＜熱工学＞
３．エネルギー変換

3.1　エネルギー変換

3.1.1　エネルギー変換とは

ある系の内部エネルギーと熱的・機械的仕事の総和は常に一定である（熱力学の第一法則＝エネルギーの保存)。このことは、内部エネルギー（あるいは全エネルギー）は熱的・機械的仕事に変換できることを意味する。これを**エネルギー変換**という。

○工学的なエネルギー変換の例

・熱機関： 熱エネルギー（内部エネルギー＋熱的の授受）　→　機械的仕事

・熱ポンプ： 機械的仕事＋熱の授受　→　熱移動

3.1.2　サイクル

熱機関にせよ熱ポンプにせよ、ある系で**定常的に**エネルギー変換を行うためには**仕事や熱を取り出す前後で系の状態が同じ**でなければならない。このときの系の状態変化の様子を、同じ状態変化が順次繰り返されることから「サイクル」という。

○熱機関の例

サイクル

ある状態の作動流体に
熱入力 Q_1

↓

仕事出力 L

↓

熱排出 Q_2、仕事入力 L'　←　系をはじめの状態に戻すためには熱を取り出す必要がある

↓

もとの状態へ

3.1.3　熱効率と成績係数

○熱効率：熱機関において、与えた熱量に対しどれだけの機械的仕事を得たかを示す。

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

ここで、$L = Q_1 - Q_2$ は熱力学の第１法則より自明

○成績係数：熱ポンプにおいて、与えた機械的仕事に対しどれだけの熱量を移動したかを示す。

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

3.2　熱力学の第２法則とは？

3.2.1　熱力学の第２法則

3.1 で示したように、熱機関においては与えた熱量すべてを機械的仕事に変換することはできない。この原則を熱力学の第２法則という（Thomson の原理）。

3.2.2　熱力学の第２法則のいろいろな表現

(a)　熱が低温度の物体から高温度の物体へ自然に移動することはない（Clausius の原理）。
(b)　熱源からの熱をすべて機械的仕事に変換することはできない（Thomson の原理）。
(c)　第２種の永久機関の否定。
これらは物理的に同じことを意味する。

3.3　可逆機関、不可逆機関

3.3.1　可逆サイクル、不可逆サイクル

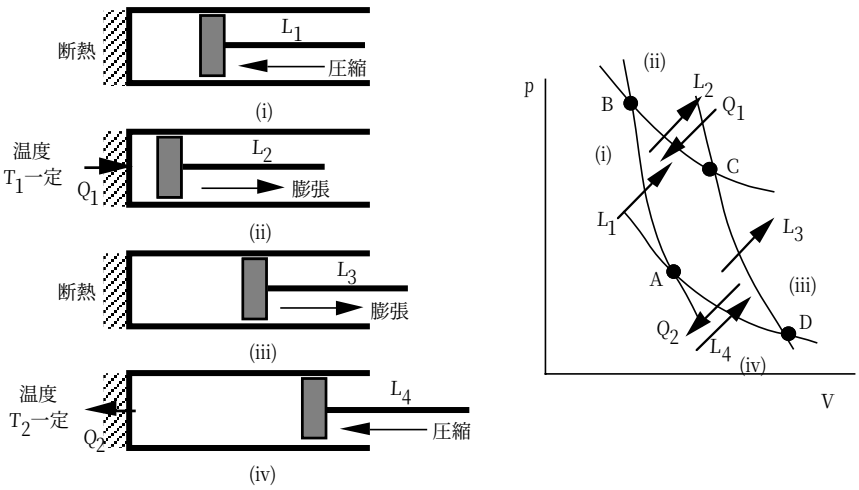
熱機関にせよ熱ポンプにせよ、熱力学の第２法則にしたがってある割合で熱と機械的仕事のエネルギー変換を行う。このサイクルは次の２つに分けることができる。

(a)　可逆サイクル
熱量 Q_1 を与えて仕事 L と排熱 Q_2 を取り出す熱機関サイクルを１回稼動したのち、この過程を逆にたどって（すなわち状態変化を逆の順序で生じさせた熱ポンプサイクルを運転して）熱量 Q_2 と仕事 L を入力することで熱量 Q_1 を出力できるサイクル
＝理想的なサイクル（実際には存在しない）

(b)　不可逆サイクル
実際のサイクルでは、機械的摩擦や流体の分子間摩擦（粘性）があるため、熱機関で得た仕事をそのまま逆サイクル（熱ポンプ）に入力しても熱機関に与えた熱量全部を汲み上げることはできない。このようなサイクルを不可逆サイクルという。

3.3.2　可逆サイクルの例（Carnot サイクル）

可逆サイクルは実際には存在しない理想的なものであることは上で述べた。しかし次のような状態変化を組み合わせてサイクルを形作ると可逆サイクルを想定することができる。このようなサイクルを「Carnot サイクル」という。



(i)　外部から仕事 L_1 を加えて温度 T_2、体積 V_a の気体を V_b まで断熱圧縮して温度を T_1 とする。
(ii)　温度 T_1 の熱源から熱量 Q_1 を加えて体積 V_c まで等温膨張させる。外部へする仕事を L_2

とする。

(iii)　断熱のまま体積を V_d まで膨張させ、さらに外部へ仕事 L_3 をさせて温度を T_2 とする。

(iv)　低温源 T_2 に熱量 Q_2 を排出して体積 V_a まで等温圧縮する。外部から仕事 L_4 をされる。

このサイクルを一巡して取り出される正味の仕事 L は、

$$L = L_2 + L_3 - L_1 - L_4 = Q_1 - Q_2$$

である。

このサイクルは実際には動作しない。何故なら、(ii)、(iv)の過程で作動流体と同じ温度の熱源に対して熱移動を生じさせねばならないためである。

3.3.3　可逆サイクルの効率

Carnot サイクルのような可逆サイクルには次のような特徴がある。

- ○　可逆サイクルは、熱機関として使用しても熱ポンプとしても移動熱量と機械的仕事の関係は同一である（可逆サイクルであるから当たり前！）
- ○　可逆サイクルの熱効率は不可逆サイクルのそれよりも必ず高い。
- ○　Carnot サイクルの熱効率は高温源と低温源の温度 T_1 と T_2 のみで決まり、作動媒体によらない（Carnot の原理）。

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ただし T_1 と T_2 は熱力学的温度（絶対温度）である。

3.4　エントロピー

3.4.1　Clausius の式

Carnot サイクル（可逆サイクル）の熱効率 η_c は、Carnot の原理より

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

であるから、

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{（可逆過程）}$$

一方、高温源から同じ熱量 Q_1 を取る不可逆過程の熱効率 η_i は η_c より低いことから、

$$\eta_i = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

故に、

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \qquad \text{（不可逆過程）}$$

いま、低温源へ排出する熱量 Q_2 を負とする（系に入る熱量を正とする約束から）と、一般に、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0$$

さらに一般的にあるサイクルについてこの式を表すと、

$$\oint_{cycle} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

等号はサイクルが可逆である場合、不等号は不可逆である場合を表す。この関係を「Clausius の式」という。

3.4.2　エントロピー

全体が可逆過程であるサイクルではサイクルを通しての dQ/T の積分は０となる。この（可逆）サイクル中の任意の２つの状態、状態１と状態２の間の dQ/T の変化

$$\int_{1\to 2(reversible)} \frac{dQ}{T} = S$$

を状態１に対する状態２のエントロピーという。

○　エントロピーは系内の分子（原子、電子）などの乱雑さの変化を表す。
熱量 dQ が系内に入れば（すなわち dQ が正ならば）エントロピーS は増加する
（温度 T は必ず正であるから）
‖
断熱過程（可逆断熱過程）では $dQ = 0$ であるからエントロピーは変化しない
（等エントロピー変化）

○　不可逆断熱変化ではエントロピーは増加する。
‖
逆に言うと自然の変化はエントロピーの増大する方向に生じる。

3.5　自由エネルギー

3.5.1　Helmholtz の自由エネルギー、Gibbs の自由エネルギー

○　Helmholtz の自由エネルギー　F

$$F = U - T\,S$$

○　Gibbs の自由エネルギー　G

$$G = I - T\,S = F + pV$$

これらの自由エネルギーとエントロピーを用いると、系の変化がどのように進展するかを調べることができる。

(a)　断熱変化

断熱変化では $dQ = 0$ であるから、エントロピーの定義式から

$$dS \geq \frac{dQ}{T} = 0$$

故に変化はエントロピーが増大する方向に進む。

(b)　等温・等積変化

Helmholtz の自由エネルギーの定義式を微分して

$$dF = dU - TdS - SdT$$

等温過程では $dT = 0$ であるから、

$$dF = dU - TdS$$

一方、エントロピーの定義式に熱力学の第１法則を代入して

$$TdS \geq dQ = dU + dL$$

これより自由エネルギーの変化 dF は

$$dF \leq dU - \left(dU + dL\right) = -dL$$

この変化が等積的に行われたとすると、機械的仕事 dL も 0 である。故に

$$dF \leq 0$$

したがって等温・等積変化では Helmholtz の自由エネルギーが減少する方向に変化が進む。

(c)　等温・等圧変化

同様に Gibbs の自由エネルギーの定義式を微分して

$$dG = dI - TdS - SdT$$

等温過程では $dT = 0$ であるから、

$$dG = dI - TdS$$

一方、エントロピーの定義式に熱力学の第１法則を代入し、仕事が $p\ dV$ であることに注意すると、

$$TdS \geq dU + pdV$$

さらにエンタルピーの定義式を微分して

$$dI = dU + pdV + Vdp$$

これらから

$$dG \leq Vdp$$

この変化が等圧的に行われたとすると、$dp = 0$ であるから、

$$dG \leq 0$$

すなわち等温・等圧変化では Gibbs の自由エネルギーが減少する方向に変化が進む。

3.5.2　熱力学的平衡条件

熱的反応がこれ以上進まなくなった状態を「熱力学的平衡条件」という。この条件は

$$dS = 0$$
$$dF = 0$$
$$dG = 0$$

である。

3.5.3　可逆等温過程における外部仕事

(a)　閉じた系

閉じた系では熱力学の第１法則から外部仕事 dL は

$$dL = dQ - dU$$

一方、エントロピーの定義式から

$$dQ = TdS \quad \text{（可逆変化）}$$

故に、

$$dL = -\left(dU - TdS\right)$$

等温変化であるから $dT = 0$ より、$T\,dS = T\,dS + S\,dT = d(T\,S)$とすると、

$$dL = -d\left(U - T\,S\right) = -dF$$

すなわち、等温の閉じた系では外部仕事は Holmholtz の自由エネルギーの減少に等しい。

(b)　開いた系

流れが定常で運動エネルギーが無視できる場合の外部仕事 L は、同様に

$$
\begin{aligned}
L &= \left(I_2 - I_1\right) - \left(Q_2 - Q_1\right) \\
&= \left(I_2 - I_1\right) - T\left(S_2 - S_1\right) \\
&= \left(G_2 - G_1\right)
\end{aligned}
$$

すなわち、等温の開いた系では外部仕事は Gibbs の自由エネルギーの変化に等しい。

これらからわかるように、熱流体の持つエネルギー（閉じた系では内部エネルギー、開いた系ではエンタルピー）のうち外部仕事に置き換えうるのは自由エネルギー分のみで、それ以外の部分（温度とエントロピーの積 $T\ S$ の分）は仕事にはできない。この部分を「無効エネルギー」と呼ぶことがある。

演習問題

［３－１］　温度 800 K の燃焼ガスを高温源とし、温度 300 K の大気を低温源とする Carnot サイクル熱機関がある。この熱機関の熱効率を求めよ。またこのサイクルを逆に運転して熱ポンプとしたときの成績係数（吸熱基準、排熱基準の双方を求めよ）はいくらか。成績係数が１を越えることは何を意味するか。

ヒント：Carnot の原理より、Carnot サイクルの熱効率は絶対温度のみで表される（成績係数も同様)。熱ポンプとして運転したときの外部から加えた仕事はどこへ行くかを考えよ。

［３－２］　Carnot 熱機関が T_1 = 800 K の高温熱源と T_2 = 350 K の低温熱源の間で動作し１秒あたり L = 400 KJ を出力している。このとき、高温熱源から熱機関へ１秒あたり流入する熱量 Q_1 を求めよ。

ヒント：Carnot 機関では高温熱源温度と低温熱源温度か決まれば熱効率が与えられることに注意せよ。

［３－３］　外気温が 300 K のとき、可逆熱ポンプを用いて冷蔵庫内の温度を 280 K に保っている。いま冷蔵庫内に冷凍食品を保存するために庫内の温度を 250 K に低下させると、熱ポンプに加える動力は庫内温度が 280 K のときの何倍となるか。ただし熱ポンプが庫内から外部へ持ち去る熱量は庫内温度にかかわらず同一として良い。

ヒント：庫内温度が 280 K のときに庫内から外気へ持ち去る熱量を Q_2 とおき、これと可逆熱ポンプの成績係数から動力を求める。次に庫内温度が 250 K となったとき Q_2 を移動させるに必要な動力を求め、両者の比をとる。

［３－４］　圧力の等しい温度 300 K の空気 10 kg と温度 1000 K の空気 15 kg を圧力を一定に保ったまま混合した。系が平衡に達した後の温度とエントロピーの変化を求めよ。ただし空気の定圧比熱 c_p = 1000 J/kg K で一定として良い。

ヒント：熱力学の第１法則からそれぞれの空気のエンタルピ(c_pT)が混合後も保存されるとして温度を求めよ。さらにそれぞれの空気がもとの温度から混合後の温度まで変化するときのエントロピーの変化を

$$dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 m c_p \frac{dT}{T} = m c_p \left(\ln T_2 - \ln T_1\right)$$

を用いて求め、それらの和を計算することで混合によるエントロピー変化が求められる。

［３－５］　大気圧で断熱された容器の中に 2 kg の水と 0.5 kg の氷を入れた。水の初期温度を 310 K、氷の初期温度を 273 K とするとき、以下の問に答えよ。ただし容器の熱容量は無視し、水の比熱を c_p = 4186 J/kg K 一定、氷の融解潜熱を 3.34×10^5 J/kg とする。

(1)　氷が完全に解けた後の水の温度を求めよ。

(2)　氷が完全に解けた後の系全体のエントロピー変化を求めよ。また、この結果は何を意味するか。

ヒント：(1)は熱力学の第一法則（エネルギーの保存）から簡単に求まる。(2)では、氷の融解時のエントロピー変化と水のエントロピー変化とに分けて考え、水の場合には比熱を一定と

して、氷の融解に関しては温度一定としてエントロピーを計算する。

［３－６］　初期温度 320 K、質量 5 kg のアルミニウム塊を高温熱源とし、300 K の大気を低温熱源とする可逆熱機関がある。この熱機関を運転したところ、アルミニウム塊の温度が 300 K まで低下した。大気の温度変化を無視し、アルミニウムの比熱を c_p = 400 J/kg K とするとき、以下の問に答えよ。

(1)　この変化を通してのアルミニウムと大気のエントロピー変化を求めよ。

(2)　熱機関のした仕事はいくらか。

ヒント：アルミニウムのエントロピー変化は比熱一定の条件から求める。空気のエントロピー変化を求める際にはこの変化が可逆変化であることに注意せよ。熱機関の仕事は、可逆熱機関の熱効率が温度のみで決まることと熱効率の定義

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T} = \frac{dL}{dQ} = \frac{dL}{-m\,c_p\,dT}$$

ただし T はアルミニウム（高温熱源）の温度

から求まる

$$dL = m\,c_p\,T_2\frac{dT}{T} - m\,c_p\,dT$$

なる微分方程式を積分して求める。