Ⓝ 2017.08.04
R 2020.03.10

東北大学大学院

熱力学院試問題

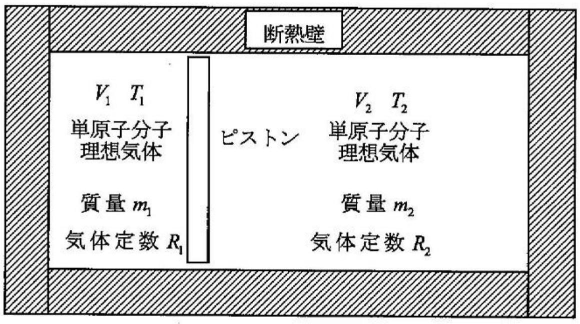
これまで解き貯めてきた院試問題を公開します.
営利目的以外でしたら，自由にお使いください.
ただし，間違いがあると思いますので，その責は負いかねます.
これからも，元気なうちは解き続けていこうと思います.

管理人

2005 年

１図に示すように，断熱されたシリンダー内が，ピストンで領域 1，2 に仕切られている．領域 1 には単原子分子の理想気体（質量m_1，気体定数R_1）が，領域 2 には別の単原子気体（質量m_2，気体定数R_2）が，それぞれ温度T_1，T_2で封入されている．ピストンは初期状態では領域 1，2 の圧力差に抗して固定されているが，固定を外せば滑らかにゆっくり動いて領域 1，2 の圧力の均衡と共に停止する．初期状態における領域 1，2 の体積をV_1，V_2とする．なお，各領域はピストンで仕切られており，気体の混合は無いものとする．

1）ピストンを介した熱伝導がない場合に，ピストンの固定を外して自由に移動可能としたとき，ピストンが移動を止めて領域 1，2 が釣り合い状態に達したときの体積，温度および圧力を領域 1，2 それぞれについて示せ．
2）領域 1，2 がピストンを介して良好な熱伝導を行える場合は，上記の釣り合いはどうなるか．体積，温度および圧力を領域 1，2 それぞれについて示せ．
3）ピストンを取り去った場合の，平衡状態における領域全体の温度および圧力を示せ．ピストンの体積は無視する．



解答

　かなりの難問である．大阪大学でも同様な問題が 2009 年、2010 年、2011 年に出題されている．

1）題意より，領域 1 および 2 は，それぞれ，断熱変化をする．領域 1 と領域 2 の気体は単原子分子だから，比熱比κは等しい．
変化後の状態を添え字 B で表すと，領域 1 に対して次式が成り立つ,

$$p_1V_1^\kappa = p_{1B}V_{1B}^\kappa$$

$$\frac{p_1}{p_{1B}} = \left(\frac{V_{1B}}{V_1}\right)^\kappa$$

領域 2 に対しても同様に,

$$p_2V_2^\kappa = p_{2B}V_{2B}^\kappa$$

$$\frac{p_{2\mathrm{B}}}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_{2B}}\right)^\kappa$$

題意より，$p_{1B} = p_{2B} = p$だから,

$$\frac{p_1}{p_{1B}} \times \frac{p_{2\mathrm{B}}}{p_2}$$

$$= \frac{p_1}{p} \times \frac{p}{p_2}$$

$$= \frac{p_1}{p_2}$$

$$= \left(\frac{V_{1B}}{V_1}\right)^\kappa \left(\frac{V_2}{V_{2B}}\right)^\kappa$$

$$= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa \left(\frac{V_{1B}}{V_{2B}}\right)^\kappa$$

$$= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa \left(\frac{V_{1B}}{V - V_{1B}}\right)^\kappa$$

$$\therefore \frac{p_1}{p_2}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\kappa = \left(\frac{V_{1B}}{V - V_{1B}}\right)^\kappa$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \frac{V_{1B}}{V - V_{1B}}$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)(V - V_{1B}) = V_{1B}$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)V - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)V_{1B} = V_{1B}$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)V=\left\{1+\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\right\}V_{1B}$$

$$\therefore V_{1B}=\frac{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}{1+\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}V$$

$$V_{2B}=\left\{1-\frac{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}{1+\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}\right\}V$$

$$pV_{1B}=m_1R_1T_1$$

$$\therefore p=\frac{m_1R_1T_1}{V_{1B}}$$

$$=m_1R_1T_1\frac{1+\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)V}$$

2）ピストンが固定されて熱伝導を行うのか，あるいは，小問 1）の変化の後，熱伝導を行うか明確でない（問題の不備）．ここでは，小問 1）とは独立に熱伝導を行うと考えた．

釣り合い後の温度を$T(=T_{1B}=T_{2B})$とすれば，エネルギー保存則より，

$$m_1c_{v1}(T-T_1)+m_2c_{v2}(T-T_2)=0$$

$$m_1\frac{1}{\kappa-1}R_1(T-T_1)+m_2\frac{1}{\kappa-1}R_2(T-T_2)=0$$

これを T について解くと

$$\left(\frac{m_1R_1+m_2R_2}{\kappa-1}\right)T=\frac{1}{\kappa-1}(m_1R_1T_1+m_2R_2T_2)$$

$$\therefore T=\frac{m_1R_1T_1+m_2R_2T_2}{m_1R_1+m_2R_2}$$

領域 1，領域 2 共に体積変化はないから，

$$p_{1B}V_1 = m_1R_1T$$

$$p_{1B} = \left(\frac{m_1R_1}{V_1}\right)\frac{m_1R_1T_1 + m_2R_2T_2}{m_1R_1 + m_2R_2}$$

同様にして，

$$p_{2B} = \frac{m_2R_2T}{V_2}$$

$$= \left(\frac{m_2R_2}{V_2}\right)\frac{m_1R_1T_1 + m_2R_2T_2}{m_1R_1 + m_2R_2}$$

3）

混合後の平行温度 T は，小問 2）より，

$$T = \frac{m_1R_1T_1 + m_2R_2T_2}{m_1R_1 + m_2R_2}$$

領域 1 の気体の分圧p_{1E}とすると，次式が成り立つ.

$$p_{1E}V = m_1R_1T$$

$$p_{1E} = \frac{m_1R_1T}{V} = \frac{m_1R_1T}{V}$$

同様に，領域 2 の気体の分圧p_{2E}は

$$p_{2E} = \frac{m_2R_2T}{V}$$

したがって，平衡状態の圧力pは

$$p = p_{1E} + p_{2E} = \frac{m_1R_1 + m_2R_2}{V}T$$

$$= \left(\frac{m_1R_1 + m_2R_2}{V}\right)\frac{m_1R_1T_1 + m_2R_2T_2}{m_1R_1 + m_2R_2}$$

$$= \frac{m_1R_1T_1 + m_2R_2T_2}{V}$$

２作動ガス流量10 kg/s，入口温度 300K，タービン入口温度 1000K，圧力比 16 のガスタービンエンジンの過程をブレイトンサイクルとして考える．以下の問いに答えよ．ただし，エンジンは気圧 100kPa，300K の環境下で作動している．作動ガスは，定圧比熱と比熱比がそれぞれ$1\ kJ/(kg\cdot K)$および$4/3$の理想気体とする．必要ならば下記の近似値を用いてもよい．

$$\sqrt{2}=1.4,\ \sqrt{3}=1.7,\ \sqrt{5}=2.2,\ \sqrt{7}=2.6, \sqrt{10}=3.2$$

1）このサイクルを示す p-V 線図を描け．ただし，各過程の始まりと終わりにおける温度と圧力を示すこと．

2）燃料の発熱量を$40\ MJ/l$としたとき，このエンジンの燃料消費率（単位時間あたりの燃料消費量）を計算せよ．

3）このサイクルを示す T-s 線図を描け．ただし，各過程の始まりと終わりにおける温度を示すこと．

4) このサイクル中の等圧膨張過程について, その始まりと終わりにおける T-s 線図上の傾きを求めよ．

解答

1）

　まずは，$p-v$線図と$T-s$線図を描いてみよう．ガスサイクルはここから始まります．

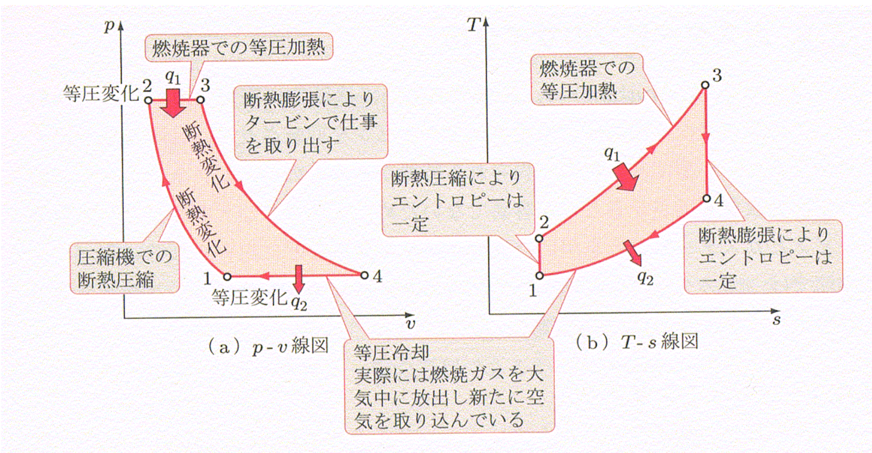


図 8.14　ブレイトンサイクル

$T_1=300K,\ p_1=100kPa$

$$T_2=T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}=300\times16^{\frac{\frac{4}{3}-1}{\frac{4}{3}}}=300\times16^{\frac{1}{4}}=600K$$

$p_2 = 16p_1 = 1600kPa$

$T_3 = 1000K$,
$p_3 = p_2 = 1600kPa$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad = 1000 \times \left(\frac{1}{16}\right)^{\frac{1}{4}} = 500\mathrm{K}$$

$p_4 = p_1 = 100kPa$
2）空気 1kg あたりの供給熱量：
$\mathrm{q}_1 = c_v(T_3 - T_2)\mathrm{m}_a = 1 \times (1000 - 600) \times 10 = 4000$ kJ/kgK
燃料消費量 B

$$\mathrm{B} = \frac{4000}{40000} = 0.4l/s$$

3）省略

4）
熱力学第一法則より，
$Tds = c_\mathrm{p}dT - vdp$
等圧変化では$dp = 0$であるから，式（2）より，
$Tds = c_\mathrm{p}dT$

$$\left(\frac{dT}{ds}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

点 2 における傾き：

$\frac{T}{c_p} = \frac{600}{1} = 600$ 1/kJ

点 3 における傾き：

$\frac{T}{c_p} = \frac{1000}{1} = 1000$ 1/kJ

３空気を作動流体とし，初期状態（圧力$p_1 = 2.5Mpa$，温度$T_1 = 700K$）から，周囲条件（圧力$p_2 = 0.1Mpa$，温度$T_2 = 298K$）まで状態変化する系に関する以下の問いに答えよ．ただし，空気の定圧比熱$c_p = 1.01kJ/(kg \cdot K)$，ガス定数$R = 0.287\mathrm{kJ}/(kg \cdot K)$および$\log(700/298) = 0.854$および$\log 25 = 3.22$の近似値を用いてよい．

1） この系が定常流動系である時，空気の比エクセルギーe_1を求めよ．

2） この系が閉じた系（非流動系）である時，空気の比エクセルギーe_2を求めよ．

3） $p - v$線図を用いてe_1およびe_2に相当する部分を示せ．

解答

1）

定常流動系のエクセルギーe_1は

$e_1 = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0)$

$(h_1 - h_0) = c_p(T_1 - T_0) = 1.01 \times (700 - 298) = 406.02kJ/kg$

$(s_1 - s_0) = \int_0^1 \left(c_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p}\right)$

$= c_p log\frac{T_1}{T_0} - Rlog\frac{p_1}{p_0} = 1.01 \times \log\frac{700}{298} - 0.287log\frac{2.5}{0.1} = -0.0616kJ/kg \cdot K$

$e_1 = 406.02 + 298 \times (-0.0616) = 424.4kJ/kg$

2）

密閉系のエクセルギーe_2は

$e_2 = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0) + p_0(v_1 - v_0)$

$= e_1 - v_1(p_1 - p_0)$

$v_1 = \frac{MRT_1}{p_1} = \frac{1 \times 0.287 \times 10^3 \times 700}{2.5 \times 10^6} = 0.08036m^3$

$e_1 = e_1 - v_1(p_1 - p_0) = 424.4 - 0.080 \times 10^{-3} \times (2.5 \times 10^6 - 0.1 \times 10^6)$

$= 231.5\mathrm{kJ/kg}$

3）

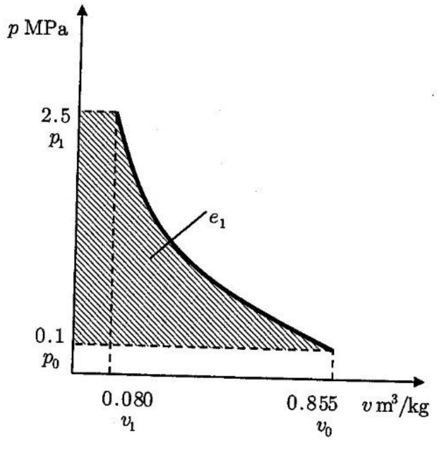


図 4.3　p–v 線図 e_1 の図示

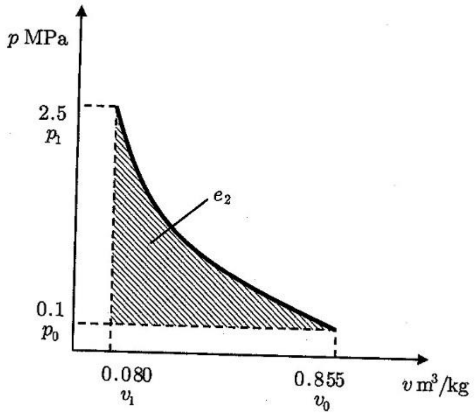


図 4.4　p–v 線図 e_2 の図示 3

2006 年

２理想気体を準静的に圧縮する定常流動系としての圧縮機を考える．圧縮機入口における気体温度および力をそれぞれT_1, p_1とし，圧縮機出口における気体圧力をp_2とする．二つの圧縮過程，すなわち，等温過程および断熱（等エントロピー）過程を仮定し，以下の問いに答えよ．ただし，機体の運動エネルギーおよびテンシャルエネルギーの変化は無視せよ．

1) ポリトロープ過程について説明し，等温過程および断熱（等エントロピー）過程の場合の各々のポリトロープ指数を示せ．

2）*p-v* 線図の等温線の勾配を，等エントロピー線の勾配と比熱比κを用いて表せ．さらに，等温線の勾配の絶対値と等エントロピー線の勾配の絶対値を比較し，どちらが大きいかを理由を付して述べよ．

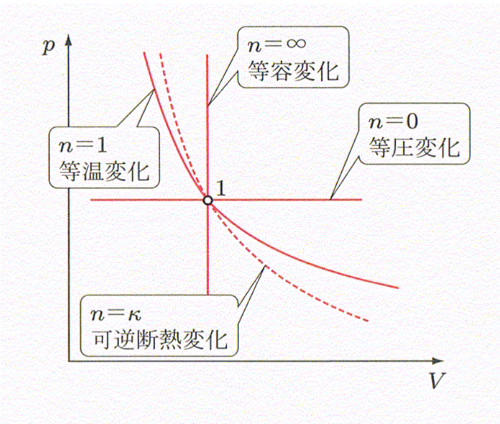
3）圧力p_1, p_2および比熱比κを用い，圧縮過程が等温過程である場合の単位質量流量当たりの圧縮工業仕事l_Tと圧縮過程が断熱（等エントロピー）過程である場合の単位質量流量当たりの圧縮工業仕事l_sとの比l_T/l_sを表せ．

4）　3）で求めた等温圧縮過程の場合と断熱（等エントロピー）過程の場合の圧縮工業仕事に相当する部分を各々　*p-v* 線図に面積で示し．両者の仕事のどちらが大きいかを理由を付して述べよ．

解答

1）ポリトロープ変化は$pv^n = const.$で記述される変化で，
等温変化：$pv = const.$で記述される変化で，ポリトロープ指数 n=1
可逆断熱変化：$pv^\kappa = const.$ で記述される変化で，ポリトロープ指数 $n=\kappa$
$\kappa > 1$だから，等温線より断熱線の方が傾きが急になる．

2）*p-v* 線図上における等温線，等エントロピー線の傾き：



等温変化：$pv = const.$
可逆断熱変化：$pv^{\kappa} = const.$
$\kappa > 1$だから，等温線より断熱線の方が傾きが急になる．

3）圧力p_1からp_2に等温圧縮する際の工業仕事l_Tは，

$$l_t = -\int_1^2 v dp$$

$$= -RT\int_1^2 \frac{1}{p} dp$$

$$= -RT_1 log\frac{p_2}{p_1}$$

圧力p_1からp_2に断熱圧縮する際の工業仕事l_sは，

$$l_t = -\int_1^2 v dp$$

$$= p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 \cdot \int_1^2 \left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{1}{\kappa}} dp$$

$$= p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 \cdot \int_1^2 p^{-\frac{1}{\kappa}} dp$$

$$= -\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 \left(p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right)$$

$$= -\frac{\kappa}{\kappa - 1}\left(p_2^{\frac{1}{\kappa}} v_2 p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right)$$

$$= -\frac{\kappa}{\kappa - 1}\left(p_2 v_2 - p_1 v_1\right)$$

$$= \frac{\kappa}{\kappa - 1} R\left(T_1 - T_2\right)$$

$$= c_p\left(T_1 - T_2\right)$$

$$= \left(h_1 - h_2\right)$$

4）2）における図を参照．
圧力$p_1 \rightarrow p_2$への圧縮過程では，断熱圧縮の方が圧縮仕事は大きくなり，
圧力$p_2 \rightarrow p_1$への膨張過程では，断熱圧縮の方が膨張仕事は小さくなる．

ブレイトンサイクルで，圧縮行程に中間冷却を，膨張行程に再熱を採用するのは，断熱変化を少しでも等温変化に近づけようとする努力なのである．

2007 年

１　次の問いに答えよ

1）準静的過程における物質の内部エネルギーの微小変化 du および比エンタルピーの微少変化 dh を，温度 T，比エントロピーs，圧力 p，比体積 v を用いて表せ.

2）ヘルムホルツ自由エネルギーの式を用いて，次のマクスウェルの関係式を導け.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

3）次の関係式が成り立つことを示せ．ただし，c_vは定積比熱，c_pは定圧比熱である.

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

4）体積変化が無視できる質量の物質を考える．この物質の比熱 c は一定とする．温度がT_1から$T_2(> T_1)$まで変化したとき，のエントロピー変化を表す式を示せ.

5）質量$50kg$，温度 $700K$の鋼が，質量$100kg$，温度$300K$のオイルに投入された．鋼とオイルの体積変化は無視でき，比熱は一定で，それぞれ $0.5kJ/(kgK)$，$1.75kJ/(kgK)$であるとする．鋼とオイルからなる系が断熱状態にあるとき，熱平衡に達したときの系のエントロピー変化量を求めよ．必要ならば近似値$log5 = 1.6, log6 = 1.8, log7 = 2.0, log10 = 2.3$を用いよ.

解

（1）熱力学第一法則および第二法則より，

$dq = du + pdv,\qquad dq = Tds$

$Tds = du + pdv$

$du = Tds - pdv \qquad (1)$

一方，

$h = u + pv$

これを全微分して,

$dh = du + pdv + vdp$

$du + pdv = dh - vdp \qquad (2)$

式(1)に代入して，

$dh - vdp = Tds - pdv$

$dh = Tds - pdv + vdp$

（2）Helmholtz の自由エネルギー f ： $f = u - Ts$

全微分して，

$df = du - Tds - sdT$

$= -pdv - sdT$

$f = f(v,T)$ と考えられるから， $f = f(v,T)$ の全微分は，

$$df = \left(\frac{\partial f(v,T)}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial f(v,T)}{\partial T}\right)_v dT$$

$\left(\frac{\partial f(v,T)}{\partial v}\right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial f(v,T)}{\partial T}\right)_v = -s$ となるから，

$$\frac{\partial^2 f(v,T)}{\partial T \partial v} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \qquad \frac{\partial^2 f(v,T)}{\partial v \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

（3）定容比熱 C_v は：

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

Maxwell の関係式より， $\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$だから，

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

定圧比熱 C_p は：

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

Maxwell の関係式より， $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$だから，

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p - c_v = T\left\{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right\}$$

（4）熱力学第一法則および第二法則より，

$dq = du + pdv,\qquad dq = Tds$

$Tds = c_v dT + pdv$

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + \frac{pdv}{T}$$

$$\therefore \mathrm{s}_{12} = c_v\int_1^1 \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{pdv}{T}$$

体積変化が無視できることから，$dv = 0$，

$$\mathrm{s}_{12} = c_v\int_1^1 \frac{dT}{T} = c_v log\frac{T_2}{T_1}$$

（5）比熱をc_1, c_2，質量をm_1, m_2，平衡温度をT_mとすれば，

エネルギー保存則より，

$c_1 m_1(T_m - T_1) + c_2 m_2(T_m - \mathrm{T}_2) = 0$

$(c_1 m_1 + c_2 m_2)T_m - (c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2) = 0$

$$\therefore T_m = \frac{c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2}$$

温度T_1の物体のエントロピー変化：

$$\mathrm{s}_1 = c_1\int_1^2 \frac{dT}{T} + R\int_1^2 \frac{pdv}{T}$$

題意より$dv = 0$

$$\mathrm{s}_1 = c_1\int_{\mathrm{T}_1}^{T_m} \frac{dT}{T} = c_1 log\frac{T_m}{T_1}$$

同様にして，温度T_2の物体のエントロピー変化：

$$\mathrm{s}_2 = c_2\int_{T_2}^{T_m} \frac{dT}{T} = c_2 log\frac{T_m}{T_2}$$

全体のエントロピー変化：$\Delta\mathrm{s} = s_1 + s_2$

$$= c_1 log\frac{T_m}{T_1} + c_2 log\frac{T_m}{T_2}$$

$$= (c_1 + c_2) log \frac{T_m^2}{T_1 T_2}$$

$$= (c_1 + c_2) log \frac{\left(\frac{c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2}\right)^2}{T_1 T_2}$$

２次の問いに答えよ．

1）図 1 は純粋物質の p-T 線図を示しており，p は圧力，T は温度である．曲線 DE は蒸発曲線である．A 相，B 相，C 相および点 D，点 E の名称を記せ．

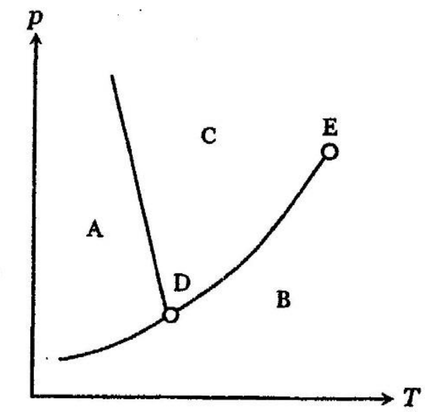


図１　純粋物質の p-T 線図

2）気相と液相が平衡状態にあるとき，クラペイロン・クラウジウス式が次式のように与えられる．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_v - v_L)}$$

ここに，v_vは気相の比体積，v_Lは液相の比体積，rは蒸発潜熱である．液相の比体積が気相の比体積に比べ無視できるとき，蒸発曲線の勾配$\frac{dp}{dT}$を r, p, R, T を用いて表せ．ただし，気相は理想気体とし気体定数を R とする．

3）問（2）の結果を用いて，温度T_1およびT_2における蒸発曲線上の圧力をそれぞれp_1およびp_2とするとき，圧力比$\frac{p_2}{p_1}$を r, R, T_1, T_2を用いて表せ．

4）問（2）に示したクラペイロン・クラウジウス式を，気相と液相が平衡状態にあるとき両相のギブス自由エネルギーが等しいことを用いて導け．

解

（1）

A 相：固相

B 相：液相

C 相：気相

D 点：三重点

E 点：臨界点

（2）

液相の比体積が気相の比体積に比べて小さく，気相を理想気体とすると，状態方程式は：

$$v'' = \frac{RT}{p}$$

クラペイロン・クラウジウスの式は，次式のように近似することができる．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{rp}{RT^2}$$

（3）

$\frac{dp}{dT} = \frac{rp}{RT^2}$より変数を分離すると，

$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{R}\frac{dT}{T^2}$$

$$\log\frac{p_1}{p_1} = -\frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = exp\left\{\frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right\}$$

（4）

飽和液の Gibbs の自由エネルギg'と乾き飽和蒸気の Gibbs の自由エネルギg''は等しいので，式（1）で表される．

$$g' = g'' \qquad (1)$$

圧力を p から $p+dp$ に微小変化させると，温度は T から $T+dT$ に微小変化する．この時，Gibbs の自由エネルギーは g から $g+dg$ に微小変化するが，飽和液と乾き飽和蒸気の Gibbs の自由エネルギーは等しいので，式（2）となる．

$g' + dg' = g'' + dg''$　　（2）
式（1），（2）より，
$dg' = dg''$　（3）
ところで，
$dq = d\mathrm{u} + pdv = Tds$
したがって，
$du = Tds - pdv$　　（4）
式（3）より，
$g = u + pv - Ts$　　（3）
全微分して，
$dg = du + d(pv) - d(Ts)$　　（5）
式（4）を式（5）に代入して，
$dg = Tds - pdv + pdv + vdp - Tds - sdT = vdp - sdT$　　（6）
飽和液と乾き飽和蒸気に対して，式（6）は以下のように書き表せる．
$v'dp - s'dT = v''dp - s''dT$　　（7）
$(v'' - v')dp = (s'' - s')dT$
これを変形して，
$\frac{dp}{dT} = \frac{s''-s\prime}{v''-v\prime}$　（7）’
蒸発熱 r は$r = T(s'' - s')$だから，
$(s'' - s') = \frac{r}{T}$　　（8）
式（7）’，（8）より，
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{r}{Tv'}$$
$r = (v'' - v')T\frac{dp}{dT}$　（9）

東北大はクラペイロン・クラウジウスの式がよく出題されます．ちゃんと勉強しておきましょう．

2008 年

２図 1 は，ある冷凍サイクルの *T-s* 線図と作動流体の飽和液腺，乾き飽和蒸気線である．状態 1 から 2 への変化は，比熱比$\kappa(=4/3)$が一定の理想気体の可逆断熱変化とする．また，状態 2 から 4，および状態 5 から 1 への変化は等圧変化，状態 4 から 5 への変化は等エンタルピー変化とする．ただし，蒸気の気体定数 R は$0.460kJ/(kg\cdot K)$であり，状態 1 の温度T_1は 350K，比エンタルピーh_1は$2640kJ/kg$，比エントロピーs_1は$7.66kJ/(kg\cdot K)$である．この冷凍サイクルについて次の問いに答えよ．

1）図 1 の点 A の名称を記せ．

2）状態 2 と 1 の圧力比p_2/p_1が 16 であるとき，温度比T_2/T_1と状態 2 の比エンタルピーh_2を求めよ．

3）圧力p_2における乾き飽和蒸気の比エンタルピーと蒸発潜熱は，それぞれ$2760kJ/kg$と$2060kJ/kg$である．状態 4 の比エンタルピーh_4を求めよ．

4）湿り蒸気の乾き度の定義を記せ．

5）圧力p_1における蒸発潜熱が$2320kJ/kg$であるとき，状態 5 の乾き度x_5と比エントロピーs_5を求めよ．

6）この冷凍サイクルがヒートポンプとして作動する場合の動作係数（成績係数）ε_Hを求めよ．

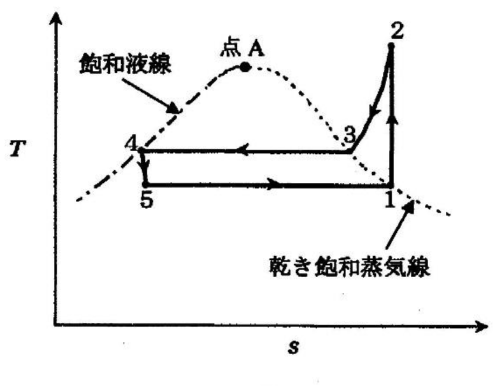


図 1

解　答

1）臨界点

2）

$p_1 v_1^{\kappa} = p_2 v_2^{\kappa}$

$pv = RT$より，

$$v = \frac{RT}{p}$$

$$p_1 \left(\frac{RT_1}{p_1}\right)^{\kappa} = p_2 \left(\frac{RT_2}{p_2}\right)^{\kappa}$$

$$p_1 \left(\frac{T_1}{p_1}\right)^{\kappa} = p_2 \left(\frac{T_2}{p_2}\right)^{\kappa}$$

$$p_1^{1-\kappa} T_1^{\kappa} = p_2^{1-\kappa} T_2^{\kappa}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\kappa} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1-\kappa} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\kappa-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$\kappa = \frac{4}{3}$だから，$\frac{\kappa-1}{\kappa} = \frac{\frac{4}{3}-1}{\frac{4}{3}} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{4}{3}} = \frac{1}{4}$

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{4}} = 16^{\frac{1}{4}} = 2$$

したがって，

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 350 \times 2 = 700$$

$h_2 = s_2 T_2 = s_1 T_2$

$= 7.66 \times 700 = 5362\ kJ/kg$

問題文中には，「1→2 の変化は，比熱比が一定の理想気体の可逆断熱変化である」と記述されている．したがって，h_2は，次式で求められるはずである．

$$h_2 = c_p T_2 = \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT_1$$

$$= \frac{\frac{4}{3}}{\frac{4}{3} - 1} \times 0.46 \times 350 = 1.84 \times 350 = 644\ kJ/kg$$

となり，h_3より低くなり，矛盾する．

$T_1 = 350$，$h_1 = 2640$ よりc_pを求めると，7.54 となり，

$\dfrac{\kappa}{\kappa-1}R$より求めた 1.84 より大きい．

これは，明らかに問題の不備である．

3）
3→4 は等圧凝縮だから，蒸発熱をrとすると，
$r = h_3 - h_4$
$\therefore\ h_4 = h_3 - r$
$= 2760 - 2060$
$= 700$ kJ/kg

4）

$$x = \frac{1\ kg\text{の湿り蒸気に含まれる乾き飽和蒸気の質量}}{\text{湿り蒸気 1 kg}}$$

5）
蒸発熱が 2320 kJ/kg であることから，圧力$p_1(=p_5)$における飽和水のエンタルピーを$h_{5'}$とすると，
$r = h_1 - h_{5'}$
$\therefore\ h_{5'} = h_1 - r$
$= 2640 - 2320 = 320\ kJ/kg$

4→5 は等エンタルピー変化だから，
$h_5 = h_4 = 700\ kJ/kg$
状態 5 における乾き度をxとすると，
$h_5 = h_4 = (1-x)h_{5'} + xh_1$
$\therefore x = \dfrac{h_4 - h_{5'}}{h_1 - h_{5'}}$
$= \dfrac{700-320}{2640-320} = \dfrac{320}{2320} = 0.138$

圧力p_1における飽和水のエントロピーを$s_{5'}$とすると，
$T_1(s_1 - s_{5'}) = r$
$\therefore\ s_{5'} = s_1 - \dfrac{r}{T_1}$

$$= 7.66 - \frac{2320}{350} = 1.03\ kJ/kgK$$

$$s_5 = (1 - x)s_{5'} + xs_1$$

$$= (1 - 0.138) \times 1.03 + 0.138 \times 7.66 = 1.945\ kJ/kgK$$

6）

ヒートポンプの動作係数ϵ_{H}は，低熱源から吸収する熱量をQ_L，高熱源に排出する熱量をQ_H，外部からの仕事をWとすると，

$$\varepsilon_H = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

$$= \frac{h_2 - h_4}{(h_2 - h_4) - (h_1 - h_5)}$$

$$= \frac{h_2 - h_4}{(h_2 - h_4) - (h_1 - h_4)}$$

$$= \frac{h_2 - h_4}{h_2 - h_1}$$

$$= \frac{5362 - 700}{5362 - 2640} = \frac{4662}{2722} = 1.71$$

2009 年

１次の問いに答えよ．

1）次の用語を簡潔に説明せよ．

a 示量性状態量

b 理想気体のマイヤーの関係式

c ヒートポンプの成績係数（COP）

d ジュール・トムソン効果

e クラペイロン・クラウジウスの式

2）質量 1kg の理想気体を準静的に 2 段階で膨張させる場合を考える．最初，気体の圧力p_1，温度T_1の状態 1 から圧力p_2の状態 2 まで等温膨張させる．次に，状態 2 から圧力p_3の状態 3 まで断熱膨張させる．このとき，各状態における比体積$v_i(i = 1,2,3)$および各々の膨張過程で気体のする仕事と加えるべき熱量を$p_i(i = 1,2,3)$，T_1，気体定数 R および気体の比熱比κを用いて表せ．

3）熱容量が共にC ，温度がそれぞれT_1および$T_2(T_2 > T_1)$の 2 つの物体 1 および 2 があり，2 つの物体はいずれも周囲とは断熱されている．物体の熱容量は温度に依存せず，物体の変形もないものとする．

a）2 つの物体を熱源としてカルノーサイクルを作動させた場合の最大熱効率を求めよ．ただし$C = \infty$とする．

b）2 つの物体を互いに熱的に接触させ，熱力学的平衡状態になるまで放置した時のエントロピー変化を求め，この過程が不可逆過程であることを示せ．ただし$C \neq \infty$とする．

解　答

（1）省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう．

（2）

1→2 は等温変化だから，仕事W_{12}は，

$$W_{12} = \int_1^2 p dv$$

$$= p_1 v_1 \int_1^2 \frac{dv}{v}$$

$= RT_1 log\frac{v_2}{v_1}$

$= RT_1 log\frac{p_1}{p_2}$

そのときの加熱Q_{12}は，
熱力学第一法則$dq = du + dw$において，
$du = 0$だから，

$Q_{12} = RT_1 log\frac{p_2}{p_1}$

2→3 は断熱膨張だから，仕事W_{23}は，
$W_{23} = u_2 - u_3$
$= c_v(T_2 - T_3)$

$= c_v T_2 \left(1 - \frac{T_3}{T_2}\right)$

$= \frac{1}{\kappa - 1} RT_2 \left\{1 - \left(\frac{p_3}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right\}$

そのときの加熱Q_{23}は，2→3 は断熱膨張だから，$Q_{23} = 0$

（3）
a）高熱源T_2から得る熱量をQ_H，低熱源T_1へ捨てる熱量をQ_Lとすると，

カルノーサイクルの熱効率は：$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

b）平衡温度をT_mとすれば，
温度T_2の物体が失う熱量：$Q_1 = c(T_2 - T_m)$
温度T_1の物体が得る熱量：$Q_2 = c(T_m - T_1)$
エネルギー保存則より，$Q_1 = Q_2$
従って，$c(T_2 - T_m) = c(T_m - T_1)$

$\therefore T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$

温度T_2の物体のエントロピー変化：$s_1 = log\frac{T_1 + T_2}{2T_2}$

温度T_1の物体のエントロピー変化：$s_2 = log\frac{T_1 + T_2}{2T_1}$

全体のエントロピー変化：$\Delta s = s_1 + s_2$

$$= log\frac{T_1+T_2}{2T_1} + log\frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

$$= log\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

$$= log\left[1+\frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1T_2}\right]$$

$\frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1T_2} \geq 0$だから，$\left[1+\frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1T_2}\right] > 1$

したがって，$log\left[1+\frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1T_2}\right] > 0$

エントロピーは常に増加し，この過程は不可逆である．

対数関数が正になる条件は，真数が 1 以上を思い出しましょう．

２図 1 に示す理想的なブレイトンサイクルで運転される動力プラントがある．作動流体は大気中の空気を使用する．このサイクルでは圧縮機はタービンと結合しており，圧縮機効率およびタービン効率は共に 100％である．圧縮機入口（状態 1）の空気の温度，圧力は 300K, 0.1MPa である．空気は，この圧縮機で 0.4MPa まで圧縮された後（1→2），加熱器で温度 900K まで加熱される（2→3）．その後，空気はタービンで圧力 0.1MPa まで膨張した後（3→4），圧力 0.1MPa の大気に放出される．図 2 はこのサイクルの温度―比エントロピー(*T-s*)線図である．空気を比熱比 1.4, 気体定数$0.3\ kJ/(kg \cdot K)$の理想気体と仮定して，以下の問いに答えよ．必要であれば近似値$4^{2/7} = 1.5$を用いてよい．

1）1→2，2→3 の各過程の名称を記せ．

2）空気の定積比熱および定圧比熱を求めよ．

3）空気の状態 2 における温度および状態 4 における温度を求めよ．

4）このサイクルにおいて，外部に 630kW の仕事を発生させるために必要な空気の質量流量を求めよ．

5）このサイクルに図 1 に示すような再生熱交換器を設置して，サイクルの熱効率向上を図った．この再生熱交換器では熱交換が完全に行われるものとして，高圧空気の再生熱交換器出口の状態を$2'$，低圧空気の再生熱交換器出口の状態を$4'$とするとき，$2'$，$4'$を *T-s* 線図上に図示せよ．また，このとき加熱器で空気の加えられる熱量を *T-s* 線図上に示せ．

6）再生熱交換器がない場合と問（5）の条件で再生熱交換器を設置した場合のサ

イクルの熱効率を各々求めよ.

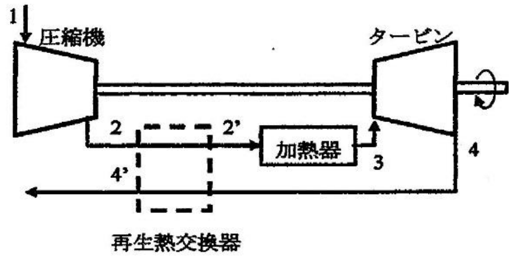


図 1

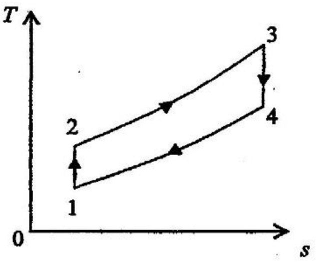


図 2

解　答（2009-2）

（1）

1→2：コンプレッサーにおける断熱圧縮

3→4：タービンにおける断熱膨張

（2）

省略

（3）

1→2：断熱圧縮だから,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

3→4：断熱膨張だから,

$$T_4 = T_3 \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

（4）

このガスタービンの比出力はタービンの比出力W_Tを，コンプレッサの比入力W_cを，とすれば,

$$W_T - W_c = (h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)$$
$$= c_p(T_3 - T_4) - c_p(T_2 - T_1)$$

（5）

（6）高熱源からの供給熱量Q_1を，低熱源に排出する熱量をQ_2とすれば，熱効率

ηは

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

題意より

$$Q_1 = c_p(T_3 - T_{2'})$$

$$Q_2 = c_p(T_{4'} - T_1)$$

したがって，

$$\eta = 1 - \frac{(T_{4'} - T_1)}{(T_3 - T_{2'})}$$

題意より，

$T_{2'} = T_4$，$T_{4'} = T_2$

$$\eta = 1 - \frac{(T_2 - T_1)}{(T_3 - T_4)}$$

$$= 1 - \frac{T_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}{T_3\left(1 - \frac{T_4}{T_3}\right)}$$

$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{1}{r}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$だから，

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_3}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_3}\frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_3} r^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

ブレイトンサクルとしては基本的な問題です．確実に得点しましょう．
断熱変化の工業仕事W_cはエンタルピーの差になるので，たとえば$p_1 \to p_2$の圧縮仕事W_cは，

$$W_c = \int_1^2 v dp = h_2 - h_1$$

$$= c_p(T_2 - T_1)$$

$$= c_p T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$$

$$= c_p T_1 \left\{ \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right\}$$

断熱変化の絶対仕事L_cは内部エネルギーの差になるので，

$$L_c = \int_1^2 p dv = u_2 - u_1$$

$$= c_v (T_2 - T_1)$$

$$= c_v T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$$

$$= c_v T_1 \left\{ \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right\}$$

　すなわち，断熱変化の絶対仕事L_cは圧縮始めの温度T_1と圧縮比v_1/v_2の関数，工業仕事W_cは圧縮始めの温度T_1と圧力比p_2/p_1の関数として表せることを頭に入れておきましょう．ガスサイクルを扱う上で，基本です．

2010 年

１次の問いに答えよ

1）以下の用語を簡潔に説明せよ.

a 熱力学的平衡

b 第 1 種永久機関

c 自由膨張

d カルノーヒートポンプ

2）圧力p_1，温度T_1，比体積v_1の作動流体が等圧下で準静的に加熱されて，比体積がv_2となった. 作動流体は1.0kg の理想気体であり, 定圧比熱をc_pとするとき，以下の諸量をv_1，T_1，v_1，v_2，c_pを用いて表せ.

a 絶対仕事

b 工業仕事

c 比エンタルピーの変化量

d 比内部エネルギーの変化量

e 比エントロピーの変化量

3）1500K の高温熱源から 900J の熱を得てその一部を仕事に変換し，300K の低温熱源に 400J の熱を放熱するサイクルを考える．このサイクルが可逆サイクルであるか不可逆サイクルであるかをクラウジウスの不等式を用いて判定せよ.

解　答

（1）省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう.

（2）

a）絶対仕事：

$$W_{12} = \int_1^2 p dv = p_1 \int_{v_1}^{v_2} dv = p_1(v_2 - v_1)$$

$$W_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1(v_2 - v_1) = p_2 v_2 - p_1 v_1 = R(T_2 - T_1)$$

$$q_{12} = u_{12} + w_{12} = c_v(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = (c_v + R)(T_2 - T_1) = c_p(T_2 - T_1)$$

b）工業仕事：

$$W_t = \int_1^2 v dp$$

$dp = 0$だから，$W_t = 0$

c）比エンタルピーの変化量：

$$h_{12} = c_p(T_2 - T_1)$$

等圧変化だから，$\dfrac{v_1}{v_2} = \dfrac{T_1}{T_2}$が成り立つ，

したがって，$T_2 = T_1 \frac{v_2}{v_1}$

$$h_{12} = c_p(T_2 - T_1) = c_p T_1 \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)$$

d）比内部エネルギーの変化量：

$$u_{12} = c_v(T_2 - T_1) = c_v T_1 \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right) = \left(c_p - R\right) T_1 \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)$$

$$= \left(\frac{\mathrm{p}_1 v_1}{T_1} - R\right) T_1 \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)$$

e）比エントロピーの変化量：

$$s_{12} = c_p \int_1^2 \frac{dT}{T} - R \int_1^2 \frac{dp}{p} = c_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

$$= c_p \log \frac{T_1 \frac{v_2}{v_1}}{T_1} = c_p log \frac{v_2}{v_1}$$

（3）

クラウジウスの不等式：$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

二つの熱源だから，

$$\frac{\mathrm{Q_H}}{\mathrm{T_H}} - \frac{\mathrm{Q_L}}{\mathrm{T_L}}$$

$$= \frac{900}{1500} - \frac{400}{300}$$

$= \frac{9}{15} - \frac{4}{3} < 0$

従って，このサイクルは不可逆サイクルである．

２理想的なランキンサイクルを考える．このサイクルの温度―比エントロピー（T-s）線図を図 1 に示す．状態 1 の温度と圧力はそれぞれ 300K，0.1MPa として，状態 3 の比エンタルピーおよび比エントロピーはそれぞれ$3200 kJ/kg$，$6.0 kJ/(kg \cdot K)$とする．また，温度 300K における作動流体の飽和液および乾き飽和蒸気の比エンタルピーおよび比エントロピーを表 1 に示す．以下の問いに答えよ．

1）図 1 における熱力学的過程 1→2，2→3，3→4，4→1 のそれぞれの名称を記せ．

2）状態 4 における温度および圧力を求めよ．

3）状態 4 における乾き度（湿り蒸気に含まれる乾き飽和蒸気の質量比）を求めよ．

4）このサイクルにおける作動流体の単位質量流量あたりの出力を求めよ．

5）状態 1→2 での仕事が無視できるとして，このサイクルの理論熱効率を求めよ．

6) 実際のタービンでタービンにより仕事を取り出す場合，タービン効率が 100％でないために，タービン出力は理論出力よりも小さな値となる．タービン効率が 80％の場合，外部に 4.8MW の出力を取り出すのに必要な作動流体の質量流量を求めよ．

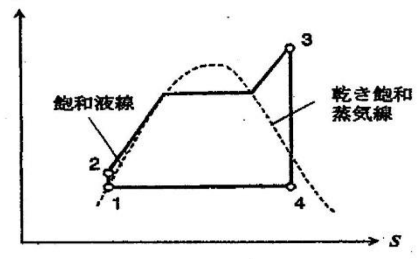


図 1

表 1

	飽和液	乾き飽和蒸気
比エンタルピー [kJ/kg]	200	2200
比エントロピー [kJ/(kg·K)]	0.6	6.6

解　答

（1）

1→2：水ポンプによる加圧

2→3：ボイラによる飽和水から加熱蒸気までの等圧加熱

3→4：タービンにおける断熱膨張

4→1：復水器における湿り蒸気から飽和水への凝縮

（2）状態 1 と圧力が等しいから 0.1 MPa

（3）タービン出口（点 4）における蒸気の乾き度を x とすると，比エントロピーs_4は

$s_4 = xs'' + (1-x)s'$

ここで，s''，s'S’は，それぞれ，乾き飽和蒸気および飽和液の比エントロピーである．

$x(s''-s') = s_4 - s'$

$\therefore x = \dfrac{s_4 - s'}{s''-s'}$

タービン内の膨張行程は断熱変化だから，$s_4 = s_3$

$x = \dfrac{s_3 - s'}{s''-s'}$

$= \dfrac{6.0-0.6}{6.6-0.6} = 0.9$

(4) タービン出口（点 4）における比エンタルピh_4は

$h_4 = xh'' + (1-x)h'$

= 0.9×2200+(1－0.9)×200

= 2000

したがってタービンの比出力w_tは

$w_t = h_3 - h_4$

$= 3200 - 2000 = 1200\mathrm{kJ/kg}$

（5）$\eta = \frac{W_t}{Q_1}$

ここで，Q_1は比加熱量である．

$Q_1 = h_3 - h_1$だから，

$$\eta = \frac{W_t}{Q_1} = \frac{w_t}{h_3 - h_1}$$

$$= \frac{1200}{3200 - 200} = 0.40$$

2011 年

1 次の問いに答えよ

（1）　次の用語を説明せよ

a）準静的過程

b）状態量

c）閉じた系と開いた系

d）可逆過程

e）クラウジウスの不等式

（2）　比内部エネルギーuが比エントロピーsと比体積 vの関数であるとする.

a）比内部エネルギーの全微分の式を示せ.

b）圧力 pと温度 Tが次の式で表されることを示せ.

$$p = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \quad T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v$$

c）　b）に示した 2 つの式から導かれるマクスウェルの熱力学的関係式を書け.

d）次の関係式を導け.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{P}{T}$$

解　答

（1）省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう.

（2）

a）比内部エネルギーが比体積と比エントロピーの関数と考えると，式（1）のように表すことができる.

$$u = u(s, v) \qquad (1)$$

式(1)の全微分は,

$$du = \frac{\partial u(s,v)}{\partial s} ds + \frac{\partial u(s,v)}{\partial v} dv \qquad (2)$$

b）熱力学第一法則と第二法則より,

$$Tds = du + pdv \qquad (3)$$

したがって,

$$du = Tds - pdv \qquad (4)$$

式（2）と式（4）を比べると，

$$\frac{\partial u(s,v)}{\partial s}=\left(\frac{\partial u}{ds}\right)_v=T$$

$$\frac{\partial u(s,v)}{\partial v}=\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s=-p$$

c) 比内部エネルギーが全微分可能であるためには，次式を満足する必要がある．

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s\partial v}=\frac{\partial^2 u}{\partial v\partial s}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s\partial v}=\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v\partial s}-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s=-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

d）

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

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

したがって，*u, s, v* において，

$$\left(\frac{\partial \mathrm{s}}{\partial v}\right)_u\left(\frac{\partial \mathrm{u}}{\partial \mathrm{s}}\right)_v\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial u}\right)_s=-1$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{s}}{\partial v}\right)_u=\frac{\left(\frac{\partial \mathrm{u}}{\partial \mathrm{v}}\right)_s}{\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v}=-\frac{-p}{T}=\frac{p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{s}}{\partial v}\right)_u=\frac{p}{T}$$

を導けという問題だから，

$\left(\frac{\partial u}{ds}\right)_v = T$，$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$から，

$$\frac{\left(\frac{\partial \mathrm{u}}{\partial \mathrm{v}}\right)_s}{\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v}$$

は容易に気づくはず．

２図 1 に示す冷凍機として運転されている理想的なブレイトン逆サイクルを考える．作動流体は比熱比κ，気体定数 R の理想気体である．この冷凍機では圧縮機はタービンと結合している．圧縮機入口（状態 1）での温度，圧力はT_1, p_1であり，気体は圧縮機で可逆断熱圧縮され，圧力$p_2 = \alpha p_1$となる（1→2）．ここで，圧力比$\alpha > 1$である．その後，気体は熱交換器 A で等圧下にて放熱して温度T_3となり（2→3），タービンで可逆断熱膨張する（3→4）．さらに，気体は熱交換器 B で等圧下にて吸熱して圧縮機に戻る(4→1)．$T_1, T_3, \alpha, \kappa, R$の記号を用いて，以下の問いに答えよ．

1） このサイクルの圧力―比体積(p-v)線図，温度―比エントロピー(T-s)線図を描け．
2） 気体の温度T_2およびT_4を求めよ．
3） 状態 4→1 の過程における気体の比エントロピー変化量s_{41}を求めよ．
4） 単位質量の気体が熱交換器 A で放出する熱量q_Aおよび単位質量の気体が熱交換器 B で吸収する熱量q_Bを求めよ．
5） 単位質量の気体に対する圧縮機の所要仕事l_Cおよび単位質量の気体に対するタービンの発生仕事l_Tを求めよ．
6） この冷凍機の動作係数（成績係数）ε_Rをαおよびκの記号を用いて表せ．

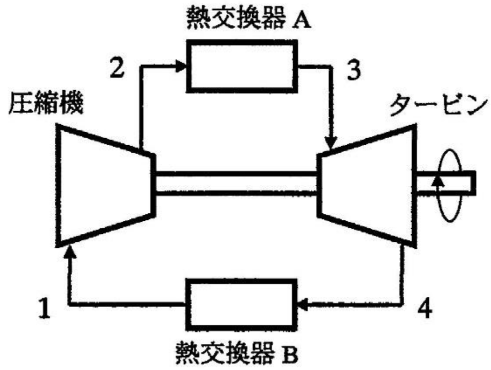
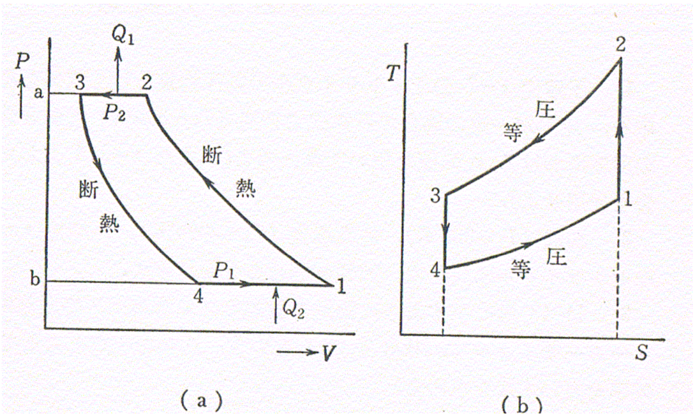


図 1

解　答

1）



2）

$$p_1 v_1^{\kappa} = p_2 v_2^{\kappa}$$

$pv = RT$より，

$$v = \frac{RT}{p}$$

$$p_1\left(\frac{RT_1}{p_1}\right)^{\kappa} = p_2\left(\frac{RT_2}{p_2}\right)^{\kappa}$$

$$p_1\left(\frac{T_1}{p_1}\right)^{\kappa} = p_2\left(\frac{T_2}{p_2}\right)^{\kappa}$$

$$p_1^{1-\kappa} T_1^{\kappa} = p_2^{1-\kappa} T_2^{\kappa}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\kappa} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1-\kappa} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\kappa-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

したがって,

$$T_2 = T_1\alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

同様にして,

$$T_3 = T_4\alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

3）

$dq = Tds$ より，　$s_{12} = \int_1^2 \frac{dq}{T}$

第一法則は： $dq = du + pdv = Tds$

従って： $ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$

状態方程式より $\frac{1}{T} = \frac{R}{pv}$，　$du = c_v dT$ を代入すれば,

$$ds = \frac{c_v dT}{T} + R\frac{pdv}{pv} = c_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

すると,

$$s_{12} = c_p\int_1^2 \frac{dT}{T} - R\int_1^2 \frac{dp}{p} = c_p \log\frac{T_2}{T_1} - R\log\frac{p_2}{p_1}$$

4→ 1は等圧変化だから,

$$s_{12} = c_p\int_1^2 \frac{dT}{T} = c_p \log\frac{T_2}{T_1}$$

2）より，$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$だから,

$$\mathrm{s}_{41} = c_p log\alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$= \frac{\kappa}{\kappa-1}R\frac{\kappa-1}{\kappa}log\alpha$$

$$= R\mathrm{log}\alpha$$

4）
2 →3，4→ 1は等圧変化だから，
$Q_1 = c_p(T_3 - T_2)$
$Q_2 = c_p(T_1 - T_4)$

5）
$$l_c = \int_1^2 vdp = h_2 - h_1$$
$$= c_p(T_2 - T_1)$$
$$= c_p T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$$
$$= c_p T_1 \left(\alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1\right)$$

同様に，
$$l_{\mathrm{t}} = -\int_3^4 vdp = h_3 - h_4$$
$$= c_p T_3 \left\{\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1\right\}$$

6）
冷凍機の動作係数εは：
$$\epsilon = \frac{Q_2}{L}$$
$$= \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

4）より，$Q_1 = c_p(T_2 - T_3)$，$Q_2 = c_p(T_1 - T_4)$だから，
$$\epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{(T_1 - T_4)}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_4)}$$
$$= \frac{1}{\frac{(T_2 - T_3)}{(T_1 - T_4)} - 1}$$
ところで，1→2，3→4 は断熱変化だから，

$T_2 = T_1 \alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$, $T_3 = T_4 \alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$

したがって,

$$\frac{1}{\frac{(T_2 - T_3)}{(T_1 - T_4)} - 1}$$

$$= \frac{1}{\frac{T_1 \alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - T_4 \alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{(T_1 - T_4)} - 1}$$

$$= \frac{1}{\frac{(T_1 - T_4)\alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{(T_1 - T_4)} - 1}$$

$$= \frac{1}{\alpha^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1}$$

最後の$(T_1 - T_4)$を消去するのはちょっと難しかったかな,

2012 年

1 次の問いに答えよ．

1）以下の語句を簡潔に説明せよ．

a 熱の仕事当量

b 示強性状態量

c 逆転温度

d エクセルギー損失（有効エネルギー損失）

2）温度，圧力，比体積がそれぞれT, p, vの理想気体を考える．気体定数を R とする．

a）理想気体の状態方程式を示せ．また，理想気体の定温下における圧力による比熱比の偏微分と，低圧下における温度による比体積の偏微分を導出せよ．

b）理想気体の体積膨張係数（定圧体積膨張率）βを導出せよ．

3）ある物質の蒸発について考える．400K において，この物質の飽和蒸気圧力は 230kPa，蒸発曲線における勾配dp/dTは$7.00\, kPa/K$である．この時，この物質の蒸気は理想気体として扱うことが可能で，蒸気の比体積は液体の比体積に比べ十分大きいとする．また，気体定数は$0.460\, kJ/(kg \cdot K)$とする．この物質の 400K における蒸発潜熱 r を計算せよ．

解　答（2012-1）

（1）省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう．

（2）

a）気体の状態方程式は，$pv = RT$，ここでp圧力，v比体積，Rガス常数，T温度である．

定温下における圧力による比体積の偏微分：$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

$pv = RT$より，$v = RT\frac{1}{p}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$$

定圧下における温度による比体積の偏微分：$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

$pv = RT$より，$v = T\frac{R}{p}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

b）体積膨張率：$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$と定義されるから，

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{vp}$$

（3）

飽和蒸気の比体積をv''，飽和水の比体積をv'，蒸発熱をrとすると，相変化におけるクラペイロン・クラウジウスの式は，次式のようになる．

$$r = (v'' - v')T\frac{dp}{dT}$$

この条件では，蒸気を理想気体として扱えるから，状態方程式より，$v'' = \frac{RT}{p}$,

$v' = 0$

クラペイロン・クラウジウスの式に代入して，

$$r = \frac{RT}{p}T\frac{dp}{dT}$$

　クラペイロン・クラウジウスの式を覚えていないと解けない問題だが，東北大はクラペイロン・クラウジウスの式が好きだから，覚えておきましょうね．

２熱源 A と熱源 C の間で作動するカルノーサイクル熱機関と，熱源 B と熱源 C の間で作動する逆カルノーサイクルヒートポンプがある．このヒートポンプは熱機関で発生する仕事により作動している．熱源 A, B, C の各々の温度はT_1, T_2, T_3であり，$T_1 > T_2 > T_3$である．熱機関が熱源 A から受け取る熱量はQ_Aである．T_1, T_2, T_3, Q_Aの記号を用いて，次の問いに答えよ．

1）熱機関の熱効率ηおよびヒートポンプの動作係数（成績係数）ε_Hを示せ．

2）熱機関の等温膨張過程におけるエントロピー変化量ΔSを求めよ．

3）ヒートポンプが熱源 B に放出する熱量Q_Bを求めよ．

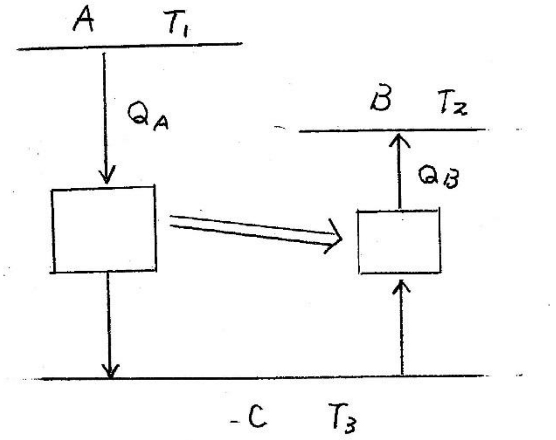
4）熱源 A, B, C のそれぞれのエントロピー変化量$\Delta S_A, \Delta S_B, \Delta S_C$を求めよ．

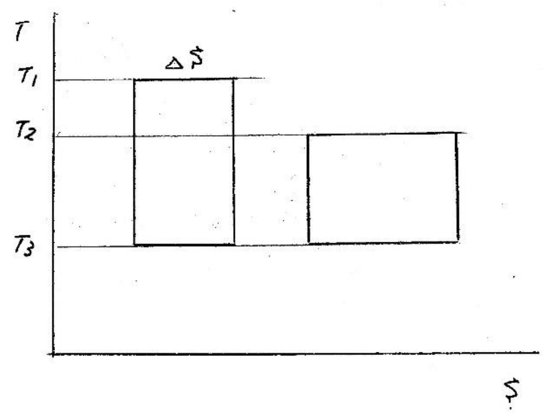
5）質量 m，気体定数 R，比熱比κの理想気体を熱機関の作動流体として使用する．熱機関のサイクル中で吸熱過程の終了時点と放熱過程の終了時点での圧力が同じ場合，熱量Q_AをT_1，T_3, m, R, κを用いて表せ．

解　答

難問である．先ずは，模式図と *T-s* 線図を描いてみよう．

熱機関の出力でヒートポンプを駆動しているのだから，*T-s* 線図上の両者の面積は等しくなる．熱機関は温度差$T_1 - T_3$，ヒートポンプは温度差$T_2 - T_3$で作動しているから，前者は縦長，後者は横長になる．個々までわかれば，半分解けたようなものである．





（1）

熱機関の熱効率：

$$\eta = \frac{Q_{A-}Q_C}{Q_A} = \frac{\Delta s_A T_1 - \Delta s_C T_3}{\Delta s_A T_1}$$

$\Delta s_A = \Delta s_C$だから，

$$\eta = \frac{T_1 - T_3}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ヒートポンプの動作係数：

$$\varepsilon_{\mathrm{H}} = \frac{Q_B}{W} = \frac{Q_B}{Q_A - Q_C}$$

（2）

$$Q_A = \Delta s_A T_1$$

$$\Delta s_A = \frac{Q_A}{T_1}$$

（3）

$$Q_B = \Delta s_B T_2$$

熱機関の出力がヒートポンプの入力と等しいので，両者の *T-s* 線図上の面積は等しい．したがって，

$$\Delta s_A (T_1 - T_2) = \Delta s_B (T_2 - T_1)$$

$$\therefore \Delta s_B = \Delta s_A \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_3}$$

$$= \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_3} \frac{Q_A}{T_1}$$

したがって，

$$Q_B = \Delta s_B T_2 = T_2 \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_3} \frac{Q_A}{T_1}$$

（4）

$$\Delta s_A = \frac{Q_A}{T_1}$$

$$\Delta s_B = \Delta s_A \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_3}$$

$$\Delta s_C = \Delta s_A = \frac{Q_A}{T_1}$$

(5)

熱機関の T-s 線図において，$a \rightarrow b$ の断熱圧縮，$b \rightarrow c$ の等温膨張とすると，
等温膨張の過程の受熱量Q_Aは，

$$Q_A = mRT_b log \frac{p_b}{p_c}$$

一方，$a \rightarrow b$ の断熱圧縮の前後で，

$$\frac{T_b}{T_a} = \left(\frac{p_b}{p_a}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

したがって，

$$\left(\frac{p_b}{p_a}\right) \quad = \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

$$p_b = p_a \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

題意より，$\mathrm{p}_a = p_c$

したがって，

$$p_b = p_a \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = p_c \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

Q_Aに代入して，

$$Q_A = mRT_b log \frac{p_b}{p_c} = \mathrm{mR}T_b log \frac{p_c \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{p_c}$$

$$= mRT_b log \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = mRT_b \frac{\kappa}{\kappa-1} log \frac{T_b}{T_a}$$

$$= mRT_1 \frac{\kappa}{\kappa-1} log \frac{T_1}{T_3}$$

これは結構難しい問題です．T-s 線図を描いてみないと間違えます.「**熱機関の出力がヒートポンプの入力と等しいので，両者の *T–s* 線図上の面積は等しい**.」ここがポイントです.

2013 年

1 次の問いに答えよ．

1）次の用語を簡潔に説明せよ．

a 一般気体定数

b 不可逆変化

c 第 2 種永久機関

d 絞り膨張

2）周囲との間で熱と仕事の作用がある定常流動系を考える．

a) 作動流体の運動エネルギー変化およびポテンシャルエネルギー変化が無視できないときのエネルギー保存式を示せ．なお，系の入口を 1，出口を 2 として，使用する記号は全て定義せよ．

b) 系の入口における作動流体の圧力が 2.0MPa，比体積が$0.050\,m^3/kg$，比内部エネルギーが$2900\,kJ/kg$であるとき，系の入口における作動流体の比エンタルピーを計算せよ．

c) 系の出口における作動流体の比エンタルピーが$2500\,kJ/kg$，流速が$400\,m/s$であり，系の外部への仕事が作動流体 1kg あたり 350kJ である場合を考える．系の入口における流速および系に入口と出口の高さの差が無視できるとき，作動流体 1kg あたりの熱損失を計算せよ．

２図 1 の p-v 線図において，曲線 EFG はある純粋物質の飽和液線と飽和蒸気線を表し，曲線 ABCD は温度$T = 300$Kの等温線を表している．点 B, C における状態量を表 1 に示す．p は圧力，v は比体積，h は比エンタルピー，s は比エントロピーである．以下の問いに答えよ．

1）点 F の名称を記せ

2）温度 300K におけるこの物質の蒸発潜熱を求めよ．

3）等温線 BC 上の状態変化において，$dh = Tds$が成り立つことを示せ．

4）点 C における比エンタルピーh_Cを求めよ．

5）クラペイロン・クラウジウス式を用いて，点 C から飽和蒸気線に沿ってこの物質の温度を 1K 上昇させたときの圧力上昇を求めよ．ただし，温度 300K

における飽和蒸気の比体積に対して，飽和液の比体積は十分に小さく，無視できるものとする.

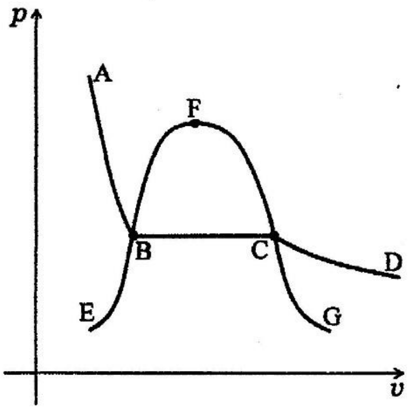


図 1

表 1

	v [m^3/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/(kg·K)]
Point B	0.001	500	1.0
Point C	1.000	h_C	6.0

解答

1）臨界点

2）蒸発熱rと相変化時のエントロピー変化の間には，

$$s'' - s' = \frac{r}{T}$$

の関係がある.

点 B は飽和水，点 C は飽和蒸気だから，

$r = T(s_C - s_B) = 300(6.0 - 1.0) = 1500\,kJ/kg$

3）蒸発の前後で Gibbs の自由エネルギーgが一定だから，

$g = h - Ts$

$dg = dh - Tds - sdT = 0$

温度一定だから，$dT = 0$

したがって，

$dh - Tds = 0$

$\therefore dh = Tds$

4） $r = h_C - h_B$

$h_C = r + h_B = 1500 + 500 = 2000\ kJ/kg$

5）飽和蒸気の比体積をv''，飽和水の比体積をv'，蒸発熱をrとすると，相変化における Clapeyron-Clausius の式は，次式のようになる．

$$r = (v'' - v')T\frac{dp}{dT}$$

液相の比体積が気相の比体積に比べて小さく，気相を理想気体とすると，状態方程式は：

$$v'' = \frac{RT}{p}$$

Clapeyron-Clausius の式は，次式のように近似することができる．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{rp}{RT^2}$$

これが$p - T$線図における曲線の傾きとなる．

2014 年

1 次の問いに答えよ．

1）次の用語を簡潔に説明せよ．

a 逆カルノーサイクル

b 流動仕事

c 乾き飽和蒸数気

d 冷凍機の成績係

2）理想気体 A と理想気体 B のモル質量，気体定数，定圧比熱をそれぞれM_A，M_B，R_A，R_B，c_{pA}，c_{pB}とする．また，A および B の混合気体の気体定数と定圧比熱をそれぞれR_m，c_{pm}とする．以下の問いに答えよ．

a)　モル数n_Aの A とモル数n_Bの B を混合した気体の定圧比熱c_{pm}を求めよ．また，Dalton の法則を用いて，気体定数R_mを求めよ．解答は，n_A，n_B，M_B，R_A，R_B，c_{pA}，c_{pB}の中から必要なものを用いて表せ.

b) A および B のモル質量，気体定数および定圧比熱を表 1 に示す値とする．同じモル数の A と B を混合した気体について，R_mおよびc_{pm}の値を求めよ．

c）温度$T = 300\mathrm{K}$において圧力 p=0.30MPa，体積$V = 1.0m^3$である問 b)の混合気体を考える．この混合気体が等圧下で膨張し，温度が 310K となった．この間のエンタルピーの増加量を求めよ．

理想気体	モル質量 $kg/kmol$	気体定数 $kJ/(kg \cdot K)$	定圧比熱 $kJ/(kg \cdot K)$
A	2.0	4.0	14.0
B	4.0	2.0	5.0

（1）

省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう．

（2）

a）混合気体の温度を定圧または定積のもとで単位温度だけ上昇するのに必要な熱量は、各成分気体の温度をそれぞれ単位温度上昇させるのに要する熱量の和であるので

$$c_p = \sum_{i=1}^{n} g_i\, c_{pi} \qquad g_i = \frac{m_i}{m} \qquad m = \sum m_i \qquad R = \sum_{i=1}^{n} g_i\, R_i$$

したがって、定圧比熱 c_{pm} は

$$c_{pm} = \frac{c_{pA}m_A + c_{pB}m_B}{m_A + m_B} = \frac{c_{pA}n_A M_A + c_{pB}n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B}$$

一方、気体定数 R_m は

$$R_m = \frac{R_A m_A + R_B m_B}{m_A + m_B} = \frac{R_A n_A M_A + R_B n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B}$$

b）$n_A = n_B = n$ とすると、気体定数 R_m は

$$R_m = \frac{n(R_A M_A + R_B M_B)}{n(M_A + M_B)} = \frac{R_A M_A + R_B M_B}{M_A + M_B} = \frac{4.0 * 2.0 + 2.0 * 4.0}{2.0 + 4.0}$$

$$= \frac{8}{3} ≒ 2.7 \left[\frac{kJ}{kg * K}\right]$$

一方、定圧比熱 c_{pm} は

$$c_{pm} = \frac{n\left(c_{pA}M_A + c_{pB}M_B\right)}{n(M_A + M_B)} = \frac{c_{pA}M_A + c_{pB}M_B}{M_A + M_B} = \frac{14.0 * 2.0 + 5.0 * 4.0}{2.0 + 4.0}$$

$$= \frac{48}{6} = 8.0 \left[\frac{kJ}{kg * K}\right]$$

c）比エンタルピーh は以下のように定義される。

$$h = u + pv$$

これを微分すると

$$dh = du + pdv + vdp$$

熱力学第一法則より

$$\delta q = du + pdv$$

したがって、圧力一定条件での熱量は

$$\delta q = du + pdv = dh$$

定積比熱の定義式より

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

エンタルピーの増加量⊿h は

$$\varDelta h = \int_1^2 c_p dT = c_{pm}(T_2 - T_1) = 8.0(310 - 300) = 8.0 * 10 = 80 \left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

２　次の問いに答えよ．ただし，p, T, v, h, s, c_pはそれぞれ圧力，温度，比体積，比エンタルピー，比エントロピー，定圧比熱である．必要であれば，次のMaxwell の関係式を用いよ．

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

1）系の比エンタルピー，比エントロピーが p と T の関数であるとき，比エンタルピーの微小変化 dh と比エントロピーの微小変化 ds がそれぞれ以下の式で表されることを示せ.

$$dh = c_p dT - \left\{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right\} dp$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

2）問 1）の式を用いて Joule-Thomson の係数μ_{JT}を表す式を導き，この式を使って逆転温度について簡単に説明せよ.

3）理想気体が絞り弁を通過して膨張し，圧力がp_1からp_2に変化する場合の比エントロピー変化量Δsを求めよ．ただし，気体定数を R とし，流速の変化は無視する．この過程が可逆，不可逆のいずれであるか理由を付して述べよ.

4）可逆断熱膨張により気体の圧力が変化するとき，気体の温度変化を表す次の係数

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$$

をμ_{JT}, v, c_pを用いて表せ．また．理想気体の可逆断熱膨張では温度が常に低下することを示せ.

解答

実は，この問題を見た時に「一体，東北大はどんな学生を採りたいのか？」と疑問を持ち, HP への掲載を控えていました. 余りに, 専門的な問題と思います. 恐らく，この分野の研究をしている先生が出題したのでしょうが, 熱力学の学力を試す問題としては，適切とは思えません．あえてこのコメントをのせ，HP に掲載致します.

（１）s = s(p,T)の全微分は

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \quad ①$$

比エンタルピーは熱力学第一法則及び熱力学第二法則より以下のように表される。

$$dh = Tds + vdp \quad ②$$

ここで、h = h(s,p)と考えられるから、全微分 dh は

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s dp$$

②と比較すると

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v \quad ③$$

文中の Maxwell の関係式より

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad ④$$

定圧比熱と比エンタルピーの関係は

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad ⑤$$

①③④⑤より

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad ⑥$$

②⑥より

$$dh = Tds + vdp = T\left\{\frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp\right\} + vdp = c_p dT - \left\{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right\} dp$$

（２）ジュールトムソン係数は等エンタルピー変化における圧力降下に伴う温度変化を表すので

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$

（１）より

$$dh = c_p dT - \left\{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right\} dp$$

等エンタルピー過程より dh = 0 なので

$$c_p dT = \left\{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right\} dp \qquad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = \mu_{JT}$$

$\mu_{JT} = 0$ を満たすとき、ジュールトムソン効果は生じない。このときの温度を逆転温度といい、以下の式で表される。

$$\frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = 0 \qquad v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad \therefore T = \frac{v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} = v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

（３）（１）より

$$dh = Tds + vdp$$

等エンタルピー過程より dh＝0 となり

$$Tds = -vdp \qquad \therefore ds = -\frac{v}{T}dp \quad ①$$

理想気体の状態方程式より

$$pv = RT \qquad \therefore \frac{v}{T} = \frac{R}{p} \quad ②$$

①②より

$$ds = -\frac{R}{p}dp$$

したがって、比エントロピー変化量⊿s は

$$\varDelta s = -R\int_1^2 \frac{dp}{p} = -Rln\frac{p_2}{p_1} \quad ③$$

理想気体は絞り膨張で温度変化が生じないため、体積膨張に伴い圧力は低下する。

$$\frac{p_2}{p_1} < 1 \qquad \therefore ln\frac{p_2}{p_1} < 0$$

R＞0 であるから、③より⊿s＞0 となりエントロピーは増大するので、この過程は

不可逆過程である。

（４）（１）より

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v \qquad \therefore \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

dh が全微分であるための条件は

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s} = \frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p}$$

よって

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p} \quad ①$$

（１）より

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad ②$$

（２）より

$$\mu_{JT} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \qquad \therefore \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p\mu_{JT} + v}{T} \quad ③$$

①②③より

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p} = \frac{\frac{c_p\mu_{JT} + v}{T}}{\frac{c_p}{T}} = \mu_{JT} + \frac{v}{c_p}$$

理想気体ではジュールトムソン効果は生じないため $\mu_{JT} = 0$ となり

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{v}{c_p}$$

比体積 v、定圧比熱 c_p はともに正の値であるから $\mu_s > 0$ となる。
したがって、理想気体の可逆断熱膨張では圧力降下に伴い温度は常に低下する。

2015 年

1 以下の問いに答えよ．

1）次の用語を簡潔に説明せよ．

a 三重点

b ドルトン法則

c 蒸発潜熱

d クラペイロン・クラウジウスの式

2）ある閉じた系における温度 T で等温かつ不可逆な状態変化について考える．以下の問いに答えよ．ただし，エンタルピーを H，エントロピーを S，熱量を Q とする．

a 系のエントロピー変化 dS，系の外部から系に流入する熱量δQ，温度 T の間に成り立つ関係を示せ．

b ギブスの自由エナルギーG の定義を述べよ．

c この変化が等温かつ等圧下で生じるとき，G は増加・減少のいずれの方向に変化するか理由と共に述べよ．

解答

（1）

省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう．

（2）

a)

$Tds > \delta Q$

b)

$G = H - Ts$

c)

$G = H - Ts = U + pV - Ts$を全微分すると，

$dG = dU + pdV + Vdp - Tds - sdT$

等温・等圧変化の場合$dT = 0$，$dp = 0$だから，

$dG = dU + pdV - Tds$

第 1 法則：$dq = c_v dT + pdv$，

第 2 法則：$dq = Tds$より，

不可逆変化の場合は，

$Tds > c_v dT + pdv$

書き換えて

$0 > c_v dT + pdv - Tds$

不可逆等温等圧変化の場合，$dT = 0$だから，

$0 > pdv - Tds$

一方，

$g = u + pv - Ts$

だから，全微分すると，

$dg = c_v dT + pdv + vdp - Tds - sdT$

等温変等圧化の場合$dT = 0$，$dp = 0$だから，

$dg = pdv - Tds$

したがって，

$dg < 0$

不可逆等温等圧変化の場合，ギブスの自由エネルギーは必ず減少する．

２ 1kg の単原子理想気体を作動流体とする，圧縮比 8 のオットーサイクルを考える．その圧力―比体積（*p-v*）線図を図 1 の 1→2→3→4→1 に示す．また，状態 1 の圧力は$p_1 = 0.12Mpa$，比体積は$v_1 = 0.8\,m^3/kg$とし，状態 3 の圧力は$p_3 = 6.4Mpa$とする．以下の問いに答えよ．ただし，作動流体の気体定数は$R = 0.32\,kJ/(kg \cdot K)$とする．

1）各過程 1→2，2→3，3→4，4→1 の名称を答えよ．

2）作動流体の定積比熱c_vおよび定圧比熱c_pを求めよ．

3）状態 1，2，3，4 の温度をそれぞれ求めよ．

4）このサイクルが 1 サイクル作動する間に，外部から受ける熱量q_Hと外部へ放出する熱量q_Lを求めよ．また，この結果を用いて，このサイクルの理論熱効率を求めよ．

5) 1→2→3→4→1 のサイクルの一部を等圧的に変化させるサイクル 1→2→2’ →3’→4→1 を考える．状態 2’および状態 3’の圧力は 4.8MPa である．このサイクルの理論熱効率を有効数字 2 桁で求めよ．ただし，$0.751^{2/5} = 0.891$とする．

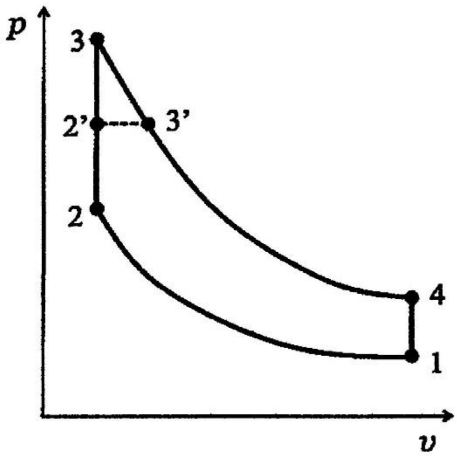


図1

解答

1）

1→2：断熱圧縮

2→3：等容過熱

3→4：断熱膨張

4→1：等容冷却

2）

$$c_v = \frac{1}{\kappa - 1}R$$

$$c_v = \frac{\kappa}{\kappa - 1}R$$

から求める．

比熱比κは単原子理想気体だから，1.666

3）ガスサイクルの問題は，温度を追いかけていけば，必ず解ける．自信を持って取り組もう・

①T_1を求めよ．

状態方程式より，

$$T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}$$

②T_2を求めよ．
1→2：断熱変化だから，
$p_1 v_1^{\kappa} = p_2 v_2^{\kappa}$
が成り立つ．
$p_1 v_1 v_1^{\kappa-1} = p_2 v_2 v_2^{\kappa-1}$
状態方程式を代入して，
$RT_1 v_1^{\kappa-1} = RT_2 v_2^{\kappa-1}$

$$\therefore T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} = T_1 \varepsilon^{\kappa-1} = \frac{p_1 v_1}{R} \varepsilon^{\kappa-1}$$

③T_3を求めよ．

2→3 は等容変化だから，等容変化の始めと終わりの圧力の比$\xi = {p_3}/{p_2}$を圧力比

とすると，次の関係が成り立つ．

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{T_3}{T_2} = \xi$$

$$\therefore T_3 = \xi T_2 = \xi T_1 \varepsilon^{\kappa-1}$$

④T_4を求めよ．
3→4：断熱変化だから，
$p_3 v_3^{\kappa} = p_4 v_4^{\kappa}$
が成り立つ．
$p_3 v_3 v_3^{\kappa-1} = p_4 v_4 v_4^{\kappa-1}$
状態方程式を代入して，
$RT_3 v_3^{\kappa-1} = RT_4 v_4^{\kappa-1}$

$$\therefore T_4 = T_3 \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\kappa-1} = T_3 \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} = \xi T_1 \varepsilon^{\kappa-1} \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} = \xi T_1$$

4)
$q_H = c_v (T_3 - T_2)$
$q_L = c_v (T_4 - T_1)$

$$\eta = 1 - \frac{q_L}{q_H} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{\xi T_1 - T_1}{\xi T_1 \varepsilon^{\kappa-1} - T_1 \varepsilon^{\kappa-1}} = 1 - \frac{T_1(\xi - 1)}{\varepsilon^{\kappa-1} T_1 (\xi - 1)}$$

$$= 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$

5)まさか，サバテサイクルが出題されるとは思わなかったが，ガスサイクルの中では一番難しい問題である．ちゃんとやっておこう．先程も述べたが，ガスサイクルの問題は，温度を追いかけていけば，必ず解ける．オットーサイクルとの違いは，2'以降である．

理論熱効率は，

$$\eta = 1 - \frac{q_L}{q_v + q_p}$$

$$= 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_{2'} - T_2) + c_p(T_3 - T_{2'})}$$

$$= 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_{2'} - T_2) + \kappa(T_3 - T_{2'})}$$

となるから，温度さえ追いかければ，必ず解ける．

2→2'：等容燃焼

等容変化だから，等容変化の始めと終わりの圧力の比$\xi = {p_{2'}}/{p_2}$を圧力比とすると，次の関係が成り立つ．

$$T_{2'} = T_2 \xi = T_1 \xi \varepsilon^{\kappa-1}$$

2'→3：等圧燃焼

等圧変化だから，等圧変化の始めと終わりの体積の比$\sigma = {v_3}/{v_2}$を締切り比とすると，次の関係が成り立つ．

$$T_3 = T_{2'} \sigma = T_2 \sigma \xi = T_1 \sigma \xi \varepsilon^{\kappa-1}$$

3→4：断熱膨張

断熱変化だから，次の関係が成り立つ．

$$T_4 = T_3 \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} = T_1 \sigma \xi \varepsilon^{\kappa-1} \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1} = T_1 \xi \sigma^{\kappa}$$

$$
\begin{aligned}
\eta &= 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_{2\prime} - T_2) + \kappa(T_3 - T_{2\prime})} \\
&= 1 - \frac{T_1 \xi \sigma^{\kappa} - T_1}{(T_1 \xi \varepsilon^{\kappa-1} - T_1 \varepsilon^{\kappa-1}) + \kappa(T_1 \sigma \xi \varepsilon^{\kappa-1} - T_1 \xi \varepsilon^{\kappa-1})} \\
&= 1 - \frac{T_1(\xi \sigma^{\kappa} - 1)}{T_1 \varepsilon^{\kappa-1}(\xi - 1) + T_1 \kappa \varepsilon^{\kappa-1} \xi(\sigma - 1)} \\
&= 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \frac{\xi \sigma^{\kappa} - 1}{\xi - 1 + \xi \kappa(\sigma - 1)}
\end{aligned}
$$

案外，きれいに消えるものです.

2016年

1 次の問いに答えよ．

1） 次の用語を簡潔に説明せよ．

a)熱力学的平衡

b)示量性状態量

c)過熱蒸気

d)ヘルムホルツ自由エネルギー

2） 圧力，温度，比体積，比内部エネルギー，比エントロピー定積比熱をそれぞれp，v，u，s，c_vとする．以下の問いに答えよ．必要に応じて次に示すマクスウェルの熱力学的関係式を用いよ．

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

a)次の式を導け．

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

b) sを Tと vの関数として，sの全微分を求めよ．

c) 次の式を導け．

$$du = c_v dT + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right\}dv$$

d)理想気体は次の式を満たすことを示せ．

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0$$

解　答

1）省略　　JSME テキストシリーズ「熱力学」を見て勉強しましょう.

2）

a)

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v$$

熱力学第一法則および第二法則より，$dq = du + pdv = Tds$

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

b)

$s = s(T, v)$と表せば，s の全微分は,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

c)

熱力学第一法則および第二法則より,

$du = Tds - pdv$

$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$を代入して,

$$du = T\left\{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv\right\} - pdv$$

$$du = T\left\{\frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv\right\} - pdv$$

$$= c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv - pdv$$

$$= c_v dT + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right\} dv$$

d)

熱力学第一法則および第二法則より,

$du = Tds - pdv$

T 一定の下で$\Delta \mathrm{v} \to 0$とすると,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_v - p$$

Maxwell の関係式より，$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

状態方程式より，

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{v}\right)\right\}_v - p = \frac{RT}{v} - p = 0$$

熱力学第一法則および第二法則より

$$du = Tds - pdv$$

T 一定の下で$\Delta \mathrm{p} \to 0$とすると

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Maxwell の関係式より，$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

状態方程式より，

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)\right\}_p - p\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{RT}{p}\right)\right\}$$

$$= -T\left(\frac{R}{p}\right) - p\left(-\frac{RT}{p^2}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0$$

２　閉じた系における理想気体を用いたサイクルを考える．このサイクルは 3 つの準静的過程からなり，状態 1→2 の過程は等積加熱過程，状態 2→3 の過程は断熱膨張過程，状態 3→1 の過程は等圧冷却過程である．状態 1 の圧力をp_1，比体積をv_1とし，状態 2 の圧力をp_2とする．また，この理想気体の比熱比をκ，気体定数を R とする．以下の問いに答えよ．必要に応じてp_1，v_1，p_2，κ, R の記号を用いよ．

1） このサイクルの圧力―比体積$(p-v)$線図および温度一比エントロピー$(T-s)$線図を描け．

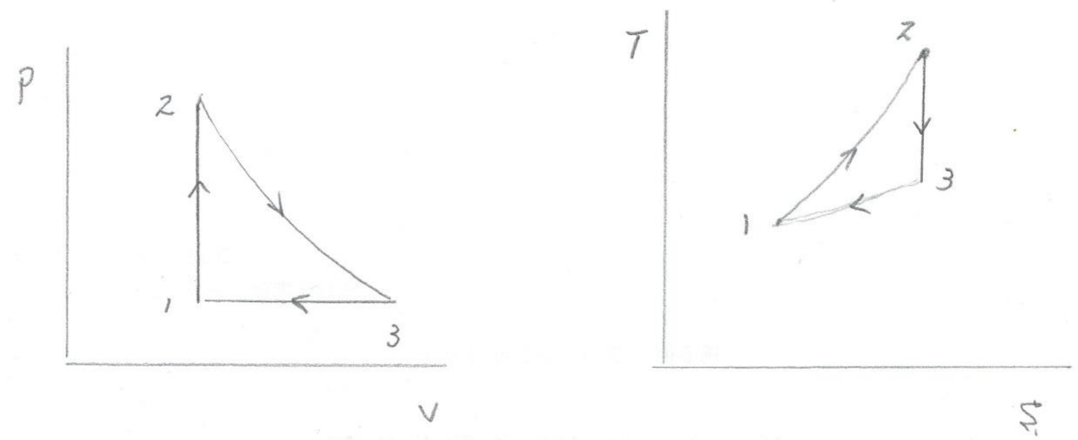
2） 状態 1，2，3 における温度をそれぞれ求めよ．

3） 各過程 1→2，2→3，3→1 において，この系に入る熱量をそれぞれ求めよ．系に入る熱量を正とする．

4） このサイクルの熱効率を求めよ．

解　答

1）



2）

①状態 1 において次式が成り立つ．

$$p_1 v_1 = RT_1$$

$$\therefore T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}$$

②状態 2 において次式が成り立つ．

$$p_2 v_2 = RT_2$$

$$\therefore T_2 = \frac{p_2 v_2}{R}$$

1→2 は等容変化だから，$v_1 = v_2$

$$\therefore T_2 = \frac{p_2 v_1}{R}$$

③状態 3 において次式が成り立つ．

$$p_3 v_3 = R T_3$$

$$\therefore T_3 = \frac{p_3 v_3}{R}$$

3→1 は等圧変化だから，$p_1 = p_3$

$$T_3 = \frac{p_1 v_3}{R}$$

2→3 は断熱変化だから，次式が成り立つ．

$$p_2 v_2^{\kappa} = p_3 v_3^{\kappa}$$

$v_1 = v_2$，$p_1 = p_3$だから，

$$p_2 v_1^{\kappa} = p_1 v_3^{\kappa}$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

$$\therefore v_3 = v_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

$$T_3 = \frac{p_1 v_3}{R} = \frac{p_1}{R} v_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

3)

①

$$q_{1\to 2} = c_v (T_2 - T_1) = \frac{1}{\kappa - 1} R \left(\frac{p_2 v_1}{R} - \frac{p_1 v_1}{R}\right)$$

$$= \frac{v_1}{\kappa - 1}(p_2 - p_1)$$

②断熱変化だから$q_{2\to 3} = 0$

③

$$q_{3\to 1} = c_p (T_1 - T_3) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R \left\{T_1 - T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right\} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R T_1 \left\{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right\}$$

4)

$$\eta = 1 - \frac{q_{3\to1}}{q_{1\to2}} = 1 - \frac{\frac{\kappa}{\kappa-1} RT_1 \left\{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right\}}{\frac{1}{\kappa-1} v_1 (p_2 - p_1)}$$

$$= 1 - \kappa \frac{p_1 v_1 \left\{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right\}}{v_1 (p_2 - p_1)}$$

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

2017 年

管理人からのコメント

昨秋，この問題を見たとき，東北大は一体どう言う学生を採ろうとしているのかと思った．水の三重点は，熱力学を学ぶ範囲においては，極めて特殊な現象である．三重点では，温度にT_tおいて，固相・液相・気相の間で相平衡が成り立つ事に気づけば，容易な問題であるが，「熱力学の学力を試す」と言う観点からは，愚かしい出題と言わざるを得ない．

日本を代表する大学として，王道を行く出題をして欲しいものである．

1 三重点にある水を考える．固相，液相および気相における水の比体積をそれぞれv_s, v_lおよびv_gとし，各相の比エントロピーをそれぞれs_s, s_lおよびs_gとする．また，水の蒸発熱，融解熱および昇華熱をそれぞれr_v, r_fおよびr_sとし，三重点の温度をT_tとする．以下の問いに答えよ．

1）T_t, s_s, s_lおよびs_gを用いてr_v, r_fおよびr_sを表せ．

2）次式が成り立つことを示せ．

$r_s = r_v + r_f$

3）比ギブス自由エネルギーの式を用いて，クラペイロン・クラウジウスの式を導け．

4) 圧力―温度$(P-T)$線図上の三重点近傍において，昇華曲線の傾き$\left(\frac{dp}{dT}\right)_s$は蒸発曲線の傾き$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$より大きいことを示せ．但し，以下の式が成り立つとする．

$v_g \gg v_s, \qquad v_g \gg v_l, \qquad r_s > r_v$

解

1） 三重点では，温度にT_tおいて，固相・液相・気相の間で相平衡が成り立つから，

蒸発熱r_vは，液層と気相の相平衡を考えれば，

$r_v = T_t(s_g - s_l)$

融解熱r_fは，固相と液相の相平衡を考えれば，

$r_f = T_t(s_l - s_s)$

昇華熱r_sは，固相と気相の相平衡を考えれば，

$r_s = T_t(s_g - s_s)$

2）1）の結果より，

$r_v + r_f = T_t(s_g - s_l) + T_t(s_l - s_s)$

$= T_t(s_g - s_s) = r_s$

3）飽和液と乾き飽和蒸気の Gibbs の自由エネルギーを，それぞれ，g_lおよびg_gで表すと，両者の間には次式が成り立つ.

$g_l(p,T) = g_g(p,T)$

　この時，Gibbs の自由エネルギーはgから$g + dg$に微小変化するが，飽和液と乾き飽和蒸気の Gibbs の自由エネルギーは等しいので，

$g_l + dg_l = g_g + dg_g$

したがって，

$dg_l = dg_g$

ところで，

$g \equiv u + pv - Ts$

全微分して，

$dg = du + d(pv) - d(Ts)$

$du = Tds - pdv$を代入して，

$dg = Tds - pdv + pdv + vdp - Tds - sdT = vdp - sdT$

飽和液と乾き飽和蒸気に対して書き表すと，

$v_l dp - s_l dT = v_g dp - s_g dT$

$(v_g - v_l)dp = (s_g - s_l)dT$

したがって，

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}$$

蒸発熱r_vは

$r_v = T(s_g - s_l)$

だから，

$$(s_g - s_l) = \frac{r_v}{T}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{r_v}{T(v_g - v_l)}$$

$$r_v = (v_g - v_l)T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$$

4）昇華の場合は，固相と気相の相平衡を考えればよいので，同様にして，

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_s = \frac{r_s}{T(v_g - v_s)}$$

$v_g \gg v_s, \qquad v_g \gg v_l,$

だから，以下の近似が成り立つ．

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{r_v}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{r_v}{Tv_g}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_s = \frac{r_s}{T(v_g - v_s)} \approx \frac{r_s}{Tv_g}$$

$r_s > r_v$だから，

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_s > \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$$

2 定常流動系において 1kg の理想気体が状態 1 から状態 2 に変化する準静的過程を考える．運動エネルギーとポテンシャルエネルギーは無視できるものとする．状態 1 におけるこの気体の圧力，比体積，温度，比内部エナルギー，比エンタルピーをそれぞれp_1, v_1, T_1, u_1, h_1とし，状態 2 におけるこれらの状態量をそれぞれp_2, v_2, T_2, u_2, h_2とする．また，気体定数を R とする．$p_1 > p_2$および$v_1 < v_2$であるとき，以下の問いに答えよ．

1）h_1をu_1, p_1およびv_1で表せ．

2）この過程において気体に加えられる熱量がq_{12}であるとき，絶対仕事および工業仕事（定常流動系における仕事）を求めよ．また，これらに相当する領域を圧力ー比体積$(p - v)$線図上に示せ．

3） この過程が等温過程であるとき，絶対仕事と工業仕事が等しいことを示せ．

4） この過程が断熱過程であるとき，絶対得仕事と工業仕事のどちらが大きいかを示せ．また，その理由を流動仕事の概念を用いて説明せよ．

解

1）エンタルピーの定義より，

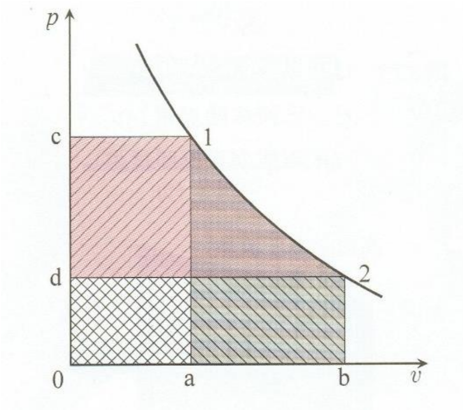
$h_1 = u_1 + p_1 v_1$

2)

閉じた系が状態 1 から状態 2 に変化するときの絶対仕事l_aは,

$$l_a \equiv \int_1^2 pdv$$

となり，右図の a-1-2-b で表される．



一方，作動流体が状態 1 で系に流入するときp_1v_1の仕事をする．これは，右図の c-1-a-0 に相当する．この作動流体が状態 2 で流出するとき，周囲に対して，p_2v_2の仕事を行う．したがって，定常流動系の仕事l_{12}は,

$$l_{12} = \int_1^2 pdv + (p_1v_1 - p_2v_2)$$

$$= \int_2^1 vdp = h_1 - h_2 + q_{12}$$

となり，右図の赤色部分に相当する．

3)

$$l_a = \int_1^2 pdv$$

$$= RT_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$= RT_1 log\frac{v_2}{v_1}$$

$$l_{12} = \int_2^1 vdp$$

$$= RT_1 \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p}$$

$$= RT_1 log\frac{p_1}{p_2}$$

$$= RT_1 log\frac{v_2}{v_1}$$

4)

絶対仕事l_aは,

$$l_a = \int_1^2 pdv$$

断熱変化では，$pv^{\kappa} = const$がなりたつ．したがって，

$$p_1 v_1^{\kappa} = pv^{\kappa}$$

$$p = p_1 v_1^{\kappa} v^{-\kappa}$$

$$l_a = p_1 v_1^{\kappa} \int_{v_1}^{v_2} v^{-\kappa} dv$$

$$= p_1 v_1^{\kappa} \frac{1}{1-\kappa}(v_2^{1-\kappa} - v_1^{1-\kappa})$$

$$= \frac{1}{1-\kappa}(p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

$$= \frac{1}{\kappa - 1} R(T_1 - T_2)$$

$$= c_v (T_1 - T_2)$$

工業仕事は

$$l_{12} = \int_2^1 v dp$$

断熱変化では，$pv^{\kappa} = const$がなりたつ．したがって，

$$p_1 v_1^{\kappa} = pv^{\kappa}$$

$$v^{\kappa} = p_1 v_1^{\kappa} \left(\frac{1}{p}\right)$$

$$v = p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 \left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

したがって，

$$l_{12} = p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 \int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{1}{p}\right)^{\frac{1}{\kappa}} dp$$

$$= \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)} p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 \left(p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)$$

$$= \frac{1}{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \left(p_1^{\frac{1}{\kappa}} v_1 p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_2^{\frac{1}{\kappa}} v_2 p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)$$

$$= \frac{k}{\kappa - 1}(p_1 v_1 - p_2 v_2)$$

$$= \frac{k}{\kappa - 1} R(T_1 - T_2)$$
$$= c_p(T_1 - T_2)$$

$c_p > c_v$だから
$l_{12} > l_a$

2018 東北大

1 シリンダとピストンからなる閉じた系に蓄えられた理想気体の準静的圧縮過程に関する以下の問いに答えよ．ただし，この過程の初期状態 1 における圧力および比体積をp_1，v_1とし，この理想気体の比熱比をκ，気体定数を R とする．

1）この気体が状態 1 から最終状態 2 まで等温圧縮されたとき，状態 1 と状態 2 における圧力および比体積の間に成り立つ関係を示せ．ただし，最終状態 2 における圧力および比体積をp_2，v_2とする．
2）問 1）の等温圧縮過程における比エントロピー変化を求めよ．
3)状態 1 から開始する断熱圧縮過程においてこの気体が受け取る仕事を求めよ．ただし，この断熱圧縮過程の最終状態 3 における圧力をp_3とする．
4）問（1）の等温圧縮過程と，問（3）の断熱圧縮過程とが同じ量の仕事によって行われたとき，等温圧縮時の最終比体積v_2と断熱圧縮時の最終比体積v_3はどちらが大きいか，理由を付して述べよ．また圧力比p_3/p_2を，この気体の比熱比κ，初期温度T_1，断熱圧縮時の最終温度T_3を用いて表せ．

解

1）状態方程式より，

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = R = \frac{p_2 v_2}{T_2}$$

$T_1 = T_2$だから，

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

2）熱力学第一法則，第二法則より，

$$Tds = du + pdv$$

従って，

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{pdv}{T}$$

$$s_{12} = c_v \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dv}{v}$$

$$= c_v log \frac{T_2}{T_1} + R log \frac{v_2}{v_1}$$

$$= R log \frac{v_2}{v_1}$$

3）熱力学第一法則より，$dq = du + pdv$
断熱圧縮だから$dq = 0$

$pdv = -du$

したがって，断熱圧縮仕事w_{13}は,

$$w_{13} = -(u_3 - u_1)$$

$$= \frac{R}{\kappa - 1}(T_1 - T_3)$$

$$= \frac{R}{\kappa - 1}T_1\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)$$

$$= \frac{R}{\kappa - 1}T_1\left\{1 - \left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right\}$$

4）等温圧縮仕事w_{12}は

$$w_{12} = \int_1^2 pdv$$

$$= p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$= p_1 v_1 log\frac{v_2}{v_1}$$

$$= RT_1 log\frac{v_2}{v_1}$$

$$= RT_1 log\frac{p_1}{p_2}$$

等温圧縮仕事w_{12}と断熱圧縮仕事w_{12}が等しいから，

$$\frac{R}{\kappa - 1}T_1\left\{1 - \left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right\} = RT_1 log\frac{p_1}{p_2}$$

$$\frac{1}{\kappa - 1}\left\{1 - \left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right\} = log\frac{p_1}{p_2}$$

$$\left\{1 - \left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right\} = (\kappa - 1)log\frac{p_1}{p_2}$$

$$\left\{1-\left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right\}=log\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\kappa-1)}$$

$$p_1v_1=p_2v_2$$

$$p_2=\frac{RT_1}{v_2}$$

$$\frac{T_3}{T_1}=\left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$\frac{p_3}{p_1}=\left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

２　熱力学の一般関係式に関する次の問に答えよ．

1）比エンタルピーhの微小変化dhを表す式を，圧力 p，比エントロピーs，温度 T，比体積 v およびそれらの微小変化 dp，ds，dT，dv の中から必要なものを用いて示せ．

2）以下の式を導け，ただしc_pは定圧比熱である．

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + \frac{c_p}{T} dT$$

3）比ギブス自由エネルギーの式$g = h - Ts$を用いて，以下のマクスウェルの熱力学的関係式を導け．

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

4）問 1）から問 3）までの関係式を用いて以下の式を導け．

$$dh = c_p dT + \left\{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} dp$$

5）理想気体の定圧比熱は圧力に依存しないことを問 4）の式を用いて示せ．

解

1）熱力学第一法則，第二法則より，

$$Tds = du + pdv$$

一方，

$$h = u + pv$$

$$dh = du + pdv + vdp$$

$$du + pdv = dh - vdp$$

$$Tds = dh - vdp$$

$$\therefore dh = Tds + vdp$$

2）エントロピーが$\mathrm{s} = \mathrm{s}(p, T)$と考えると，その全微分は，

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT$$

熱力学第一法則，第二法則より，$dq = Tds$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = c_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

$$\therefore ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + \frac{c_p}{T}dT$$

3）$g = h - Ts$

$$dg = dh - Tds - sdT$$

$$= Tds + vdp - Tds - sdT$$

$$= vdp - sdT$$

$g = g(p,T)$と考えられるから，全微分は，

$$dg = \left(\frac{\partial g(p,T)}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial g(p,T)}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial g(p,T)}{\partial p}\right)_T = v,\quad \left(\frac{\partial g(p,T)}{\partial T}\right)_p = -s$$

となるから，

$$\frac{\partial^2 g(p,T)}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\partial^2 g(p,T)}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

4）

問 2）の解より，

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + \frac{c_p}{T}dT$$

両辺に T をかけて，

$$Tds = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + c_p dT$$

問 3）の解より，

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$Tds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$

問 1）の解より，

$Tds = dh - vdp$

$dh - vdp = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$

$\therefore dh = c_p dT + vdp - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$

$= c_p dT + \left\{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} dp$

5）

4）の解は以下のように表せる，

$\Delta h = c_p \Delta T + \left\{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} \Delta p$

両辺をΔpで割って，

$\frac{\Delta h}{\Delta p} = c_p \frac{\Delta T}{\Delta p} + \ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

T一定とし，$\Delta p \to 0$とすれば，

$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

理想気体の状態方程式：$pv = RT\left(v = \frac{RT}{p}\right)$を代入すると，

$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)$

$= v - T\frac{R}{p} = 0$

$\therefore \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0$

2019 年

管理人からのコメント

この図は JSME テキストシリーズ「熱力学」の p152 に掲載されているが，かなり偏った出題と言わざるを得ない．受験生の度肝を抜いて，回答できないことを狙ったとすれば，2017 年に引き続き，愚かな出題と言わざるを得ない．

1 純物質 A および B のそれぞれについて，両側の端点を含む気液平行線（蒸発曲線）を$lnp-\frac{1}{T}$線図上に示す．ただし，p は圧力，T は温度であり，ln は自然対数を表す．以下の問いに答えよ．

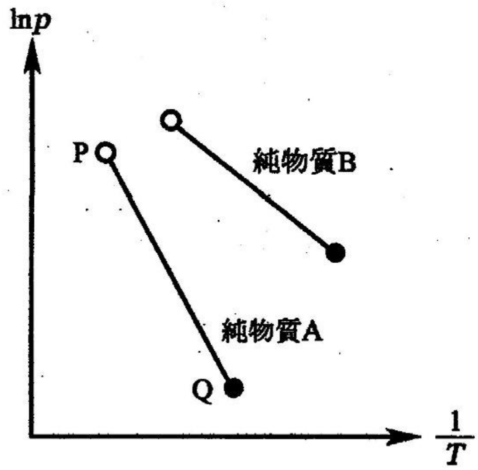


図 1

1）端点 P および Q の名称を示せ．

2）気液平衡状態を保ちながら圧力と温度が変化するとき，次式が成立することを示せ．ここで，s_Gとv_Gはそれぞれ気相の比エントロピーと比体積であり，s_Lとv_Lはそれぞれ液相の比エントロピーと比体積である．

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s_G-s_L}{v_G-v_L}$$

3）問（2）で示したdp/dTをv_G, v_L, Tおよび単位質量あたりの蒸発潜熱 r を用いて示せ．

4）純物質 A と B の分子量が等しいとき，どちらの物質の単位質量あたりの蒸発潜熱が大きいかを理由を付して説明せよ．ただし，気相の比体積が液相のそれに対して十分に大きく，気相は理想気体の状態方程式にしたがうとする．また，純

物質 A と B の蒸発潜熱はそれぞれ一定としてよい．

解

1）P 点：臨界点，Q 点：三重点

2）気相と液相の Gibbs の自由エネルギーを，それぞれ，g_G, g_Lとすると，次式が成り立つ．

$$dg_G = dg_L$$

Gibbs の自由エネルギーは，

$$g = u + pv - Ts$$

全微分して，

$$dg = Tds - pdv + pdv + vdp - Tds - sdT = vdp - sdT$$

気相と液相に対して書き表すと，

$$(v_G - v_L)dp = (s_G - s_L)dT$$

したがって，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}$$

3）蒸発潜熱r_Vは，

$$r_V = (s_G - s_L)T$$

$$(s_G - s_L) = \frac{r_V}{T}$$

したがって，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_V}{(v_G - v_L)T}$$

4）気相の比体積v_Gが液相の比体積v_Lに比べて十分大きい$(v_G \gg v_L)$から，

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{r_V}{v_G T}$$

気相は理想気体の状態方程式に従うから，

$$v_G = \frac{RT}{p}$$

したがって，クラペイロン・クラウジウスの式は，次式のように近似することができる．

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{r_V p}{RT^2}$$

$$r_V \approx \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_A < \left(\frac{dp}{dT}\right)_B$$

だから，

$$r_{V_B} > r_{V_A}$$

2 閉じた系における理想気体によるサイクルを考える．このサイクルは 3 つの準静的過程からなり，状態 1→2 の過程は断熱圧縮過程，状態 2→3 の過程は等圧加熱過程，状態 3→1 の過程は等積冷却過程である．状態 1 の温度をT_1，比エントロピーをs_1，状態 2 の温度をT_2，比エントロピーをs_2，状態 3 の温度をT_3，比エントロピーをs_3とする．また，この理想気体の比熱比κを，気体定数をRとする．以下の問いに答えよ．

1） この気体の定積比熱および定圧比熱をκ，Rを用いて表せ．

2） このサイクルの温度－比エントロピー（T-s）線図を描け．

3） 状態 3→1 の過程における比エントロピー変化$s_1 - s_3$をT_1, T_3, κ, Rを用いて表せ．

4） 状態 3 の温度T_3をT_1, T_2, κを用いて表せ．

5） 状態 1→2 の過程の圧縮比がεのとき，このサイクルの熱効率をε, κを用いて表せ．

解

1）

定積比熱：

$$c_v = \frac{1}{\kappa - 1}R$$

定圧比熱：

$$c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1}R$$

2）

3）

熱力学第一法則，第二法則より，

$$Tds = c_v dT + pdv$$

状態 3→1 の過程は等積冷却過程だから，$dv = 0$

$$Tds = c_v dT$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T}$$

$$\therefore s_{3\to1} = c_v \int_{T_3}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

$$= c_v log \frac{T_1}{T_3} = \frac{1}{\kappa - 1} Rlog \frac{T_1}{T_3}$$

4）

状態 2→3 の過程は等圧加熱過程だから，次式が成り立つ

$$\frac{p_2V_2}{T_2}=\frac{p_3V_3}{T_3}$$

$$p_2=p_3$$

$$T_3=\frac{V_3}{V_2}T_2$$

$V_1=V_3$だから，

$$T_3=\frac{V_1}{V_2}T_2$$

一方，状態 1→2 の過程は断熱圧縮過程だから，次式が成り立つ

$$p_1V_1^\kappa=p_2V_2^\kappa$$

$$p_1V_1V_1^{\kappa-1}=p_2V_2V_2^{\kappa-1}$$

$$RT_1V_1^{\kappa-1}=RT_2V_2^{\kappa-1}$$

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

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

代入して，

$$T_3=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}}T_2$$

5）

$$T_2=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}T_1=\varepsilon^{\kappa-1}T_1$$

$$T_3=\frac{V_1}{V_2}T_2=\varepsilon T_1$$

したがって

$$T_3=\varepsilon\varepsilon^{\kappa-1}T_1=\varepsilon^\kappa T_1$$

$$\eta=1-\frac{q_L}{q_H}$$

$$=1-\frac{c_p(T_3-T_2)}{c_v(T_1-T_3)}$$

$$= 1 - \kappa \frac{\varepsilon^{\kappa} T_1 - \varepsilon^{\kappa-1} T_1}{T_1 - \varepsilon^{\kappa} T_1}$$

$$= 1 - \kappa \frac{T_1(\varepsilon^{\kappa} - \varepsilon^{\kappa-1})}{T_1(1 - \varepsilon^{\kappa})}$$

$$= 1 - \kappa \frac{\varepsilon^{\kappa} - \varepsilon^{\kappa-1}}{(1 - \varepsilon^{\kappa})}$$