

# 熱力学

高鳥 晶

平成 29 年 2 月 12 日

# 目次

<b>第1章 序説</b>	<b>2</b>
1.1 熱力学の誕生	2
1.2 熱機関	3
1.3 熱力学過程	4
1.3.1 状態量	4
1.3.2 理想気体の状態方程式	4
1.3.3 $p-v$ 線図	5
<b>第2章 熱力学の第一法則</b>	<b>6</b>
2.1 熱と内部エネルギー	6
2.2 ジュールの実験	6
2.3 熱と仕事の関係	7
<b>第3章 熱機関</b>	<b>9</b>
3.1 仕事	9
3.2 内部エネルギー	10
3.3 理想気体の可逆変化	12
3.3.1 断熱変化	12
3.3.2 定容変化	14
3.3.3 定圧変化	15
3.3.4 等温変化	15
3.4 カルノーサイクル	17
3.5 熱効率	19
3.6 絶対温度の誕生	22
<b>第4章 内燃機関</b>	<b>24</b>
4.1 ブレイトンサイクル	24

4.2	オットーサイクル . . . . .	28
4.3	ディーゼルサイクル . . . . .	34
<b>第5章</b>	<b>熱力学の第二法則</b>	<b>40</b>
5.1	熱力学の第二法則 . . . . .	40
5.2	エントロピー増大の法則 . . . . .	40

# 第1章 序説

## 1.1 熱力学の誕生

熱力学が学問として形をもつ前は、熱というものの姿がはっきりと解明されておらず、正体不明のものであった。その当時、一般的に受けいられていた熱に対する考え方の一つとして熱素説と呼ばれるものがあつた。これは、物体から熱素という物体が放出され、それを吸収することで熱を感じるという考え方である。しかし、この考え方は科学的な根拠に基づいてはおらず、思想的であつた。

産業革命時代、イギリスは蒸気機関の発達で経済成長を遂げた。イギリスでは、蒸気機関をひたすら開発し、失敗したら改良するといった経験的な方法で行っていた。しかし、蒸気機関の改良だけではよりよい蒸気機関を作るにはどうしたらよいのかという改善策を知ることはできなかつた。なぜなら蒸気機関をただ作るという経験的技術しかなく、熱に対する理論的な考えがなかつたからである。

よりよい蒸気機関を目指すために、フランスの科学者であるサディ・カルノー<sup>1</sup>は蒸気機関の効率を最大にするための科学的原理について追求した。今までイギリスでは試行錯誤を繰り返して問題を解明しようとしていたことに対し、彼は蒸気機関の機構や作業流体、燃料に依存することはやめ、一般的な観点から考察し、熱機関の本質や共通性を考察し、これを科学や技術に取り入れ、理論を確立させた。それに基づき、熱機関の効率を最大にするための条件を満たす理想機関として、カルノーサイクルを生み出した。後に、ウィリアム・トムソンが発明する時にカルノーの覚書が見つけ出され、世に広まり、熱力学という学問が確立された。また、このような本質に基づいた熱力学を工業熱力学、数理的に熱力学を表現する学問を統計熱力学といい、今回は前者について記述する。

---

<sup>1</sup>フランスの物理学者。カルノーの父である将軍のラザール・カルノーは実験をせず、理論で考える人であつた。父の影響により、カルノーも実験をせずに理論で熱力学を考えた。カルノーの研究は世間から注目されないまま、若くして亡くなってしまう。

## 1.2 熱機関

カルノーは蒸気機関から、動力は何かということをも以下のように考察した。

- ・熱はサイクルを組む
- ・高温と低温の熱源の存在
- ・熱は高温から低温に流れる

その考察を基に彼は熱機関の理想的なサイクルを考えた。

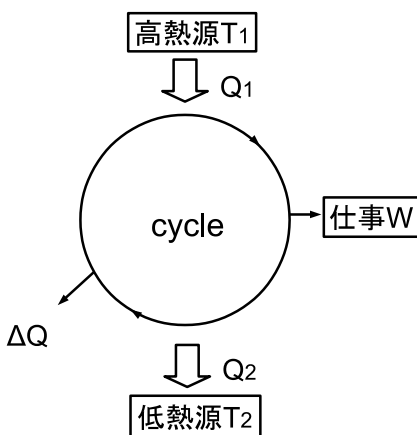


図 1.2.1: 理想のサイクル

このサイクルを基にカルノーサイクルが確立される。また、図 1.2.1 のサイクルにおいて、熱機関を効率よく動かすためにとても重要なことは以下のような条件である。

- ・熱は等温で移動する。
- ・仕事は断熱で行う。<sup>2</sup>

<sup>2</sup>自動車の最前部にラジエーターという装置がついてある。これは、オーバーヒートを防ぐため、エンジンが熱くならないようにするために熱を吸収するものである。しかし、これは熱を奪ってしまい断熱していないため、最も効率よく動かすことはできない。

## 1.3 熱力学過程

### 1.3.1 状態量

気体の状態を知るためには、圧力  $p$ 、体積  $v$ 、温度  $T$  の3つの状態量を調べなければならない。また、これらの状態量は、どのように変化をしたかという、プロセスには依存しない。

### 1.3.2 理想気体の状態方程式

一定量の気体において、圧力  $p$ 、体積  $v$ 、温度  $T$  は相互に関係している。ここでボイルシャルルの法則から以下の方程式を表現することができる。

$$pv = RT \quad (1.1)$$

ただし、 $R$  はモル気体定数とする。上式を理想気体の状態方程式という。この方程式から圧力  $p$  と体積  $v$  の関係を表す  $p-v$  線図を表現することができる。

### 1.3.3 $p-v$ 線図

式 (1.1) で示した数式から以下のようなグラフが表現できる。

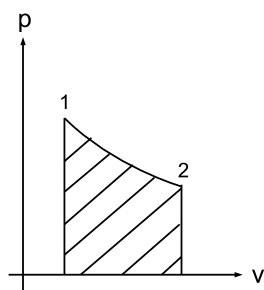


図 1.3.3:  $p-v$  線図

また、図 1.3.3 の斜線で示した部分は 1 から 2 に変化した時の仕事量を示している。ただし、これはプロセスに依存する。

## 第2章 熱力学の第一法則

### 2.1 熱と内部エネルギー

ある空間に気体が存在すると考える。その空間の温度を  $T_0$  とする。その空間に熱量  $Q$  を加える。その時に2つの状況を考える。1つ目として、断熱膨張した時である。このときを状況1とし、その空間の温度は  $T_1$  に上昇する。2つ目は空間が変化しない場合である。このときを状況2とし、この空間の温度は  $T_2$  とする。この2つの状況を分子エネルギーの観点から考えて見る。まず、状況1では分子の内部エネルギーは小さいが、運動エネルギーは大きい。状況2では内部エネルギーは大きい、運動エネルギーが小さい。また、状況1では膨張し、状況2では空間が変化していないことから、 $T_2 > T_1$  である。そして、温度とは内部エネルギーの大きさであることから、熱は内部エネルギーすなわち、温度を伴っている。

### 2.2 ジュールの実験

ジュールの実験とは、重りが動いた距離と水の温度の変化の関係を調べる実験である。重りが降下すると滑車が動き、それに伴って回転軸が回り、同時に羽根車も回転する。羽根車が回ることによって摩擦熱が発生し、水温があがるような仕組みになっている。ほかにもたくさんの実験を行っている。

このような実験を通して、熱とは仕事、または、エネルギーであるというような考えが世に広まった。



## 2.3 熱と仕事の関係

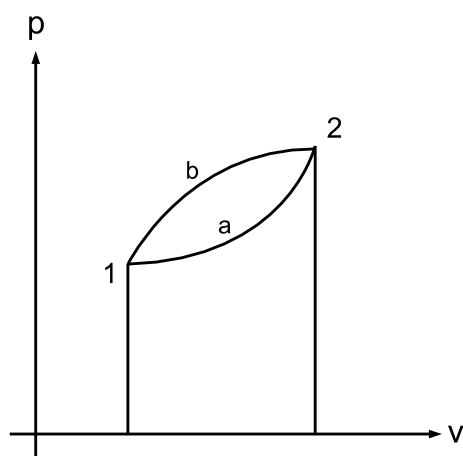


図 2.3.1:  $p - v$  線図

図 2.3.1 のように、ある気体の状態 1 からある気体の状態 2 に変化がある時の仕事と熱は以下の数式のように表現することができる。

$$\int_1^2 dL \quad (2.1)$$

$$\int_1^2 dq \quad (2.2)$$

式 (2.1) は仕事量、式 (2.2) は熱量を示している。仕事に対する熱量を表すものとして、仕事の熱等量  $A$  がある。これは式 (2.2) を式 (2.1) で割った量である。 $A$  は  $1/4185.5$  である。また、この逆数をとると熱に対する仕事量を表すものとして、熱の仕事等量を求めることができる。また、このことから以下の式が立てられる。

$$\int_1^2 dQ = A \int_1^2 dL \quad (2.3)$$

したがって、

$$\int_1^2 (dQ - A dL) = 0 \quad (2.4)$$

$$\int_{1a}^2 (dQ - A dL) = 0 = \int_{1b}^2 (dQ - A dL) \quad (2.5)$$

結果的には  $1a$  から  $2$  も  $1b$  から  $2$  も同じである。よって、経路によらない量、状態量であることが分かる。さらにこれを一般化すると、

$$\int_1^2 (dQ - A dL) = 0 = \int_0^2 (dQ - A dL) - \int_0^1 (dQ - A dL) \quad (2.6)$$

$$u_2 = \int_0^2 (dQ - A dL) \quad (2.7)$$

$$u_1 = \int_0^1 (dQ - A dL) \quad (2.8)$$

$u_1$  と  $u_2$  を以上のようにおき、式 (2.6) に代入すると

$$\int_1^2 (dQ - A dL) = u_2 - u_1 \quad (2.9)$$

そして、積分の計算をすると、

$$\int_1^2 dQ - A \int_1^2 dL = u_2 - u_1 \quad (2.10)$$

$$\Delta Q - A\Delta L = \Delta u \quad (2.11)$$

$$\Delta Q = \Delta u + A\Delta L \quad (2.12)$$

式 (2.12) を熱力学の第一法則という。また、この法則は 2.1 節、2.2 節で示した自然の法則に沿ったものということができる。

## 第3章 熱機関

### 3.1 仕事

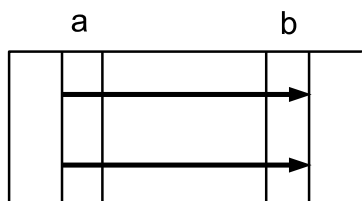


図 3.1.1: ピストンとシリンダー

ここでは仕事について考える。図 3.1.1 のようにピストンとシリンダーを用いる。ピストンが a から b に動かしたことについて考える。シリンダーの中の気体の圧力

$p[\text{N/m}^2]$  を、気体の体積  $V[\text{m}^3]$  をとする。この時の微小な仕事量  $dW[\text{J}]$  は

$$dW = p dV \quad (3.1)$$

のような等式を表すことができる。

## 3.2 内部エネルギー

内部エネルギー  $u$  は体積  $v$  と温度  $T$  によって定められる。したがって、以下の式が成り立つ。

$$u = f(v, T) \quad (3.2)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right) dv \quad (3.3)$$

また、理想気体の状態方程式より、

$$p = f(v, T) \quad (3.4)$$

$$v = f(p, T) \quad (3.5)$$

$$T = f(p, v) \quad (3.6)$$

となる。これらの式を全微分すると、

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT \quad (3.7)$$

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT \quad (3.8)$$

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp \quad (3.9)$$

となる。例えば、体積を一定にすると  $dv = 0$  が成り立つ。式 (3.8) に代入すると、

$$0 = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT \quad (3.10)$$

$$\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (3.11)$$

また、圧力を一定にして熱量計算をすると定圧比熱  $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = C_p$ 、体積を一定にする  
と定容比熱  $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_v = C_v$  が導出される。ここで熱と温度の関係についてもう一度考  
えてみる。

$$g = u + W \quad (3.12)$$

$$dg = du + dW \quad (3.13)$$

式 (3.1) と式 (3.3) より

$$dg = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \quad (3.14)$$

$$dg = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \quad (3.15)$$

が成り立つ。



[1] バルブを閉めたとき

[2] バルブを開けたとき

図 3.2.1: 気体の流れ

図 3.2.1 の [1] は A の方にのみ気体が存在し、B は真空状態である。この状態から  
バルブを開くと A と B は等圧になる。このように平衡状態にすると熱の変化はどう  
なるのか考えてみる。

この時、外界には何も仕事をしていないので  $dw = 0$  となる。また、これは断熱で  
行っているのだから熱量の変化がないことから  $dq = 0$  となる。したがって、式 (3.13) か

ら  $du = 0$  が成り立つ。このことから式 (3.3) より

$$0 = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) dv \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -C_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \quad (3.17)$$

ゲイルサックの実験から  $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0$  より、

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (3.18)$$

よって、式 (3.15) から

$$dg = C_v dT + p dv \quad (3.19)$$

が成り立つ。ここから、内部エネルギーは温度のみによる変化でありことが分かり、熱は温度を伴っていることがわかる。

## 3.3 理想気体の可逆変化

### 3.3.1 断熱変化

理想気体の状態方程式を全微分すると、

$$v dp + p dv = R dT \quad (3.20)$$

$$dT = \frac{v dp + p dv}{R} \quad (3.21)$$

また、定圧比熱  $C_p = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$  と式 (3.19) より、

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} (C_v dT + p dv)_p = C_v + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.22)$$

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.23)$$

理想気体の状態方程式  $pv = RT$  より

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = RT \quad (3.24)$$

が成り立つ。式 (3.23)、式 (3.24) より、

$$C_p - C_v = R \quad (3.25)$$

また、 $C_p/C_v = \kappa$  を比熱比とする。そして、 $dg = C_v dT + p dv$  と式 (3.21) より、

$$dg = C_v \left( \frac{v dp + p dv}{R} \right) + p dv \quad (3.26)$$

断熱変化なので  $dg = 0$  より、

$$C_v \left( \frac{v dp + p dv}{R} \right) + p dv = 0 \quad (3.27)$$

$$C_v (v dp + p dv) + R p dv = 0 \quad (3.28)$$

式 (3.25) より、

$$C_v (v dp + p dv) + (C_p - C_v) p dv = 0 \quad (3.29)$$

$$C_v v dp + C_p p dv = 0 \quad (3.30)$$

$$C_v \frac{dp}{p} + C_p \frac{dv}{v} = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{dp}{p} + \frac{C_p}{C_v} \frac{dv}{v} = 0 \quad (3.32)$$

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0 \quad (3.33)$$

$$\int \frac{dp}{p} + \kappa \int \frac{dv}{v} = \text{const} \quad (3.34)$$

$$\log p + \kappa \log v = \text{const} \quad (3.35)$$

$$\log p + \log v^\kappa = \text{const} \quad (3.36)$$

$$\log p v^\kappa = \text{const} \quad (3.37)$$

$$p v^\kappa = \text{const} \quad (3.38)$$

式 (3.38) で示されているように、 $p v^\kappa$  が一定である変化をポリトロープ変化と呼ぶ。したがって、以下のような数式を表すことができる。

$$p v^\kappa = p_2 v_2^\kappa = p_3 v_3^\kappa \quad (3.39)$$

$$p v^\kappa = p_4 v_4^\kappa = p_1 v_1^\kappa \quad (3.40)$$

$W = \int p dv$  より

$$W_{41} = \int_4^1 p dv \quad (3.41)$$

$p = p_1 v_1^\kappa / v^\kappa$  より

$$W_{41} = \int_4^1 \frac{p_1 v_1^\kappa}{v^\kappa} dv \quad (3.42)$$

$$= p_1 v_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} [v^{1-\kappa}]_4^1 \quad (3.43)$$

$$W_{41} = p_1 v_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} [v^{1-\kappa}]_4^1 \quad (3.44)$$

$$= p_1 v_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (v_1^{1-\kappa} - v_4^{1-\kappa}) \quad (3.45)$$

$$= \frac{1}{1-\kappa} (p_1 v_1^\kappa v_1^{1-\kappa} - p_1 v_1^\kappa v_4^{1-\kappa}) \quad (3.46)$$

$$= \frac{1}{1-\kappa} (p_1 v_1^\kappa v_1^{1-\kappa} - p_4 v_4^\kappa v_4^{1-\kappa}) \quad (3.47)$$

$$= \frac{1}{1-\kappa} (p_1 v_1 - p_4 v_4) \quad (3.48)$$

$$= \frac{1}{1-\kappa} R (T_2 - T_1) \quad (3.49)$$

$$= \frac{C_v}{C_v - C_p} (C_p - C_v) (T_2 - T_1) \quad (3.50)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) \quad (3.51)$$

$$(3.52)$$

### 3.3.2 定容変化

体積が一定であるので、 $dV = 0$  となる。したがって、以下の式が成り立つ。

$$W_{12} = \int_2^1 p dV = 0 \quad (3.53)$$

さらに、 $dg = C_v dT$  となるので、以下の式が成り立つ。

$$dg = \int_1^2 dg \quad (3.54)$$



したがって、

$$g_{12} = \int_1^2 dg \quad (3.55)$$

$$= \int_1^2 C_v dT \quad (3.56)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) \quad (3.57)$$

### 3.3.3 定圧変化

圧力が一定であるので、 $p = \text{const}$  となる。第一法則を用いると以下の式が成り立つ。

$$g_{12} = C_v \int_1^2 dT + p \int_1^2 dv \quad (3.58)$$

$$= C_v (T_2 - T_1) + p (v_2 - v_1) \quad (3.59)$$

また、仕事量は

$$W_{12} = \int_1^2 p dv \quad (3.60)$$

$$= p (v_2 - v_1) \quad (3.61)$$

### 3.3.4 等温変化

温度が一定であるので、 $dT = 0$  となる。理想気体の状態方程式より  $PV = \text{const}$  が成り立つので、

$$PV = P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{const} \quad (3.62)$$

となる。以上から、熱量は以下のようになる。

$$g_{12} = C_v \int_1^2 dT + \int_1^2 p dv \quad (3.63)$$

$$= \int_1^2 \frac{P_1 V_1}{V} dv \quad (3.64)$$

$$= P_1 V_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} \quad (3.65)$$

$$= P_1 V_1 \log \frac{V_2}{V_1} = P_2 V_2 \log \frac{V_2}{V_1} = W_{12} \quad (3.66)$$

以上から、等温変化の場合、熱量がそのまま仕事になることが分かる。また、この4つの変化は熱のサイクルを考える上で必要である。

### 3.4 カルノーサイクル

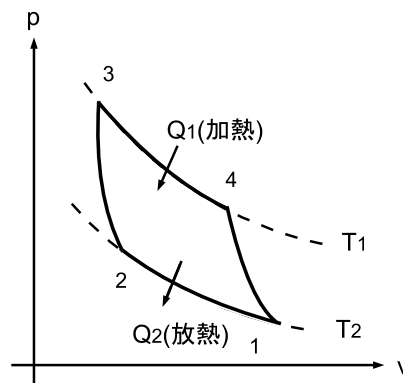


図 3.4.1: カルノーサイクル

- 1 → 2: 等温圧縮

この過程では、等温を維持するために、圧縮して温度が上がったとしても熱を下げるような働きをする。また、ここの熱量を  $Q_1$  とすると、

$$Q_{12} = \int_1^2 dq = \int_1^2 f du + \int_1^2 p dv = \int_1^2 C_v dT + \int_1^2 p dv \quad (3.67)$$

$T_2$  が一定であるので、 $du = C_v dT = 0$  となるので、

$$Q_{12} = \int_1^2 p dv = W_{12} \quad (3.68)$$

また、

$$Q_{12} = \int_1^2 p dv = RT_2 \int_1^2 \frac{dv}{v} = RT_2 \log \frac{v_1}{v_2} \quad (3.69)$$

したがって、式(3.68)、式(3.69)より、

$$Q_{12} = W_{12} = RT_2 \log \frac{v_1}{v_2} \quad (3.70)$$

● 2 → 3:断熱圧縮

ここでは断熱ということで熱を放出していないので、 $dq = 0$ が成り立つ。よって、式(3.19)より、

$$0 = C_v dT + p dv \quad (3.71)$$

式(3.1)より、

$$dw = -C_v dT \quad (3.72)$$

積分すると、

$$W_{23} = \int_2^3 -C_v dT = -C_v \int_2^3 dT = -C_v (T_1 - T_2) \quad (3.73)$$

● 3 → 4:等温膨張

この過程では等温ということで $T_1$ を保つ。そして、等温圧縮と同じように $W_3$ を求めると、

$$Q_{34} = \int_3^4 dq = \int_3^4 f du + \int_3^4 p dv = \int_3^4 C_v dT + \int_3^4 p dv \quad (3.74)$$

$T_1$ が一定であるので、 $du = C_v dT = 0$ となるので、

$$Q_{34} = \int_3^4 p dv = W_{34} \quad (3.75)$$

また、

$$Q_{34} = \int_3^4 p dv = RT_1 \int_3^4 \frac{dv}{v} = RT_1 \log \frac{v_3}{v_4} \quad (3.76)$$

したがって、(21)式(22)式より、

$$Q_3 = W_3 = RT_1 \log \frac{v_3}{v_4} \quad (3.77)$$

- 4 → 1:断熱膨張

ここでも断熱圧縮と同様に熱を放出しないので、 $dq = 0$ が成り立つ。よって、

$$0 = C_v dT + p dv \quad (3.78)$$

式(3.1)より、

$$dw = -C_v dT \quad (3.79)$$

積分すると、

$$W_{41} = \int_4^1 -C_v dT = -C_v \int_4^1 dT = -C_v (T_2 - T_1) \quad (3.80)$$

以上の4つのサイクルから図3.4.1のようなグラフを表すことができる。また、このサイクルの仕事の合計は

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = RT_2 \log \frac{v_1}{v_2} + RT_1 \log \frac{v_3}{v_4} \quad (3.81)$$

### 3.5 熱効率

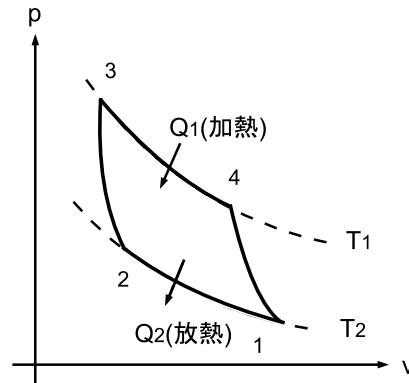


図 3.5.1: カルノーサイクル

3.4節では図3.5.1のカルノーサイクルの等温圧縮、断熱圧縮、等温膨張、断熱膨張の4つの状態を考えた。それぞれ求めた仕事量は、

$$W_{12}(\text{等温圧縮}) = Q_2 = RT_2 \log \frac{v_2}{v_1} \quad (3.82)$$

$$W_{23}(\text{断熱圧縮}) = C_v(T_2 - T_1) \quad (3.83)$$

$$W_{34}(\text{等温膨張}) = Q_1 = RT_1 \log \frac{v_4}{v_3} \quad (3.84)$$

$$W_{41}(\text{断熱膨張}) = C_v(T_1 - T_2) \quad (3.85)$$

よって、カルノーサイクルの仕事量の合計は、

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \quad (3.86)$$

$$= RT_2 \log \frac{v_2}{v_1} + RT_1 \log \frac{v_4}{v_3} \quad (3.87)$$

$$= Q_1 - Q_2 \quad (3.88)$$

図3.5.1より、熱 $Q_1$ によって仕事を行っている。また、熱効率 $\eta = W/Q$ という関係式から、

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3.89)$$

$$= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.90)$$

$$= 1 - \frac{T_2 \log \frac{v_1}{v_2}}{T_1 \log \frac{v_4}{v_3}} \quad (3.91)$$

また、 $pv = RT$ 、 $pv^\kappa = \text{const}$  より

$$\frac{T_2}{v_1} v_1^\kappa = \frac{T_1}{v_4} v_4^\kappa \quad (3.92)$$

$$T_2 v_1^{\kappa-1} = T_1 v_4^{\kappa-1} \quad (3.93)$$

同様に

$$T_2 v_2^{\kappa-1} = T_1 v_3^{\kappa-1} \quad (3.94)$$

が成り立つ。式 (3.93)、式 (3.94) から、

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3} \quad (3.95)$$

が成り立つ。よって、式 (3.91) より、

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \log \frac{v_1}{v_2}}{T_1 \log \frac{v_1}{v_2}} \quad (3.96)$$

$$= 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.97)$$

したがって、式 (3.97) はカルノーサイクルの熱効率を示している。カルノーサイクルの熱効率  $\eta$  は  $1 - (T_2/T_1)$  と表せる。では、熱効率を向上させるにはより高温の熱源をつくることが重要である。それを実現させるためには、燃焼工学の面から高温技術をあげること、高温に耐えることができる高温材料を作ること、そして流体力学の面から考えることが必要である。

また、高温材料を作るには材料だけでははく、熱をうまく逃がすような構造の工夫も必要となる。その際、その構造をただ加工するのは難しい。そこで、そのような複雑な材料を作る方法の一つとして、ロストワックス法<sup>2</sup>という方法で作ることができる。

---

<sup>2</sup>ロストワックス法とはまず目的の模型をろうで作りそれを耐火物で固める。その後、もう一回加熱しろうを溶かす。そしてその空洞に主とする材料を流して部品を作る方法である。

### 3.6 絶対温度の誕生

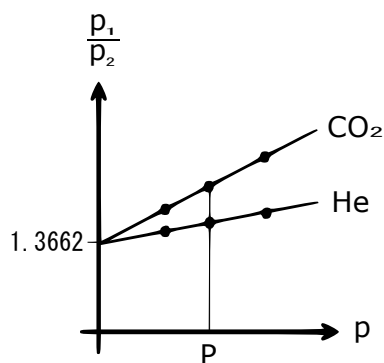


図 3.6.1:  $p$  と  $p_2/p_1$  の関係グラフ

3.5節で示したカルノーサイクルの熱効率から、効率良く仕事を行うには、 $T_1$  が大きいこと、すなわち、より高温な熱源が必要とされるということである。しかし、 $T_2$  が0以上のときは $T_1$  が大きいほど効率が高くなるが、 $T_2$  が負の数、 $T_1$  は小さいほど効率が良くなる。したがって、普遍性がない。では、 $T$ とはどのような単位を持つのか考えてみる。

100°Cと0°Cの水に体積が一定で、ある圧力 $P$ の状態の気体が入っている圧力計のつけたポンペをいれる。100°Cの水にいれた時の圧力を $p_1$ 、0°Cの水にいれた時の圧力を $p_2$ とする。 $P$ を変化させ、 $P$ と $p_1/p_2$ の変化量を見ていく。 $P$ と $p_1/p_2$ の関係をj知るためにグラフをつくる。いろいろな気体で同様の実験を行うと、全ての気体で交わる点がある。その時の $p_1/p_2$ は図3.6.1より1.3662である。

したがって、ボイルシャルルの法則 $pv = RT$ より、 $T_2/T_1 = p_2/p_1$ が成り立つ。そ



これから、以下の式が成り立つ。

$$\begin{cases} T_1 - T_2 = 100 \\ \frac{T_1}{T_2} = 1.3662 \end{cases}$$

上記の式を解くと、 $T_1 = 373.075$ 、 $T_2 = 273.075$  が算出される。この  $T$  の値を絶対温度と呼び、単位を K (ケルビン) とする。

# 第4章 内燃機関

## 4.1 ブレイトンサイクル

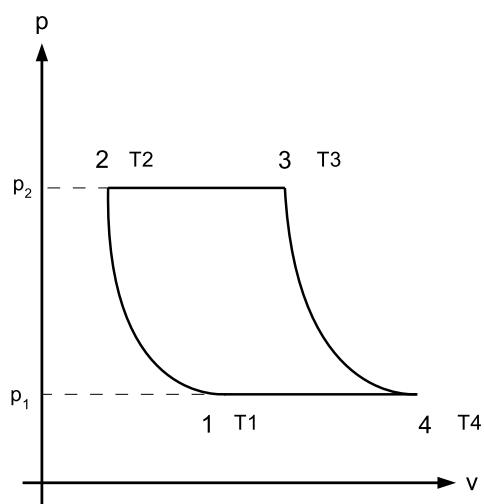


図 4.1.1:  $p-v$  線図

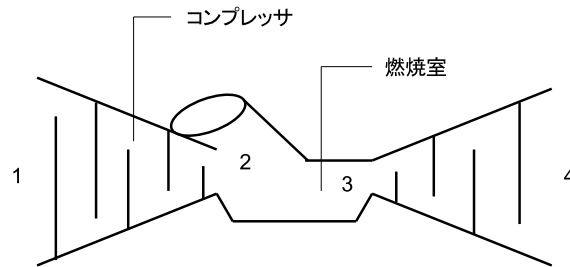


図 4.1.2: ガスタービンエンジンの仕組み

このサイクルは、ガスタービンサイクルの理論を表すサイクルとして用いられている。ガスタービンの基本的な原理は図 4.1.2 のようにまず空気をコンプレッサーで圧縮し、この圧縮した空気を燃焼室で燃料を用いて燃焼させて高温・高圧ガスを発生させる。このガスをタービンで膨張させて得られる回転の力によって先のコンプレッサーを回すような仕組みになっている。

図 4.1.1 から熱効率を考えてみる。まずそれぞれのサイクルの過程の仕事量を考える。

- 1 → 2

断熱圧縮であることから、 $dq = 0$  という条件を用いて考える。

$$dq = C_v dT + p dv \quad (4.1)$$

$$0 = C_v dT + p dv \quad (4.2)$$

$$0 = C_v dT + p dw \quad (4.3)$$

$$dw = -C_v dT \quad (4.4)$$

よって、微小仕事量を積分すると、

$$W_{12} = \int_1^2 dw \quad (4.5)$$

$$= \int_1^2 -C_v dT \quad (4.6)$$

$$= -C_v (T_2 - T_1) \quad (4.7)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) \quad (4.8)$$

- 2 → 3

図 4.1.1 より

$$W_{23} = \int_2^3 p_2 dv \quad (4.9)$$

$$= p_2 (v_3 - v_2) \quad (4.10)$$

また、ボイルシャルルの法則  $pv = RT$  より、

$$p_2 v_2 = RT_2 \quad (4.11)$$

$$p_2 v_3 = RT_3 \quad (4.12)$$

が成り立つ。よって、式 (4.10) に代入すると、

$$W_{23} = RT_3 - RT_2 \quad (4.13)$$

$$= R (T_3 - T_2) \quad (4.14)$$

同様に  $W_{34}$ 、 $W_{41}$  を求めると、

$$W_{34} = C_v (T_3 - T_4) \quad (4.15)$$

$$W_{41} = R (T_1 - T_4) \quad (4.16)$$

以上からブレイトンサイクルの仕事量の合計は、

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \quad (4.17)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) + R (T_3 - T_2) + C_v (T_3 - T_4) + R (T_1 - T_4) \quad (4.18)$$

$$= C_p (T_1 - T_2 + T_3 - T_4) \quad (4.19)$$

また、熱量は微小熱量  $dq = C_v dT + p dv$  より、

$$Q_1 = \int_3^2 C_v dT + \int_3^2 p dv \quad (4.20)$$

$$= C_v (T_3 - T_2) + R (T_3 - T_2) \quad (4.21)$$

$$= C_p (T_3 - T_2) \quad (4.22)$$

したがって熱効率  $\eta$  を求めると、

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (4.23)$$

$$= \frac{C_p (T_1 - T_2 + T_3 - T_4)}{C_p (T_3 - T_2)} \quad (4.24)$$

$$= 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (4.25)$$

$$= 1 - \frac{T_4 - \left(1 - \frac{T_1}{T_4}\right)}{T_3 - \left(1 - \frac{T_2}{T_3}\right)} \quad (4.26)$$

$$(4.27)$$

$pv = RT$  の関係式より、

$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3} \quad (4.28)$$

以上の関係式から、ブレイトンサイクルの熱効率をあげるためには、 $T_3$  の温度を大きくする、すなわち燃焼温度をあげる必要がある。

しかし、 $T_3$  を上げすぎると材料が耐えることができなくなる。つまり限度がある。しかし、他に熱効率を大きくする方法がある。それは  $T_3$  を現実的に上げられるところまで上げ、少し圧力を下げた後、さらに熱量  $Q_1$  を与えるという方法である。そうすることで仕事を大きくすることができる。この方法をアフターバーナーという。

## 4.2 オットーサイクル

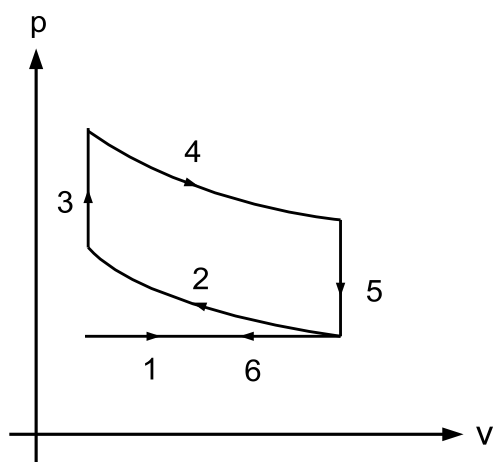


図 4.2.1:  $p-v$  線図

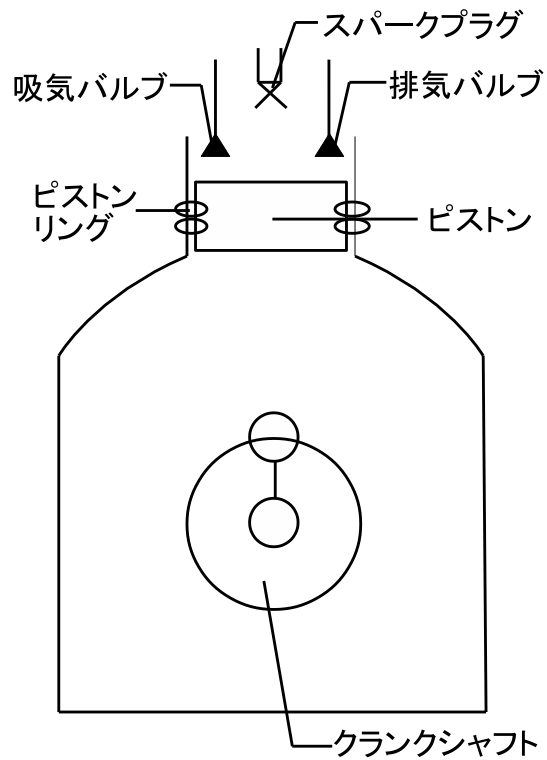


図 4.2.2: ガソリンエンジン

オットーサイクルとは、ガソリンエンジンの理想モデルである。図4.2.1はオットーサイクルの $p-v$ 線図である。また、図4.2.2はエンジンを簡略化した図である。オットーサイクルの1サイクルは以下の6つの過程から成り立つ。

- 過程1：吸入バルブを開き、燃料ガスを入れる。
- 過程2：吸入バルブを閉め、クランクシャフトを上死点まで動かしてピストンを上げる。(1 → 2)
- 過程3：スパークプラグで点火し爆発させる。(2 → 3)

- 過程4：クランクシャフトが下死点まで動き、ピストンが下がる。(3→4)
- 過程5：放熱されていく。(4→1)
- 過程6：排気バルブを開き、クランクシャフトを上死点まで動かし、ピストンを上げて排気する。

次に過程1と過程6の往復した分を無視した図4.2.3に示されているオットーサイクルについて考える。まず、サイクルの各過程での仕事量を求める。

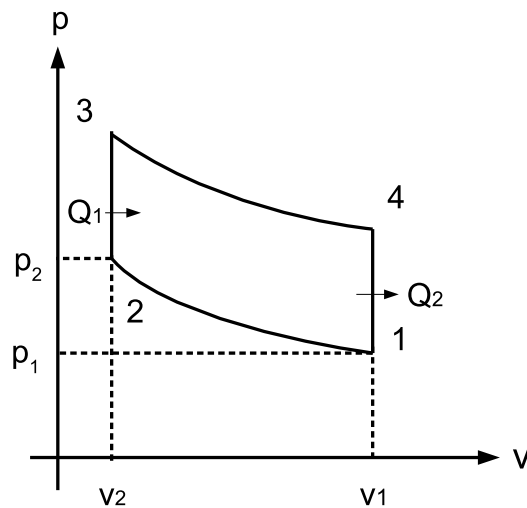


図 4.2.3:  $p - v$  線図

- 1→2 (断熱圧縮)

$$W_{12} = \int_1^2 dw \quad (4.29)$$



$dw = p dv$  より

$$W_{12} = \int_1^2 p dv \quad (4.30)$$

$$= p v^\kappa \int_1^2 v^{-\kappa} dv \quad (4.31)$$

$$= p v^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (v_2^{1-\kappa} - v_1^{1-\kappa}) \quad (4.32)$$

$p v^\kappa = \text{const}$  より、 $p_1 v_1^\kappa = p_2 v_2^\kappa = p v^\kappa$  であるので

$$W_{12} = \frac{1}{\kappa-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) \quad (4.33)$$

- 2 → 3 (定積加熱)

定積加熱より、仕事をしないので  $W_{23} = 0$  である。また、吸収した熱量  $Q_1$  を求める。

$dq = C_v dT + p dv$  であり、また、体積が一定であることから  $dv = 0$  なので、 $dq = C_v dT$  である。したがって、

$$Q_1 = \int_2^3 dq \quad (4.34)$$

$$= \int_2^3 C_v dT \quad (4.35)$$

$$= C_v (T_3 - T_2) \quad (4.36)$$

となる。

- 3 → 4 (断熱膨張)

断熱変化であることから  $dq = 0$  なので、1 → 2 の過程と同じように仕事量を計算する。

$$W_{34} = \int_3^4 p dv \quad (4.37)$$

$$= p v^\kappa \int_3^4 v^{-\kappa} dv \quad (4.38)$$

$$= p v^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (v_4^{1-\kappa} - v_3^{1-\kappa}) \quad (4.39)$$

$$= \frac{1}{\kappa-1} (p_3 v_3 - p_4 v_4) \quad (4.40)$$

- 4 → 1 (定積放熱)

定積加熱より、仕事をしないので  $W_{23} = 0$  である。また、吸収した熱量  $Q_1$  を求める。

$dq = C_v dT + p dv$  でありまた、体積が一定であることから  $dv = 0$  なので、 $dq = C_v dT$  である。したがって、定積変化であることから、2 → 3 の過程と同じように仕事量は 0 である。また、同じように熱量  $Q_2$  を計算する。

$$Q_2 = \int_4^1 dq \quad (4.41)$$

$$= \int_4^1 C_v dT \quad (4.42)$$

$$= C_v (T_1 - T_4) \quad (4.43)$$

次に熱効率  $\eta$  を求める。まず、気体の状態方程式を用いて 4 過程の仕事量を求めると

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \quad (4.44)$$

$$= \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) + \frac{1}{\kappa - 1} (p_3 v_3 - p_4 v_4) \quad (4.45)$$

$$= \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2) + \frac{R}{\kappa - 1} (T_3 - T_4) \quad (4.46)$$

$$= \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2 + T_3 - T_4) \quad (4.47)$$

となる。ここから熱効率を求める

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (4.48)$$

$$= \frac{R (T_1 - T_2 + T_3 - T_4)}{(\kappa - 1) C_v (T_3 - T_2)} \quad (4.49)$$

$R = C_p - C_v$ 、 $\kappa = C_p/C_v$  より、

$$\eta = \frac{(C_p - C_v) (T_1 - T_2 + T_3 - T_4)}{\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) C_v (T_3 - T_2)} \quad (4.50)$$

$$= \frac{(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)}{(T_3 - T_2)} \quad (4.51)$$

$$= 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \quad (4.52)$$

$$= 1 - \frac{T_1 \left(1 - \frac{T_4}{T_1}\right)}{T_2 \left(1 - \frac{T_3}{T_2}\right)} \quad (4.53)$$

$p v^\kappa = \text{const}$ 、 $p v = RT$  より、

$$v_1^{\kappa-1} T_1 = v_2^{\kappa-1} T_2 \quad (4.54)$$

$$v_4^{\kappa-1} T_4 = v_3^{\kappa-1} T_3 \quad (4.55)$$

$$(4.56)$$

が成り立つ。以上の式から、

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa-1} \quad (4.57)$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\kappa-1} \quad (4.58)$$

となる。また、 $v_1 = v_4$ 、 $v_2 = v_3$  より、

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad (4.59)$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} \quad (4.60)$$

が成り立つ。したがって、式 (4.53) は、

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4.61)$$

となる。また、状態方程式とポリトロープ変化から、

$$p_1^{1-\kappa} T_1^\kappa = p_2^{1-\kappa} T_2^\kappa \quad (4.62)$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^\kappa = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1-\kappa} \quad (4.63)$$

が成り立つ。よって式(4.53)は、

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}-1} \quad (4.64)$$

と表すことができる。したがって、熱効率を高くするためには、圧縮比  $p_2/p_1$  を大きくする必要がある。

### 4.3 ディーゼルサイクル

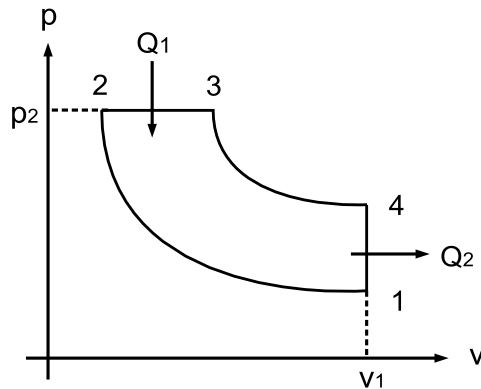


図 4.3.1:  $p - v$  線図

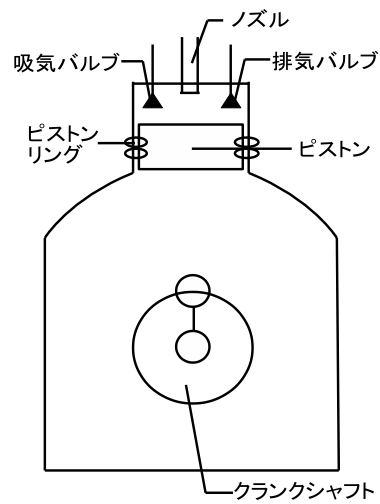


図 4.3.2: ディーゼルエンジン

ディーゼルサイクルとは、ディーゼルエンジンの理想モデルである。図 4.3.1 はディーゼルサイクルの  $p-v$  線図である。また、図 4.3.2 はディーゼルエンジンを簡略した図を示している。ディーゼルエンジンの仕組みは以下のようになっている。

- 過程 1：吸入バルブを開き、空気を入れる。
- 過程 2：吸入バルブを閉め、クランクシャフトを上死点まで動かしてピストンを上げて空気を圧縮する。(1 → 2)
- 過程 3：ノズルから燃料が噴射され、自然着火。(2 → 3)
- 過程 4：クランクシャフトが下死点まで動き、ピストンが下がる。(3 → 4)

- 過程5：放熱されていく。(4 → 1)
- 過程6：排気バルブを開き、クランクシャフトを上死点まで動かし、ピストンを上げて排気する。

ガソリンエンジンとの大きな違いは点火プラグがなく、ノズルから燃料を発射して自然に爆発させることである。次にディーゼルエンジンの熱効率を考える。まず、サイクルの各過程での仕事量を求める。

- 1 → 2 (断熱圧縮)

$$W_{12} = \int_1^2 dw \quad (4.65)$$

$dw = p dv$  より

$$W_{12} = \int_1^2 p dv \quad (4.66)$$

$$= p v^\kappa \int_1^2 v^{-\kappa} dv \quad (4.67)$$

$$= p v^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (v_2^{1-\kappa} - v_1^{1-\kappa}) \quad (4.68)$$

$dv_\kappa = \text{const}$  より、 $p_1 v_1^\kappa = p_2 v_2^\kappa = p v^\kappa$  であるので

$$W_{12} = \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) \quad (4.69)$$

また、 $R = C_p - C_v$ 、 $\kappa = C_p/C_v$ 、気体の状態方程式より、

$$W_{12} = \frac{C_v}{C_p - C_v} R (T_1 - T_2) \quad (4.70)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) \quad (4.71)$$

- 2 → 3 (定圧加熱)

定圧変化であることから、圧力が変化していないことと  $dw = p dv$  の式より

$$W_{23} = \int_2^3 p dv \quad (4.72)$$

$$= p_2 \int_2^3 dv \quad (4.73)$$

$$= p_2 (v_3 - v_2) \quad (4.74)$$

となる。また、熱量は微小熱量  $dq = C_v dT + p dv$  より、

$$Q_1 = \int_2^3 C_v dT + \int_2^3 p dv \quad (4.75)$$

$$= C_v (T_3 - T_2) + R (T_3 - T_2) \quad (4.76)$$

$$= C_p (T_3 - T_2) \quad (4.77)$$

- 3 → 4 (断熱膨張)

断熱変化であることから  $dq = 0$  なので、1 → 2 の過程と同じように仕事量を計算する。

$$W_{34} = \int_3^4 p dv \quad (4.78)$$

$$= p v^\kappa \int_3^4 v^{-\kappa} dv \quad (4.79)$$

$$= p v^\kappa \frac{1}{1 - \kappa} (v_4^{1-\kappa} - v_3^{1-\kappa}) \quad (4.80)$$

$$= \frac{1}{\kappa - 1} (p_3 v_3 - p_4 v_4) \quad (4.81)$$

$$= C_v (T_3 - T_4) \quad (4.82)$$

- 4 → 1 (定積放熱)

定積変化より、仕事をしないので  $W_{41} = 0$  である。また、放出した熱量  $Q_2$  を求める。

$dq = C_v dT + p dv$  でありまた、体積が一定であることから  $dv = 0$  なので、 $dq = C_v dT$  である。したがって、

$$Q_2 = \int_4^1 dq \quad (4.83)$$

$$= \int_4^1 C_v dT \quad (4.84)$$

$$= C_v (T_1 - T_4) \quad (4.85)$$

次に熱効率  $\eta$  を求める。まず、気体の状態方程式を用いて 4 過程の仕事量を求めると

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \quad (4.86)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) + p_2 (v_3 - v_2) + C_v (T_3 - T_4) + 0 \quad (4.87)$$

気体の状態方程式、 $R = C_p - C_v$ 、 $\kappa = C_p/C_v$  より、

$$W = C_v (T_1 - T_2) + R (T_3 - T_2) + C_v (T_3 - T_4) \quad (4.88)$$

$$= C_p (T_3 - T_2) + C_v (T_1 - T_4) \quad (4.89)$$

となる。ここから熱効率を求める

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (4.90)$$

$$= \frac{C_p (T_3 - T_2) + C_v (T_1 - T_4)}{C_p (T_3 - T_2)} \quad (4.91)$$

$$= 1 + \frac{1}{\kappa} \left( \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \right) \quad (4.92)$$

$$= 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{T_1 \left( 1 - \frac{T_4}{T_1} \right)}{T_2 \left( 1 - \frac{T_3}{T_2} \right)} \quad (4.93)$$

$pv = RT$ 、 $pv^\kappa = \text{const}$ 、 $p_2 = p_3$  より、

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^\kappa \quad (4.94)$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2} \quad (4.95)$$



また、

$$\frac{T_4}{T_1} \cdot \frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa-1} \cdot \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{\kappa-1} \quad (4.96)$$

$v_1 = v_4$  より、

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa-1} \quad (4.97)$$

式(4.95)より、

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{v_3}{v_2} \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa-1} \quad (4.98)$$

$$= \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa} \quad (4.99)$$

式(4.94)、式(4.95)、式(4.99)より、熱効率

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa} - 1}{\left(\frac{v_3}{v_1}\right)^{\kappa} - 1} \quad (4.100)$$

ここで、 $v_2/v_1$  を圧縮比、 $v_3/v_2$  を締め切り比と定義すると、両者とも大きくすることにより熱効率 $\eta$ は大きくなる。

また、ターボチャージャーで排気ガスを利用してタービンを回転させ、送風機を回し、新しい空気を圧縮して送り込みその空気を燃焼させる方法がある。そして、またそれを排気させ同じ操作をさせる。このようにディーゼルエンジンは排気と圧縮を同時にし、燃焼を排気、圧縮を繰り返す2サイクルにすることができる。こうすることで燃費を上げることができる。

# 第5章 熱力学の第二法則

## 5.1 熱力学の第二法則

熱力学の第二法則は、

- 永久機関は存在しない。
- 熱は高温から低温に流れる=自然に低温から高温に流れることはない(クラジウスの原理)
- 熱をすべて仕事に変えることはできない(トムソンの原理)

と示されてある。これは、熱の性質を表す。理想的な自然現象では可逆変化が存在するが、現実的な自然現象の中にある熱力学の世界では不可逆が存在し、新しい物理とされていた。

## 5.2 エントロピー増大の法則

熱力学的判断をするには、何かの指標が必要である。その方法の一つとして、運動の方向を知る物理量を知ることがある。その物理量をエントロピーと呼ぶ。

熱  $dq$  は温度  $T$  を伴うという自然の現象から、エントロピーは

$$ds = \frac{dq}{T} \quad (5.1)$$

と定義された。

次にエントロピーの増大について考える。例えば、 $M[\text{kg}]$  で同一の液体 A、B があるとする。絶対温度はそれぞれ  $T_1$ 、 $T_2$  とする。この2つの液体を混ぜると、その液体の絶対温度は  $T = (T_1 + T_2)/2$  である。

次に液体 A、B それぞれの熱量とエントロピーを導出する。はじめに A について考える。

$$Q_A = CM(T - T_1) \quad (5.2)$$

$$= CM \frac{(T_2 - T_1)}{2} \quad (5.3)$$

$$S_A = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} \quad (5.4)$$

$$= \int_{T_1}^T \frac{CM}{T} dT \quad (5.5)$$

$$= CM \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \quad (5.6)$$

$$= CM \log(T - T_1) \quad (5.7)$$

$$= CM \log \frac{T}{T_1} \quad (5.8)$$

次に B について考える。

$$Q_B = CM(T - T_2) \quad (5.9)$$

$$= CM \frac{(T_1 - T_2)}{2} \quad (5.10)$$

$$S_B = \int_{T_2}^T \frac{dQ}{T} \quad (5.11)$$

$$= \int_{T_2}^T \frac{CM}{T} dT \quad (5.12)$$

$$= CM \int_{T_2}^T \frac{dT}{T} \quad (5.13)$$

$$= CM \log(T - T_2) \quad (5.14)$$

$$= CM \log \frac{T}{T_2} \quad (5.15)$$

したがって、エントロピーの差は以下のようになる。

$$\Delta s = S_A + S_B \quad (5.16)$$

$$= CM \left( \log \frac{T}{T_1} + \log \frac{T}{T_2} \right) \quad (5.17)$$

$$= CM \log \frac{T^2}{T_1 T_2} \quad (5.18)$$

$$= CM \log \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \quad (5.19)$$

$$= CM \log \frac{1}{4} \left( \frac{T_1}{T_2} + 2 + \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (5.20)$$

$$= CM \log \frac{1}{4} \left( 2 + \frac{T_1^2 + T_2^2}{T_2 T_1} \right) \quad (5.21)$$

ここで  $T_1^2 + T_2^2$  は  $T_2 T_1$  の 2 倍以上の大きさであることから、 $(T_1^2 + T_2^2) / T_2 T_1$  を  $2 + \alpha$  とおくと

$$\Delta s = CM \log \frac{1}{4} (4 + \alpha) \quad (5.22)$$

$$= CM \log (1 + \alpha') \quad (5.23)$$

$\log 1 = 0$  より、以上の式は 0 以上であることが分かる。つまり、エントロピーが増大することは自然に生じることが分かる。

## 関連図書

- [1] サディール・カルノー (1973) 『熱機関の研究』 みすず書房
- [2] 久保田浪之介 (2010) 『トコトンやさしい熱力学の本』 日刊工業新聞社