戸田昭彦(広島大学)

(参考8)熱機関の効率η, ヒートポンプの成績係数 COP, 様々な熱機関

一般の熱機関の効率ηについて,

$\eta \le \eta_r$　可逆熱機関の効率η_rが上限となる。

等号は可逆熱機関で成立。∴全ての可逆熱機関の効率は一致する。

不等号は不可逆熱機関で成立。∴不可逆サイクルの効率η_{ir}は常に, $\eta_{ir} < \eta_r$

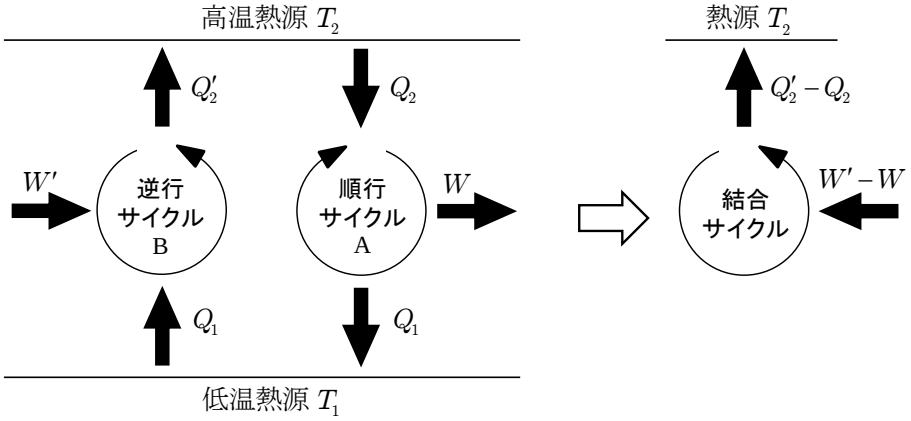
熱機関効率上限の別証:

下図のようにT_1の低温熱源と等量の熱Q_1のやり取りを行う, 順行サイクルAと逆行サイクルBの結合したサイクルを考える。

この結合サイクルが可能となる条件は, トムソンの原理に反しないことであり,

$W' - W = (Q_2' - Q_1) - (Q_2 - Q_1) = Q_2' - Q_2 \ge 0$　となる。

$$\therefore \quad \frac{W'}{Q_2'} - \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2' - Q_1}{Q_2'} - \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = Q_1\left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_2'}\right) = Q_1 \frac{Q_2' - Q_2}{Q_2 Q_2'} \ge 0$$



次に, 順行サイクルAと逆行サイクルBの役割を入れ替えることで, 結合サイクルの逆行程を考える。

1. 両サイクルが共に可逆であれば, 結合サイクルの逆行程も可能であり, 両行程に対するトムソンの原理に基づく上の議論から, 結合サイクルには何の変化も起こらず$W'/Q_2' = W/Q_2$となる。つまり,

全ての可逆サイクルは等しい効率η_rをもつ。

不可逆サイクルは, 他に何の変化も残すことなく元の状態に戻すことができない。そこで, 上図の左側のどちらかのサイクルが不可逆のとき, 結合過程には何らかの変化が必ず残ることになる。結合サイクルで起こりうる変化は$W' - W$と$Q_2' - Q_2$なので, $W' - W = Q_2' - Q_2 \ne 0$となる。このとき, 結合過程が可能となる条件は, $W' - W = Q_2' - Q_2 > 0$, すなわち, $W'/Q_2' > W/Q_2$となる。

2. 順行サイクルAが不可逆, 逆行サイクルBが可逆のとき, $W'/Q_2' > W/Q_2$は$\eta_A < \eta_B = \eta_r$を意味する。すなわち,

不可逆サイクルの効率は$\eta_{ir} < \eta_r$となる。

上の証明では，外に仕事を行う順行サイクルの効率ηの比較を行った。逆行サイクルBが不可逆で順行できない場合，η_Bは意味を持たず，そのような場合を考える必要はなかった。

逆行サイクルの運転は冷蔵庫やエアコンなどのヒートポンプに相当する。その効率は成績係数（COP）とよばれ，暖房COP$\equiv Q_2/W = 1 + Q_1/W \geq 1$，冷房COP$\equiv Q_1/W$などと定義されている。

以下のように，逆行サイクルBが不可逆で順行できない場合を考えることで，ヒートポンプの成績係数の比較が行える。

3．逆行サイクルBが不可逆，順行サイクルAが可逆のとき，$W'/Q_2' > W/Q_2$から，

暖房COP: $Q_2'/W' < Q_2/W$ ， 冷房COP: $Q_1'/W' < Q_1/W$となる。すなわち，

可逆ヒートポンプが最大の成績係数をもち，不可逆ヒートポンプの成績係数は，より低くなる。

4．両方のサイクルが不可逆のとき，ηもCOPも意味のある比較は行えない。

本文も含めて以上の議論では，2つの熱源とのみ熱のやりとりを行う熱機関について，全ての可逆機関はカルノーサイクルと同じ最大効率をもつことが示された。カルノーサイクルで想定された等温過程や断熱過程以外にも，等積過程や等圧過程を含む熱機関を考えることもできる。ただし，等積，等圧の昇・降温過程を含む熱機関を可逆に動作させようとすると，無限小の温度差をもつ無限個の熱源と熱のやりとりをさせる必要がある。（参考9 参照）そのような場合にも可逆熱機関が最大の効率をもつことが以下のように示される。

熱源が3つ以上のときのサイクルの効率についての不等式

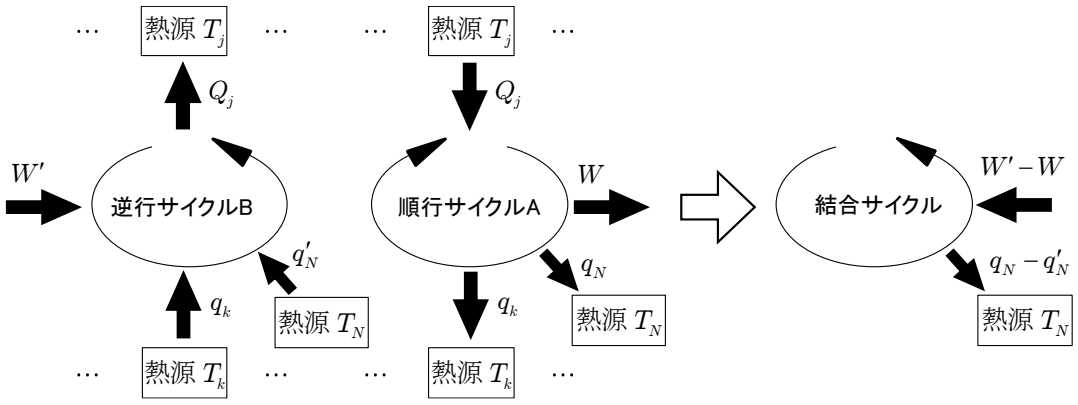
$\eta \le \eta_{\mathrm{r}}$　ただし，等号は可逆サイクル，不等号は不可逆サイクル。

証明）下図のように，熱源 T_j $(j=1,\cdots,M)$ から Q_j だけ加熱され，熱源 T_k $(k=M+1,\cdots,N)$ に q_k だけ排熱する一般のサイクルAと，最後の熱源 T_N に排熱する熱量 q'_N のみが異なる可逆サイクルBがあるとする。サイクルAと逆行サイクルBとの結合サイクルが可能となる必要条件は，トムソンの原理に反しないことであり，何の変化も生じていないときも含めて，以下のように表される。

$$q_N - q'_N = W' - W \ge 0$$

そこで，熱源が3つ以上のときのサイクルの効率を $\eta = W / \sum Q_j$ と定義すると，以下の不等式が成り立つ。

$$\eta_{\mathrm{A}} - \eta_{\mathrm{B}} = \frac{W}{\sum Q_j} - \frac{W'}{\sum Q_j} = 1 - \frac{\sum q_k + q_N}{\sum Q_j} - 1 + \frac{\sum q_k + q'_N}{\sum Q_j} = \frac{1}{\sum Q_j}(q'_N - q_N) \le 0$$



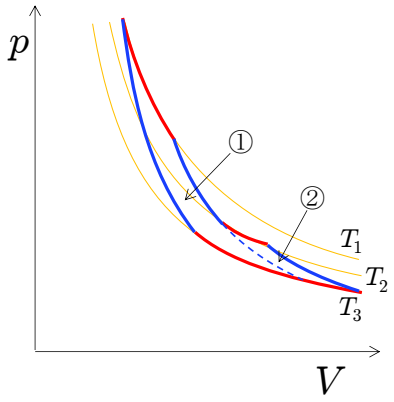
次に，上図の結合サイクルの逆行程を考える。

1．サイクルAとBが可逆のとき，逆行程も可能となる。そこで，順，逆どちらかの行程で変化が生じると，その逆の行程がトムソンの原理に反することになり，そもそも結合過程には何の変化も生じず，$q_N - q'_N = W' - W = 0$，すなわち，可逆サイクルの効率 η_{r} は互いに等しい。

2．サイクルAが不可逆，Bが可逆のとき，結合サイクルには元に戻せない何らかの変化が生じているはずなので，$q_N - q'_N = W' - W \ne 0$。すなわち，不可逆サイクルの効率 η_{ir} については，$\eta_{\mathrm{ir}} < \eta_{\mathrm{r}}$ となる。

なお，熱の出入りを伴う可逆等温過程と可逆断熱過程の一組の組み合わせにより，作業物体の2つの状態間を移ることが可能であることは，理想気体の等温線・断熱線の例でも確認できる（参考9H参照）。そこで，任意の不可逆サイクルについて，上記の証明で前提とされたような，最後の熱源との間で出入りする熱量のみが異なる可逆サイクルを構成することは，可逆過程で到達不能な領域をまたがない限り，必ず可能となる。最後に出入りする熱量を調整し，直後の断熱過程と組み合わせることで，最初の熱源と熱接触する直前の元の状態へと戻るサイクルとすればよい。

また，2つの熱源を利用する熱機関におけるカルノーの定理「可逆熱機関の効率は常に熱源温度のみで決まる」に相当する関係は，3つ以上の熱源を利用する場合には成り立たない。すなわち，熱源温度を指定しただけでは可逆サイクルの効率は決まらない。例えば，3つの熱源を利用する理想気体を用いた熱機関で，等温，断熱過程の組み合わせをサイクルとする場合，下図の太線で表されるようなサイクルは，2つの熱源を利用する2つのカルノーサイクルの組み合わせとして表すことができ，出入りする熱量について，以下の関係が成り立つ。



① $T_1 - T_3$　$\dfrac{Q_1}{T_1} = \dfrac{Q_{31}}{T_3}$

② $T_2 - T_3$　$\dfrac{Q_2}{T_2} = \dfrac{Q_{32}}{T_3}$

そこで，この熱機関の効率は，以下のように，熱機関ごとに自由に変えることのできる加熱量の比 Q_1/Q_2 に依存する。

$$1-\eta = \frac{Q_{31}+Q_{32}}{Q_1+Q_2} = \frac{Q_1(T_3/T_1)+Q_2(T_3/T_2)}{Q_1+Q_2} = \frac{Q_1/T_1+Q_2/T_2}{Q_1+Q_2}T_3$$

次項の例のように，昇降温過程について，等積下あるいは等圧下などの付加条件を課せば，加熱・冷却過程で出入りする熱量が $Q = C_V\,\Delta T$ ，$C_p\,\Delta T$ のように表され，可逆サイクルの効率が熱源温度のみで一意的に決められる場合もある。

3つ以上の熱源をもつ熱機関の例

1）等温膨張・収縮過程を含むサイクルでは，以下の組み合わせについて，それぞれ名前がつけられている。

（等温T_2膨張 ⇒断熱膨張・降温 ⇒等温T_1収縮 ⇒断熱収縮・昇温 カルノーサイクル ）

等温T_2膨張 ⇒等積冷却 ⇒等温T_1収縮 ⇒等積加熱 スターリングサイクル

等温T_2膨張 ⇒等圧冷却・収縮 ⇒等温T_1収縮 ⇒等圧加熱・膨張 エリクソンサイクル

カルノーサイクル以外のサイクルにおける等積変化あるいは等圧変化に伴う昇・降温時に，無限に続く熱源と行う熱の出入りの総量とエントロピー変化は，それぞれ$\int_{T_1}^{T_2} C dT$，$\int_{T_1}^{T_2} (C/T) dT$と表され，熱容量$C$が一定（あるいは温度のみの関数）であれば昇・降温時の大きさは互いに等しい。そこで，降温時の排熱を昇温時の加熱にそのまま用いることができれば（そのような装置は熱再生器と呼ばれ），昇・降温過程における外部からの熱の出入りやエントロピー変化がなくなり，これらの過程はサイクル（の効率）に影響しなくなる。一方でサイクルは元の状態に戻るので，可逆な等温膨張・収縮時のエントロピー変化の大きさは互いに等しい。そこで以下のように，これらのサイクルの上限はカルノーサイクルの効率と等しくなる。

$$|\Delta S| = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \qquad \therefore \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

2）等温変化の代わりに断熱収縮・膨張過程を含むサイクルも考えることができ，以下の組み合わせに名前がつけられている。

	$T_1 \to T_2$	$T_2 \to T_3$	$T_3 \to T_4$	$T_4 \to T_1$	
断熱収縮・昇温	⇒等積加熱	⇒断熱膨張・降温	⇒等積冷却		オットーサイクル
断熱収縮・昇温	⇒等圧加熱・膨張	⇒断熱膨張・降温	⇒等圧冷却・収縮		ブレイトンサイクル
断熱収縮・昇温	⇒等圧加熱・膨張	⇒断熱膨張・降温	⇒等積冷却		ディーゼルサイクル

ただし，$T_1 < T_2 \,\&\, T_4 < T_3$。

これらのサイクルが可逆であれば，等積あるいは等圧過程において，無限に続く熱源と無限小の熱のやりとりを行うので，2つの熱源とのみ有限量の熱のやりとりを行うカルノーサイクルの効率との直接の比較は行えないが，前項に示されたように，可逆変化時の効率が最大となる。また，可逆な断熱収縮，膨張時にエントロピーは変化しないので，加熱，排熱時のΔSは等しい。そこで，加熱，排熱時の熱源の平均温度T_{MH}，T_{MC}を$T_{\mathrm{MH}}\Delta S = Q_{\mathrm{heat}}$，$T_{\mathrm{MC}}\Delta S = Q_{\mathrm{cool}}$によって定義すると，以下となる。

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\mathrm{cool}}}{Q_{\mathrm{heat}}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{MC}}\Delta S}{T_{\mathrm{MH}}\Delta S} = 1 - \frac{T_{\mathrm{MC}}}{T_{\mathrm{MH}}}$$

また，必ず$Q_{\mathrm{heat}}/T_3 < \Delta S < Q_{\mathrm{cool}}/T_1$の関係が成り立つので，以下の不等式も示される。

（文献）太田 浩一「熱の理論: お熱いのはお好き」共立出版, 2018, 3章（ISBN: 4320036069）

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\mathrm{cool}}}{Q_{\mathrm{heat}}} < 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

一方で，熱容量Cの物体の昇降温に要する熱量は$Q = C\,\Delta T$と書けるので，効率ηは以下のようにも表される。

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{cool}}}{Q_{\text{heat}}} = 1 - \frac{C_{\text{cool}}}{C_{\text{heat}}} \frac{\Delta T_{\text{cool}}}{\Delta T_{\text{heat}}} = 1 - \frac{C_{\text{cool}}}{C_{\text{heat}}} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

ただし，等積過程ではC_V，等圧過程ではC_pである。熱容量が一定であれば，オットーサイクルとブレイトンサイクルでは，昇降温時の熱容量が等しく，断熱過程で$TV^{\gamma-1}$あるいは$Tp^{1/\gamma-1}$が一定に保たれるので，$T_1/T_2 = T_4/T_3 = (V_S/V_L)^{\gamma-1}$ or $= (p_H/p_L)^{1/\gamma-1}$ $\therefore T_4/T_1 - 1 = T_3/T_2 - 1$となる。

$$\therefore \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}\frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}\left(= 1 - \frac{T_4}{T_3}\right) = 1 - \left(\frac{V_S}{V_L}\right)^{\gamma-1} \text{ or } = 1 - \left(\frac{p_L}{p_H}\right)^{1-1/\gamma}$$

オットーサイクルはガソリンエンジンのような点火による内燃機関を表すサイクル，
ブレイトンサイクルは等圧で燃焼させるガスタービンのような熱機関を表すサイクル，
ディーゼルサイクルはディーゼルエンジンのような圧縮着火による内燃機関を表すサイクル
とされており，燃焼が加熱に，排気が冷却に相当する。

3）熱力学分野発展の契機となった蒸気機関は，水－水蒸気の相転移（沸騰，凝縮）を利用しているため，作業物質として気体を前提とする上記のサイクルには該当しない。（参考6）ファン・デル・ワールス流体による飽和蒸気の可逆カルノーサイクルを，等圧曲線上で単独液相，気相域にまで拡げたランキンサイクルと呼ばれる以下のサイクルで表される。

（ 気・液共存する飽和蒸気のカルノーサイクル
等温・等圧下の加熱・膨張 ⇒断熱膨張・降温 ⇒等温・等圧下の冷却・収縮 ⇒断熱収縮・昇温 ）

ランキンサイクル
等圧下の加熱・膨張（気・液共存域では等温・等圧） ⇒ 断熱膨張・降温 ⇒ 等圧下の冷却・収縮（気・液共存域では等温・等圧） ⇒ 断熱収縮・昇温

なお，実際の熱機関は有限の仕事率（パワー）で仕事を行う動力機関であるから，（速やかに伝熱できる）温度差のある伝熱や，（高速動作時の）摩擦によるエネルギー散逸など，不可逆変化による効率の低下を伴う。

例えば，高・低温の2つの熱源と温度差のある伝熱を行う不可逆サイクルのとき，
加熱過程で$0 < \frac{Q_{\text{heat}}}{T_H} < \Delta S$，冷却過程で$-\frac{Q_{\text{cool}}}{T_L} < -\Delta S < 0$なので，$0 < \frac{Q_{\text{heat}}}{T_H} < \Delta S < \frac{Q_{\text{cool}}}{T_L}$となり，

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{cool}}}{Q_{\text{heat}}} < 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

すなわち，カルノーサイクルよりも効率の劣る熱機関となることが再確認できる。