

3-11 [ディーゼルサイクルの熱効率]:

断熱過程 (1 → 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 → 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 → 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 → 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,

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

と求まる⁷.

3-12 [Otto サイクルの熱効率]:

後で解答.

3-13 [一般の熱源の場合の熱効率]:

Carnot サイクルでは2つの熱源 (高温と低温) とだけ熱のやりとりをすることを考えていたが, 一般に複数, あるいは連続的に温度の変わる熱源と熱のやりとりをするサイクルの熱効率について考えてみる. 前問の Otto サイクルはその例になっている. Otto サイクルが熱源から熱を受け取る過程は $1 \rightarrow 4$ であり, $d'Q_{1 \rightarrow 4} > 0$ である. また, 熱を外に捨てる過程は $2 \rightarrow 3$ であり, そとからもらう熱は $d'Q_{2 \rightarrow 3} < 0$ である. Claiius の不等式より,

$$\int_{1 \rightarrow 4} \frac{d'Q}{T_e} + \int_{2 \rightarrow 3} \frac{d'Q}{T_e} \leq 0$$

である. ここで T_e は熱源の温度を表す. その他の過程は断熱であるので, $d'Q = 0$ である. また, 熱源からもらう熱は, $Q_1 = \int_{1 \rightarrow 4} d'Q$ であり, 熱源に捨てる熱は, $Q_2 = - \int_{2 \rightarrow 3} d'Q$ である. 過程 $1 \rightarrow 4$ での最大値を $T_{\max} = T_1$ とし, 過程 $2 \rightarrow 3$ での最小値を $T_{\min} = T_3$ とすれば,

$$\frac{Q_1}{T_{\max}} \leq \int_{1 \rightarrow 4} \frac{d'Q}{T_e} \leq - \int_{2 \rightarrow 3} \frac{d'Q}{T_e} \leq \frac{Q_2}{T_{\min}}$$

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.

であることがわかる．ここから，

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

が導け，外にする仕事 W は $W = Q_1 - Q_2$ であるから，熱効率の上限は，

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

となる．

3-14 [理想気体の換算熱]:

熱力学第一法則より $dU = d'Q + d'W$ であるが，準静的過程より $d'W = -PdV$ である．理想気体の定積熱容量 C_v が温度に依らないことから， $dU = C_v dT$ と表される．また理想気体の状態方程式より，

$$d'Q = dU + PdV = C_v dT + \frac{RT}{V} dV, \implies \frac{d'Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

となる． $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_v}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V} \right) (= 0)$ より， $\frac{d'Q}{T}$ は全微分である⁸．

3-15 [理想気体の真空膨張]:

前問の結果から，理想気体の換算熱を積分することでエントロピーを求めると，

$$S(T, V) = C_v \log T + R \log V + S_0$$

となる．ここで S_0 は定数である．

真空膨張は断熱過程であるので， $d'Q = 0$ であり，また仕事もしていない ($d'W = 0$) ので，第一法則より内部エネルギーの変化は無い．理想気体の内部エネルギーは体積に依らないことから，真空膨張後の温度は変化していないことが分かる．よって，エントロピー変化 ΔS は，

$$\Delta S = S(T_1, V_2) - S(T_1, V_1) = R \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

となる．

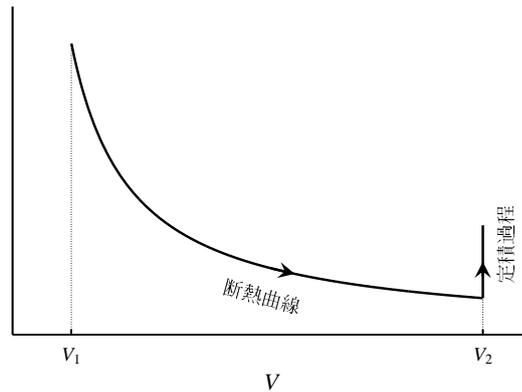
3-16 [理想気体の真空膨張 2]:

⁸全微分であることの必要十分条件は練習問題 1-8 を参照のこと．

右図のように、まず断熱過程で体積を V_2 まで膨張させると、ポアソンの関係より、温度 T_2 は

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \implies \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

である。この断熱過程を準静的に行うので、エントロピー変化はない。次に体積一定の準静的過程で、温度 T_1 へ移行させる。



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。

3-17 [Carnot サイクルでのエントロピー変化]:

Carnot サイクルは可逆であるので、 $2 \rightarrow 3$ と $4 \rightarrow 1$ の断熱過程ではエントロピーの変化は無い。 $1 \rightarrow 2$ と $3 \rightarrow 4$ は等温過程で、内部エネルギーの変化は無いので、 $d'Q - PdV = 0$ より、 $1 \rightarrow 2$ でのエントロピー変化は、

$$S(2) - S(1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d'Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{V} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} = nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

となる。同様に $3 \rightarrow 4$ では $S(4) - S(3) = nR \log(V_4/V_3)$ である。ポアソンの関係式より、 $V_1/V_2 = V_3/V_4$ であることがわかるので、サイクル全体でのエントロピーは 0 となることが分かる。

3-18 [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。最後の変形では、 $dU = d'Q + d'W = TdS - PdV$ より、定積条件 $dV = 0$ のとき、 $dU = TdS$ となり、 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ であることを用いた。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。ここまでの議論から、定積の条件で、エントロピーは温度の単調増加関数であることがわかる。これは比熱の非負性の帰結と考えることができる。

(b) 等圧過程では, $d'Q = C_P(T)dT$ であるから,

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

3-19 [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⁹. $P_0V_0^\gamma = P_1V^\gamma$ 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.

- (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, $P_0V_0^\gamma = PV_2^\gamma$ 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,

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

と求まる. 当然, 上と同じ答えになる.

3-20 [真空膨張]:

一般的な流体の真空膨張の不可逆性について考えてみる. 不可逆性を示すには基本的に第二法則による議論が通常であるが, その表現方法によって幾つか異なって見える議論ができる¹⁰.

⁹Poisson の関係:練習問題 2-7 参照.

¹⁰理想気体の場合もいくつかの方法で真空膨張は不可逆であることを示した. 理想気体はいろんな量が計算できるわけだが, それができないときに同じ論法ができるかどうかを考えるのは面白い.