2008 年度熱力学演習 1 回例解

1. たとえば T_A の温度を持つ物体から T_B の温度を持つ物体へエネルギーが熱量 Q という形で移動したとすると、

$$\begin{aligned} -Q &= m_A c_A (T - T_A) \\ Q &= m_B c_B (T - T_B) \end{aligned}$$

これを解いて、

$$T = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

を得る。

2. 必要な熱量は熱容量の定義から、

$$C_V (T_2 - T_1)$$

となる。

3. (a) 最初の温度変化では定積だから、仕事はしない。次の過程は、等温変化だから圧力と体積の関係はボイルの法則に従う。つまり、仮に最初の圧力を p_1、変化後の圧力を p_2 としておくと、$pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT_2$ である。この間の仕事は、

$$\begin{aligned} \int_{V_1}^{V_2} p dV &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{V} dV \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

となる。したがって、合計の仕事は、

$$nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

である。

(b) 最初の変化は等温変化だから、上と同じように仕事は

$$nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となる。次の変化は定積変化だから仕事はしない。したがって、合計の仕事は、

$$nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となり、上の問題で求めた仕事と異なる。

4. $V = nv$ を代入して整理すると、状態方程式は、

$$\left\{ p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right\} (V - nb) = nRT$$

となる。

5. 講義でやったから答えだけ書くと、

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{8a}{27Rb} \\ v_c &= 3b \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned}$$

6. 講義でやったから答えだけを書くと、

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

7. 偏微分の公式より、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

だから（テキスト付録参照)、

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha}{\kappa_T} &= -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \\
&= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
&= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
&= \beta
\end{aligned}$$

となり、示せた。

8. 先に等温変化での仕事を計算した結果が、$nRT\ln(V_2/V_1)$ のような形をしていたが、ここでは圧力が与えられているから、体積の代わりに圧力を用いると、$nRT\ln(p_1/p_2)$ となる。したがって、

$$8.31 \times 293 \ln(10) = 5606\text{Joule} = 5.6\text{kJ}$$

吸収する熱量については、この変化が等温変化だから、内部エネルギーの変化がない。熱力学第 1 法則より気体がした仕事の分だけ熱を吸収することになる。つまり、5.6kJ = 1.34kcal

9. 講義でやったので導出は省略。理想気体の内部エネルギーが体積によらないから、$(\partial U/\partial V)_T = 0$。一方、状態方程式より $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$ となるから、$C_p = C_V + nR$ となる。

10. 断熱変化だから $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ が成り立つ。これを、微分すると、

$$\begin{aligned}
V^{\gamma-1}dT + (\gamma-1)TV^{\gamma-2}dV &= 0 \\
\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{ad} &= -\frac{1}{(\gamma-1)TV} \\
\therefore \alpha_{ad} &= -\frac{1}{(\gamma-1)T}
\end{aligned}$$

となる。ちなみに、等圧下における体積膨張率は、

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

だから、絶対値は $1/(\gamma-1)$ だけ違う。等圧下で体積を増やそうとすれば温度を上げる必要があるので、α の符号は正。断熱下で体積を増やすと温度が下がるので、符号は負となっている。

11. ヒントより、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{ad} = \frac{\gamma p}{\rho}$$

となる。

一方、体積 V 中に n モルの気体があると、密度は分子量を M として、$\rho = nM/V$ であるから、これらを代入して、

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

となる。適当な数値を選べば、たとえば、空気の平均分子量 28.9g、温度が 0°C = 273K、両比熱比 1.4 の気体の音速は、334.5m/s である。温度依存は、得られた式をテーラー展開（温度 T を $T = 273 + t$ として展開する）して、0.6m/s · K の割合で増えることがわかる。

12. 断熱変化だが結果に内部エネルギー U が現れているから熱力学第 1 法則の式から始める。内部エネルギーを体積と圧力の関数と考えて、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV$$

だから、

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + pdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right\} dV \end{aligned}$$

ここで、$d'Q = 0$ とおいて、整理すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{ad} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V}{\left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right\}}$$

この右辺の分子は、$C_V = (\partial U/\partial T)_V$ だっかたら、これを思い出すと、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \\ &= \frac{C_V}{\beta} \end{aligned}$$

これを先の式に代入すると結果が得られる。

注）圧力係数の定義が本によって違うことがある。ここではテキストに沿うようにしたが、もし自分で他の問題をやって係数が合わないときは定義を見直すことを勧める。場合によっては β 自身が別の量を表すことさえあるようなので、さらに要注意。

注 2）すでに他の問題でも現れたが、$()_{ad}$ の場合のかっこ中の微分の記号がラウンド d なのか普通の d なのか、本によって表現が違う場合がある。ここでは偏微分（ラウンド d）を用いたが、本来の意味を考えると微妙である。（普通の d を使っても、これまた微妙）

13. 講義でやった。方針は、断熱変化だから $d'Q = 0$ で、内部エネルギーの変化が $dU = nc_V dT$ だから、第 1 法則を使って

$$0 = nc_V dT + pdV$$

より導出できる。

14. すべての過程における気体が得た熱量と外部にした仕事を計算する。

まず、A → B は、断熱自由膨張だから、温度も変化しないし、断熱だから熱も得ない、自由膨張は仕事もしないので、

$$\begin{aligned} \Delta U_{AB} &= 0 \\ \Delta Q_{AB} &= 0 \\ \Delta W_{AB} &= 0 \end{aligned}$$

次に、B → C の過程は等圧過程（圧縮）だから、仕事は外部から得る、温度は下がる（圧力一定で体積を減らすには、温度を下げる必要がある）ので受ける熱量は定圧熱容量を用いて、（内部エネルギーの差は、第 1 法則から）

$$\begin{aligned} \Delta Q_{BC} &= C_p(T_L - T_H) \\ \Delta W_{BC} &= p_B(V_A - V_B) \\ \therefore \Delta U_{BC} &= C_p(T_L - T_H) - p_B(V_A - V_B) \end{aligned}$$

最後に、C → A は、等積過程（昇圧）だから、仕事はしない、温度は上がるので受ける熱量は定積熱容量を用いて、

$$\begin{aligned} \Delta Q_{CA} &= C_V(T_H - T_L) \\ \Delta W_{CA} &= 0 \\ \therefore \Delta U_{CA} &= C_V(T_H - T_L) \end{aligned}$$

これがサイクルなのだから、内部エネルギーの変化の和（$\Delta U_{AB}+\Delta U_{BC}+\Delta U_{CA}$）は0となるはず。また、状態方程式から、$p_BV_A=nRT_L$、$p_BV_B=nRT_H$ だから、$T_H\neq T_L$ とすれば、

$$
\begin{aligned}
&C_p(T_L-T_H)-p_B(V_A-V_B)+C_V(T_H-T_L)\\
&=(C_p-C_V)(T_L-T_H)-nR(T_L-T_H)=0\\
&\therefore C_p-C_V=nR
\end{aligned}
$$

となる。

15. カルノーサイクルの効率 η は、高温熱源の温度を T_2、低温熱源の温度を T_1 とすると、

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

であるから、$T_2=100^\circ\mathrm{C}=373\mathrm{K}$ の時、

$$\eta_{100}=\frac{373-300}{373}=20\%$$

一方、$T_2=1000^\circ\mathrm{C}=1273\mathrm{K}$ の時、

$$\eta_{1000}=\frac{1273-300}{1273}=76\%$$

となる。

16. (a) この過程で仕事は、断熱過程と定圧（等圧）過程の両方で行われるから、

$$W=nc_V\left\{(T_C-T_D)-(T_B-T_A)\right\}+p_2(V_C-V_B)-p_1(V_D-V_A)$$

すべて温度で表すために、後半の項を状態方程式を用いて、

$$p_2(V_C-V_B)=nR(T_C-T_B)$$

などと書き直すと、

$$W=nc_p\left\{(T_C-T_D)-(T_B-T_A)\right\}$$

となる。一方、熱を受け取るのはBCの過程であって、これは定圧変化だから、熱量 Q は、

$$Q=nc_p(T_C-T_B)$$

である。よって、効率は

$$\eta=\frac{W}{Q}=1-\frac{T_D-T_A}{T_C-T_B}=1-\frac{1-T_A/T_D}{1-T_B/T_C}\frac{T_D}{T_C}$$

さらに、２つの等温変化の関係から、

$$
\begin{aligned}
\frac{V_B}{T_B}&=\frac{V_C}{T_C}\\
\frac{V_A}{T_A}&=\frac{V_D}{T_D}
\end{aligned}
$$

また、２つの断熱変化から

$$
\begin{aligned}
p_1V_A^\gamma&=p_2V_B^\gamma\\
p_2V_C^\gamma&=p_1V_D^\gamma
\end{aligned}
$$

これより、

$$
\begin{aligned}
\frac{V_B}{V_C}&=\frac{V_A}{V_D}\\
\frac{p_1}{p_2}\left(\frac{V_A}{V_C}\right)^\gamma&=\frac{p_2}{p_1}\left(\frac{V_B}{V_D}\right)^\gamma
\end{aligned}
$$

の関係を得る。さらに、これらをもちいて、

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{T_A}{T_D}$$

も得る。またまた、状態方程式を用いてたとえば、

$$\frac{V_A}{V_C} = \frac{T_A}{T_C}\frac{p_2}{p_1}$$

などを作って、3つ前の式に代入することで

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

を得る。したがって、効率は

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

となる。

(b) ディーゼル・サイクル：仕事をするところは、定積変化以外のところである。よって、外部に対してする仕事は、

$$\begin{aligned} W &= nc_V\left\{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\right\} + p_2(V_2 - V_3) \\ &= nc_V\left\{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\right\} + nR(T_C - T_B) \\ &= nc_V\left\{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\right\} + n(c_p - c_V)(T_C - T_B) \\ &= nc_p\left(T_C - T_B\right) + nc_V\left(T_A - T_D\right) \end{aligned}$$

一方吸収する熱量は、やはり BC の間だけだから、

$$Q = nc_p(T_C - T_B)$$

よって効率は、

$$\begin{aligned} \eta = \frac{W}{Q} &= \frac{nc_p\left(T_C - T_B\right) + nc_V\left(T_A - T_D\right)}{nc_p(T_C - T_B)} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \end{aligned}$$

一方、断熱変化の関係と定圧の変化より、

$$\begin{aligned} \frac{T_C}{T_B} &= \frac{V_2}{V_3} \\ T_A V_1^{\gamma-1} &= T_B V_3^{\gamma-1} \\ T_C V_2^{\gamma-1} &= T_D V_1^{\gamma-1} \end{aligned}$$

これより、

$$\begin{aligned} \frac{T_D}{T_A} &= \frac{V_2^\gamma}{V_3^\gamma} \\ \frac{T_C}{T_B} &= \frac{V_2}{V_3} \\ \frac{T_D}{T_C} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

これらを効率の式に代入して、証明すべき式を得る。

17. (a) 講義でやったので省略。

(b) 講義でやった。可逆であれば、クラウジウスの原理に反する。

(c) 講義でやった。可逆であれば、永久機関ができてしまう。