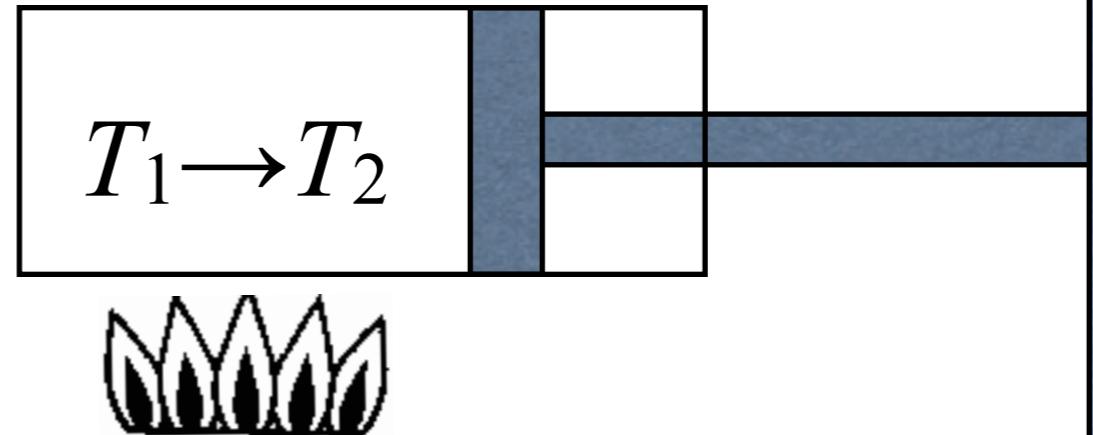


定容過程

isovolume

V一定



$$dU = dQ + dW = dQ - P \underbrace{dV}_{=0}$$

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \equiv C_V$$

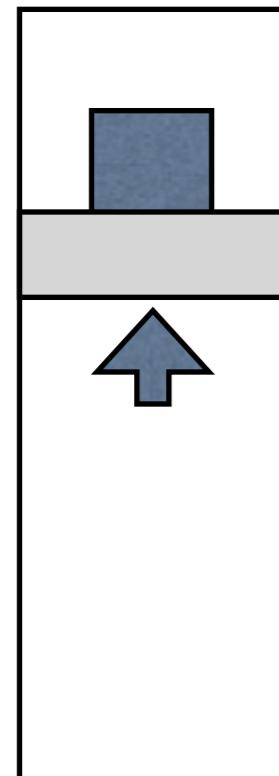
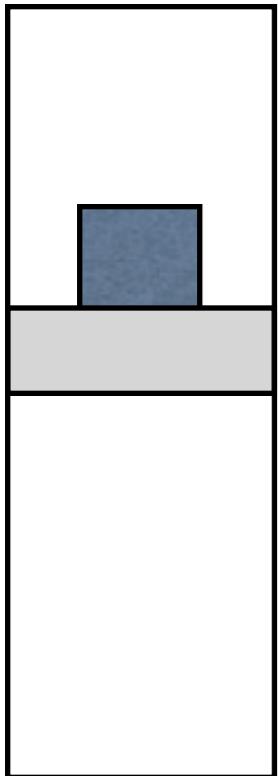
$$dU = C_V dT, \quad \Delta U = \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + nR\Delta T = (C_V + nR)\Delta T = C_P\Delta T$$

等圧過程 isobaric



$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$(dH)_P = dU + pdV = \cancel{dQ} - PdV + PdV = \cancel{dQ}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\cancel{dQ}}{dT} \right)_P \equiv C_P$$

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + nR$$

理想気体では、 U は温度だけの関数

$$= \frac{dU}{dT} + nR$$

$$C_P = C_V + nR$$

等圧過程その2 isobaric

$$dH = C_P dT, \Delta H = C_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\Delta U = (C_P - nR)\Delta T = C_V\Delta T$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$P = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{nRT_2}{V_2}, \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

元祖ふろく付きマガジン 大人版「科学と学習」

Gakken Mook

大人の科学 マガジン

大人の科学

手のひらの熱で動くエコエンジン

Vol.
10
Gakken

価格
2100円
(税込)

エコ
エネルギー
特集号

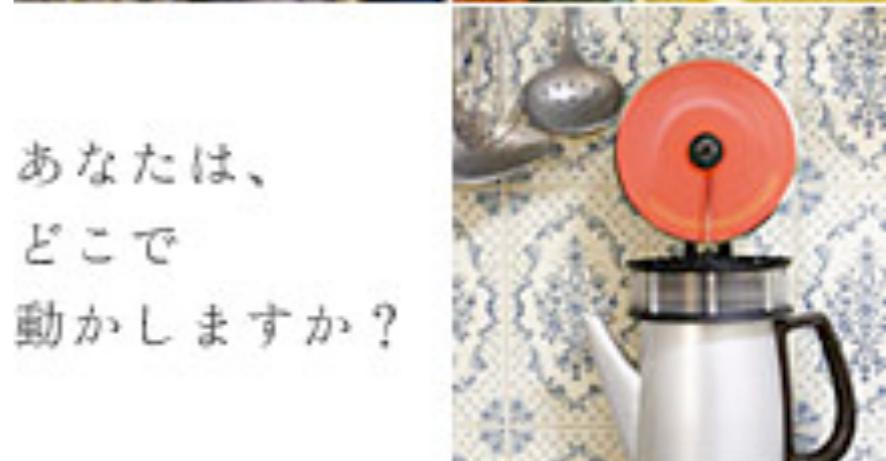
注目の
新エネルギーで
暮らしたい。
文系でもわかる!
エネルギー概論

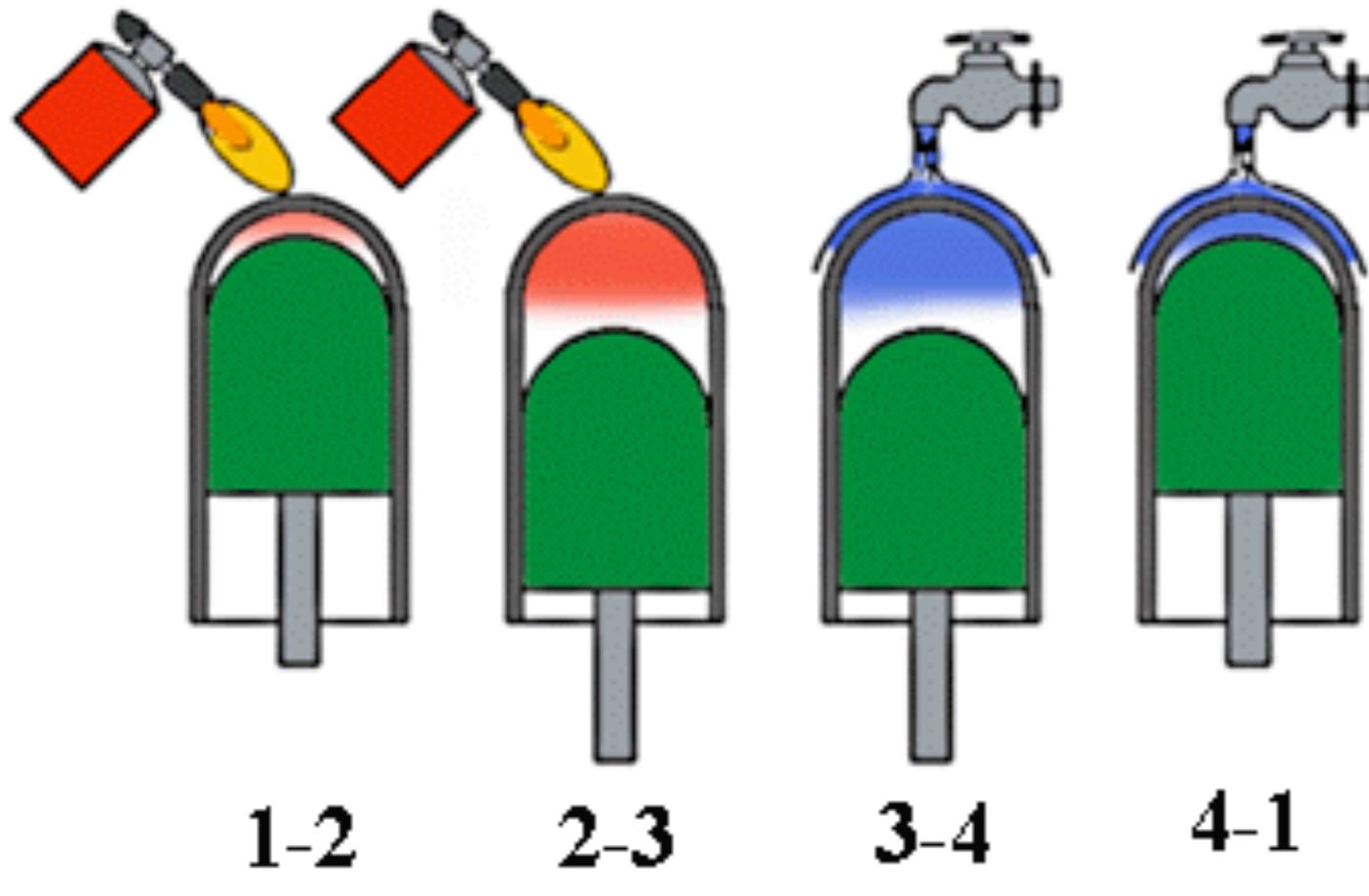
ふろく

スマーリングエンジン

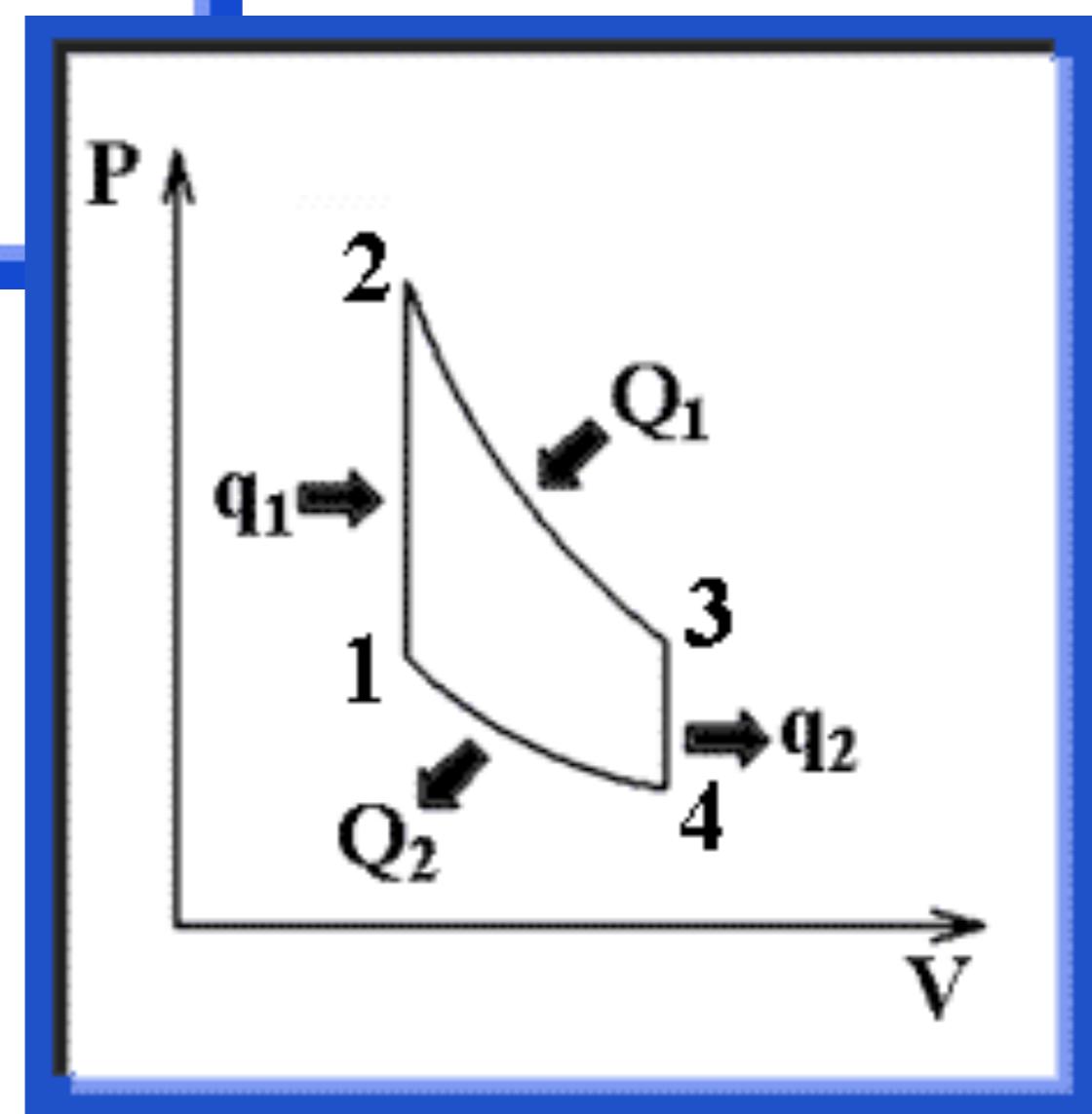
【回転板をかえてオリジナルでも遊べます】

とじこみ
ソフトも
ついてます





スターリングエンジン



<http://www.bekkoame.ne.jp/>

~khirata/academic/kiriki/
begin/princi-j.html

問題1 以下の理想気体のスターリングサイクルに関する問い合わせに答えよ。

(1) I の等温過程 (温度 T_H)において、体積を V_1 から V_2 に増加させた。熱の出入り ΔQ_I , 系がなされた仕事 ΔW_I , 内部エネルギー変化 ΔU_I を求めよ。途中の計算過程も示すこと。

(2) II の定容過程 (体積 V_2)において温度を T_H から T_L まで低下させた。過程 II において、熱の出入り ΔQ_{II} , 系がなされた仕事 ΔW_{II} , 内部エネルギー変化 ΔU_{II} を求め式で記せ。途中の計算過程も示すこと。定容熱容量 C_V は温度によらない定数であるとする。

(3) III の等温過程 (温度 T_L)において、体積を V_2 から V_1 に減少させた。熱の出入り ΔQ_{III} , 系がなされた仕事 ΔW_{III} , 内部エネルギー変化 ΔU_{III} を求め式で記せ。

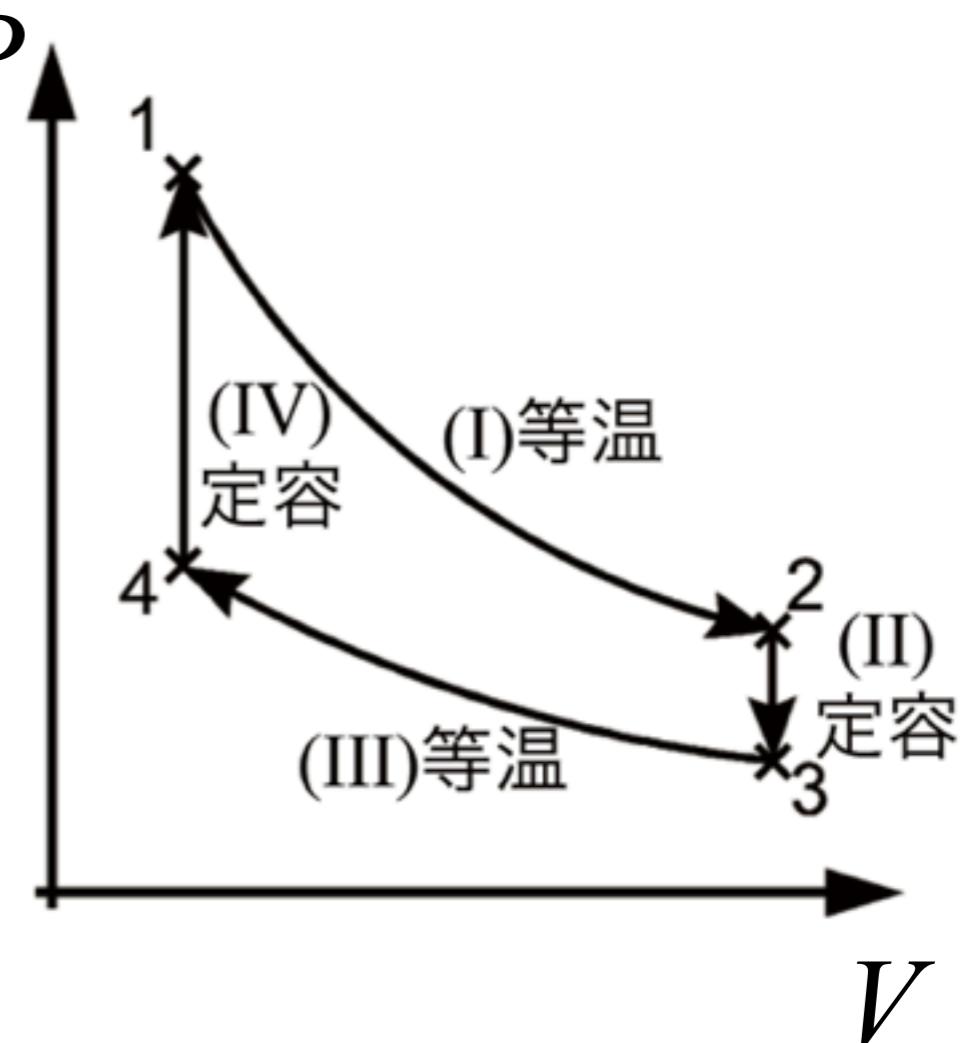
(4) IV の定容過程 (体積 V_1)において温度を T_L から T_H まで上昇させた。熱の出入り ΔQ_{IV} , 系がなされた仕事 ΔW_{IV} , 内部エネルギー変化 ΔU_{IV} を求め式で記せ。

(5) 系が一周したときに、状態関数である内部エネルギーの変化はゼロであることを示せ。

(5) 系が一周したときに、系が外界にした仕事を求め、式で記せ。

(6) 系が一周したときに、系が外界から（高温源から）もらう熱量を求め、式で記せ。

(7) このサイクルの効率を求め式で記せ。また、カルノーサイクルの効率 $1 - T_L/T_H$ よりも効率が悪いことを示せ。



I) 等溫可逆過程： $T_H : P_1, V_1 \rightarrow P_2, V_2$

$$P_1 V_1 = nRT_H, \quad P_2 V_2 = nRT_H \quad (1)$$

$$\Delta U_I = 0 = \Delta Q_I + \Delta W_I \quad (2)$$

$$\Delta W_I = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT_H [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \quad (3)$$

$$\Delta Q_I = -\Delta W_I = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (4)$$

II) 定容可逆過程： $V_2 : T_H \rightarrow T_L$

$$dV = 0 \rightarrow \Delta W_{II} = 0 \quad (5)$$

$$P_3 V_2 = nRT_L, \quad P_3 = \frac{nRT_L}{V_2} \quad (6)$$

$$\Delta Q_{II} = \int_{T_H}^{T_L} C_V dT = C_V (T_L - T_H) = -C_V (T_H - T_L) < 0 \quad (7)$$

$$\Delta U_{II} = \Delta Q_{II} = -C_V (T_H - T_L) \quad (8)$$

III) 等溫可逆過程： $T_L : P_3, V_2 \rightarrow P_4, V_1$

$$P_3 V_2 = nRT_L, \quad P_4 V_1 = nRT_L \quad (9)$$

$$\Delta U_{III} = 0 = \Delta Q_{III} + \Delta W_{III} \quad (10)$$

$$\Delta W_{III} = - \int_{V_2}^{V_1} P dV = -nRT_L \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = -nRT_L [\ln V]_{V_2}^{V_1} = -nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} > 0 \quad (11)$$

$$\Delta Q_{III} = -\Delta W_{III} = nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} < 0 \quad (12)$$

IV) 定容可逆過程 : $V_1 : T_L \rightarrow T_H$

$$dV = 0 \rightarrow \Delta W_{IV} = 0 \quad (13)$$

$$P_4 V_1 = nRT_L, \quad P_4 = \frac{nRT_L}{V_1} \quad (14)$$

$$\Delta Q_{IV} = \int_{T_L}^{T_H} C_V dT = C_V(T_H - T_L) > 0 \quad (15)$$

$$\Delta U_{IV} = \Delta Q_{IV} = C_V(T_H - T_L) \quad (16)$$

サイクルで、

$$\Delta U_{cyc} = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} + \Delta U_{IV} = 0 - C_V(T_H - T_L) + 0 + C_V(T_H - T_L) \quad (17)$$

$$-\Delta W_{cyc} = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 + nRT_L \ln \frac{V_1}{V_2} + 0 = nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (18)$$

系に入ってきた熱量は、 ΔQ が正のところだけの和をとる。

$$\Delta Q_I + \Delta Q_{IV} = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_H - T_L) \quad (19)$$

効率 η は、

$$\eta = \frac{-\Delta W_{cyc}}{\Delta Q_I + \Delta Q_{IV}} = \frac{nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_H - T_L)} \quad (20)$$

$$\frac{nR(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = \eta(\text{Carnot})$$

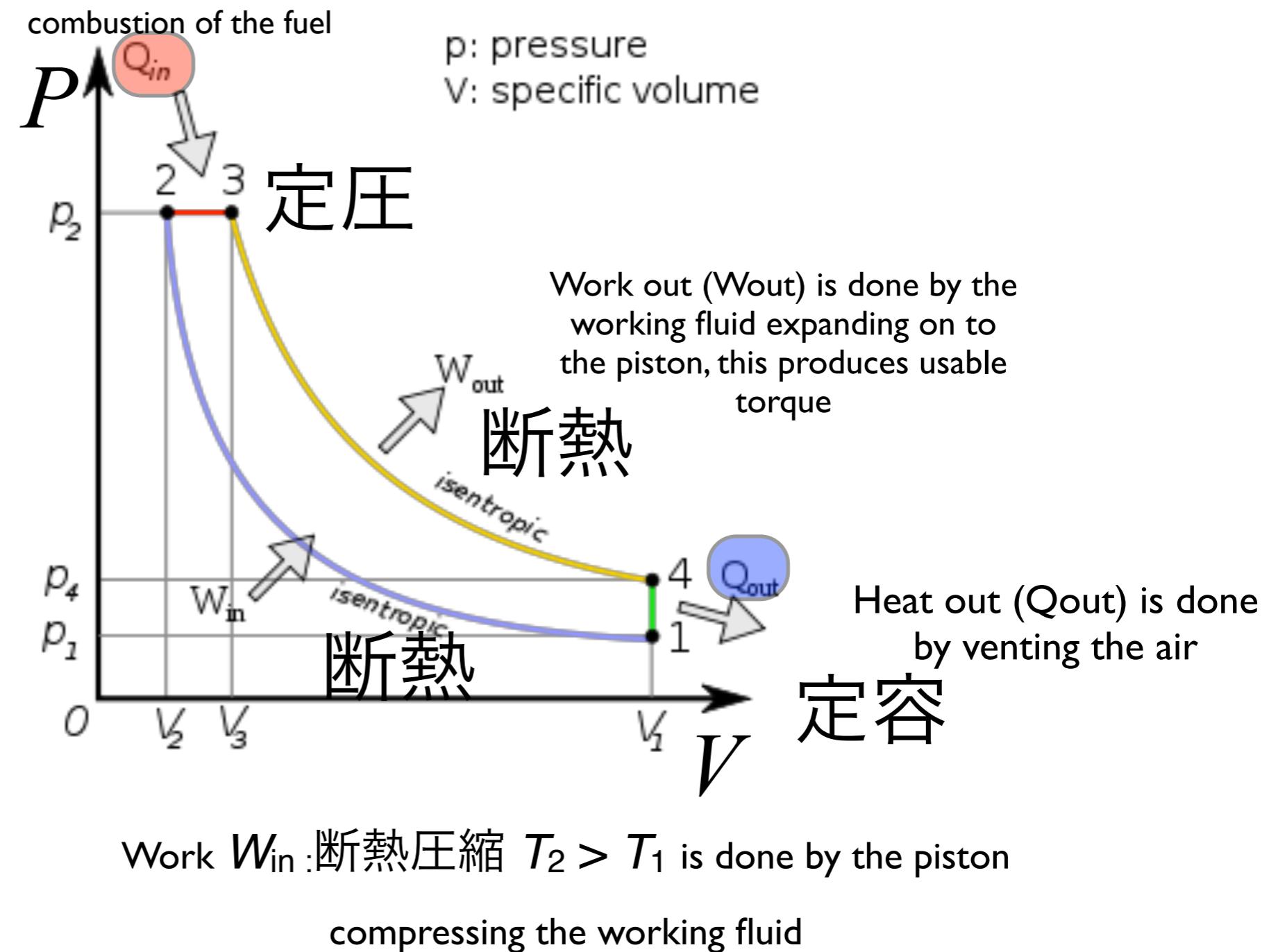
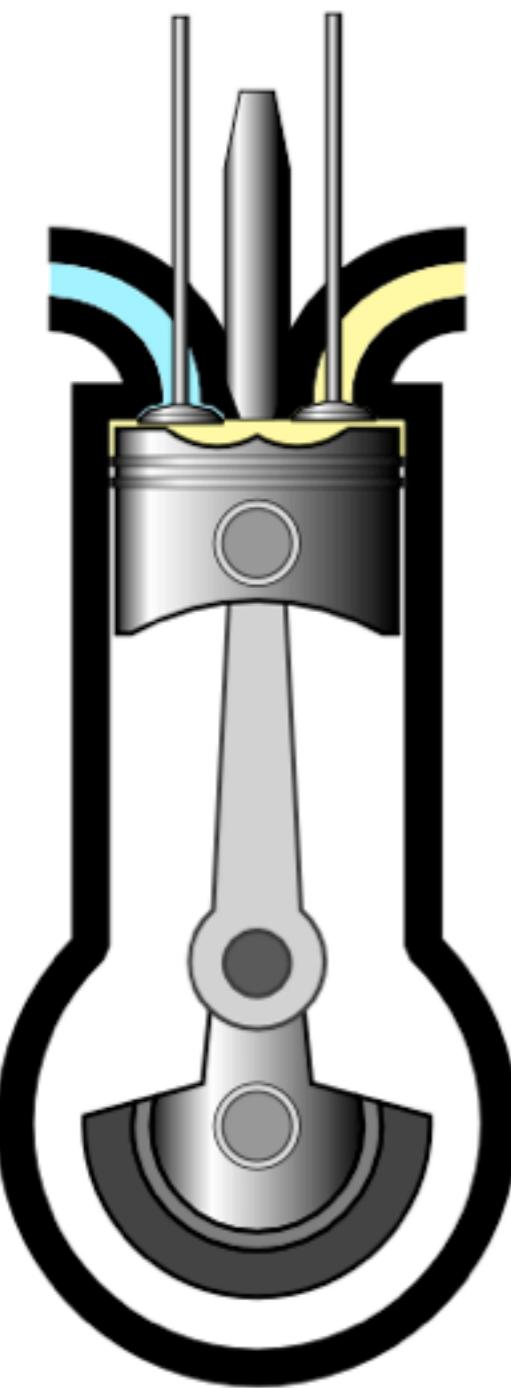
$$\eta < \eta(\text{Carnot})$$

熱機関・熱力学サイクル

内燃機関・エンジン

機械工学：トヨタのプリウスの開発者が、熱機関のサイクルの計算をしているビデオあり(Project-X)！！

Diesel Cycle



- ディーゼルエンジン 効率 < 40%

圧縮比が高く、燃焼室内の空気過剰率が大きいため、作動ガスの比熱比が高く熱効率が高いと言われている。ただし、これは大型低速エンジンの場合であり、高速エンジンでは損失も多い。2010年現在の大型船用ディーゼルの熱効率が50%に達するのに対し自動車用ディーゼルの熱効率は40%、ガソリン機関の熱効率が30%程度、ガソリンアトキンソンソングサイクル機関の熱効率は30%台後半である。

拡散燃焼なので、黒煙やPMが発生しやすいうえに、燃焼室内が高温高圧かつ希薄燃焼域（軽負荷時は30:1から60:1）で酸素と窒素も過多であるためNO_xも発生しやすい。

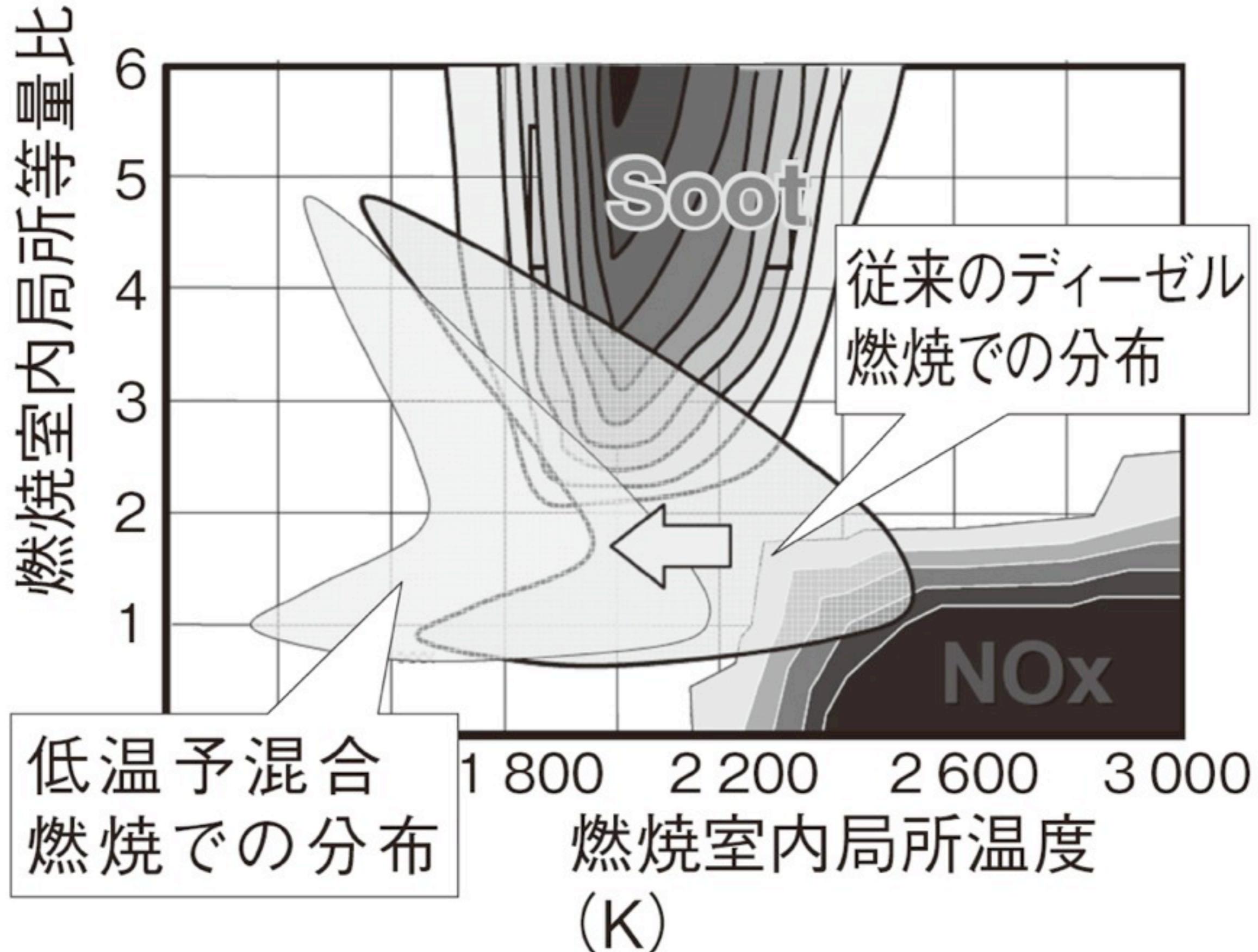


図 1 低温予混合燃焼での温度等量比分布
自動車用ディーゼルエンジンの燃焼改善

$$Q_{\text{in}}=C_P(T_3-T_2), \quad P_2=nR\frac{T_2}{V_2}=nR\frac{T_3}{V_3}, \quad T_3=T_2\frac{V_3}{V_2}$$

$$Q_{\text{in}}>0$$

$$Q_{\text{out}}=C_V(T_1-T_4), \quad V_1=nR\frac{T_1}{P_1}=nR\frac{T_4}{P_4}, \quad T_4=T_1\frac{P_4}{P_1}$$

$$Q_{\text{out}}<0$$

$$\Delta U_{\text{cycle}}=\Delta Q_{\text{cycle}}+\Delta W_{\text{cycle}}=0$$

$$-\Delta W_{\text{cycle}}=\Delta Q_{\text{cycle}}=Q_{\text{in}}+Q_{\text{out}}=C_P(T_3-T_2)+C_V(T_1-T_4)$$

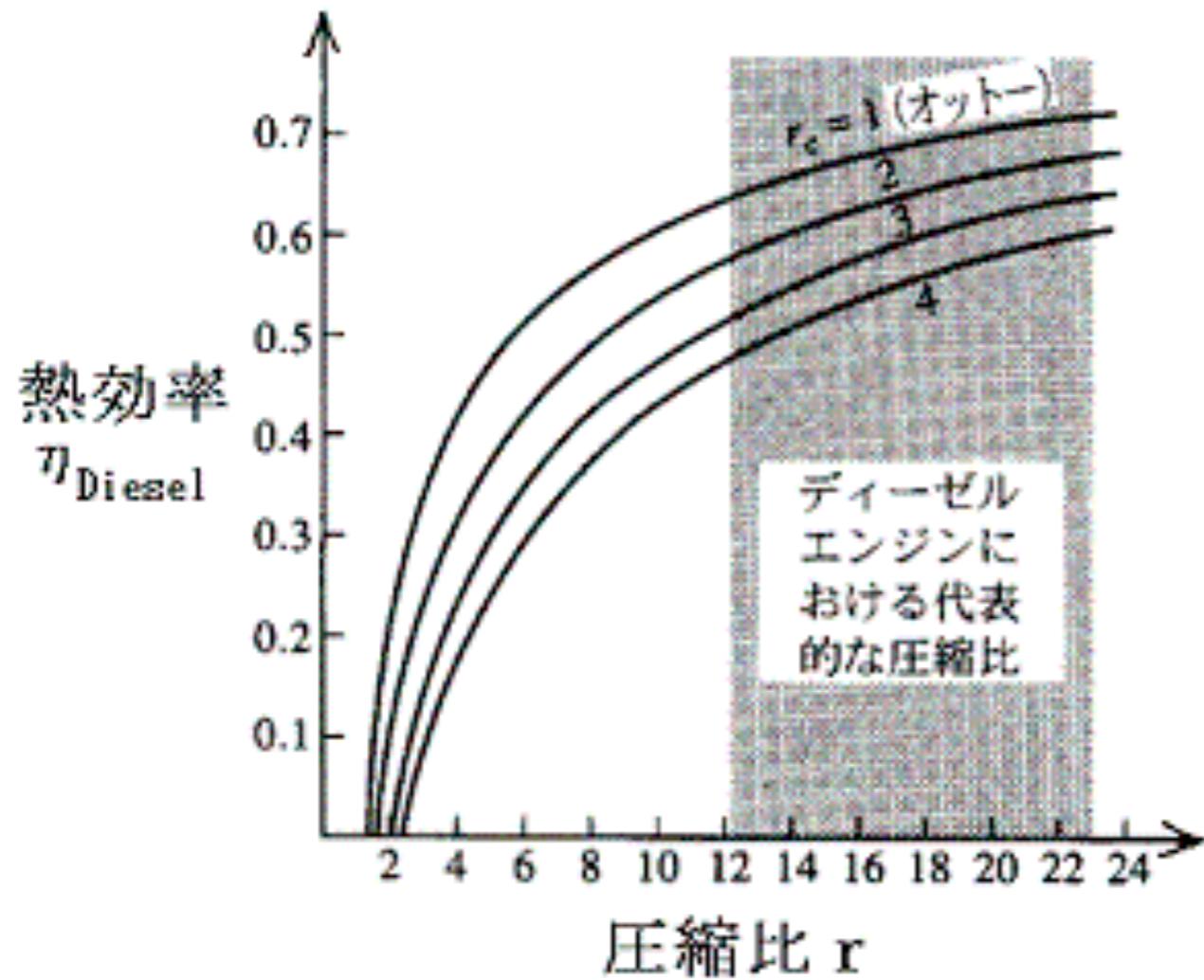
$$\eta = \frac{-\Delta W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4-T_1}{T_3-T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{V_1(P_4-P_1)}{P_2(V_3-V_2)}$$

$$= 1 - \frac{P_4-P_1}{\gamma P_2(\frac{V_3}{V_1}-\frac{V_2}{V_1})}$$

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

$$P_2 V_3^\gamma = P_4 V_1^\gamma, \quad P_4 = P_2 \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^\gamma$$

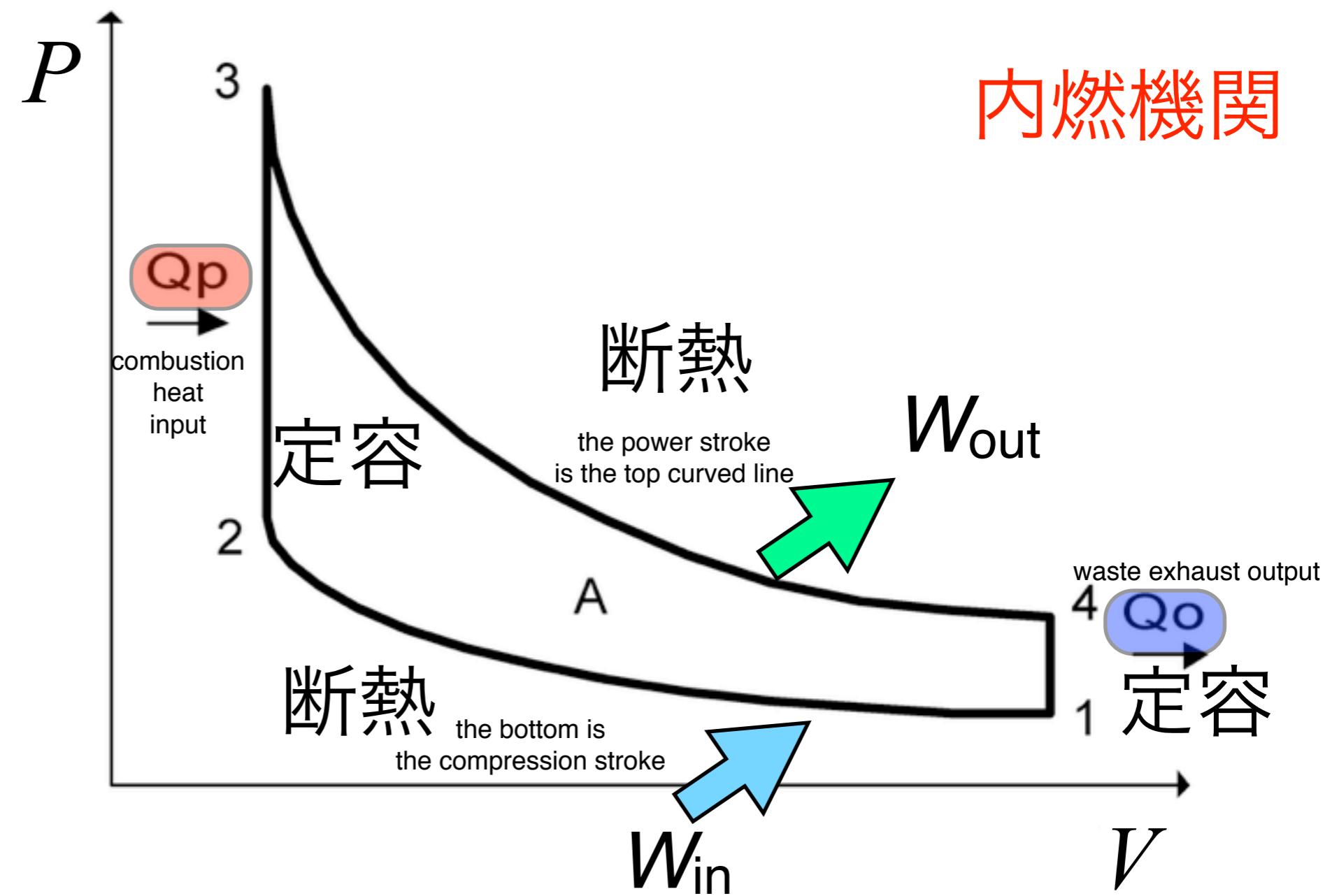
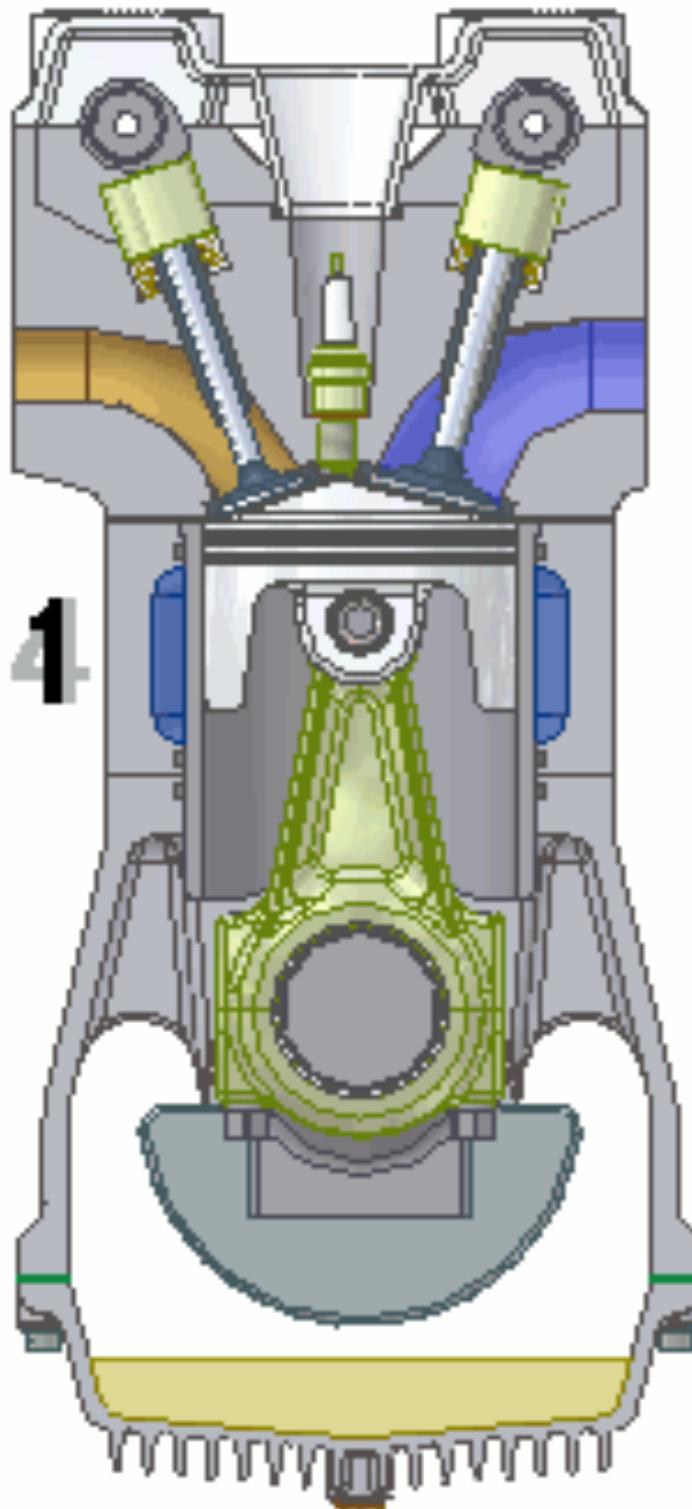
$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_3}{V_1} \right)^\gamma - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma}{\gamma \left(\frac{V_3}{V_1} - \frac{V_2}{V_1} \right)}$$



$$r = \frac{V_1}{V_2}, \quad r_c = \frac{V_3}{V_2}$$

four-stroke ("Otto cycle")

the power stroke is the top curved line, the bottom is the compression stroke



- 1-2. Intake stroke: Air and vaporized fuel are drawn in.
- 2-3. Compression stroke: Fuel vapor and air are compressed and ignited.
- 3-4. Combustion stroke: Fuel combusts and piston is pushed downwards.
- 4-1. Exhaust stroke: Exhaust is driven out.

• ガソリンエンジン 効率 20 %

フォーストロークガソリンエンジン

α : ガス吸入 (膨張)

A: 断熱圧縮

B: スパーク点火
(定容加熱)

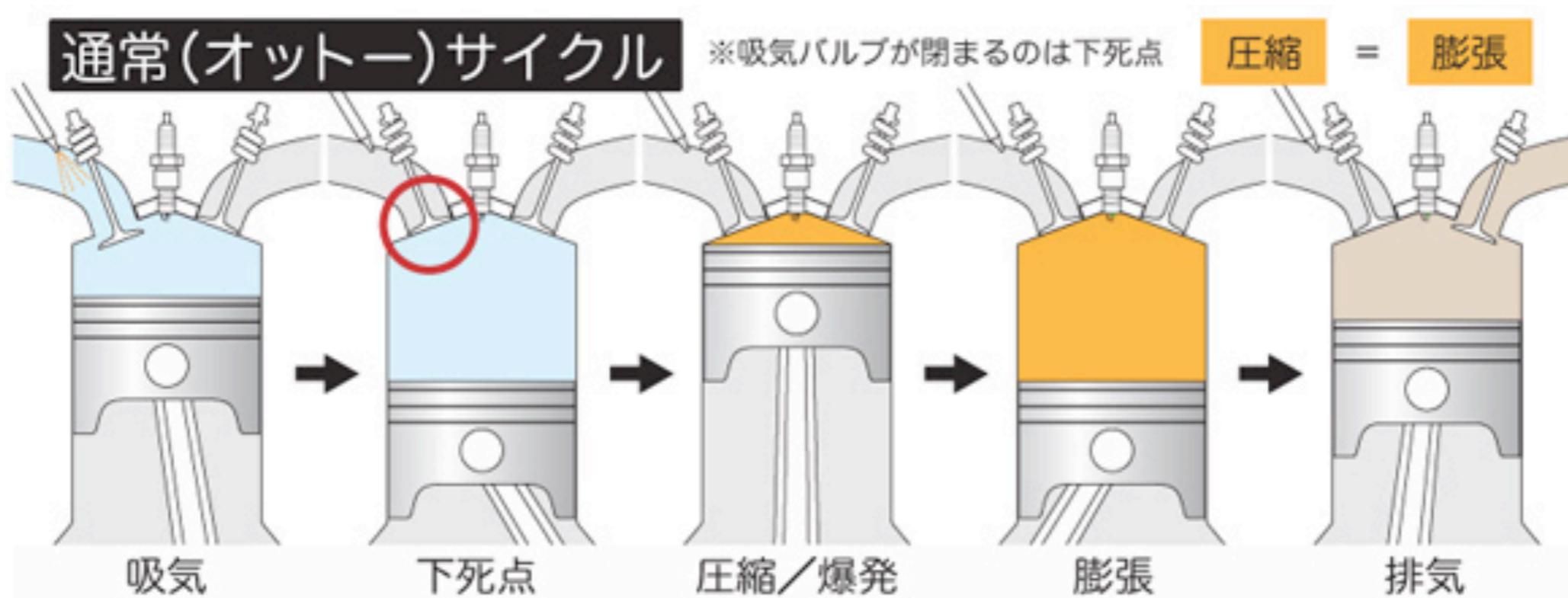
C: 断熱膨張

D: 定容冷却

β : ガス排出 (圧縮)

膨張二回、圧縮二回

計4回(4 stroke)



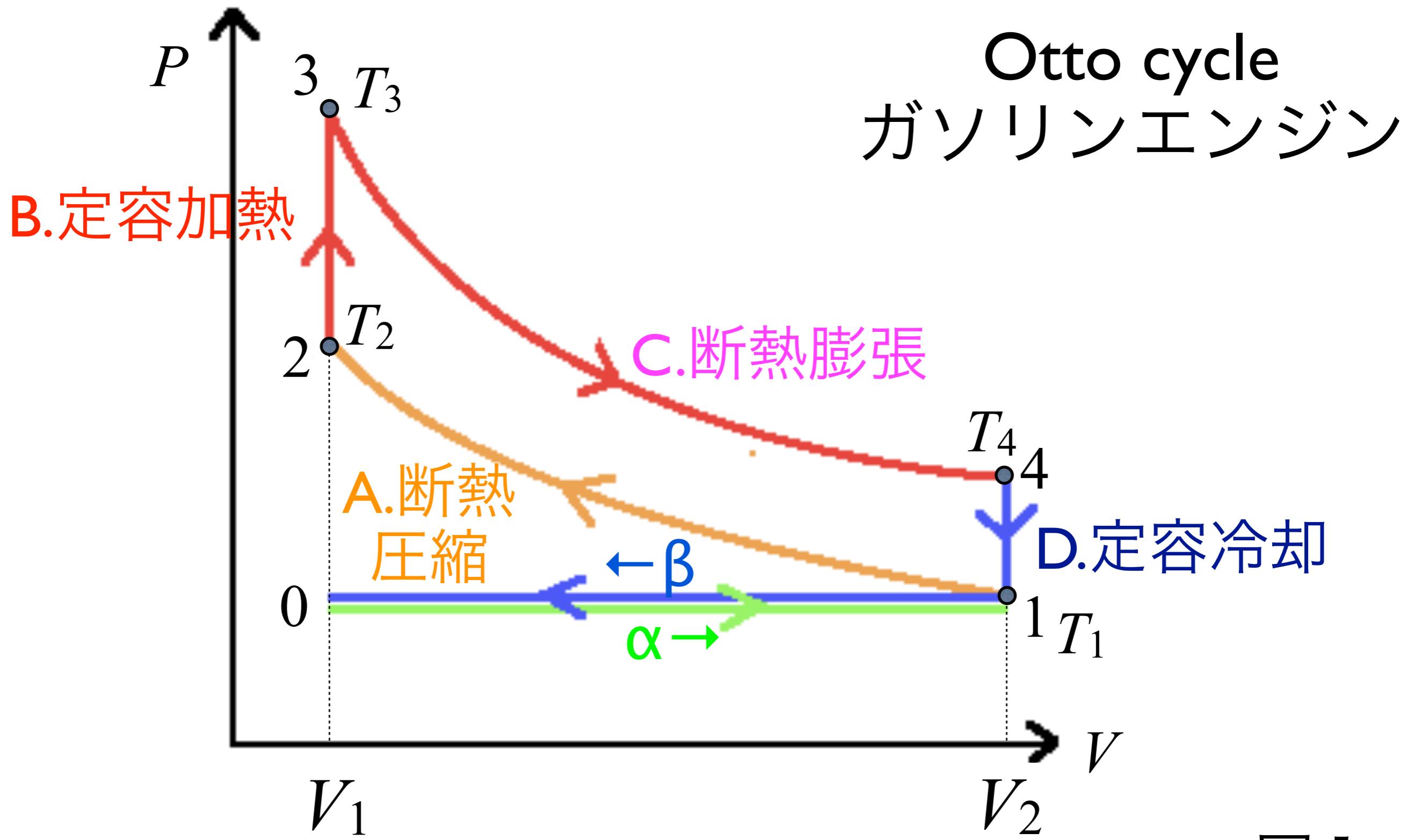


図 1

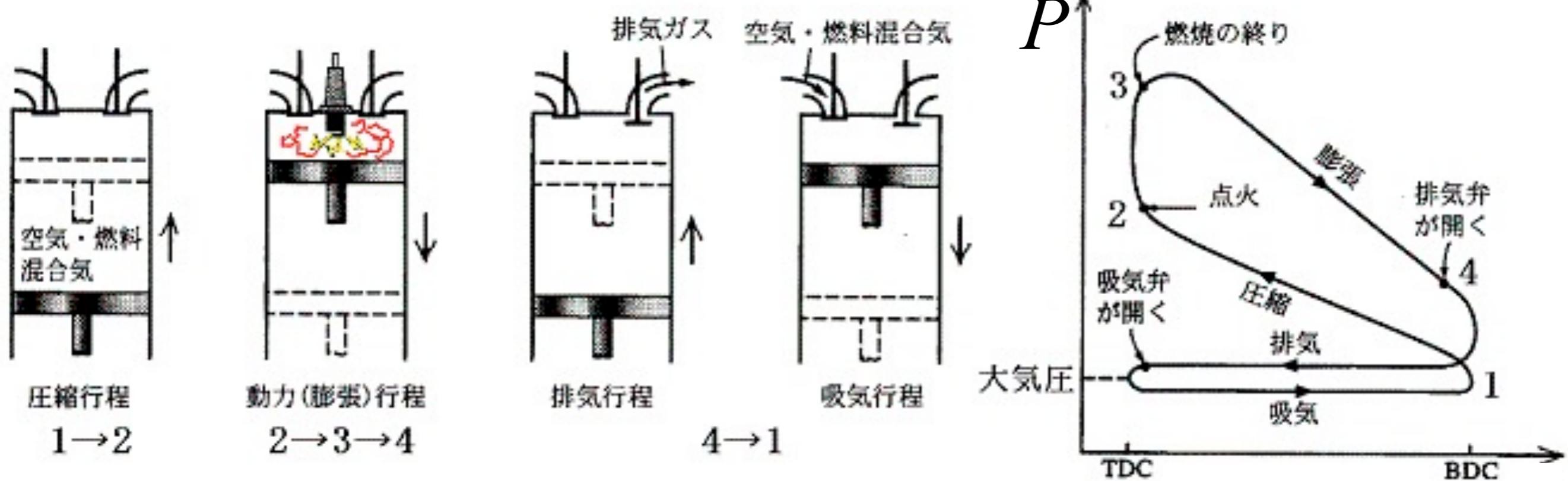
$\alpha \rightarrow$:

定圧膨張 (燃料吸入) $0 \rightarrow 1$,

はお互いにキャンセルアウト

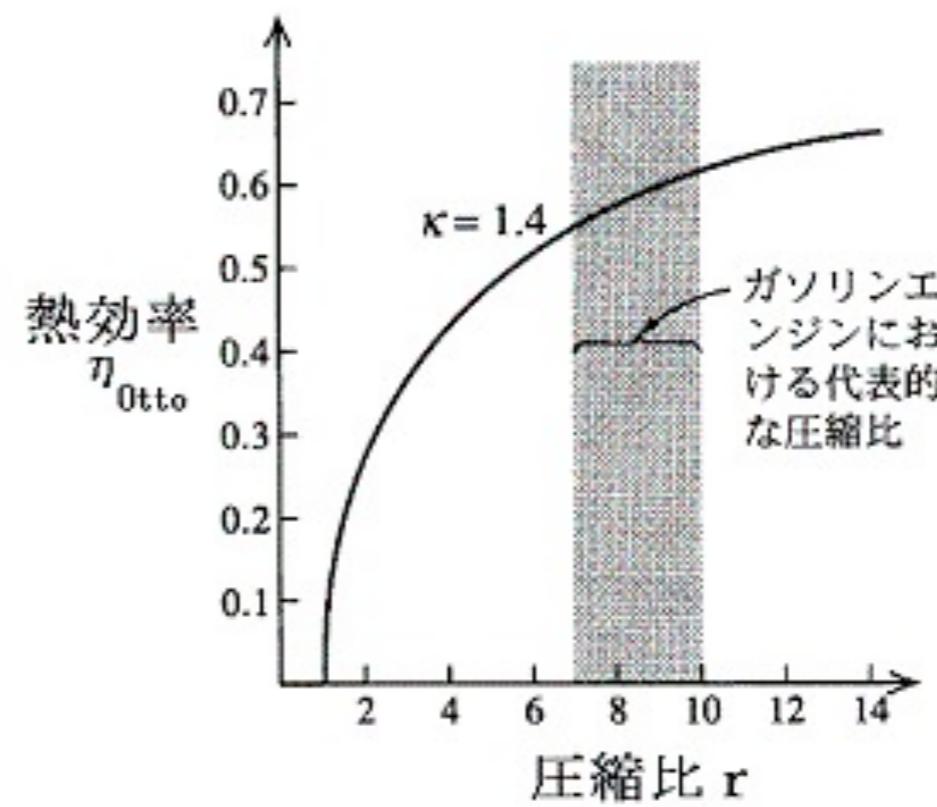
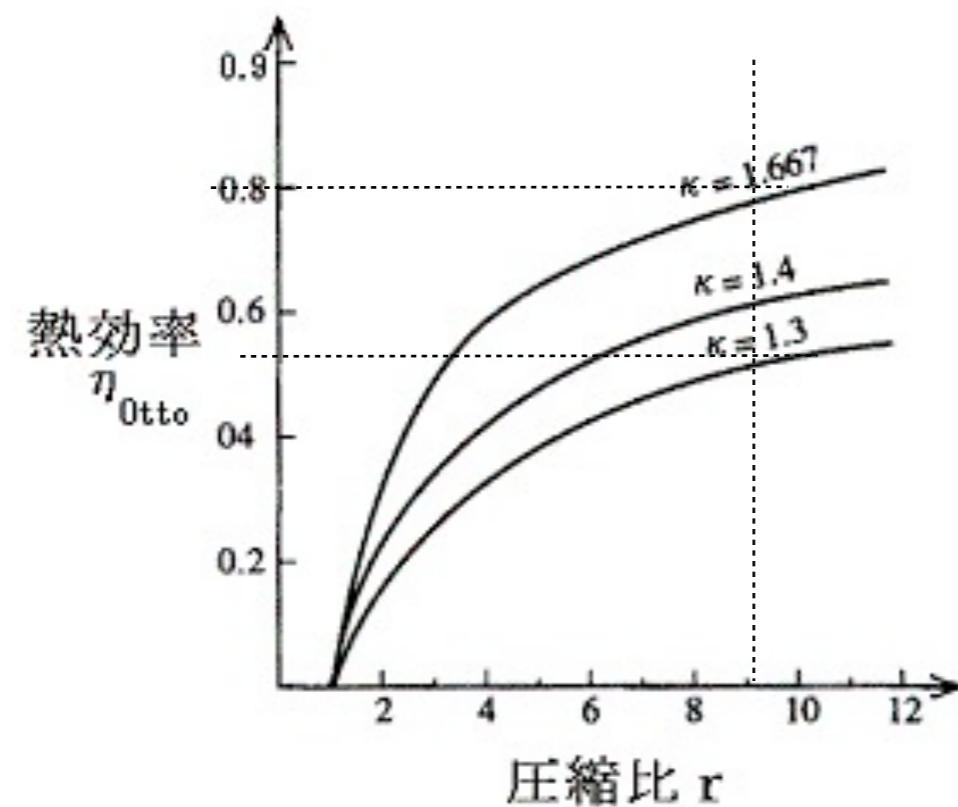
$\leftarrow \beta$:

定圧圧縮 (排出) $1 \rightarrow 0$



[http://fnorio.com/0102heat_engine\(gas_cycle\)/heat_engine\(gas_cycle\).htm](http://fnorio.com/0102heat_engine(gas_cycle)/heat_engine(gas_cycle).htm)

かつてのエンジンは圧縮比が8を超える程度だったが、様々な技術改良によって現在はこれを12程度まで上げることができるようにになった



ガソリン
燃料
 $\gamma = 1.3$

燃焼による温度上昇 $\Delta T = 1200\text{ K}$ とした場合 温度の最大瞬間値 T_{max} は断熱圧縮で上昇した T_2 等の温度に ΔT を加えた値になります。 $r = 6 \sim 10$ で $T_{max} = 1815 \sim 1953\text{ K}$ となります。 $T_1 = T_0 = \text{大気温度} = 300\text{ K}$ とする。

2 トヨタのエンジンの考え方

燃料

エンジン仕事量
(熱効率)



エンジン仕事量(熱効率)の最大化がポイント

Rewarded with a smile

TOYOTA

4 1.3ℓ ガソリンエンジン

燃焼改良

- 急速燃焼
 - 高性能・高タンブルポート
- 高圧縮比(13.5)
 - 圧縮比バラツキ低減(燃焼室容積公差縮小etc)
 - 大量クールドEGR
 - 新構造ウォータージャケットスペーサー
 - 4-2-1 排気管

損失低減

- ポンピングロス・冷損低減
 - アトキンソンサイクル
 - 大量クールドEGR
 - VVT-iE (電動-VVT) (電動可変バルブタイミング機構)
- 低フリクション
 - ピストンスカート表面改質
 - 新構造ウォータージャケットスペーサー
 - 樹脂コートペアリング
 - 低フリクションチェーン
 - 曲げロス低減補機ベルト

最大熱効率:38%



TOYOTA

3 高熱効率・低燃費エンジン群

燃焼改良

1 急速燃焼

2 高圧縮比化

損失低減

3 ポンピングロス低減

1 アトキンソンサイクル

2 大量クールドEGR

4 低フリクション

HV用エンジンに
織り込んできた技術

コンペエンジンで
磨き上げた技術

●	●
●	●
●	
●	
●	●

● : 織り込み、磨き上げてきた技術

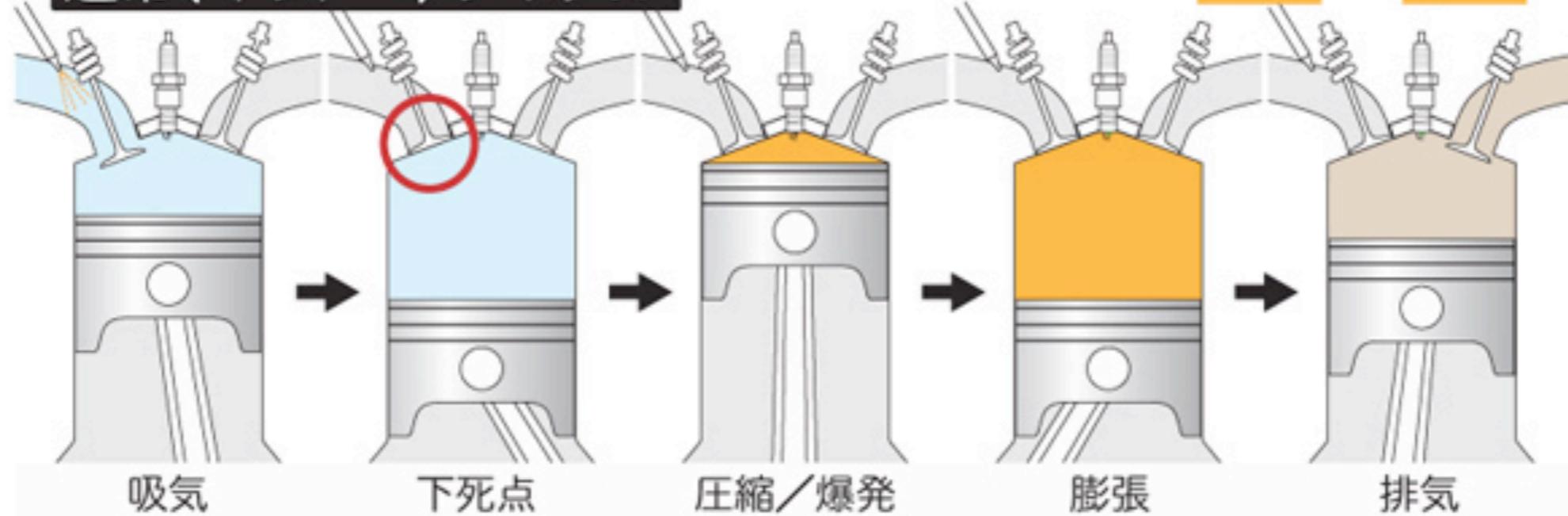
Rewarded with a smile

TOYOTA

通常(オットー)サイクル

※吸気バルブが閉まるのは下死点

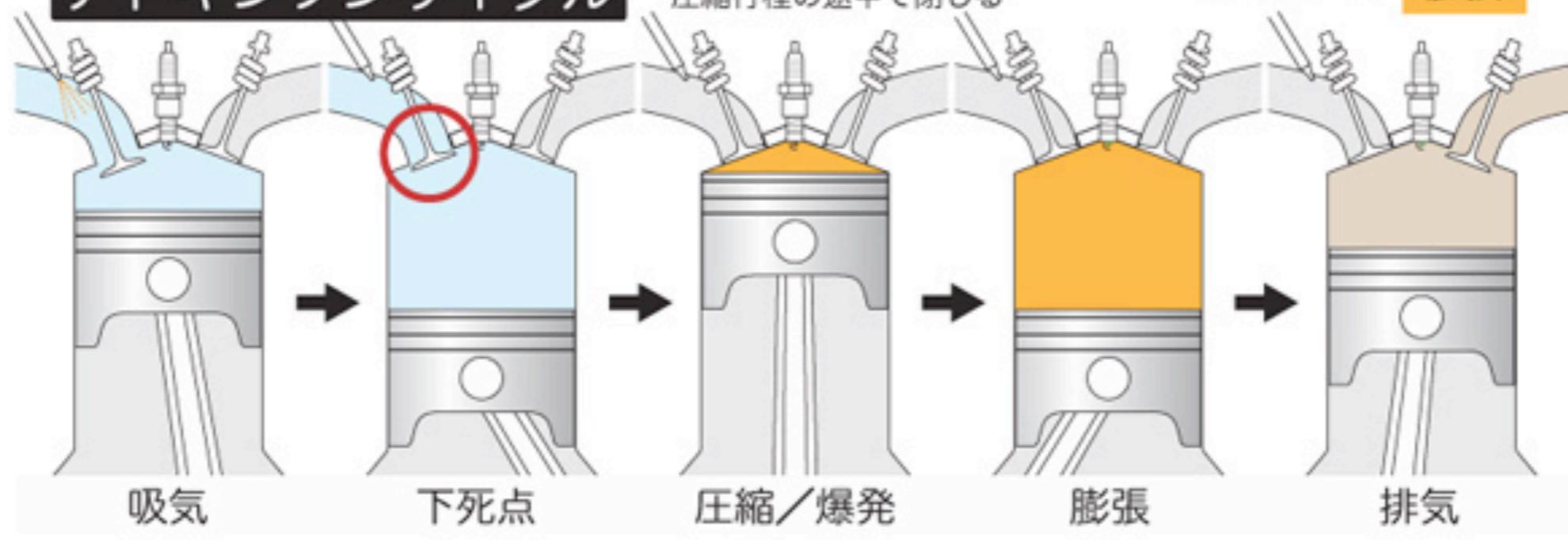
圧縮 = 膨張



アトキンソンサイクル

※吸気バルブは下死点では閉じずに
圧縮行程の途中で閉じる

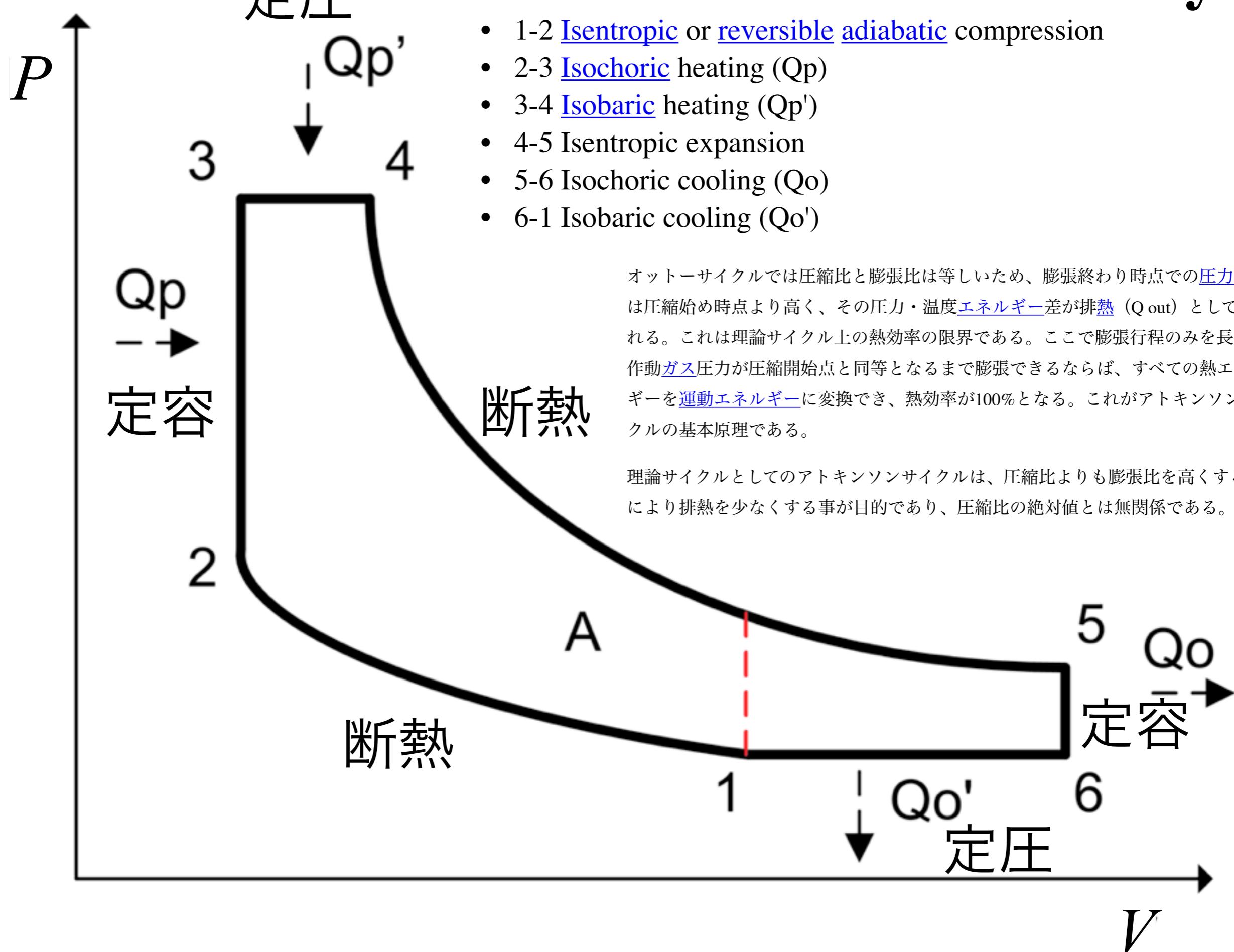
圧縮 < 膨張



熱効率は従来型のガソリンエンジン（36%程度）を上回る最大38%まで向上

ハイブリッド車（HV）に用いてきた「アトキンソンサイクル」と呼ばれる効率のよい燃焼方式をベースに、不足するパワーを従来型エンジンで磨いた技術などで補い、10%以上の大幅な燃費向上を実現。

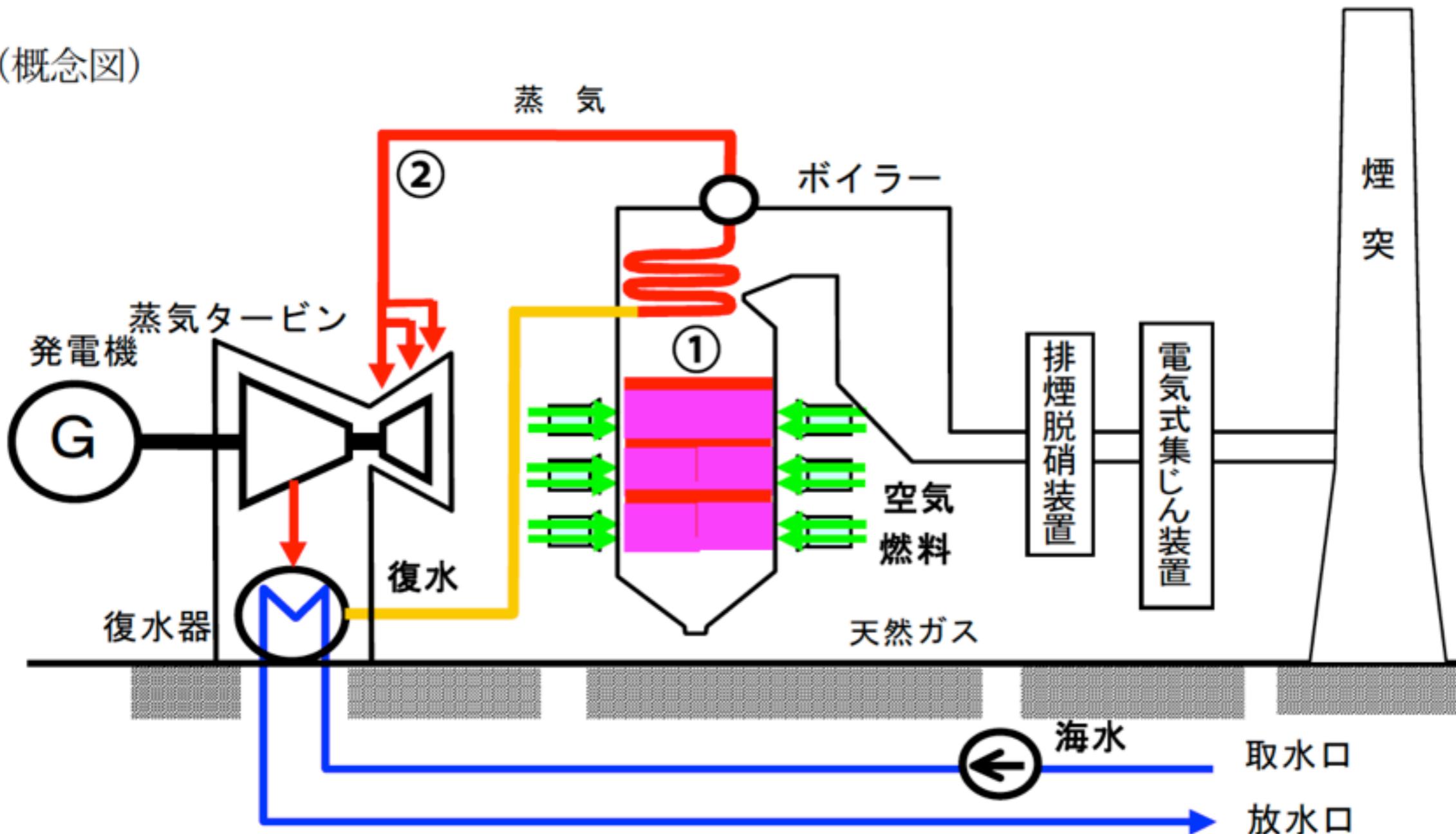
Atkinson cycle



姫路第二発電所の発電方式（現状と設備更新後）

現状（汽力発電方式）

(概念図)

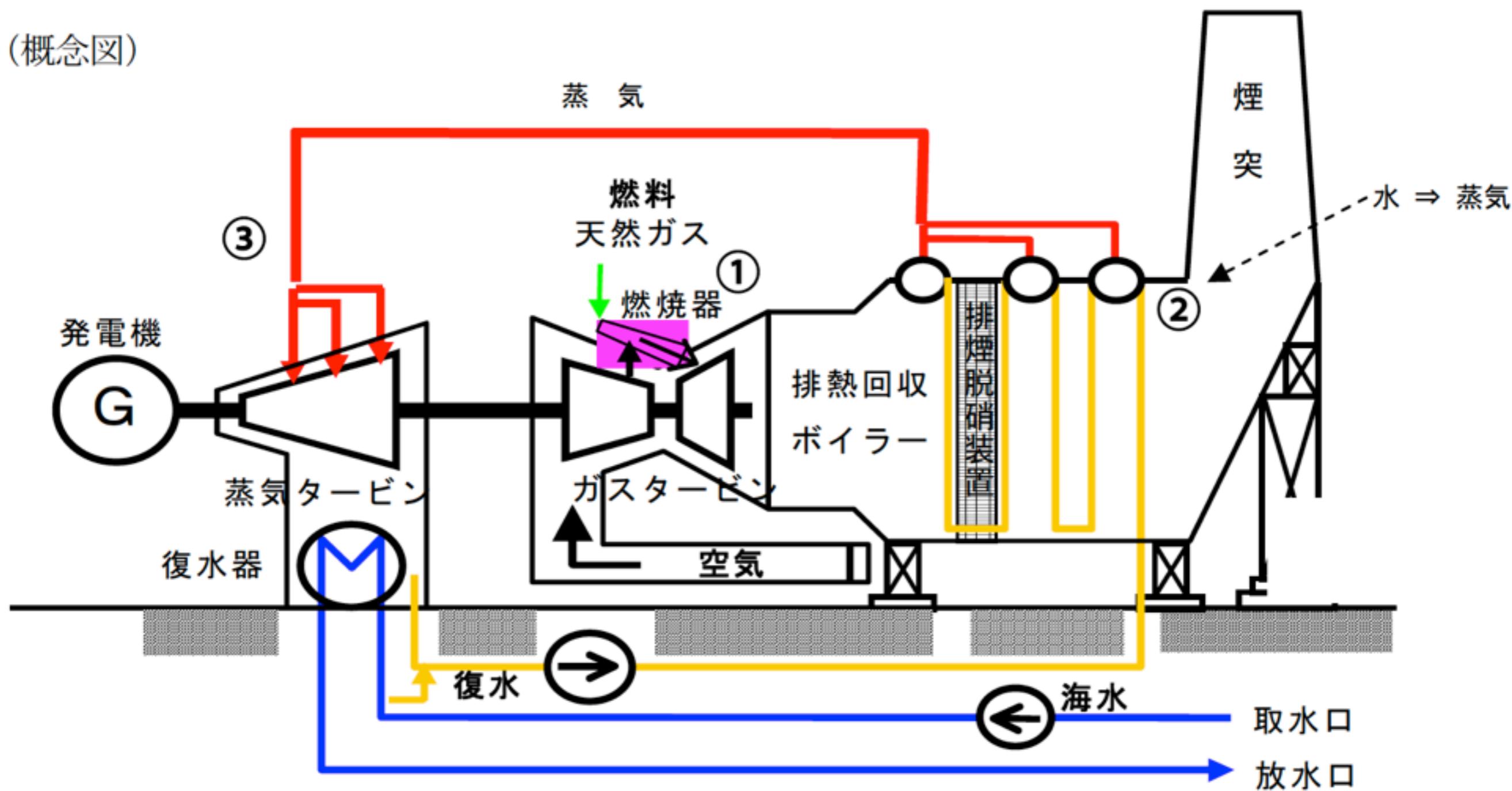


●ボイラー内で発生した蒸気によって、蒸気タービンを回して発電する方式

- ①ボイラー内で燃料を燃焼させ、水を熱して蒸気を発生させます。
- ②この発生した蒸気で、蒸気タービンを回して発電します。

設備更新後（コンバインドサイクル発電方式）

(概念図)



●ガスタービン発電と汽力発電の二つの方式を組み合わせて発電する方式

- ①燃焼器で燃料を燃焼させ、その燃焼ガスでガスタービンを回して発電します。
- ②ガスタービンを回した燃焼ガスの排熱を回収し、水を熱して蒸気を発生させます。
- ③この発生した蒸気で、蒸気タービンを回して発電します。

1600°C

姫路第二発電所 2013年10月から運転開始

所在地 兵庫県姫路市飾磨区妻鹿常盤町

	現状	設備更新後
発電方式	汽力発電方式	コンバインドサイクル発電方式
発電所出力	255万 kW (25~60万kW×6基)	291.9万kW (大気温度4°C) (48.65万kW kW× 6 基)
使用燃料	天然ガス	天然ガス
発電端熱効率	約 4 2 %	約 6 0 %
CO2排出原単位	0.470 kg-CO ₂ /kWh	0.327 kg-CO ₂ /kWh

運転開始

2013 8/27 新1号機営業運転開始 2013/11/19 新2号機営業運転開始

2014/3/19 新3号機営業運転開始 ...

原発の発電効率は30%

最大効率η理論値

85.2 %

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{4 + 273}{1600 + 273} = 0.852$$

熱力学は蒸気機関という技術上の発明に端を発しているという点で、技術が科学の新展開をもたらした非常にいい例です。この展開は、技術の要求に応えて機械の改良に有効であったのはもちろんですが、それだけでなく、技術から提出された問題の枠をはるかに越えて、物理、化学、生物、宇宙論等々にまでかかわりのある大きな拡張をもつに至りました。このようなことをワットの発明の時代に誰が予想したでしょうか。

蒸気機関を改良しようという要求から出てきた熱力学は、初めの目的である熱機関の改良を越えて、熱の関係するあらゆる現象がそれによって支配されることがわかった。つまりそれは普遍的な原理であった。

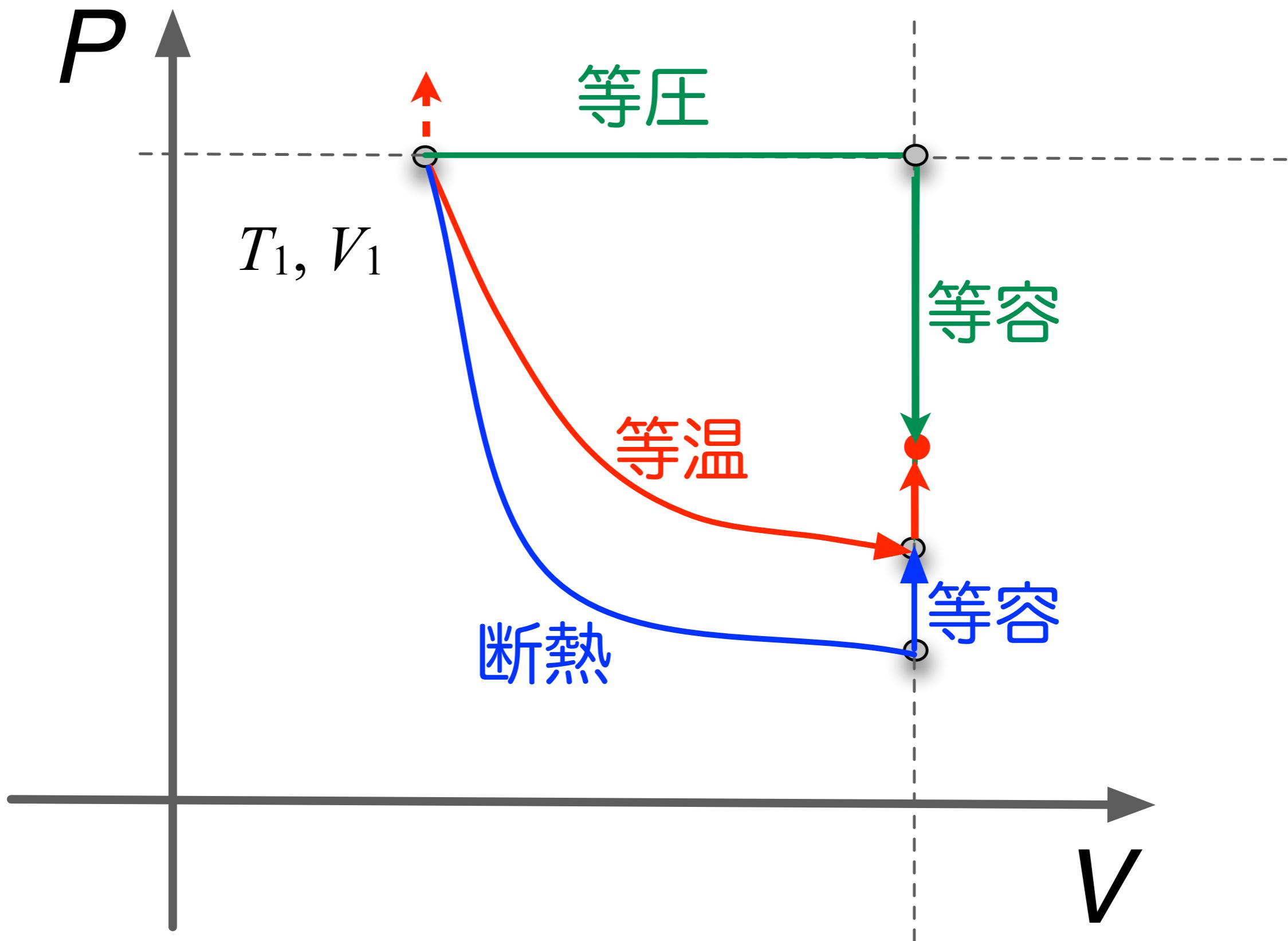
$$\Delta S? : T_1, V_1 \rightarrow T_2, V_2$$

(A) 定容 + 等温

(B) 断熱 + 定容

(C) 定压 + 定容

それぞれの経路でのエントロピー変化？



可逆な, (a)等温, (b)断熱, (c)定容, (d)定圧

$${}_4C_2 = 4*3*2*1/(2*1)^2 = 6$$

a-b 等温-断熱

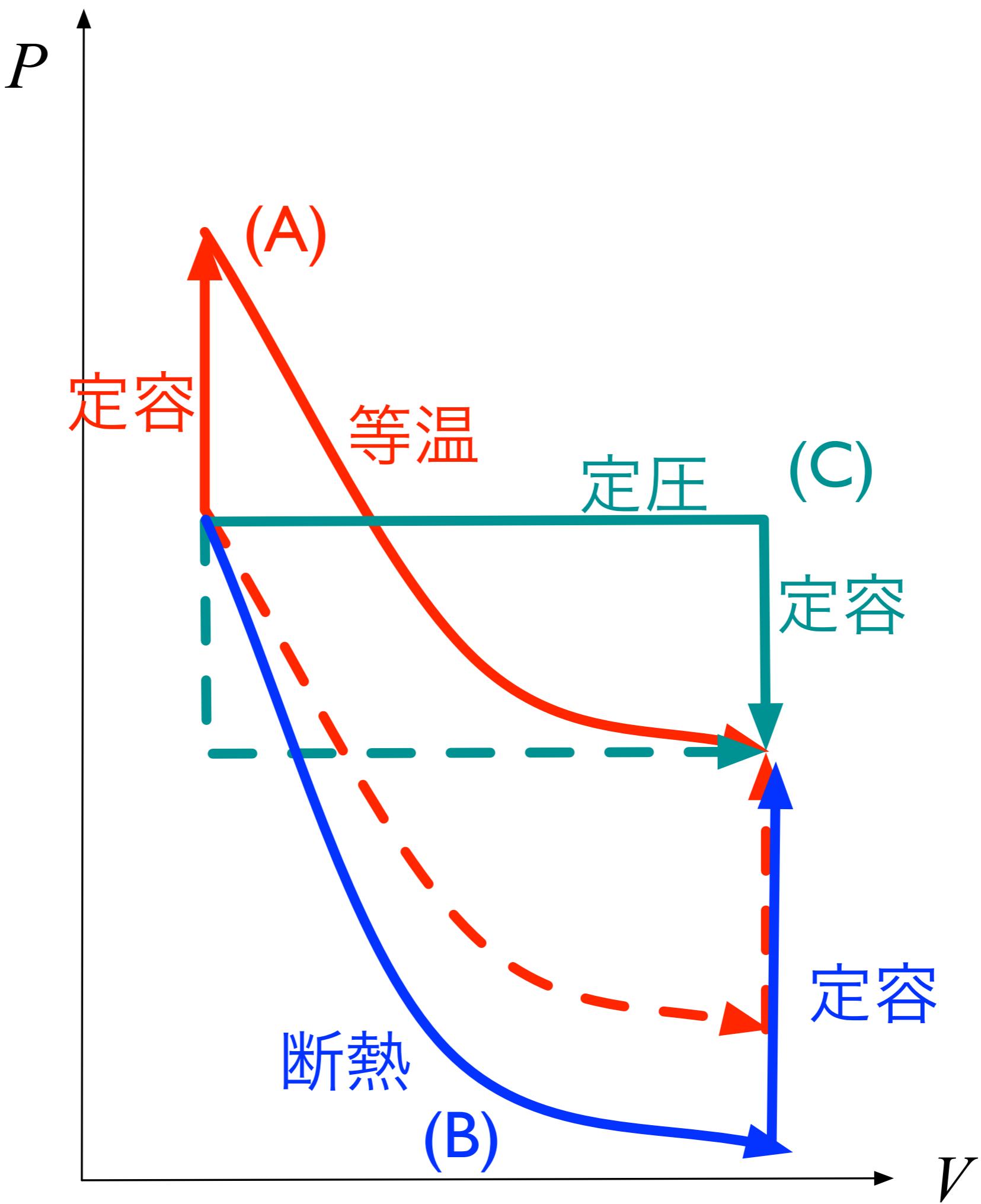
a-c 等温-定容

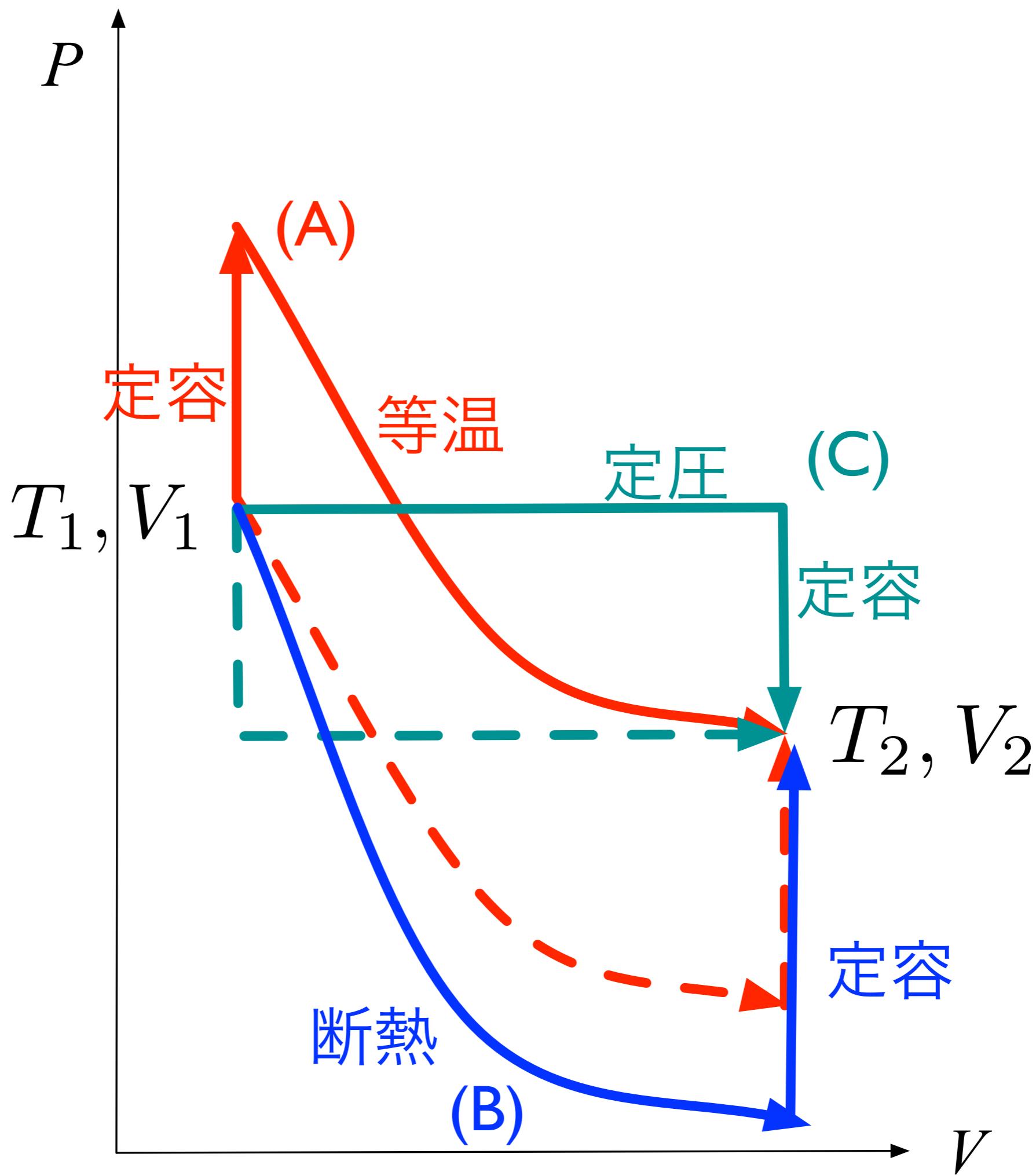
a-d 等温-定圧

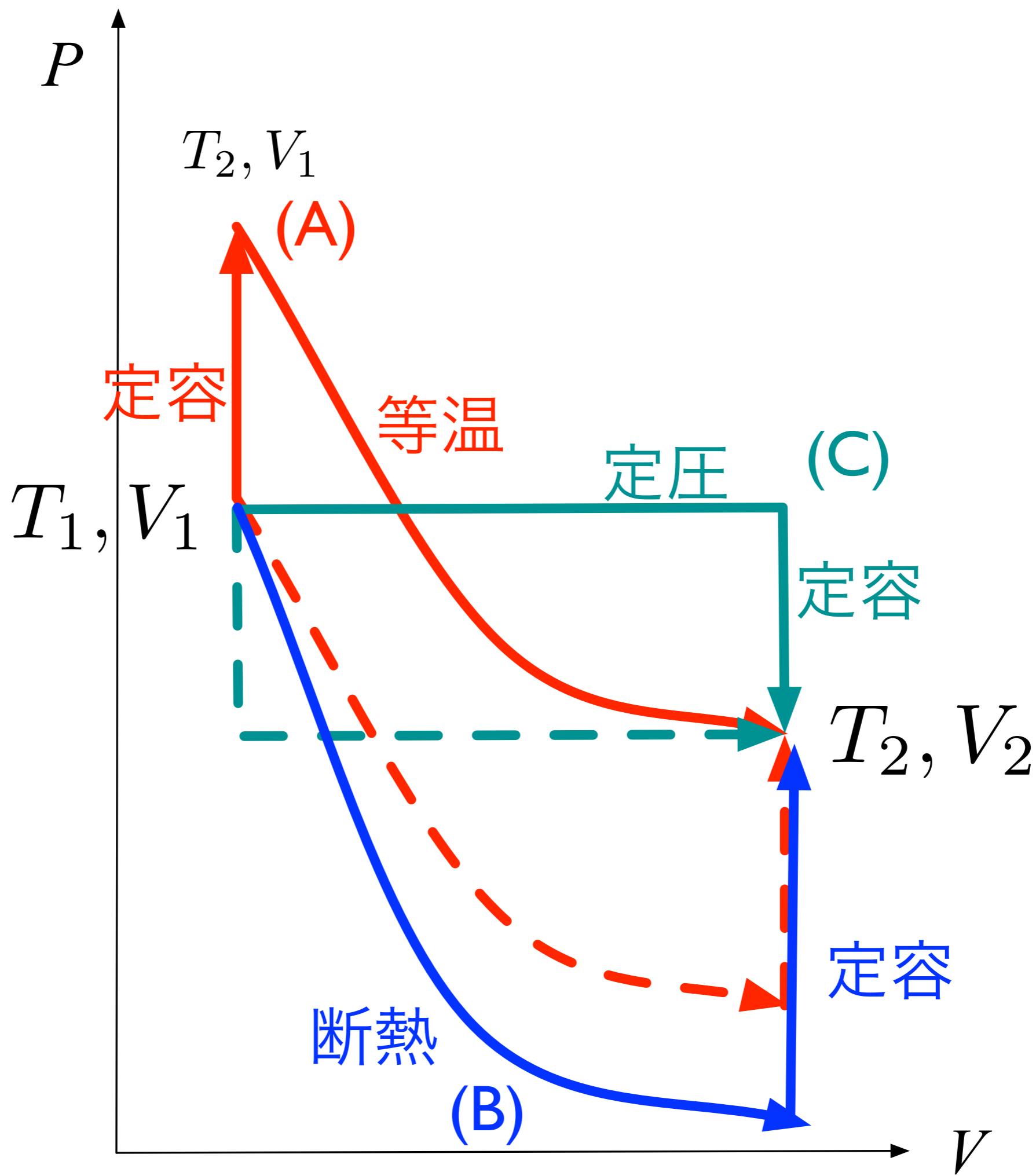
b-c 断熱-定容

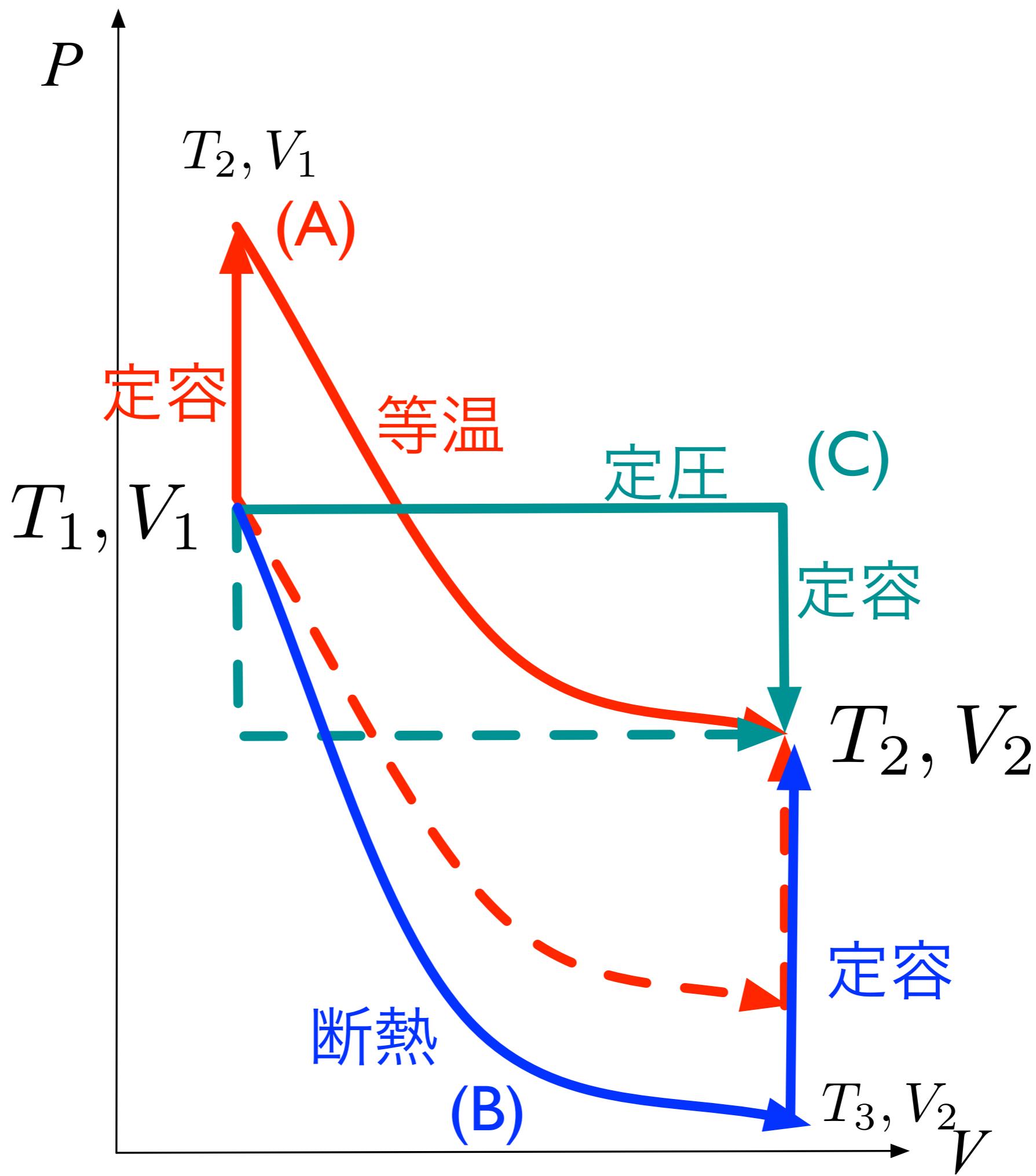
b-d 断熱-定圧

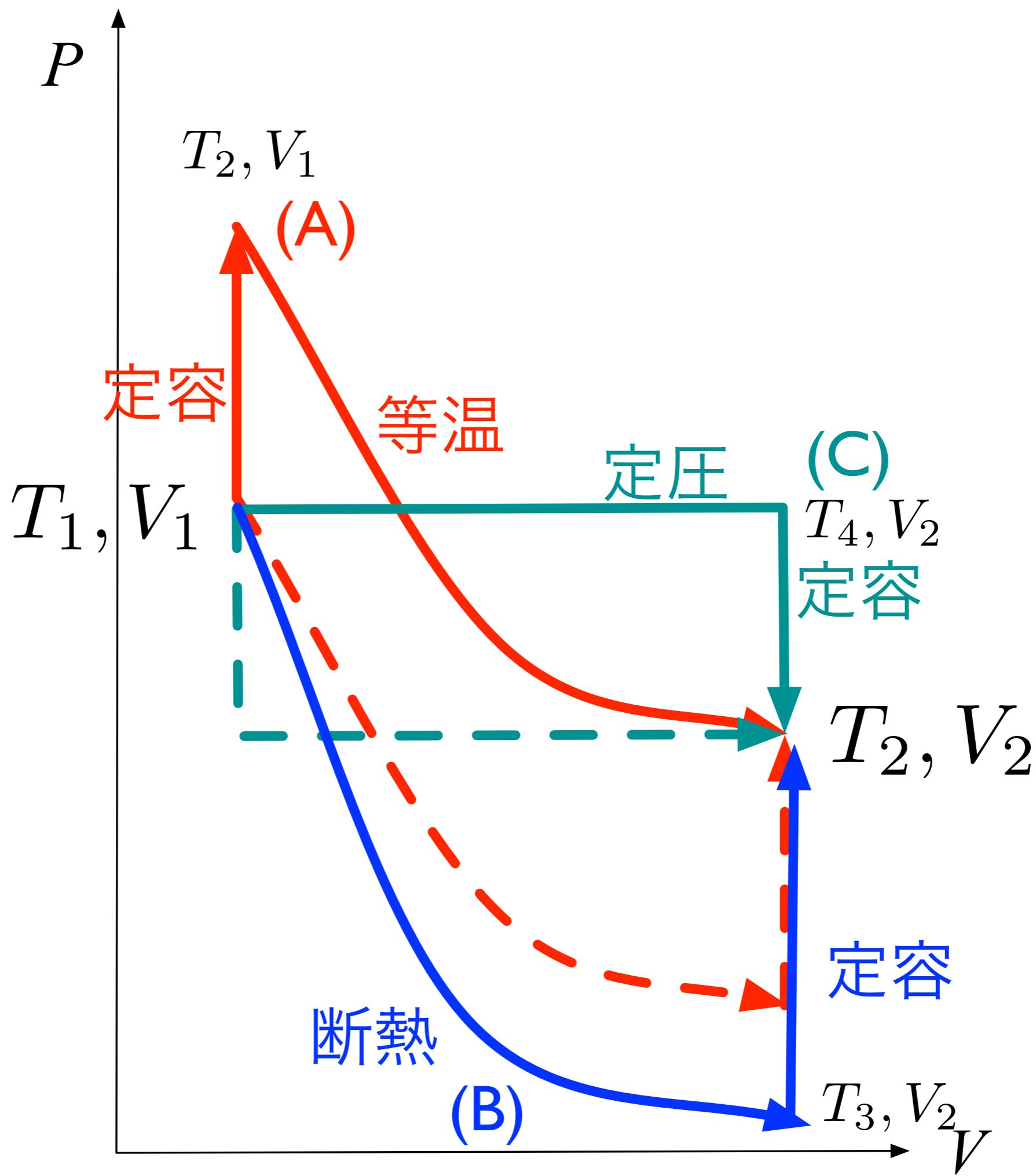
c-d 定容-定圧

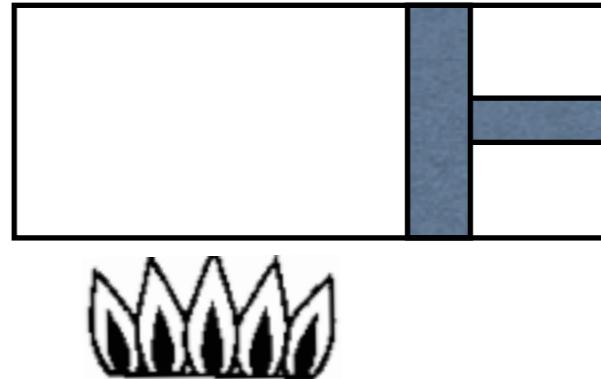












(A) 定容 + 等温

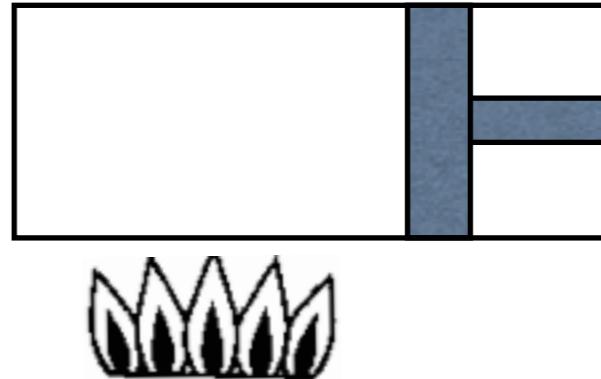
(I) 定容 $V_1 : T_1 \rightarrow T_2$

$$dU = dQ + dW = dQ - P \underbrace{dV}_{=0}$$

$$dU = dQ = C_V dT$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_I = \int_{T_1}^{T_2} dS = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$



(A) 定容 + 等温

(I) 定容 $V_1 : T_1 \rightarrow T_2$

$$dU = dQ + dW = dQ - P \underbrace{dV}_{=0}$$

$$dU = dQ = C_V dT$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_I = \int_{T_1}^{T_2} dS = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

($V_2 : T_1 \rightarrow T_2$ も同じ)

(II) 等温 $T_2 : V_1 \rightarrow V_2$

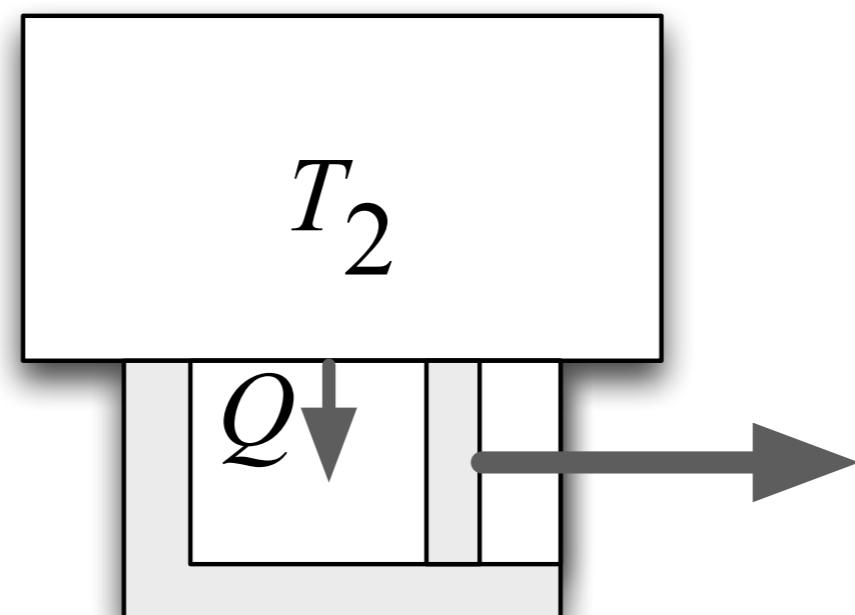
$$PV = nRT_2$$

$$dU = 0 = dQ + dW, \quad dQ = -dW, \quad dS = \frac{dQ}{T} = -\frac{dW}{T} = \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S_{\text{II}} = \int_{V_1}^{V_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{VT_2} dV = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

I と II をあわせると

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$



(II) 等温 $T_2 : V_1 \rightarrow V_2$

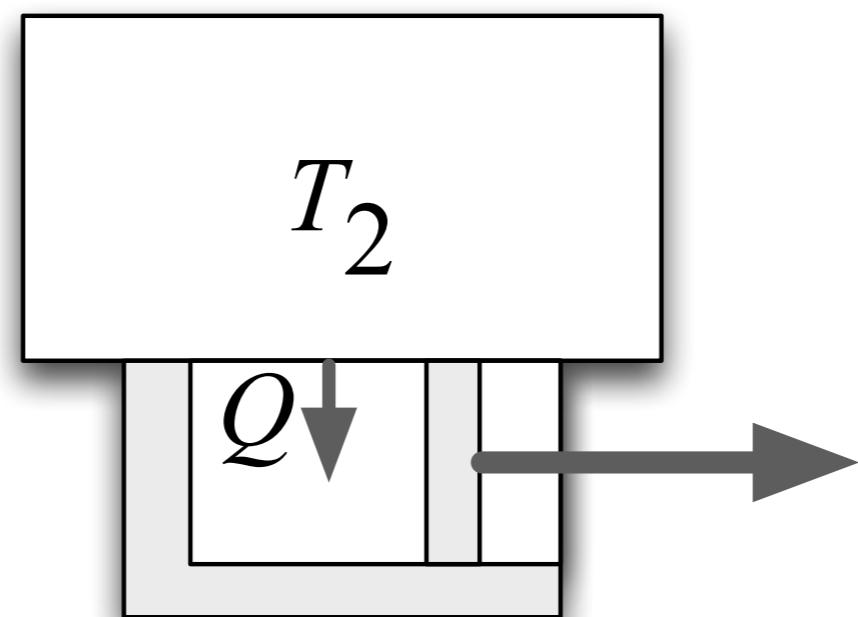
$$PV = nRT_2$$

$$dU = 0 = dQ + dW, \quad dQ = -dW, \quad dS = \frac{dQ}{T} = -\frac{dW}{T} = \frac{PdV}{T}$$

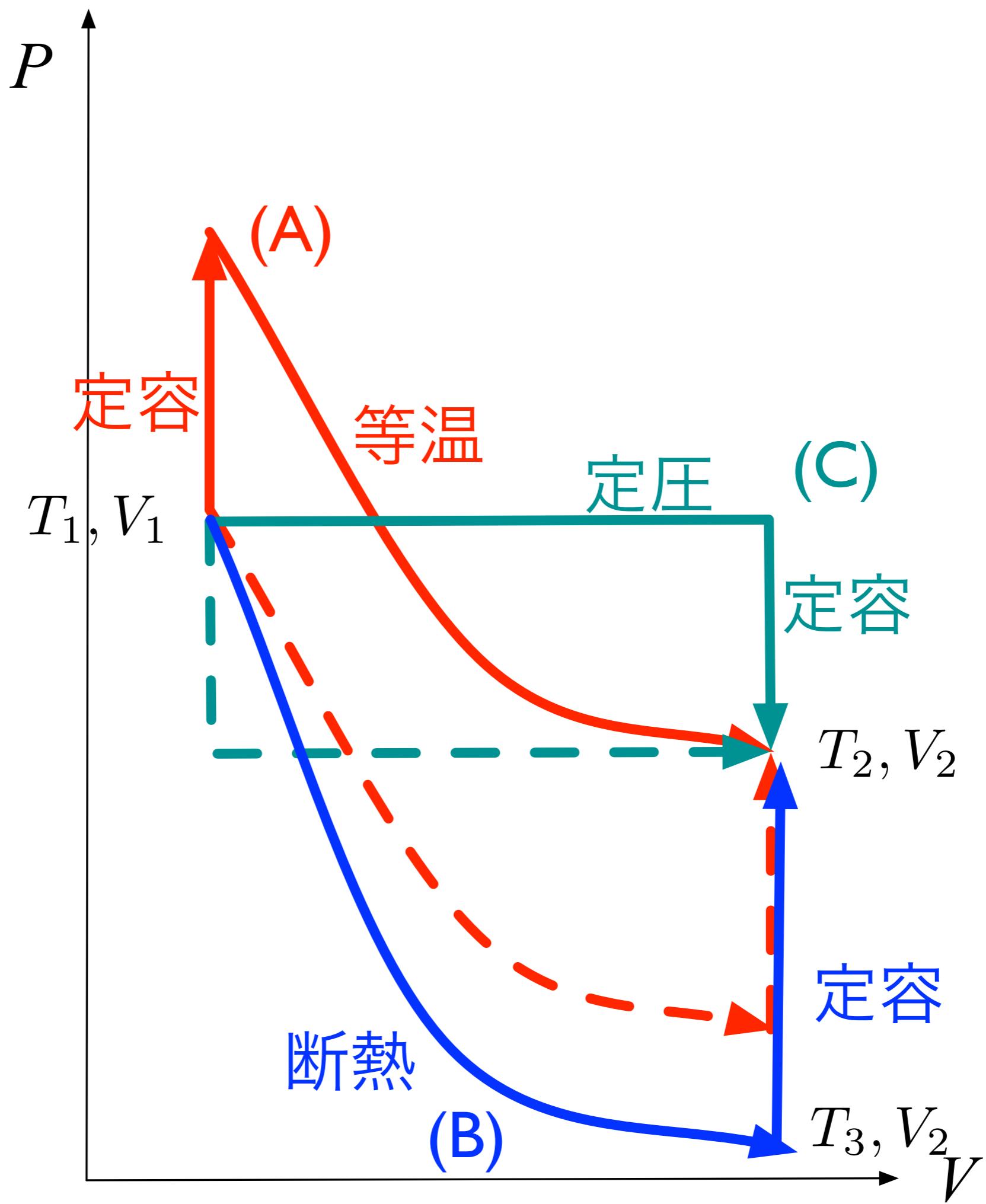
$$\Delta S_{\text{II}} = \int_{V_1}^{V_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{VT_2} dV = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

I と II をあわせると

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$



$T_1 : V_1 \rightarrow V_2$ も同じ



(B) 断熱+定容

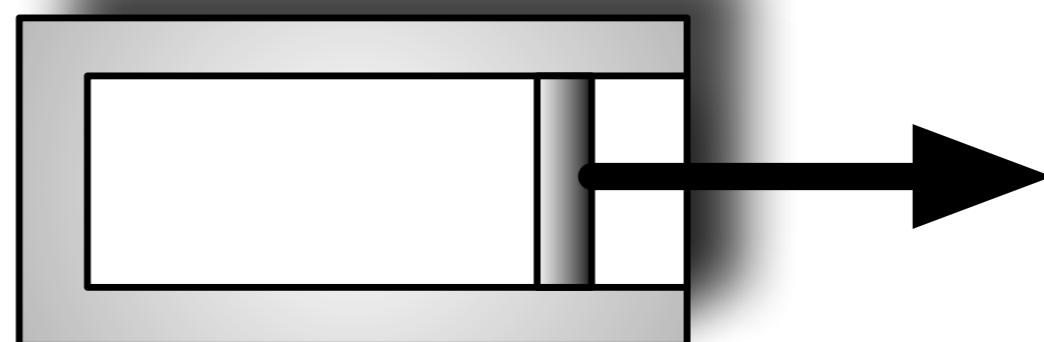
(I) 断熱 $V_1, T_1 \rightarrow V_2, T_3, P_3$

$$dQ = 0, \quad dS = 0$$

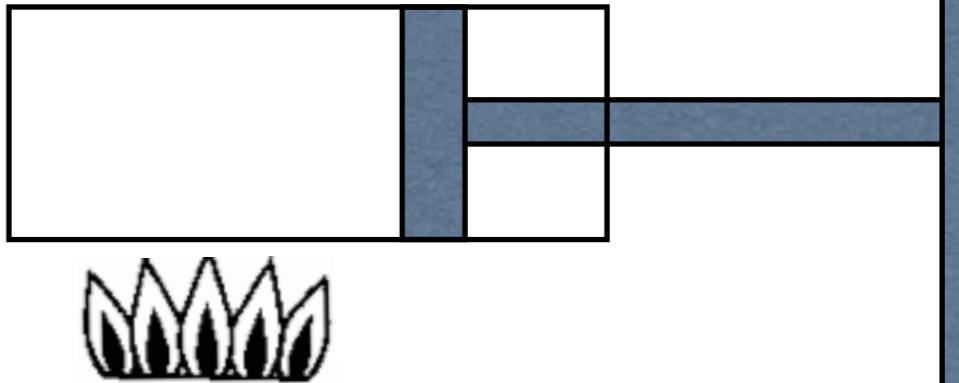
$$P_1 V_1^\gamma = P_3 V_2^\gamma, \quad nRT_1 V_1^{\gamma-1} = nRT_3 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_3 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad : \text{冷却}$$

$$\Delta S_I = 0$$



$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

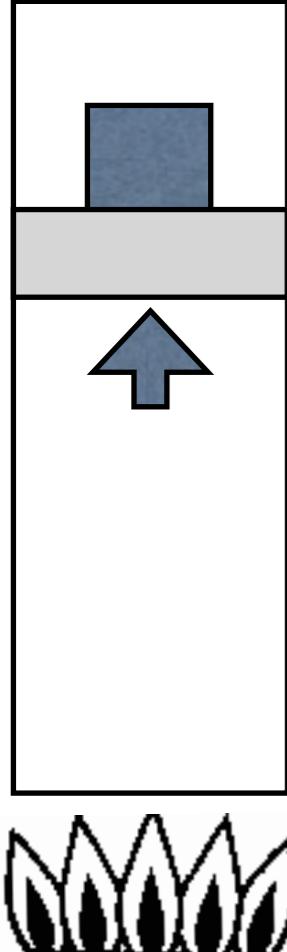


(II) 定容 $V_2 : T_3 \rightarrow T_2$: 加熱

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{II}} &= C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_3} \right) = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1}} \right) \\
 &= C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - C_V(\gamma-1) \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \\
 &= C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \underbrace{(C_P - C_V)}_{nR} \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \\
 &= C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)
 \end{aligned}$$

I と II をあわせると

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$



(C) 定压 + 定容

(I) 定压: $T_1, V_1, P_1 \rightarrow T_4, V_2, P_1$

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{nRT_4}{V_2}, \quad T_4 = T_1 \frac{V_2}{V_1}$$

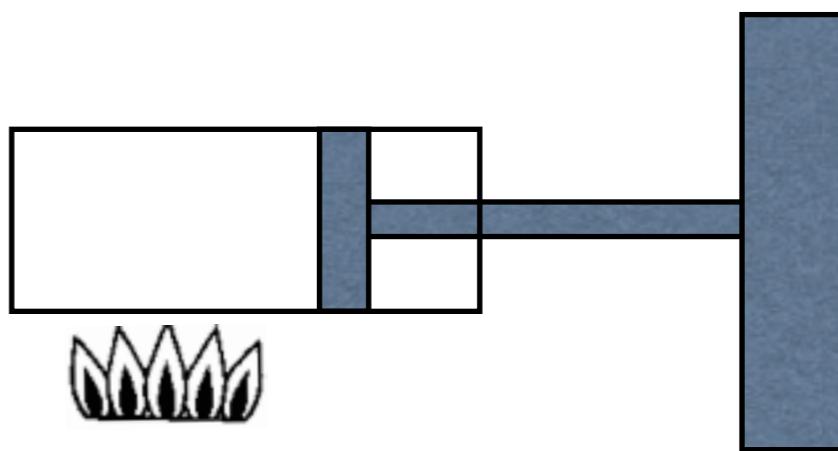
$$dH = TdS + V \underbrace{dP}_{=0} = dQ = C_PdT$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_P}{T}dT$$

$$\Delta S_I = \int_{T_1}^{T_4} \frac{C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T_4}{T_1} = C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(II) 定容 V_2 : $T_4 \rightarrow T_2$

(C) 定压+定容



$$\Delta S_{\text{II}} = \int_{T_4}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_2}{T_4}$$

$$= C_V \ln \frac{T_2}{T_1(V_2/V_1)} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1(V_2/V_1)} - C_V \ln \frac{V_2}{V_1}$$

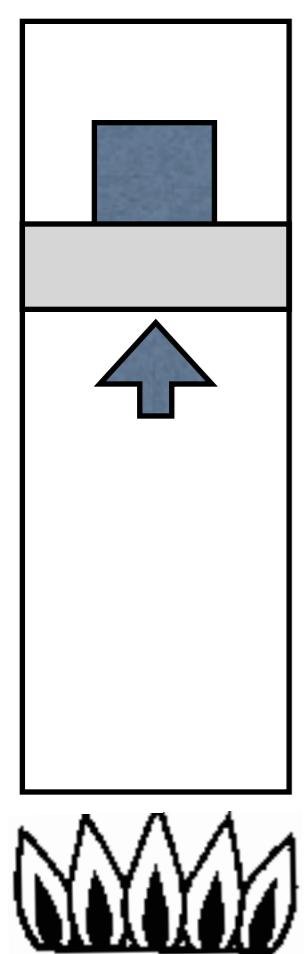
(C) 定圧+定容

(I) 定圧と(II)定容をあわせて

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} &= C_P \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - C_V \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

$$C_P = C_V + nR$$

(C) 定圧+等温



(I) 定圧 $P_1 : T_1 \rightarrow T_2$

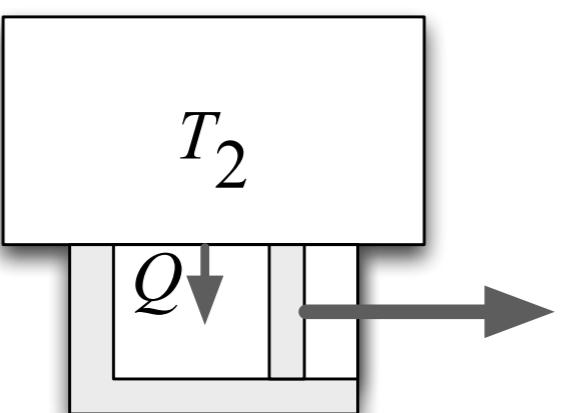
$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{nRT_2}{V_3}, \quad V_3 = V_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$dH = TdS + V \underbrace{dP}_{=0} = dQ = C_P dT$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_I = \int_{T_1}^{T_2} dS = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

(II) 等温 $T_2 : V_3 \rightarrow V_2$



$$\begin{aligned} \Delta S_{II} &= \int_{V_3}^{V_2} dS = \int_{V_3}^{V_2} \frac{nRT_2}{VT_2} dV = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_3} \right) \\ &= nR \ln \left(\frac{V_2 T_1}{V_1 T_2} \right) = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - nR \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \end{aligned}$$

I と II をあわせると

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_I + \Delta S_{II} = (C_P - nR) \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$