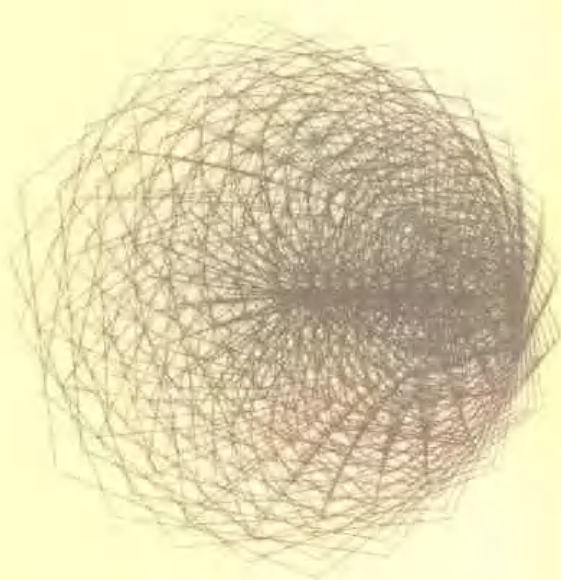


岩波講座 基礎工学 8

熱力学Ⅲ

小野 周 著



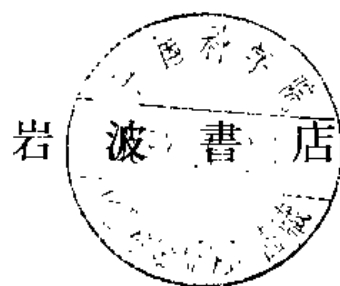
岩波書店

岩波講座 基礎工学 8

熱 力 学

Ⅲ

小 野 周



岩波講座 基礎工学 8 熱力学Ⅲ (全19巻/第18回配本)

1971年1月7日 第1刷発行 ©

東京都千代田区一ツ橋 2-5-5 株式会社 岩波書店/精興社印刷・松岳社製本

目 次

序 章

0. 1 はじめに	1
0. 2 熱平衡と温度	4
0. 3 熱と運動	5
0. 4 '伝統的'熱力学	8

第1章 確率と情報

1. 1 物理学と確率	11
1. 2 命題と確率	14
1. 3 確率と相対度数	22
1. 4 期待値	28
1. 5 分散	30
1. 6 中央極限定理と正規分布	33
1. 7 不確定性の尺度とエントロピー	35
演習問題	42

第2章 理想気体とマックスウェル速度分布

2. 1 分子間力の性質	43
2. 2 単原子理想気体の圧力—ベルヌーイの公式	45
2. 3 速度分布関数(確率密度関数)	49
2. 4 分子の速度分布	53
2. 5 熱平衡の条件とマックスウェル分布	55
2. 6 エントロピー最大の原理とマックスウェル分布	61
2. 7 2原子分子に対するマックスウェル分布, エネルギー等分配	68
2. 8 二つの系の接触と熱平衡	73
2. 9 β と温度の関係, 理想気体の法則	79
2. 10 マックスウェル速度分布の実験的検証	84
2. 11 外力場における分子分布! マックスウェル分布の関係	87

2.12 混合気体	91
演習問題	92

第3章 気体における諸過程

3.1 理想気体の内部エネルギー	93
3.2 膨張過程と圧縮過程	96
3.3 可逆過程と不可逆過程	102
3.4 不可逆過程とエントロピー	105
3.5 気体の熱容量と比熱	109
3.6 気体のエントロピー	114
3.7 ボリトロープ	122
3.8 気体の流れ	124
3.9 ノズルとしぼり	130
3.10 実在気体とその状態方程式	134
演習問題	137

第4章 現象論的熱力学

4.1 現象論と原子論	139
4.2 熱力学の第0法則と温度	141
4.3 状態方程式	143
4.4 エネルギー保存の法則	144
4.5 熱力学の第1法則	147
4.6 仕事と熱	149
4.7 第2種の永久機関	152
4.8 可逆過程とエントロピー	155
4.9 エントロピーの現象論的定義	159
4.10 不可逆過程とエントロピー	167
4.11 熱力学の第2法則	170
4.12 カルノーの定理	174
演習問題	177

第5章 熱平衡の条件と自由エネルギー

5.1 断熱系の熱平衡の条件	179
5.2 自由エネルギー	182

5. 3	平衡にない物体が仕事をすること	184
5. 4	化学ポテンシャル	188
5. 5	相の平衡	190
5. 6	混合気体の自由エネルギーと化学ポテンシャル	196
5. 7	溶液の熱力学	203
5. 8	化学反応と化学平衡	214
5. 9	蒸発と凝縮	223
	演習問題	227

第6章 熱機関

6. 1	熱機関	231
6. 2	蒸気ピストン機関	233
6. 3	エンタルピー・エントロピー線図と蒸気機関	239
6. 4	蒸気タービン	242
6. 5	2流体蒸気機関	247
6. 6	熱の総合的利用	249
6. 7	内燃機関	252
6. 8	内燃タービン	257
6. 9	冷凍機と熱ポンプ	261
	演習問題	266

第7章 熱力学の諸関数と微分関係式

7. 1	熱力学的関数とその微分	267
7. 2	比熱と状態方程式	270
7. 3	熱力学的関係式の一般的導出法	273
7. 4	開いた系の熱力学的関係式	281
7. 5	表面張力と表面エネルギー	285
7. 6	開いた系の不可逆過程	286
	演習問題	289

第8章 統計力学

8. 1	量子力学に従う単原子理想気体	291
8. 2	分配関数と自由エネルギー	295
8. 3	粒子の同一性	297

8. 4	フェルミ統計とボーズ統計	302
8. 5	フェルミ分布とボーズ分布における定数	307
8. 6	フェルミ気体の性質	311
8. 7	分子の回転比熱	319
8. 8	水素分子の回転比熱	323
8. 9	振動子のエネルギーと分子の振動比熱	326
8.10	黒体輻射	329
8.11	結晶格子の熱力学	336
8.12	ギブズ集団と状態和	342
8.13	不完全気体の状態方程式	346
8.14	熱力学の第3法則	350
	演習問題	357
	おわりに	359

付 録 分子衝突とボルツマン方程式

1	分子衝突の力学	363
2	ボルツマン方程式	367
3	ボルツマン方程式の解	371

表紙カット製作: 渡辺茂・榎屋治紀・藤野孝爾・幸村真佐男
(IBM ライターセンター設置 IBM 7090・プロッター使用)

第 6 章

熱 機 関

熱機関とは一般に熱エネルギーを力学的エネルギーまたは仕事に変える装置である。熱機関はいろいろな種類のものがあるが、いずれの熱機関についても共通な問題となるのは、この熱機関が受け取った熱のうちどのくらいの割合のものが仕事に変わるかということ、すなわち熱機関の効率である。熱機関の特徴の一つはこのような効率が決して 1 に達しないということである。

この章では、主として第 4 章に述べた現象論的熱力学の諸原理の熱機関の理論への応用について述べることにする。

本講では、原則として MKSA 単位を用いることになっていて、エネルギーの単位としてはジュールを用いるべきであるが、他の表などとの関係で、本章に限ってカロリーを用いた。ここでは 4.1868 J と定義されている cal_T を用いる。

6.1 熱 機 関

一般に熱エネルギーを力学的エネルギーまたは仕事に変える熱機関は、大きくわけて、外部に燃焼させる装置を持つ外燃機関と熱機関内で燃焼をおこさせる内燃機関とにわけられる。一方、ピストンとシリンダーを用いるピストン機関すなわち往復機関と羽根車を回転させるタービンとに分類される。

このような構造その他に関する相違はいろいろあっても、熱機関の効率 η は、これに加えた熱量 Q と熱機関が外にした仕事 W の比

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (6.1)$$

で定義される。効率については、第 4 章においても説明したが、一定の燃料を用いて、できるだけ多くの仕事をとり出すするには、この効率を大きくしなけれ

ばならない。

5.3節でのべたように一つの系が外に仕事をするためには、系は熱平衡状態から離れた状態にあることが必要で、この系が熱平衡に移るときに外部に仕事をするわけである。また系の中で熱の移動がおこるためには、温度の等しくない部分が系の中に存在することが必要であるから、熱が移動して仕事に変わるという熱機関では、系の中に温度が等しくない部分が存在するわけである。

蒸気機関のような外燃機関では、ボイラーと復水器(コンデンサー)のように、温度の高い熱源と、温度の低い熱源があって、熱機関はサイクルを行なってもとの状態にもどるから、このような2熱源の間ではたらく熱機関の効率はカルノーの定理で定められている値(4.44)をこえることはできない。いいかえると、熱機関の効率は熱力学の第2法則によって、ある値より大きくなることはできないわけである。

熱機関では、通常、水などのように熱機関の中で動作をする媒体となるものが必要で、このような物質を**動作物質**とよんでいる。特に物質が流体のときには**動作流体**という。

熱機関の理論は、熱をできるだけ有効に使うにはどうすればよいかということが目的であるが、実際の熱機関では次の諸点が重要になってくる。

まず第1に、実際の熱機関のサイクルはカルノー・サイクルと異なって、無限にゆっくり平衡を保ったままの変化ではなく、摩擦などをも伴うものである。第2に、効率も大切であるが、実際に大切なのは経済性で、むやみに大きくしたり、またひどく重くなったりすると、建設費や維持費が大きくなる。しかも、自動車などにつむときには、大きさや重さに関する条件はかなりきびしくなる。第3に動作物質が容易に得られ、また安価であることも重要である。最後に、いったん熱機関から外に出たものを別の目的の熱源に用いるなどの総合的な熱の利用の問題がある。こういう点を考えて、実際の熱機関の経済性をよくするためにはどのような方法があるかということを論ずるのが本章の目的である。

この他に、排気ガスが大気を汚染しないことなどの条件もあるが、これは直接熱力学には関係しない。この章では最初に蒸気ピストン機関を取り扱うが、これは、蒸気ピストン機関が熱力学で取り扱った理想的なカルノー機関に最も近いと考えられるからである。

6.2 蒸気ピストン機関

まず、動作流体として水蒸気を用いたカルノーの可逆サイクルを考える。今後特に区別する必要がないときには水蒸気のことを単に蒸気とよぶ。5.9節で述べたように、水蒸気の pV 線図は図5.7で与えられているが、ここで二つの温度 T_1 , T_2 に対する等温線を書くと図6.1のようになる。この二つの等温線の水平な部分 AB, DC では、水と水蒸気が共存する。このような水平な部分は、蒸気機関などの場合には霧状の水滴を含んだ蒸気になるので、これを湿り蒸気という。これに対し、等温線の C' より右の部分のように蒸気相だけでできているものを乾燥蒸気という。A の状態にある水を圧力を一定にして熱すると温度は変化せず、水の一部が蒸気に変化し、B に達すると全部が蒸気になる。これを断熱的に膨張させると、温度 T_2 の等温線の水平な部分 C に降りる。これを圧力一定にして圧縮すると、温度 T_2 のままその一部が水になり、D の状態になる。この D から断熱圧縮して A の状態にもどす。これがカルノー・サイクルである。この場合 C が温度 T_2 のときの水平な線の右の端 C' よりも左にきて、実際に等温線の水平部分の上に落ちるのは次の理由による。水の飽和液線と飽和蒸気線を図5.21の場合のように Ts 平面で示すと、図6.2のようになる。斜線は水と水蒸気の共存する部分を示す。その飽和液線と飽和蒸気線は共存する水と水蒸気の状態を与えるから、温度を上げると水のエントロピーは増加し、これと共存する蒸気のエントロピーは減少することがわかる。このことは5.9節で述べたように、飽和水蒸気の比熱は負であるということである。

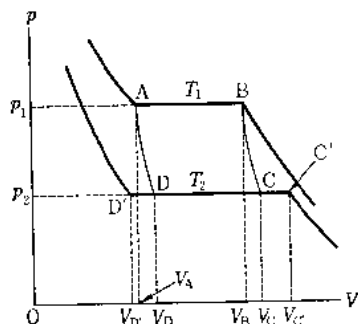


図 6.1 水蒸気の等温線とカルノー・サイクル

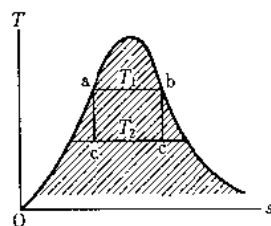


図 6.2 Ts 平面で示した水の飽和液線、飽和蒸気線とカルノー・サイクル

可逆断熱過程では、エントロピーは一定で、図の直線 bc で表わされるから、飽和蒸気は断熱膨張で水を含んだ湿り蒸気になる。したがって、図 6.1 の点 C は C' の左側にくる。また図の D が等温線の水平な部分 $D'C'$ の左端の点 D' より右にくるのも同じ理由である。

多くの物質の液相と気相の平衡を Ts 線図で描くと、水と同様になるが、ジフェニルの場合には図 5.22 のようになり、飽和蒸気を断熱膨張させると乾燥蒸気になるため、そのカルノー・サイクルは図 6.1 とかなり違ってくる。

水蒸気の場合にピストン機関を用いてカルノー・サイクルを行なわせるには次のようにして可逆的に変化させればよい。

一つのシリンダーに水を入れ、これを一定温度 T_1 の熱源に接触させて等温膨張させ、次にこれを断熱壁でかこって、断熱膨張させ、その後でこれを T_2 の温度の熱源に接触させて等温膨張させた後、断熱壁で囲って断熱圧縮して、もとの状態にもどすというのが一つの方法である。ところが、実際には1個のシリンダーの中で、上の四つの過程を行なわせるために、これを断熱壁でかこったり、二つの熱源に交互に接触させたりしなければならない。このような操作は、シリンダー自身を動かすか、熱源を動かすほかないので、理想的な過程では考えられるが、実際上は困難である。簡単に実現するためには、図 6.3 に示すように、断熱膨張と断熱圧縮をそれぞれ別のシリンダーの中で行なう方法がある。熱力学では動作物質がカルノー・サイクルを行なえばよいので、それがどのような方法で行なわれるかということには関係しないわけである。図の A はボイラーで、この中では圧力 p_1 、温度 T_1 で水と水蒸気が共存している。シリンダーの入口弁を開き、この水蒸気をシリンダー B の中に噴射し、体積が V_1 になるまでシリンダーの容積を大きくする。この間、シリンダーの蒸気弁は開いていて、圧力はボイラー内の圧力に等しい。次に、入口弁を閉じて断熱膨張させその体積を V_2 にする。そのときの温度は T_2 、圧力は p_2 になっている。ここで排気弁を開くと、シリンダー内の圧力は復水器内の圧力 p_2 に等しくなる。 p_2 は温度 T_2 における蒸気圧である。ここで、 B のピストンを左に動かしてシリンダー内の体積を小さくすると、シリンダー内の蒸気(水を含んだ湿り蒸気)は復水器の中に入り、その一部は凝縮して水になる。これと同時に、圧縮機の入口弁を開いて、ピストンを右に動かして、体積が図 6.1 の V_0

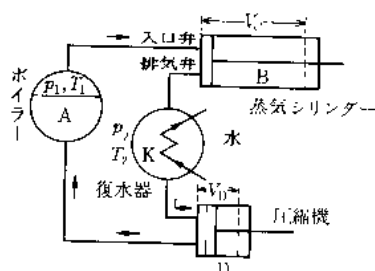


図 6.3 カルノー・サイクルで作動する蒸気機関

になるまで復水器内の湿り蒸気を吸収した後、入口弁を閉じて、断熱圧縮して全部水にする。このときの体積は図 6.1 の V_A である。次に、圧縮器の排出弁を開いてピストンを左に押すと、この水はボイラーにもどされる。この最後の過程は、シリンダーがボイラーから蒸気を吸収すると同時に行なう。

上の過程では、復水器内の物質の量、ボイラー内の物質の量はいつでも一定である。この 1 サイクルをシリンダーのインジケータ線図で描くと、図 6.4 (a) の FBCE のようになり、また圧縮器のインジケータ線図は図 6.4 (b) の FADE のようになる。シリンダーのピストンが 1 サイクルにする仕事は図 (a) の FBCE の面積で、圧縮機のピストンが外からされる仕事は、図 (b) の FADE である。したがって、この FADE を図 (a) に重ねて書くと、差引きこの系が 1 サイクルの間に外にする仕事は図 (a) の ABCD の面積になる。この ABCD は蒸気のカルノー・サイクルにほかならない。

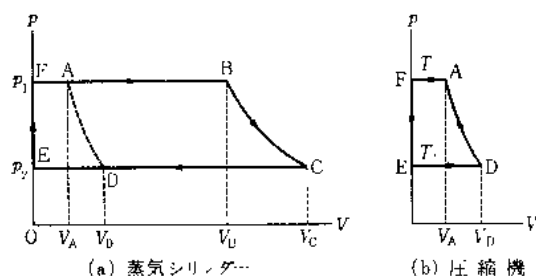


図 6.4 カルノー・サイクルを行なう機関のインジケータ線図

このようにして、2 個のシリンダーを組み合わせると、カルノー・サイクルをさせることができる。ピストンを適当な速さで動かせば、近似的に可逆過程とみられるので、図 6.3 の装置を用いれば近似的にカルノー・サイクルをつく

ることができるわけである。この場合、温度の高い方の熱源の熱は、ボイラーを加熱する燃料から与えられ、温度の低い方の熱源の熱は復水器に入る冷却水が運び去ることになる。

上のカルノー・サイクルは実際の蒸気機関には用いられない。通常は次に述べるランキン・サイクルを用いる。カルノー・サイクルでは、図 6.1 からわかるように、復水器の中では、C から D まで冷却した後、圧縮器で圧縮して全部を液体の水にするわけであるが、これを D でとめず、復水器の中で全部が水になるまで熱をとることもできるわけである。これを全部水にした後、給水ポンプでボイラーに送り込むというのがランキン・サイクルである。ランキン・サイクルを pV 平面の上で書くと、図 6.5 の $A'BCD'$ のようになる。図の AD' 、 BC' はそれぞれ液体および蒸気の飽和限界線で、この二つの曲線にかこまれた領域では気相と液相が共存する。図の $ABCD$ はカルノー・サイクルを同じ図の上に重ねて書いたものである。 $D'A'$ は断熱過程で、理論上は A' と D' では水の体積に差があるわけであるが、水の断熱圧縮率は非常に小さいので、この二つの体積の差も小さく、したがって、この $D'A'$ の過程では外からされる仕事も小さく、 D' と A' の内部エネルギーの差も小さくて、 D' と A' とは同じ温度であるとみてよい。そのため、 A' から A にもって行く過程は、圧力を一定にして温度を T_2 から T_1 に上げることになるから、この間に吸収する熱量は水の定圧比熱 c_p と $T_2 - T_1$ の積になる。

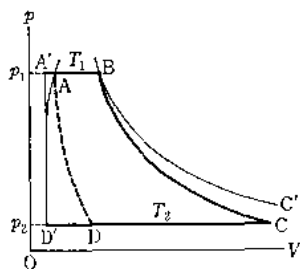


図 6.5 pV 平面で示した
ランキン・サイクル

ここで、1 kg の水に対し、ボイラーの圧力 $p_1 = 100$ at、復水器の圧力 $p_2 = 0.1$ at として二つのサイクルの熱効率 η などを計算すると、表 6.1 のようになる†。

† 1 at は 1 kgf/cm^2 の圧力で、753.6 Hg・mm に等しい。

表の数字で、ランキン・サイクルの Q_1 が大きいのは、 $A'A$ で熱を吸収するためで、 Q_2 が大きいのは、 DD' で出す熱のためである。ランキン・サイクルの方がカルノー・サイクルに比べて効率 η が小さいのは、カルノー・サイクルの方は、一定の2熱源の間に作動しているのに対し、ランキン・サイクルの $A'A$ の過程では、熱を吸収するときの温度が一定でなく、 T_1 から T_2 の間を変化するためである。

表 6.1 カルノー・サイクルとランキン・サイクルの比較
($p_1=100$ at, $p_2=0.1$ at)

	カルノー・サイクル	ランキン・サイクル
Q_1	315 kcal	606.3 kcal
Q_2	174 kcal	385.6 kcal
W	142 kcal	220.7 kcal
η	0.45	0.37
η'	0.322	0.362

このような事情はランキン・サイクルを図 6.6 のように Ts 線図で描くと明らかになる。図 6.5 の A, B, C, D, A', D' に相当する点をそれぞれ a, b, c, d, a', d' と書く。カルノー・サイクルは abcd, ランキン・サイクルは abcd'a' になる。図 6.5 についてのべたように、d' と a' の温度の差は小さく、 Ts 線図上では、その差は非常に小さい。s 軸が $T=0$ のところに書いてあるとすると、カルノー・サイクルでは $Q_1=\text{面積 } abc'd''$, $Q_2=\text{面積 } dcc'd''$ であるから、

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

である。一方ランキン・サイクルでは、 $Q_1=\text{面積 } a'abc'd''$, $Q_2=\text{面積 } d'cc'd''$

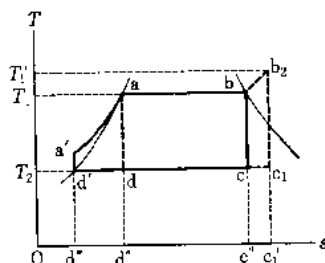


図 6.6 Ts 平面で示した
ランキン・サイクル

になり、

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

になることが図からわかる。

ランキン・サイクルの場合に、蒸気の温度をボイラーの温度 T_1 よりも高くして、図 6.6 の T_1' のようにして b_2 にもって行くことができる。この場合には蒸気は過熱蒸気になる。過熱状態にするには、ボイラーを出た蒸気をピストンに入る前にもう一度過熱器を通して加熱することが必要である。

ランキン・サイクルの効率は、カルノー・サイクルの効率よりも小さいが、実用上ランキン・サイクルが用いられる主な理由は、次の通りである。第1に、カルノー・サイクルでは圧縮機を用いなければならないが、実際にはこの圧縮機ではかなりの仕事の損失がおこる。仮に、摩擦や抵抗のため、圧縮器に加えなければならない仕事が、理論上の仕事 81 kcal の 1.5 倍であるとする、表 6.1 の例では、このために圧縮機に加えなければならない仕事は 121.5 kcal で、このため仕事の損失は 40.5 kcal である。したがって外にする仕事は 142 kcal のうち $142 - 40.5 = 101.5$ kcal である。そのため実際の効率は

$$\eta' = \frac{101.5}{315} = 0.322$$

になる。これに対して、ランキン・サイクルでは、理論上ポンプが消費する仕事 2.34 kcal の 1.5 倍の 3.51 kcal が消費されて、仕事の損失が 1.17 kcal であっても機関がする仕事 220.7 kcal のうち $220.7 - 1.17 = 219.5$ kcal が、この機関が外にする仕事になるから、実際の効率は、

$$\eta' = \frac{219.5}{606.3} = 0.362$$

になり、結果においてはカルノー・サイクルの実際の効率 0.322 よりも大きくなる。

カルノー・サイクルで圧縮機を用いなければならないためにおこるもう一つの難点は、圧縮機がかなりの大きさになり、こういうものをつくらなければならないという点でも不経済である。このような二つの理由により、実際の熱機関では、復水器の中で水蒸気を全部水にもどすようなランキン・サイクルを用

いる。カルノー・サイクルでは水をボイラーに入れる前に断熱圧縮で温度を上昇させ、ボイラー内の温度と等しくしてから送り込むようになっているため、理論的には効率が上がるはずであるが、実際には理想的な装置をつくることができないために効率が悪くなるということである。

6.3 エンタルピー・エントロピー線図と蒸気機関

蒸気機関の問題を取り扱うのに、前節のように Ts 線図または pV 線図を用いる方法のほか、エンタルピー・エントロピー線図を用いる方法がある。熱機関の理論では、通常エンタルピーを i と書くので、これを is 線図とよんでいるが、ここではエンタルピーを h で表わすので hs 線図とよぶ。一般に、(5.4) で定義されるエンタルピー H を用いて、(4.13) の熱力学の第1法則を表わす式は

$$dH = dQ + Vdp \quad (6.2)$$

という形になる。ボイラーや復水器の内部の過程では、圧力が一定であるから、

$$dH = dQ \quad (6.3)$$

である。また断熱過程に対しては

$$dH = Vdp \quad (6.4)$$

である。それで、ボイラー内の飽和蒸気の単位質量あたりのエンタルピーを h_1 、ピストン機関から復水器に入る湿り蒸気の単位質量あたりのエンタルピーを h_2 、復水器から圧縮器(カルノー・サイクルの場合)または給水ポンプ(ランキン・サイクルの場合)に入る湿り蒸気または水の単位質量あたりのエンタルピーを h_3 、圧縮器またはポンプからボイラーに送られる水の単位質量あたりのエンタルピーを h_4 とする。以下特にことわらない限り、単位質量あたりのものを単にエンタルピーと呼ぶことにする。この関係を図6.7に図示する。また hs 線図を用いると(s は単位質量あたりのエントロピー)、カルノー・サイクルは図6.8の $abcd$ 、ランキン・サイクルは $a'abcd'$ のようになる。曲線 akb は飽和限界線で、 k は臨界点である。 a, b, c, d, a', d' に対するエンタルピーの値(単位質量に対する)をそれぞれ $h_a, h_b, h_c, h_d, h_{a'}, h_{d'}$ とすると、 $h_1 = h_b$ 、 $h_2 = h_c$ で、カルノー・サイクルでは $h_3 = h_d$ 、 $h_4 = h_a$ 、ランキン・サイクルでは $h_3 = h_{d'}$ 、 $h_4 = h_{a'}$ である。

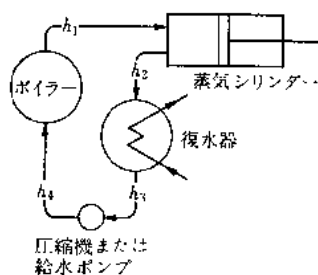


図 6.7 蒸気機関サイクルにおけるエンタルピーの変化

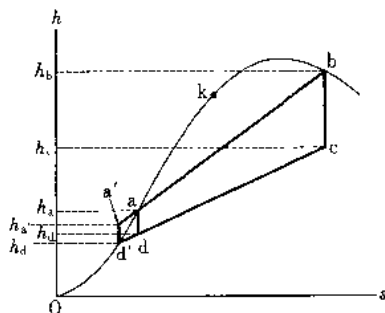


図 6.8 エンタルピー・エントロピー平面で表わしたカルノー・サイクルとランキン・サイクル

ピストン機関の 1 サイクルに対して、質量 m の蒸気がシリンダーに流れ込むとすれば、

$$Q_1 = m(h_1 - h_4)$$

$$Q_2 = m(h_2 - h_3)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = m(h_1 - h_2 + h_3 - h_4) \quad (6.5)$$

で、効率は

$$\eta = \frac{h_1 - h_2 + h_3 - h_4}{h_1 - h_4} \quad (6.6)$$

になる。断熱過程に対しては、(6.4) が成り立つから、単位質量の物質に対して

$$h_4 - h_3 = \int_{p_2}^{p_1} v dp \quad (6.7)$$

になる。 v は圧縮器内の凝り蒸気あるいは給水ポンプ内の水の比体積、 p_1 はボイラー内の圧力、 p_2 は復水器内の圧力である。積分は図 6.5 についていえば、断熱線 $D'A'$ に沿って行なうことになる。

ランキン・サイクルでは v は非常に小さいので、(6.7) を近似的に無視することができる。したがって、この場合は (6.5) および (6.6) は、それぞれ

$$W = m(h_b - h_c) \quad (6.8)$$

$$\eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_3} = \frac{h_b - h_c}{h_b - h_{d'}} \quad (6.9)$$

この関係を図 6.6 に示す Ts 線図の上に描いたのが図 6.9 である。