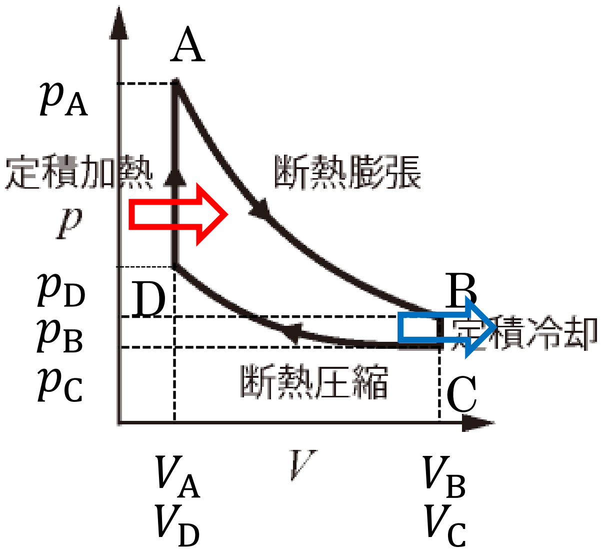
H30 年度 基礎化学 講義資料３ 練習問題解答例（訂正）

スライド 28　練習問題 1

講義資料を参照してください。

スライド 29　練習問題 2



①

過程	熱力学第一法則	W'
A→B	$dU = dW = -pdV = -dW'$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{k'}{V^{\gamma}} dV, -\int_{Ti}^{Tf} C_V dT$
B→C	$dU = dQ$	0
C→D	$dU = dW = -pdV = -dW'$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{k'}{V^{\gamma}} dV, -\int_{Ti}^{Tf} C_V dT$
D→A	$dU = dQ$	0

②　断熱過程では外界と理想気体の間では熱の出入りがない。過程 D→A である。

③　過程 B→C である。

④　ループの面積を求める。定積過程では理想気体の体積変化が起きないので、断熱膨張の仕事（面積）W'_{AB}と断熱圧縮の仕事（面積）W'_{CD}から求める。温度で表記すると（熱効率を温度差で表したいため）、

$$W'_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_A - T_B) > 0$$

$$W'_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_D) < 0$$

ループの面積はW'に等しいので

$$W' = W'_{AB} + W'_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_A - T_B + T_C - T_D)$$

$$= \frac{nR}{\frac{5}{3} - 1}(T_A - T_B + T_C - T_D) = \frac{3}{2}nR(T_A - T_B + T_C - T_D) = C_V(T_A - T_B + T_C - T_D)$$

⑤　熱効率ηは理想気体が外界から与えられた熱Qと理想気体が外界にした仕事W'の比である。定積過程でのQを求めると以下のようになる。

$$Q = \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_A - T_D) = C_V(T_A - T_D)$$

ηは以下のようになる。

$\frac{nR}{\gamma-1}$のまま計算すると

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{\frac{nR}{\gamma - 1}(T_A - T_B + T_C - T_D)}{\frac{3}{2}nR(T_A - T_D)} = \frac{\frac{1}{\gamma - 1}(T_A - T_B + T_C - T_D)}{\frac{3}{2}(T_A - T_D)} = \frac{\frac{3}{2}(T_A - T_B + T_C - T_D)}{\frac{3}{2}(T_A - T_D)}$$

$$= \frac{T_A - T_B + T_C - T_D}{T_A - T_D} = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}$$

別解を追加：C_Vを用いて計算すると

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{C_V(T_A - T_B + T_C - T_D)}{C_V(T_A - T_D)} = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}$$

ここで、$\gamma = 5/3$とした。熱効率が温度差で示されることが分かった。

解答例のどちらでもよいが、考え方を確認すること。

以上で終わってもよい。

参考のために、断熱過程と定積過程に注目すると、さらに変形できることを以下に示す。

断熱過程の拘束条件の１つである$V_i T_i^{\gamma-1} = V_f T_f^{\gamma-1}$を使って、４つの温度を関係づける。

$$V_A T_A^{\gamma-1} = V_B T_B^{\gamma-1}$$

$$V_C T_C^{\gamma-1} = V_D T_D^{\gamma-1}$$

から分子を分母と関連付けることを考えると

$$T_B = T_A\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

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

ηは

$$\eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D} = 1 - \frac{T_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} - T_D \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T_A - T_D}$$

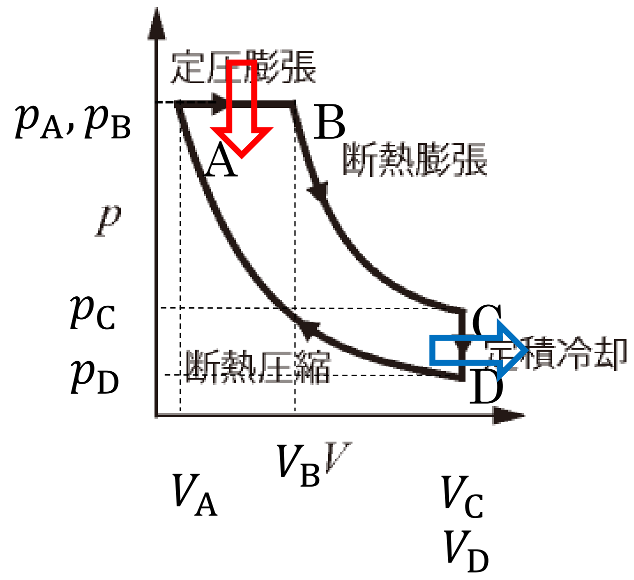
等積過程（定積過程）を考えると、$V_A = V_D$、$V_B = V_C$なので

$$\eta = 1 - \frac{T_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} - T_D \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T_A - T_D} = 1 - \frac{T_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} - T_D \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T_A - T_D} = 1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

となる。

この関係式はエンジンの設計のときにシリンダーの体積を考える上で、V_AとV_Bを考えるときに重要である。

スライド 30　練習問題３



①

過程	熱力学第一法則	W'
A→B	$dU = dQ + dW = dQ - pdV$	$\int_{Vi}^{Vf} pdV = -\Delta U$
B→C	$dU = dW = -dW'$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{k'}{V^{\gamma}} dV, -\int_{Ti}^{Tf} C_V dT$
C→D	$dU = dW = -pdV$	0
D→A	$dU = dW = -dW'$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{k'}{V^{\gamma}} dV, -\int_{Ti}^{Tf} C_V dT$

②　過程 A→B で外界が理想気体に熱を与える。

③　過程 C→D である。

解答例 1

④　W'に相当するループの面積を求める。

$$W'_{AB} = p_A(V_B - V_A) = nR(T_B - T_A)$$

$$W'_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C)$$

$$W'_{CD} = 0$$

$$W'_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A)$$

$$W' = W'_{AB} + W'_{BC} + W'_{CD} + W'_{DA} = nR(T_B - T_A) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A)$$

$$= nR(T_B - T_A) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)$$

⑤　外界が理想気体に与える熱Qは定圧過程（A→B）で与えられるので

$$Q = C_p \Delta T = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A)$$

熱効率ηは

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{nR(T_B - T_A) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)}{\frac{5}{2} nR(T_B - T_A)} = \frac{(T_B - T_A) + \frac{1}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)}{\frac{5}{2}(T_B - T_A)}$$

$$= \frac{2}{5} + \frac{\frac{1}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)}{\frac{5}{2}(T_B - T_A)} = \frac{2}{5} + \frac{3}{5}\frac{T_B - T_C + T_D - T_A}{T_B - T_A}$$

熱効率は温度差で決まることが示された。理想的な Diesel サイクルでは 40%の効率は保証されていることが分かる。

解答例２

④　W'に相当するループの面積を求める。**断熱過程のW'を内部エネルギー変化で考えると見通しがよくなる。**

$$W'_{AB} = p_A(V_B - V_A) = nR(T_B - T_A)$$

$$W'_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C) = \frac{nR}{\frac{5}{3} - 1}(T_B - T_C) = \frac{3}{2} nR(T_B - T_C) = C_V(T_B - T_C)\ (= -\Delta U_{BC})$$

$$W'_{CD} = 0$$

$$W'_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A) = \frac{3}{2} nR(T_D - T_A) = C_V(T_D - T_A)\ (= -\Delta U_{DA})$$

$$W' = W'_{AB} + W'_{BC} + W'_{CD} + W'_{DA} = nR(T_B - T_A) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A)$$

$$= nR(T_B - T_A) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)$$

$$= nR(T_B - T_A) + C_V(T_B - T_C + T_D - T_A)$$

⑤　外界が理想気体に与える熱Qは定圧過程（A→B）で与えられるので

$$Q = C_p \Delta T = C_p R(T_B - T_A)$$

熱効率ηは

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{nR(T_B - T_A) + C_V(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)}$$

$$= \frac{\left(C_p - C_V\right)(T_B - T_A) + C_V(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)}$$

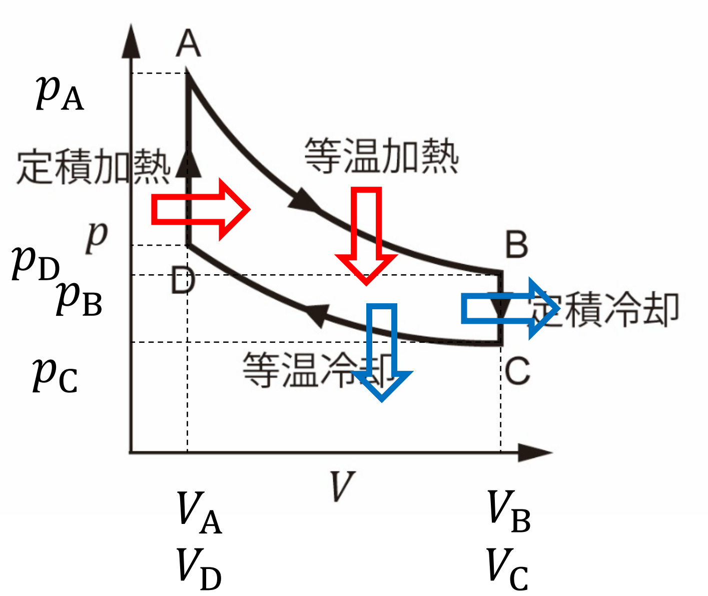
$$= 1 + \frac{-C_V(T_B - T_A) + C_V(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)} = 1 + \frac{C_V(-T_C + T_D)}{C_p(T_B - T_A)}$$

$$= 1 - \frac{C_V(T_C - T_D)}{C_p(T_B - T_A)} = 1 - \frac{T_C - T_D}{\gamma(T_B - T_A)}$$

熱効率は温度差で決まることが示された。

④～⑤の解答例のどちらでもよいが、考え方を確認すること。

スライド31　練習問題4



①

過程	熱力学第一法則	W'
A→B	$dU = 0 = dQ + dW = dQ - pdV$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{nRT}{V} dV$
B→C	$dU = dQ$	0
C→D	$dU = 0 = dQ + dW = dQ - pdV$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{nRT}{V} dV$
D→A	$dU = dQ$	0

②　過程 A→B と D→A で外界が理想気体に熱を与える。

③　過程 B→C と C→D で理想気体が外界に熱を与える。

④　W'に相当するループの面積を求める。

$$W'_{AB} = \int_{VA}^{VB} \frac{nRT}{V} dV = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W'_{BC} = 0$$

$$W'_{CD} = nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$W'_{DA} = 0$$

$$W' = W'_{AB} + W'_{BC} + W'_{CD} + W'_{DA} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} + 0 + nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C} + 0 = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

定積過程から、$V_A = V_D$、$V_B = V_C$なので、

$$W' = nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A} + nRT_C \ln\frac{V_D}{V_C} == nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A} - nRT_C \ln\frac{V_C}{V_D} = nR(T_A - T_C)\ln\frac{V_B}{V_A}$$

⑤　外界が理想気体に与える熱Qは

$$Q = Q_{DA} + Q_{AB} = C_V(T_A - T_D) +\ nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A}$$

熱効率ηは

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{nR(T_A - T_C)\ln\frac{V_B}{V_A}}{C_V(T_A - T_D) +\ nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A}} = \frac{(T_A - T_C)\ln\frac{V_B}{V_A}}{\frac{5}{2}(T_A - T_D) +\ T_A \ln\frac{V_B}{V_A}}$$

スターリングエンジンの構造で定積冷却で出た熱を定積加熱の際に用いる仕組み（再生器）を設けているので、上記の熱効率を求める際にQ_{DA}は考えなくてもよい。このとき、次の関係式となる。

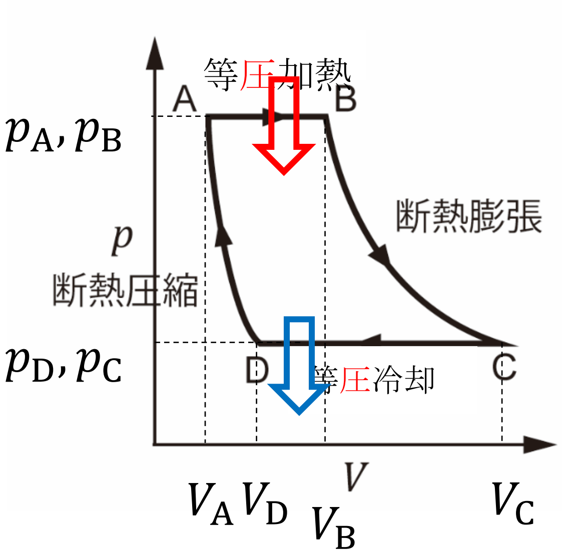
$$\eta = \frac{nR(T_A - T_C)\ln\frac{V_B}{V_A}}{nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_A - T_C}{T_A} = 1 - \frac{T_C}{T_A}$$

カルノーサイクルと同じ式になる。

上記のどちらかの熱効率の関係式のどちらでもよい。ただし、考え方が重要である。

スライド 32　練習問題５

図の中の表記の定圧過程で表記が間違っていた箇所がありますので訂正します。



①

過程	熱力学第一法則	W'
A→B	$dU = dQ + dW = dQ - pdV$	pdV
B→C	$dU = dW = -dW'$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{k'}{V^\gamma} dV, -\int_{Ti}^{Tf} C_V dT$
C→D	$dU = dQ + dW = dQ - pdV$	pdV
D→A	$dU = dQ = -dW'$	$\int_{Vi}^{Vf} \frac{k'}{V^\gamma} dV, -\int_{Ti}^{Tf} C_V dT$

②　過程 A→B で外界が理想気体に熱を与える。

③　過程 C→D で理想気体が外界に熱を与える。

解答例１　訂正あり

④　W'に相当するループの面積を求める。

$$W'_{AB} = p_A(V_B - V_A) = nR(T_B - T_A)$$

$$W'_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C)$$

$$W'_{CD} = p_A(V_D - V_C) = nR(T_D - T_C)$$

$$W'_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A)$$

$$W' = W'_{AB} + W'_{BC} + W'_{CD} += nR(T_B - T_A) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C) + nR(T_D - T_C) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A)$$

$$= nR(T_B - T_A + T_D - T_C) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)$$

⑤　外界が理想気体に与える熱Qは

$$Q = H = Q_{AB} = C_p(T_B - T_A)$$

熱効率ηは

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{nR(T_B - T_A + T_D - T_C) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)}$$

$$= \frac{(T_B - T_A + T_D - T_C) + \frac{3}{2}(T_B - T_C + T_D - T_A)}{\frac{5}{2}(T_B - T_A)} = \frac{\frac{5}{2}(T_B - T_C + T_D - T_A)}{\frac{5}{2}(T_B - T_A)}$$

$$= 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$

解答例２

④　断熱過程のW'を内部エネルギー変化であらわすと、見通しがよくなる。

$$W'_{AB} = p_A(V_B - V_A) = nR(T_B - T_A)$$

$$W'_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C) = C_V(T_B - T_C)\ \ (= -\Delta U_{BC})$$

$$W'_{CD} = p_A(V_D - V_C) = nR(T_D - T_C)$$

$$W'_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A) = C_V(T_D - T_A)\ \ (= -\Delta U_{DA})$$

$$W' = W'_{AB} + W'_{BC} + W'_{CD} + W'_{DA} = nR(T_B - T_A) + C_V(T_B - T_C) + nR(T_D - T_C) + C_V(T_D - T_A)$$

$$= nR(T_B - T_A + T_D - T_C) + C_V(T_B - T_C + T_D - T_A)$$

⑤　外界が理想気体に与える熱Qは

$$Q = H = Q_{AB} = C_p(T_B - T_A)$$

熱効率ηは

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{nR(T_B - T_A + T_D - T_C) + C_V(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)} = \frac{(nR + C_V)(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)}$$

$$= \frac{C_p(T_B - T_C + T_D - T_A)}{C_p(T_B - T_A)} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$