下で、体積が V_{A} から V_{B} に膨張する過程 (i) において気体のする仕事 $W^{気体}_{AB}$ と系が吸収する熱量 Q_{AB}
2. 断熱膨張過程 (ii) において気体のする仕事 $W^{気体}_{BC}$ と系が吸収する熱量 Q_{BC}
3. 等温 T_{L} の下で、体積が V_{C} から V_{D} に圧縮する過程 (iii) において気体のする仕事 $W^{気体}_{CD}$ と系が吸収する熱量 Q_{CD}
4. 断熱圧縮過程 (iv) において気体のする仕事 $W^{気体}_{DA}$ と系が吸収する熱量 Q_{DA}

を求め、それらを用いて、カルノーサイクルの効率 η が

$$\eta = 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}} \tag{1}$$

となることを示せ。ただし、気体定数を R とする。

ここで必要な熱力学第一法則と理想気体の性質を列挙すると

第一法則：(内部エネルギーの変化) = (系が吸収した熱) − (系〔気体〕のした仕事)
$\rightarrow \quad dU = dQ - dW^{系〔気体〕}$
理想気体の 1 モルの状態方程式 :$PV = RT$
内部エネルギー : $U(T) = C_v T + \mathrm{constant}$
断熱過程 : $PV^{\gamma} = \mathrm{constant}$ or $TV^{\gamma-1} = \mathrm{constant}$ (γ : 比熱比)

各過程における気体がする仕事と系が吸収する熱量は、次のようになる。

1. 等温過程 (i)$A(P_A, V_A) \ \rightarrow \ B(P_B, V_B)$, $(V_A < V_B)$; $T = \mathrm{constant} = T_{\mathrm{H}}$

$$\begin{aligned} W^{気体}_{AB} &= \int_{V_A}^{V_B} P dV \quad (ただし、PV = RT_{\mathrm{H}}) \\ &= \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_{\mathrm{H}}}{V} dV \\ &= RT_{\mathrm{H}} \log \frac{V_B}{V_A}. \ (> 0) \end{aligned} \tag{2}$$

得られた結果を等温過程に対する第一法則に代入すると $Q_{AB} - W^{気体}_{AB} = 0.$

$$\therefore \ Q_{AB} = RT_{\mathrm{H}} \log \frac{V_B}{V_A} \ > 0 \tag{3}$$

となり、系は高熱源から Q_{AB} の熱量を吸収する。

2. 断熱膨張過程 (ii)$B(P_B, V_B) \ \rightarrow \ C(P_C, V_C)$; $d'Q = 0$

$$
\begin{aligned}
W^{\text{気体}}_{BC} &= \int_{V_B}^{V_C} PdV \quad (\text{ただし、} d'Q + (-pdV) = dU) \\
&= \int_{V_B(T_{\rm H})}^{V_C(T_{\rm L})} PdV \\
&= -C_v(T_{\rm L} - T_{\rm H}) \\
&= C_v(T_{\rm H} - T_{\rm L}). \qquad (4)
\end{aligned}
$$

断熱過程であるから $Q_{BC} = 0$.

3. 等温圧縮過程 (iii)$C(P_C, V_C) \ \rightarrow \ D(P_D, V_D)$; $T = \text{constant} = T_{\rm L}$

$$
\begin{aligned}
W^{\text{気体}}_{CD} &= \int_{V_C}^{V_D} PdV \\
&= RT_{\rm L} \log \frac{V_D}{V_C}. \ (< 0) \qquad (5)
\end{aligned}
$$

第一法則より,$Q_{CD} - W^{\text{気体}}_{CD} = 0$

$$
\therefore \ Q_{CD} = RT_{\rm L} \log \frac{V_D}{V_C} \ (< 0) \qquad (6)
$$

となり、系は低熱源へ $|Q_{CD}|$ の熱量を放出する。

4. 断熱圧縮過程 (iv)$D(P_D, V_D) \ \rightarrow \ A(P_A, V_A)$; $d'Q = 0$

$$
\begin{aligned}
W^{\text{気体}}_{DA} &= \int_{V_D}^{V_A} PdV \quad (\text{ただし、} d'Q + (-pdV) = dU = C_v dT) \\
&= (-) \int_{V_D(T_{\rm L})}^{V_A(T_{\rm H})} C_v dT \\
&= C_v(T_{\rm L} - T_{\rm H}). \qquad (7)
\end{aligned}
$$

断熱過程であるから $Q_{DA} = 0$.

以上より、1サイクル ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$) での系 (理想気体) のする仕事 $W^{\text{気体}}_{ABCDA}$ は

$$
\begin{aligned}
W^{\text{気体}}_{ABCDA} &\equiv W^{\text{気体}}_{AB} + W^{\text{気体}}_{BC} + W^{\text{気体}}_{CD} + W^{\text{気体}}_{DA} \\
&= RT_{\rm H} \log \frac{V_B}{V_A} + RT_{\rm L} \log \frac{V_D}{V_C} \\
&= Q_{AB} + Q_{CD} \qquad (8)
\end{aligned}
$$

となる。また、系 (理想気体) が吸収する熱量 Q_{ABCDA} は

$$
Q_{ABCDA} = Q_{AB} = RT_{\rm H} \log \frac{V_B}{V_A}. \qquad (9)
$$

従って、カルノーサイクルの効率 η は

$$
\begin{aligned}
\eta &\equiv \frac{W^{\text{気体}}_{ABCDA}}{Q_{ABCDA}} \quad (\text{ただし、} Q_{CD} < 0\ ,\ Q_{CD} = -|Q_{CD}|) \\
&= \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} \quad \left(\text{or} \quad \frac{Q_{AB} - |Q_{CD}|}{Q_{AB}}\right) \\
\to \eta &= \frac{RT_{\mathrm{H}} \log(V_B/V_A) + RT_{\mathrm{L}} \log(V_D/V_C)}{RT_{\mathrm{H}} \log(V_B/V_A)}.
\end{aligned} \tag{10}
$$

ここで断熱過程 (ii),(iv) においてポアソン法則より

$$
\begin{aligned}
T_{\mathrm{H}} V_B^{\gamma-1} &= T_{\mathrm{L}} V_C^{\gamma-1} \\
T_{\mathrm{H}} V_A^{\gamma-1} &= T_{\mathrm{L}} V_D^{\gamma-1} \\
\to \quad \therefore \ \frac{V_B}{V_A} &= \frac{V_C}{V_D}.
\end{aligned} \tag{11}
$$

式（11）を（10）に代入すると

$$
\begin{aligned}
\eta &= \frac{R(T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{L}}) \log(V_B/V_A)}{RT_{\mathrm{H}} \log(V_B/V_A)} \\
&= 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}
\end{aligned} \tag{12}
$$

となり、カルノー機関の熱効率 η は高熱源と低熱源の絶対温度の比のみに依存して、作業物質である系 (理想気体）には依存しない結果が得られた。