

このとき，仕事はしないので， $d'Q = dU = C_V dT$ である．

$$\Delta S = \int_{T_2 \rightarrow T_1, \text{可逆}} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT = C_V \log \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = C_V \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = R \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

当然，前問と同じ答えが出てくる．

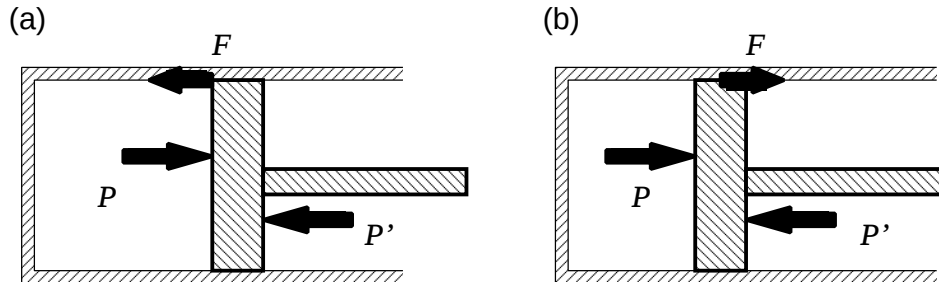
- 3-9 [摩擦のあるシリンダー]: 摩擦のあるシリンダーでの仕事について考察するのがこの問題の趣旨である．シリンダー内部の気体の圧力を P ，外気圧を P' として，ピストン部分の面積を S として，膨張時 (a) と圧縮時 (b) に分けて考える．準静的過程では力がつり合うとしてよく，(a) 膨張時でのつりあいの式は， $P'S + F = PS$ ．ピストンを微小区間 Δl だけ動かすときの外力のする仕事 $d'W$ は $d'W = -P'S\Delta l = -P\Delta V + F\Delta l$ である．一方，(b) 圧縮時は， $PS + F = P'S$ であることから， $d'W = P'S\Delta l = P\Delta V + F\Delta l$ である．膨張前後の状態をそれぞれ A, B とすると，膨張時と圧縮時の内部エネルギーの差を第一法則から求めると，

$$U_B - U_A = -P\Delta V + F\Delta L + d'Q, \quad U_A - U_B = P\Delta V + F\Delta L + d''Q.$$

となり，両辺を足しあわせると，

$$0 = 2F\Delta l + d'Q + d''Q$$

となる．摩擦力 F がないときは， $d'Q = -d''Q$ であることが分かる．



- 3-10 [摩擦のあるシリンダーでの熱効率**]: 問 3-8 において，等温圧縮時に一定の摩擦力 F が働いていたとすると，

$$Q_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = \int_{V_3}^{V_4} (PdV + \frac{F}{S}dV) = nRT_2 \log \frac{V_4}{V_3} + \frac{F(V_4 - V_3)}{S}$$

となり，熱源に渡す熱が第二項分だけ多くなる．それだけ効率が悪くなる．

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{F(V_4 - V_3)}{SnRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}}$$

- 3-11 [スターリング・サイクルの熱効率]: ここではスターリングエンジンと呼ばれる外燃機関の熱効率を， n モルの理想気体を作業物質として計算をしてみる．

等温過程 ($1 \rightarrow 2$): 理想気体の内部エネルギーは等温過程で変化しない．一方，気体のする仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$ は，状態 1, 2 の体積をそれぞれ V_1, V_2 として，

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

である．気体の受け取る熱量は，

$$-Q_{1 \rightarrow 2} = U_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} = -nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

である．

定積過程 ($2 \rightarrow 3$): 仕事はゼロで，受け取る熱は

$$Q_{2 \rightarrow 3} = U_{2 \rightarrow 3} = nC_V(T_2 - T_1) < 0$$

である．ここで C_V は定積モル比熱である．

等温過程 ($3 \rightarrow 4$): $1 \rightarrow 2$ と同様に，

$$W_{3 \rightarrow 4} = nRT_2 \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_{3 \rightarrow 4} = -W_{3 \rightarrow 4} = -nRT_2 \log \frac{V_1}{V_2}$$

である．

定積過程 ($4 \rightarrow 1$): $4 \rightarrow 1$ と同様に，仕事はゼロで，受け取る熱は

$$Q_{4 \rightarrow 1} = U_{4 \rightarrow 1} = nC_V(T_1 - T_2) > 0$$

である．

$1 \rightarrow 2$ の等温過程で高温の熱源から熱をもらって， $2 \rightarrow 3$ での吸熱をうまく $4 \rightarrow 1$ での放熱でキャンセルできているとすると，このサイクルでの熱効率 は，

$$\eta = \frac{W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1}} = \frac{W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = \frac{nR(T_1 - T_2) \log \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

これは Carnot サイクルと同じ効率になっている．

3-12 [ディーゼルサイクルの熱効率]:

断熱過程 ($1 \rightarrow 2$): 状態 1 の温度と体積を (T_1, V_1) とし，同様に状態 2 を (T_2, V_2) とする．理想気体の断熱膨張では， $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ が成り立つ．断熱なので，熱の出入りは無い．

定積過程 ($2 \rightarrow 3$): 定積比熱を C_V として，受け取る熱は $Q_{2 \rightarrow 3} = C_V(T_3 - T_2) < 0$ となり，ここでは熱は放出している．

断熱過程 ($3 \rightarrow 4$): 断熱圧縮されているので, $T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$.

定圧過程 ($4 \rightarrow 1$): 温度は T_4 から T_1 へ上昇し, 体積は V_4 から V_1 へ膨張する. この間に受け取る熱は, 定圧比熱を C_P として, $Q_{4 \rightarrow 1} = C_P(T_1 - T_4)$.

これで 1 サイクルが終了する. 熱効率は,

$$\eta = \frac{Q_{1 \rightarrow 4} + Q_{2 \rightarrow 3}}{Q_{1 \rightarrow 4}} = \frac{C_P(T_1 - T_4) + C_V(T_3 - T_2)}{C_P(T_1 - T_4)} = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4}$$

と求まる⁷.

3-16 [Carnot サイクルでのエントロピー変化]:

3-17 [エントロピーの測定方法]:

(a) 定積熱容量 $C_V(T)$ の定義より,

$$C_V(T) = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

となる. 両辺 T で割って, 積分すれば,

$$S(T, V) - S(T_0, V) = \int_{T_0}^T dT \frac{C_V(T)}{T}$$

が得られる.

(b) 等圧過程では, $d'Q = C_P(T)dT$ であるから,

$$S(T, P) - S(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T dT \frac{C_P(T)}{T}.$$

3-18 [理想気体のエントロピー]: 基準の状態 (T_0, V_0, P_0) と状態 (T, V, P) の間のエントロピーの差を考える.

(a) まず準静的断熱過程で状態 (T_1, V, P_1) まで変化させてから, 準静的等積過程で目的の状態まで変化させる. 理想気体の断熱変化は PV^γ が一定である⁸. $P_0 V_0^\gamma = P_1 V^\gamma$ であり, 状態方程式から $T_1 = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$ となる. また, 準静的断熱過程ではエントロピーは増えないから,

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V) &= \int_{T_1}^T dT \frac{C_V}{T} = C_V \log \left(\frac{T}{T_1} \right) = C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + C_V(\gamma - 1) \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ &= C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + C_V \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ &= C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \end{aligned}$$

最後にマイヤーの関係 $C_P - C_V = R$ を使った.

⁷もうちょっとコンパクトにまとまるかもしれない. そもそも 4 つの温度で書いても仕方がないので, うまく圧縮比とかで表したい.

⁸Poisson の関係: 問 2-7 参照.

- (b) 今度は準静的断熱過程で状態 (T_2, V_2, P) まで変化させてから，準静的等圧過程で目的の状態まで変化させる．同様に Poisson の関係から， $P_0 V_0^\gamma = P V_2^\gamma$ であり， $T_2 = T_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1-1/\gamma}$ となる．再び，準静的断熱過程ではエントロピーは増えないことに注意して，

$$\begin{aligned}
 S(T, P) - S(T_0, P_0) &= \int_{T_2}^T dT \frac{C_P}{T} = C_P \log \left(\frac{T}{T_2} \right) = C_P \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - C_P \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \\
 &= (C_V + R) \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \\
 &= (C_V + R) \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \log \left(\frac{RT}{RT_0} \frac{V_0}{V} \right) \\
 &= C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + \log \left(\frac{V}{V_0} \right)
 \end{aligned}$$

と求まる．当然，上と同じ答えになる．

3-19 [真空膨張]:

3-20 [Van der Waals 気体のエントロピー]: