

熱力学 I

システム情報工学研究科
構造エネルギー工学専攻

阿部豊・金子暁子・金川哲也

2014年度講義日程・授業内容・担当者（1）

1. 4/15(火) 1限[阿部]: 熱力学小史
 2. 4/15(火) 2限[金子]: 熱力学の基礎(温度, 温度と熱平衡, 理想気体, 状態方程式, 熱力学的な量, P-V線図と仕事)
 3. 4/22(火) 1限[金川]: 熱と分子運動1(気体分子, 気体の圧力, 気体の温度)
 4. 4/22(火) 2限[金子]: 熱と分子運動2(内部エネルギー, 分子間力)
 5. 5/9(金) 1限[金川]: 熱力学の数学(全微分など), 閉じた系の熱力学第一法則
 6. 5/9(金) 2限[金子]: 熱力学の基礎式(エンタルピー, 第一・第二基礎式)
 7. 5/13(火) 1限[金川]: 熱容量と比熱, 気体の膨張
 8. 5/13(火) 2限[金子]: 等温過程と断熱過程
 9. 5/20(火) 1限[金川]: これまでの復習
 10. 5/20(火) 2限[金子]: これまでの復習
- 5/27(火) 2限[金子・金川]: 中間試験

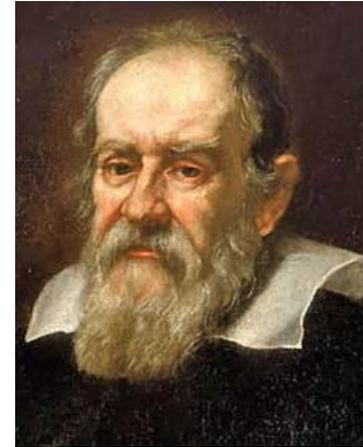
2014年度講義日程・授業内容・担当者 (2)

11. 6/3(火) 1限[阿部]: サイクルと熱効率(カルノーサイクル、様々な機関のサイクルと熱効率)
 12. 6/3(火) 2限[阿部]: 永久機関から熱力学第二法則・エントロピーへの道
 13. 6/10(火) 1限[金川]: 熱力学第二法則1(サイクル)
 14. 6/10(火) 2限[金子]: 熱力学第二法則2(カルノーの定理)
 15. 6/17(火) 1限[金川]: クラウジウス積分(熱力学的温度, 可逆・不可逆サイクル)
 16. 6/17(火) 2限[金子]: クラウジウス積分残りと復習・演習など
 17. 6/24(火) 1限[金川]: エントロピー1(T-S線図, 可逆過程のエントロピー)
 18. 6/24(火) 2限[金子]: エントロピー2(不可逆過程のエントロピー)
- 7/1(火) 2限[金子・金川]: 定期試験

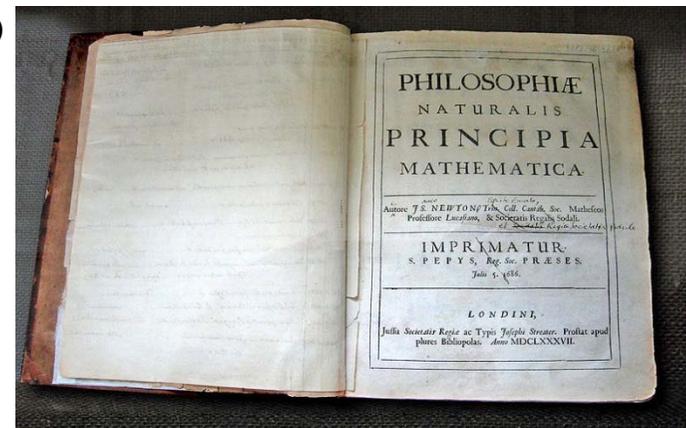
産業革命以前

自然哲学(Philosophy) から 科学(Science)へ

- ガリレオ・ガリレイ(1564-1642)
 - 科学理論の成否は観察と測定によって決まる.
 - 形而上学(神学)から科学へ



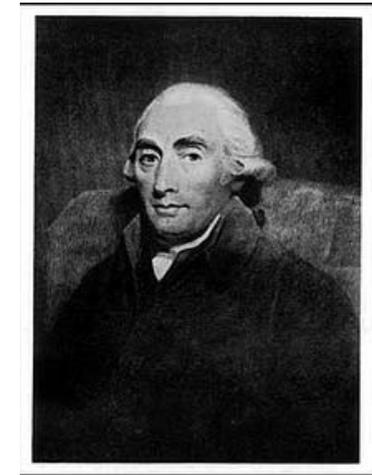
- アイザック・ニュートン(1642-1727)
 - 「自然哲学の数学的諸原理」(プリンキピア)の執筆・刊行(1687年刊)
 - 「ニュートン力学」の確立
 - 自然現象を数学により表現



産業革命

熱の理論の誕生, 熱素論の台頭

- ジョセフ・ブラック(1728-1799)
 - ウイスキーの蒸留器の改良.
 - 同体積の水と水銀の温度上昇に差があるという事実などから、「**熱容量**」の概念を発見.
 - 氷が温度を変えずに熱を吸収することを見出し、「**潜熱**」の概念を生み出す.
 - これらの発見をもとに、「熱は目に見えない流体である」という「**熱流体説**」を提唱
 - ジェームズ・ワット(1736-1819)を支援



- ラボアジェ(1743-1794)
 - 化学反応の前後では質量が変化しないという「**質量保存の法則**」を発見.
 - 「熱素」と呼ばれる目に見えず重さのない流体があり、これが流れ込んだ物体は温度が上がり、流れ出して減れば冷える、と考える「**熱素論**」を提唱.
 - 熱が保存されると考えた.

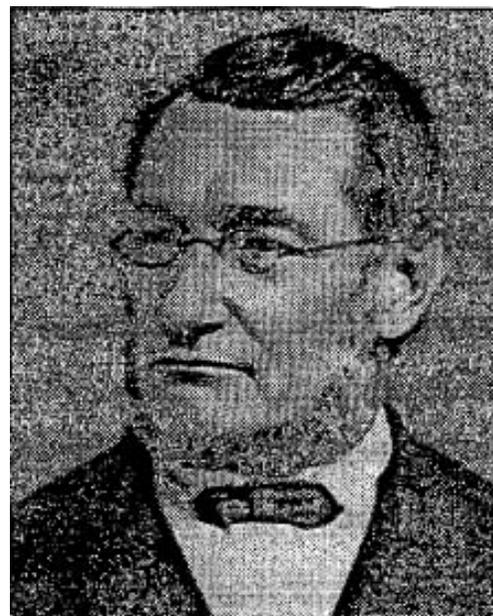


- ↓
- 「熱素論」の基本 → 熱は変わることなく「保存」される
 - 熱と仕事の関係や「エネルギー」の概念については、この時期、**全く考えられていなかった**.

熱力学の先駆者たち



カルノー



マイヤー



ジュール



クラウジウス

熱力学を作った人々

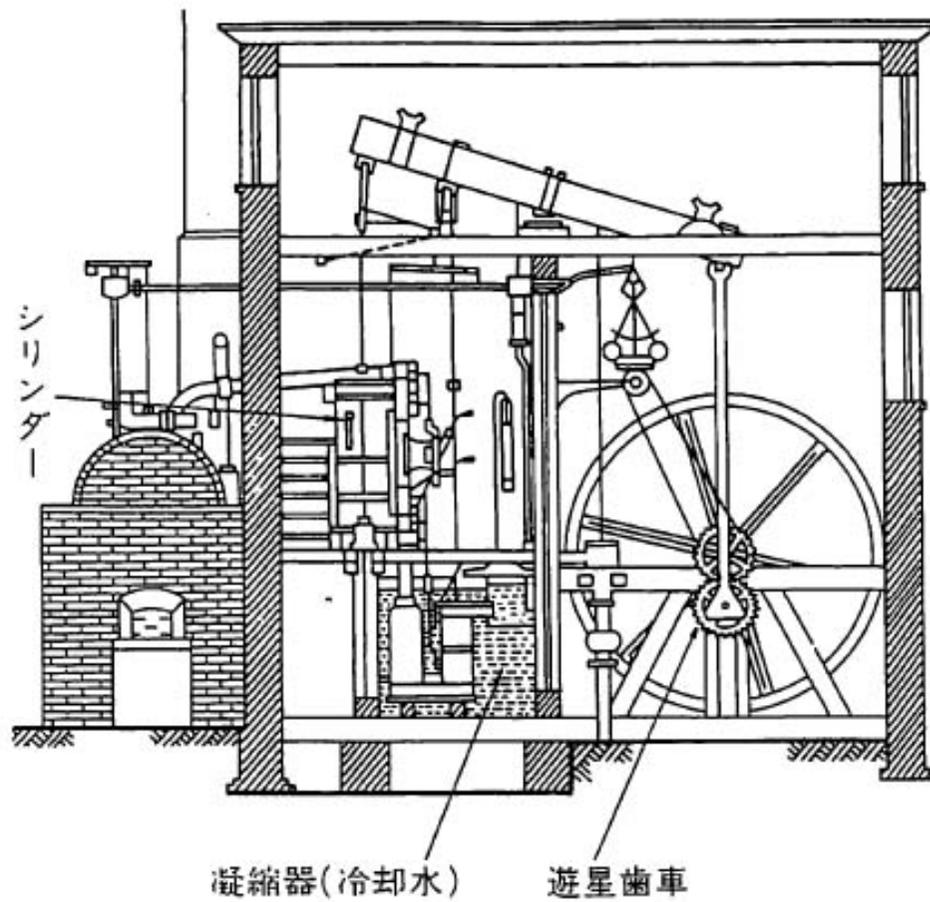
- ボイル(Boyle) ... ボイルの法則(1662)
- シャルル(Charles) ... シャルルの法則(1787)
- ラボアジエ(Lavoisier) ... 熱素説(caloric説)の創始者
(1787)
- ブラック(Black) ... 熱容量, 潜熱の概念を明らかにする
(1761)
- ワット(Watt) ... 蒸気機関の発明(1763)
- ドルトン(Dalton) ... 近代原子論(1803)
- アボガドロ(Avogadro) ... アボガドロの仮説(1811)
- フーリエ(Fourier) ... 熱伝導理論(1822)
- カルノー(Carnot) ... カルノーサイクルにより熱効率の限界
を示す(1824)
- マイヤー(Mayer) ... エネルギー保存則の熱現象への拡
張の試み(1841)
- ジュール(Joule) ... 仕事当量の測定(1843)

熱力学を作った人々

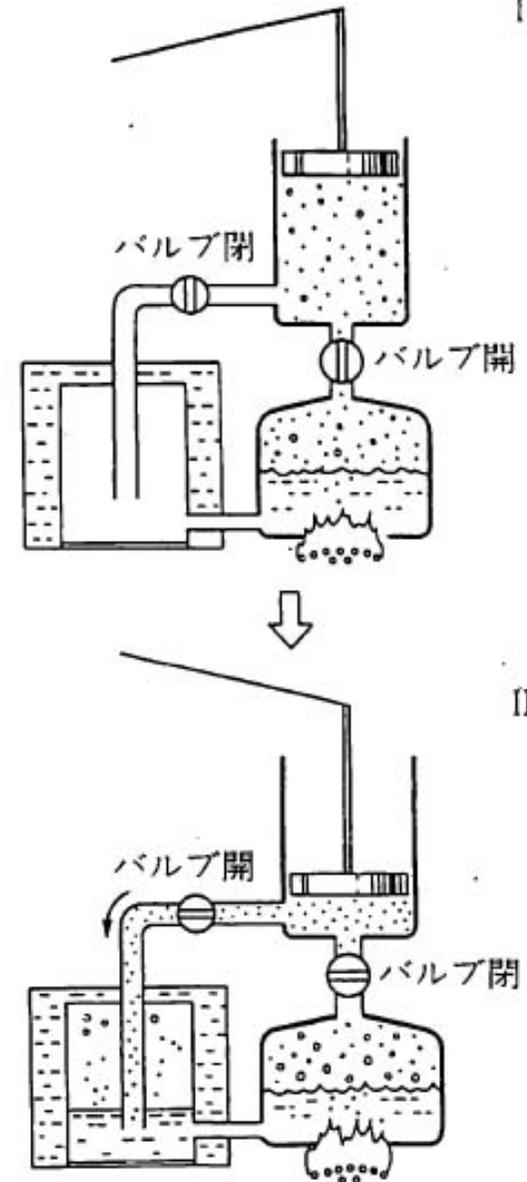
- トムソン(Thomson) ...絶対零度の発見, 熱力学第1法則, 第2法則を確立, 後に貴族となりケルビン卿(Lord Kelvin)と呼ばれる
- クラウジウス(Clausius) ...熱力学第1法則, 第2法則を確立, エントロピー(entropy)の概念を導入
- ヘルムホルツ(Helmholtz) ...エネルギー保存則(1847)
- オットー(Otto) ...ガソリン・エンジンの発明
- ディーゼル(Diesel) ...ディーゼル・エンジンの発明
- ファンデルワールス(Van der waals) ...実在気体の状態方程式
- マックスウェル(Maxwell) ...統計力学の確立
- ボルツマン(Boltzmann) ...統計力学の確立
- ギブス(Gibbs) ...平衡系の熱力学

サイクル

ワットの蒸気機関



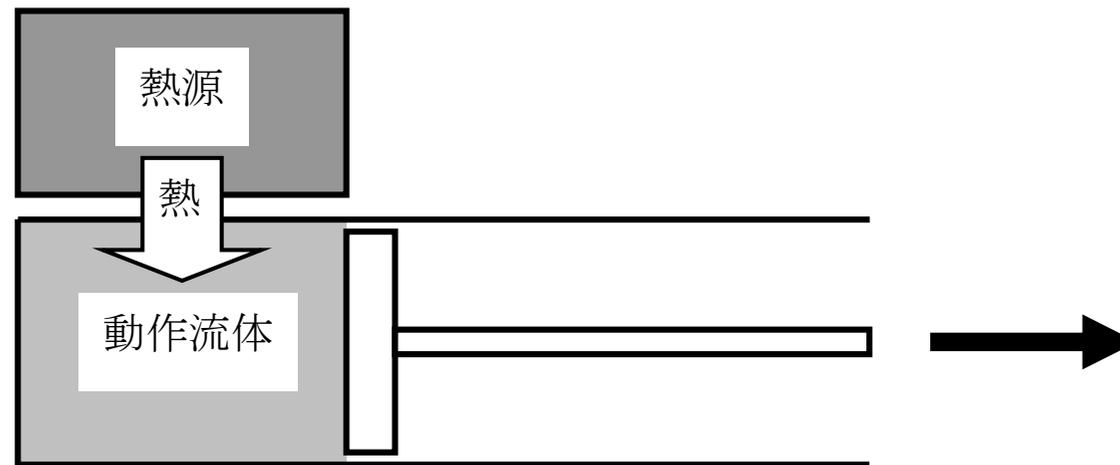
(a)ワットの蒸気機関



(b)凝縮器の役割

サイクル (cycle)

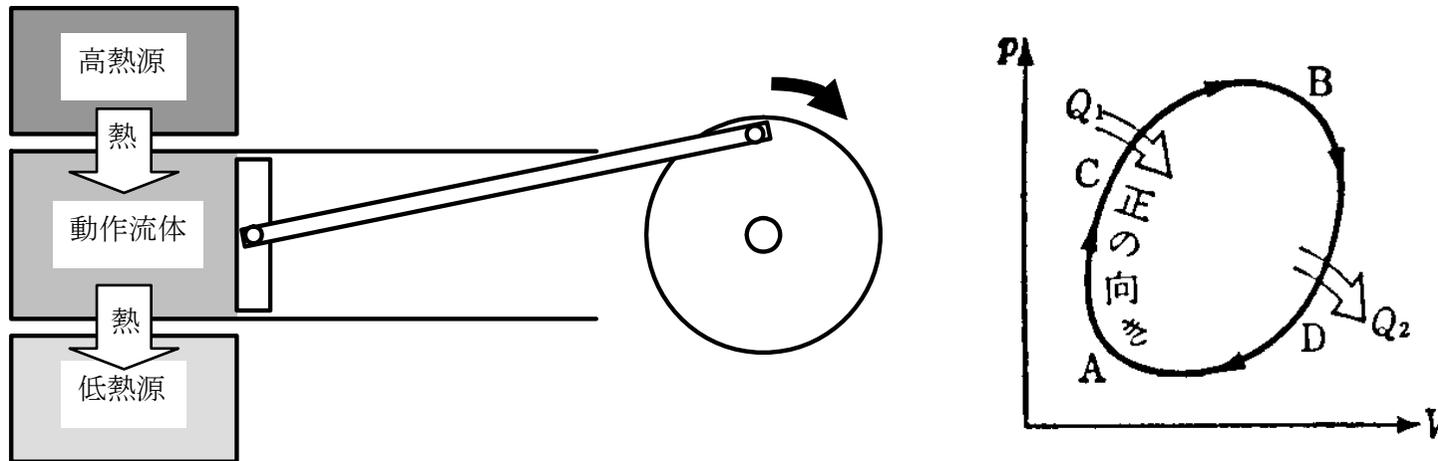
熱源 (heat source) ... 熱容量が無限に大きく, 温度不変の系



※ 無限に長いシリンダならば, 無限に仕事を取り出すことができる!!!

サイクル(cycle)

- しかし、現実的ではない。そこで、...



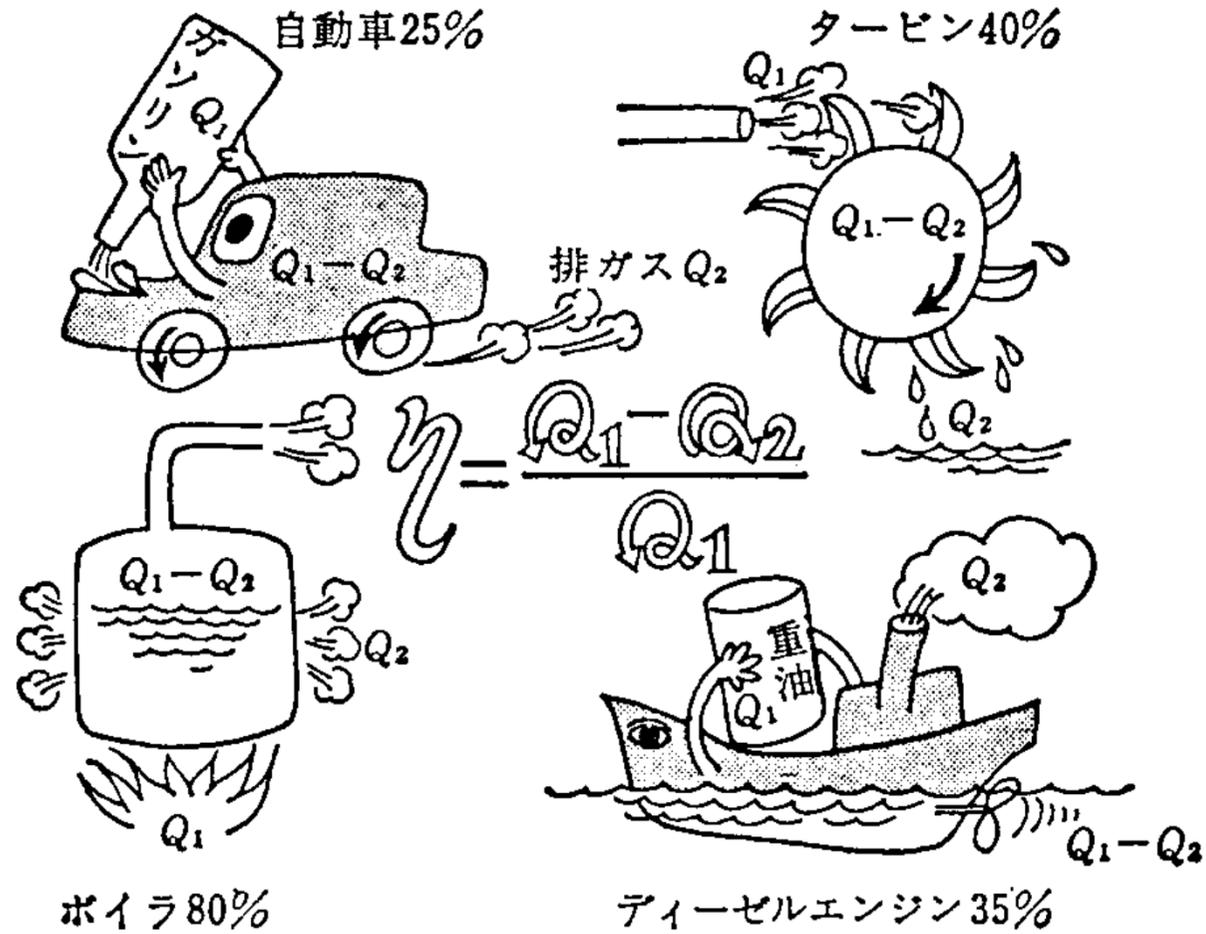
- ※ 熱機関はサイクル(往復運動)により仕事をする.
- サイクルにより仕事を行うためには、高熱源から「熱 Q_1 」を受けとり、低熱源へ「熱 Q_2 」を捨てなければならない。 → 低熱源が必要

サイクル (cycle)

可逆サイクル ... 可逆変化のみで組み立てられた理想的なサイクル
動作流体に何も影響を残さない

不可逆サイクル ... 熱伝導や摩擦により、エネルギー損失がある
現実のサイクル

熱効率 (thermal efficiency)



熱効率 (thermal efficiency)

サイクル中で動作流体は外部の高熱源から熱を受け取るが、そのほとんどを外部の低熱源へ放出してしまうので、その一部分だけが機械仕事として動力に変換されるにすぎない。

「熱」の「仕事」への変換効率を定量化 ... 熱効率

$$\text{熱効率: } \eta = \frac{\text{サイクル中で仕事に使われた熱量}}{\text{高熱源から受けとった熱量}} = \frac{W}{Q_1}$$

熱効率 (thermal efficiency)

熱力学第1法則より ... $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$

可逆サイクルでは動作流体の状態は必ず元に戻るのので

$$\Delta U = 0 \quad (\text{内部エネルギーは状態量})$$

高熱源から Q_1 を受けとり低熱源へ Q_2 を捨てるので

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2$$

上式に代入して $\therefore Q_1 - Q_2 = \Delta W$

よって、サイクル中で動作流体が $W (= \Delta W)$ 仕事をするために使われた熱は

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$\therefore \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

カルノーの定理

カルノー(1796-1832)

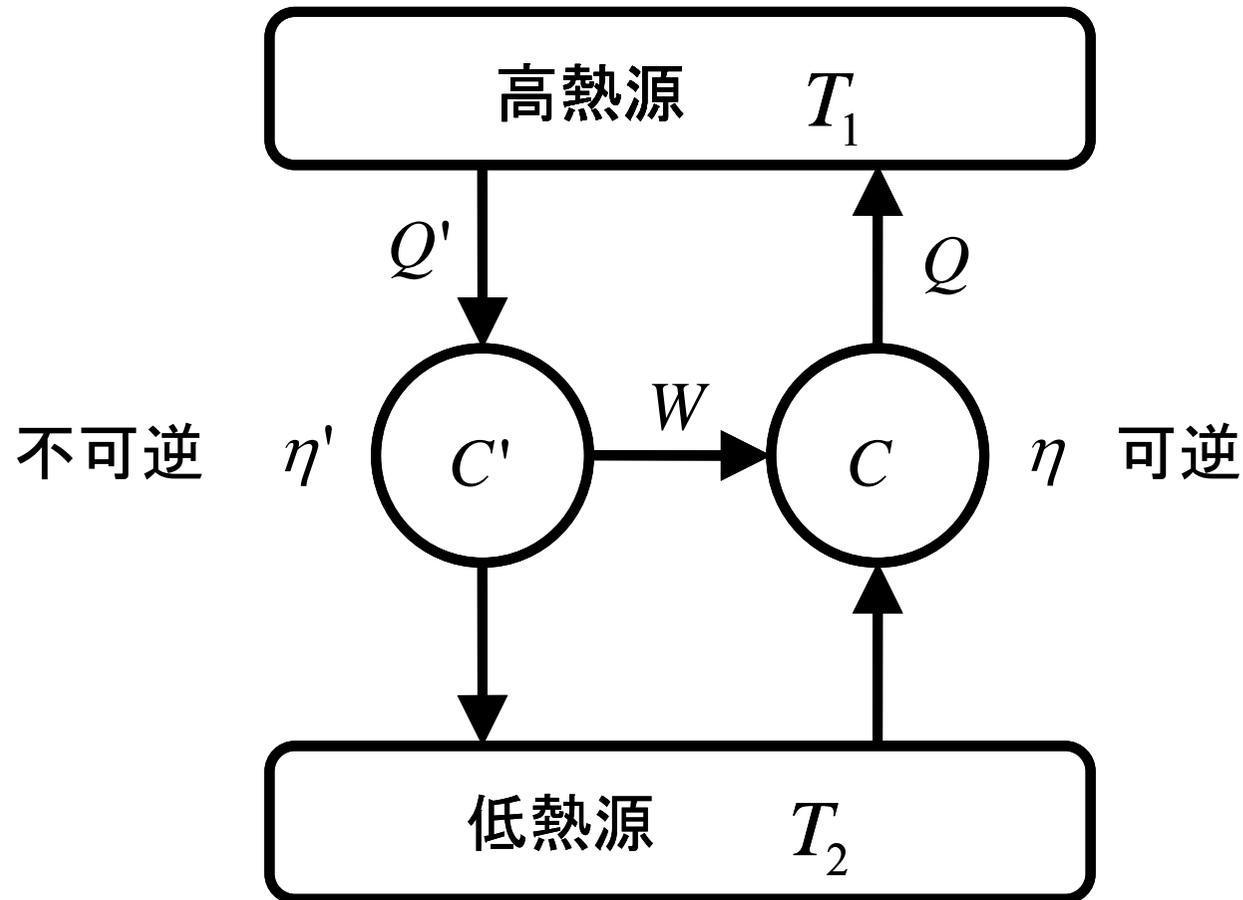
「火の原動力に関する省察」を発表(1824)。

カルノーサイクル、熱機関の動作原理を発見。

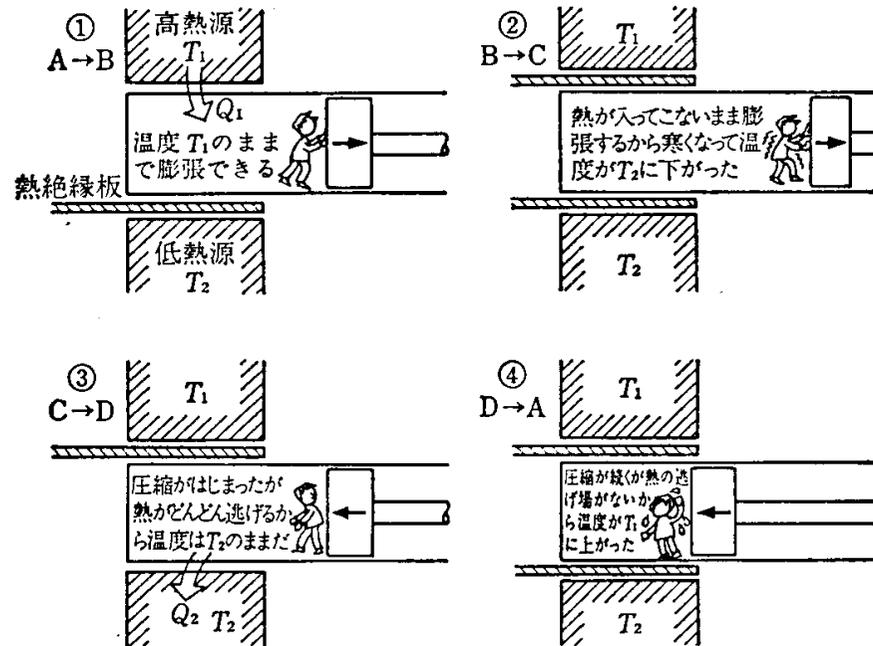
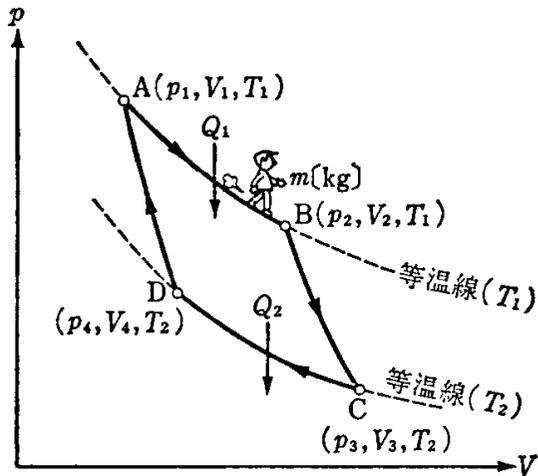
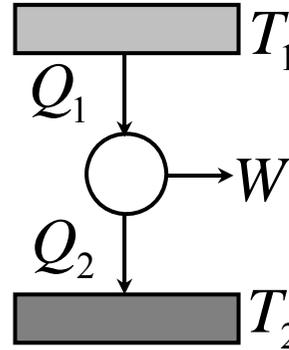
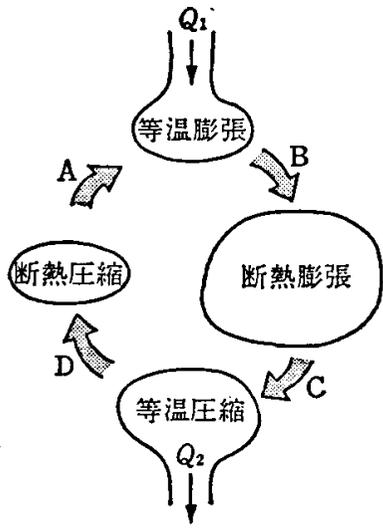


カルノーの定理 (Carnot's theorem)

2つの可逆等温過程と2つの可逆断熱過程からなる理想的なサイクル



カルノーの定理 (Carnot's theorem)



カルノーサイクルを実現させる熱機関のモデル

カルノーの定理 (Carnot's theorem)

	圧 力	容 積	温 度	熱
等温膨張 (A→B)	減少	増加	T_1 一定	Q_1 受熱
断熱膨張 (B→C)	減 少	増 加	下がる	断 熱
等温圧縮 (C→D)	増 加	減 少	T_2 一定	Q_2 放熱
断熱圧縮 (D→A)	増 加	減 少	上がる	断 熱

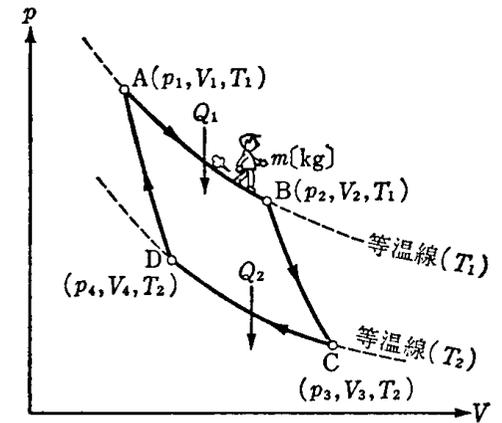
カルノーサイクルの熱効率

(1) 等温膨張(A→B)

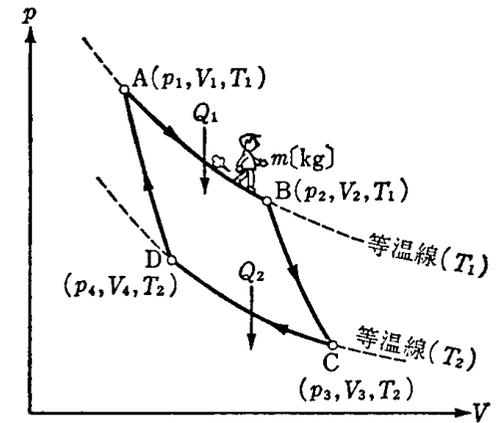
(2) 断熱膨張(B→C)

(3) 等温圧縮(C→D)

(4) 断熱圧縮(D→A)



カルノーサイクルの熱効率



(1) 等温膨張 (A→B)

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Rightarrow \quad Q_1 = W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 断熱膨張 (B→C)

$$W_2 = C_V (T_1 - T_2)$$

(3) 等温圧縮 (C→D)

$$W_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \Rightarrow \quad Q_2 = -W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(4) 断熱圧縮 (D→A)

$$W_4 = C_V (T_2 - T_1)$$

カルノーサイクルの熱効率

カルノーサイクルの熱効率は： $\eta = \frac{W}{Q_1}$ であるから、まず仕事 W は、

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_1 - T_2) + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + C_V(T_2 - T_1) \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned}$$

ここで、断熱過程の関係より、

$$\begin{cases} T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1} \\ T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1} \end{cases} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_3^{\kappa-1}}{V_2^{\kappa-1}} = \frac{V_4^{\kappa-1}}{V_1^{\kappa-1}} \rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \therefore \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

よって

$$\begin{aligned} W &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

カルノーサイクルの熱効率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$
$$\therefore \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

※ カルノーサイクルの熱効率は動作流体によらず2つの熱源の温度の比だけで決まる.

カルノーの定理

- 定まった高熱源と低熱源の間に働く熱機関サイクルのうち、すべての可逆サイクルの効率は等しく最大であり、不可逆サイクルの効率は必ずそれよりも小さい。

例題11

- 温度目盛の一つであるケルビン(K)について、定義を説明しなさい.

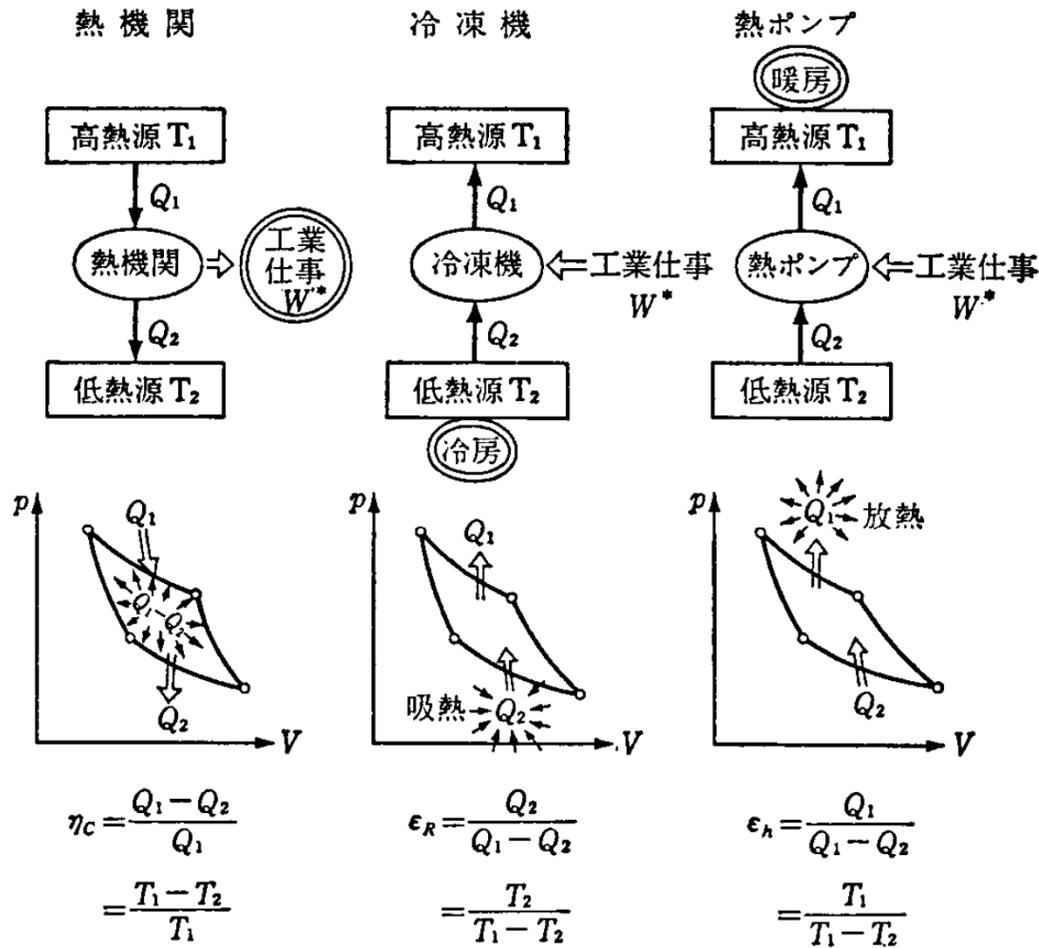
例題12

- カルノーサイクル熱機関の熱効率を表す式を導出しなさい.

いろいろな熱機関サイクル

- カルノーサイクル : 理想気体による仮想サイクル
- オットーサイクル : ガソリンエンジン … 自動車
- ディーゼルサイクル : ディーゼルエンジン… 自動車,
鉄道, 船舶
- サバテサイクル : 自動車用ディーゼルエンジン
- スターリングサイクル : スターリングエンジン
- ブレイトンサイクル : ガスタービン, ジェットエンジン
… 航空機
- ランキンサイクル : 蒸気タービン… 発電所
- 再熱再生サイクル : 蒸気タービン… 発電所
- 逆カルノーサイクル : 冷凍サイクル・ヒートポンプサイクル
- 冷凍サイクル : 冷蔵庫、冷房機
- ヒートポンプサイクル : ヒートポンプ給湯器

熱効率 (thermal efficiency)



熱機関, 冷凍機および熱ポンプの機構とサイクルの効率を比較する

いろいろな熱機関のサイクル

名称	$p-v$ 線図	$T-s$ 線図	効率 η
カルノーサイクル			$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ <p>(温度 T_1, T_2 間のサイクルの中で最高効率となる理想サイクル)</p>
オットーサイクル			$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{\kappa-1}$ <p>ただし</p> $\epsilon = \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3} \text{ (圧縮比)}$ $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

いろいろな熱機関のサイクル

名称	$p-v$ 線図	$T-s$ 線図	効率 η
ディーゼルサイクル			$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\sigma^{\kappa} - 1}{\kappa(\sigma - 1)}$ <p>ただし</p> $\sigma = \frac{v_3}{v_2} \text{ (縮切比)}$
ブレイトンサイクル			$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma^{(\kappa-1)/\kappa}}$ <p>ただし</p> $\gamma = \frac{p_2}{p_1} \text{ (圧力比)}$

いろいろな熱機関のサイクル

名称	pυ 線図	Ts 線図	効 率
ランキンサイクル			$\eta = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_1}$ <p>(給水ポンプの仕事は無視してある)</p>
再熱再生サイクル			$\eta = \frac{(h_3 - h_2'') + (h_3'' - h_4) \sum m_i (h_i'' - h_4)}{(h_3 - h_{mf}) + (1 - m_f)(h_3'' - h_2'')}$ <p>ただし</p> <p>(1) 再熱圧力を最高抽気圧力とする。</p> <p>(2) 各抽気量を m_i とする。</p>

いろいろな熱機関のサイクル

名称	p-v 線図	Ts 線図	効 率
サバテサイクル			$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\alpha \sigma^{\kappa} - 1}{\alpha - 1 + \kappa \alpha (\sigma - 1)}$ <p>ただし</p> $\epsilon = \frac{v_1}{v_2} \text{ (圧縮比)}$ $\sigma = \frac{v_{3'}}{v_2} \text{ (縮切比)}$ $\alpha = \frac{p_{3'}}{p_2} \text{ (圧力比)}$
スターリングサイクル			$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ <p>ただし</p> $q_1' = q_2'$ <p>(カルノーサイクルと同一効率)</p>

熱力学第2法則

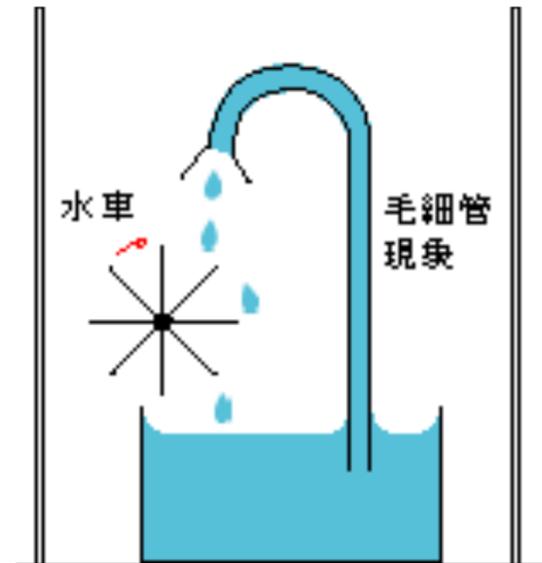
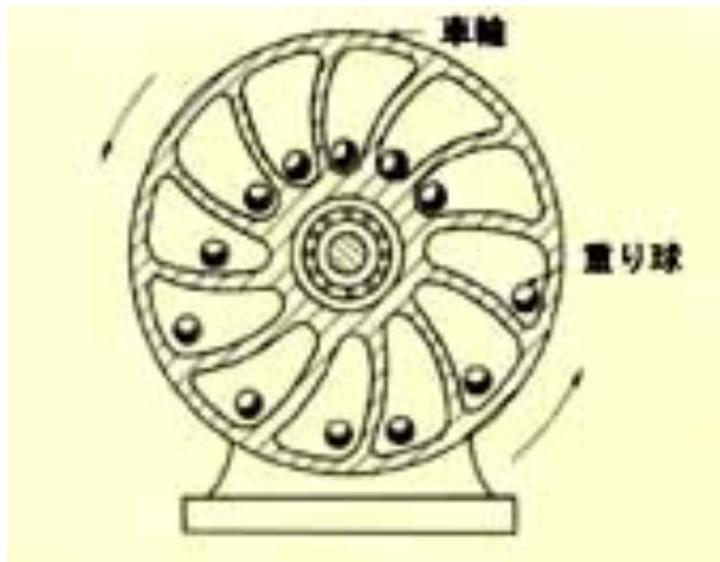
永久機関

第一種永久機関

… 熱力学第1法則に反する機関

エネルギーを無尽蔵に発生し続ける機関

→ エネルギー保存則に反する



第二種永久機関 …

熱と温度の意味についてのヒント

- 熱は、それだけでは他のエネルギーに変えることができない。
- 自動車のエンジンのように、ガソリンの化学的エネルギーを熱に変えてそれをさらに運動エネルギーに変えている機関でも、外部から冷たい空気を吸い込まなければ駆動しない。
- いくら高温の物体があっても、そこからエネルギーを取り出すことはできず、必ず、低温の物体を併用しなければならない。
- すなわち、温度はエネルギーにならない、温度差がエネルギーになる、と言い換えられる。
- 例えて言うと、高原にある湖の水は、それだけでは発電に使えず、それより低い低地に向かって水を流してやらなければ流水でタービンを回すことができない、ということに対応する。
- 地平線の彼方までずっと高原だったら、たとえその高原がどんなに高くても、水力発電には使えないのである。

熱力学第2法則

(the second law of thermodynamics)

<熱の移動>

熱力学第1法則: $dQ = dU + dW$... エネルギー保存則

エネルギーが量的に保存するというだけで、
移動方向の可逆性については何も言っていない。

高温	→	低温	100%
		仕事	→ 熱
	←		←
	×		100%×

※ 仕事は熱に100%変換可能だが、その逆は不可能

熱力学第2法則

(the second law of thermodynamics)

<可逆変化と不可逆変化>

☆ 不可逆変化 (irreversible change)

... ある変化を起こしてそれを元に戻すとき、外部に対して何らかの影響を及ぼしてしまうような変化.

振り子

インクの拡散

熱伝導

☆ 可逆変化 (reversible change) ... 不可逆でない変化

熱力学第2法則

- クラウジウスの表現 …
 - 外部に何らの変化も残すことなく、熱を低温から高温に移す循環過程はない.
- トムソンの表現 …
 - 一つの熱源から熱をとり、外部に対して正の仕事をするサイクルを行う熱機関(第二種永久機関)を作ることはいできない.
- トムソンの別表現 …
 - ある物体系において、孤立した物体系が不可逆的な変化をするならば、そのエントロピーは増加する一方であり、もし変化が可逆であれば、エントロピーは一定不変である.

「エネルギー」への道

「エネルギー」という言葉の本質 → 「**変換**」と「**保存**」

- 現代であれば、学生であっても、「エネルギー」という言葉の意味は、ほとんど当たり前のように理解しているはずである。
- しかしながら、1800年代前半の科学者たちは、いずれは「エネルギー」という概念で統一されることになる、いくつもの効果について、まったく異なる別々のものであると捉えていた。
- すなわち、①力学的、②熱的、③化学的、④電氣的、⑤磁氣的な効果に何らかの共通点があるのではないかと考えていたが、その繋がりには、曖昧で不完全にしか理解されていなかった。
 - ボルタ電池： 化学的効果→電氣的効果
 - エルステッド(1820)： 電氣的効果→磁氣的効果
 - ゼーベック(1822)： 金属接合部の加熱→電氣的効果
 - ペルティエ(1834)： 電氣的効果→冷却効果
- これらの研究により、「化学的効果⇔電氣的効果⇔磁氣的効果⇔力学的効果⇔電氣的効果」のような「**変換**」が、何らかの形で、「**保存**」と結びついていることが示されていた。
- しかしながら、この時代、この「**変換**」し、「**保存**」されるものが何者であるかについての答えは、無かった。

「熱素論」の終焉

- マイヤー(1814-1878)
 - 理論によって、「**熱と仕事**が等価」であることを示し、その値を、当時得られていた物性値を用いた計算によって以下の数値として求めた(1841). 「**マイヤーの関係**」

$$J = 366(\text{kg}_f \cdot \text{m} / \text{kcal})$$

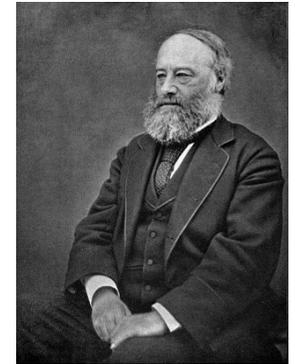
- ジュール(1818-1889)
 - 加熱された気体が膨張することによって行う仕事を、自らの精緻な実験によって「**熱の仕事当量**」として計測した(1843).

$$J = 425(\text{kg}_f \cdot \text{m} / \text{kcal})$$

- 「流体の摩擦によって熱が発生する」という事実を実証.

- これらの結果は、「何者かが、**変換されて、保存されている**」ことを明らかにしており、**熱素説を否定**.
- しかしながら、それが、直ちに「エネルギー」の「変換」と「保存」を示す証拠として認識されることはなかった.

- ヘルムホルツ(1821-1894)
 - 「力の保存について」を出版(1847)
 - この中で用いられたドイツ語の「力」(Kraft)とは、方向のあるベクトルとしての「力」(Force)ではなく、方向のないスカラーとしての「エネルギー」(Energie)を意味しており、理論によってのみではあったが、初めて「**エネルギー保存則**」を提示していた.



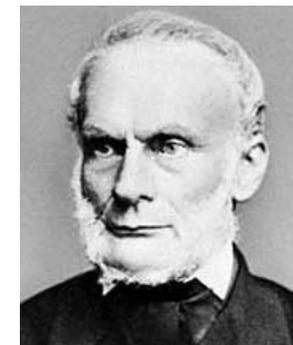
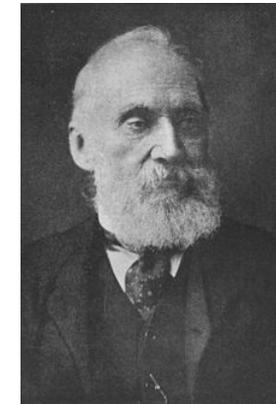
現在の値

$$\begin{aligned} J &= 426.80(\text{kg}_f \cdot \text{m} / \text{kcal}) \\ &= 426.80 \times 9.80665(\text{N} \cdot \text{m} / \text{kcal}) \\ &= 4185.5(\text{J} / \text{kcal}) \\ &= 4.185(\text{kJ} / \text{kcal}) \\ &\because 1(\text{kg}_f) = 9.80665(\text{N}) \end{aligned}$$



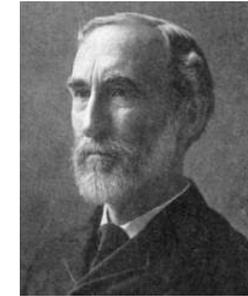
第一法則, 第二法則, エントロピーへの道

- カルノー(1766-1832)
 - 「火の原動力に関する省察」を公表(1824).
 - **カルノーサイクル**, 熱機関の動作原理を発見.
- トムソン(ケルビン卿, 1824-1907)
 - 絶対温度(K, ケルビン)を定義する方法を発見.
 - 「**エネルギー**」という概念を導入.
 - カルノー・ジュール問題を解決:「熱の力学的理論」(1851)において, 保存量であるエネルギーは, 系の固有の性質であり, 熱や仕事の影響で変化することを示した.「**熱力学第一法則**」
 - ジュール・フォーリエ問題の解決:エネルギーの散逸と不可逆性について発表(1852).
- クラジウス(1822-1888)
 - 熱は, 熱機関の中で, 高温から低温へ落下するだけでなく, 一部が仕事に変換されることを発表(1850).
 - 不可逆過程の考え方をもとに, 「**エントロピー**」の概念を導入(1854).「**熱力学第二法則**」を確立.



熱力学の完成, 統計力学から量子力学へ

- ギブス(1839-1903)
 - 「不均質物質の平衡」(1875-78)出版. **熱力学の完成**.
 - 「統計力学の基本原理」(1902)発表. 量子論誕生へ貢献.
 - 「偉大なるギブス」, 「熱力学におけるニュートン」
- マックスウエル(1831-1879)
 - 気体の動力学的理論の論文発表(1859). 個々の粒子の速度分布は**マクスウェル分布**に従うことを示した.
 - マクスウエル方程式を導出(1864)
- ボルツマン(,1844-1906)
 - **気体分子運動論**.
 - ボルツマン方程式の考察から, H定理を導出(1872). **熱現象の不可逆性(エントロピーの増大)**を証明.
 - **ボルツマンの関係式**: $S=k \cdot \log W$ を導出(1877).



量子力学へ

- マックス・プランク(1858-1957): 量子論の父
- ニールス・ボーア(1885-1962): 原子モデル, 前期量子論
- ルイ・ドブロイ(1892-1987): 量子と物質波
- エルギン・シュレージンガー(1887-1960): 波動方程式の発見

例題13

- 温度 30°C の表層海水と温度 5°C の深層海水とをそれぞれ高温，低温の熱源とするカルノーサイクル熱機関を作る場合，この熱機関の熱効率はいくらになるか．