15 章

大上由人

2024 年 9 月 11 日

15　最大仕事率のもとでのエンジンの効率

15.1

Def. Endoreversible 熱力学

Endoreversible 熱力学とは、温度 T の熱浴に接触した等温過程で、以下の性質を満たすものである。

- 系は常に平衡状態にある。その温度 T' は熱浴の温度 T と異なる可能性もある。
- 系と熱浴の熱交換は、Fourier の法則に従う。すなわち、

$$J_Q = \kappa(T - T') \tag{15.1}$$

  ただし、J_Q は系に入ってくる向きの熱流、κ は熱伝導率である。
- 系の温度 T' はその系のエネルギー E, 体積 V, 粒子数 N の組 (E, V, N) にのみ依存する。

この枠組みでの熱機関のサイクル過程を考える。この過程において、系は高温熱浴 (温度 T_H) と低温熱浴 (温度 T_L) との間でエネルギーをやり取りする。我々は、断熱過程は可逆であるが、等温過程に比べて圧倒的に素早く行われると仮定する。また、等温過程において、高温 (低温) 熱浴と接しているとき、系の温度は $T'_H(T'_L)$ で一定であると仮定する。このとき、以下の定理を示すことができる。

Thm.Curzon-Ahlborn 効率

すべての物質特性 (熱伝導率、エントロピー関数など) が固定されていて、熱機関の二つの温度 T'_H と T'_L が制御可能なパラメータであると仮定する。このとき、最大仕事率の元での熱機関の効率は以下の不等式を満たす。

$$\eta_{\mathrm{MP}} \leq 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}} := \eta_{\mathrm{CA}} \tag{15.2}$$

この最右辺の値を Curzon-Ahlborn 効率という。[a]

[a] η_{MP} は最大仕事率の元での効率を表す。

Prf.

Q_H を高温熱浴から系に流れ込む熱量、Q_L を系から低温熱浴に流れ出る熱量とする。また、高温 (低温) 熱浴と接している時間をそれぞれ $t_H(t_L)$ とする。また、それぞれの熱伝導率を $\kappa_H(\kappa_L)$ とする。このとき、

$$Q_H = \kappa_H t_H (T_H - T'_H) \tag{15.3}$$
$$Q_L = \kappa_L t_L (T'_L - T_L) \tag{15.4}$$

となる。また、サイクル全体でエントロピーが変化しないことから、高温熱浴との相互作用でのエントロピー増大と、低温熱浴との相互作用でのエントロピー減少が等しい。すなわち、

$$\Delta S = \frac{Q_H}{T'_H} = \frac{Q_L}{T'_L} \tag{15.5}$$

となる。このとき、仕事率は、

$$\dot{W} = \frac{Q_H - Q_L}{t_H + t_L} \tag{15.6}$$
$$x = T_H - T'_H, \quad y = T'_L - T_L \quad \text{とすると、} \tag{15.7}$$
$$= \frac{(T_H + T_L - x - y)\kappa_H \kappa_L xy}{\kappa_L T_H y + \kappa_H T_L x + (\kappa_H - \kappa_L)xy} \tag{15.8}$$

となる。これを最大化するために、$\dot{W}$ を x と y で偏微分し、それが 0 になる条件を求めると、かなり面倒な計算の末、

$$\kappa_L T_H y^*(T_H + T_L - x^* - y^*) - (\kappa_L T_H y^* + \kappa_H T_L x^* + (\kappa_H - \kappa_L)x^* y^*)x^* = 0 \tag{15.9}$$
$$\kappa_H T_L x^*(T_H + T_L - x^* - y^*) - (\kappa_L T_H y^* + \kappa_H T_L x^* + (\kappa_H - \kappa_L)x^* y^*)y^* = 0 \tag{15.10}$$

となる。両辺割り算して整理することで、

$$y^* = \sqrt{\frac{\kappa_H T_L}{\kappa_L T_H}} x^* \tag{15.11}$$

となる。したがって、

$$x^* = \frac{T_H\left(1-\sqrt{\frac{T_L}{T_H}}\right)}{1+\sqrt{\frac{\kappa_H}{\kappa_L}}} \tag{15.12}$$

$$y^* = \frac{T_L\left(\sqrt{\frac{T_H}{T_L}}-1\right)}{1+\sqrt{\frac{\kappa_L}{\kappa_H}}} \tag{15.13}$$

このもとで、熱効率を求めると、

$$\eta_{\mathrm{MP}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L + y^*}{T_H + x^*} = 1 - \frac{T_L\sqrt{\kappa_H}\sqrt{\frac{T_H}{T_L}} + \sqrt{\kappa_L}}{T_H\sqrt{\kappa_L}\sqrt{\frac{T_L}{T_H}} + \sqrt{\kappa_H}} = 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}} \tag{15.14}$$

となる。このことと、一般にカルノーサイクルが効率最大のサイクルであることから、目的の不等式が得られる。 □

15.2 Onsagar 行列によるアプローチ

　時間反転対称性を持つような、定常系を考える。

記号

- X_1: 適当な力学的変数
- J_1: 熱流 (J_2) によって駆動される流れ
- X_2: 二つの熱浴の逆温度の差

$$X_2 = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \tag{15.15}$$

- J_2: 熱流

いま、線形応答の枠組みで考えるため、

$$T_H \simeq T_L \simeq T \tag{15.16}$$

とする。hogehoge

　線形応答理論を適応するため、揺動散逸定理のあたりで出てきた Onsagar 行列を用いる。この行列は、

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \tag{15.17}$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \tag{15.18}$$

ただし、Onsagar の相反定理により、$L_{12} = L21$ である。また、このとき、熱力学第二法則から、

$$\dot{S} := J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0 \tag{15.19}$$

が得られる。この不等式は、

$$L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \geq 0 \tag{15.20}$$

に等しい。これが常に成り立つ条件は、判別式を考えることにより、

$$L_{11} \geq 0, \tag{15.21}$$
$$L_{22} \geq 0, \tag{15.22}$$
$$L_{11} L_{22} - L_{12}^2 \geq 0 \tag{15.23}$$

となる。とくに、三本目の不等式は、

$$q := \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11} L_{22}}} \tag{15.24}$$

が

$$-1 \leq q \leq 1 \tag{15.25}$$

を満たすことを意味する。このもとで、熱効率が以下の不等式を満たすことが知られている。

Thm. 線形応答のもとでの定常系の効率

上で述べたような系について、Onsagar 行列および X_2 が固定されていて、X_1 が制御可能なパラメータであると仮定する。このとき、最大仕事率のもとでの熱機関の効率は以下の不等式を満たす。

$$\eta_{\mathrm{MP}} \leq \frac{\eta_C}{2} \tag{15.26}$$

ただし、η_C はカルノーサイクルの効率である。

Prf.

いま、仕事率は、

$$\dot{W} = -X_1 J_1 T = -X_1 (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) T = \left(-L_{11} \left(X_1 + \frac{L_{12} X_2}{2L_{11}} \right)^2 + \frac{L_{12}^2 X_2^2}{4L_{11}} \right) T \tag{15.27}$$

と書くことができる。これは $X_1 = -L_{12} X_2 / 2L_{11}$ において最大値をとる。これを熱効率の定義に

代入することで、

$$\begin{aligned}
\eta_{\mathrm{MP}} &= -\frac{X_1(L_{11}X_1 + L_{12}X_2)T}{L_{21}X_1 + L_{22}X_2} && (15.28)\\
&= -\frac{X_1\left(L_{11}\left(-\frac{L_{12}X_2}{2L_{11}}\right) + L_{12}X_2\right)T}{L_{21}\left(-\frac{L_{12}X_2}{2L_{11}}\right) + L_{22}X_2} && (15.29)\\
&= -\frac{X_1\left(-\frac{L_{12}}{2} + L_{12}\right)T}{-\frac{L_{12}^2}{2L_{11}} + L_{22}} && (15.30)\\
&= \frac{L_{12}X_2}{2L_{11}}\frac{\frac{1}{2}L_{12}T}{-\frac{L_{12}^2}{2L_{11}} + L_{22}} && (15.31)\\
&= \frac{L_{12}X_2}{2L_{11}}\frac{\frac{L_{12}}{L_{22}}T}{2 - \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}}} && (15.32)\\
&= \frac{1}{2}\frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}}\frac{T}{2-q^2}X_2 && (15.33)\\
&\simeq \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}\frac{q^2}{2-q^2} && (15.34)\\
&\leq \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T} && (15.35)\\
&= \frac{\eta_C}{2} && (15.36)
\end{aligned}$$

したがって、目的の不等式が得られる。 □

hogehoge

15.3 速度による展開

Thm.

外部から操作されるサイクル型の熱機関を考える。その動作速度はパラメータ u によって特徴付けられ、この u は操作可能なパラメータとする。熱機関が $u \to 0$ の極限で最大効率 $\eta_{\max}$ を達成すると仮定する。また、各電流に伴う単位時間あたりの散逸量は u の増加に伴って増加するものと仮定する。すると、u に関して線形応答の範囲内では、

$$\frac{\eta_{\max}}{2} \leq \eta_{\mathrm{MP}} \leq \frac{1}{2-\eta_{\max}} \tag{15.37}$$

が小さい u の場合に成立する。

特に、線形応答の範囲内（すなわち、2 つの熱浴間の温度差が小さい場合）では、

$$\eta_{\mathrm{MP}} = \frac{\eta_{\max}}{2} \tag{15.38}$$

が成立する。また、Curzon-Ahlborn 効率 $\eta_{\mathrm{CA}} := 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}}$ は $\eta_{\max} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$ を用いて式 (15.22) を満たす。

Prf. 熱流 J_Q と単位時間あたりに取り出される仕事量 J_W をそれぞれ高温浴からの熱流とする。J_W と J_Q を u で展開する：

$$J_W(u) = a_1 u - a_2 u^2 + \cdots \tag{15.39}$$

$$J_Q(u) = b_1 u - b_2 u^2 + \cdots \tag{15.40}$$

これらの展開には定数項が存在しない。なぜなら、準静的な極限 $(u \to 0)$ では $J_W = J_Q = 0$ だからである。効率が準静的な極限で最大効率 $\eta_{\max}$ に近づくため、以下が成り立つ：

$$\frac{a_1}{b_1} = \eta_{\max} \tag{15.41}$$

仕事の取り出しにおける散逸項 $a_2 u^2$ は、冷浴への熱流における対応する散逸項である $b_2 u^2$ と等しいため、$a_2 \geq b_2 \geq 0$ が成立する。

From Eq. (15.24)、J_W は次で最大化される：

$$u^* = \frac{a_1}{2a_2} \tag{15.42}$$

$u = u^*$ と設定すると、EMP は次のように表される：

$$\eta_{\mathrm{MP}} := \frac{J_W(u^*)}{J_Q(u^*)} = \frac{a_1 - a_2 \frac{a_1}{2a_2}}{b_1 \left(1 - \frac{b_2}{b_1} \frac{a_1}{2a_2}\right)} = \frac{\eta_{\max}}{2} \frac{1}{1 - \eta_{\max} \frac{b_2}{2a_2}} \tag{15.43}$$

$\mathcal{O}(u^*)$ まで。この式に $0 \leq \frac{b_2}{a_2} \leq 1$ を代入すると、所望の不等式 (15.22) が得られる。 □

ここで 2 つの注意を述べる。まず、もし高温浴からの熱流の損失と冷浴への損失が等しい場合、$a_2 = 2b_2$ が成立し、この場合の EMP は次のように書ける

$$\eta_{\mathrm{MP}} := \frac{\eta_{\max}}{2} \frac{1}{1 - \frac{\eta_{\max}}{4}} = \frac{\eta_{\max}}{2} - \frac{\eta_{\max}^2}{8} + \mathcal{O}(\eta_{\max}^3) \tag{15.44}$$

この式は、左右対称性を持つ普遍的な 2 次の係数 1/8 を回復する。

次に、最大効率がカルノー効率 $\eta_{\max} = \eta_C$ であると仮定していない点に留意する。上述の定理は、一般的に、準静的極限 $u \to 0$ で熱漏れがない場合、EMP が最大効率の半分に等しいことを示している。したがって、有限サイズの熱浴を持つ熱機関にこの定理を適用すると、たとえば、エクセルギーに関して EMP が効率の半分であることが示される。