

演習問題の解答 (221220 版)

〈第 1 章〉

1.1 次の量を示量状態量と示強状態量に分類せよ.

- (a) 温度 (b) 圧力 (c) 内部エネルギー (d) 比熱 (e) 体積
(f) 物質質量 (g) 質量

解) 示量状態量 (c), (e), (f), (g)

示強状態量 (a), (b), (d),

1.2 圧力 0.15 MPa のまま風船に入った気体が 1 m^3 から 5 m^3 まで膨張した. このとき, 風船の外側は 0.1 MPa であった. この気体のした仕事はいくらか. また, 取り出せた仕事はいくらか.

解) まず, 気体のした仕事を求める. 最初の体積を $V_1 = 1 \text{ m}^3$, 最後の体積を $V_2 = 5 \text{ m}^3$ とする. 圧力は一定なのでこれを $P_1 = 0.15 \text{ MPa} = 0.15 \times 10^6 \text{ Pa}$ (定数) とすれば,

$$W_c = \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV = P_1 (V_2 - V_1) = (0.15 \times 10^6)(5 - 1) = 0.6 \times 10^6 \text{ J} = 600 \text{ kJ}$$

次に, 取り出せた仕事を求める. 最初の体積を $V_1 = 1 \text{ m}^3$, 最後の体積を $V_2 = 5 \text{ m}^3$ とする. 外部の圧力は一定なのでこれを $P_2 = 0.1 \text{ MPa} = 0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ (定数) とすれば,

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = P_2 (V_2 - V_1) = (0.1 \times 10^6)(5 - 1) = 0.4 \times 10^6 \text{ J} = 400 \text{ kJ}$$

1.3 鍋に水 1 kg を入れて加熱したら, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ だった水が $60 \text{ }^\circ\text{C}$ になった. このときの加熱量はいくらか. 水の内部エネルギーはどれだけ増加したか.

解) 加えられた熱量は比熱と質量と温度変化の積で求められる.

$$Q_{12} = cm(T_2 - T_1) = (4.186 \times 10^3)(1)(60 - 20) = 1.67 \times 10^5 \text{ J} = 1.67 \text{ kJ}$$

内部エネルギーの変化は最初の状態を 1, 最後の状態を 2 とした時に,

$$dQ_{12} = dU + dW_{12}$$

の両辺を状態 1 から 2 まで積分すれば

$$Q_{12} = \Delta U + W_{12}$$

であり、仕事は0なので、

$$\Delta U = Q_{12}$$

となるので、1.67 kJ.

1.4 圧力 P [Pa] の気体の体積が微小量 dV [m^3] だけ増加したときに気体が行う仕事はいくらか。 $P = k/V$ (k は定数) の関係がある時、この気体が体積 V_1 [m^3] から体積 V_2 [m^3] まで膨張した時にする仕事はいくらか。

解) 微小量の体積変化に伴う仕事は圧力がその間一定と考えて良いので、 PdV [J] となる。また、所定の体積変化に伴う仕事はこれを積分すれば良い。

$$W_c = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{k}{V} dV = k \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ [J]}$$

1.5 圧力 P [Pa] の液体の体積が微小量 dV [m^3] だけ増加したときに液体が行う仕事はいくらか。 $P = k(V_0 - V)$ (k は定数) の関係がある時、この液体が体積 V_1 [m^3] から体積 V_2 [m^3] まで膨張した時にする仕事はいくらか。

解) 微小量の体積変化に伴う仕事は圧力がその間一定と考えて良いので、 PdV [J] となる。また、所定の体積変化にともなう仕事はこれを積分すれば良い。

$$W_c = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} k(V_0 - V)dV = k \left\{ V_0(V_2 - V_1) - \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} \right\} \text{ [J]}$$

〈第2章〉

2.1 モーターに電池をつなぎ、20 kJ の力学的な仕事をさせたところ、3 kJ の熱が周囲に放出され、最終的に、静止したモーターも電池も室温に戻った。モーター、電池、各々の内部エネルギーの変化はどれだけか？

解) モーターについては、初期の状態に戻ったので、状態量である内部エネルギーの変化量は0である。したがって、モーターの初期の内部エネルギーを U_{M1} 、変化後の内部エネルギーを U_{M2} とすると、 $U_{M2} = U_{M1} \Rightarrow U_{M2} - U_{M1} = 0$ である。また、モーターと電池の全体を着目系と見なし、その初期の内部エネルギーを U_1 、変化後の内部エネルギーを U_2 とすると、式(2.1)より、 $U_2 - U_1 = (-3) - 20 = -23$ kJ である。ここで、電池の初期の内部エネルギーを U_{B1} 、変化後の内部エネルギーを U_{B2} とすると、 $U_1 = U_{M1} + U_{B1}$ 、 $U_2 = U_{M2} + U_{B2}$ とみなせるから、 $U_2 - U_1 = -23$ kJ および $U_{M2} - U_{M1} = 0$ より、 $U_{B2} - U_{B1} = -23$ kJ となる。

2.2 気体がピストン付きシリンダーに封入されている。気体が加熱されて20 kJ のエネルギーを受け取り、同時にピストンのみに仕事をし、最終的に気体の内部エネルギーが5 kJ 増加したとする。気体が外界(ピストン)に行った仕事を求めよ。また、過程が準静的であり、気体の圧力が一定(0.1 MPa)の場合、膨張した体積を求めよ。

解) 式(2.1)に $U_2 - U_1 = 5$ kJ、 $Q = 20$ kJを代入すると、 $W_c = 15$ kJとなる。これが、気体が外界(ピストン)に行った仕事である。また、過程が準静的である場合、式(2.5)より

$W_c = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ と書け、圧力が一定ならば、さらに $W_c = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1)$ と書ける。したがって、

$P = 0.1$ MPa = 1×10^5 Pa ならば、膨張した体積は $V_2 - V_1 = \frac{15 \times 10^3}{1 \times 10^5} \text{ m}^3 = 0.15 \text{ m}^3$ となる。

2.3 温度400 Kの気体を堅い容器に封入し、その後、この気体に3600 kJの熱を加えた。気体の内部エネルギーの変化 dU と温度の変化 dT には $dU = C_v dT$ 、 $C_v = 1.0$ kJ/Kの関係があるとし、加熱後の気体の温度を求めよ。

解) 定容過程なので、式(2.6)より、気体の内部エネルギーの増分 ΔU は $\Delta U = 3600$ kJである。したがって、温度の増分 ΔT は $\Delta T = \frac{\Delta U}{C_v} = 3600$ Kであり、加熱後の気体の温度は

$400 + 3600 = 4000$ Kである。

2.4 ピストン付きシリンダーに気体が封入され、その温度は400 Kである。この気体を、圧力を一定に保ちながら加熱し、気体に3600 kJの熱を加えた。気体のエンタルピーの変化 dH と温度の変化 dT には $dH = C_p dT$ 、 $C_p = 1.2$ kJ/Kの関係があるとし、加熱後の気体の温度を求めよ。

解) 定圧過程なので、式(2.9)より、気体のエンタルピーの増分 ΔH は $\Delta H = 3600$ kJである。したがって、温度の増分 ΔT は $\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} = \frac{3600}{1.2}$ K = 3000 Kであり、加熱後の気体の温度は $400 + 3000 = 3400$ Kである。

2.5 タービンを考え、その入口から流入する気体の比エンタルピー(単位質量当たりのエンタルピー)が5 MJ/kg、出口から流出する気体の比エンタルピーが3 MJ/kg、出口での気体の流速が600 m/sであるとする。タービンを流れる気体の質量流量が5 kg/sであるとき、気体がタービンに行う仕事率を求めよ。ただし、入口での気体の流速および気体とタービンの熱交換は無視できるほど小さいとする。

解) 1秒あたりに、タービンに流入するエネルギーは $5 \times 5 = 25$ MWであり、タービンから流出するエネルギーは $3 \times 5 + \frac{1}{2} \times 5 \times 600^2 \times \frac{1}{10^6} = 15.9$ MWである。気体とタービンの熱交換は無視できるほど小さいので、気体がタービンに行う仕事率は上記の差に等しく、 $25 - 15.9 = 9.1$ MWである。

〈第3章〉

3.1 温度 T_H の高温熱源と温度 $T_L (< T_H)$ の低温熱源との間で働くカルノーサイクルを考える。図3.2における状態Aを P_A, V_A で表し、作業物質の状態変化が全過程を通じて $PV/T = \text{constant}$ （右辺の定数は全過程を通じて同じ値）に従うとし、作業物質の内部エネルギーは温度のみの関数とする。状態Bの体積を V_B とし、過程A→Bにおいて作業物質が行う仕事 $W_{A \rightarrow B}$ と作業物質が受け取る熱 Q_H を計算せよ。

次に、準静的断熱過程では作業物質の状態変化が $PV^\kappa = \text{constant}$ （ κ は $1 < \kappa \leq 5/3$ を満たす定数で全過程を通じて同じ値；右辺の定数は準静的断熱過程が連続している間に限り同じ値）に従うとし、過程B→Cにおいて作業物質が行う仕事 $W_{B \rightarrow C}$ を計算せよ。

次に、過程C→Dにおいて作業物質が行う仕事 $W_{C \rightarrow D}$ と作業物質が捨てる熱 Q_L^* を計算せよ。

次に、過程D→Aにおいて作業物質が行う仕事 $W_{D \rightarrow A}$ を計算せよ。

最後に、熱効率 $\eta = (W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A}) / Q_H$ を計算せよ。

解) まず、状態Aの温度は T_H であるから、 $\frac{PV}{T} = \text{constant}$ より、全過程を通じて $\frac{PV}{T} = \frac{P_A V_A}{T_H}$ と

書ける。そして、過程A→Bは温度 T_H の準静的等温過程であるから、過程A→Bを通じて

$P = \frac{P_A V_A}{V}$ と書ける。いまの場合、等温過程では作業物質の内部エネルギーが変化しないので、式

$$(2.5) \text{ より } Q_H = W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = P_A V_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A} \text{ と書ける。}$$

次に、状態Bにおける圧力は $P_B = \frac{P_A V_A}{V_B}$ と書け、また、過程B→Cを通じて、 $PV^\kappa = \text{constant}$ より

$P = \frac{P_B V_B^\kappa}{V^\kappa}$ と書ける。したがって、状態Cにおける体積を V_C とすると、

$$W_{B \rightarrow C} = \int_{V_B}^{V_C} P dV = P_B V_B^\kappa \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V^\kappa} = \frac{P_A V_A}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\kappa - 1} \right] \text{ と書ける。}$$

また、状態Cの温度は T_L であるから、 $P_C = \frac{P_B V_B^\kappa}{V_C^\kappa}$, $\frac{P_C V_C}{T_L} = \frac{P_A V_A}{T_H}$ および $P_B = \frac{P_A V_A}{V_B}$ より、 $\left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\kappa - 1} = \frac{T_L}{T_H}$ と書け、

$$W_{B \rightarrow C} = \frac{P_A V_A}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) \text{ と書ける。}$$

次に、過程C→Dは温度 T_L の準静的等温過程であるから、過程C→Dを通じて $P = \frac{T_L}{V} \frac{P_A V_A}{T_H}$ と書

ける。等温過程では作業物質の内部エネルギーが不変なので、状態Dの体積を V_D とすると、式

(2.5) より, $\left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\kappa-1} = \frac{T_L}{T_H}$ を使って,

$$Q_L^* = -W_{C \rightarrow D} = -\int_{V_C}^{V_D} P dV = -P_A V_A \frac{T_L}{T_H} \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = -P_A V_A \frac{T_L}{T_H} \ln \frac{V_D}{V_C} = -P_A V_A \frac{T_L}{T_H} \ln \left[\frac{V_D}{V_B} \left(\frac{T_L}{T_H} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \right]$$

と書ける. ここで, $P_D V_D^\kappa = P_A V_A^\kappa$ および $\frac{P_D V_D}{T_L} = \frac{P_A V_A}{T_H}$ より $V_D = V_A \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$ と書けるから,

$$Q_L^* = -W_{C \rightarrow D} = P_A V_A \frac{T_L}{T_H} \ln \frac{V_B}{V_A} \text{ と書ける.}$$

次に, 過程 D→A を通じて, $PV^\kappa = \text{constant}$ より $P = \frac{P_A V_A^\kappa}{V^\kappa}$ と書けるから,

$$W_{D \rightarrow A} = \int_{V_D}^{V_A} P dV = P_A V_A^\kappa \int_{V_D}^{V_A} \frac{dV}{V^\kappa} = -\frac{P_A V_A}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{V_A}{V_D} \right)^{\kappa-1} \right] \text{ と書ける. さらに, } V_D = V_A \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \text{ を使っ}$$

て, $W_{D \rightarrow A} = -\frac{P_A V_A}{\kappa-1} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right)$ と書ける.

$$\text{最後に, } \eta = \frac{P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{P_A V_A}{\kappa-1} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) - P_A V_A \frac{T_L}{T_H} \ln \frac{V_B}{V_A} - \frac{P_A V_A}{\kappa-1} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right)}{P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \text{ となる.}$$

3.2 クラウジウスの原理「低温熱源から高温熱源に正の熱を移す際に, 他に何の結果も残さないようにすることはできない」は, ケルビンの原理とは異なる熱力学第2法則の表現である. ケルビンの原理とクラウジウスの原理が等価であることを示せ.

解) 「ケルビンの原理が真ならばクラウジウスの原理が真」という命題と「クラウジウスの原理が真ならばケルビンの原理が真」という命題の両者を示せばよい. ここで, 「Aが真ならばBが真」という命題と「Bが偽ならばAが偽」という命題は等価なので, 「クラウジウスの原理が偽ならばケルビンの原理が偽」という命題と「ケルビンの原理が偽ならばクラウジウスの原理が偽」という命題の両者を示すことにする. そのために, 高温熱源Hと低温熱源Lという2つの熱源を考え, さらに, これら2つの熱源の間で働く可逆熱機関を考える. この可逆熱機関は「ある系に熱力学的な可逆サイクル(例えばカルノーサイクル)を行わせ, その間に, 高温熱源Hから熱

$Q_H (> 0)$ をもらい、低温熱源 L に熱 $Q_L^* (> 0)$ を捨て、外界に対して仕事 $W = Q_H - Q_L^* (> 0)$ をなす」可逆熱機関である。

まず、「クラウジウスの原理が偽ならばケルビンの原理が偽」という命題を示す。もしクラウジウスの原理が偽ならば、「上記の熱機関が低温熱源 L に捨てる熱 $Q_L^* (> 0)$ を全て、他に何の結果も残さずに、高温熱源 H に移すことができる」ので、そのような過程（この過程は「熱源間の熱移動以外に何の結果も残さない」ので必ずサイクルである）と上記の可逆熱機関の正方向サイクルとの複合サイクルを考えるならば、結果として、「高温熱源 H から熱 $Q_H - Q_L^* (> 0)$ をもらい、外界に対して仕事 $W = Q_H - Q_L^* (> 0)$ をなす」ことになる。これは、ケルビンの原理が偽であることを意味している。

次に、「ケルビンの原理が偽ならばクラウジウスの原理が偽」という命題を示す。ケルビンの原理が偽ならば、「上記の熱機関（の正方向サイクル）が2つの熱源から正味にもらう熱 $Q_H - Q_L^* (> 0)$ を高温熱源 H だけからもらい、その全てを仕事 $W = Q_H - Q_L^* (> 0)$ に変換し、他に何の結果も残さない」ようにすることができるので、そのような過程（この過程は「熱移動と仕事以外に何の結果も残さない」ので必ずサイクルである）と上記の可逆熱機関の逆方向サイクル（外界から仕事 $W = Q_H - Q_L^* (> 0)$ をもらい、低温熱源 L から熱 $Q_L^* (> 0)$ をもらい、高温熱源 H に熱 $Q_H (> 0)$ を捨てるサイクル）との複合サイクルを考えるならば、外界とやり取りする正味の仕事が 0 になり、結果として、「低温熱源 L から熱 $Q_L^* (> 0)$ を高温熱源 H に移すだけで、他に何の結果も残さない」ことになる。これは、クラウジウスの原理が偽であることを意味している。

3.3 1000 K の高温熱源と 300 K の低温熱源の間で働く可逆熱機関が、高温熱源から毎秒 400 kJ の熱を受け取っている。この熱機関の熱効率および仕事率を求めよ。

解) 熱効率は、式 (3.4) (3.22) より、 $\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{300}{1000} = 0.7$ となる。また、式 (3.3) より

り $W = \eta Q_H \Rightarrow \dot{W} = \eta \dot{Q}_H$ （文字の上のドットは単位時間あたりの量であることを意味する）であり、 $\dot{Q}_H = 400 \text{ kW}$ であるから、仕事率は $\dot{W} = 0.7 \times 400 = 280 \text{ kW}$ となる。

〈第4章〉

4.1 演習問題 3.1 における過程 A→B および過程 C→D での作業物質のエントロピー変化 $S(B) - S(A)$ および $S(D) - S(C)$ を計算せよ.

解) 過程 A→B は準静的等温過程であるから, 式 (4.19) より,

$$S(B) - S(A) = \left(\int_A^B \frac{d'Q}{T} \right)_{\text{QEP}} = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{P_A V_A}{T_H} \ln \frac{V_B}{V_A} = MR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

と書ける. ここで, 演習問題 3.1 における $\frac{PV}{T} = \text{constant}$ (右辺の定数は全過程を通じて同じ値)

の右辺の定数を MR と書くことにし, $\frac{PV}{T} = MR$ とした.

同様に, 過程 C→D は準静的等温過程であるから, 式 (4.19) より,

$$S(D) - S(C) = \left(\int_C^D \frac{d'Q}{T} \right)_{\text{QEP}} = \frac{-Q_L^*}{T_L} = -\frac{P_A V_A}{T_H} \ln \frac{V_B}{V_A} = -MR \ln \frac{V_B}{V_A} \text{ と書ける.}$$

4.2 演習問題 3.1 において, 1 サイクルにおける外界のエントロピー変化 $\Delta S^{(e)}$ を計算せよ.

解) 過程 A→B における外界のエントロピー変化 $\Delta S^{(e)}_{A \rightarrow B}$ は, 式 (4.19) で温度を外界の温度

$T^{(e)} (= T_H)$ とし, 受け取る熱の符号を逆にして, 演習問題 4.1 の結果を使い,

$$\Delta S^{(e)}_{A \rightarrow B} = \left(\int_A^B \frac{-d'Q}{T^{(e)}} \right)_{\text{QEP}} = -\frac{Q_H}{T_H} = -MR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

と書ける.

過程 C→D における外界のエントロピー変化 $\Delta S^{(e)}_{C \rightarrow D}$ は, 式 (4.19) で温度を外界の温度

$T^{(e)} (= T_L)$ とし, 受け取る熱の符号を逆にして, 演習問題 4.1 の結果を使い,

$$\Delta S^{(e)}_{C \rightarrow D} = \left(\int_C^D \frac{-d'Q}{T^{(e)}} \right)_{\text{QEP}} = \frac{Q_L^*}{T_L} = MR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

と書ける.

したがって, $\Delta S^{(e)} = \Delta S^{(e)}_{A \rightarrow B} + \Delta S^{(e)}_{C \rightarrow D} = -MR \ln \frac{V_B}{V_A} + MR \ln \frac{V_B}{V_A} = 0$ となる.

4.3 温度 T_H の高温熱源から熱 $Q_H (> 0)$ をもらい、温度 T_L の低温熱源に熱 $Q_L^* (> 0)$ を捨てる、2つの熱源間で働く任意の不可逆熱機関を考え、1サイクルにおける外界のエントロピー変化 $\Delta S^{(e)}$ が正になることを示せ。

解) 高温熱源のエントロピー変化は、式(4.19)で温度を熱源の温度 T_H とし、受け取る熱の符号を逆にして、 $-\frac{Q_H}{T_H}$ と書ける。また、低温熱源のエントロピー変化は、式(4.19)で温度を熱源

の温度 T_L とし、受け取る熱の符号を逆にして、 $\frac{Q_L^*}{T_L}$ と書ける。したがって、外界のエントロピー変

化は $\Delta S^{(e)} = \frac{Q_L^*}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} = \frac{T_H Q_L^* - T_L Q_H}{T_H T_L}$ と書ける。ここで、式(3.5)(3.22)より、 $\frac{T_L}{T_H} < \frac{Q_L^*}{Q_H}$ である

から $0 < T_H Q_L^* - T_L Q_H$ であり、 $\Delta S^{(e)} = \frac{T_H Q_L^* - T_L Q_H}{T_H T_L} > 0$ となる。

4.4 質量1 kgの気体があり、はじめ温度300 K、圧力500 kPaであった。この気体の状態を変化させ、温度900 K、圧力250 kPaとした。気体の状態変化が常に $PV/T = MR = 0.286$ kJ/Kに従い、また気体のエンタルピーの変化 dH と温度の変化 dT には $dH = C_p dT$ 、 $C_p = 1.0$ kJ/Kの関係があるとし、状態変化による気体のエントロピー変化を計算せよ。

解) 状態Aを $T_A = 300$ K、 $P_A = 500$ kPaとし、状態Bを $T_B = 900$ K、 $P_B = 250$ kPaとする。また、式(2.8)(4.24)より $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$ であるから、

$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = C_p \frac{dT}{T} - MR \frac{dP}{P}$ と書ける。したがって、エントロピー変化 ΔS は、次のように

なる。

$$\Delta S = C_p \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} - MR \int_{P_A}^{P_B} \frac{dP}{P} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - MR \ln \frac{P_B}{P_A} = 1.0 \ln \frac{900}{300} - 0.286 \ln \frac{250}{500} = 1.3 \text{ kJ/K}$$

4.5 質量1 kgの気体があり、はじめ温度300 K、質量密度1 kg/m³であった。この気体の状態を変化させ、温度600 K、質量密度0.5 kg/m³とした。気体の状態変化が常に

$PV/T = MR = 0.286$ kJ/Kに従い、また気体の内部エネルギーの変化 dU と温度の変化 dT には

$dU = C_v dT$ 、 $C_v = 0.724$ kJ/Kの関係があるとし、状態変化による気体のエントロピー変化を計算

せよ。

解) 状態Aを $T_A = 300 \text{ K}$, $V_A = 1/1 = 1 \text{ m}^3$ とし, 状態Bを $T_B = 600 \text{ K}$, $V_B = 1/0.5 = 2 \text{ m}^3$ とする.

また, 式 (4.24) より $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = C_V \frac{dT}{T} + MR \frac{dV}{V}$ と書ける. したがって, エントロピー

変化 ΔS は, 次のようになる.

$$\Delta S = C_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + MR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + MR \ln \frac{V_B}{V_A} = 0.724 \ln \frac{600}{300} + 0.286 \ln \frac{2}{1} = 0.700 \text{ kJ/K}$$

〈第5章〉

5.1 ある物質の熱的状态方程式が $Pv = RT$ (R は考えている物質に固有の定数) と書かれるとき, その物質の定容比熱 c_v および定圧比熱 c_p は温度のみの関数となることを示せ. また, この物質について $c_p - c_v$ を計算せよ (得られる結果は**マイヤーの関係式** (Mayer's relation) と呼ばれている).

解) 熱的状态方程式が $Pv = RT$ (R は考えている物質に固有の定数) と書かれるとき,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0 \text{ および } \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 \text{ であるから, 式 (5.68) (5.69) より, } \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ および}$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ となり, 定容比熱および定圧比熱は温度のみの関数であることがわかる.}$$

また, $Pv = RT$ および式 (5.70) より, $c_p - c_v = -T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = R$ となる. 関係式 $c_p - c_v = R$ は**マイヤーの関係式** (Mayer's relation) と呼ばれている.

5.2 ある物質の熱的状态方程式が $Pv = RT$ (R は考えている物質に固有の定数) と書かれるとき, その物質の比内部エネルギーおよび比エンタルピーは温度のみの関数であることを示せ.

解) 熱的状态方程式が $Pv = RT$ (R は考えている物質に固有の定数) と書かれるとき, 式

$$(5.73) (5.74) \text{ の右辺を計算すると, } T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_v = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{v} \right) \right]_v = 0 \text{ および}$$

$-T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right) \right]_p = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{P} \right) \right]_p = 0$ となる. つまり, 比内部エネルギーおよび比エンタルピーは温度のみの関数である.

5.3 ある物質の熱的状态方程式が $Pv = RT$ (R は考えている物質に固有の定数) と書かれるとき, その物質の定容比熱は温度のみの関数で $du = c_v(T)dT$ と書ける. このような物質からなる閉鎖系の準静的無限小過程の場合, $du = d'q - Pd v$ (熱力学第1法則) であるから, $d'q = c_v(T)dT + Pd v$ と書ける. このとき, 微小量 $d'q$ が完全微分でないことを示せ. また, 微小量 $d'q/T$ は完全微分であることを示せ.

解) 関係式 $d'q = c_v(T)dT + Pd v$ について式 (5.36) の成立性を調べてみると,

$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \neq 0$ であるから $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \neq \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ であり, 微小量 $d'q$ が完全微分でないこと, すなわち状態量の微分でないことがわかる.

また, 関係式 $\frac{d'q}{T} = \frac{c_v(T)}{T} dT + \frac{P}{T} dv$ について式 (5.36) の成立性を調べてみると,

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{c_v}{T}\right)\right]_T = 0, \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_v = 0 \text{ であるから } \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{c_v}{T}\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_v \text{ となり, 微小量 } \frac{d'q}{T} \text{ が完全}$$

微分であること, すなわち, ある状態量の微分であることがわかる. 式 (4.20) より, 微小量 $\frac{d'q}{T}$

が比エントロピーの微分 $ds = \frac{d'q}{T}$ であったことを想起すれば納得のいく話である.

5.4 ある物質の熱的状态方程式が $Pv = RT$ (R は考えている物質に固有の定数) であり, その物質の定容比熱および定圧比熱が一定である場合, 比エントロピー $s(T, v)$ と $s(T, P)$ と $s(P, v)$, 比ヘルムホルツ自由エネルギー $f(T, v)$, 比ギブズ自由エネルギー $g(T, P)$ の具体的表式を, 基準状態を添え字 0 で表して, 求めよ.

解) 式 (5.73) より, 熱的状态方程式が $Pv = RT$ と書かれる物質については $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ であ

る. したがって, 式 (5.13) より $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT$ と書け, これと $Pv = RT$ およ

び式 (5.63) より, $ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$ と書ける. これを積分し, $s(T, v) = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0$ と

書ける. ここで, $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ とすると, 演習問題 5.2 より $c_p - c_v = R$ であるから $c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$ と書け,

$$s(T, v) = R \ln \left(\frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}} v}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}} v_0} \right) + s_0 \text{ とも書ける. また, } Pv = RT \text{ であるから,}$$

$$s(T, P) = R \ln \left(\frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} / P}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} / P_0} \right) + s_0 \text{ および } s(P, v) = \frac{R}{\kappa-1} \ln \left(\frac{Pv^\kappa}{P_0 v_0^\kappa} \right) + s_0 \text{ とも書ける.}$$

比ヘルムホルツ自由エネルギー $f(T, \nu)$ に関しては, $du = c_v dT$ を積分して $u = c_v(T - T_0) + u_0$ と

$$\text{書けば, } f(T, \nu) = u(T, \nu) - Ts(T, \nu) \text{ より, } f(T, \nu) = -RT \ln \left(\frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu_0} \right) + (c_v - s_0)(T - T_0) + f_0$$

($f_0 = u_0 - T_0 s_0$) と書ける.

あるいは, 式 (5.75) と $u = c_v(T - T_0) + u_0$ より, $\left[\frac{\partial(f/T)}{\partial T} \right]_\nu = -\frac{c_v}{T} - \frac{u_0 - c_v T_0}{T^2}$ と書き, これを

積分して $f(T, \nu) = -RT \ln \frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}}}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}}} + T\phi(\nu) + (c_v - s_0)(T - T_0) + f_0$ とし, さらに式 (5.51) より

$$P = -\left(\frac{\partial f}{\partial \nu} \right)_T = -T \frac{d\phi}{d\nu} \Rightarrow \frac{d\phi}{d\nu} = -\frac{P}{T} = -\frac{R}{\nu} \text{ であるから, これを積分して } \phi = -R \ln \frac{\nu}{\nu_0} + \phi_0 \text{ とし,}$$

$$f(T, \nu) = -RT \ln \left(\frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu_0} \right) + (c_v - s_0)(T - T_0) + \phi_0 T + f_0 \text{ と書き, さらに式 (5.53) と求めた}$$

$$s(T, \nu) \text{ より } R \ln \left(\frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu_0} \right) + s_0 = -\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_\nu = R \ln \left(\frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu_0} \right) + s_0 - \phi_0 \Rightarrow \phi_0 = 0 \text{ であるから,}$$

$$f(T, \nu) = -RT \ln \left(\frac{T^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu}{T_0^{\frac{1}{\kappa-1}} \nu_0} \right) + (c_v - s_0)(T - T_0) + f_0$$

として, 同じ結果を得ることもできる.

比ギブズ自由エネルギー $g(T, P)$ に関しては, $g(T, P) = f(T, P) + P\nu(T, P)$ だから, 求めた

$f(T, \nu)$ と $P\nu = RT$ および $c_p - c_v = R$ を使って,

$$g(T, P) = -RT \ln \left(\frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} / P}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} / P_0} \right) + (c_p - s_0)(T - T_0) + g_0 \quad (g_0 = f_0 + P_0 \nu_0)$$

と書ける.

あるいは, 式 (5.74) より熱的状态方程式が $P\nu = RT$ と書かれる物質については $\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$ で

あり, これと式 (5.14) より $dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP = c_p dT$ であるから, これを積分して

$h = c_p(T - T_0) + h_0$ とし、これと式 (5.76) より $\left[\frac{\partial(g/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{c_p}{T} - \frac{h_0 - c_p T_0}{T^2}$ と書けるから、これ

を積分して $c_p = c_v + R = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R$ を使い $g(T, P) = -RT \ln \frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}} + T\psi(P) + (c_p - s_0)(T - T_0) + g_0$ と

し、さらに式 (5.52) より $\nu = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = T \frac{d\psi}{dP} \Rightarrow \frac{d\psi}{dP} = \frac{\nu}{T} = \frac{R}{P}$ であるから、これを積分して

$\psi = R \ln \frac{P}{P_0} + \psi_0$ とし、 $g(T, P) = -RT \ln \left(\frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P_0} \right) + (c_p - s_0)(T - T_0) + \psi_0 T + g_0$ と書き、さらに式

$$(5.53) \text{ と求めた } s(T, P) \text{ より } R \ln \left(\frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P_0} \right) + s_0 = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = R \ln \left(\frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P_0} \right) + s_0 - \psi_0 \Rightarrow \psi_0 = 0$$

であるから、 $g(T, P) = -RT \ln \left(\frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P}{T_0^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/P_0} \right) + (c_p - s_0)(T - T_0) + g_0$ として、同じ結果を得ることも

できる。

〈第6章〉

6.1 摂氏 60 °Cを、ケルビン温度、華氏温度、ランキン温度で表すと、それぞれいくらになるか。単位をつけて書け。

解)

$$60\text{ °C} + 273 = 333\text{ K}$$

$$t_F = \frac{9}{5} \times 60 + 32 = 140\text{ °F}$$

$$T_R = 140 + 459.7 = 599.7\text{ °R}$$

6.2 圧力 0.5 MPa を、単位 kgf/cm², mmHg, bar, atm, psi で表すと、それぞれいくらになるか。

解)

$$0.5 \times 10^6 \times 1.01972 \times 10^{-5} = 5.0986\text{ kgf/cm}^2$$

$$0.5 \times 10^6 \times 7.50062 \times 10^{-3} = 3.75031 \times 10^3\text{ mmHg}$$

$$0.5 \times 10^6 \times 1 \times 10^{-5} = 5\text{ bar}$$

$$0.5 \times 10^6 \times 9.86923 \times 10^{-6} = 4.934615\text{ atm}$$

$$0.5 \times 10^6 \times 1.45 \times 10^{-4} = 7.25 \times 10\text{ psi}$$

6.3 $dV = (R/p)dT - (RT/p^2)dp$ は、完全微分か否か、調べよ。完全微分なら v の式の形を求めよ。

解)
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R}, \quad \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \right\}_p = \frac{1}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R}, \quad \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \right\}_v = \frac{1}{R}$$

偏微分の順番を変えても変わらないので、 dT は完全微分である。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R} \quad \rightarrow \quad T = \frac{pv}{R} + f_1(v)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R} \quad \rightarrow \quad T = \frac{pv}{R} + f_2(p)$$

上の二式の比較から

$$T = \frac{pv}{R} + C$$

6.4 入口より 50 m の高所に流速 20 m/s, 吐き出し圧力 10.5 atg で, 0.4 m³/min の水を吐き出すポンプがある. 入口では, 流速 10 m/s, 吸い込み圧力 -0.7 atg であるとき, ポンプの効率を 80 % として駆動動力を求めよ. ただし, 水の内部エネルギーの変化は無視してよい.

解) 式 (6.14) のエネルギー式から,

$$w_t = (h_1 - h_2) + g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(C_1^2 - C_2^2) + q$$

内部エネルギーを無視するので, ポンプの出入口のエンタルピー差は

$$h_1 - h_2 = p_1 v_1 - p_2 v_2 = (-0.7 \text{ atg} - 10.5 \text{ atg}) \times \left(98066.5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}}\right) \times \left(\frac{1}{1000} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right) = -1098 \text{ J/kg}$$

位置エネルギーは, $g(z_1 - z_2) = 9.8 \text{ m/s}^2 \times (-50 \text{ m}) = -490 \text{ J/kg}$

運動エネルギーは, $\frac{1}{2}(C_1^2 - C_2^2) = \frac{1}{2}(10^2 - 20^2) = -150 \text{ J/kg}$

仕事は, $w_t = -1098 - 490 - 150 = -1738 \text{ J/kg}$

質量流量は, $G = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times \frac{0.4 \text{ m}^3}{60 \text{ s}} = 6.666 \text{ kg/s}$

駆動馬力は,

$$\frac{LG}{0.8} = \frac{-1738 \times 6.666}{0.8} \text{ W} = 14482 \text{ W} = 14.5 \text{ kW} (= 19.7 \text{ PS})$$

6.5 低温, 高温熱源の温度が, それぞれ一定温度 10 °C, 200 °C である. この熱源を用いた熱機関のとり得る最高熱効率, 冷凍機とヒートポンプの成績係数を求めなさい.

解)

$$T_H = 273 + 200 = 473[\text{K}]$$

$$T_L = 273 + 10 = 283[\text{K}]$$

$$\eta = 1 - \frac{283}{473} = 0.40$$

$$\varepsilon_R = \frac{283}{(473-283)} = 1.5$$

$$\varepsilon_H = \frac{473}{(473-283)} = 2.5$$

〈第7章〉

7.1 体積 0.1 m^3 のシリンダ内に充填されている質量 0.7 kg の気体が圧力 1 MPa から圧力 50 kPa まで等温の下で膨張した。以下の値を求めよ。ただし、この気体のガス定数を $0.2872 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ とする。

- (a) 膨張後の体積 V_2 (b) 初めの温度 T_1 (c) 外部にした絶対仕事 W_a (d) 熱量 Q (e) エントロピー変化量 ΔS

解) a) $V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$ より, $V_2 = 2 \text{ m}^3$

b) $T_1 = \frac{P_1 V_1}{MR}$ より, $T_1 = 497 \text{ K}$

c) $W_a = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ より, $W_a = 300 \text{ kJ}$

d) $Q = W_a$ より, $Q = 300 \text{ kJ}$

e) $\Delta S = MR \ln \frac{V_2}{V_1}$ より, $\Delta S = 602 \text{ J/K}$

7.2 温度 $15 \text{ }^\circ\text{C}$, 圧力 0.3 MPa , 体積 0.5 m^3 の気体に定圧条件下で 20 kJ の仕事をさせた。気体の定容比熱および定圧比熱をそれぞれ $0.717 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, $1.005 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ としたとき、以下の値を求めよ。

- (a) 変化後の温度 T_2 (b) 熱量 Q (c) エンタルピー変化量 ΔH (d) エントロピー変化量 ΔS

解) ガス定数は, $R = C_p - C_v = 288 \text{ J}/(\text{kg K})$ となる。

気体の質量は, $M = \frac{P_1 V_1}{T_1 R} = 1.807 \text{ kg}$ となる。

a) $W_{12} = MR(T_2 - T_1)$ より, $T_2 = T_1 + \frac{W_{12}}{MR} = 327 \text{ K}$

b) $Q = M c_p (T_2 - T_1)$ より, $Q = 69.8 \text{ kJ}$

c) $\Delta H = M c_p (T_2 - T_1)$ より, $\Delta H = 69.8 \text{ kJ}$

d) $\Delta S = M c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ より, $\Delta S = 227 \text{ J/K}$

7.3 断熱変化における関係式 ($PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = C(\text{定数})$) を導出せよ。ただし、 P : 圧力 [Pa], V : 体積 [m^3], γ : 比熱比 [-] とする。

解) 断熱変化では、系外との熱の授受を行わない状態変化なので、 $d'Q = 0$ である。熱力学第一法則より、

$$d'Q = dU + d'W_a = Gc_v dT + PdV = 0 \quad (1)$$

理想気体の法則より、

$$PV = MRT \quad (2)$$

式を全微分すると、

$$PdV + VdP = MRdT \quad (3)$$

これより、

$$MdT = \frac{1}{R}(PdV + VdP) \quad (4)$$

となる。式(4)を式(1)に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{c_v}{R}(PdV + VdP) + PdV &= \frac{1}{R}(c_v + R)PdV + c_v \frac{VdP}{R} \\ &= \frac{1}{R}c_p PdV + c_v \frac{VdP}{R} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

両辺に $R/(c_p PV)$ をかけると、

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (6)$$

となる。これより、

$$\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad (7)$$

(7)式を積分すると、

$$\gamma \ln \frac{V_2}{V_1} = - \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (8)$$

となる。よって、

$$PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$$

7.4 質量 3 kg の気体が、初期状態 (圧力 80 kPa, 温度 20 °C) から終わりの状態 (圧力 0.5 MPa, 温度 150 °C) まで変化するときのポリトロープ指数はいくらになるか?

解) ポリトロープ変化では、

$$PV^n = P_1V_1^n = P_2V_2^n = C(\text{定数}) \quad (1)$$

が成立する。ただし、 n はポリトロープ指数である。(1)式より、

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

(2) 式の両辺の対数をとると,

$$n \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (3)$$

よって,

$$n = \frac{\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)}{\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \quad (4)$$

理想気体の法則より,

$$V = \frac{MRT}{P} \quad (5)$$

(5) 式を用いると,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{MRT_2}{P_2}}{\frac{MRT_1}{P_1}} = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \quad (6)$$

(6) 式を(4)式に代入すると,

$$n = \frac{\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)}{\ln \left(\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \right)} \quad (7)$$

よって,

$$n = 1.25$$

〈第8章〉

8.1 式 (8.5) を導く時、オットーサイクルの出力はエネルギーの保存則より、 $W_{\text{net}} = Q_H - Q_L^*$ とした。オットーサイクルの出力は図 8.2 の P - V 線図の積分結果でもある。オットーサイクルの P - V 線図に沿って仕事の積分を実行し、得られる仕事は $W_{\text{net}} = Q_H - Q_L^*$ に等しいことを証明せよ。

解)

$$\oint Pdv = P_1 v_1^\kappa \int_1^2 v^{-\kappa} dv + P_3 v_3^\kappa \int_3^4 v^{-\kappa} dv = \frac{RT_1}{\kappa-1} \left\{ 1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} \right\} + \frac{RT_3}{\kappa-1} \left\{ 1 - \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{\kappa-1} \right\}$$

ここで、 $T_1 v_1^{\kappa-1} = T_2 v_2^{\kappa-1}$ と $T_3 v_3^{\kappa-1} = T_4 v_4^{\kappa-1}$ 、 $\frac{R}{\kappa-1} = c_V$ を用いれば

$$\oint Pdv = -c_V(T_2 - T_1) + c_V(T_3 - T_4) = -Q_L^* + Q_H$$

8.2 空気を作動流体とするディーゼルサイクルの圧縮比が 18.0、縮切り比は 2.0、圧縮開始圧力と温度が 100 kPa、300 Kとする。このサイクルについて ①最高圧力、②最高温度、③理論熱効率 を求めよ。ただし、作動空気は理想気体とする。

解) $\varepsilon = \frac{v_1}{v_2} = 18$ である。

①最高圧力: $P_2 = P_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa = 5.72 \text{ MPa}$

②最高温度: $T_3 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} \sigma = 1906.6 \text{ K}$

③理論熱効率: $\eta_{th} = 1 - \frac{\sigma^\kappa - 1}{\varepsilon^{\kappa-1} \kappa (\sigma - 1)} = 0.631$

8.3 空気を作動ガスとするブレイトンサイクルがある。最高圧力，最低圧，最低温度，最高温度はそれぞれ 0.6 MPa, 0.15 MPa, 20 °C, 1200 °Cである。作動空気 1kg 当たりの加熱量，理論熱効率，仕事を求めよ。ただし，作動空気は理想気体とし，定圧比熱を $c_p = 1.005 \text{ kJ/(kg K)}$ とする。

解) $\gamma = \frac{P_2}{P_1} = 4.0$

加熱量: $T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} = 435.4 \text{ K}$, $q_H = c_p(T_3 - T_2) = 1042.8 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$

理論熱効率: $\eta_{th} = 1 - \frac{1}{\gamma^{(\kappa-1)/\kappa}} = 0.327$

仕事量: $w_o = q_H \times \eta_{th} = 341 \text{ kJ/kg}$

8.4 比熱比 κ の，閉じた系にある理想気体 1 モルが，図 8.16 に示すサイクルを行った。過程 A→B は等温膨張，過程 B→C は等圧変化，過程 C→A は等積変化である。圧力 P_B ，容積 V_B ， V_C が分かっているととして次の間に答えよ。(1)，(2)，(4)，(6) の答は， P_B ， V_B ， V_C と一般ガス定数 R_0 ，比熱比 κ を用いて記述せよ。

- (1) 状態 B での温度 T_B を求めよ。
- (2) このサイクルで気体がなした正味の仕事を求めよ。
- (3) 気体にはどの行程で熱が加えられるか。D→E のように答えよ。
- (4) 気体に加えられた総熱量を求めよ。
- (5) 気体から熱が排出されるのはどの行程か。D→E のように答えよ。
- (6) 気体から排出された総熱量を求めよ。

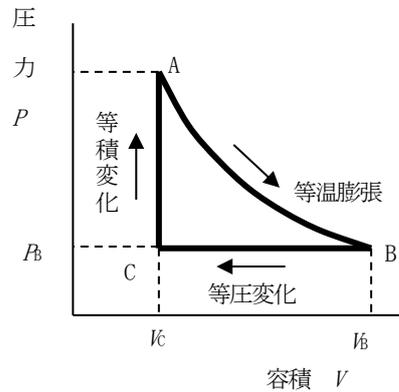


図 8.16 演習問題 8.4

解)

- (1) $p_B V_B = n R_0 T_B$, $n=1$ mol より, $T_B = p_B V_B / R_0$.
 (2) 気体は A-B 間で仕事 W_{AB} をなし, B-C 間で仕事 W_{BC} をなされる.

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = p_B V_B \int_A^B V^{-1} dV = p_B V_B \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = p_B V_B \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right)$$

$$W_{BC} = p_B (V_B - V_C)$$

$$\text{よって正味の仕事は, } W = W_{AB} - W_{BC} = p_B V_B \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right) - p_B (V_B - V_C)$$

- (3) C→A と A→B

$$(4) Q_{CA} = m c_v (T_A - T_C) = \frac{R_0}{\kappa - 1} \left(\frac{p_B V_B}{R_0} - \frac{p_C V_C}{R_0} \right) = \frac{p_B}{\kappa - 1} (V_B - V_C)$$

$$Q_{AB} = W_{AB} = p_B V_B \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right)$$

よって加えられた総熱量は,

$$Q_{AB} + Q_{CA} = p_B V_B \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right) + \frac{p_B}{\kappa - 1} (V_B - V_C)$$

- (5) B→C

$$(6) Q_{BC} = m c_p (T_B - T_C) = \frac{\kappa R_0}{\kappa - 1} \left(\frac{p_B V_B}{R_0} - \frac{p_C V_C}{R_0} \right) = \frac{\kappa p_B}{\kappa - 1} (V_B - V_C)$$

8.5 800 °C の高温熱源と 300 °C の低温熱源の間で, 700 cal/s で熱エネルギーを使って 5 秒間仕事をさせたところ, 2.5 kJ の仕事を取り出した. この系の, エクセルギー, 熱効率, エクセルギー効率, エクセルギー損失を求めなさい.

解) エクセルギー : $700(\text{cal/s}) \times 5(\text{s}) \times 4.19(\text{J/cal}) \times (1-573/1073)=6833(\text{J})$

熱効率 : $2.5 \times 10^3 \text{J} / (700(\text{cal/s}) \times 5(\text{s}) \times 4.19(\text{J/cal}))=0.17$

エクセルギー効率 : $2.5 \times 10^3(\text{J}) / 6833(\text{J})=0.366$

エクセルギー損失 : $6833(\text{J}) - 2.5 \times 10^3(\text{J})=4333(\text{J})$

8.6 内燃機関の排気弁が開く時、内部の気体の温度は 600°C 、圧力は 500 kPa であった。この気体の比エクセルギーを求めよ。ただし、内部の気体は理想気体の空気とし、ガス定数 $R=287.13\text{ J/(kg K)}$ 、定圧比熱 $c_p=1.005\text{ kJ/(kg K)}$ 、定容比熱 $c_v=0.718\text{ kJ/(kg K)}$ とする。また、周囲温度は 25°C 、周囲圧力は 1 atm とする。

解) 閉じた系の気体の比エクセルギーは式 (8.56) より下記のように表せる。

$$du = c_v dT, \quad ds = \frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP, \quad dv = R d\left(\frac{T}{P}\right) \quad \text{だから,}$$

$$de_{closed} = -du + T_{env} ds - P_{env} dv = -c_v dT + T_{env} \left(\frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP \right) - P_{env} R d\left(\frac{T}{P}\right)$$

よって、上式を T から T_0 まで積分すれば、

$$e_{closed} = c_v T_{env} \left(\frac{T}{T_{env}} - 1 - \frac{c_p}{c_v} \ln \left(\frac{T}{T_{env}} \right) \right) + RT_{env} \left\{ \left(\frac{T}{T_{env}} \right) \left(\frac{P_{env}}{P} \right) - 1 - \ln \left(\frac{P_{env}}{P} \right) \right\}$$

ここで、 $T=873\text{ K}$ 、 $T_{env}=298\text{ K}$ 、 $P=500\text{ kPa}$ 、 $P_{env}=101.3\text{ kPa}$ を上式に代入して計算すると、 $e_{closed}=390.1\text{ kJ/kg}$ となる。

〈第9章〉

9.1 ファン・デル・ワールスの式に従う気体について、式 (9.9) を確かめよ。

解) エネルギー方程式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ (5.73) の右辺を計算してみると、式 (9.5) より

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \text{ であるから, } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \text{ (9.9) となる.}$$

9.2 理想気体のジュール・トムソン係数を計算し、0 となることを確かめよ。

解) 熱的状态方程式 $Pv = RT$ より $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ だから、式 (9.20) より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] = \frac{1}{c_p} \left(T\frac{R}{P} - v \right) = 0 \text{ となる.}$$

9.3 ファン・デル・ワールスの式に従う気体の内部エネルギーの表式が式 (9.15) で示されたが、同様にエントロピーの表式を示せ。

解) エントロピーの微分は、ギブズの関係式 (4.24) より $dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$ と書ける。また、フ

アン・デル・ワールスの式 (9.5) から $\frac{PdV}{T} = \left[\frac{NR_g}{V-bN} - \frac{a}{T} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] dV$ と書け、式 (9.13) から

$\frac{dU}{T} = C_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{a}{T} \left(\frac{N}{V}\right)^2 dV$ と書けるから、さらに、 $dS = C_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{NR_g}{V-bN} dV$ と書ける。し

たがって、

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T C_v(T) \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V \frac{NR_g}{V-bN} dV \Rightarrow S(T, V) = S_0 + \int_{T_0}^T C_v(T) \frac{dT}{T} + NR_g \ln \frac{V-bN}{V_0-bN}$$

となる。

9.4 実在気体の状態方程式としては、ファン・デル・ワールスの状態方程式 (9.5) , (9.6) 以外にも、ベルテローの状態方程式 (Berthelot equation of state)

$$P = \frac{NR_0T}{V - bN} - \frac{a}{T} \left(\frac{N}{V} \right)^2 = \frac{R_0T}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} \quad (9.14)$$

(a, b は気体種に依存する定数) やディーテリチの状態方程式 (Dieterici equation of state)

$$P = \frac{NR_0T}{V - bN} \exp\left(-\frac{a}{R_0T} \frac{N}{V}\right) = \frac{R_0T}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{R_0TV_m}\right) \quad (9.15)$$

(a, b は気体種に依存する定数) などが提案されている. ファン・デル・ワールスの状態方程式, ベルテローの状態方程式, ディーテリチの状態方程式の各々について, 圧縮因子 $Z = PV_m / R_0T$ を計算せよ.

解) 式 (9.1) の P に各々の状態方程式の表式を代入すると, ファン・デル・ワールスの状態方

程式に対しては $Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{R_0TV_m}$ となり, ベルテローの状態方程式に対しては

$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{R_0T^2V_m}$ となり, ディーテリチの状態方程式に対しては $Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} \exp\left(-\frac{a}{R_0TV_m}\right)$ と

なる.

9.5 実在気体の状態方程式の1つであるビリアル状態方程式は, 理想気体からのずれを V_m の逆数 (すなわち, $1/V_m = n/V$: モル密度 [単位体積あたりの物質のモル数]) で級数展開したものであり (圧力で展開する場合もある),

$$Z = \frac{PV_m}{R_0T} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (9.16)$$

と書かれる. ここで, B, C, \dots は第2ビリアル係数, 第3ビリアル係数, \dots と呼ばれ, 気体種に依存する温度の関数である. モル密度による級数展開であるから, 必要とする密度範囲と精度に応じて展開次数を選択する. ファン・デル・ワールスの状態方程式を $1/V_m$ で展開してビリアル状態方程式に書き直し, 第2, 第3ビリアル係数を求めよ.

ファン・デル・ワールスの状態方程式に従う実在気体に対し, ジュール・トムソン係数が0となるような $v-T$ 平面上の曲線を求めよ.

解) 計算を見やすくするために $x = \frac{1}{V_m}$ とすると, ファン・デル・ワールスの状態方程式に対する圧縮因子は (前問の結果より) $Z(x) = \frac{1}{1-bx} - \frac{a}{R_0T}x$ と書ける. これを $x=0$ の周りでテーラー展開すると, 次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} Z(x) &= \frac{1}{1-bx} - \frac{a}{R_0T}x \\ Z'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2} - \frac{a}{R_0T} \\ Z''(x) &= 2\frac{b^2}{(1-bx)^3} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} Z(x) &= Z(0) + Z'(0)x + \frac{1}{2}Z''(0)x^2 + \dots \\ &= 1 + \left(b - \frac{a}{R_0T}\right)x + b^2x^2 + \dots \\ &= 1 + \frac{b - \frac{a}{R_0T}}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \end{aligned} \right.$$

したがって, 第2ビリアル係数は $B = b - \frac{a}{R_0T}$, 第3ビリアル係数は $C = b^2$ となる.

9.6 ファン・デル・ワールスの状態方程式に従う実在気体に対し, ジュール・トムソン係数が0となるような $v-T$ 平面上の曲線を求めよ.

解) 気体のモル質量を M_m とすると, 比体積は $v = V_m / M_m$ と書け, 気体の種類に固有の気体定数は $R = R_0 / M_m$ と書けるから, 式 (9.6) のファン・デル・ワールスの状態方程式は

$$P = \frac{RT}{v - \frac{b}{M_m}} - \frac{a}{M_m^2 v^2}$$

と書ける. ここで, ファン・デル・ワールス定数 a, b は気体の種類に固有

の正の定数であるから, $a' = \frac{a}{M_m^2}$, $b' = \frac{b}{M_m}$ と書くと, ファン・デル・ワールスの状態方程式

は, さらに, $P = \frac{RT}{v - b'} - \frac{a'}{v^2}$ と書ける. この式を使って式 (9.25) を計算すると,

$$P = \frac{RT}{v - b'} - \frac{a'}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v - b'}{T - \frac{2a'}{Rv^3}(v - b')^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{b'}{c_p} \frac{T - \frac{1}{v} \frac{2a'(v - b')^2}{Rv^2}}{T - \frac{1}{v} \frac{2a'(v - b')^2}{Rv^2}}$$

となる. したが

って, $T = \frac{1}{b'} \frac{2a'(v - b')^2}{Rv^2}$ (この式が $v-T$ 平面上の曲線を表す) のときにジュール・トムソン係

数 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$ は0となる。なお、分母に現れる $T - \frac{1}{v} \frac{2a'(v-b')^2}{Rv^2}$ は $T = \frac{1}{b'} \frac{2a'(v-b')^2}{Rv^2}$ のとき

$\left(\frac{1}{b'} - \frac{1}{v}\right) \frac{2a'(v-b')^2}{Rv^2}$ となるが、ファン・デル・ワールスの状態方程式が意味を持つのは

$v - b' > 0 \Rightarrow \frac{1}{b'} - \frac{1}{v} > 0$ のときであるから、 $\left(\frac{1}{b'} - \frac{1}{v}\right) \frac{2a'(v-b')^2}{Rv^2} > 0$ である。

〈第10章〉

10.1 水 1 mol から成る系に熱を加えて水蒸気 1 mol から成る系に変化させた。この変化に伴って、40 kJ の熱が吸収され、2 kJ の仕事を取り出されたとする、系の内部エネルギーはどれだけ増加したか。

解) $\Delta U = Q - W = 40 - 2 = 38 \text{ kJ}$

10.2 炭酸カルシウム 1 mol から成る系に熱を加えて酸化カルシウム 1 mol と二酸化炭素 1 mol から成る系に変化させた。この変化に伴って、120 kJ の熱が吸収され、2 kJ の仕事を取り出されたとする、系の内部エネルギーはどれだけ増加したか。

解) $\Delta U = Q - W = 120 - 2 = 118 \text{ kJ}$

10.3 ある温度圧力で、水素 1 mol のエンタルピーは 0 kJ、一酸化炭素 1 mol のエンタルピーは -111 kJ である。同じ温度圧力で水素 1 mol と一酸化炭素 1 mol から成る混合気体のエンタルピーはいくらと計算できるか。

解) $\Delta H = \Delta H(\text{H}_2) + \Delta H(\text{CO}) = 0 - 111 = -111 \text{ kJ}$

10.4 100 °C、0.1 MPa の水 1 mol のエンタルピーは、次のそれぞれの場合にいくらとなるか。ただし、水の比熱は 72 J/(mol K)、水の蒸発潜熱は 46 kJ/mol、水素と酸素から水ができる反応熱を 286 kJ/mol の発熱とする。

- (1) 25 °C、0.1 MPa の水を基準とする場合
- (2) 三重点の水を基準とする場合
- (3) 標準状態で安定な元素を基準とする場合

解)

(1) 100 °C、0.1 MPa で安定な水の状態は水蒸気なので、25 °C、0.1 MPa の水を圧力一定で 100 °C まで加熱し、そのまま蒸発させたときの熱量の分だけエンタルピーが増加する。

$$(72 \text{ J/(mol K)})((100 - 25) \text{ K}) + 46,000 \text{ J/mol} = 51,400 \text{ J/mol} = 51.4 \text{ kJ/mol}$$

(2) この基準は蒸気表で用いられる基準であるから、蒸気表の 0.1 MPa, 100 °C の液相のエンタルピーを読み取って、2,675.77 kJ/kg. これを 1 mol 当りに換算する.

$$(2,675.77 \text{ kJ/kg})(0.018 \text{ kg/mol}) = 48.2 \text{ kJ/mol}$$

(3) 標準状態 0.1 MPa, 298.15 K で水素と酸素を一定圧力で反応させ、得られた 0.1 MPa の液体の水を 373.15 K (100 °C) まで一定圧力で加熱し、一定圧力で蒸発させた時の熱量の分だけエンタルピーは増加する.

$$\begin{aligned} & -286 \text{ kJ/mol} + (72 \text{ J/(mol K)})(100 - 25) \text{ K} + 46,000 \text{ J/mol} \\ & = -234,600 \text{ J/mol} = -234.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

〈第 11 章〉

11.1 断熱、密閉した箱の中に入れておいた氷が微小量 dn だけ溶ける時のエントロピー変化を求めよ。ただし、氷の化学ポテンシャルを μ_{ice} 、水の化学ポテンシャルを μ_{liq} として、この時の温度を T とする。

解) 式(10.12)より

$$dU = TdS - PdV + \mu_{ice}(-dn) + \mu_{liq}dn$$

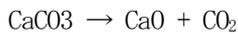
断熱、密閉しているため、系の内部エネルギー、体積変化はないので

$$0 = TdS + \mu_{ice}(-dn) + \mu_{liq}dn$$

これを整理して

$$dS = \frac{\mu_{ice} - \mu_{liq}}{T} dn$$

11.2 断熱、密閉した箱の中で、炭酸カルシウムが微小量 dn だけ分解して酸化カルシウムと二酸化炭素がそれぞれ dn だけ以下の式に従って生成した。この時のエントロピー変化を求めよ。ただし、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、二酸化炭素の化学ポテンシャルを、それぞれ、 μ_{CaCO_3} 、 μ_{CaO} 、 μ_{CO_2} として、この時の温度を T とする。



解) 式(10.12)より

$$dU = TdS - PdV + \mu_{CaCO_3}(-dn) + \mu_{CaO}dn + \mu_{CO_2}dn$$

断熱、密閉しているため、系の内部エネルギー、体積変化はないので

$$0 = TdS + \mu_{CaCO_3}(-dn) + \mu_{CaO}dn + \mu_{CO_2}dn$$

これを整理して

$$dS = \frac{\mu_{CaCO_3} - \mu_{CaO} - \mu_{CO_2}}{T} dn$$

11.3 20 °Cの水 30 g と 40 °Cの水 60 g を混ぜたところ、温度平衡状態となった。この時、以下の問いに答えよ。ただし、外部との熱のやりとりはないものとする。

- (1) 平衡状態で水の温度は何 °Cか。
- (2) この変化に伴うエントロピー変化はいくらか。

解)

(1) 混合後の温度を T とすると

$$(20)(30) + (40)(60) = T(30 + 60)$$

$$T = 33.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

(2) 可逆的に体積変化しない熱容量が C である T_1 [K] の物体を T_2 [K] まで加熱するときのエントロピー変化は,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T}$$

を積分して

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

今、基準温度を T_0 [K] として、可逆的に $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (293.15 K) の水 30 g を作る時のエントロピー変化は、水の比熱を $4.2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ として

$$\Delta S_1 = (4.2 \times 10^3) (30 \times 10^{-3}) \ln \frac{293.15}{T_0}$$

今、基準温度を T_0 [K] として、可逆的に $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (313.15 K) の水 60 g を作る時のエントロピー変化は、水の比熱を $4.2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ として

$$\Delta S_2 = (4.2 \times 10^3) (60 \times 10^{-3}) \ln \frac{313.15}{T_0}$$

今、基準温度を T_0 [K] として、可逆的に $33.3 \text{ }^\circ\text{C}$ (306.45 K) の水 90 g を作る時のエントロピー変化は、水の比熱を $4.2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ として

$$\Delta S_3 = (4.2 \times 10^3) (90 \times 10^{-3}) \ln \frac{306.45}{T_0}$$

よって、求めるエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S_3 - (\Delta S_1 + \Delta S_2) &= (4.2 \times 10^3) (90 \times 10^{-3}) \ln \frac{306.45}{T_0} \\ &\quad - (4.2 \times 10^3) (30 \times 10^{-3}) \ln \frac{293.15}{T_0} - (4.2 \times 10^3) (60 \times 10^{-3}) \ln \frac{313.15}{T_0} \\ &= (4.2 \times 10^3) (30 \times 10^{-3}) \ln \frac{306.45}{T_0} + (4.2 \times 10^3) (60 \times 10^{-3}) \ln \frac{306.45}{T_0} \\ &\quad - (4.2 \times 10^3) (30 \times 10^{-3}) \ln \frac{293.15}{T_0} - (4.2 \times 10^3) (60 \times 10^{-3}) \ln \frac{313.15}{T_0} \\ &= (4.2 \times 10^3) (30 \times 10^{-3}) \ln \frac{306.45}{293.15} + (4.2 \times 10^3) (60 \times 10^{-3}) \ln \frac{306.45}{313.15} \\ &= 0.140 \text{ J/kg} \end{aligned}$$

11.4 密閉した内容積の変わらないシリンダーの中にピストンがあり、その両側に理想気体が入っている。一方の理想気体Aは1 MPaで、その体積は20 cm³、他方の理想気体Bは0.2 MPaで、その体積は50 cm³である。ピストンが自由に動けるようにし、平衡状態を実現した時、以下の問いに答えよ。ただし、ピストンは摩擦なく動き、その体積は変わらない。また、温度はどこも常に300 K一定とする。

- (1) 平衡状態で理想気体A, Bの体積と圧力はいくらか。
- (2) この変化に伴う理想気体A, Bのエントロピー変化はいくらか。

解)

(1) 変化の前後で全体の物質量は変化しないので、平衡状態の圧力を P [Pa]、平衡状態の理想気体A, Bの体積をそれぞれ V_{Ae} [m³]、 V_{Be} [m³]とすれば、

$$\frac{(1 \times 10^6)(20 \times 10^{-6})}{(8.3145)(300)} + \frac{(0.2 \times 10^6)(50 \times 10^{-6})}{(8.3145)(300)} = \frac{PV_{Ae}}{(8.3145)(300)} + \frac{PV_{Be}}{(8.3145)(300)}$$

また、変化の前後でシリンダーの容積は変化しないので、

$$(20 \times 10^{-6}) + (50 \times 10^{-6}) = V_{Ae} + V_{Be}$$

これらを連立して解けば、

$$P = \frac{(3 \times 10^6)}{7} = 0.429 \text{ MPa}$$

また、変化の前後で全体の物質量は変化しないので、

$$\frac{(1 \times 10^6)(20 \times 10^{-6})}{(8.3145)(300)} = \frac{PV_{Ae}}{(8.3145)(300)}$$

より

$$V_{Ae} = \frac{140}{(3 \times 10^6)} = 46.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 46.7 \text{ cm}^3$$

よって

$$\begin{aligned} V_{Be} &= (20 \times 10^{-6}) + (50 \times 10^{-6}) - V_{Ae} = (20 + 50 - 46.7) \times 10^{-6} \\ &= 23.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 23.3 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

(2) 理想気体A, Bの定積モル熱容量が与えられていないので、これらをそれぞれ $c_{mV,A}$ [J/(mol K)], $c_{mV,B}$ [J/(mol K)]とおく。定積モル熱容量が c_{mV} である理想気体1 molが圧力 P_1 、体積 V_1 から圧力 P_2 、体積 V_2 に変化する時のエントロピー変化は、

$$\Delta S = C_{mV} \ln \frac{T_2^\kappa P_2^{1-\kappa}}{T_1^\kappa P_1^{1-\kappa}}$$

である。ただし、 κ は比熱比で

$$\kappa = \frac{C_{mV} + R_0}{C_{mV}}$$

である。気体 A の 1 mol についてのエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= C_{mV,A} \ln \frac{(300)^\kappa (0.429 \times 10^6)^{1-\kappa_A}}{(300)^\kappa (1 \times 10^6)^{1-\kappa_A}} = (1 - \kappa_A) C_{mV,A} \ln(0.429) \\ &= (1 - \kappa_A) C_{mV,A} (-0.846) = 0.846(\kappa_A - 1) C_{mV,A} = 0.846 R_0 \\ &= (0.846)(8.3145) = 7.04 \text{ J/(mol K)} \end{aligned}$$

気体 B の 1 mol についてのエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= C_{mV,B} \ln \frac{(300)^\kappa (0.429 \times 10^6)^{1-\kappa_B}}{(300)^\kappa (0.2 \times 10^6)^{1-\kappa_B}} = (1 - \kappa_B) C_{mV,B} \ln(2.15) \\ &= (1 - \kappa_B) C_{mV,B} (0.765) = -0.765(\kappa_B - 1) C_{mV,B} = -0.765 R_0 \\ &= -(0.765)(8.3145) = -6.36 \text{ J/(mol K)} \end{aligned}$$

今、気体 A, B の物質量 n_A , n_B はそれぞれ

$$\begin{aligned} n_A &= \frac{(1 \times 10^6)(20 \times 10^{-6})}{(8.3145)(300)} = 8.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_B &= \frac{(0.2 \times 10^6)(50 \times 10^{-6})}{(8.3145)(300)} = 4.01 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

なので、系全体のエントロピー変化は

$$(8.02 \times 10^{-3})(7.04) + (4.01 \times 10^{-3})(-6.36) = 3.10 \times 10^{-2} \text{ J/K}$$

〈第 12 章〉

12.1 体積比で窒素と酸素がそれぞれ 79 %, 21 % の空気について, 以下の間に答えよ. 気体はいずれも理想気体とする.

- (a) 窒素と酸素のモル分率をそれぞれ求めよ.
- (b) 窒素と酸素の質量比をそれぞれ求めよ.
- (c) 空気の気体定数を求めよ.
- (d) 空気の定圧比熱と定容比熱を求めよ.

解) (a) 理想気体の体積比はモル分率と等しいから,

$$\text{窒素} : f_{\text{N}_2} = 0.79 \quad \text{酸素} : f_{\text{O}_2} = 0.21$$

$$(b) M_{\text{mN}_2} = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}, \quad M_{\text{mO}_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

空気 1 mol 当たりの質量は,

$$M_{\text{air}} = f_{\text{N}_2} M_{\text{mN}_2} + f_{\text{O}_2} M_{\text{mO}_2} = (0.79)(28 \times 10^{-3}) + (0.21)(32 \times 10^{-3}) = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$\text{窒素} : g_{\text{N}_2} = f_{\text{N}_2} M_{\text{mN}_2} / M_{\text{air}} = (0.79)(28 \times 10^{-3}) / (28.8 \times 10^{-3}) = 0.768$$

$$\text{酸素} : g_{\text{O}_2} = f_{\text{O}_2} M_{\text{mO}_2} / M_{\text{air}} = 1 - g_{\text{N}_2} = 1 - 0.768 = 0.232$$

$$(c) R = R_{\text{N}_2} g_{\text{N}_2} + R_{\text{O}_2} g_{\text{O}_2} = (8.314)(0.768) / (28 \times 10^{-3}) + (8.314)(0.232) / (32 \times 10^{-3}) = 288 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$$

$$(d) \text{窒素, 酸素ともに 2 原子分子であるから, 比熱比 } \kappa = 1.4$$

混合気体でもマイヤーの関係が成立するから, 定圧比熱および定容比熱は,

$$c_v = R / (\kappa - 1) = (288) / (1.4 - 1) = 720 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$$

$$c_p = R / (\kappa - 1) = (1.4)(288) / (1.4 - 1) = 1008 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$$

12.2 燃焼ガス組成が体積比で窒素 75%, 二酸化炭素 9%, 水蒸気 16% のとき, 定圧比熱および定圧モル比熱を求めよ.

$$\text{解) } M_{\text{mN}_2} = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}, \quad M_{\text{mCO}_2} = 44 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}, \quad M_{\text{mw}} = 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

各気体成分の質量比は,

$$\begin{aligned} M &= f_{\text{N}_2} M_{\text{mN}_2} + f_{\text{CO}_2} M_{\text{mCO}_2} + f_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{mw}} \\ &= (0.75)(28 \times 10^{-3}) + (0.09)(44 \times 10^{-3}) + (0.16)(18 \times 10^{-3}) = 27.8 \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

$$g_{\text{N}_2} = f_{\text{N}_2} M_{\text{mN}_2} / M = (0.75)(28 \times 10^{-3}) / (27.8 \times 10^{-3}) = 0.755$$

$$g_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2} M_{\text{mCO}_2} / M = (0.09)(44 \times 10^{-3}) / (27.8 \times 10^{-3}) = 0.142$$

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = f_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{mw}} / M = 1 - g_{\text{N}_2} - g_{\text{CO}_2} = 1 - (0.755) - (0.142) = 0.103$$

窒素は 2 原子分子, 二酸化炭素と水蒸気は 3 原子分子なので, 前者の比熱比は $\kappa = 1.4$, 後者は $\kappa = 1.3$. それぞれの定圧比熱は,

$$c_{PN_2} = \kappa R / (\kappa - 1) = (1.4)(8.314) / (28 \times 10^{-3})(1.4 - 1) = 1008 \text{ J/(kg K)}$$

$$c_{PCO_2} = \kappa R / (\kappa - 1) = (1.33)(8.314) / (44 \times 10^{-3})(1.33 - 1) = 762 \text{ J/(kg K)}$$

$$c_{Pw} = \kappa R / (\kappa - 1) = (1.33)(8.314) / (18 \times 10^{-3})(1.33 - 1) = 1860 \text{ J/(kg K)}$$

燃焼ガスの定圧比熱は,

$$\begin{aligned} c_p &= c_{PN_2} g_{N_2} + c_{PCO_2} g_{CO_2} + c_{Pw} g_{H_2O} \\ &= (1008)(0.75) + (762)(0.142) + (1860)(0.103) = 1060 \text{ J/(kg K)} \end{aligned}$$

燃焼ガスのモル分率は, 体積比と等しいので,

$$f_{N_2} = 0.75, f_{CO_2} = 0.09, f_{H_2O} = 0.16$$

各成分の定圧モル比熱は,

$$c_{m,PN_2} = \kappa R / (\kappa - 1) = (1.4)(8.314) / (1.4 - 1) = 29.1 \text{ J/(mol K)}$$

$$c_{m,PCO_2} = c_{m,Pw} = \kappa R / (\kappa - 1) = (1.33)(8.314) / (1.33 - 1) = 33.5 \text{ J/(mol K)}$$

燃焼ガスの定圧モル比熱は,

$$\begin{aligned} c_{m,p} &= c_{m,PN_2} f_{N_2} + c_{m,PCO_2} f_{CO_2} + c_{m,Pw} f_{H_2O} \\ &= (29.1)(0.75) + (33.5)(0.09) + (33.5)(0.16) = 30.2 \text{ J/(mol K)} \end{aligned}$$

12.3 温度 300 K, 圧力 101.3 kPa の窒素 0.6 m³ と 320 K, 101.3 kPa の酸素 0.4 m³ を断熱的に混合した時の温度と圧力を求めよ.

解) 窒素と酸素ともに 2 原子分子なので, 比熱比は $\kappa = 1.4$. しっかり議論 12.2 の関係式を用いて,

$$T = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{P_i V_i}{\kappa_i - 1}}{\sum_{i=1}^N \frac{P_i V_i}{T_i (\kappa_i - 1)}} = \frac{(101.3 \times 10^3)(0.6) + (101.3 \times 10^3)(0.4)}{(1.4 - 1)} = 307.7 \text{ K}$$

$$\frac{(101.3 \times 10^3)(0.6)}{(300)(1.4 - 1)} + \frac{(101.3 \times 10^3)(0.4)}{(320)(1.4 - 1)}$$

$$P = \sum_{i=1}^N P_i \frac{V_i T}{V T_i} = (101.3 \times 10^3) \frac{(0.6)}{(1)} \frac{(307.7)}{(300)} + (101.3 \times 10^3) \frac{(0.4)}{(1)} \frac{(307.7)}{(320)} = 101.3 \times 10^3 \text{ Pa}$$

12.4 大気圧の湿り空気がある温度に保持されている. 湿り空気の水蒸気分圧が 2.5 kPa で, この温度での飽和水蒸気圧が 4.8 kPa のとき, 関係湿度, 絶対湿度, 飽和度を求めよ.

解) 水蒸気分子量 $M_{mw} = 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, 空気の平均分子量 $M_{mair} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$.

式(12.33), (12.34), (12.37)を用いて,

$$\text{関係湿度: } \varphi = P_w / P_{\text{sat}} \times 100 = (2.5)(100) / (4.8) = 52.1\%$$

$$\begin{aligned} \text{絶対湿度: } H &= (18 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^{-3}) / (28.8 \times 10^{-3})(101.3 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-3}) \\ &= 0.0158 \text{ kg-水蒸気/kg-乾き空気} \end{aligned}$$

$$\text{飽和度: } \psi = \frac{\varphi(P - P_{\text{sat}})}{(P - P_w)} = \frac{(52.1)(101.3 \times 10^{-3} - 4.8 \times 10^{-3})}{(101.3 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-3})} = 50.9\%$$

12.5 湿り空気の温度 315 K, 関係湿度 30 % のとき, 絶対湿度, 湿球温度, 露点はいくらか.

解) 湿度図表から, 温度 315 K, 関係湿度 30 % での絶対湿度は, 0.015 kg-水蒸気/kg-乾き空気となる.

湿球温度は断熱冷却線, 露点は水平にたどって, 関係湿度 100 % と交差する温度を読むと, それぞれ 299 K, 293 K となる.

〈第 13 章〉

13.1 一定圧力に保った密閉容器中で飽和水 1 kg に 1 MJ の熱を加えたところ、一部が蒸発した。このときの湿り度と乾き度はいくらか。ただし、水の蒸発潜熱を 2 MJ/kg とする。

解) 蒸発した水の量は

$$\frac{1 \text{ MJ}}{2 \text{ MJ/kg}} = 0.5 \text{ kg}$$

$$(\text{湿り度}) = \frac{0.5 \text{ kg}}{1 \text{ kg}} = 0.5 \text{ kg/kg}$$

$$(\text{乾き度}) = 1 - 0.5 = 0.5 \text{ kg/kg}$$

13.2 大気圧下の水の気液共存線の 100 °C における傾きはいくらか。ただし、水の蒸発潜熱を 40 kJ/mol とする。

解) 式(13.18)を用いる。水 1 mol について考え、水蒸気の体積を理想気体として推算、液体の水の体積をこれに比べて十分に小さいとして無視すれば、

$$V_{mB} - V_{mA} = \frac{(8.3145 \text{ J/(mol K)})(373.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{(H_{mB} - H_{mA})}{T_{tr}(V_{mB} - V_{mA})} = \frac{(40 \times 10^3 \text{ J/mol})}{(373.15 \text{ K})(3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol})} = 3.50 \times 10^3 \text{ Pa/K} \\ &= 3.50 \text{ kPa/K} \end{aligned}$$

13.3 二酸化炭素は大気圧で冷却すると固体のドライアイスになるが、常温で圧縮すると液体になる。三重点の温度は常温より高いか低いか、また、三重点の圧力は大气圧より高いか低いか。

解) 大気圧で冷却すると気固共存線を横切るので気液共存線が発生するのは大気圧より高い圧力。気液共存線が発生するのは三重点なので、三重点の圧力は大気圧より高い。常温で圧縮すると液体になるので、気液共存線が発生するのは常温より低い温度。気液共存線が発生するのは三重点なので、三重点の温度は常温より低い。

13.4 水の臨界温度と臨界圧力から、水と臨界点と同じファン・デル・ワールス気体のパラメー

タを求めよ.

解) 式(13.33), 式(13.34)を用いる. ファン・デル・ワールス気体については

$$T_c = \frac{8a}{27bR_0}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

なので,

$$\frac{P_c}{T_c} = \frac{a}{27b^2} \frac{27bR_0}{8a} = \frac{R_0}{8b}$$

より

$$b = \frac{R_0 T_c}{8P_c}$$

これを式(13.34)に代入して

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{a}{27} \left(\frac{8P_c}{R_0 T_c} \right)^2$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{(R_0 T_c)^2}{P_c}$$

今, 水の臨界温度と臨界圧力はそれぞれ 647 K, 22.1 MPa なので,

$$a = \frac{27}{64} \frac{((8.3145)(647))^2}{(22.1 \times 10^6)} = 0.552 \text{ J m}^3/(\text{mol})^2$$

$$b = \frac{(8.3145)(647)}{(8)(22.1 \times 10^6)} = 3.20 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

〈第 14 章〉

14.1 1.3 MPa, 360 °Cの蒸気に関して比体積, 比エンタルピー, 比エントロピーを求めよ.

解) 付録5の表を参考に, 圧力に関しては1.2 MPa, 1.5 MPaの時の値, 温度に関しては350 °C,

400 °Cの値を用いて内挿する. $X(1.3, 360) = X(1.2, 350) + \left. \frac{\partial X}{\partial P} \right|_T \Delta P + \left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_P \Delta T$ より

$$v = 0.23454 + \frac{0.18658 - 0.23454}{1.5 - 1.2} \cdot (1.3 - 1.2) + \frac{0.25481 - 0.23454}{400 - 350} \cdot (360 - 350) \approx 0.2226 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h = 3154.14 + \frac{3148.03 - 3154.14}{1.5 - 1.2} \cdot (1.3 - 1.2) + \frac{3261.19 - 3154.14}{400 - 350} \cdot (360 - 350) \approx 3173.51 \text{ kJ/kg}$$

$$s = 7.2138 + \frac{7.1035 - 7.2138}{1.5 - 1.2} \cdot (1.3 - 1.2) + \frac{7.3791 - 7.2138}{400 - 350} \cdot (360 - 350) \approx 7.2101 \text{ J/(kg K)}$$

14.2 1気圧(0.1013 MPa), 100 °Cの飽和水蒸気が0.2 MPa, 300 °Cの過熱蒸気になったときの比エントロピーの増加量を求めよ. また水蒸気を以下の物性値を持つ理想気体として仮定したときの比エントロピーの増加量を求めよ (ガス定数 0.4616 kJ/(kg K), 定圧比熱 1.861 kJ/(kg K)).

解)

実在気体: 表を見るだけ $7.8940 - 7.35439 = 0.53961$

理想気体:

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$$

$$pv = RT \leftrightarrow pdv + vdp = RdT$$

$$ds = \frac{C_p dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= 0.4847 \text{ J/(kg K)}$$

14.3 ランキンサイクルの理論熱効率を求めよ. ただし5 MPa, 700 °Cの過熱蒸気をタービンに送り, 5 kPaまで仕事をした後覆水器に送られるものとする.

解) 状態1は, 5 MPa, 700°Cなので, 付録5の表より

$$h_1 = 3900.45 \text{ kJ/kg}, s_1 = 7.5137 \text{ J/(kg K)}$$

状態2は5 kPaの湿り蒸気であるが, この圧力における飽和液, 飽和蒸気の物性値はそれぞれ

$$s_2' = 0.47625 \text{ J/(kg K)}, \quad s_2'' = 8.39391 \text{ J/(kg K)}$$

$$h_2' = 137.77 \text{ kJ/kg}, \quad h_2'' = 2560.77 \text{ kJ/kg}$$

また状態2は状態1からの等エントロピー変化なので、 $s_2 = s_1$ ，したがって乾き度を x とすると

$$7.5137 = 0.47625 \times (1-x) + 8.39391 \times x$$

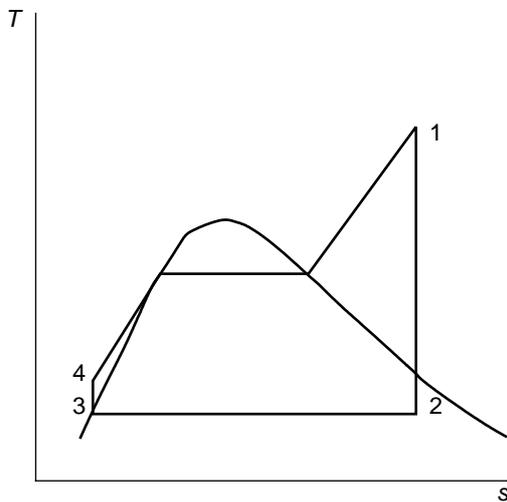
$$x = 0.8888$$

$$h_2 = 137.88 \times (1-0.8888) + 2560.77 \times 0.8888 = 2291.3324 \text{ kJ/kg}$$

簡単のため、 $h_3 = h_4$ とすると

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_c}{q_B} \approx \frac{(h_1 - h_3) - (h_2 - h_3)}{h_1 - h_3} = 0.42765$$

以上により、およそ42.8%の熱効率となる



14.4 ランキンサイクルにおいて、復水器出口温度を 40°C ，ボイラーの入口圧力を 1 MPa とする。このときボイラーの入口温度が 300°C と 500°C の場合で熱効率を比較せよ。

解) ランキンサイクルの理論熱効率は $\eta_{th} = 1 - \frac{q_c}{q_B}$ で表せるので

$$q_B = \int_4^1 dq = \int_4^1 (du + Pdv) = \int_4^1 (du + Pdv + vdP) = \int_4^1 dh \quad \because dP = 0 \text{ より}$$

$$\therefore q_B = h_1 - h_4$$

同様にすると $q_C = h_2 - h_3$ 。

また水を非圧縮と仮定すると $h_3 = h_4$ と考えて良い。

付録5の表より $h_3 = 167.54 \text{ kJ/kg}$

a) 300°C のとき $h_1 = 3051.70$ $s_1 = 7.1247$

状態 a は 5 MPa で比エントロピーが状態 1 と同じである。5 MPa で状態 1 と同じ比エントロピーとなる温度を概算すると下の表より

温度	比エントロピー	備考
300 °C	6.2109 J/(kg K)	過熱蒸気の表
264 °C	5.6737 J/(kg K)	飽和表

状態 a の温度は 290 °C となる。このときの比エンタルピーも同様に内挿して求めると $h_a = 2888.85 \text{ kJ/kg}$ となる。

同様に、状態 c は 1 MPa で比エントロピーが状態 b と同じ 6.9778 J/(kg K) なので

温度	比エントロピー	備考
300 °C	7.1247 J/(kg K)	過熱蒸気の表
250 °C	6.9266 J/(kg K)	過熱蒸気の表

内挿して、温度はおよそ 263 °C, $h_c = 2971.3 \text{ kJ/kg}$ となる。

状態 2 は湿り蒸気なので乾き度を求める必要がある。状態 d からの等エントロピー変化なので

$$7.7640 = 8.25567x + (1-x) \cdot 0.57243$$

$$\therefore x = 0.936$$

$$h_2 = 0.936 \times 2573.54 + (1-0.936) \times 167.54 = 2419.6 \text{ kJ/kg}$$

各状態点の比エンタルピーが求まったので

$$q_B = (h_1 - h_4) + (h_b - h_a) + (h_d - h_c)$$

$$q_C = h_2 - h_3$$

$$\therefore \eta_{th} = 45.4\%$$

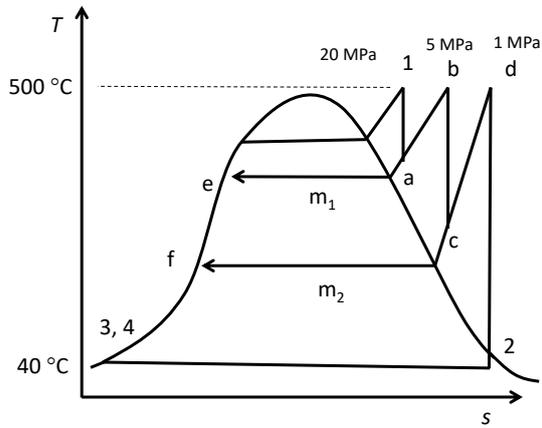
14.6 問題 14.5 の再熱サイクルで高圧、中圧タービン出口から抽気を行う 2 段再熱 2 段再生サイクルの抽気量と熱効率を求めよ。

解) 図のように各状態の記号を定める。問題 14.5 と同様にして

$$h_a = 2888.85 \text{ kJ/kg}, h_f = 762.68 \text{ kJ/kg}, h_2 = 2419.60 \text{ kJ/kg}$$

また、等圧変化なので状態 e と f はそれぞれ 5 MPa と 1 MPa の飽和液となるため

$$h_e = 1154.50 \text{ kJ/kg}, h_f = 762.68 \text{ kJ/kg}$$



比エンタルピーの釣り合いから

$$\begin{cases} (1-m_1-m_2)h_3 + m_2h_c = (1-m_1)h_f \\ (1-m_1)h_f + m_1h_a = h_e \end{cases}$$

これを解くと, $m_1 = 0.184$, $m_2 = 0.173$

$$q_c = 2252.06 \times (1 - m_1 - m_2) = 1448.07$$

$$q_{a \rightarrow b} = 545.63 \times (1 - m_1) = 445.23$$

$$q_{c \rightarrow d} = 507.7 \times (1 - m_1 - m_2) = 326.45$$

$$q_{e \rightarrow 1} = 3241.19 - 1154.50 = 2086.69$$

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_c}{q_b} = 1 - \frac{1448.07}{445.23 + 326.69 + 2086.69} \approx 0.493$$

〈第 15 章〉

15.1 R134a を冷媒に用いた冷凍サイクルで冷房運転をしている。蒸発器を $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、凝縮器を $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ とする。このときの COP を求めよ。

解) 付録 8 の P - h 線図より読み取ると

$$h_1 = 404\text{ kJ/kg}, \quad h_3 = h_4 = 256\text{ kJ/kg}$$

h_2 は状態 1 からの等エントロピー圧縮なので $h_2 = 423\text{ kJ/kg}$

$$W = h_2 - h_1 = 19\text{ kJ/kg}$$

$$q_{41} = h_1 - h_4 = 148\text{ kJ/kg}$$

$$\varepsilon_R = 148 / 19 = 7.79$$

15.2 R134a を冷媒に用いたヒートポンプで暖房運転をしている。蒸発器を $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、凝縮器を $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ とする。このときの COP を求めよ。

解) 1 と同様の方法で

$$h_1 = 393\text{ kJ/kg}, \quad h_3 = h_4 = 242\text{ kJ/kg}$$

h_2 は状態 1 からの等エントロピー圧縮なので $h_2 = 420\text{ kJ/kg}$

$$W = 420 - 393 = 27$$

$$q_{41} = h_1 - h_4 = 178\text{ kJ/kg}$$

$$\varepsilon_R = 178 / 27 = 6.59$$

15.3 10 kW の冷凍能力が必要である。蒸発器を $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、凝縮器を $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ としたとき冷媒とする R134a の質量流量を求めよ。

解) 付録 8 の P - h 線図より蒸発器前後での R134a の比エンタルピーはそれぞれ 245 kJ/kg 、 391 kJ/kg である。

$$391 - 245 = 146\text{ kJ/kg}$$

$$10 / 146 = 0.068\text{ kg/s}$$

15.4 問題 15.1 の冷凍サイクルで蒸発器の温度を $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、圧縮比を同じにした場合の COP を求めよ。

解) 問題 15.1 の圧縮機前後の比体積は付録 8 の $P-h$ 線図よりそれぞれ $0.050, 0.021 \text{ m}^3/\text{kg}$ である。

したがって圧縮比は $0.05/0.021 = 2.38$

0°C の飽和蒸気の比体積が $0.07 \text{ m}^3/\text{kg}$ なので、圧縮後は $0.07/2.38 = 0.0294$ となる。

また 0°C のときの比エントロピーが 1.7 であることから、この二つの曲線が交わる点が圧縮後の状態点となる。したがって圧縮後の比エンタルピーは 411 kJ/kg となる。圧力は 0.7 MPa 。

0°C の飽和蒸気の比エンタルピーは 400 kJ/kg

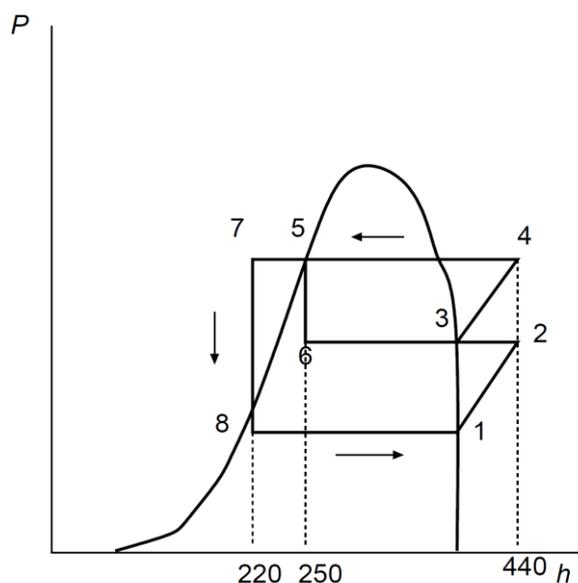
0.7 MPa の飽和液の比エンタルピーは 238 kJ/kg であるから

除熱量は $400 - 238 = 162 \text{ kJ/kg}$

圧縮機の仕事は $411 - 400 = 11 \text{ kJ/kg}$

したがって成績係数は $162/11 = 14.7$ となる。

15.5 図 15.2 のような 2 段圧縮 1 段膨張冷凍サイクルで 10 kW の除熱能力が必要な時、冷媒の質量流量を求めよ。ただし冷媒の比エンタルピーは図中の通りとし、 $h_1 = 400 \text{ kJ/kg}$ 、 $h_3 = 415 \text{ kJ/kg}$ である。



解) $h_1 - h_8 = 400 - 220 = 180 \text{ kJ/kg}$

したがって低圧側の圧縮機には $10 / 180 \text{ kg/s}$ の冷媒が流れれば良い。あとは中間冷却器でのエンタルピーの釣り合いを考えれば良い。5 から 6 の膨張弁を流れる流量を q_H 、低圧側を流れる流量を q_L とおくと、

中間冷却器に流入： $(q_H + q_L) \cdot h_5 + q_L \cdot h_2$

中間冷却器から流出： $(q_H + q_L) \cdot h_3 + q_L \cdot h_7$

これらが釣り合うので

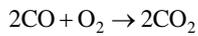
$$(q_H + q_L) \cdot h_5 + q_L \cdot h_2 = (q_H + q_L) \cdot h_3 + q_L \cdot h_7$$

$$(q_H + q_L)(h_5 - h_3) = q_L \cdot (h_7 - h_2)$$

$$q_H + q_L = \frac{h_7 - h_2}{h_5 - h_3} \cdot q_L = \frac{220 - 440}{250 - 415} \cdot \frac{10}{180} = 0.074 \text{ kg/s}$$

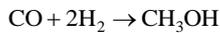
〈第 16 章〉

16.1 次の反応で反応進行度が 0.1 mol だけ増加した場合、各物質の変化量はいくらか。



解) 反応進行度が 1 mol の時に量論係数分だけ変化する。その 0.1 倍なので、CO の変化量は -0.2 mol、O₂ の変化量は -0.1 mol、CO₂ の変化量は 0.2 mol。

16.2 次の反応の平衡定数が 1.5 である時、0.1013 MPa で平衡になったときの各物質の分圧はいくらか。ただし、この時の温度ですべての物質は理想気体とする。



解) 全体の圧力が $P_0 = 0.1013 \text{ MPa}$ なので、

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = P_0$$

$$\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_0} + \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} + \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} = 1$$

理想気体なので平衡定数は式(16.37)で表され、

$$\frac{\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}\right)^2} = 1.5$$

よって

$$\frac{1 - \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}}{\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}\right)^2} = 1.5$$

$$1 - \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} = 1.5 \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}\right)^2$$

$$1.5 \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}\right)^2 + \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} = 1 - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}$$

$$\left[1.5 \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}\right)^2 + 1\right] \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} = 1 - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}$$

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_0} = \frac{1 - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}}{1.5 \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \right)^2 + 1}$$

よって、水素の分圧が P_{H_2} の時、

$$P_{\text{CO}} = \frac{1 - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}}{1.5 \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \right)^2 + 1} P_0$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = P_0 - P_{\text{CO}} - P_{\text{H}_2}$$

特に、初期の濃度が $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ の時、 CO が 1 mol 反応すると H_2 が 2 mol 消費されるので、常に

$$P_{\text{CO}}:P_{\text{H}_2} = 1:2$$

であり、

$$P_{\text{H}_2} = 2P_{\text{CO}}$$

が成立するので、

$$P_{\text{CO}} = \frac{1 - \frac{2P_{\text{CO}}}{P_0}}{1.5 \left(\frac{2P_{\text{CO}}}{P_0} \right)^2 + 1} P_0$$

$$\left[1.5 \left(\frac{2P_{\text{CO}}}{P_0} \right)^2 + 1 \right] \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} = 1 - 2 \frac{P_{\text{CO}}}{P_0}$$

$$6 \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_0} \right)^3 + 3 \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} - 1 = 0$$

$0 < \frac{P_{\text{CO}}}{P_0} < 0.333$ を踏まえて試行錯誤法でこの方程式を解くと

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_0} = 0.286$$

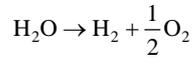
$$P_{\text{CO}} = 0.286P_0 = (0.286)(1.013 \times 10^5) = 2.90 \times 10^4 \text{ Pa} = 29.0 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{H}_2} = (2)(2.90 \times 10^4) = 5.80 \times 10^4 \text{ Pa} = 58.0 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{CH}_4} = 1.013 \times 10^5 - 2.90 \times 10^4 - 5.80 \times 10^4 = 1.43 \times 10^4 \text{ Pa} = 14.3 \text{ kPa}$$

16.3 水蒸気の標準生成ギブズ自由エネルギーは -228.57 kJ/mol である。大気圧で水蒸気を加熱して分解して水素を得る時、水の $1/3$ が分解する温度はいくらか。

解) 水の熱分解の化学反応式は



である.

大気圧で水蒸気 1 mol の中の x [mol] が分解した場合, 残っている水蒸気は $1-x$ [mol] である. 水素は x [mol], 酸素は $x/2$ [mol] 生成し, 全体の物質量は

$$(1-x) + x + \frac{x}{2} = 1 + \frac{x}{2} \text{ [mol]}$$

となる. よって, 大気圧を P_0 とすれば, 水蒸気, 水素, 酸素の分圧はそれぞれ

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-x}{1+\frac{x}{2}} P_0 = \frac{2-2x}{2+x} P_0$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{x}{1+\frac{x}{2}} P_0 = \frac{2x}{2+x} P_0$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\frac{x}{2}}{1+\frac{x}{2}} P_0 = \frac{x}{2+x} P_0$$

である. 今, $x = \frac{1}{3}$ なので,

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2-2\left(\frac{1}{3}\right)}{2+\left(\frac{1}{3}\right)} P_0 = \frac{4}{7} P_0$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{2\left(\frac{1}{3}\right)}{2+\left(\frac{1}{3}\right)} P_0 = \frac{2}{7} P_0$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\left(\frac{1}{3}\right)}{2+\left(\frac{1}{3}\right)} P_0 = \frac{1}{7} P_0$$

である. この時の平衡定数は

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}\right)\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_0}\right)^{1/2}}{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0}\right)} = \frac{\left(\frac{2/7 P_0}{P_0}\right)\left(\frac{1/7 P_0}{P_0}\right)^{1/2}}{\left(\frac{4/7 P_0}{P_0}\right)} = \frac{(2/7)(1/7)^{1/2}}{(4/7)} = \frac{(1/7)^{1/2}}{2} = 0.189$$

となる.

問題には水蒸気の標準生成ギブズ自由エネルギー変化が与えられており、この符号を買えたものが、水蒸気の熱分解のギブズ自由エネルギー変化 ΔG_r° である。しかしながら、ギブズ自由エネルギー変化は大きく温度に依存する。これに対してエンタルピー変化とエントロピー変化は温度の依存性が比較的小さいので定数として扱うことができる。付録を用いて、水蒸気の熱分解のエンタルピー変化 ΔH_r° とエントロピー変化 ΔS_r° を求める。

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta G_{m\text{H}_2}^\circ + \frac{1}{2}\Delta G_{m\text{O}_2}^\circ - \Delta G_{m\text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= \Delta H_r^\circ - T_0\Delta S_r^\circ\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= \Delta H_{m\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{m\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_{m\text{O}_2}^\circ \\ &= (0) + \frac{1}{2}(0) - (-241.82 \times 10^3) = 241.82 \times 10^3 \text{ J/mol}_{\text{H}_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= \Delta S_{m\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta S_{m\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2}\Delta S_{m\text{O}_2}^\circ \\ &= (130.68) + \frac{1}{2}(205.14) - (188.83) = 44.42 \text{ J/(mol K)}\end{aligned}$$

式(16.37)より

$$K_p = \exp\left[\frac{-(\Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ)}{R_0T}\right]$$

$$K_p = \exp\left[\frac{\Delta S_r^\circ - \frac{\Delta H_r^\circ}{T}}{R_0}\right]$$

$$\frac{\Delta H_r^\circ}{T} = \Delta S_r^\circ - R_0 \ln K_p$$

$$T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ - R_0 \ln K_p} = \frac{(241.82 \times 10^3)}{(44.42) - (8.3145)\ln(0.189)} = 4150 \text{ K}_{\text{H}_2}$$

〈第 17 章〉

17.1 アルゴンガス (Ar) を封じ込めた大きな容器に、混ざり合わない 2 種の液体 CCl_4 と CH_3OH を注ぎ込んだ。この系の自由度を求めよ。

解) 成分の数は 3 である。相の数は、 CCl_4 に富む液相、 CH_3OH に富む液相、および Ar ガスと CCl_4 蒸気と CH_3OH 蒸気とから成る気相で、3 である。したがって、自由度は $3-3+2=2$ である。

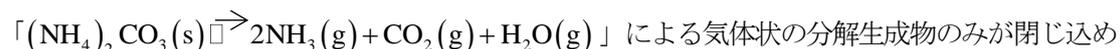
17.2 以下の非反応系の相平衡に関し、相律と矛盾するかしないかを調べよ。

- (a) 純物質の固体における 3 種の結晶間の平衡。
- (b) 氷 (固体の水) の 2 種の結晶、液体の水、水蒸気間の平衡。
- (c) AB 2 元系において、A を多く含む液相、B を多く含む液相、A と B を共に含む蒸気相の間の平衡。
- (d) m 個の成分からなる系における $m+3$ 個の相の間の平衡。

解) 自由度が 0 以上であるか否かを調べる。

- (a) 成分の数は 1 である。相の数は 3 である。したがって、自由度は $1-3+2=0 \geq 0$ であり、相律と矛盾しない。
- (b) 成分の数は 1 である。相の数は 4 である。したがって、自由度が $1-4+2=-1 < 0$ となり、相律と矛盾する。
- (c) 成分の数は 2 である。相の数は 3 である。したがって、自由度は $2-3+2=1 \geq 0$ であり、相律と矛盾しない。
- (d) 成分の数は m である。相の数は $m+3$ である。したがって、自由度が $m-(m+3)+2=-1 < 0$ となり、相律と矛盾する。

17.3 密閉容器内に固体の炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ と反応



られて平衡状態にあるとする。この系の自由度を求めよ。

解) 化学種の数は 4 で、独立な化学反応が 1 つあり、化学量論による気相のモル分率の束縛条件が 2 つある ($\text{NH}_3(\text{g})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ のモル数比は常に 2 : 1 であり、 $\text{NH}_3(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ のモル数比は常に 2 : 1 である)。したがって、独立な成分の数は $4-1-2=1$ である。相の数は 2 である。し

たがって、自由度は $1-2+2=1$ である。

17.4 密閉容器内に固体の炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ と反応

「 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 」による気体状の分解生成物および

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ が分解する前から存在していた $\text{CO}_2(\text{g})$ が閉じ込められて平衡状態にあるとする。この系の自由度を求めよ。

解) 化学種の数 n は4で、独立な化学反応が1つあり、化学量論による気相のモル分率の束縛条件が1つある ($\text{NH}_3(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ のモル数比は常に2:1である)。したがって、独立な成分の数 r は $4-1-1=2$ である。相の数 ϕ は2である。したがって、自由度は $2-2+2=2$ である。

17.5 密閉容器内に固体の炭酸カルシウム $\text{CaCO}_3(\text{s})$ と反応「 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 」による分解生成物が閉じ込められて平衡状態にあるとする。この系の自由度を求めよ。

解) 化学種の数 n は3で、独立な化学反応が1つある。 $\text{CaO}(\text{s})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ がこの反応のみによって系に導入されると、化学量論により、 $\text{CaO}(\text{s})$ のモル数と $\text{CO}_2(\text{g})$ のモル数は等しくなる。しかし、 $\text{CaO}(\text{s})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ は異なった相に入るので、どの相のモル分率も束縛を受けない。したがって、独立な成分の数 r は $3-1=2$ である。相の数 ϕ は3である。したがって、自由度は $2-3+2=1$ である。

17.6 密閉容器内に液体Aと反応「 $\text{A}(\text{l}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 」によって生じる気体状分解生成物BとCが閉じ込められて平衡状態にあるとする。ただし、分解生成物Bは分解生成物Cよりも液体Aに溶けやすい。この系の自由度を求めよ。

解) 化学種の数 n は3であり、独立な化学反応が1つある。化学量論により化学種Bと化学種Cのモル数の比は1:1になるが、化学種Bの方が化学種Cよりも液体Aに溶けやすいため、どの相のモル分率も化学量論では決定されない。したがって、独立な成分の数 r は $3-1=2$ である。相の数 ϕ は2である。したがって、自由度は $2-2+2=2$ である。

17.7 気体の酸素 $\text{O}_2(\text{g})$ 、気体の一酸化炭素 $\text{CO}(\text{g})$ 、および気体の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の混合系があ

る。この混合系が「単純に気体を混合する」ことで調製された場合、この混合系の独立な成分の数および自由度を求めよ。また、この混合系が「3種の気体を混合して調整した後に反応 $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ が平衡状態になっている」場合、この混合系の独立な成分の数および自由度を求めよ。最後に、この混合系が「気体の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の分解のみから生じ、化学的な平衡状態になっている」場合、この混合系の独立な成分の数および自由度を求めよ。

解) 最初のケースでは、次のようである。独立な成分の数は3である。相の数は1であるから、自由度は $3 - 1 + 2 = 4$ である。

2番目のケースでは、次のようである。化学種の数に3で、独立な反応が1つあるから、独立な成分の数は $3 - 1 = 2$ である。相の数は1であるから、自由度は $2 - 1 + 2 = 3$ である。

最後のケースでは、次のようである。化学種の数に3であり、独立な反応が1つあり、さらに $\text{CO}(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ のモル数の比が常に2:1となるから、独立な成分の数は $3 - 1 - 1 = 1$ である。相の数は1であるから、自由度は $1 - 1 + 2 = 2$ である。

17.8 真空容器中に無水硫酸銅 $\text{CuSO}_4(\text{s})$ を入れ、温度を $50\text{ }^\circ\text{C}$ に保ちながら徐々に水蒸気 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ を容器内に入れていったところ、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ のモル数が $\text{CuSO}_4(\text{s})$ のモル数に等しくなるまでは容器内の圧力がある一定値のままであった。相律の考察から何がわかるか？

解) 考えられる反応は「 $\text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 」である。化学種の数に3で、独立な化学反応の数に1で、($\text{CuSO}_4(\text{s})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ は別の相であるから) 化学量論による付加的な束縛条件はなく、独立な成分の数に2である。相の数を P とすると、自由度は $F = 2 - P + 2 = 4 - P$ となる。いま、温度を固定したら圧力が変化しなくなってしまったので、自由度は1だったと考えられる。このことから相の数は3だったと考えられ、結局、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ は $\text{CuSO}_4(\text{s})$ に不溶で、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ と $\text{CuSO}_4(\text{s})$ は別の相であったと考えられる。