

機械III 熱力学

P14B229H 林 秀星

平成31年9月27日

目次

第 1 章	序説	2
1.1	熱力学とは	2
1.2	熱機関とは	3
1.3	カルノーサイクルとは	4
1.4	熱力学過程	5
第 2 章	熱力学の第一法則	7
2.1	熱の仕事当量	7
2.2	内部エネルギー	9
2.3	運動エネルギー	10
2.4	仕事率	10
第 3 章	熱機関 (Heat Engine)	11
3.1	等温断熱変化	11
3.2	仕事	14
3.3	熱効率 η (Thermal efficiency)	15
3.4	熱力学的絶対温度	16
第 4 章	内燃機関	18
4.1	Brayton cycle (ガスタービンエンジン)	18
4.2	Otto cycle (ガソリンエンジン)	23
4.3	Diesel cycle (ディーゼルエンジン)	27
第 5 章	熱力学の第二法則	31
5.1	エントロピー	31
5.2	エントロピーの増加	32
	参考文献	34

第1章 序説

1.1 熱力学とは

熱力学 (Thermo-dynamics)¹

熱力学は、材料力学や流体力学と同様に古代ギリシャ時代から発展してきた学問ではあるが、熱力学は目に見えないために、材料や流体力学に比べて発展が遅れた。しかしそれらの基礎学問に支えられ蒸気を動力に変換する技術が起こり、熱の可能性が追求され熱力学も発展を遂げてきた。

熱力学は、工学・理学などの自然全体に必須の物理学であり図 1.1 のような分類となる。

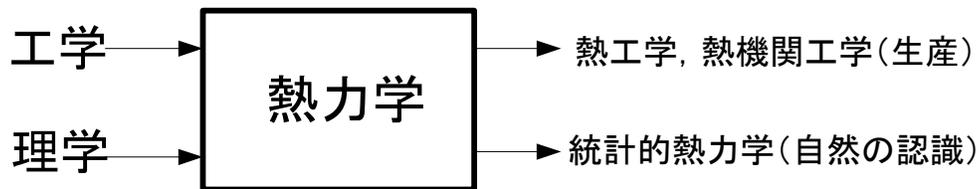


図 1.1.1: 熱力学の分類

工業熱力学：本質（自然とは熱力学の法則に従う）である。²

統計熱力学：数理的に熱力学を表現する。³

¹熱力学に合致しないような現象が起こることはない。抽象的に物事を理解する能力が必要

²物理的理解使用できる。使わないと意味がない

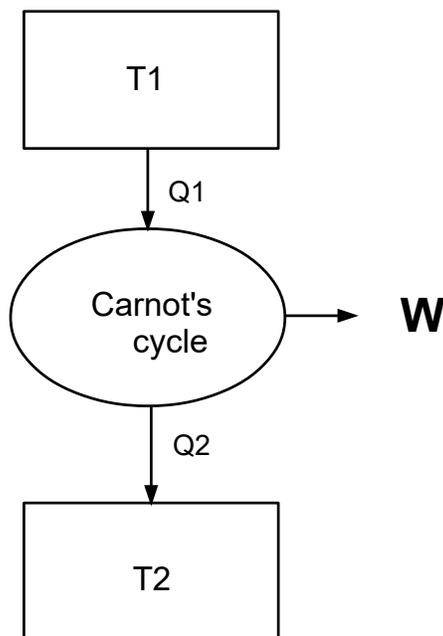
³統計的運動多くのシミュレーションを行うときに使う

1.2 熱機関とは

昔⁴は熱が力に変換できることが発見され熱力学が大きく発展し基礎学問としての地位を得た。しかしそこから本格的な熱機関が開発されるまでには多くの発明と試行錯誤⁵が行われた。

しかしどのようにすれば良い Engine になるか？どのように優れた Engine なのか？指針がないため比較することができなかった。⁶

以前は熱素説やもっぱら技術（経験的技術）⁷であった。このような中でイギリスは熱機関のメッカ⁸と言われており、産業革命後エンジンなどが開発されたが、科学的学問はなく経験による改良しかなかった。ゆえにさらに性能を上げようと思ってもできなかったのである。



これらを打開するために必要な条件は

- 機構に依存しない
- 作業流体、燃料に依存しない

これらを一般化することで熱機関の本質となり共通性が科学・技術となる。このように理論で考える必要があった。フランスでは数学や物理が盛んであり、理論で熱力学を考える人がいた。その中の一人がサディ・カルノー⁹である。

カルノーは図 1.2 示す理論を確立した。

このことを力学的に取り扱う。理想的なサイクルを見つける。これがカルノーサイクル¹¹である。

図 1.2.1: カルノーが考えた理論<構成図>

⁴産業革命当初

⁵加熱すると蒸気を吹き出して回るヘロンのからくりおもちゃは西暦700年に作られていた。

⁶ワット, ニューコメン, etc

⁷蒸気機関などである

⁸インド, エルサレムの二大聖地

⁹ニコラ・レオナルド・サディ・カルノー（仏: Nicolas L?onard Sadi Carnot、1796年6月1日パリ - 1832年8月24日パリ）は、フランスの軍人、物理学者、技術者で、仮想熱機関「カルノーサイクル¹⁰」の研究により熱力学第二法則の原型を導いたことで知られる。

¹¹トムソンがカルノーの覚書きを読み、このような考え方が広まる

1.3 カルノーサイクルとは

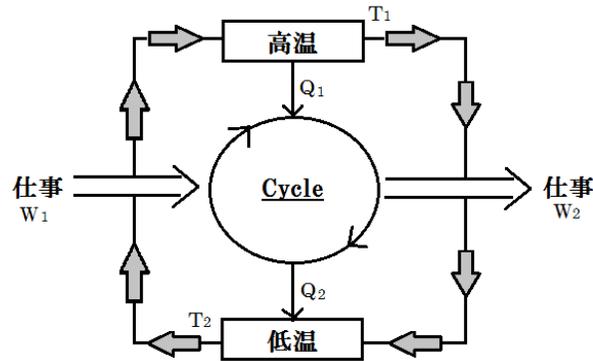


図 1.3.1: カルノーサイクル

熱サイクルとはピストン内の気体に熱を加えたり，熱を放出させたりしてピストンを動かす一連の流れのことであり，カルノーサイクルはその熱サイクルであり，熱機関の本質を表している。

効率を考えてサイクルを組む必要がある，以下の二つについて考える必要がある。

○温度は高いところから低いところへしか移動しない。

→等温で熱をもらえば無駄がない。

○熱の移動は断熱的に行う。

→（高温→断熱→低温）（冷却水，ラジエターなどで放熱しない）

このようなサイクルを組めば効率最高となる。¹²カルノーサイクルについて詳しくは3章で後述する。

¹²イギリス→実際の熱機関を改良し利用政策（物は良かった）。
フランス→理想的モデル力学を中心に検討する。（工学的にはずれていた）カルノーはここで熱機関の科学を作る

1.4 熱力学過程

状態量は p :圧力 (pressure), v :体積 (Volume), T :温度 (temperature)¹³ の3つで表され, p , v の関係は定量的に扱うことが重要であり3つの状態量は状態方程式により, 以下のように表される.

理想気体の状態方程式

$$pv = RT$$

(R :気体定数)

14 15

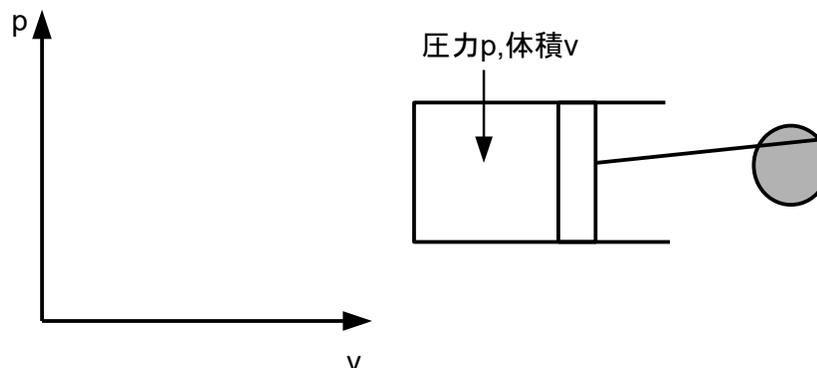


図 1.4.1: p-v 線図

これら p と v の関係を表示するための図として図 1.4.1 に示す p - v 線図を利用する. 熱力学を理解する上で p - v 線図の状態方程式を正確に表現理解することは最も重要であるといえる.

左下の図 1.4.2 は熱機関のサイクルを表しており, その仕事量は内側の面積で決まる. 効率 η は与えられたエネルギー当たりの仕事量で考える. よって以下の式のように表される.

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (1.4.1)$$

詳しくは三章で後述する.

¹³ これら状態量を学ばなければ熱力学は理解できない. 状態量を追いかけていくことが理解できる.

¹⁴ およそ $R = 8.31 \times 10^3$

¹⁵ 1 番の理想気体は水素

右下の図 1.4.3 はカルノーサイクルの等温断熱変化を表している。

等温膨張: ゆっくり膨張して温度が下がったところに Q_1 が入って来る。

断熱膨張: 一気に爆発。

等温圧縮: ゆっくり T_2 よりもちょっと大きい温度で Q_2 を捨てる。

断熱圧縮: 一気に圧縮。

$pv = nRT$ (状態方程式), $pv^\kappa = \text{const}$, $\kappa > 1$

より定量的であり, 理論的かつ解析的に扱うことができる。

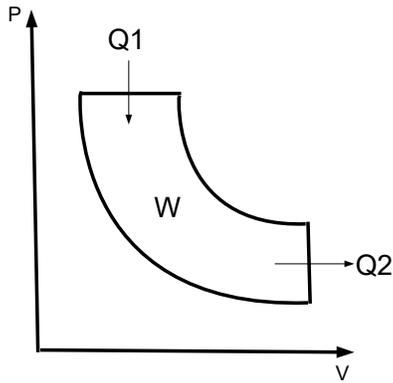


図 1.4.2: p-v 線図仕事

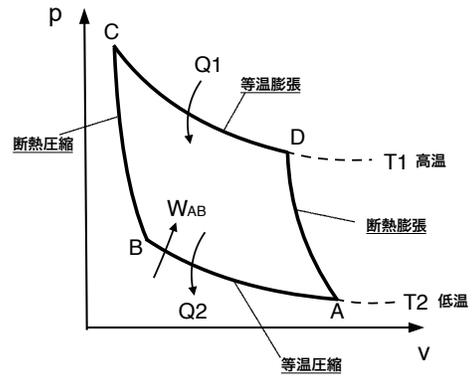


図 1.4.3: 等温断熱変化

第2章 熱力学の第一法則

2.1 熱の仕事当量

熱とは何か？

1774年にフランスのラヴォアジエが提案したのが熱素説であった。熱量保存則によって熱素説は疑う余地がないかに思えた。しかし元素であるならば生成したり消滅したりせず普遍的でなければならない。1778年にランフォードがドリルで穴を開け続けたら永遠に熱が出続けることからいくらかでも発生することを確認し1779年にはイギリスのデイヴィーが氷を擦り合わせることで氷が溶けてしまい、熱が発生するものであることを確かめた。これにより力学的仕事で熱が発生されることが実証され熱素説は否定された。

しかしなぜ温度が上がると熱くなるのか原因がわからなかった。つまり温度変化の原因がわからなかった。

¹

そこでイギリスの物理学者ジュール²は図2.1.1のような実験をし、熱が仕事と等価であるということを明らかにした。

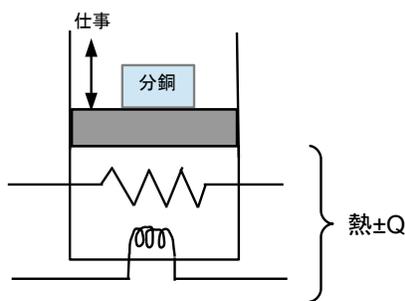


図 2.1.1: ジュールの実験

¹熱よりも温度が注目されていた時代であった。

²ジェームズ・プレスコット・ジュール（英: James Prescott Joule, 1818年12月24日 - 1889年10月11日）はイギリスの物理学者。ジュールの法則を発見し、熱の仕事当量の値を明らかにするなど、熱力学の発展に重要な寄与をした。

ここで熱と温度の関係について考える。

熱とは分子の内部エネルギー³と運動エネルギー⁴の総和のことであり、熱の中にある内部エネルギーが温度である。

そのため熱は温度を伴っているということになる。
熱と温度の関係を導く。

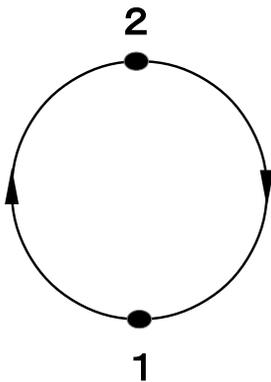


図 2.1.2: 熱, 仕事変化

1 から 2 への熱量変化

$$\int_1^2 dQ \quad (2.1.1)$$

1 から 2 への仕事変化

$$\int_1^2 dL \quad (2.1.2)$$

仕事の当量 A は,

$$\frac{\int_1^2 dQ}{\int_1^2 dL} = \text{const} = A = \frac{1}{4185.5} \text{ (kcal/J)} \quad (2.1.3)$$

$\frac{1}{A}$ は熱の仕事当量となる。

³分子の振動の大きさ

⁴分子がどれだけ動き回っているか

2.2 内部エネルギー

式 (2.1.3) が不変であると考えると

$$\oint_1^2 (dQ - AdL) = 0 \quad (2.2.1)$$

となるこれによりどのような経路をたどったとしても同じ状態量⁵になるということが言える。⁶

これをさらに一般化，拡張化すると内部エネルギーを u とする。

$$\oint_1^2 (dQ - AdL) = \oint_0^2 (dQ - AdL) - \oint_0^1 (dQ - AdL) \quad (2.2.2)$$

$$u_1 = \oint_0^2 (dQ - AdL) \quad (2.2.3)$$

$$u_2 = \oint_0^1 (dQ - AdL) \quad (2.2.4)$$

$$(2.2.5)$$

と考えると

$$\oint_1^2 (dQ - AdL) = u_2 - u_1 \quad (2.2.6)$$

$$\Delta u = u_2 - u_1 \quad (2.2.7)$$

これらより内部エネルギーは状態で決まり過程では影響しないことがわかる。式 (2.2.6) より次式の熱力学の第一法則⁷が導かれる。

熱力学の第一法則

$$\Delta Q = \Delta u + A\Delta L \quad (2.2.8)$$

このように運動エネルギー（移動できる空間）を小さくすると内部エネルギー（温度）が大きくなる。逆もまた然りとなる。これより理想気体の状態方程式の原理であることがわかる。

⁵状態0を規定すると仮定する → (絶対零度と言われている)

⁶保存力

⁷法則とは長時間をかけて社会に認められたこと

2.3 運動エネルギー

次に運動エネルギーである仕事について考える。
 図 2.3.1 より仕事は次式で表させる。

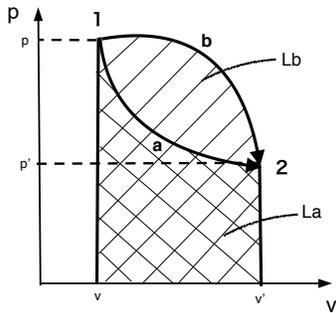


図 2.3.1: 仕事

$$dL = p dv \quad (2.3.1)$$

$$L_{12} = \int_1^2 p dv \quad (2.3.2)$$

となる。

明らかに $L_a < L_b$ となる。これにより仕事は過程に依存することがわかる。

2.4 仕事率

(単位時間当たりの仕事)⁸

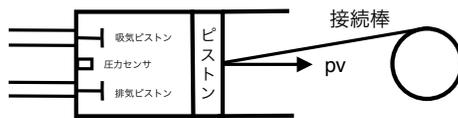


図 2.4.1: エンジン構造

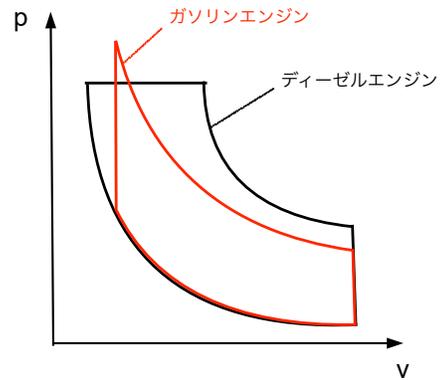


図 2.4.2: ガソリン, ディーゼル p-v 線図

図 2.4.1 のようなエンジンに圧力センサをつけて PV 線図をとる。すると図 2.4.2 のように PV 線図が描ける。ディーゼルエンジンとガソリンエンジンでどちらの方が仕事 (= 効率) がいいかを考えると、1 サイクルあたりの仕事量はサイクル内の面積に依存するので、面積が広いディーゼルエンジンの方が効率がいいと考えられる。

ディーゼルエンジンとガソリンエンジンについては第 4 章で後述する。

⁸ どれだけの工率であるか

第3章 熱機関 (Heat Engine)

3.1 等温断熱変化

前述で触れた熱機関の本質であるカルノーサイクルの理想気体における等温断熱変化を考える。

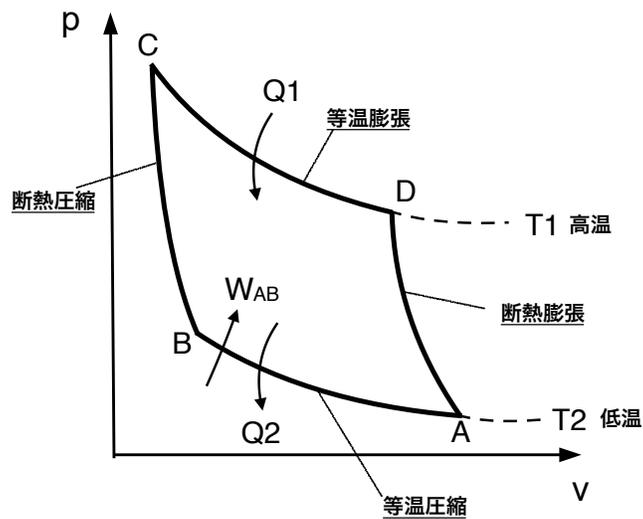


図 3.1.1: カルノーサイクル

(Q:熱量, W:仕事, T:絶対温度)

図 3.1.1 と前述より等温断熱変化は以下のように表せる。

A→B	等温圧縮	T_2 , $pv = \text{const}$
B→C	断熱圧縮	$pv^k = \text{const}$, $T_2 \rightarrow T_1$
C→D	等温膨張	T_1 , $pv = \text{const}$
D→A	断熱膨張	$pv^k = \text{const}$, $T_1 \rightarrow T_2$

ここで C_p :定圧比熱と C_v :定容比熱を用いて気体定数 R ついて考える

気体が加熱されると、その熱エネルギーは期待を構成される分子の内部エネルギーと運動エネルギーとして吸収される。これらのエネルギーは分子が個別に保有できるエネルギーであり、単位温度あたりに保有できる熱エネルギーが比熱と呼ばれる。この比熱は体積や圧力と無関係であることから定容比熱 C_v と呼ばれる。対して容器内の圧力を変化させず容積を変化させるように単位温度あたりに保有できる熱量を定圧比熱 C_p という。そのため容積を大きくしながら温度が高くなるために余分なエネルギーを使うので $C_p > C_v$ となる。以上のことよりそれぞれの比熱は以下のように表せる。

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$$

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$$

で表され、これらを熱力学の第一法則を用いて

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = -\frac{\partial}{\partial T} (C_v dT - p dv)$$

$$C_p = C_v + p \frac{\partial v}{\partial T}$$

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

ここで $pv = RT$ について考える。

$$pv = RT = \text{const}$$

$$R = p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

となる。これらより気体定数 R は

$$R = C_p - C_v$$

となる。また比熱比 κ は

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

で表される。 $C_p > C_v$ より $\kappa > 1$ となる。

次にこれらを用いて図3.1.1 各工程での熱量と仕事を考える.

[A→B] 等温圧縮

どれだけの熱がこのサイクルから逃げているかがわかる.

$$Q_2 = \int_A^B dq = \int_A^B du + \int_A^B pdv = \int_A^B C_v dT + \int_A^B pdv \quad (3.1.1)$$

$$= \int_A^B pdv = RT_2 \int_A^B \frac{dv}{v} \quad (3.1.2)$$

$$= RT_2 \log \frac{v_B}{v_A} \quad (3.1.3)$$

$$= |W_{AB}| \quad (3.1.4)$$

[B→C] 断熱圧縮

$$Q_{BC} = 0 = C_v dT + pdv \quad (3.1.5)$$

$$W_{BC} = \int_B^C pdv = C_v (T_2 - T_1) \quad (3.1.6)$$

ここ $pv = RT$ の全微分をする.¹

$$RdT = pdv + vdp \quad (3.1.7)$$

$$dT = \frac{pdv + vdp}{R} \quad (3.1.8)$$

この式 (3.1.8) を式 (3.1.5) に代入する.

$$Q_{BC} = 0 = C_v (pdv + vdp) + Rpdv \quad (3.1.9)$$

$$= C_v (pdv + vdp) + (C_p - C_v) pdv \quad (3.1.10)$$

$$= C_v vdp + C_p pdv = \frac{dp}{p} + \frac{C_p}{C_v} \frac{dv}{v} \quad (3.1.11)$$

断熱変化の微分方程式

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = \text{const} \quad (3.1.12)$$

¹ 弁証法である. ものの考え方の一つですべてのものが変化運動しているという見方. ex) 宇宙について地球は動いていないという天動説に対して地球が動いているという地動説は弁証法である.

式 (3.1.12) ははポリトロープ変化である.

$$\log p + \log v^\kappa = \text{const} \quad (3.1.13)$$

$$pv^\kappa = \text{const} \quad (3.1.14)$$

となる.

[C→D] 等温膨張

どれだけの熱がこのサイクルに入ってくるかがわかる.

$$Q_1 = \int_C^D dq = \int_C^D C_v dT + \int_C^D p dv \quad (3.1.15)$$

$$= RT_1 \log \frac{v_D}{v_C} \quad (3.1.16)$$

$$= |W_{BC}| \quad (3.1.17)$$

[D→A] 断熱膨張

B→C と同様に処理すると

$$Q_{DA} = 0 = C_v dt + p dv \quad (3.1.18)$$

$$W_{DA} = \int_D^A p dv = C_v (T_1 - T_2) \quad (3.1.19)$$

$$pv^\kappa = \text{const} \quad (3.1.20)$$

となる.

3.2 仕事

サイクル中の合計

$$W = \sum_{A,B,C,D} W_i = Q_1 + Q_2 + C_v (T_2 - T_1) + C_v (T_1 - T_2) \quad (3.2.1)$$

$$= Q_1 + Q_2 = RT_1 \log \frac{v_D}{v_C} + RT_2 \log \frac{v_B}{v_A} \quad (3.2.2)$$

ここで B→C と D→A の $pv^\kappa = \text{const}$ を利用して $\frac{v_B}{v_A}$ について考えると

$$p_B v_B^\kappa = p_C v_C^\kappa \quad (3.2.3)$$

$$p_A v_A^\kappa = p_D v_D^\kappa \quad (3.2.4)$$

$p = \frac{RT}{v}$ を利用して

$$T_2 v_B^{\kappa-1} = T_1 v_C^{\kappa-1} \quad (3.2.5)$$

$$T_2 v_A^{\kappa-1} = T_1 v_D^{\kappa-1} \quad (3.2.6)$$

$$\frac{v_D}{v_C} = \frac{v_A}{v_B} \quad (3.2.7)$$

式 (3.2.7) より式 (3.2.2) は以下のように表される.

$$W = RT_1 \log \frac{v_D}{v_C} - RT_2 \log \frac{v_D}{v_C} \quad (3.2.8)$$

$$= Q_1 - Q_2 \quad (3.2.9)$$

$$= R \log \frac{v_D}{v_C} (T_1 - T_2) \quad (3.2.10)$$

となる.

このことから仕事は, $\frac{v_C}{v_D}$ が大きい, つまり圧縮比が高いほど大きくなる. また $(T_1 - T_2)$ が大きい, つまり温度差が大きいほど大きくなる.

3.3 熱効率 η (Thermal efficiency)

熱効率は熱エネルギーが仕事などに変換される割合を示す. 式 (3.2.2) を利用して以下のように求まる.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3.3.1)$$

$$= \frac{R \log \frac{v_D}{v_C} (T_1 - T_2)}{RT_1 \log \frac{v_D}{v_C}} \quad (3.3.2)$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.3.3)$$

このことから熱効率は $\frac{T_2}{T_1}$ が小さいほど効率が良い.

熱効率が求まったことでより高温の熱源を追求することとなる.

3.4 熱力学的絶対温度

式(3.3.3)は何を意味するのだろうか。 T_1 を 100°C 、 T_2 を -5°C だった場合、もらったエネルギーより大きなエネルギーが生まれてしまう。これでは永久機関である。これにより人類は熱力学を追求することにより水の融点を 0°C とした相対的単位では示すことが出来ないということに気づいた。

では T の単位はどうすれば良いのだろうか。熱力学的絶対温度²について考える必要があった。

カルノーサイクルにおいて T_1 を 100°C 、 T_2 を 0°C とする。

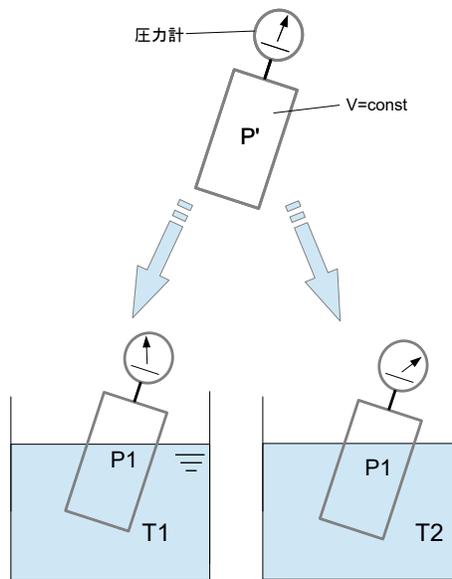


図 3.4.1: 絶対零度を調べるための実験

図 3.4.1 にあるように $v = \text{const}$ となる圧力計のついた容器にあるガス (CO_2 や H_2) を圧力が p' になるように充填する。それを図 3.4.1 のように T_1 、 T_2 となるようそれぞれ温度を変える。 T_1 、 T_2 の圧力をそれぞれ p_1 、 p_2 として様々な p' と $\frac{p_1}{p_2}$ でグラフをとると図 3.4.2 のようになる。

図 3.4.2 より $\frac{p_1}{p_2} = 1.3662$ となることがわかる。

²物質によらない温度目盛り

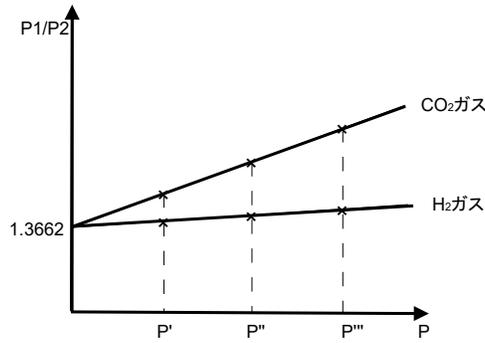


図 3.4.2: $p - \frac{p_1}{p_2}$ 線図

$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$ より次式が成り立つ.

$$T_1 - T_2 = 100 \quad (3.4.1)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = 1.3662 \quad (3.4.2)$$

この連立方程式を解くと

$$T_1 = 373.075 \quad (3.4.3)$$

$$T_2 = 273.075 \quad (3.4.4)$$

これにより絶対温度 [K]³が求まった.

式 (3.4.2) は熱の本質を表している. 温度と熱は 1 つの関係をもって存在しており, 熱は温度を伴っているということに他ならない.

そこでこの関係を表すためにエントロピーという新しい物理量を用いた. エントロピーは以下の式で表され, これが熱力学の第二法則である.

$$ds = \frac{dq}{T} \quad (3.4.5)$$

全エントロピーの変化が $ds = 0$ のとき可逆⁴であり, $ds > 0$ のとき不可逆⁵だと判定することができる. 詳しくは後述する.

³ケルビンの単位は大文字の K である. k ではキロである

⁴平衡状態のままの変化の過程

⁵自然に起こる変化の過程であり, エントロピーは増大する方向にしか行かない

第4章 内燃機関

4.1 Brayton cycle (ガスタービンエンジン)

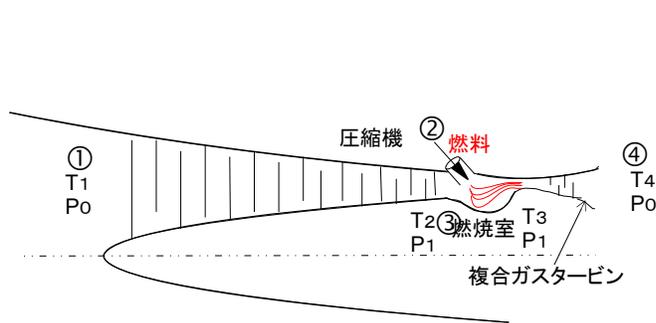


図 4.1.1: ガスタービンエンジン

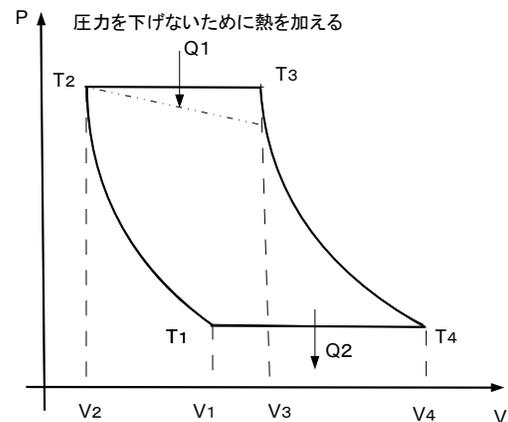


図 4.1.2: ブレイトンサイクル p-v 線図

図 4.1.1 のようにガスタービンエンジンは羽根車であるタービンに気体の高速流を通過させて回転させることによって仕事を得る方式を用いている内燃機関である¹。熱サイクルは図 4.1.2 の p-v 線図で示されるように廃棄と燃焼過程を等圧変化となっておりこれをブレイトンサイクルという。

節 3.1 と同様に各仕事について考える。²

[1→2] 断熱圧縮

¹蒸気機関やスターリングエンジンは外燃機関である

²1→2 はコンプレッサを使って断熱圧縮 2→3 は圧力を下げないために熱を加える。ここで圧力が下がると重大な事故につながる。

断熱圧縮であるので熱力学の第一法則より

$$dq = C_v dT + p dv = 0 \quad (4.1.1)$$

内部エネルギーの増加量は

$$U_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1) \quad (4.1.2)$$

式 (4.1.1) より $dq = U_{12} + W_{12} = 0$ となるので気体が外部にした仕事量は

$$W_{12} = -U_{12} = C_v (T_1 - T_2) \quad (4.1.3)$$

[2→3] 定圧変化

定圧変化となるので $p = p_2 = p_3$ となり常に一定となる。よって気体が外部にした仕事量は

$$W_{23} = \int_{v_2}^{v_3} p dv = p (v_3 - v_2) = R (T_3 - T_2) \quad (4.1.4)$$

内部エネルギーの増加量は

$$U_{23} = \int_{T_2}^{T_3} C_v dT = C_v (T_3 - T_2) \quad (4.1.5)$$

よって熱力学の第一法則より $dq = U_{23} + W_{23}$ を $R = C_p - C_v$ を使って熱量を求めると

$$Q_1 = C_v (T_3 - T_2) + R (T_3 - T_2) = C_p (T_3 - T_2) \quad (4.1.6)$$

となる。

[3→4] 断熱膨張

断熱膨張であるので熱力学の第一法則より式 (4.1.1) と同様に $dq = 0$ である。
内部エネルギーの増加量は

$$U_{34} = \int_{T_3}^{T_4} C_v dT = C_v (T_4 - T_3) \quad (4.1.7)$$

式 (4.1.1) より $dq = U_{34} + W_{34} = 0$ となるので気体が外部にした仕事量は

$$W_{34} = -U_{34} = C_v (T_3 - T_4) \quad (4.1.8)$$

[4→1] 定圧変化

定圧変化となるので $p = p_4 = p_1$ となり常に一定となる．よって気体が外部にした仕事量は

$$W_{41} = \int_{v_4}^{v_1} p dv = p(v_1 - v_4) = R(T_1 - T_4) \quad (4.1.9)$$

内部エネルギーの増加量は

$$U_{41} = \int_{T_4}^{T_1} C_v dT = C_v(T_1 - T_4) \quad (4.1.10)$$

よって熱力学の第一法則より $dq = U_{41} + W_{41}$ を $R = C_p - C_v$ を使って熱量を求めると

$$Q_2 = C_v(T_1 - T_4) + R(T_1 - T_4) = C_p(T_1 - T_4) \quad (4.1.11)$$

よって全体の仕事は

$$W = R(T_1 - T_4) + R(T_3 - T_2) + C_v(T_1 - T_2) + C_v(T_3 - T_4) \quad (4.1.12)$$

$$= R(T_1 + T_3 - T_2 - T_4) + C_v(T_1 + T_3 - T_2 - T_4) \quad (4.1.13)$$

ここで $R = C_p - C_v$ より

$$W = C_p(T_1 + T_3 - T_2 - T_4) \quad (4.1.14)$$

となる．

よって熱効率 η は式 (4.3.6) と式 (4.1.14) より

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (4.1.15)$$

$$= \frac{C_p(T_1 + T_3 - T_2 - T_4)}{C_p(T_3 - T_2)} \quad (4.1.16)$$

$$= 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (4.1.17)$$

$$= 1 - \frac{T_4(1 - \frac{T_1}{T_4})}{T_3(1 - \frac{T_2}{T_3})} \quad (4.1.18)$$

ここで $T_3 T_1 = T_4 T_2$ なることを証明する．

等圧変化より

$$p_2 = p_3 \quad (4.1.19)$$

$$p_1 = p_4 \quad (4.1.20)$$

断熱変化より

$$p_1 v_1^\kappa = p_2 v_2^\kappa \quad (4.1.21)$$

$$p_3 v_3^\kappa = p_4 v_4^\kappa \quad (4.1.22)$$

$pv = RT$ より

$$p_1^{1-\kappa} T_1^\kappa = p_2^{1-\kappa} T_2^\kappa \quad (4.1.23)$$

$$p_3^{1-\kappa} T_3^\kappa = p_4^{1-\kappa} T_4^\kappa \quad (4.1.24)$$

式 (4.1.19) を利用して式 (4.1.23) に式 (4.1.24) を代入する.

$$p_1^{1-\kappa} T_1^\kappa = p_4^{1-\kappa} \frac{T_4^\kappa T_2^\kappa}{T_3^\kappa} \quad (4.1.25)$$

$$T_3 T_1 = T_4 T_2 \quad (4.1.26)$$

ここで $\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3}$ となるので式 (4.1.18) は

$$1 - \frac{T_4}{T_3} \quad (4.1.27)$$

となる。また式 (4.1.24) より

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{p_3^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}}{p_4} \quad (4.1.28)$$

となり $\frac{p_3}{p_4}$ を圧縮比 ϵ とすると、式 (4.1.27) は

$$\eta = 1 - \epsilon^{-\frac{1-\kappa}{\kappa}} \quad (4.1.29)$$

よって式 (4.1.27) より T_3 を大きくするほど熱効率が高くなることがわかる。これは式 (4.1.29) の圧縮比 ϵ を大きくすること、つまり断熱圧縮をする際により高いところまで持っていくことで熱効率が上がっていくことが分かる。

さらには出力を上げたい際はアフターバーナーを取り付ける。

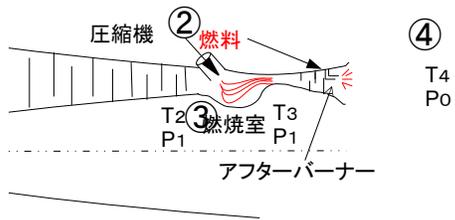


図 4.1.3: アフターバーナー

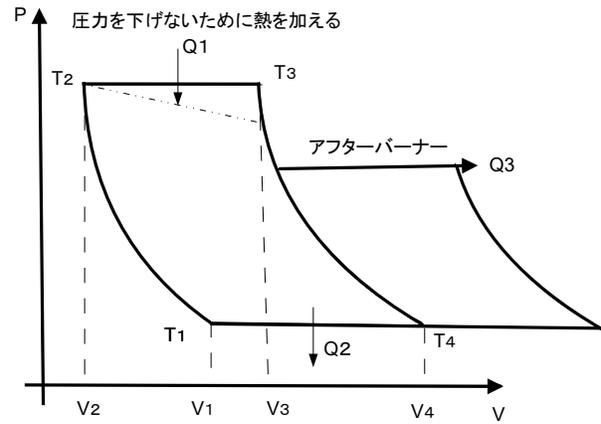


図 4.1.4: アフターバーナー p-v 線図

図 4.1.3 のようにアフターバーナーを取り付けた場合図 4.1.2 と比べて図 4.1.4 のように面積分だけ出力が上がる。³

³アフターバーナーを圧力が下がる前 (p_2, p_3) に取り付けた場合、面積が大きくなり、出力は上がるが、エンジンが焼けてしまうので現実的ではない。

4.2 Otto cycle (ガソリンエンジン)

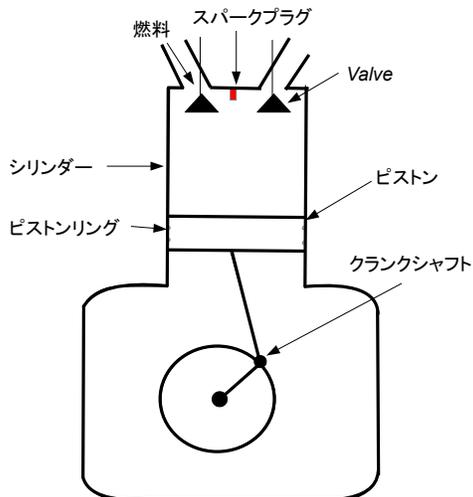


図 4.2.1: ガソリンエンジン

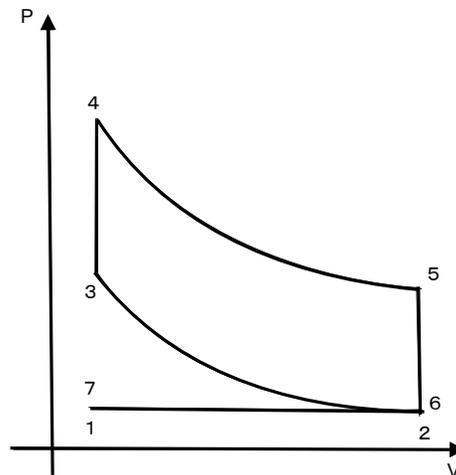


図 4.2.2: オットーサイクル p-v 線図

オットーサイクルは、現在のガソリンエンジンの基本サイクルとして用いられている。図 4.1.24 で示されるように、ピストンを上下させ、クランクシャフトが動く往復機関となっている。そのピストンが動く過程は図 4.2.2 二つの断熱変化と二つの等積変化によって起こり以下のようなになる。

- 1 → 2 で空気が入りピストンが下がりバルブが開いて燃料が投入される（空気と燃料の混合物）
- 2 → 3 でピストンが上がり断熱圧縮が行われる。（この時着火しないようにしなければならない）⁴
- 3 → 4 で燃料が爆発して一気に圧力が上がる。⁵
- 4 → 5 でピストンがシリンダー内の圧力により下がる。
- 5 → 6 でシリンダー内の空気が排出される。
- 6 → 7 シリンダー内の圧力が下がったことでピストンが上がる。

1 → 2, 6 → 7 の過程は図 4.2.2 より仕事をしていないので考えない。よって図 4.2.3 のサイクルについて考える。

⁴発火しないために有鉛燃料を使う

⁵ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ のような 3 mol が 2 mol になってしまうものは圧力が下がってしまうため望ましくない。 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ のような mol 数が変化しないものが望ましい

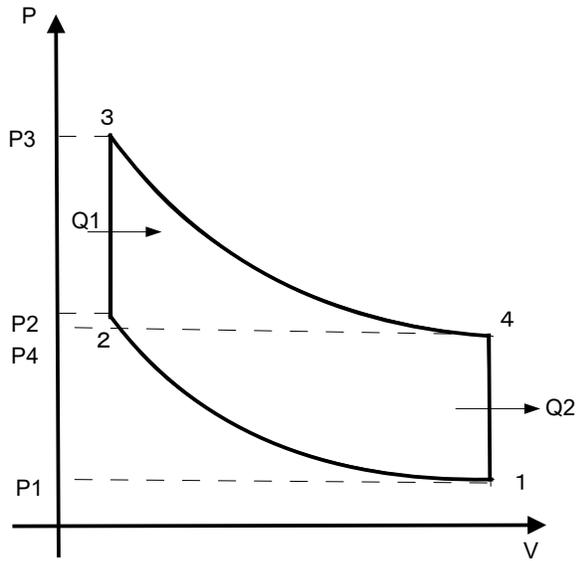


図 4.2.3: ottocycle 線図

[1→2] 断熱圧縮

断熱圧縮であるので熱力学の第一法則より

$$dq = C_v dT + p dv = 0 \quad (4.2.1)$$

内部エネルギーの増加量は

$$U_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1) \quad (4.2.2)$$

式 (4.2.1) より $dq = U_{12} + W_{12} = 0$ となるので
 気体が外部にした仕事量は

$$W_{12} = -U_{12} = C_v (T_1 - T_2) \quad (4.2.3)$$

[2→3] 定積加熱

定積加熱となるので $dv = 0$ となるので

$$W_{23} = \int_{v_2}^{v_3} p dv = 0 \quad (4.2.4)$$

よって内部エネルギーの変化量が変化した熱量となるので

$$U_{23} = \int_{T_2}^{T_3} C_v dT = C_v (T_3 - T_2) = Q_1 \quad (4.2.5)$$

[3→4] 断熱膨張

断熱膨張であるので熱力学の第一法則より式 (4.1.1) と同様に $dq = 0$ である。
 内部エネルギーの増加量は

$$U_{34} = \int_{v_3}^{v_4} C_v dT = C_v (T_4 - T_3) \quad (4.2.6)$$

式 (4.2.1) より $dq = U_{34} + W_{34} = 0$ となるので気体が外部にした仕事量は

$$W_{34} = -U_{34} = C_v (T_3 - T_4) \quad (4.2.7)$$

[4→1] 定積変化定積変化となるので $dv = 0$ となるので

$$W_{41} = \int_{v_4}^{v_1} p dv = 0 \quad (4.2.8)$$

よって内部エネルギーの変化量が変化した熱量となるので

$$U_{41} = \int_{T_4}^{T_1} C_v dT = C_v (T_1 - T_4) = Q_2 \quad (4.2.9)$$

よって総仕事量は

$$W = W_{12} + W_{34} = C_v (T_1 - T_2) + C_v (T_3 - T_4) \quad (4.2.10)$$

$$= \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2 + T_3 - T_4) \quad (4.2.11)$$

これらより熱効率 η は

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{C_v (T_1 - T_2 + T_3 - T_4)}{C_v (T_3 - T_2)} \quad (4.2.12)$$

$$= 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (4.2.13)$$

となる. ここで

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{p_4 v_4}{p_3 v_3} \quad (4.2.14)$$

$$\frac{p_4}{v_3} = \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^\kappa = \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^{-\kappa} \quad (4.2.15)$$

式 (4.2.14) に式 (4.2.15) を代入

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^{1-\kappa} \quad (4.2.16)$$

$$T_4 = \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^{1-\kappa} T_3 = \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{\kappa-1} T_3 \quad (4.2.17)$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{\kappa-1} \quad (4.2.18)$$

ここで $v_3 = v_2, v_4 = v_1$ より

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\kappa-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.2.19)$$

$$T_4 = \frac{T_3}{T_2} T_1 \quad (4.2.20)$$

$$T_3 = \frac{T_4}{T_1} T_2 \quad (4.2.21)$$

式 (4.2.13) に $\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$ であることを利用して式 (4.2.20) と式 (4.2.21) を代入すると。

$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3} \quad (4.2.22)$$

さらに $\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-\kappa}$ なので式 (4.2.19) より

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1} \quad (4.2.23)$$

となる。 $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$ を圧縮比 ϵ として式 (4.2.22) に代入する。
よって熱効率 η は

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon} \quad (4.2.24)$$

となる。これより、ガソリンエンジンの熱効率は式 (4.2.22) と式 (4.2.24) に二つのパラメータで表現できる。

式 (4.2.22) は T_3 の温度を上げることで熱効率が上がることが分かる、これは式 (4.2.24) で $\frac{P_2}{P_1}$ である圧縮比 ϵ を高くすることつまり断熱圧縮をする際により高いところまで持っていくことで熱効率が上がるということがわかる。

4.3 Diesel cycle (ディーゼルエンジン)

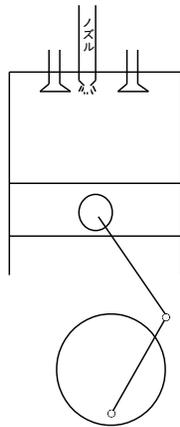


図 4.3.1: ディーゼルエンジン

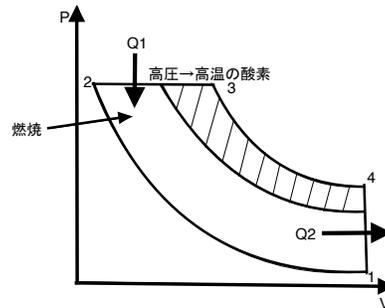


図 4.3.2: ディーゼルサイクル p-v 線図

図 4.3.1 に示したディーゼルエンジンの動きは、前節で述べたオットーサイクルと同じ動きである。

ガソリンエンジンとの違いは、燃料の含んだ空気を投入するのではなく図 4.3.2 の $1 \rightarrow 2$ で断熱圧縮をして圧縮された高温の空気にノズルから燃料を噴射して燃焼させている。そのためノッキング⁶が起こるガソリンエンジンに対してディーゼルエンジンは圧縮比が大きくなるので熱効率がいい。

ディーゼルエンジンに使われる燃料は、重油 ABC や軽油である。⁷⁸そのため燃料代などが安い。

このように熱効率が良く、燃料が安価なため大型のものにディーゼルエンジンが使用されている。

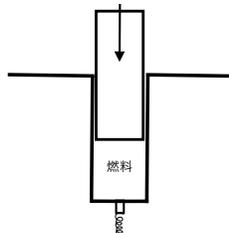


図 4.3.3: 噴射ノズルプランジャー

図 4.3.3 はディーゼルエンジンの燃料を投入する量を調整するプランジャーを示している。矢印の向きへの移動量をアクセルで調整してエンジンの出力をコントロールしている。

⁶燃料が異常燃焼を引き起こして、エンジンの不自然な振動や異常音が出る状態の事

⁷昔は二つタンクがあり、始動は軽油で動き始めて温度が上がってきたら重油 Cなどを溶かして燃料としていた。重油の方が安いからである。

⁸また灯油など燃やせるものであれば比較的なんでも燃料とすることができる。

[1→2] 断熱圧縮

断熱圧縮であるので熱力学の第一法則より

$$dq = C_v dT + p dv = 0 \quad (4.3.1)$$

内部エネルギーの増加量は

$$U_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1) \quad (4.3.2)$$

式 (4.3.1) より $dq = U_{12} + W_{12} = 0$ となるので気体が外部にした仕事量は

$$W_{12} = -U_{12} = C_v (T_1 - T_2) \quad (4.3.3)$$

[2→3] 定圧変化

定圧変化となるので $p = p_2 = p_3$ となり常に一定となる。よって気体が外部にした仕事量は

$$W_{23} = \int_{v_2}^{v_3} p dv = p (v_3 - v_2) = R (T_3 - T_2) \quad (4.3.4)$$

内部エネルギーの増加量は

$$U_{23} = \int_{T_2}^{T_3} C_v dT = C_v (T_3 - T_2) \quad (4.3.5)$$

よって熱力学の第一法則より $dq = U_{23} + W_{23}$ を $R = C_p - C_v$ を使って熱量を求めると

$$Q_1 = C_v (T_3 - T_2) + R (T_3 - T_2) = C_p (T_3 - T_2) \quad (4.3.6)$$

となる。

[3→4] 断熱膨張

断熱膨張であるので熱力学の第一法則より式 (4.1.1) と同様に $dq = 0$ である。
内部エネルギーの増加量は

$$U_{34} = \int_{v_3}^{v_4} C_v dT = C_v (T_4 - T_3) \quad (4.3.7)$$

式 (4.3.1) より $dq = U_{34} + W_{34} = 0$ となるので気体が外部にした仕事量は

$$W_{34} = -U_{12} = C_v (T_3 - T_4) \quad (4.3.8)$$

[4→1] 定積変化定積変化となるので $dv = 0$ となるので

$$W_{41} = \int_{v_4}^{v_1} p dv = 0 \quad (4.3.9)$$

よって内部エネルギーの変化量が変化した熱量となるので

$$U_{41} = \int_{T_4}^{T_1} C_v dT = C_v (T_1 - T_4) = Q_2 \quad (4.3.10)$$

仕事の総量は

$$W = Q_1 + Q_2 \quad (4.3.11)$$

$$= C_p (T_3 - T_2) + C_v (T_1 - T_4) \quad (4.3.12)$$

となる.

熱効率 η は

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (4.3.13)$$

$$= 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3} \quad (4.3.14)$$

$$= 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{T_1 \left(1 - \frac{T_4}{T_1}\right)}{T_2 \left(1 - \frac{T_3}{T_2}\right)} \quad (4.3.15)$$

となる, ここで Ottocycle 断熱圧縮, 断熱膨張と同じなので式 (4.2.19) までの導出と同様に行うと

$$T_1 = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa-1} T_2 \quad (4.3.16)$$

$$T_4 = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\kappa-1} T_3 \quad (4.3.17)$$

となる. 定圧変化より $\frac{T_2}{T_3} = \frac{V_2}{V_3}$, 定積変化より $\frac{V_1}{V_4} = 1$ であることを考慮して, 式 (4.3.17) を

式 (4.3.16) 割ると,

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{\left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} T_3}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} T_2} \quad (4.3.18)$$

$$= \frac{V_3}{V_2} \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\kappa-1} \quad (4.3.19)$$

$$= \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa} \quad (4.3.20)$$

よって式 (4.3.15) に式 (4.3.20) と定圧変化より $\frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2}$ を代入すると

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{T_1}{T_2} \frac{1 - \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\kappa}}{1 - \frac{v_3}{v_2}} \quad (4.3.21)$$

$\frac{T_1}{T_2}$ について考えると,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} \quad (4.3.22)$$

$p_1 v_1^{\kappa} = p_2 v_2^{\kappa} = \text{const}$ より

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \quad (4.3.23)$$

$\frac{p_2}{p_1}$ を圧縮比 ϵ , また $\frac{v_3}{v_2}$ を締切比 ξ として, これを式 (4.3.21) に代入することで熱効率 η が求まる.

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \frac{1 - \xi^{\kappa}}{1 - \xi} \quad (4.3.24)$$

これより圧縮比 ϵ を大きくすることで熱効率を上げることができる. また締切比 ξ を大きくするほど熱効率を上げることができることが分かる.

第5章 熱力学の第二法則

5.1 エントロピー

熱力学の第二法則の定義

- ・永久機関は存在しない。(オストヴァルトの原理)^a
- ・熱は高温から低温に流れる。^b
- ・熱を全て仕事に変えることはできない。(トムソンの原理)

^a熱効率 ≥ 1 はありえない。

^b自然に低温から高温に行くことはない。

熱力学の第一法則や状態方程式ではこのような熱の性質や可逆性を知ることはできない。そのような運動の方向性を知る熱力学的な判断基準として新しい物質が必要となった。

そこで熱 dq は温度 T を伴うを一緒にした新しい物質

$$\frac{dq}{T} = ds \quad [\text{J}/\kappa] \quad (5.1.1)$$

とした。この式 (5.1.1) の ds をエントロピーという。

5.2 エントロピーの増加

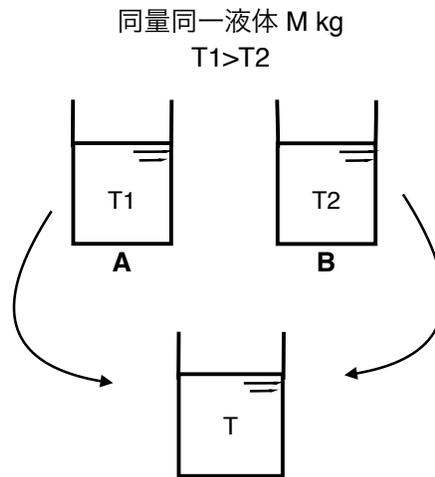


図 5.2.1: 温度の違う 2 つの溶液の混合

混合液の温度 T は

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (5.2.1)$$

液体の比熱を C ，質量を M として
A の溶液が失った熱量は，

$$Q_A = C(T - T_1)M = CM \frac{T_2 - T_1}{2} \quad (5.2.2)$$

式 (5.2.1) 及び式 (5.2.2) を利用して溶液 A のエントロピーを求める．

$$s_A = \int_{T_1}^T \frac{dQ_A}{T} \quad (5.2.3)$$

$$= CM \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \quad (5.2.4)$$

$$= CM [\log]_{T_1}^T = CM \log \frac{T}{T_1} \quad (5.2.5)$$

$$= CM \log \frac{\frac{T_2}{T_1} - 1}{2} \quad (5.2.6)$$

同様に B 溶液の得た熱量は,

$$Q_A = C(T - T_2)M = CM \frac{T_1 - T_2}{2} \quad (5.2.7)$$

式 (5.2.1) 及び式 (5.2.7) を利用して溶液 B のエントロピーを求める.

$$s_B = \int_{T_2}^T \frac{dQ_B}{T} \quad (5.2.8)$$

$$= CM \int_{T_2}^T \frac{dT}{T} \quad (5.2.9)$$

$$= CM [\log]_{T_2}^T = CM \log \frac{T}{T_2} \quad (5.2.10)$$

$$= CM \log \frac{\frac{T_1}{T_2} + 1}{2} \quad (5.2.11)$$

よって全体のエントロピーは $\Delta s = s_A + s_B$ となるので式 (5.2.5) と式 (5.2.10) より

$$\Delta s = CM \left(\log \frac{T}{T_1} + \log \frac{T}{T_1} \right) \quad (5.2.12)$$

$$= CM \left(\log \frac{T^2}{T_1 T_2} \right) \quad (5.2.13)$$

$$= CM \left(\log \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) \quad (5.2.14)$$

$$= CM \log \left(\frac{1}{4} \left(2 + \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} \right) \right) \quad (5.2.15)$$

となる. ここで $\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2}$ が 2 より大きければエントロピーが増大しているということが分かる.

$$\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 2 = \frac{T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2}{T_1 T_2} \quad (5.2.16)$$

$$= \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} \geq 0 \quad (5.2.17)$$

よって式 (5.2.15) は $T_1 = T_2$ の時つまり同じ温度の時以外は常にエントロピーが増大する。このように自然というものは常にエントロピーの増大の方向に向かう。¹

¹人間もエントロピーが増加することにより老いる。若く保つためには、エントロピーを別のものに託して排出する必要がある。詰まる所、よく食べてよく出すことが自身のエントロピーの増加を防ぎ、若く保てるのである。

参考文献

- [1] 『カルノー・熱機関の研究』サジ・カルノー、広重徹訳、みすず書房（1973）
- [2] 『基礎から学ぶ熱力学』大野公一、岩波書店（2007）
- [3] 『トコトンやさしい熱力学の本』久保田浪之介、日刊工業新聞社（2010）