第三章　熱機関

0.人類の発展の歴史

1.産業革命

「燃料革命」と製鉄技術の改良　動力源の開発

2.熱機関

内燃機関・外燃機関

3.蒸気機関

4.ガソリンエンジン

5.ディーゼルエンジン

6.蒸気タービン

7.ジェットエンジン

8.スターリングエンジン

9.熱力学第一法則：エネルギーの保存

仕事・熱・エネルギー

膨張の仕事

エンタルピー

断熱変化

10.熱力学第二法則：エントロピーの増大

状態関数としてのエントロピー

カルノーサイクル

熱機関の理論サイクル

第3章　熱機関

(アトキンス) 2.2〜2.4

熱力学第一法則　　エネルギーの保存

$$dU = dQ + W \quad -(1)$$

dU … 系の内部エネルギーの変化

W … 系になされた仕事

dQ … 系に熱として輸送されたエネルギー

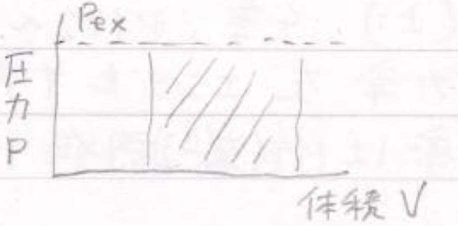
・膨張の仕事

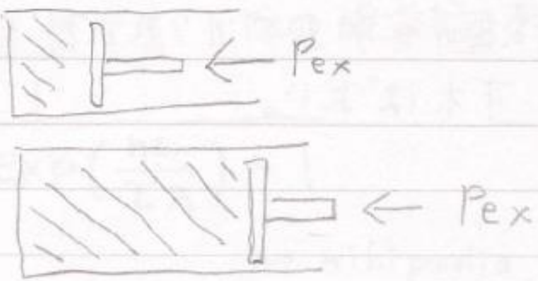
(1) ある物体を力 F に逆らって距離 dz だけ動かすのに必要な仕事 dW は

$$dW = -F\,dz \quad \sim(2)$$

(2) 系が圧力 P_{ex} に逆らって dV だけ膨張するときになされる仕事は

$$dW = -P_{ex}\,dV \quad -(3)$$

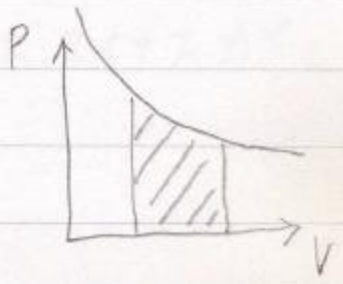




・等温可逆膨張

完全気体の状態方程式は $PV = nRT$ —(4)

完全気体が温度 T で V_i から V_f まで可逆的に膨張するときの仕事は



$$W = -nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = -nRT\cdot\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$ —(5)

・エンタルピー　（アトキンス）2.5〜2.6

$$H = U + PV$$ —(6)

定圧で供給された熱はエンタルピーに等しい。

・熱容量

定容熱容量 … $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ —(7)

定圧熱容量 … $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ —(8)

$dU = C_V\,dT$　（容積一定の場合） —(9)

$dH = C_p\,dT$　（圧力　〃　） —(10)

・断熱変化

内部エネルギーの変化

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) = C_V \Delta T \qquad -(11)$$

$Q=0$ なので 断熱膨張によってなされる仕事は

$$W_{ad} = C_V \Delta T \qquad -(12)$$

断熱可逆膨張

$$V_f T_f^{\,c} = V_i T_i^{\,c} \qquad c = \frac{C_V}{nR} \qquad -(13)$$

根拠 2.2

アトキンス P64

宿題

熱容量比と断熱線

$$pV^{\gamma} = 一定 \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_V} \qquad -(14)$$

根拠 2.3

P68

$$V_f T_f^{\,c} = V_i T_i^{\,c} \qquad c = \frac{C_{V,\mathrm{m}}}{R}$$

の導出

内圧と外圧がともに p であるときの膨張の途中の一段階を考えよう（この膨張は可逆なので，内圧と外圧はすべての段階で等しい）．気体が $\mathrm{d}V$ だけ膨張するときにする仕事は $-p\,\mathrm{d}V$ である．しかし，完全気体では，$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T$ である（巨視的な変化に対して本文で説明したのと同じ議論による）．したがって，断熱変化では，$\mathrm{d}U = \mathrm{d}w$ であるから，

$$C_V\,\mathrm{d}T = -p\,\mathrm{d}V$$

と書くことができる．完全気体を扱っているから，p を nRT/V で置き換えて，

$$C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = -nR \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

を得ることができる．この式を積分するために，V が V_i に等しいときは，T は T_i に等しく，膨張の終わりで V が V_f に等しいときは T が T_f に等しいことから，

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{\mathrm{d}T}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

を得る．（C_V が温度に依存しないとしている）．そこで，$\int \mathrm{d}x/x = \ln x$ であるから，

$$C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

を得る．$c = C_V/nR$ とおき，$a \ln x = \ln x^a$ および $-\ln(x/y) = \ln(y/x)$ を使うと，

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

を得る．これは式(34)と同じである．

pV^{γ} = 一定　の導出

また、　$c = \dfrac{C_{V,\mathrm{m}}}{R}$　であるから

物質の**熱容量比**[1] γ は，

$$\gamma = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$$

完全気体の２種の熱容量の間にはつぎの簡単な関係がある．

$$C_p - C_V = nR$$

これを用いて

$$\gamma = \frac{C_{V,\mathrm{m}} + R}{C_{V,\mathrm{m}}}$$

である。

完全気体の最初と最後の状態は，その状態変化がどのようにして起こっても，完全気体の法則を満足するから，$pV=nRT$ を使って，

$$\frac{p_\mathrm{i}V_\mathrm{i}}{p_\mathrm{f}V_\mathrm{f}} = \frac{T_\mathrm{i}}{T_\mathrm{f}}$$

と書くことができる．しかし，すでに式(35)で見たように，断熱可逆変化では温度が，

$$\frac{T_\mathrm{i}}{T_\mathrm{f}} = \left(\frac{V_\mathrm{f}}{V_\mathrm{i}}\right)^{1/c}$$

を満足するように変化する．そこで，この２式を組合わせると，

$$p_\mathrm{i}V_\mathrm{i}^{\gamma} = p_\mathrm{f}V_\mathrm{f}^{\gamma}$$

が得られる．したがって本文の説明のように pV^{γ}＝一定 が導かれる．

3.2 熱力学第2法則　(アトキンス) 4.2〜

・エントロピー

孤立系のエントロピーは任意の自発変化の間、増加する。

$$\Delta S > 0 \qquad -(15)$$

エントロピーの熱力学的な定義

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad -(16) \qquad \Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad -(17)$$

・完全気体の等温膨張に対するエントロピー変化 ΔS

体積 $V_i \rightarrow V_f$ に等温膨張するときの仕事 W

(5)より $W = -nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$\Delta U = Q + W$、$\Delta U = 0$ なので $Q = -W$ よって

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_i^f dQ = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \sim(18)$$

アトキンス P109

・状態関数としてのエントロピー

dS の積分は経路に依存しない。

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \qquad -(19)$$

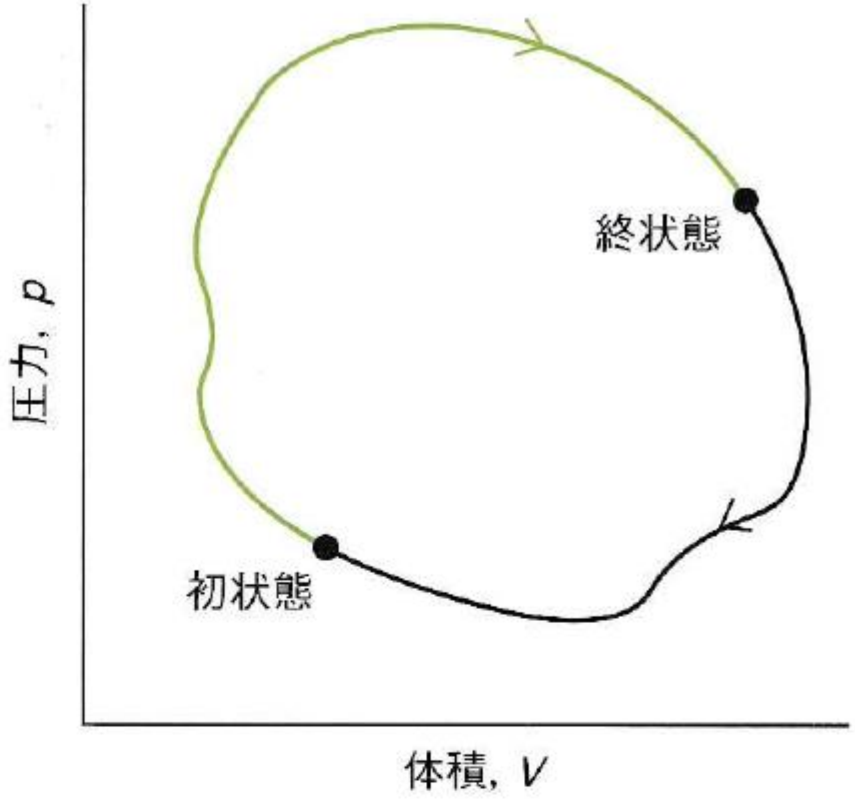
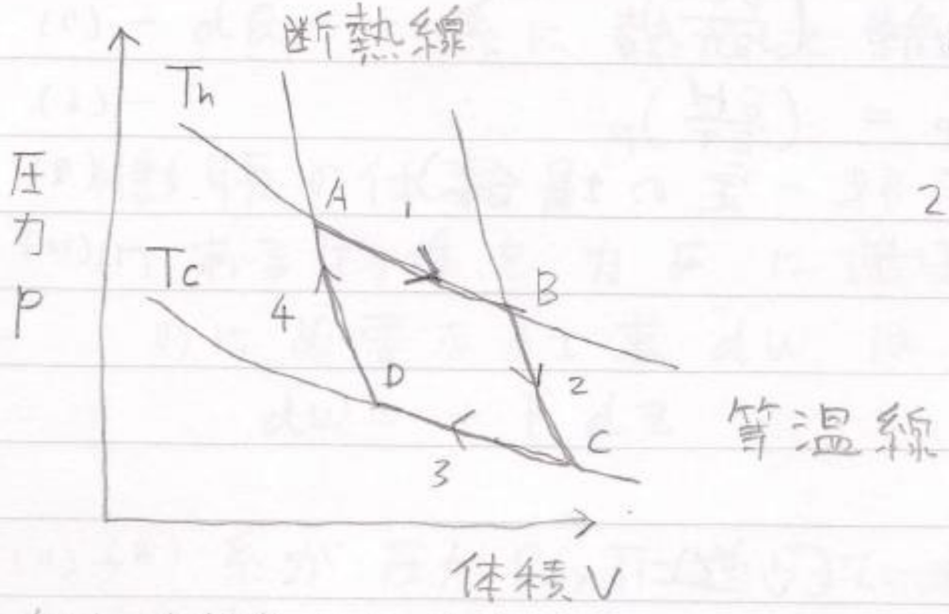


図 4・4 熱力学サイクルでは，状態関数の全体としての変化（初状態から終状態へ，そしてまた初状態へ戻る）は 0 である．

・カルノーサイクル



カルノーサイクルのP−V線図

1. T_h における A→B の等温膨張。

$dS = Q_h/T_h$

2. B→C の断熱膨張。

$dS = 0$

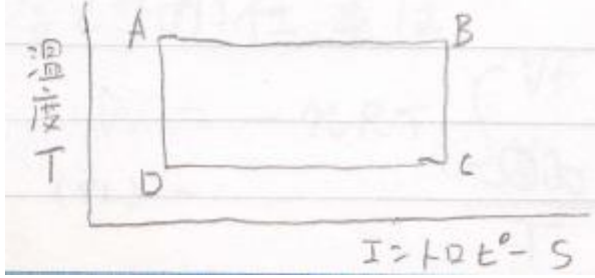
温度は $T_h \to T_c$ と下がる。

3. T_c における C→D の ($Q_c<0$)

等温圧縮。$dS = Q_c/T_c$

4. D→A の断熱圧縮。

$dS = 0$ 温度は $T_c \to T_h$ と上がる。



サイクルを一巡するときのエントロピーの全変化

$$\oint dS = \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} \qquad (20)$$

完全気体については　等温過程1と3については(5)より

$$Q_h = nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad -(21) \qquad Q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \quad -(22)$$

断熱過程2と4については(13)より

$$V_A T_h^{\,c} = V_D T_c^{\,c} \quad -(23) \qquad V_C T_c^{\,c} = V_B T_h^{\,c} \quad -(24)$$

この2式を方けて

$$V_A V_C T_h^{\,c} T_c^{\,c} = V_D V_B T_h^{\,c} T_c^{\,c} \quad -(25)$$

よって

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \quad -(26)$$

これを(22)へ代入して

$$Q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) \quad -(27)$$

となる。これを(21)と比較して

$$\frac{Q_h}{Q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \quad -(28)$$

となる。これを(20)へ代入して

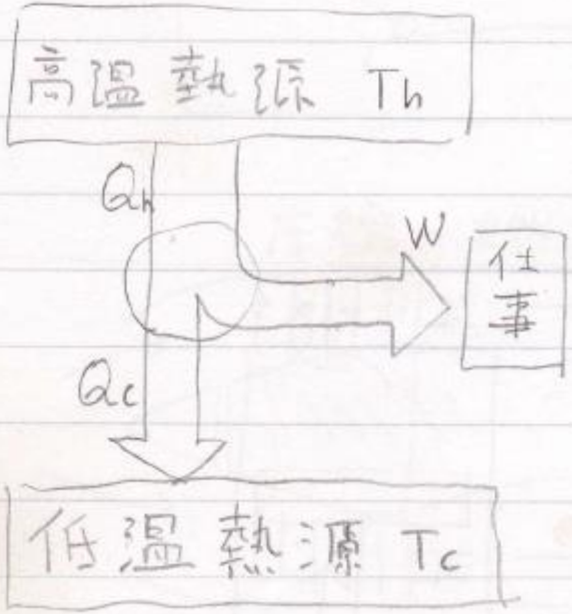
$$\oint dS = 0 \quad -(29)$$

を得る。

・エンジンの理論熱効率 η_{th}

$$\eta_{th} = \frac{\text{した仕事}}{\text{吸収した熱}} = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \quad \text{—(30)}$$

$(Q_c < 0)$



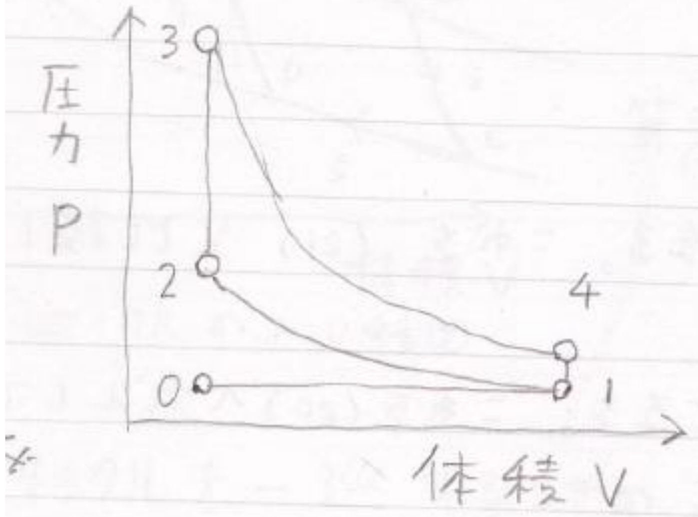
カルノーサイクルでは

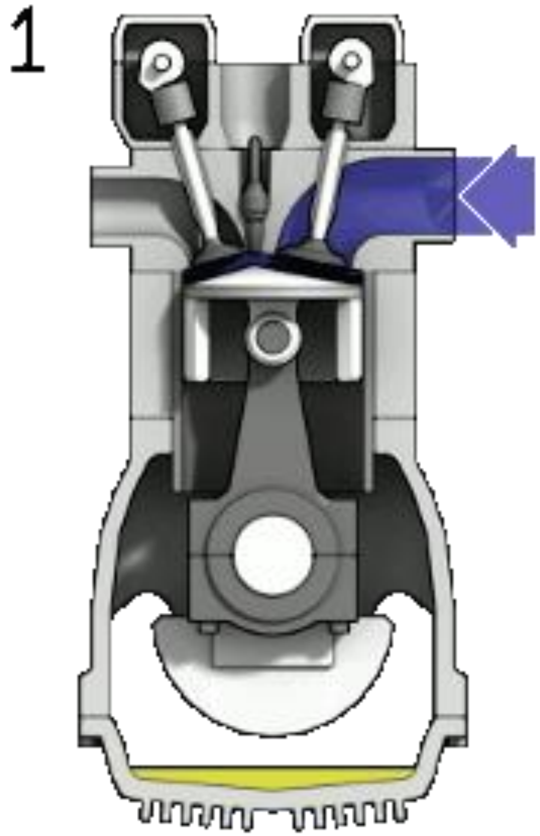
$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \text{—(31)}$$

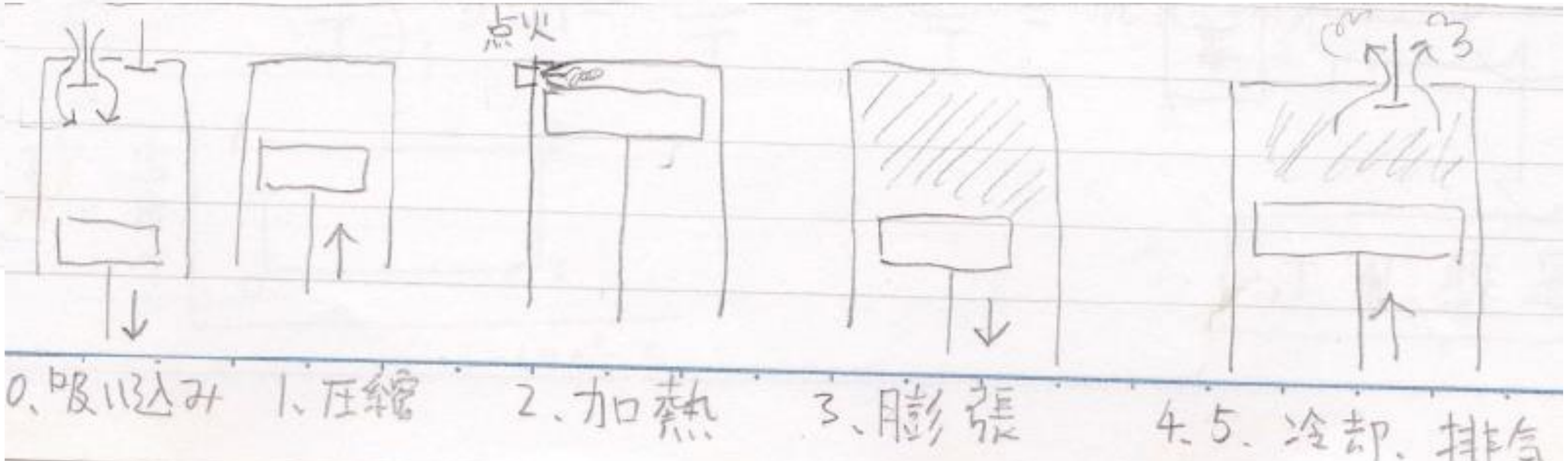
・内燃機関

(1) オットーサイクル　…自動車のガソリンエンジン

0、空気吸い込み　(状態 0→1)
1、断熱圧縮　(〃 1→2)
2、等容加熱　(〃 2→3)(点火、燃焼)
3、断熱膨張　(〃 3→4)
4、等容冷却　(〃 4→1)
5、排気　(〃 1→0)

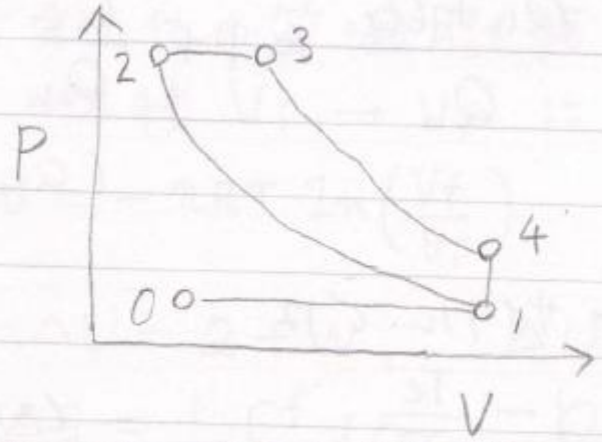






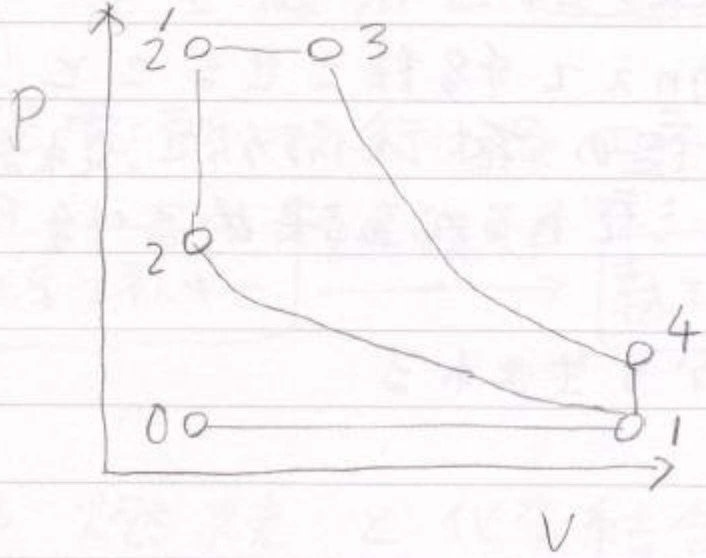
(2) ディーゼルサイクル …… 船舶用ディーゼルエンジン

2.の過程が等圧加熱(状態2→3)



(3) サバテサイクル …… 貨物自動車用ディーゼルエンジン

2.が等容変化と等圧変化を合成した加熱過程



(4) ブレイトンサイクル … ガスタービン、ジェットエンジン

1、断熱圧縮（状態1→2）
2、等圧加熱（〃 2→3）（点火、燃焼）
3、断熱膨張（〃 3→4）
4、等圧冷却（〃 4→1）