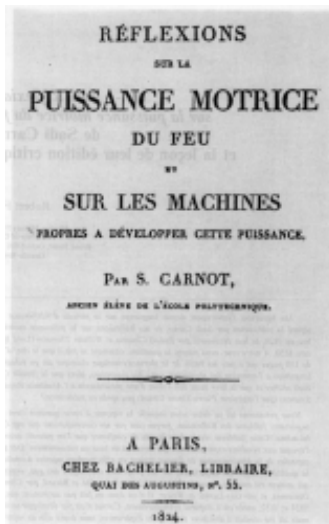


熱機関

熱機関 Heat Engine とは、熱エネルギーを機械仕事に換えて、動力を発生させる原動機の総称である。蒸気機関は典型的な熱機関であり、17世紀の終わり頃にはすでにその原型ができていたようである。James Watt が蒸気機関の改良に関して最初の特許を得たのが 1769 年のことである。

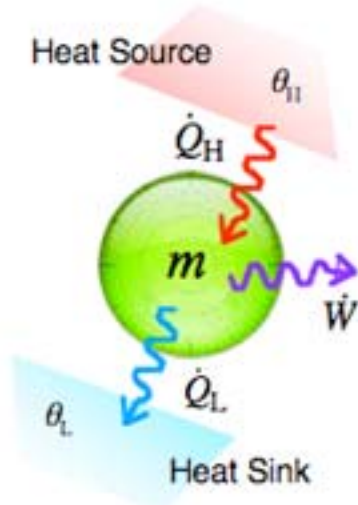


熱機関によって熱をどれだけの仕事に変換できるのか、また、それはどういう条件の下においてのことかということについて、Nicolas Léonard Sadi Carnot は 1824 年、「火の動力、およびこの動力を発生させるに適した機関の考察」、
“Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance” と題する左の書籍を出した。熱を仕事に換えるときの関係を理論的に考えた最初のものである。これは次に述べるエントロピーの概念ができるきっかけとなった。

別稿で述べたが、理論的には等温可逆膨張によってなら熱を 100 % 仕事に換えることができる。しかし、それは状態変化であるからその行程だけのことであり、それを連続的に留め処なく、あるいはそれと同じことだけを何回も継続して行わせることはできない。例えば、ピストンを引き下げるにしても、それをどこまでもというわけにはいかず、限界は必ずある。熱を仕事に持続的に変換するためには、その過程は循環的でなければならない。この循環を**サイクル** Cycle という。

熱機関が循環するためには、系は元の状態に戻らねばならない。循環的であることと系が元の状態に戻るといふことは同義である。熱機関には熱を供給する高熱源 Heat Source だけでなく、冷やすための低熱源 Heat Sink がなければならない。Watt は高温の蒸気でピストンを移動させて仕事をさせたあと、蒸気の供給を絶って断熱膨張によってさらに仕事をさせることにより燃料を節約することに気づいていたし、彼の特許のひとつは復水器 Condenser についてのものであった。しかし、継続的に熱機関を運転するには高熱源だけでなく、低熱源もあわせて必要であることを初めて理論で示したのは Carnot であった。

熱機関の構成



熱機関はサイクルを繰り返すことにより、継続的に熱から仕事 W を得る機械である。ここで、熱ないし熱エネルギーといっているものは、正しくは内部エネルギーもしくはエンタルピーと呼ぶべきものである。熱機関を構成するものは、

1) シリンダとかピストンなどの機械としてのメカニズム、2) その中で働く作動流体 Working Substance, Working Medium, すなわち循環体である。これが熱や仕事の受け渡しをつかさどる。蒸気機関における水蒸気や、内燃機関での空気、燃焼ガスなどがこれである、ついで 3) 高熱源, 低熱源 Heat Source, Heat Sink である。これは上図に示される。

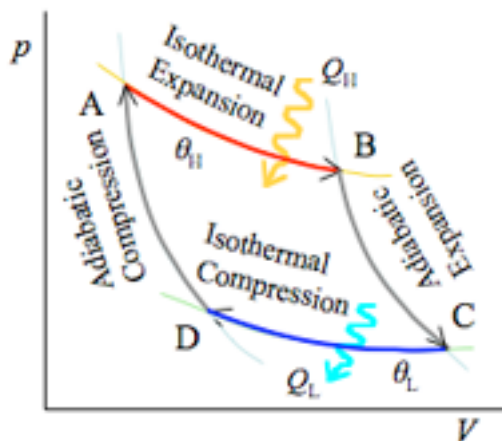
熱機関の作動流体をひとつの系として考えると、サイクルが完了したとき系は元の状態に戻るのので、いかなる状態変化も無かったのと同様である。しかしながら、サイクルが実行される過程で外界と熱や仕事のやり取りをするので、外界には影響を残す。

等温可逆変化と断熱可逆変化による循環, カルノー循環

Carnot の問題意識は高熱源・低熱源にとどまらず、最高の変換効率を与える循環とはどういうものか、作動流体への依存性はあるか、熱から仕事への変換には制約、限界があるのかというものであった。Joule の「熱の仕事当量」実験

は 1843 年のことであり、Carnot の理論はそれより 10 年近くも前に出ている。

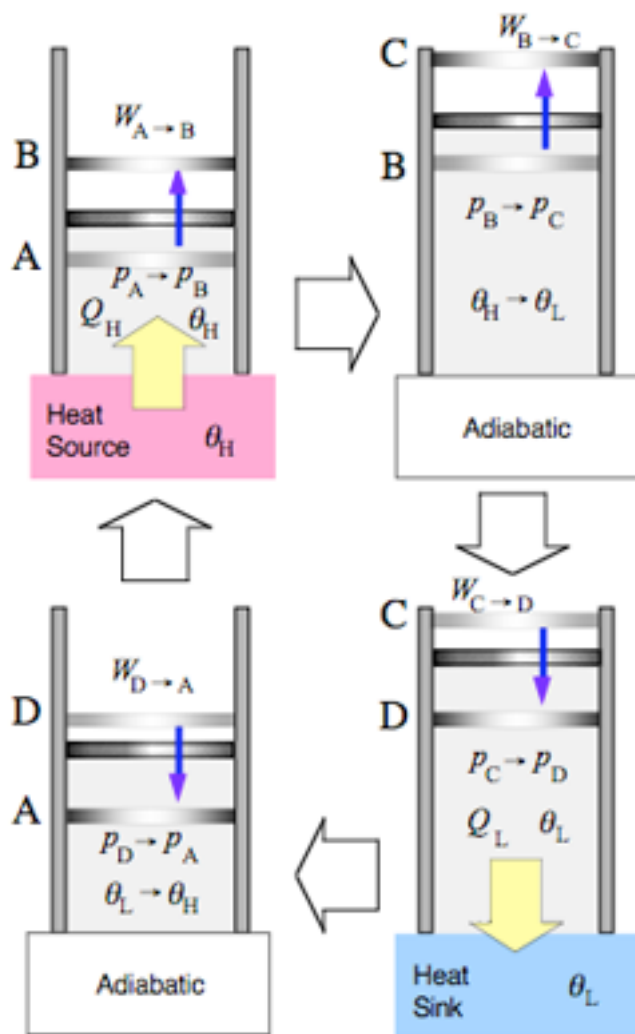
熱を得て仕事を得る手順として、状態変化過程をいくつか組み合わせて、再び元の状態に戻って来るような循環を考える。カルノー循環と呼ばれる組み合わせ変化過程を p - V 線図で左図に示す。系としては質量 m の気体を想定



する。温度 θ_H なる高熱源からまず等温可逆膨張で仕事を取り出す。曲線 AB がその経路となる。道筋の組み合わせで閉じた経路を構成し、元に戻らなければならないから、高熱源による等温可逆膨張の対として温度 θ_L なる低熱源による等温可逆収縮 (圧縮) 過程を予定する。 $\theta_H > \theta_L$ なので、温度 θ_L の等温可逆曲線は温度 θ_H の等温可逆曲線の下側にくる。

閉じた経路を構成するのにさらなる等温可逆過程を持って来るわけにはいかない。なぜなら等温変化曲線は互いに交わらないからである。変化は可逆変化でなければならない。断熱可逆変化でなら閉じた経路を構成でき、曲線の勾配も急峻である。この組み合わせで循環 ABCD が成立する。

このときに得られる仕事を p - V 線図で考えると、囲まれた面積が得られる仕事量である。上下方向 (圧力 p の方向) で曲線 AB と曲線 CD との間隔が開いている方が仕事量は大きくなる。



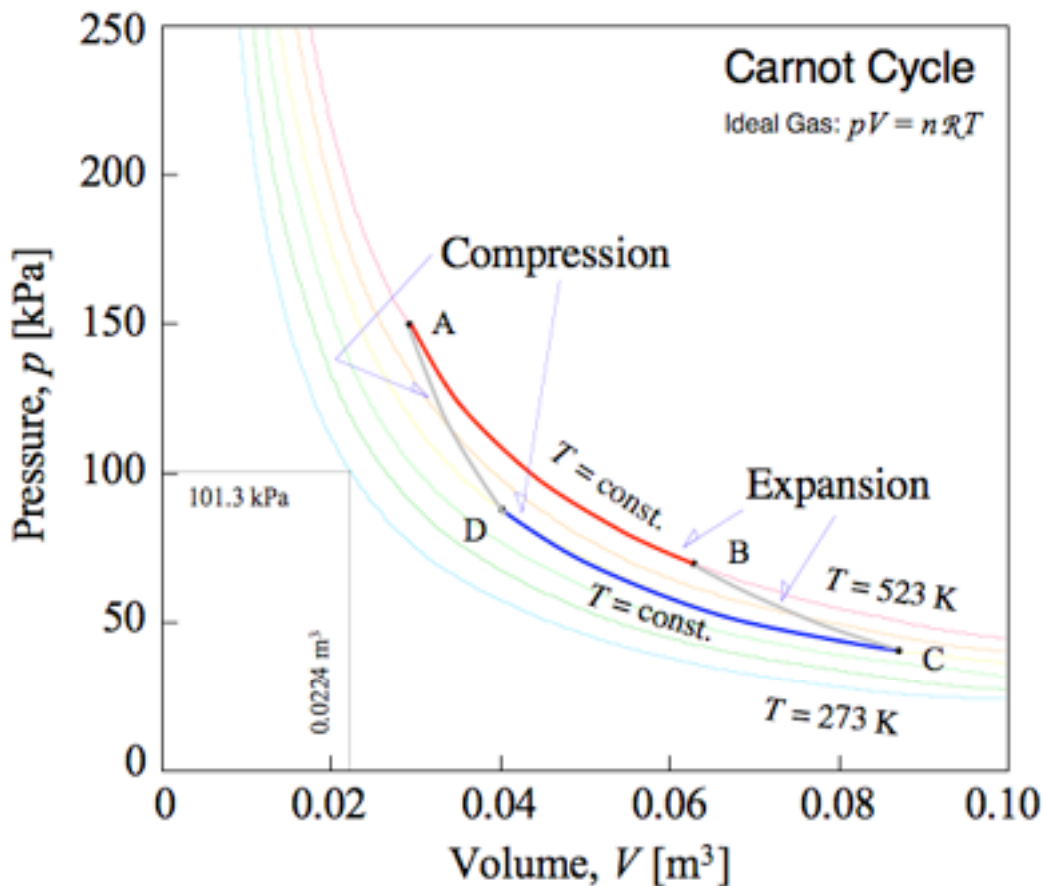
すなわち温度差が大きい方が有利である。左右方向 (容積 V の方向) で曲線 BC と曲線 DA との間隔が開いている方が仕事量は大きくなり、このことは充分膨張できるような容積変化を許容する構成がよいということになる。

いま系を、シリンダとピストンで囲まれた系であるとして、そのときの様子を概念的に描いたものが左図である。温度 θ_H の高熱源から熱を貰って仕事をする等温可逆膨張の過程 AB, その後、作動流体を高熱源から離し、断熱で膨張させるのが過程 BC であり、作動流体はここ

でも仕事をする. この膨張を温度が低熱源温度 θ_L に等しくなったところで止め, そこで低熱源に接触させる. こうすれば温度差は生じない.

そのうえで, 作動流体を等温可逆圧縮する. 膨張の逆過程が必要なためである. ここで作動流体はそれに見合った熱量を低熱源に引き渡す. これが過程 CD である. そのあと状態 D から断熱可逆圧縮で状態 A に戻す. 断熱圧縮されると温度が θ_L から順次上昇する. 容積が V_A になったところで, 温度も θ_H になって元もとの状態 A に復帰する. これが過程 DA である. それでは状態 D はどういうところかということ, 断熱変化曲線 DA と等温変化曲線 CD の交わる場所としか言えない. そういう状態 D から断熱圧縮がなされれば, 状態 A と同じ圧力 p_A , 容積 V_A に戻り, それ以外の状態量も状態 A のそれとなるから, すなわち状態 A に戻る.

実際の数値を入れてカルノーサイクルの一例を下に図示する. 523 K と 423 K の温度差 100 K で運転されている. 作動流体として理想気体の 1 mol を考える. 単原子分子を想定して, 断熱指数を 1.66 とした. 描かれているのは, 状態 A (150



kPa, 0.0290 m³, 523 K). 状態 B (69.3 kPa, 0.0627 m³, 523 K). 状態 C (40.8 kPa, 0.0863 m³, 423 K). 状態 D (88.2 kPa, 0.0400 m³, 423 K) を経由する循環である. 温度差を生じさせず, 過程は準静的であるということ

一般に温度の異なる物質を接触させると時間の経過とともに温度差はなくなり両者は平衡に達する. こういう過程は不可逆であるうえ仕事はなされないから, 熱を仕事に換えるうえで温度差を有効に適用したことになる. 循環での温度差は高熱源と低熱源とに由来するが, 温度変化は作動流体の容積変化と結びついているのがよい.

また併せて, こうした循環では過程はすべて準静的であるとする. そうでなければ作動流体に内部流動が生じたり, 熱源と作動流体とのあいだに温度差が生じたりする. 準静的変化過程でなくては可逆でない. そうということが起こると, 変化過程ならびに循環において状態を状態量だけで厳密に記述することができなくなる. **記述され得るということが重要である.**

p - V 線図における状態変化の勾配

状態式において $pV=f(T)$ であるから, 温度 T が一定のとき, p, V は互いに反比例の関係にあり, p - V 線図では双曲線である. カルノーサイクルの p - V 線図で, サイクルが完結するためには, 断熱変化の傾きが等温変化の勾配より急勾配 (共に負値であるが, 絶対値が大きい) でなければならない.

カルノーサイクルの作動流体は理想気体に限定されているわけではないが, いま簡単のために作動流体を理想気体として考える. 等温変化の勾配は, 状態式 $pV = mRT$ を温度 T 一定で微分して, $p dV + V dp = 0$ より,

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

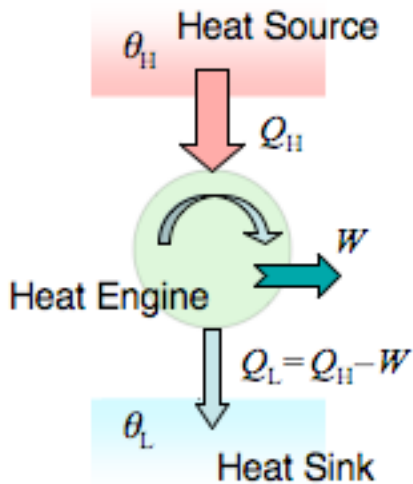
断熱変化の勾配は, さらに簡単のために狭義の理想気体の式 $pV^\kappa = \text{const.}$ を微分して, $p\kappa V^{\kappa-1}dV + V^\kappa dp = 0$ より,

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{\kappa p V^{\kappa-1}}{V^\kappa} = -\kappa \frac{p}{V}$$

ここで $\kappa > 1$ であるから、断熱変化の勾配の方が急峻であると知られる。

実在気体について、 p - V 線図上での勾配を記述するのは容易でない。しかし、勾配の値そのものはここで求めたものになにかしかの偏差が加わった値になるにすぎないから、勾配については定性的にこれで説明できる。

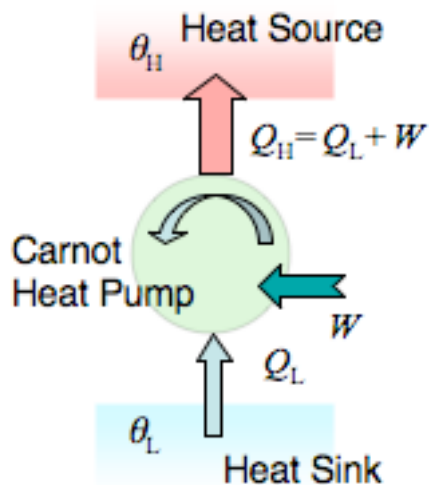
熱機関の熱効率とヒートポンプの成績係数



熱機関は熱エネルギーを仕事に換える変換機であるが、仕事が 100% 熱に変わり得るのに対して、熱機関では上述のように低熱源へ熱を捨てるということが不可避であるから、熱がすべて仕事に変わることは決してない。左図にこの関係を示す。先に挙げた図と同等であるが、質量 m の系としたところが熱機関になっている。この熱から仕事への変換効率を**熱効率** Thermal Efficiency といい、熱機関の性能をあらわす重要な指標であって、次式で定義される。

$$\eta_{th} \equiv \frac{W}{Q_H}$$

ここに Q_H は高熱源がサイクルに与えた熱量、 W はそのサイクルから外界へ取り出された仕事である。分母はサイクルに与えた正味熱量 $Q_H - Q_L$ ではなく、単



に高熱源からの熱量 Q_H であることに留意されたい。熱量 Q_H は一般には燃料を燃やして与えるので費用がかかる。そのかかった費用に対して得られた仕事量を評価しようとするものである。熱力学の第一法則、エネルギー保存則から、 $Q_H - Q_L = W$ であるから、

$$\eta_{th} = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

である。もちろん熱効率の値は1より小さいし、1になることはない。

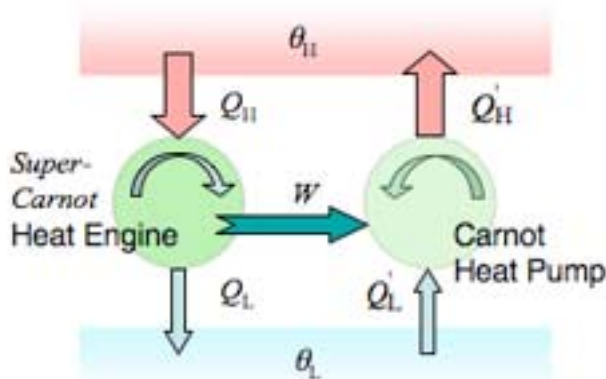
熱機関の逆に作動させ、仕事を外部から与えると低熱源から高熱源へと熱を汲み上げることができる。これを左図に示す。低熱源から熱 Q_L を取るのが目的である場合は冷凍機 Refrigerator と、高熱源に熱 Q_H を与えるのが目的である場合はヒートポンプ Heat Pump と呼ばれる。このときの性能は効率とは云わず、**成績係数** Coefficient of Performance, COP と呼ばれる。

$$\text{冷凍機:} \quad \varepsilon_R \equiv \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

$$\text{ヒートポンプ:} \quad \varepsilon_H \equiv \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

また,
$$\varepsilon_H = \varepsilon_R + 1$$

なる関係がある。 ε_H はもちろん、通常は ε_R も1より大きい。



理論最大熱効率

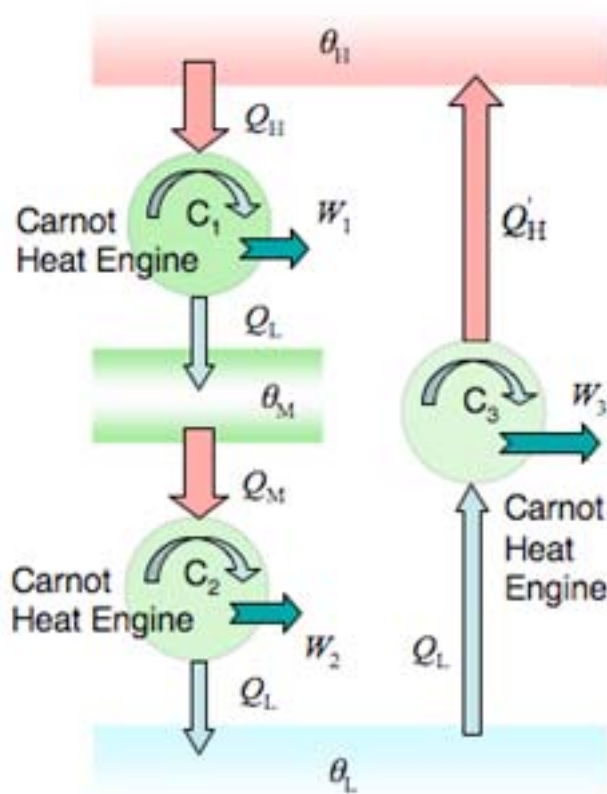
いま、カルノーサイクルより熱効率の高い「超カルノー」熱機関というものが存在するものと仮定する。この熱機関は、高熱源から熱量 Q_H を受け取り、仕事 W を外部にし、低熱源に $Q_L = Q_H - W$ を放出する。可逆カルノーサイクルで熱機関の逆

サイクルであるヒートポンプを用意し、熱機関の出した仕事 W をそれに渡して、低熱源から熱量 Q_L' を汲み出させ、高熱源へ熱量 $Q_H' = Q_L' + W$ を放出させる。この経過を上図に示す。熱機関とヒートポンプが合わせて、低熱源から熱量 $Q_L' - Q_H + W$ を汲み出し、高熱源へ熱量 $Q_L' - Q_H + W$ を渡したことになる。

熱機関は「超カルノー」サイクルで、その熱効率 η_E は可逆「カルノーサイクル」ヒートポンプを熱機関として運転したときの熱効率 $\eta_H = 1/\varepsilon_H$ より高いとしているから、

$$\eta_E = \frac{W}{Q_H} > \frac{W}{Q'_L + W} = \frac{W}{Q_H} = \eta_H$$

ということであり, $Q_H < Q'_L + W = Q'_H$ となる. このことは熱機関とヒートポンプとで, そとから何のエネルギー供給も無しに, 低熱源から高熱源へ熱量 $Q'_H - Q_H > 0$ を汲み上げたことになり, 起こり得ないことである. このことは別途述べる熱力学の第二法則であり, それに反する. すなわち, $\eta_{\text{super-carnot}} > \eta_{\text{carnot}}$ という仮定は不合理であり, 熱機関の熱効率 η は可逆カルノー機関の熱効率 η_{carnot} を越えることはできない. ここでのヒートポンプを熱機関とし, 熱機関をヒートポンプとして運転しても同様のことが言えるから, いかなる可逆熱機関もカルノー機関以上の熱効率を与え得ないことが知られる. 熱機関の作動流体とヒートポンプの作動流体が別々のものであるときにも, 同様の入れ替えをやれば同じ結論になるから, カルノー機関の熱効率は作動流体には依存しないことも併せて知られる.



熱力学的温度目盛と絶対温度

温度 θ_H および θ_L の熱源で動くカルノー機関は作動流体の種類に依らず同じ熱効率を示し, その値は温度 θ_H および θ_L によって決まることがわかった. すなわち, カルノー機関の熱効率 η_{carnot} は,

$$\eta_{\text{carnot}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = f(\theta_H, \theta_L)$$

である. 温度 θ_H の高熱源と温度 θ_L の低熱源のあいだに温度 θ_M の中間温度熱源を置き, θ_H の高熱源と θ_M の中間温度熱源とでカルノー機関 C_1 を, θ_M の

中間温度熱源と θ_L の低熱源とでカルノー機関 C_2 を, θ_L の低熱源と θ_H の高熱源

とで逆カルノー機関 C_3 を運転する. この状況は上図に示される. それぞれの機関についての熱と仕事との関係は,

$$W_1 = Q_H - Q_M, \quad W_2 = Q_M - Q_L, \quad W_3 = Q_{H'} - Q_L$$

となる. いま, $W_1 + W_2 = W_3$ である場合を考えれば,

$$(Q_H - Q_M) + (Q_M - Q_L) = Q_{H'} - Q_L$$

であるから, $Q_{H'} = Q_H$ であることになる. それゆえここで,

$$\frac{Q_L}{Q_H} = 1 - f(\theta_H, \theta_L) \equiv \varphi(\theta_H, \theta_L)$$

として, 新たに関数 φ を定義すると,

$$\frac{Q_M}{Q_H} = \varphi(\theta_H, \theta_M), \quad \frac{Q_L}{Q_M} = \varphi(\theta_M, \theta_L), \quad \frac{Q_L}{Q_H} = \varphi(\theta_H, \theta_L)$$

と書くことができ, これらから,

$$\varphi(\theta_H, \theta_L) = \frac{Q_L}{Q_H} = \frac{Q_M}{Q_H} \cdot \frac{Q_L}{Q_M} = \varphi(\theta_H, \theta_M) \cdot \varphi(\theta_M, \theta_L)$$

を得る. ここで上式を満足させる関数 φ の形は $\varphi(\theta_i, \theta_j) = \Phi(\theta_i) / \Phi(\theta_j)$ である. それゆえ, $\Phi(\theta_i) = \theta_i$ と書くことにすれば,

$$\varphi(\theta_H, \theta_L) = \frac{Q_L}{Q_H} = \frac{\theta_L}{\theta_H}$$

となり, 関数 θ は $\theta_i = \Phi(\theta_i)$ であって, 熱源温度のみに依存する. また, 関数 θ の比は熱量 Q の比として定義されており, この関数 θ で定義される温度の指標, 尺度を **熱力学的温度目盛** Thermodynamic Temperature Scale と呼ぶ. この定義の下では温度を直接測定できないけれども, 熱量 Q の方は測定可能な量である.

Carnot は高温側でサイクルが吸収する熱 Q_H を仕事に変えるとき, 仕事と吸収熱の比 W/Q_H は温度差と温度に依存する関数であることを知っていた. さらに, W/Q_H の最大効率 $\Delta\theta = \theta_H - \theta_L$ と温度 θ_H について

$$W/Q_H = \Delta\theta / \Theta(\theta_H)$$

なる関係にあることを見出しており, $\Theta(\theta_H)$ の値を実験的に決めようとしていたのである.

William Thomson, 後の Lord Kelvin は 1848 年, カルノー関数が普遍的な温度を示すものであることを示し, $\Theta(\theta)$ の値を正確に求めた. その結果はシャルル-ゲイ・リュサックの法則 Charles-Gay Lussac's Law に使われているもの, つまり, 温度 θ にある定数 (現在の正確な値は 273.15) を加えた値, と一致した. これが絶対温度 Absolute Temperature, T である. こうして, 絶対温度は熱機関の最大効率から決められた. したがって, 先ほどの例では $\Delta Q = Q_H - Q_L$ が仕事 W に変わり, 物質が持つ熱の質を定義する関係式は,

$$\frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

となる. つまり, 関係は熱源の絶対温度だけで表され, 高熱源温度が高く, 低熱源温度との温度差が大きければ大きいほど熱エネルギーを効率よく仕事に変換できる.