

非理想的な熱機関における熱効率

—Van den Broeckの熱効率のn元への拡張—

松山 豊 樹 奈良教育大学理数教育研究センター
後藤田 洋 介 奈良教育大学大学院在学

Thermal Efficiency on Non-Ideal Heat Engine: Extension of Van den Broeck's Thermal Efficiency to Case with n-Outputs

Toyoki MATSUYAMA

(Center for Educational Research of Science and Mathematics, Nara University of Education)

Yosuke GOTODA

(Graduate School of Education, Nara University of Education)

Abstract

We derive general formula of thermal efficiency for non-ideal heat engines with n-outputs, which are extension of Van den Broeck's 2-outputs thermal efficiency. We consider two types of the extended models. The one has a crossing effect between internal working blocks inside the heat engine. The other has a crossing effect only between thermal currents through heat baths. We discuss about the relation between Van den Broeck's efficiency and our efficiencies. These results give us rather general expressions of the thermal efficiency in a framework of non-equilibrium linear response thermodynamics.

キーワード：熱機関, 熱効率, 非理想, 非平衡

Key Words : heat engine, thermal efficiency, non-ideal, non-equilibrium

1. はじめに

熱機関の研究は, 19世紀の物理学者 Sadi-Carnotによって提案されたCarnot-Cycleの研究が最も有名である. Carnotは, 理想気体を作業物質とし, 準静的過程でサイクルが構成される熱機関を考えた. これが, Carnot-Cycle^[1]である. この熱機関の熱効率 η_c は,

$$\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (1)$$

で与えられる. ここで, T_c および T_h は, それぞれ低温熱源, 高温熱源の温度である. この熱効率は, サイクルが準静的であることを仮定しているため, 無限の時間かけてゆっくりと外に仕事を行う. 従って, 現実的な応用がほとんど不可能である.

そこで, CurzonとAlhbornは, 有限時間サイクルの効果を部分的に取り入れた拡張を行った^[2]. 彼らは, 作業物質が入った容器の熱伝導率を考慮した非理想的な熱効率 η_{CA} の計算を行った.

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_h}} \quad (2)$$

これらの実行的な熱効率の導出に関わる研究の一方で、不可逆過程をとまなう非理想的な熱力学の一般論の研究が推進された。Van den Broeckは、異種エネルギー流の相互作用を許す交差効果を持つ非平衡線形応答 (Fourier流) 理論^[3]の枠組みの中で、さらに一般的な熱効率 η_2 を求めた^[4]。

$$\eta_2 = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{Q_2}{2 - Q_2} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta T = T_h - T_c$ 、 $T = (T_h + T_c)/2$ と定義する。 Q_2 は熱的および力学的エネルギー流の交差効果を表す。彼の研究では、熱流と力学的な流れのみを加味しているが、より一般的には、電磁気学的流れなどの効果を考慮する必要がある。

本研究では、熱流と力学的な流れの2つに限定せず、熱機関が n 種類の入出力を持ち (n は2以上の正の整数)、それらが熱機関内で交差効果を行う場合を考える。すなわち、非平衡線形応答理論でのより一般的な熱機関を考え、熱効率の導出を行い、そこで得られた熱効率がどのような特徴を持つのかを考察する。(「エネルギー流」を単に「流れ」、「流」とも記す。)

2. 熱機関モデルの拡張

Van den Broeckの場合は、エネルギー流の数を2つと限定していた。我々は、エネルギー流の数を一般に n とする。この熱機関を n 元熱機関と言う。 n 元への拡張を考えるにあたって、2つのモデルを設定する。1つ目のモデルは、流れそれぞれが互いに交差効果を行うモデル (相互作用モデル) である。もう一つのモデルは、各流れがそれぞれ熱流としか交差効果を行わないモデル (熱交差モデル) である。図1と図2は、2つのモデルの $n=4$ の時を模式的に表したものである。

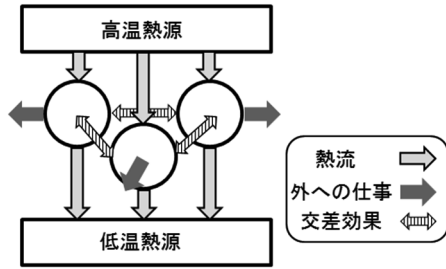


図1 相互作用モデルの模式図 ($n=4$)

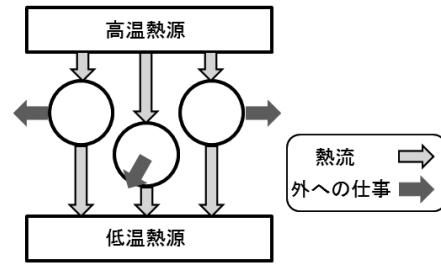


図2 熱交差モデルの模式図 ($n=4$)

相互作用モデルのFourier流の関係式は、

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{Q} \\ \dot{x}_2 \\ \vdots \\ \dot{x}_n \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。ここで、 X_i は考える系への作用、 J_i は系からの応答を表す。 $(i=1, \dots, n)$ 特に、 $i=1$ のとき、 $J_1 = \dot{Q}$ は、熱量 Q の時間変化が熱流 J_1 であることを示す。変数の上のドットは、時間微分を表す。 L_{ij} の非対角要素 ($i \neq j$) が交差項である。

一方、熱交差モデルのFourier流の関係式は次のように与えられる。

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & 0 & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{Q} \\ \dot{x}_2 \\ \vdots \\ \dot{x}_n \end{pmatrix} \quad (5)$$

L_{ij} の非対角要素 ($i \neq j, i \geq 2, j \geq 2$) を0とし、熱流以外の流れとの交差効果が無いものと限定している。

一般に、熱機関が行う仕事、出力、熱効率とは何かを考える。熱流以外のエネルギーの流れが行う外への仕事の総和を熱機関が行う仕事と定義する。すなわち、仕事を以下のように定義する。

$$W = - \sum_{j=2}^n X_j \dot{x}_j \quad (6)$$

出力は単位時間当たりの仕事であるから、仕事を時間微分すればよい。従って、出力は次のように定義される。

$$P = \dot{W} = - \sum_{j=2}^n X_j \dot{x}_j = -T \sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^n X_j L_{ji} X_i \quad (7)$$

熱効率は、Van den Broeckの熱効率と同様に出力を熱流で割ったものとして定義する。以下では、相互作用モデルと熱交差モデルの熱効率をそれぞれ、 η_n^{inter} 、 η_n^{therm} と表記する。それらは、以下ようになる。

$$\eta_n^{inter}, \eta_n^{therm} = \frac{P}{\dot{Q}} \quad (8)$$

3. 拡張された熱機関モデルの熱効率

3.1. 相互作用モデルの熱効率

相互作用モデルの熱効率を求めるために、最大出力時の作用を決定する。すなわち、出力 P を X_i 偏微分($i=2, 3, \dots, n$)したものが0という極値条件を課す。

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial X_3} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial P}{\partial X_n} = 0 \quad (9)$$

この条件より、次の連立方程式が得られる。

$$\begin{pmatrix} 2L_{22} & (L_{23} + L_{32}) & \cdots & (L_{2n} + L_{n2}) \\ (L_{32} + L_{23}) & 2L_{33} & \cdots & (L_{3n} + L_{n3}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (L_{n2} + L_{2n}) & (L_{n3} + L_{3n}) & \cdots & 2L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_2^{max} \\ \kappa_3^{max} \\ \vdots \\ \kappa_n^{max} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -L_{21} \\ -L_{31} \\ \vdots \\ -L_{n1} \end{pmatrix} \quad (10)$$

ただし、

$$\kappa_j^{max} \equiv \frac{X_j^{max}}{X_1}, \quad (j = 2, 3, \dots, n) \quad (11)$$

と定義した。さらに、Onsagerの相反関係 $L_{ij} = L_{ji}$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots, n$ $i \neq j$)を適用すると、

$$\begin{pmatrix} 2L_{22} & 2L_{23} & \cdots & 2L_{2n} \\ 2L_{23} & 2L_{33} & \cdots & 2L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 2L_{2n} & 2L_{3n} & \cdots & 2L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa_2^{max} \\ \kappa_3^{max} \\ \vdots \\ \kappa_n^{max} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -L_{12} \\ -L_{13} \\ \vdots \\ -L_{1n} \end{pmatrix} \quad (12)$$

となる。ここで、

$$\bar{\mathbf{L}} \equiv \begin{pmatrix} L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Y} \equiv \begin{pmatrix} -L_{12} \\ -L_{13} \\ \vdots \\ -L_{1n} \end{pmatrix} \quad (13)$$

と定義すると、連立方程式(12)の解は、Cramerの公式より、

$$\kappa_p^{max} = \frac{1}{2|\bar{\mathbf{L}}|} |\mathbf{D}_{p-1}| \quad (14)$$

となる。ただし、 $|\mathbf{D}_0| = 2|\bar{\mathbf{L}}|$ で、 $|\mathbf{D}_{p-1}|$ は $\bar{\mathbf{L}}$ の $p-1$ 列目を \mathbf{Y} で置き換えた行列 \mathbf{D}_{p-1} の行列式である。熱効率は、式(8)に式(7)と式(4)を代入して、以下ようになる。

$$\eta_n^{inter} = \frac{-T \sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^n X_j L_{ji} X_i}{\sum_{i=1}^n L_{1i} X_i} = -\frac{\Delta T \sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^n \kappa_j L_{ji} \kappa_i}{\sum_{i=1}^n L_{1i} \kappa_i} \quad (15)$$

式(15)に式(14)を代入して計算を行うと、

$$\eta_n^{inter} = -\frac{\Delta T}{T} \frac{-\frac{1}{4|\bar{\mathbf{L}}|} \begin{vmatrix} 0 & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}}{\frac{1}{2|\bar{\mathbf{L}}|} \begin{vmatrix} 2L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{\begin{vmatrix} 0 & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}}$$

$$\begin{aligned}
& L_{11} \begin{vmatrix} L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{L_{11} \begin{vmatrix} L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}}{L_{11} \begin{vmatrix} L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{L_{11} |\bar{L}| - |L|}{L_{11} |\bar{L}| + |L|}
\end{aligned}$$

となる。ここで、

$$\mathbf{L} \equiv \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & \cdots & L_{2n} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & \cdots & L_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1n} & L_{2n} & L_{3n} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \quad (16)$$

と定義した。さらに、分子、分母を行列 L の対角要素の積で割ると、

$$\eta_n^{inter} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{\frac{L_{11}}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |\bar{L}| - \frac{1}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |L|}{\frac{L_{11}}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |\bar{L}| + \frac{1}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |L|} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{\frac{1}{\prod_{j=2}^n L_{jj}} |\bar{L}| - \frac{1}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |L|}{\frac{1}{\prod_{j=2}^n L_{jj}} |\bar{L}| + \frac{1}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |L|}$$

となり、

$$\eta_n^{inter} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{C_n - Q_n^{inter}}{C_n + Q_n^{inter} - 2} \quad (17)$$

が得られる。ここで、

$$Q_n^{inter} \equiv 1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^n L_{ii}} |L|, \quad C_n \equiv 1 - \frac{1}{\prod_{j=2}^n L_{jj}} |\bar{L}| \quad (18)$$

と定義した。これが、相互作用モデルの熱効率である。 Q_n^{inter} に対しては、正定値 2 次形式とエントロピーの生成の正値性から、以下のような範囲に収まることが要請される。

$$0 < Q_n^{inter} < 1 \quad (19)$$

C_n には、最大効率を与える条件から制限がかかるが、その具体形に関しては現在検討中である。

3.2. 熱交差モデルの熱効率

熱交差モデルの最大出力時の作用を決定するために、出力 P を X_i 微分 ($i = 2, 3, \dots, n$) したものが 0 になるようにする。

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial X_3} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial P}{\partial X_n} = 0 \quad (20)$$

この条件により、次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
\kappa_2^{max} &= -\frac{L_{21}}{2L_{22}}, \quad \kappa_3^{max} = -\frac{L_{31}}{2L_{33}}, \quad \dots, \quad \kappa_n^{max} = -\frac{L_{n1}}{2L_{nn}} \\
\kappa_j^{max} &\equiv \frac{X_j^{max}}{X_1} \quad (j = 2, 3, \dots, n)
\end{aligned} \quad (21)$$

ここで Onsager の相反関係 $L_{ij} = L_{ji}$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots, n$ $i \neq j$) を適用すると、

$$\kappa_2^{max} = -\frac{L_{12}}{2L_{22}}, \quad \kappa_3^{max} = -\frac{L_{13}}{2L_{33}}, \quad \dots, \quad \kappa_n^{max} = -\frac{L_{1n}}{2L_{nn}} \quad (22)$$

となる。次に熱効率について考える。式 (8) に式 (7) と式 (5) を代入する。

$$\eta_n^{therm} = \frac{-T \sum_{j=2}^n J_j X_j}{\sum_{i=1}^n L_{1i} X_i} = -\frac{\Delta T \sum_{j=2}^n J_j \kappa_j}{T \sum_{i=1}^n L_{1i} \kappa_i} \quad (23)$$

式 (23) に式 (22) を代入すると、熱交差モデルの熱効率は、

$$\eta_n^{therm} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \frac{Q_n^{therm}}{2 - Q_n^{therm}} \quad (24)$$

となる。ここで、

$$Q_n^{therm} = \sum_{j=2}^n \frac{L_{1j}^2}{L_{11}L_{jj}} \quad (25)$$

であると、定義した、 Q_n^{therm} は正定値2次形式とエントロピーの生成の正值性から要請される制限により、以下のよ
うな範囲に収まることが要請される。

$$0 < Q_n^{therm} < 1 \quad (26)$$

4. 考 察

まず、我々の拡張がもともとのVan den Broeckの熱効率と整合しているかを見る。相互作用モデル、熱交差モデル
のどちらの熱効率でも、 $n=2$ を取ると、Van den Broeckの熱効率を再現することがわかる。従って、我々のモデルは、
Van den Broeckの熱効率を一般の n に拡張したモデルになっている。

次に、拡張された我々のモデルの特徴的な性質を見てみる。相互作用モデルの熱効率の性質としては、相互作用モ
デルの熱効率 η_n^{inter} は、カップリング強度が $Q_n^{inter} \rightarrow 1$ のとき、Carnot-cycleの熱効率の半分をとることがわかる。
また、 $Q_n^{inter} \rightarrow 0$ のときは、 $|L| \rightarrow \prod_{i=1}^n L_{ii}$ となり、行列 L の非対角成分は全て0となるので、相互作用モデルの熱効
率 η_n^{inter} は0となる。極値条件については、 $C_n \rightarrow 1$ のとき、負のCarnot-cycleの熱効率の半分をとる。熱力学の第一
法則より、熱効率は負の値を取らないので、 C_n の取り得る値には、制限が付くことになる。 $C_n \rightarrow 0$ のときは、 η_n^{inter}
 $\rightarrow \eta_n^{therm}$ となり、熱交差モデルの熱効率に帰着する。

一方、熱交差モデルの熱効率の η_n^{therm} は、カップリング強度が $Q_n^{therm} \rightarrow 1$ のとき、Carnot-cycleの熱効率の半分
をとる。また、 $Q_n^{therm} \rightarrow 0$ のときは、 $\sum_{j=2}^n L_{1j}^2 \rightarrow 0$ となり、この関係式が満たされるためには、 $L_{1j}^2 = 0$ でなければ
ならないので、熱交差モデルの熱効率 η_n^{therm} は0となることがわかる。

我々のモデルは、 n 個の入出力を持つ熱機関への拡張として考えられた。では、単純にVan den Boeckの熱機関が n
個あった場合と比較して違いはあるのだろうか。 n 個のVan den Boeckの熱機関の全体は各熱機関の熱効率の相加平均
で与えられ、下ようになる。

$$\eta_n^{sum} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \sum_{j=2}^n \frac{q_{1j}}{2 - q_{1j}} \quad (27)$$

$$q_{1j} \equiv \frac{L_{1j}^2}{L_{11}L_{jj}}$$

本研究で求めた我々の2つの熱効率は、単純和の η_n^{sum} とは異なり、Van den Boeckの熱機関の非自明な拡張となっ
ている。

5. まとめと今後の展望

本研究では、Van den Boeckの熱効率を2つの方法で拡張し、複数のエネルギー流が交差する相互作用モデルと、熱
的エネルギー流のみが交差する熱作用モデルを考え、それぞれの熱効率を求めることができた。その熱効率は、Van
den Boeckを特殊な場合として含む非自明な拡張となっている。また、相互作用モデルの熱効率は、熱作用モデルの熱
効率を包含する関係にある。すなわち、相互作用モデルがこれらの中では最も一般的である。非平衡線形応答理論の枠
をさらに越えたモデルの拡張とその研究が今後の課題の一つである。

モデルの設定で考えたように、相互作用モデルでは仕事を行う熱機関本体が複雑に組み合わさっている。そこから、
相互作用のより複雑なネットワークへの一般化が可能である。近年、素過程の複雑な接合をネットワークと捉え、ネッ
トワークの特性に着目した研究が盛んに進められている。今後、熱機関の複雑ネットワーク系としての性質を探りたい
と考えている。

6. 謝 辞

本研究を行うにあたって、議論をしていただいた松山研究室の法村恵氏、釣井達也氏、他、お力添え頂いた皆様に深
く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. B. Callen, 熱力学及び統計物理学入門, 吉岡書店 (2014)
- [2] F. L. Curzon and B. Alhborn, Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output, Am.J.Phys 43, 22 (1975)
- [3] イリア・プリゴジン, デイリプ・コンプデプデイ, 現代熱力学—熱機関から散逸構造へ—, 朝倉書店 (2001)
- [4] C. Van den Broeck, Thermodynamic Efficiency at Maximum Power, Phys. Rev. Lett. 95, 190602 (2005)