## 67. 定積変化・断熱変化

状態 a,b,c,d における圧力を $p_{\mathrm{a}}, p_{\mathrm{b}}, p_{\mathrm{c}}, p_{\mathrm{d}}$ とすると，

それぞれの状態数は,

状態 a$\left(p_{\mathrm{a}}, V_1, T_{\mathrm{a}}\right)$，状態 b$\left(p_{\mathrm{b}}, V_2, T_{\mathrm{b}}\right)$，状態 c$\left(p_{\mathrm{c}}, V_2, T_{\mathrm{c}}\right)$，状態 d$\left(p_{\mathrm{d}}, V_1, T_{\mathrm{d}}\right)$

と表される。

**(1)**

斜線部の面積 $W$ は,

状態 c から状態 d へ変化したとき，気体が外部に対してした仕事から

状態 a から状態 b へ変化したとき，気体が外部からされた仕事を引いた値である。

ということは,

状態 c から状態 d へ変化したとき，気体が外部に対してした仕事に

状態 a から状態 b へ変化したとき，気体が外部に対してした仕事を足した値である。

そこで,

状態 a から状態 b へ変化したとき，気体が外部に対してした仕事を $W_{\mathrm{ab}}$

状態 c から状態 d へ変化したとき，気体が外部に対してした仕事を $W_{\mathrm{cd}}$

とすると,

断熱変化の熱力学第 1 法則の式 : 0＝ 内部エネルギー変化＋気体が外部に対してした仕事

より,

状態 a から状態 b への断熱変化

$$0 = C_v\left(T_{\mathrm{b}} - T_{\mathrm{a}}\right) + W_{\mathrm{ab}}$$

$$\therefore W_{\mathrm{ab}} = -C_v\left(T_{\mathrm{b}} - T_{\mathrm{a}}\right) \quad \cdot\cdot\cdot ①$$

状態 c から状態 d への断熱変化

$$0 = C_v\left(T_{\mathrm{d}} - T_{\mathrm{c}}\right) + W_{\mathrm{cd}}$$

$$\therefore W_{\mathrm{cd}} = -C_v\left(T_{\mathrm{d}} - T_{\mathrm{c}}\right) \quad \cdot\cdot\cdot ②$$

①，②より,

$$W = W_{\mathrm{ab}} + W_{\mathrm{cd}} = C_v\left(T_{\mathrm{a}} - T_{\mathrm{b}} + T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{d}}\right) \quad \cdot\cdot\cdot (答)$$

**(2)**

（ア）

状態 b$(p_{\mathrm{b}},V_2,T_{\mathrm{b}})$から状態 c$(p_{\mathrm{c}},V_2,T_{\mathrm{c}})$への変化において，

系が吸収した熱量を$Q_{\mathrm{bc}}$とすると，

$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{bc}} &= \Delta U_{\mathrm{bc}} + W_{\mathrm{bc}}\\ &= C_v(T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{b}}) + 0 \quad \Longleftarrow \text{体積の変化が 0 だから，} W_{\mathrm{bc}} = 0\\ &= C_v(T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{b}})\end{aligned}$$

ここで，$p_{\mathrm{c}}V_2 = RT_{\mathrm{c}}$，$p_{\mathrm{b}}V_2 = RT_{\mathrm{b}}$，$p_{\mathrm{c}}V_2 > p_{\mathrm{b}}V_2$より，$T_{\mathrm{c}} > T_{\mathrm{b}}$

よって，

$Q_{\mathrm{bc}} = C_v(T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{b}}) > 0$　・・・(答)

（イ）

状態 d$(p_{\mathrm{d}},V_1,T_{\mathrm{d}})$から状態 a$(p_{\mathrm{a}},V_1,T_{\mathrm{a}})$への変化において，

系が吸収した熱量を$Q_{\mathrm{da}}$とすると，

$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{da}} &= \Delta U_{\mathrm{da}} + W_{\mathrm{da}}\\ &= C_v(T_{\mathrm{a}} - T_{\mathrm{d}}) + 0 \quad \Longleftarrow \text{体積の変化が 0 だから，} W_{\mathrm{da}} = 0\\ &= C_v(T_{\mathrm{a}} - T_{\mathrm{d}})\end{aligned}$$

ここで，$p_{\mathrm{a}}V_1 = RT_{\mathrm{a}}$，$p_{\mathrm{d}}V_1 = RT_{\mathrm{d}}$，$p_{\mathrm{d}}V_1 > p_{\mathrm{a}}V_1$より，$T_{\mathrm{a}} < T_{\mathrm{d}}$

よって，

$Q_{\mathrm{da}} = C_v(T_{\mathrm{a}} - T_{\mathrm{d}}) < 0$　・・・(答)

**(3)**

各状態の変化の熱力学第1法則の式

状態aから状態b： $0 = \Delta U_{\rm ab} + W_{\rm ab}$ ・・・③

状態bから状態c： $Q_{\rm bc} = \Delta U_{\rm bc}$ ・・・④

状態cから状態d： $0 = \Delta U_{\rm cd} + W_{\rm cd}$ ・・・⑤

状態dから状態a： $Q_{\rm da} = \Delta U_{\rm da}$ ・・・⑥

ここで，③，④，⑤，⑥の左辺と右辺で和をとると，

$Q_{\rm bc} + Q_{\rm da} = \Delta U_{\rm ab} + \Delta U_{\rm bc} + \Delta U_{\rm cd} + \Delta U_{\rm da} + W_{\rm ab} + W_{\rm cd}$ ・・・⑦

となり，これは，1サイクルの状態変化についての熱力学第1法則の式を表す。

$\Delta U_{\rm ab} + \Delta U_{\rm bc} + \Delta U_{\rm cd} + \Delta U_{\rm da}$ について

1サイクルすると内部は初めの状態に戻るから，

内部エネルギーも初めのエネルギーに戻る。

よって，1サイクルの内部エネルギー変化は0である。

すなわち $\Delta U_{\rm ab} + \Delta U_{\rm bc} + \Delta U_{\rm cd} + \Delta U_{\rm da} = 0$ ・・・⑧

$Q_1$ について

$Q_{\rm bc} > 0$ より， $Q_1 = |Q_{\rm bc}| = Q_{\rm bc}$

$\therefore Q_{\rm bc} = Q_1$ ・・・⑨

$Q_2$ について

$Q_{\rm da} < 0$ より， $Q_2 = |Q_{\rm da}| = -Q_{\rm da}$

$\therefore Q_{\rm da} = -Q_2$ ・・・⑩

(1)より， $W = W_{\rm ab} + W_{\rm cd}$ ・・・⑪

⑧，⑨，⑩，⑪を⑦に代入すると，

$Q_1 - Q_2 = W$ ・・・(答)

**(4)**

熱効率 $e = \dfrac{\text{仕事}}{\text{熱エネルギー的収入}}$ より，

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{W}{Q_{\mathrm{bc}}} = \frac{C_v\left(T_{\mathrm{a}} - T_{\mathrm{b}} + T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{d}}\right)}{C_v\left(T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{b}}\right)} = \frac{T_{\mathrm{a}} - T_{\mathrm{d}}}{T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{b}}} + 1 \quad \cdots ⑫$$

ここで，

$n$ モルの気体の断熱変化について，

断熱変化 $pV^{\gamma} = $一定， $pV^{\gamma} = \dfrac{nRT}{V}V^{\gamma} = nRTV^{\gamma-1}$ より，

「$TV^{\gamma-1} = $一定」が成り立つ。

これを使って，

状態 c から状態 d への断熱変化および状態 a から状態 b への断熱変化について考えると，

$$T_{\mathrm{c}}V_2^{\gamma-1} = T_{\mathrm{d}}V_1^{\gamma-1} \quad \cdots ⑬$$

$$T_{\mathrm{b}}V_2^{\gamma-1} = T_{\mathrm{a}}V_1^{\gamma-1} \quad \cdots ⑭$$

$\dfrac{⑬}{⑭}$ より，$\dfrac{T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{b}}} = \dfrac{T_{\mathrm{d}}}{T_{\mathrm{a}}}$

$\dfrac{T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{b}}} = \dfrac{T_{\mathrm{d}}}{T_{\mathrm{a}}} = k$ とおくと，

$$T_{\mathrm{c}} = kT_{\mathrm{b}},\quad T_{\mathrm{d}} = kT_{\mathrm{a}} \quad \cdots ⑮$$

⑫，⑮より，

$$e = 1 + \frac{T_{\mathrm{a}} - kT_{\mathrm{a}}}{kT_{\mathrm{b}} - T_{\mathrm{b}}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{a}}(1-k)}{T_{\mathrm{b}}(1-k)} = 1 - \frac{T_{\mathrm{a}}}{T_{\mathrm{b}}}$$

ここで，⑭より，$\dfrac{T_{\mathrm{a}}}{T_{\mathrm{b}}} = \left(\dfrac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$ だから，

$$e = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \cdots (\text{答})$$