2024/06/02, 2023/09/30
戸田昭彦（広島大学）

（発展6）カルノーの定理，カルノー関数とカルノーサイクル：熱素説と熱力学第1･第2法則

カルノーの定理について，最初に示された19世紀当時の熱素説に基づく証明と，第1･第2法則に基づく証明を示す。また備考では，温度差無限小の可逆熱機関の効率から定義され，カルノーの定理に基づき普遍関数として高温熱源温度だけで決まるカルノー関数について，カルノーの定理の実験的証明のために考案されたカルノーサイクルを利用した評価法を，伝熱量と仕事量の橋渡しとなる役割も含めて詳しく紹介する。

（文献）サヂ･カルノー，広重徹「カルノー･熱機関の研究」みすず書房
高林武彦「熱学史」海鳴社
朝永振一郎「物理学とは何だろうか」上 岩波新書
山本義隆「熱学思想の史的展開」筑摩書房

カルノーの定理

2つの熱源による熱機関の効率ηについては，可逆熱機関の効率 η_rが上限となる：$\eta \le \eta_\mathrm{r}$

$\eta = W/Q_2$　　ただし，Wは外部への仕事の総量，Q_2は高温熱源からの加熱量

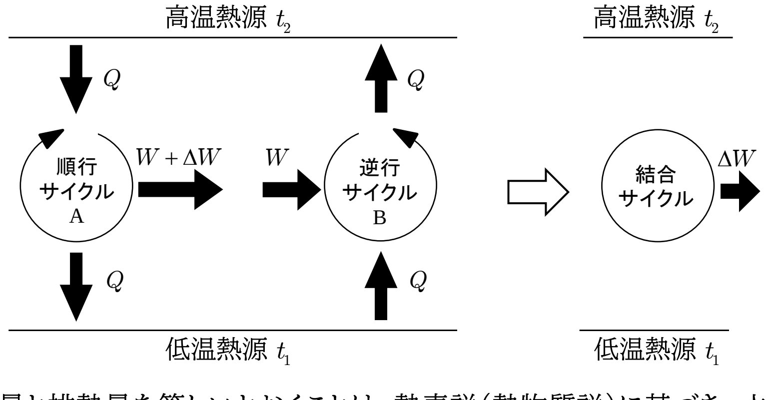
・全ての可逆熱機関の効率η_rは互いに等しく，2つの熱源の温度のみで決まる。
すなわち，η_rは熱源の温度t_1, t_2 $(t_1 < t_2)$のみの関数$\eta_\mathrm{r}(t_1, t_2)$となる。

・不可逆熱機関の効率 η_ir は，$\eta_\mathrm{ir} < \eta_\mathrm{r}$ となる。

熱素説に基づくカルノーの定理の証明

カルノーの定理が初めて示された1824年当時（今から丁度200年前），伝熱は熱素（カロリック）と名付けられた物質の移動によるものと考えられていた。熱の仕事当量の関係も知られておらず，エネルギー保存則に基づけば本来成り立つはずの熱機関における（単位をエネルギーに統一して得られる）$\Delta Q = W$の関係も想定されていなかった。また，物質としての熱素量Qは状態量になると考えられたため，1サイクル後に元の状態に戻る作業物体内では $\Delta Q = 0$ となることが想定され，加熱量と排熱量は等しくQとなる。そのような当時の熱素説に基づけば，下図のように伝熱量を共通としてWが異なる2つのサイクルを想定し比較することができる。このとき，無から仕事を取り出すことのできる「第1種の永久機関」が否定されることを根拠として，結合サイクルで$\Delta W > 0$ となり得ないこと，すなわち，サイクルAでは必ず $\Delta W \le 0$ となることを結論できる。

この場合にも，熱力学第1･第2法則に基づく（クラウジウスによる）次項の証明と同様にして，熱機関の効率 $\eta = W/Q$ について，可逆熱機関同士では互いに等しいこと（可逆熱機関の効率が2つの熱源温度のみで決められること），不可逆熱機関の効率η_irは可逆熱機関の効率η_rを超えないこと（最大の効率は可逆熱機関で得られ，$\eta_\mathrm{ir} \le \eta_\mathrm{r}$ となること）が示される。熱素量の保存則という，後に正しくないことが明らかとなる前提に基づいていたとしても，後の第2法則に繋がる独創的な論法がカルノーサイクルやカルノー関数と共に提示された意義は大きいとの歴史的評価がなされている。



追補1）熱機関で加熱量と排熱量を等しいとおくことは，熱素説（熱物質説）に基づき，水力機関で水量が保存されることと同様に考えることに相当している。一方，現代の我々からすると奇異ではあるが，エネルギー保存則がなかった当時の上記証明では，仕事が無に帰すること（$\Delta W < 0$）は可とされていたようである。エネルギー保存則の下，仕事に要するエネルギーの由来を考えると，作業物質は1サイクル後に元の状態に戻るので，熱源との間の

伝熱時のエネルギー移動が必要となり，仕事も無に帰さない。後にクラウジウスは，エネルギー保存則と伝熱などの不可逆性を2つの熱力学法則として並立し，カルノーの定理が成り立つことを示し，さらにはクラウジウスの定理を通して，可逆伝熱時に変化せず移動する量は熱量Qではなくエントロピー（$\Delta S = Q/T$）であることを示した。

熱力学第1法則： エネルギー保存則（$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$　なお，伝熱量Qもエネルギー単位で表記）

熱力学第1法則の表式は，内部エネルギーUが状態量（示量変数）となることを前提とし，状態変化の際の増減ΔUは，途中の経路に依らず，変化前後の状態 U_1, U_2 のみで決められる。また，その増減は，仕事と伝熱によるエネルギー移動量の和に等しく，エネルギー保存則が成り立つ。すなわち，エネルギーの無からの生成や無への消滅は起こらない。本法則に基づけば，熱機関の1サイクルでは$\Delta U = 0$ から$W = \Delta Q = Q_2 - Q_1$の関係が成り立つので，効率ηは次式となる。

$$\eta = W/Q_2 = (Q_2 - Q_1)/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2$$

熱力学第2法則： ある種の巨視的な変化は不可逆である。

熱力学第1法則（エネルギー保存則）に反しない全ての変化が自然界で起こりうるとは限らない。

第2種の永久機関（熱力学第1法則のみに基づく効率 100%の熱機関）の否定を意味する。

互いに等価な関係にあるクラウジウスの原理などの諸原理により表される。

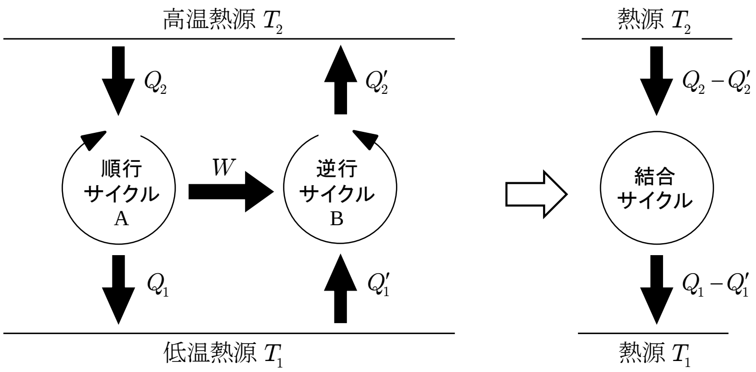
クラウジウスの原理： 低温物体から高温物体に伝熱し，他に何の変化も残さない過程は実現できない。

熱力学第1・第2法則に基づくカルノーの定理の証明（詳しくは<u>本文4・5章参照</u>）

下図のように，2つの熱源を共有し，当量の仕事 $W = Q_2 - Q_1 = Q_2' - Q_1'$を行う2つのサイクルAとBがある。Aの順行程とBの逆行程とが結合すると，2つの熱源間の自発的な伝熱を表すサイクルとなる。クラウジウスの原理から，結合サイクルでは高温熱源から低温熱源への伝熱のみが可能である。この条件は，伝熱が生じないときも含めて，以下のように表される。

$$Q_2 - Q_2{}' = Q_1 - Q_1{}' \geq 0$$

両サイクルAとBが共に可逆のとき，結合サイクルの逆サイクルも可能となる。そこで，順，逆どちらかのサイクルで伝熱が生じると，その逆のサイクルは必ずクラウジウスの原理に反することになり，そもそも，当量の仕事を行う可逆サイクル同士の結合サイクルに伝熱は起こらず，系全体には何の変化も生じないことになる。すなわち，$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' = 0$であり，$Q_2 = Q_2'$，$Q_1 = Q_1'$なので，可逆サイクルAとBは熱機関としては全く同じ働きをすることになり，等しい効率η_rをもつ。



一方，不可逆サイクルで生じた変化は，他に何の変化も残すことなく元に戻すことができないはずである。そこで，上図の結合過程で，順行サイクルAが不可逆のとき，生じた変化を逆行サイクルBで完全に元に戻すことはできないので，この結合過程には何らかの変化が必ず残ることになる。結合サイクルで起こりうる変化は伝熱のみなので，$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' > 0$となり，以下の不等式が成り立つ。

$$\eta_\mathrm{A} - \eta_\mathrm{B} = W/Q_2 - W/Q_2{}' = (W/Q_2 Q_2{}')(Q_2' - Q_2) < 0$$

ただし，図の結合過程でサイクルBは逆行運転されており，サイクルAとBの順行時の効率 $\eta_\mathrm{A}, \eta_\mathrm{B}$ を比較するとき，サイクルBは可逆であるとの前提がある。つまり，$\eta_\mathrm{A} < \eta_\mathrm{B} = \eta_\mathrm{r}$であり，$\eta_\mathrm{ir} < \eta_\mathrm{r}$となる。

備考1）カルノー関数 $\Theta(t)$ とは

無限小温度差$\mathrm{d}t$の2つの熱源からなる可逆熱機関では，カルノーの定理に従い熱源温度のみで決まる効率η_rは，温度差なしではゼロであり，以下の通り，t 固定下での$\mathrm{d}t$に関する展開の1次の項で表される。

$$\eta_\mathrm{r}(t_1,t_2) = \frac{W}{Q_2} = \eta_\mathrm{r}(t-\mathrm{d}t,t) = \eta_\mathrm{r}(t,t) - (\frac{\partial \eta_\mathrm{r}}{\partial t_1})_{t_2}(t,t)\cdot \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)} \tag{1}$$

ただし，Q_2は高温熱源からの加熱量であり，高温熱源温度tのみで決まる$\Theta(t)$はカルノー関数と呼ばれる。

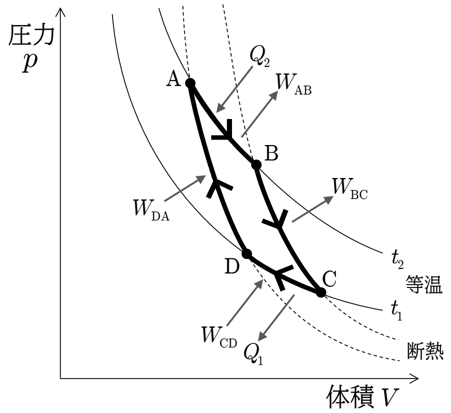
歴史的には，$\Theta(t)$が作業物質に依らずtのみで決まる普遍関数であることを実験的に示すことが，カルノーの定理の証明と捉えられ重要視された。検証には，カルノーサイクル（一般の作業物質で2つの熱源と伝熱を行う可逆サイクル）が用いられた。有限温度差の場合の効率も，備考4･5のように，無限小温度差可逆サイクルの重なりとして，熱素説（$\Delta Q=0$）あるいは熱力学第1法則（$\Delta Q = W$）に基づき$\Theta(t)$により表される。

備考2）一般の作業物質を用いたカルノーサイクル（参考動画）

2つの等温熱源間の以下の行程を，力学平衡と熱平衡を保ちながら可逆過程として行う。

(1)A→B　等温(t_2)膨張
↓
(2)B→C　断熱膨張($t_2 \to t_1$)
↓
(3)C→D　等温(t_1)圧縮
↓
(4)D→A　断熱圧縮($t_1 \to t_2$)

繰り返し



なお右図のように，一般の作業物質でも，等温変化よりも断熱変化の方がpのV依存性は強い（本文3章補2，7章補13）。

・無限小$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$のカルノーサイクルの総仕事量

無限小$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$のカルノーサイクルの総仕事量W（下左図の四角形ABCDの面積）については，平行四辺形ABC'D'の面積として近似することで以下の表式が得られる。

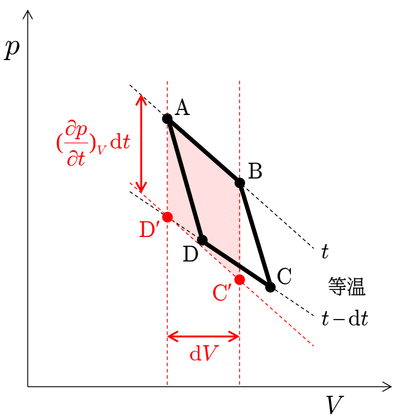
$$W = (\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}t\mathrm{d}V \tag{2}$$

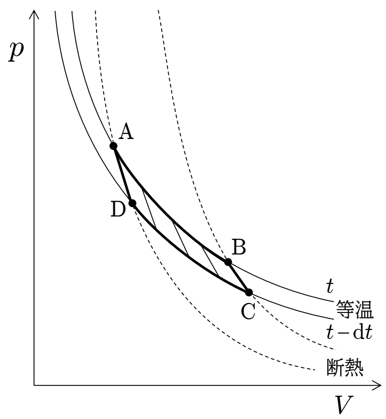
この仕事量は2次の微少量$\mathrm{d}t\mathrm{d}V$であり，四角形ABCDの面積との差は $(\frac{\partial p}{\partial t})_V, (\frac{\partial V}{\partial t})_Q$（添字$Q$は断熱変化）が$V$に依存して変化することで生じるため，$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$の3次以上の項となり無視できる（本資料末追補6）。

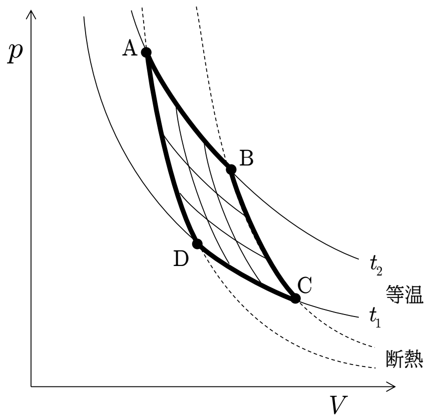
・無限小温度差$\mathrm{d}t$, 有限幅ΔVのカルノーサイクルの総仕事量

無限小温度差$\mathrm{d}t$, 有限幅ΔVのカルノーサイクルの総仕事量Wを下中図（$N=4$）のようなN個の無限小カルノーサイクルの足し合わせとすると，(2)式の項の総和は$N(\Delta V/N)^2 = \Delta V^2/N$程度であるのに対して，差分の項は高々$N(\Delta V/N)^3 = \Delta V^3/N^2$程度となり$N\to\infty$で無視できるので，以下の表式が得られる。

$$W = \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}} (\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}t\mathrm{d}V \tag{3}$$







・有限幅$\Delta V, \Delta p$のカルノーサイクルの総仕事量

有限幅$\Delta V, \Delta p$のカルノーサイクルの総仕事量Wを上右図（$N=3$）のようなN^2個の無限小カルノーサイクルの足し合わせとすると，(2)式の項の総和は$N^2(\Delta V/N)^2 = \Delta V^2$程度であるのに対して，差分の項は高々$N^2(\Delta V/N)^3 = \Delta V^3/N$程度となり$N \to \infty$で無視できるので，以下の表式が得られる。

$$W = \sum(\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}t\mathrm{d}V = \iint(\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}t\mathrm{d}V$$

一方でサイクルの総仕事量は，次式のように，閉じた変化経路に沿った$p\mathrm{d}V$の線積分として表記される。

$$W = W_{\mathrm{AB}} + W_{\mathrm{BC}} - W_{\mathrm{CD}} - W_{\mathrm{DA}} = \oint p(t(V), V)\mathrm{d}V$$

そこで以下の関係が一般に成り立つ。

$$W = \oint p(t(V), V)\mathrm{d}V = \iint(\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}t\mathrm{d}V \tag{4}$$

追補2）ベクトル解析のグリーンの定理（1828年：カルノーの定理と同時期）では，関数$f(t,V), g(t,V)$の閉じた経路での線積分に関して以下の関係が一般に成り立つ。(4)式は，$f(t,V)=0,\ g(t,V)=p(t,V)$ の場合に相当する。

$$\oint(f(t,V)\mathrm{d}t + g(t,V)\mathrm{d}V) = \iint[(\frac{\partial g}{\partial t})_V - (\frac{\partial f}{\partial V})_t]\mathrm{d}t\mathrm{d}V \tag{5}$$

なお，(5)式の成立は，$\oint p(t,V)\mathrm{d}V = \oint g(t,V)\mathrm{d}V$ に関する(4)式を，逆回り経路の$\oint f(t,V)\mathrm{d}t$ に関して同様に表記し，両式の和をとることで確認できる。また，(t,V)平面上の任意の閉経路内は無限小矩形$\mathrm{d}t\mathrm{d}V$の和で表せる。

追補3）一般の作業物質を用いる場合，2つの熱源とのみ伝熱を行う可逆サイクルは，等温過程と断熱過程の組み合わせによるカルノーサイクルに限られる。熱容量Cが温度のみの関数であれば，熱再生器を用いることで，スターリングサイクル（等温・等積過程）やエリクソンサイクル（等温・等圧過程），あるいは等温・ポリトロープ過程のサイクルでは，効率がカルノーサイクルと等しくなる（本文3章，参考8）。理想気体ではC_V, C_pが，ファン・デル・ワールス気体ではC_Vが，温度のみの関数となる。また，定義上ポリトロープ過程はC一定の経路を取る（発展7）。

備考3）カルノー関数を用いた可逆伝熱量の一般表式：無限小$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$のカルノーサイクルを利用

可逆伝熱量$Q(t,V)$について，熱素説に基づく全微分$\mathrm{d}Q$は以下のように表される。

$$\mathrm{d}Q = (\frac{\partial Q}{\partial t})_V \mathrm{d}t + (\frac{\partial Q}{\partial V})_t \mathrm{d}V = C'_V \mathrm{d}t + (\frac{\partial Q}{\partial V})_t \mathrm{d}V = \text{（顕熱）} + \text{（潜熱）} \tag{6}$$

ただしC'_Vは，ある経験的温度目盛りtでの定積熱容量で，温度変化する伝熱を顕熱，しないとき潜熱と呼ぶ。

一方，無限小$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$のカルノーサイクルについて，(1), (2)式から，高温熱源からの加熱量Q_2は，$\Theta(t)$により以下と表される。

$$Q_2 = \Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}V \tag{7}$$

加熱量Q_2は，微小な可逆等温膨張時の伝熱量であり，(6)式で等温時（$\mathrm{d}t=0$）に残る第2項の潜熱部分について，カルノー関数$\Theta(t)$による以下の関係が一般に成り立つことを意味する。

$$(\frac{\partial Q}{\partial V})_t = \Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V$$

$$\mathrm{d}Q = C'_V \mathrm{d}t + \Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V \mathrm{d}V \tag{8}$$

以上の導出をまとめる。

1）無限小カルノーサイクルの総仕事量について(2)式を得た。

2）カルノー関数$\Theta(t)$により，等温時の伝熱量と仕事量を(7)式で関係付けた。

3）(7)式に基づき微小な可逆伝熱量$\mathrm{d}Q$の表式(8)式を得た。

ここまでの導出では，微小な可逆伝熱量$\mathrm{d}Q$が熱素説に基づき全微分可能となる条件は用いられていない。ただし無限小変化であれば，(8)式の$\mathrm{d}Q$は$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$の順序には依らない（補1）。そのため(8)式は微小な可逆伝熱量の一般表式となり，$\mathrm{d}Q$が全微分となる熱素説だけではなく，全微分とはならない熱力学第1・第2法則に基づく場合にも$\mathrm{d}Q \to q_{\mathrm{r}}$と表記し直せばそのまま成り立つ。

(8)式から以下の関係が得られ，各係数の測定値から$\Theta(t)$が決まる（備考6，7，9）。

1）定圧熱容量C'_p：　$C'_p = (\frac{\partial Q}{\partial t})_p = C'_V + \Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_p$　(9)

2）断熱変化（$\mathrm{d}Q=0$）：　$C'_V + \Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_Q = 0$　(10)

備考4）全微分条件によるカルノー関数の評価とカルノーサイクル 1：熱素説に基づく場合

熱素量Qが状態量となり(8)式の$\mathrm{d}Q$が全微分となるためには以下の関係が成り立てばよい。

$$(\frac{\partial C_V'}{\partial V})_t = (\frac{\partial}{\partial t}\Theta(\frac{\partial p}{\partial t})_V)_V = \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}(\frac{\partial p}{\partial t})_V + \Theta(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V \tag{11}$$

そこで，V_0を基準とした以下のC_V'の一般表式が得られる。

$$C_V'(t,V) = C_V'(t,V_0) + \frac{\mathrm{d}\Theta(t)}{\mathrm{d}t}\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V')\mathrm{d}V' + \Theta(t)\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V(t,V')\mathrm{d}V' \tag{12}$$

状態量Qは(8)式の積分を$(t_0,V_0) \to (t,V_0) \to (t,V)$と辿ることで得られ，$\mathrm{d}Q$の各項の関係も確認できる。

$$Q = \int_{t_0}^{t} C_V'(t',V_0)\mathrm{d}t' + \Theta(t)\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V')\mathrm{d}V'$$

$$(\frac{\partial Q}{\partial t})_V = C_V'(t,V_0) + \frac{\mathrm{d}\Theta(t)}{\mathrm{d}t}\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V')\mathrm{d}V' + \Theta(t)\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V(t,V')\mathrm{d}V' = C_V'(t,V)$$

$$(\frac{\partial Q}{\partial V})_t = (\frac{\partial}{\partial V}\Theta(t)\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V')\mathrm{d}V')_t = \Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)$$

そこで，可逆断熱過程（Q 一定）では，$G(t) = \int_{t_0}^{t} C_V'(t',V_0)\mathrm{d}t'$，$F(t,V) = \Theta(t)\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V')\mathrm{d}V'$ として，

$$G(t) + F(t,V) = \mathrm{Const.}$$ （カルノーサイクルで温度のみに依存する部分を分離する断熱条件である。）

となる。このとき，無限小温度差$\mathrm{d}t$のカルノーサイクルの2つの断熱過程では温度のみに依存する部分が共通なので以下となる。

$$F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{C}) - F(t,V_\mathrm{B}) = F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{D}) - F(t,V_\mathrm{A}) = G(t) - G(t-\mathrm{d}t)$$

$$\therefore\ F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{C}) - F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{D}) = F(t,V_\mathrm{B}) - F(t,V_\mathrm{A})$$

そこで以下の2つの等温過程では，Qが保存量のとき成り立つ$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = 0$ の関係が確認できる。

$$Q_2 = \Theta(t)\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}V = F(t,V_\mathrm{B}) - F(t,V_\mathrm{A})$$ （$= \Theta(t)\frac{W}{\mathrm{d}t}$ (1)式より）

$$Q_1 = \Theta(t-\mathrm{d}t)\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V = F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{C}) - F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{D})$$

また，(1)式に基づくQ_2の（…）内の式変形から，(3)式となるWの表式が再確認できる。

有限温度差可逆サイクルの効率$\eta_\mathrm{r}(t_0,t_N)$についても，一定の有限伝熱量$Q_i = Q_\mathrm{c}$ $(i = 0,1,\cdots,N(\infty))$と無限小温度差$t_i - t_{i-1} = \mathrm{d}t$によるカルノーサイクルの重なりと考えれば，その効率は以下のように表される。

$$\eta_\mathrm{r}(t_0,t_N) = \frac{W}{Q_\mathrm{c}} = \frac{\sum W_i}{Q_\mathrm{c}} = \sum\frac{W_i}{Q_\mathrm{c}} = \sum\frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)} = \int_{t_0}^{t_N}\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)} = g(t_N) - g(t_0) \qquad \text{ただし } g(t) = \int_0^t \frac{\mathrm{d}t'}{\Theta(t')}$$

なお，第1法則（熱の仕事当量・エネルギー保存則）を前提としない熱素説に基づく効率η_rは$\mathrm{J\ cal^{-1}}$を単位とする。また，（例え形式的に単位を無次元化しても）可逆サイクルで到達できる比 W/Q_c には，エネルギー保存則などに基づかない限り（1など）数値上の上限は存在しない。また，温度差Δtに比例するとも限らない。

ここで例えば$pV = nRt$となる理想気体では，(12)式よりC_V'が次式の体積依存性を示すことになる。

$$C_V'(t,V) = C_V'(t,V_0) + \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\int_{V_0}^{V}\frac{nR}{V'}\mathrm{d}V' = C_V'(t,V_0) + nR\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\ln(\frac{V}{V_0}) \tag{13}$$

ただし理想気体では，C_V'は温度のみの関数$C_V'(t)$（あるいは単原子理想気体ではC_V'は定数）であるので，$(\frac{\partial C_V'}{\partial V})_t = 0$となる。そこで(13)式で体積依存性の項に掛かる係数が $\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t} = 0$ となり，Θが定数Θ_cとなる。カルノーの定理により，$\Theta(t)$は温度tのみで決まる普遍関数である。すなわち熱素説に基づけば，Θは作業物質に依らず定数Θ_cとなる。このとき有限温度差での効率は以下となり，熱源温度に直接依らず，温度差Δtのみに依存することになる。

$$\eta_\mathrm{r}(t_0,t_N) = \frac{W}{Q_\mathrm{c}} = g(t_N) - g(t_0) = \frac{t_N - t_0}{\Theta_\mathrm{c}} = \frac{\Delta t}{\Theta_\mathrm{c}} \tag{14}$$

定数Θ_cとなることで，（水力による仕事量が水量と落差のみに比例することと同様に）可逆熱機関の効率η_rが温度差Δtのみに比例する（仕事量$W = Q_\mathrm{c}\Delta t/\Theta_\mathrm{c}$が加熱量$Q_\mathrm{c}$と温度差$\Delta t$のみに比例する）との見積もりは，気体の定積比熱が一定となる場合として，カルノー自身も行っていたように思われる。ただし，Θが定数となることは当時得られていた$\Theta(t)$の結果とは一致していない。当時は$\Theta(t)$が作業物質に依らずtのみで決まる普遍関数であることの確認が重要視されていたようである。後に，熱の仕事当量とエネルギー保存則の確立により，熱素説は完全に否定されることとなった。カルノーの定理については，熱力学第1・第2法則を定立したクラウジウスにより，上記の通り，第2法則に基づく新たな証明がなされた。

備考5）全微分条件によるカルノー関数の評価とカルノーサイクル 2：熱力学第1･第2法則に基づく場合
熱力学第1･第2法則に基づきエネルギー単位で表された微小な可逆伝熱量q_{r}については，それ自体は全微分とはならないが，絶対温度目盛りTを積分分母として$\mathrm{d}S = q_{\mathrm{r}}/T$が全微分となる。（本文4章，参考11）

$q_{\mathrm{r}} = C_V \mathrm{d}T + \Theta(\frac{\partial p}{\partial T})_V \mathrm{d}V$　　　(8)式より

$$\mathrm{d}S = \frac{q_{\mathrm{r}}}{T} = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{\Theta}{T}(\frac{\partial p}{\partial T})_V \mathrm{d}V \tag{15}$$

第1･第2法則から得られる $T(\frac{\partial S}{\partial T})_V = C_V$と$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$の関係に基づけば，上式に相当する表式は以下の通り直接得られ，上式との比較により，絶対温度目盛りTでは $\Theta(T) = T$となることが分かる。（補2参照）

$$\mathrm{d}S = (\frac{\partial S}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial S}{\partial V})_T \mathrm{d}V = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + (\frac{\partial p}{\partial T})_V \mathrm{d}V \tag{16}$$

(16)式の全微分$\mathrm{d}S$について一般に成り立つべき関係は以下となる。

$$(\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V}{T})_T = \frac{1}{T}(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial p}{\partial T})_V)_V = (\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V \tag{17}$$

そこで，V_0を基準としたC_Vの一般表式として，以下が得られる。

$$C_V(T,V) = C_V(T,V_0) + T\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V')\mathrm{d}V' \tag{18}$$

状態量Sは$\mathrm{d}S$の積分を$(T_0,V_0) \to (T,V_0) \to (T,V)$と辿ることで得られ，$\mathrm{d}S$の各項の関係も確認できる。

$$S(T,V) = \int_{T_0}^{T}\frac{C_V(T',V_0)}{T'}\mathrm{d}T' + \int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V'$$

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{C_V(T,V_0)}{T} + (\frac{\partial}{\partial T}\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V')_V = \frac{C_V(T,V_0)}{T} + \int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V')\mathrm{d}V' = \frac{C_V(T,V)}{T}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial}{\partial V}\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V')_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V)$$

可逆断熱過程（S 一定）では，$G_{\mathrm{t}}(T) = \int_{T_0}^{T}\frac{C_V(T',V_0)}{T'}\mathrm{d}T'$，$F_{\mathrm{t}}(T,V) = \int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V'$ として以下となる。

$G_{\mathrm{t}}(T) + F_{\mathrm{t}}(T,V) = \mathrm{Const.}$　　　（一般に成り立つ断熱条件である。理想気体の場合は本文3章）

このとき無限小温度差$\mathrm{d}t$のカルノーサイクルの2つの断熱過程では共通して以下の関係が成り立つ。

$$F_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T,V_{\mathrm{C}}) - F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{B}}) = F_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T,V_{\mathrm{D}}) - F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{A}}) = G_{\mathrm{t}}(T) - G_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T)$$

$$\therefore\ F_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T,V_{\mathrm{C}}) - F_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T,V_{\mathrm{D}}) = F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{B}}) - F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{A}})$$

また，2つの等温過程では(16)式より以下となる。

$Q_2 = T\Delta S_{\mathrm{AB}} = T\int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{B}}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V \mathrm{d}V = T[F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{B}}) - F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{A}})]$　（$= T\frac{W}{\mathrm{d}T}$ (1)式より）

$$Q_1 = (T-\mathrm{d}T)\Delta S_{\mathrm{CD}} = (T-\mathrm{d}T)\int_{V_{\mathrm{D}}}^{V_{\mathrm{C}}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V \mathrm{d}V = (T-\mathrm{d}T)[F_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T,V_{\mathrm{C}}) - F_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T,V_{\mathrm{D}})]$$

そこで上式Q_2の（…）内のように(1)式から，さらには第1法則の下 $W = \Delta Q$の関係から，(3)式が確認できる。

$$W = \Delta Q = Q_2 - Q_1 = \mathrm{d}T[F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{B}}) - F_{\mathrm{t}}(T,V_{\mathrm{A}})] = \int_{V_{\mathrm{A}}}^{V_{\mathrm{B}}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V)\mathrm{d}T\mathrm{d}V \tag{19}$$

上記断熱条件からの第1法則（$W = \Delta Q$）に基づく(19)式のWの関係の導出には，温度差$\mathrm{d}T$が無限小となる条件は用いられていない。すなわち第1･第2法則に基づけば，2つの熱源の温度差$\mathrm{d}T$を無限小とする前提条件なしで，(19)式が有限温度差$\Delta T = T_2 - T_1$でも同様に成り立つ（補3･補4参照）。そこで下記文献では，有限温度差の場合の効率が以下となることが同様にして示されている。（補5･補6参照）

$\eta_{\mathrm{r}}(T_1,T_2) = \frac{W}{Q_2} = \frac{\Delta Q}{Q_2} = \frac{\Delta T}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$　　（参考文献）P.C. Tjiang, S.H. Sutanto, *Euro. J. Phys.* **27** (2006) 719

なお，伝熱量Qをエネルギー単位で表して第1法則を$\Delta Q = W$とするとき，上式の通り，効率η_{r}は1を上限とする無次元量となる。　　　（有限温度差での断熱条件は熱素説でも成り立ち$\Delta Q = 0$が確認される。）

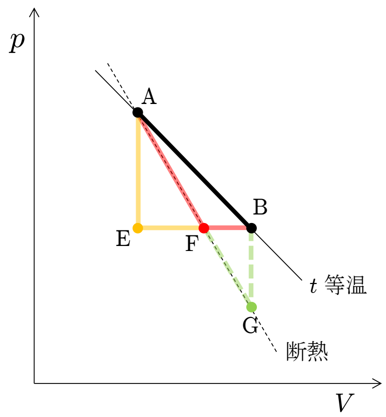
一般のカルノーサイクルに関する以上の導出は作業物質の種類に依らず成り立ち，絶対温度Tと状態量エントロピーSについての関係$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$を利用する以下の導出と等価となる。 1）可逆断熱過程（$\Delta S = 0$）で$S_{\mathrm{B}} = S_{\mathrm{C}}$，$S_{\mathrm{D}} = S_{\mathrm{A}}$， 2）可逆等温過程（$Q = T\Delta S$）で $Q_2 = T_2(S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}})$，$Q_1 = T_1(S_{\mathrm{C}} - S_{\mathrm{D}}) = T_1(S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}})$，3）そこで第1法則による$W = \Delta Q$の関係から，$\eta_{\mathrm{r}} = \frac{W}{Q_2} = \frac{\Delta Q}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$となる。 すなわち状態量となる$S$について，2つの断熱過程の$G_{\mathrm{t}}(T) - G_{\mathrm{t}}(T-\mathrm{d}T)$が共通となる一方で，等温過程の$G_{\mathrm{t}}(T)$は相殺されることが利用されている。熱素説では状態量となる熱素量Qについて同様の関係が利用されている。

備考6）カルノーサイクルを利用したカルノー関数の評価法 1

上記備考4･備考5では，熱素説および熱力学第1･第2法則に基づき，状態量となる熱素量QおよびエントロピーSについて，その無限小変化$\mathrm{d}Q$および$\mathrm{d}S$の全微分条件からカルノー関数$\Theta(t)$の評価を行い，異なる結果を得た（定数Θ_cおよび$\Theta(T)=T$）。

一方，特定の経路に沿ったカルノーサイクルの加熱量Q_2の評価から$\Theta(t)$を決定することもできる。以下および備考7でその具体例を，また備考8では相転移の潜熱を利用したカルノーサイクルの評価例を示す。

(1)式で表されるカルノー関数の評価には，無限小カルノーサイクルの等温過程ABにおける加熱量Q_ABの評価が必要となる。ただし，この伝熱は温度変化を伴わない潜熱なので，熱容量C'_V, C'_pを用いて直接表すことができない。このとき右図のように，等温状態変化ABを等積過程AEと等圧過程EBで結ぶとき（黄色線），熱素説に基づき熱素量が状態量であれば，以下の関係が成り立つ。



$$Q_\mathrm{AB}=Q_\mathrm{AE}+Q_\mathrm{EB}=C'_V\mathrm{d}t_\mathrm{AE}+C'_p\mathrm{d}t_\mathrm{EB}$$

さらには，$\mathrm{d}t_\mathrm{AE}=-\mathrm{d}t_\mathrm{EB}$，$\frac{\mathrm{d}V_\mathrm{EB}}{\mathrm{d}t_\mathrm{EB}}=(\frac{\partial V}{\partial t})_p$，$\mathrm{d}V_\mathrm{EB}=\mathrm{d}V_\mathrm{AB}$ なので，

$$Q_\mathrm{AB}=(C'_p-C'_V)\mathrm{d}t_\mathrm{EB}=(C'_p-C'_V)\mathrm{d}V_\mathrm{EB}/(\frac{\partial V}{\partial t})_p$$
$$=(C'_p-C'_V)(\frac{\partial t}{\partial V})_p\mathrm{d}V_\mathrm{AB}$$

$$W\cong(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V_\mathrm{AB}\qquad\because\ (2)式から$$

$$\eta_\mathrm{r}=\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}=\frac{W}{Q_\mathrm{AB}}=\frac{(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V_\mathrm{AB}}{(C'_p-C'_V)(\frac{\partial t}{\partial V})_p\mathrm{d}V_\mathrm{AB}}=\frac{(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t}{(C'_p-C'_V)(\frac{\partial t}{\partial V})_p}$$

$$\therefore\ \Theta(t)=(C'_p-C'_V)(\frac{\partial t}{\partial V})_p/(\frac{\partial p}{\partial t})_V=(C'_p-C'_V)/(V\alpha'\beta')$$

なお，この関係は熱量保存則を前提としない(8)式から直接得られる以下の(9)式に等しい。すなわち実際には，無限小過程における上式の関係の成立に，熱量保存則を前提とする必要はない。

$$C'_p-C'_V=\Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_p$$

また，熱力学第1･第2法則に基づく絶対温度目盛りTでは，(16)式より，$C_p=T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$について以下の関係が得られ，上式との比較で$\Theta=T$となることが確認できる。

$$C_p=T(\frac{\partial S}{\partial T})_p=C_V+T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p=C_V+TV\alpha\beta$$

備考7）カルノーサイクルを利用したカルノー関数の評価法 2

上図の状態AB間を断熱過程AFと等圧過程FBで結ぶとき（赤色線），熱素説に基づき熱素量が状態量であれば，$Q_\mathrm{AB}=C'_p\mathrm{d}t_\mathrm{FB}$ の関係が成り立ち，また(2)式から $W\cong(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V_\mathrm{AB}$ であり，

$$\mathrm{d}V_\mathrm{AB}=\mathrm{d}V_\mathrm{AF}+\mathrm{d}V_\mathrm{FB}=[(\frac{\partial V}{\partial t})_p-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q]\mathrm{d}t_\mathrm{FB}\qquad\because\ \frac{\mathrm{d}V_\mathrm{AF}}{\mathrm{d}t_\mathrm{AF}}=(\frac{\partial V}{\partial t})_Q,\ \frac{\mathrm{d}V_\mathrm{FB}}{\mathrm{d}t_\mathrm{FB}}=(\frac{\partial V}{\partial t})_p,\ \mathrm{d}t_\mathrm{AF}=-\mathrm{d}t_\mathrm{FB}$$

$$\eta_\mathrm{r}=\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}=\frac{W}{Q_\mathrm{AB}}=\frac{(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t[(\frac{\partial V}{\partial t})_p-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q]\mathrm{d}t_\mathrm{FB}}{C'_p\mathrm{d}t_\mathrm{FB}}=\frac{(\frac{\partial p}{\partial t})_V[(\frac{\partial V}{\partial t})_p-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q]\mathrm{d}t}{C'_p}$$

$$\therefore\ \Theta(t)=C'_p/\{(\frac{\partial p}{\partial t})_V[(\frac{\partial V}{\partial t})_p-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q]\}=C'_p/[V\beta'(\alpha'-\alpha'_Q)]$$

なお，備考6で得た$C'_p-C'_V$の関係式と，断熱変化（$\mathrm{d}Q=0$）時の(10)式から$C'_V/[\Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V]=-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q$の関係があるので，備考6の場合と同じく熱量保存則を前提とせずに，上式の関係が以下のように得られる。

$$C'_p/[\Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V]=[C'_V+\Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_p]/[\Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V]=C'_V/[\Theta(t)(\frac{\partial p}{\partial t})_V]+(\frac{\partial V}{\partial t})_p=(\frac{\partial V}{\partial t})_p-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q$$

熱力学第1･第2法則に基づく絶対温度目盛りTでは，備考6で得たC_p-C_Vおよび断熱変化（$\mathrm{d}S=0$）時の(16)式から以下の関係があり，$\Theta=T$となることが確認できる。

$$0=C_V+T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S\qquad(20)$$

$$\therefore\ \frac{C_p}{T\beta}=\frac{C_p}{T}/(\frac{\partial p}{\partial T})_V=[\frac{C_V}{T}+(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p]/(\frac{\partial p}{\partial T})_V=\frac{C_V}{T}/(\frac{\partial p}{\partial T})_V+(\frac{\partial V}{\partial T})_p=(\frac{\partial V}{\partial T})_p-(\frac{\partial V}{\partial T})_S=V(\alpha-\alpha_S)$$

備考8）カルノーサイクルを利用したカルノー関数の評価法　3：　クラペイロン＝クラウジウスの式

気－液共存領域内にある飽和蒸気を作業物質として，t と $t-\mathrm{d}t$ の2つの熱源と伝熱し，蒸発と凝縮を繰り返す無限小温度差$\mathrm{d}t$, 有限幅ΔVのカルノーサイクル(参考6K)について評価を行う。

このときの等温過程（膨張・圧縮）AB,CDは，$p(t)$相図における共存線上の1点で気－液の比が変化するような，等温等圧下 (t,p) および $(t-\mathrm{d}t, p-\mathrm{d}p)$ の変化となる。その総仕事量は(3)式より以下となる。

$$W=\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \mathrm{d}t\mathrm{d}V=\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t\Delta V_\mathrm{AB}$$

そこで熱機関の効率(1)式より，カルノー関数$\Theta(t)$によるクラペイロン＝クラウジウスの式に類似の表式が以下のように得られる。

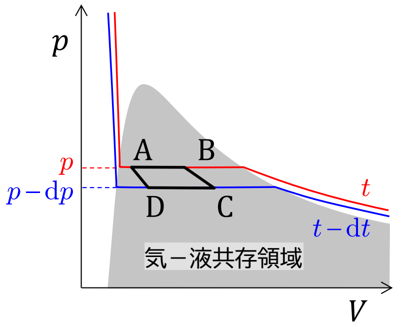
$$\eta_\mathrm{r}=\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}=\frac{W}{Q_2}=\frac{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t\Delta V_\mathrm{AB}}{Q_2}$$

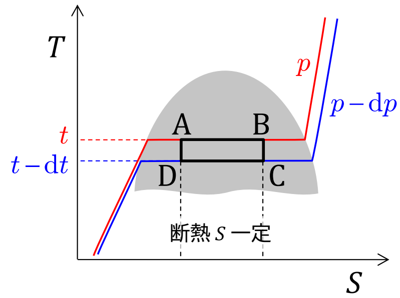
$$\therefore\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=\frac{Q_2}{\Theta(t)\Delta V_\mathrm{AB}}$$

比$Q_2/\Delta V_\mathrm{AB}$は気－液相転移に伴う潜熱Lと体積変化ΔVの比に等しく，t は共存線上での沸点に相当し，$p(t)$相図における共存線の勾配が $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ なので，これらの実測値から沸点 t での $\Theta(t)$ が決まる。

熱力学第1･第2法則に基づく絶対温度目盛りTであれば，$L=T\Delta S$により，以下のクラペイロン＝クラウジウスの式が得られ，$\Theta=T$となる（本文第10章）。

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta S}{\Delta V}=\frac{L}{T\Delta V}$$





備考9）備考6，7，8におけるカルノー関数$\Theta(t)$の評価法は，当時実際に用いられたとのことである。

備考6，7，8で，熱力学第1･第2法則に基づき絶対温度目盛りTで得られた各熱力学関係式については，ある状態変数fに関する項$T(\frac{\partial f}{\partial T})$を含んでいる。一方，一般的に成り立つ関係式として，ある経験的温度目盛りtについて $\eta_\mathrm{r}=\frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}$ から $T\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\Theta(t)$ の関係が得られる。そこで以下のように変換することで，カルノー関数$\Theta(t)$の決定に利用できる関係式が得られる。(参考1)

$$T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)=T\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)=\Theta(t)\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)$$

得られる$\Theta(t)$の表式は，上記熱素説の結果と同じ形となる。

備考6：$C_p-C_V=TV\alpha\beta \ \Rightarrow\ (C'_p-C'_V)\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=TV\alpha'\beta'\left(\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}\right)^2 \ \Rightarrow\ C'_p-C'_V=TV\alpha'\beta'\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=V\alpha'\beta'\Theta(t)$

備考7：$V(\alpha-\alpha_S)=\frac{C_p}{T\beta} \ \Rightarrow\ V(\alpha'-\alpha'_S)\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\frac{C'_p(\mathrm{d}t/\mathrm{d}T)}{T\beta'(\mathrm{d}t/\mathrm{d}T)} \ \Rightarrow\ V(\alpha'-\alpha'_S)=\frac{C'_p}{T\beta'(\mathrm{d}t/\mathrm{d}T)}=\frac{C'_p}{\beta'\Theta(t)}$

備考8：$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V} \ \Rightarrow\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V} \ \Rightarrow\ \Theta(t)=T\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{\Delta V}\Big/\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$

そもそも備考6，7の各経路の評価で得られる$\Theta(t)$の表式は，熱素説を前提としない(8)式からも直接得られるが，以上のように，熱素説および第1･第2法則，どちらに基づく場合でも同一となることが確認できた。

また，熱力学関係式を利用すれば，変換に利用できる他の表式も得られる。

・ジュール＝トムソン効果(参考1)：$\mu_\mathrm{JT}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right]$

熱力学的状態方程式 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V$を利用。$\mu'_\mathrm{JT}=\frac{V}{C'_p}[\alpha'\Theta(t)-1]$ の関係から$\Theta(t)$が決まる。

・可逆断熱膨張時の温度変化：$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{1}{C_V}T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$　　断熱変化($\mathrm{d}S=0$)時の(20)式から得られる。

$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_Q=-\frac{1}{C'_V}\Theta(t)\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V$ となり，$\Theta(t)$を決められる(10)式を得る。前項上図中でも同じ関係式が以下のように再確認される。まず，断熱過程AG＋等積過程GBの経路（緑色線）で以下が成り立つ：

$Q_\mathrm{AB}=C'_V\mathrm{d}t_\mathrm{GB}=-C'_V\mathrm{d}t_\mathrm{AG}=-C'_V\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_Q\mathrm{d}V_\mathrm{AG}=-C'_V\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_Q\mathrm{d}V_\mathrm{AB}$　そこで(2)式 $W\cong\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V_\mathrm{AB}$と共に用いて，$\eta_\mathrm{r}=\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}=\frac{W}{Q_\mathrm{AB}}=\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V_\mathrm{AB}/\left[-C'_V\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_Q\mathrm{d}V_\mathrm{AG}\right]=-\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_Q\frac{\mathrm{d}t}{C'_V}$ から，$\frac{1}{\Theta(t)}=-\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_Q\frac{1}{C'_V}$ を得る。

備考10）絶対温度目盛りTによる理想気体（$pV = nRT$）の場合
備考6の表式は，$\alpha = \frac{1}{T}$，$\beta = \frac{p}{T}$ から以下となる。

$$C_p - C_V = V\alpha\beta\Theta = nR\frac{\Theta}{T} \tag{21}$$

備考7についても，(10)式から$\alpha_Q = -C_V/(V\beta\Theta)$ なので，同一の関係式が以下のように得られる。

$$C_p = V\beta\Theta(\alpha - \alpha_Q) = C_V + nR\frac{\Theta}{T}$$

理想気体では，マイヤーの関係式$C_p - C_V = nR$が成り立つので，備考6，7からは共に$\Theta(T) = T$との結論が得られる。これは，理想気体で$C_V(T)$となることを前提として全微分条件から得られる熱力学第1･第2法則に基づくdSの評価結果（補2）と一致し，熱素説に基づくdQの結果（定数Θ_c）とは一致しない。

以下のように，理想気体のマイヤーの関係式は，絶対温度Tによる理想気体の状態方程式$pV = nRT$から，熱力学第1･第2法則に基づき備考6で得た$C_p - C_V$の関係である。また，$C_V(T)$となることも同様に第1･第2法則に基づき結論できる特性である。

- $C_p - C_V = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p = nR$
- $(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = (\frac{\partial}{\partial V}T(\frac{\partial S}{\partial T})_V)_T = T(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial S}{\partial T})_V)_T = T(\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial S}{\partial V})_T)_V = T(\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial p}{\partial T})_V)_V = T(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nR}{V})_V = 0 \quad \therefore\ C_V(T)$

共に熱力学第1･第2法則に沿う特性であることから，第1･第2法則では評価結果が整合し，熱素説では不整合が生じることになる。

	保存量	状態量	伝熱量 q	可逆伝熱量	不可逆性指標	カルノー関数	理想気体
熱素説	熱素量	Q	dQ				
熱力学 第1･第2法則	エネルギー	U	$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$	絶対温度 T $q_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S$	状態量 S 断熱系で$\Delta S > 0$	$\Theta(T) = T$	$C_V(T)$ $C_p = C_V + nR$

以上をまとめる。
理想気体（$pV = nRT$）については以下の関係式が得られている。
・C_Vに関する条件として，各全微分条件から

$C'_V(T,V) = C'_V(T,V_0) + nR\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T}\ln(\frac{V}{V_0})$　　dQの全微分条件（熱素説）　(13)　備考4

$C_V(T,V) = C_V(T,V_0) + nR(\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T} - \frac{\Theta}{T})\ln(\frac{V}{V_0})$　　dSの全微分条件（熱力学第1･第2法則）　(22)　補2

・$C_p - C_V$に関する条件として，(9)式から共通に得られる(21)式
熱力学第1･第2法則に基づく場合，$\Theta(T) = T$とすることで，理想気体（$pV = nRT$）の性質となる$C_V(T)$が(22)式を，$C_p = C_V + nR$が(21)式を，同時に満足する。
熱素説に基づく場合，理想気体の上記性質を，(13)式に従うC_Vと，(21)式に従う$C_p - C_V$が，同時に満足するように$\Theta(T)$を決めることはできない。

追補4）$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}$ の関係は$\frac{T_2}{T_1} = \exp[\int_{t_1}^{t_2}\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}]$ として，ある温度目盛りtから熱力学温度目盛りでもある絶対温度目盛りTへの換算式となり，熱力学第1･第2法則の下でも意義を失っていない（参考1）。カルノー関数が定数Θ_cとなることも，$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\mathrm{d}t}{\Theta_c}$ から $t = \Theta_c\ln T$とする温度目盛りtへの逆変換により起こり得るが，この温度目盛りtにより理想気体の状態方程式が $pV = nRt$と表されるわけではない。

追補5）熱の仕事当量の確定により熱素説（熱量保存則）がエネルギー保存則へと代わり，さらにはカルノーの定理が加わることで，最終的に第1法則･第2法則としてまとめられる歴史的過程では，理想気体だけでなく，気－液共存状態の飽和蒸気も，モデル物質として対象となった。その際，カルノー関数の評価（備考8）だけに限らず，共存状態が保たれた経路で定義される「飽和水蒸気の比熱」の正負についても，熱量保存則と第1法則･第2法則の予測が異なる温度域が生じ，実測結果は第1法則･第2法則の予測に一致していた。（発展7）

補1）(8)式のような，$q=f(t,V)\mathrm{d}t+g(t,V)\mathrm{d}V$ とする表式について，2つの過程$\mathrm{d}t$と$\mathrm{d}V$の順番により異なる経路でのqの違いの最低次の項Δqは以下のように2次$\mathrm{d}t\mathrm{d}V$の項となる。このため，このqの表式は無限小変化に対して一般に成り立ち，無限小の$\mathrm{d}t$と$\mathrm{d}V$であれば2つの過程の順番による違いは無視できる。（補8）

$(t,V)\ \rightarrow\ (t,V+\mathrm{d}V)\ \rightarrow\ (t+\mathrm{d}t,V+\mathrm{d}V)$ で，$q=g(t,V)\mathrm{d}V+[f(t,V)+(\frac{\partial f}{\partial V})_t\mathrm{d}V]\mathrm{d}t$

$(t,V)\ \rightarrow\ (t+\mathrm{d}t,V)\ \rightarrow\ (t+\mathrm{d}t,V+\mathrm{d}V)$ で，$q=f(t,V)\mathrm{d}t+[g(t,V)+(\frac{\partial g}{\partial t})_V\mathrm{d}t]\mathrm{d}V$

$\therefore\ \Delta q=[(\frac{\partial f}{\partial V})_t-(\frac{\partial g}{\partial t})_V]\mathrm{d}t\mathrm{d}V$

ここで，qが全微分可能となり$\mathrm{d}q$と表記できるのであれば $(\frac{\partial f}{\partial V})_t=(\frac{\partial g}{\partial t})_V$なので，上式で $\Delta q=0$ となる。このとき，(5)式のグリーンの定理から，閉じた経路について$\oint\mathrm{d}q=\oint(f\mathrm{d}t+g\mathrm{d}V)=-\iint\Delta q=0$ となる。すなわち有限幅区間$\Delta t,\Delta V$で$\mathrm{d}q$を線積分した結果に経路による差は生じない（参考2参照）。

なお，qが総加熱量を表すとき，閉じた経路について $Q=\oint\mathrm{d}q=\oint(f\mathrm{d}t+g\mathrm{d}V)\neq 0$となるが，作業物体は元の状態に戻るので，第1法則（状態量としてのエネルギーの保存則）を前提とすれば，Qは外への仕事量$W=\oint p\mathrm{d}V$に等しい。このとき，カルノーサイクルにおける(4)式とグリーンの定理(5)式から，$-(\frac{\partial f}{\partial V})_t+(\frac{\partial g}{\partial t})_V=(\frac{\partial p}{\partial t})_V$の関係が成り立つ。すなわち，内部エネルギー変化に相当する$\mathrm{d}U=q-p\mathrm{d}V=f\mathrm{d}t+(g-p)\mathrm{d}V$は確かに全微分となる。

補2）$\mathrm{d}S=q_\mathrm{r}/T$として$\mathrm{d}S$を規定した絶対温度$T$は，(15),(16)式の比較により，作業物質に依らない熱力学温度として，$\Theta(T)=T$のように定義される温度目盛りとなる。（補6の$f(T)\propto T$でもある。）

理想気体（$pV=nRT$）では，$\Theta(T)=T$を前提としない(15)式$\mathrm{d}S$の全微分条件から，(18)式相当の式が以下のように表される。そこで，$C_V(T)$となる性質から，$\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T}=\frac{\Theta}{T}$となる。この要請は，$\Theta(T)=T$として確かに満たされている。

$$(\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V}{T})_T=\frac{1}{T}(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T=(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Theta}{T}(\frac{\partial p}{\partial T})_V)_V=\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T}(\frac{\partial p}{\partial T})_V-\frac{\Theta}{T^2}(\frac{\partial p}{\partial T})_V+\frac{\Theta}{T}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V=\frac{1}{T}(\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T}-\frac{\Theta}{T})(\frac{\partial p}{\partial T})_V+\frac{\Theta}{T}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V$$

$$\begin{aligned}\therefore\ C_V(T,V)&=C_V(T,V_0)+(\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T}-\frac{\Theta}{T})\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V')\mathrm{d}V'+\Theta(T)\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V')\mathrm{d}V'\\&=C_V(T,V_0)+nR(\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T}-\frac{\Theta}{T})\ln(\frac{V}{V_0})\end{aligned}\qquad(22)$$

補3）(19)式は有限温度差$\Delta T=T_N-T_0$の場合にも成り立ち，$W=\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_N,V)\Delta T\mathrm{d}V$の表式が得られる。当然 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_N,V)\Delta T\mathrm{d}V\neq\Delta p\mathrm{d}V$なので，この表式は一件奇妙に思えるが，無限小温度差サイクル$\mathrm{d}T=T_i-T_{i-1}$の重なりと捉えれば，熱力学第1・第2法則に基づく場合の断熱条件から，iに依らず以下の関係が成り立つ。

$$\int_{V_{\mathrm{A}_i}}^{V_{\mathrm{B}_i}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_i,V)\mathrm{d}V=\int_{V_{\mathrm{D}_i}}^{V_{\mathrm{C}_i}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_i-\mathrm{d}T,V)\mathrm{d}V=\int_{V_{\mathrm{A}_{i-1}}}^{V_{\mathrm{B}_{i-1}}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_{i-1},V)\mathrm{d}V$$

すなわち以下の関係が成り立つことから，(19)式で$\mathrm{d}T\rightarrow\Delta T$とする$W$の表式が確かに成立する。（下記補4参照）

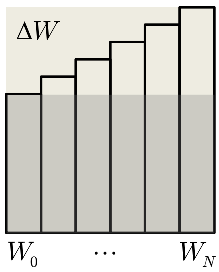
$$\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_N,V)\mathrm{d}V=\cdots=\int_{V_{\mathrm{A}_i}}^{V_{\mathrm{B}_i}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_i,V)\mathrm{d}V=\cdots=\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_0,V)\mathrm{d}V$$

$$\begin{aligned}W&=\sum W_i=\sum\Delta Q_i=\sum(Q_i-Q_{i-1})=\sum[T_i-(T_i-\mathrm{d}T)]\int_{V_{\mathrm{A}_i}}^{V_{\mathrm{B}_i}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_i,V)\mathrm{d}V\\&=\sum\mathrm{d}T\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_N,V)\mathrm{d}V=\Delta T\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T_N,V)\mathrm{d}V\end{aligned}$$

また，η_rからの表式 $W=\eta_\mathrm{r}Q_N=(\Delta T/T_N)Q_N$とも一致し，仕事$W$は加熱量$Q_N$と温度差$\Delta T$に比例する。

補4）有限温度差カルノーサイクルで行われる総仕事量Wについて

上記補3では伝熱量Q_iの評価を利用して$W=\Delta Q$からWを得た。以下ではWの直接的な評価を行う。



第1・第2法則に基づく絶対温度目盛りTの場合，補3の隣接する仕事量（$\propto\mathrm{d}T$）は，その差が以下の通り$\mathrm{d}T$の3次の項となり，補3の断熱条件からの結論通り，互いに等しくなる。また，$W_N-W_{N-1}\propto(\mathrm{d}T)^3=(\Delta T/N)^3$より，総和の見積もりの差$\Delta W=NW_N-NW_0$（右図）は，隣接する仕事量が単調変化する場合にも高々$\Delta W\propto N^2(\Delta T/N)^3\propto\Delta T^3/N$であり，$N\rightarrow\infty$で確かにゼロになる。そこで補3のような有限温度差$\Delta T\ (=N\mathrm{d}T)$ の場合の$W=\sum W_i$の表式が$W=NW_N$として得られる。すなわち，有限温度差でも，$\mathrm{d}T\rightarrow\Delta T$として(19)式が成り立つ。

$$\begin{aligned}W_N-W_{N-1}&=\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V)\mathrm{d}T\mathrm{d}V-\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\mathrm{d}T,V)\mathrm{d}T\mathrm{d}V\\&=\mathrm{d}T\{\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}[(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V)-(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\mathrm{d}T,V)]\mathrm{d}V-\int_{V_\mathrm{B}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\mathrm{d}T,V)\mathrm{d}V+\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{D}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\mathrm{d}T,V)\mathrm{d}V\}\\&=(\mathrm{d}T)^2\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V)\mathrm{d}V-\mathrm{d}T[(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\mathrm{d}T,V_\mathrm{B})\mathrm{d}V-(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\mathrm{d}T,V_\mathrm{A})\mathrm{d}V]\\&=(\mathrm{d}T)^2\{\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V)\mathrm{d}V+[(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S(T-\mathrm{d}T,V_\mathrm{B})]-[(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S(T-\mathrm{d}T,V_\mathrm{A})]\}\end{aligned}$$

$= (\mathrm{d}T)^2[\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V)\mathrm{d}V + \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S(T-\mathrm{d}T,V))_T\mathrm{d}V]$ (†)
$= (\mathrm{d}T)^2[\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V)\mathrm{d}V - \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T-\mathrm{d}T,V)\mathrm{d}V]$
$= (\mathrm{d}T)^3 \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^3 p}{\partial T^3})_V(T,V)\mathrm{d}V$

ただし，(†)の第2項は(17), (20)式より，$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S)_T = -(\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V}{T})_T = -(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V$ (23)

また，備考5の断熱条件に基づく伝熱量評価でも$F_\mathrm{t}(T,V_\mathrm{B}) - F_\mathrm{t}(T,V_\mathrm{A}) = F_\mathrm{t}(T-\Delta T,V_\mathrm{C}) - F_\mathrm{t}(T-\Delta T,V_\mathrm{D})$が有限温度差$\Delta T$で成り立つので，$\mathrm{d}T\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T,V)\mathrm{d}V = \mathrm{d}T\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial T})_V(T-\Delta T,V)\mathrm{d}V$となり，$W_N = W_0$から，補3の通りに$W = NW_N$を得る。

一方，熱素説に基づく場合の仕事量の評価は(†)の表式から以下となり，$\Theta(t)$が定数Θ_cでない限り，有限温度差Δtの場合の差は$NW_N - NW_0 \sim \Delta W \propto (N^2/2)(\Delta t/N)^2 \propto \Delta t^2$となり$N \to \infty$でも無視できず，$W \neq NW_N$となる。

$$W_N - W_{N-1} = (\mathrm{d}t)^2\{\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V(t,V)\mathrm{d}V - \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}[\frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}(\frac{\partial p}{\partial t})_V + (\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V](t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V\}$$
$$= -(\mathrm{d}t)^2\frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V + (\mathrm{d}t)^3\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial^3 p}{\partial t^3})_V(t,V)\mathrm{d}V$$

ただし，(†)の第2項は(10), (11)式より，

$$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_Q)_t = -(\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V'}{\Theta})_t = -\frac{1}{\Theta}(\frac{\partial C_V'}{\partial V})_t = -[\frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}(\frac{\partial p}{\partial t})_V + (\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V] \quad (24)$$

また，備考4の断熱条件に基づく伝熱量の評価でも，$F(t,V_\mathrm{B}) - F(t,V_\mathrm{A}) = F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{C}) - F(t-\mathrm{d}t,V_\mathrm{D})$，すなわち$\Delta Q = 0$から，同様に以下となる。

$$\Theta(t)\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)\mathrm{d}V = \Theta(t-\mathrm{d}t)\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V = [\Theta(t) - \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t]\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V$$
$$\mathrm{d}t\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)\mathrm{d}V = \mathrm{d}t\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V - (\mathrm{d}t)^2\frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V$$
$$\therefore\ W_N - W_{N-1} = -(\mathrm{d}t)^2\frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}\int_{V_\mathrm{D}}^{V_\mathrm{C}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t-\mathrm{d}t,V)\mathrm{d}V$$

そこで熱素説に基づくときにも，有限温度差ΔTでの仕事量，伝熱量による評価結果は変わらず$W \neq NW_N$となる。なお，$\Theta(t) = \Theta_\mathrm{c}$のとき$W = NW_N$となり，$W_i = Q_\mathrm{c}\mathrm{d}t/\Theta_\mathrm{c}$から$W = Q_\mathrm{c}N\mathrm{d}t/\Theta_\mathrm{c} = Q_\mathrm{c}\Delta t/\Theta_\mathrm{c}$となり(14)式と一致する。

補5）第1･第2法則に基づき，有限温度差可逆サイクルを無限小温度差サイクルの重なりと捉えると，高温熱源T_Nから順次減少する伝熱量Q_i（$\Delta Q_i = Q_i - Q_{i-1} = W_i,\ i = 0,1,\cdots,N(\infty)$）に，$\frac{\Delta Q_i}{Q_i} = \frac{\Delta T_i}{T_i}$，$\frac{Q_{i-1}}{Q_i} = \frac{T_{i-1}}{T_i}$ $(\therefore \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_N}{T_N})$の関係が成り立ち，以下となる。（下記補6も参照）

$$\eta_\mathrm{r}(T_0,T_N) = \frac{\sum W_i}{Q_N} = \frac{\sum \Delta Q_i}{Q_N} = \frac{1}{Q_N}\sum Q_i\frac{\Delta T_i}{T_i} = \frac{1}{Q_N}\frac{Q_N}{T_N}\sum(T_i - T_{i-1}) = \frac{T_N - T_0}{T_N} = 1 - \frac{T_0}{T_N}$$

補6）第1･第2法則（$W = \Delta Q$）に基づき，一般の熱機関の効率が$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{\Delta Q}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$と表されるとき，有限温度差可逆サイクルの効率$\eta_\mathrm{r}(t_0,t_N)$の一般表式が，無限小温度差可逆サイクルの重なりとして，カルノー関数$\Theta(t)$により以下のように表される。

$$\frac{Q_{i-1}}{Q_i} = 1 - \eta_\mathrm{r}(t_i - \mathrm{d}t_i, t_i) = 1 - \frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)} \cong \exp[-\frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)}] \quad (\text{又は}\ \ln\frac{Q_N}{Q_0} = \int_{Q_0}^{Q_N}\frac{\mathrm{d}Q}{Q} = \sum\frac{\Delta Q_i}{Q_i} = \sum\frac{\mathrm{d}t_i}{\Theta(t_i)} = \int_{t_0}^{t_N}\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)})$$
$$\therefore\ 1 - \eta_\mathrm{r}(t_0,t_N) = \frac{Q_0}{Q_N} = \prod_{i=1}^{N}\frac{Q_{i-1}}{Q_i} = \exp[-\int_{t_0}^{t_N}\frac{\mathrm{d}t}{\Theta(t)}] = \frac{\exp[g(t_0)]}{\exp[g(t_N)]} = \frac{f(t_0)}{f(t_N)}$$

ただし$g(t) = \int_0^t\frac{\mathrm{d}t'}{\Theta(t')}$，また$f(t) \propto \exp[g(t)]$である。さらには$\Theta(T) = T \Leftrightarrow f(T) \propto T$となる。

参考）理想気体の可逆断熱変化時のポアソンの法則（$tV^{\gamma-1}$一定など）：Qの全微分可能条件との関係

以下では，無限小の可逆伝熱一般について成り立つ(6)式を前提とする。まず，理想気体（$pV = nRt$）では，等圧下の(6)式から$C_p' = (\frac{\partial Q}{\partial t})_p = (\frac{\partial Q}{\partial t})_V + (\frac{\partial Q}{\partial V})_t(\frac{\partial V}{\partial t})_p = C_V' + (\frac{\partial Q}{\partial V})_t\frac{nR}{p}$の関係がある。そこで，無限小の可逆断熱変化（$\mathrm{d}Q = 0$）では，同じく(6)式から以下となる。

$$0 = C_V'\mathrm{d}t + (\frac{\partial Q}{\partial V})_t\mathrm{d}V = C_V'\mathrm{d}t + (C_p' - C_V')\frac{p}{nR}\mathrm{d}V$$
$$\therefore\ (\frac{\partial t}{\partial V})_Q = -(\frac{C_p'}{C_V'} - 1)\frac{p}{nR} = -(\gamma - 1)\frac{p}{nR} = (1-\gamma)\frac{t}{V} \qquad \text{ただし，}\gamma \equiv \frac{C_p'}{C_V'}\text{。}$$

この関係式はt,V各々の積分の項に分けられるので，定数γを仮定すると，可逆断熱変化では以下が成り立つ。

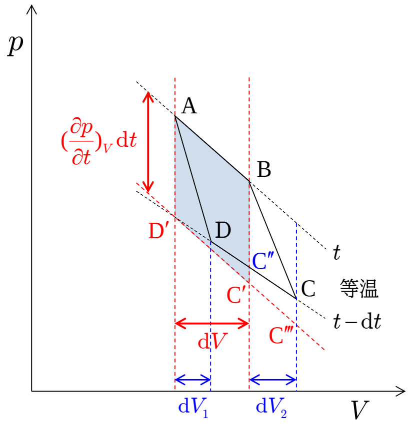
$$\frac{\mathrm{d}t}{t} = (1-\gamma)\frac{\mathrm{d}V}{V} \Rightarrow \int_{t_0}^{t}\frac{\mathrm{d}t}{t} = (1-\gamma)\int_{V_0}^{V}\frac{\mathrm{d}V}{V} \Rightarrow \ln\frac{t}{t_0} = (1-\gamma)\ln\frac{V}{V_0} \Rightarrow \frac{t}{t_0} = (\frac{V}{V_0})^{1-\gamma} \Rightarrow tV^{\gamma-1} = t_0{V_0}^{\gamma-1}$$

上の関係はポアソンの法則と呼ばれ，熱素説の時代から知られていたが，以上の導出では熱素説に基づき$\mathrm{d}Q$が全微分となる条件は用いられていない。ただし積分時の定数γの正当化には，マイヤーの関係式（備考10）が必要となる。

なお，経路に依らない上の導出法は，結果的に全微分$\mathrm{d}S = \frac{q_\mathrm{r}}{T} = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V) = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V$の関係を断熱変化($q_\mathrm{r} = 0$)として積分していたこと($\therefore \Delta S = \ln[(T/T_0)^{C_V}(V/V_0)^{nR}] = C_V\ln(TV^{\gamma-1}/T_0{V_0}^{\gamma-1}) = 0$)に相当する。

追補6）無限小$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$のカルノーサイクルの総仕事量について

無限小カルノーサイクルの総仕事量は下図四角形ABCDの面積，(2)式の$W = (\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V$は平行四辺形ABC′D′の面積である。両者の差$\Delta W$は$(\frac{\partial p}{\partial t})_V, (\frac{\partial V}{\partial t})_Q$が$V$に依存して変化することで生じるため，$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$の3次以上の項となる。すなわち，$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V)_t = 0$であればD′CはD′C‴に一致し，さらに$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial V}{\partial t})_Q)_t = 0$であれば$\mathrm{d}V_2 = \mathrm{d}V_1$となり，$\Delta W = 0$となる。以下では，この差$\Delta W$を具体的に評価する。



$$\Delta W = \square\mathrm{ABCD} - \square\mathrm{ABC'D'} = \triangle\mathrm{BCC''} - \triangle\mathrm{ADD'} - \triangle\mathrm{D'C''C'}$$

各三角形の面積は以下のように表される。

$$\triangle\mathrm{ADD'} = \frac{1}{2}\mathrm{AD'}\mathrm{d}V_1 = \frac{1}{2}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)\mathrm{d}t[-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q(t,V)\mathrm{d}t]$$

$$\triangle\mathrm{BCC''} = \frac{1}{2}\mathrm{BC''}\mathrm{d}V_2 = \frac{1}{2}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V+\mathrm{d}V)\mathrm{d}t[-(\frac{\partial V}{\partial t})_Q(t,V+\mathrm{d}V)\mathrm{d}t]$$

$$\triangle\mathrm{D'C''C'} = \frac{1}{2}\mathrm{C''C'}\mathrm{d}V = -\frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}V\mathrm{d}t\mathrm{d}V$$

ただし，

$$\mathrm{C''C'} = \mathrm{BC'} - \mathrm{BC''} = (\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)\mathrm{d}t - (\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V+\mathrm{d}V)\mathrm{d}t = -(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}V\mathrm{d}t$$

そこでΔWは，以下のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta W &= -\frac{1}{2}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V+\mathrm{d}V)(\frac{\partial V}{\partial t})_Q(t,V+\mathrm{d}V)(\mathrm{d}t)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)(\frac{\partial V}{\partial t})_Q(t,V)(\mathrm{d}t)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}t(\mathrm{d}V)^2 \\ &= -\frac{1}{2}[(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})(\frac{\partial V}{\partial t})_Q + (\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial V}{\partial t})_Q)_t](\mathrm{d}t)^2\mathrm{d}V + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}t(\mathrm{d}V)^2 \\ &= -\frac{1}{2}(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_Q)_t(\mathrm{d}t)^2\mathrm{d}V + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}t(\mathrm{d}V)^2\end{aligned}$$

一方，□ABC′D′の面積は，$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$の3次の項までを考慮するとき以下のように表される。

$$\mathrm{ABC'D'} = \mathrm{AD'}\mathrm{d}V = [(\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t - \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V(\mathrm{d}t)^2]\mathrm{d}V = (\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V - \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V(\mathrm{d}t)^2\mathrm{d}V$$

ただし，$\mathrm{AD'} = p(t,V) - p(t-\mathrm{d}t,V)$

すなわちWは以下となる。

$$\begin{aligned}W &= \square\mathrm{ABCD} = \square\mathrm{ABC'D'} + \Delta W \\ &= (\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V - \frac{1}{2}[(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2})_V + (\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(\frac{\partial V}{\partial t})_Q)_t](\mathrm{d}t)^2\mathrm{d}V + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}t(\mathrm{d}V)^2\end{aligned}$$

以上から，総仕事量を$W = (\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V$とするとき，$W$は$\mathrm{d}t, \mathrm{d}V$の2次の微少量であるのに対して，その誤差は3次以上の微少量となることが確認できる。また，$(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t}) = 0, (\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial V}{\partial t})_Q)_t = 0$であれば$\Delta W = 0$となる。

参考）熱力学第1·第2法則に基づく絶対温度$t = T$の場合には(23)式から，熱素説に基づき$\Theta = \Theta_\mathrm{c}$の場合には(24)式から，上式右辺第2項がなくなり，共に以下となる。

$$W = (\frac{\partial p}{\partial t})_V\mathrm{d}t\mathrm{d}V + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}t(\mathrm{d}V)^2$$

無限小温度差$\mathrm{d}t$，有限幅ΔVのカルノーサイクルの総仕事量は以下の(3)式で表され，$\mathrm{d}t$の1次の微少量となる。

$$W = \int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}}(\frac{\partial p}{\partial t})_V(t,V)\mathrm{d}t\mathrm{d}V \qquad (3)$$

(3)式は，上図で□ABC″D′の面積に相当する積分なので，$\triangle\mathrm{D'C''C'} = \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 p}{\partial V\partial t})\mathrm{d}t(\mathrm{d}V)^2$に相当する誤差は生じず，熱力学第1·第2法則($t = T$)および熱素説($\Theta = \Theta_\mathrm{c}$)に基づく場合，(3)式の$W$の誤差に2次の項はなくなり3次以上の微少量となる（補4と同様）。