

熱力学 練習解答編

福島孝治 (東大院総合文化)

1 熱力学の基本:熱と熱量

1-1 [熱量 1]:

$$500 \times 5 \times 1 = 2500\text{cal}$$

風呂を沸かそうとするとそれなりの熱量が必要である。

1-2 [熱量 2]: 比熱は温度に依存しないとすると, 失われた熱量は

$$0.094 \times 5 \times 12 = 5.64\text{cal}$$

である。銅の比熱は水と比べると一桁小さい。暖まりやすく冷めやすいのである。

1-3 [比熱の測定方法]: 断熱壁で囲まれているので, 物体から出ていった熱量と水が受け取った熱量が等しい。水と物体のそれぞれ $C_{\text{水}}, C_{\text{物体}}$ とすると,

$$m \int_{T'}^t C_{\text{水}}(T) dT = M \int_T^{T'} C_{\text{物体}}(T) dT$$

簡単のために比熱は温度に依存しないとき, あるいは温度変化が微小のときは, 特に

$$C_{\text{物体}} = \frac{m}{M} \frac{(T' - t') C_{\text{水}}}{T - T'}$$

となる。

1-4 [熱の仕事当量]: 体重 60Kg の人が, 2 階の教室まで歩いて来た。そのときに必要な仕事は最低何 J か? それを熱量に換算すると何 cal になるか? また, それだけの熱量を水 200g に加えると, 水の温度は何 K 上がるか?

この教室までに階段を登ってくる仕事を考えてみる。高さは大体 10m 位だろうか。登ってくるまでには最低必要な仕事は, $60 \times 9.8 \times 10 \simeq 5880\text{J} \simeq 1.4 \times 10^3\text{cal}^1$ である。その仕事を全て水に注ぐと, $1.4 \times 10^3 / 200 = 7.0\text{K}$ となる。体の中の水が 200g ぐらいでなくてよかった。

1-5 [偏微分の練習]: やってみる。

(a) この問題は, 万有引力やクーロン力の $1/r$ 型のポテンシャルから力を出す計算である。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = -\frac{1}{2} 2x \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{-x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}$$

y, z についても同様である。

¹1cal = 4.19J である。

(b) そのポテンシャルがラプラス方程式を満たすことを示す問題である .

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{-1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} - \frac{3}{2} 2x \frac{-x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} = \frac{-1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} &= \frac{-3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \\ &+ \frac{3y^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} + \frac{3z^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \\ &= 0 \end{aligned}$$

1-6 [偏微分 1]: 全微分であることの必要十分条件を示してみる .

(1) $P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ が $f(x, y)$ の全微分であるとき ,

$$f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

より ,

$$P(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, Q(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}$$

であることが分かり ,

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (1)$$

であることが示される .

(2) 式 (1) が成り立つときに , 「 $P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ が $f(x, y)$ の全微分である 」ことを示す . $F(x, y) = \int P(x, y)dx$ とおくと , $P(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} F(x, y)$ であり , $\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} F(x, y)$ だから , $\frac{\partial}{\partial x} \left(Q - \frac{\partial}{\partial y} F(x, y) \right) = 0$ であることが分かる . ここから , $Q - \frac{\partial}{\partial y} F(x, y)$ は y だけの関数であるので , これを $G(y)$ とおく .

$$f(x, y) \equiv \int dy Q(x, y) = \int dy \left(\frac{\partial}{\partial y} F + G(y) \right) = F(x, y) + \int dy G(y)$$

とすると ,

$$\frac{\partial f}{\partial y} = Q(x, y), \quad \frac{\partial f}{\partial x} = \int dy \frac{\partial Q}{\partial x} = P(x, y)$$

であることが分かり ,

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

が示された .

1-7 [偏微分 2]: 前問の具体的な例題と, 全微分に慣れる練習 .

$$P(x, y) = 3x^2 + 2xy - 2y^2, Q(x, y) = x^2 - 4xy$$

と置くと ,

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 2x - 4y, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 2x - 4y$$

となり, 上の条件を満たしているので, 全微分が存在する .

$$\begin{aligned} (3x^2 + 2xy - 2y^2)dx + (x^2 - 4xy)dy &= d(x^3) + d(x^2y) - x^2dy - d(2xy^2) + 4xydy + \\ &\quad (x^2 - 4xy)dy \\ &= d(x^3 + x^2y - 2xy^2) \end{aligned} \quad (2)$$

となり, 関数 $f(x, y) = x^3 + x^2y - 2xy^2$ である .

1-8 [偏微分 3]: 式が P, T, V で書かれているが, 物理とはまったく関係ない数学の性質として示される式ばかりである .

(a) T, V を独立変数として, $P(T, V)$ の全微分 dP は

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

である . ここで $dP=0$ としたときに, $\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ となるから ,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (3)$$

が示される .

(b) 今度は $dV = 0$ とすると, $\frac{dT}{dP} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$ となるから ,

$$1 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad (4)$$

が分かる .

(c) 式 (4) より ,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = 1 / \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

であり, 式 (3) より ,

$$-1 = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

が成り立つ .

これは $P = P(T, V)$ と表せるときの一般的な性質である． P, T, V を圧力，温度，体積とすると，最後の式の右辺を観測することで $P(T, V)$ の検証が出来る．

- 1-9 [理想気体の状態方程式]: 示量変数をよく考えて，1 モルの状態方程式から， n モルに変更したい．

1 モルの気体の分子量を M ，体積を V とし， n モルの気体の分子量を M' ，その体積を V' とする．密度 ρ はどちらも一定であるとする， $\rho = M/V = M'/V'$ であることから， $V' = \frac{M'}{M}V = nV$ であることがわかる．これを使って， P は示強変数であって分子量に依らないことに注意して， n モルの状態方程式を導くと，

$$PV' = P(nV) = n(PV) = nRT$$

となる．

- 1-10 [気体定数]: 1 気圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ であることに注意すると，

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{273.15 \text{ K}} \simeq 8.307 \text{ J/K}$$

- 1-11 [気体の体積]:

$$V = n \frac{RT}{P} = \frac{10}{28} \frac{8.314 \times (28 + 273)}{2 \times 1.013 \times 10^5} \simeq 4.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

ちなみにそのときの密度は， $\rho = 10/4.41 \times 10^{-3} \simeq 2.3 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3 = 2.3 \text{ Kg/m}^3$ である．水だと 1ton だから，大体 10^{-3} くらいである．

- 1-12 [状態方程式]:

講義ノートを見よ．

- 1-13 [圧力-体積曲線]: 1 モルのファン・デル・ワールス気体の状態方程式を書き直すと，

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

となる．これをグラフに描くことが問題であった．体積 V のとりうる範囲は $V > b$ である．温度は一定であるとして，一次微係数を求めておくと，

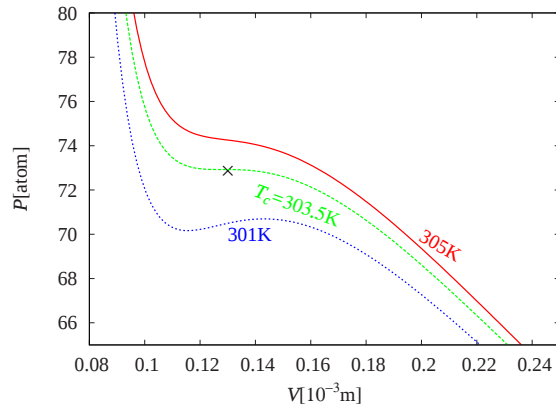
$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

である． P - V 曲線の傾きは，温度が十分に高いと負でありつづけるので $P(V)$ は V の単調減少関数であることが分かる．一方で，低温では非単調になることが予想される．その境界の温度を臨界温度 T_c とすると，その条件は，

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT_c}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT_c}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^3} = 0$$

である．これらを解いて， $V = 3b$, $T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$ となる． $T > T_c$ では $P(V)$ は単調減少だが， $T < T_c$ になると， $P(V)$ は非単調になり，一次の微係数がゼロになる点が2つ現れる．この意味は気体が液化する相転移に関係しているのだが，詳しくは講義の後半に触れることになるだろう．

図 1: 二酸化炭素の van der Waals 気体の等温 $P - V$ 曲線: 二酸化炭素に対する van der Waals 定数はそれぞれ， $a = 3.59 \times 10^{-6} [\text{m}^2 \text{atom}]$, $b = 0.0427 \times 10^{-3} [\text{m}^3]$ である．ここから決まる臨界温度は， $T_c = 303.5 [\text{K}]$ となる．実際の臨界点とは少しずれている．



1-14 [van der Waals 気体の状態方程式]: 1-9 より， $V' = nV$ であるから，前問の状態方程式から

$$\left(P + \frac{a}{V'^2}\right)(V' - b) = \left(P + \frac{an^2}{V'^2}\right)(V'/n - b) = RT$$

となり，

$$\left(P + \frac{an^2}{V'^2}\right)(V' - bn) = nRT$$

が求まる． $a = b = 0$ とすると，1-9 の n モルの理想気体の状態方程式に戻る．

2 熱力学第1法則

2-1 [サイクルの仕事]: 熱力学第一法則より，ある過程で系が外にする仕事 W と系が受け取った熱 Q の合計が系の始状態と終状態の内部エネルギーの差 ΔU と等しい: $\Delta U = W + Q$ ．一方，サイクル過程では始状態と終状態が同じであるので， $\Delta U = 0$ であり，したがって $W + Q = 0$ ，すなわち $W = -Q$ である．

2-2 [理想気体の仕事]: n モルの理想気体の状態方程式から，温度 T 一定のときの圧力は， $P = \frac{nRT}{V}$ であるので，気体の仕事 W は，

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dv = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dv = -nRT \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

である．

2-3 [圧力一定の仕事]: 圧力 P が一定なので ,

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dv = -P \int_{V_A}^{V_B} dv = P(V_A - V_B)$$

である .

2-4 [実在気体の等温過程での仕事]: 同様に計算すると ,

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} dV \frac{nRT}{V} \left(1 + B \left(\frac{N}{V} \right) + C \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) \\ &= -nRT \left(\log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - BN \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) - \frac{CN^2}{2} \left(\frac{1}{V_B^2} - \frac{1}{V_A^2} \right) \right). \quad (5) \end{aligned}$$

となる .

2-5 [定圧比熱]: ゆっくり示すことにする . まず , 熱力学第一法則は ,

$$dU = d'Q - PdV$$

である . ここでは圧力一定の条件での比熱を議論するので , 変数を T と P で考えたい . $U(T, P)$, $V(T, P)$ として , それぞれ全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP, \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP,$$

である . 第一法則を T, P で書き直すと ,

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right) \\ &= \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) dP \end{aligned}$$

定圧比熱の定義は、 $C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P$ であるので , P を一定 ($dP = 0$) として , 上の式から ,

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

が示される . この式はまた $H = U + PV$ として , $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ とも表すことが出来る . このときの H はエンタルピーと呼ばれる量である . 両辺を T_A から T_B まで積分して得られる式は , 等圧過程での外からの熱 $Q \left(= \int_{T_A}^{T_B} C_p dT \right)$ は始状態と終状態のエンタルピー差に等しいことを表す .

2-6 [マイヤーの関係式]: これもゆっくりやるとする．今度は T, V を変数として考える．

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

を用いると，第一法則は

$$d'Q = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV \quad (6)$$

と書ける．この式から，

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

となる．ここまでは一般的な関係式である．

理想気体の性質を用いて，右辺の第二項を求める．

$$\left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{V} \frac{R}{P} = R$$

これでマイヤーの関係式が示された．

2-7 [ポアソンの公式]: 断熱過程では，式 (6) は $d'Q = 0$ として，

$$0 = C_V dT + PdV = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \implies \frac{C_V}{T} dT = -\frac{R}{V} dV$$

この微分方程式を解いて，

$$C_V \log T = -R \log V + \text{定数} \implies TV^{R/C_V} = TV^{\gamma-1} = \text{定数}$$

であることがわかる．状態方程式を用いて， $TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \frac{PV^\gamma}{R}$ が定数である．

2-8 [van der Waals 気体の比熱]: 定義より，

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c$$

また，

$$C_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

であるが，状態方程式 $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ から，両辺を T で偏微分して，

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{R}{V-b} + \frac{-RT}{(V-b)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &\downarrow \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{R}{V-b} \frac{1}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{(V-b)} - \frac{2a(V-b)}{V^3}} = \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} \end{aligned}$$

となり，

$$C_P - C_V = \left(\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R^2 T}{(V-b) \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)}$$

と求まる．

2-9 [体積に依らない内部エネルギー]: $P = f(V)T$ と表せるときに，与えられた熱力学関係式の右辺は，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T f(V) - f(V)T = 0$$

となり，内部エネルギーは体積に依存しないことがわかる．

2-10 [定積比熱と定圧比熱]: 式 (7) と 2-9 の関係式より，

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &\downarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-8(a) \text{ より}) \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ &= -TV^2 \beta^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = TV^2 \frac{\beta^2}{\kappa} \end{aligned}$$

2-11 [定積比熱と定圧比熱の大小関係]: 前問の結果から，定圧比熱と定積比熱の差は， $TV^2 \beta^2 / \kappa$ で表される．等温圧縮率 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ は，等温で圧力を増やしたときの体積変化率だが，普通は正になる． $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ は負になって，前の符号と合わせて正になる．このことから， $C_P - C_V$ は正になることがわかる．ちなみに，体膨張率 β は温度変化に伴う体積変化率だが，これは正にも負にもなる．水の $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ は負になっている．しかし，上の式には二乗で入ってくるので，全体の符号には関係ない．

直観的には，定積過程よりも定圧過程の方が体積を変える分だけ余計に仕事が必要で，結果としてより多くの熱が必要になることから，定圧比熱の方が大きくなりそうである．

2-12 [光子気体の状態方程式]: 2-9 の熱力学関係式を用いる．

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{2U}{3V} \right)_V - P = T \frac{2}{3V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \frac{2U}{3V} = \frac{2}{3V} \left(T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - U \right)$$

これより， A を定数として， $U(T) = AT$ が求まる．状態方程式は，

$$P = \frac{2}{3} \frac{AT}{V}$$

が求まる．

2-13 [理想気体の断熱曲線と等温曲線]: 等温曲線は, PV が一定であるから,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{P}{V}$$

である. 一方で, 断熱曲線では, PV^γ が一定である. これより,

$$d(PV^\gamma) = 0 = \left(\frac{\partial PV^\gamma}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial PV^\gamma}{\partial P}\right) dP = V^\gamma dP + \gamma PV^{\gamma-1} dV$$

$$\text{ゆえに, } \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \implies \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\gamma \frac{P}{V}$$

であり,

$$\text{傾きの比} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{-\gamma \frac{P}{V}}{-\frac{P}{V}} = \gamma > 1$$

一般に $\gamma > 1$ であることから, 傾きの比も 1 より大きい.

2-14 [熱力学第一法則]:

(1): 過程 $A \rightarrow C \rightarrow B$

[$A \rightarrow C$] 温度 T_1 の等温過程なので, 仕事 $W_{A \rightarrow C}$ は

$$W_{A \rightarrow C} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_1}{V} dV = -RT_1 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

である. 一方で, 理想気体の内部エネルギーは体積に依存せずに温度だけに依存したが, ここでは等温過程なので内部エネルギーは変化しない. 熱力学第一法則より,

$$U_C - U_A = 0 = W_{A \rightarrow C} + Q_{A \rightarrow C} \implies Q_{A \rightarrow C} = -W_{A \rightarrow C} = RT_1 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

と求まる.

[$C \rightarrow B$] 今度は体積一定の定積過程であるので, 仕事 $W_{C \rightarrow B} = 0$. 熱は, 理想気体の比熱は温度に依らずに定数であることを用いて, $Q_{C \rightarrow B} = \int_{T_1}^{T_2} dT C(T) = C(T_2 - T_1)$ となる.

まとめると

$$W_{A \rightarrow C \rightarrow B} = W_{A \rightarrow C} + W_{C \rightarrow B} = -RT_1 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$Q_{A \rightarrow C \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow B} = +RT_1 \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + C(T_2 - T_1)$$

(2): 過程 $A \rightarrow D \rightarrow B$

[A → D] 温度 T_1 の等温過程なので、 $A \rightarrow C$ と同様に、

$$W_{A \rightarrow D} = -RT_1 \log \left(\frac{V_D}{V_A} \right), \quad Q_{A \rightarrow D} = RT_1 \log \left(\frac{V_D}{V_A} \right)$$

[D → B] ここは等圧過程である。

$$W_{D \rightarrow B} = -P \int_{V_D}^{V_B} dV = PV_D - PV_B = RT_1 - RT_2$$

熱量は定圧比熱を積分すればよいが、理想気体のマイヤーの関係式を用いるとよい。

$$Q_{D \rightarrow B} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_V + R) dT = (C + R)(T_2 - T_1)$$

まとめると、

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow D \rightarrow B} &= W_{A \rightarrow D} + W_{D \rightarrow B} = -R_1 \log \left(\frac{V_D}{V_A} \right) + R(T_1 - T_2) \\ Q_{A \rightarrow D \rightarrow B} &= Q_{A \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow B} = +R_1 \log \left(\frac{V_D}{V_A} \right) + (C + R)(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

始状態 A, 終状態 B は共通だが、経路の違う二つの過程での仕事と熱を求めた。もちろん、それらは経路に依存するわけだが、合計は、

$$W_{A \rightarrow C \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow C \rightarrow B} = C(T_2 - T_1) = W_{A \rightarrow D \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow D \rightarrow B}$$

となり、経路には依存しない。また、その値は内部エネルギーの差になっている。

レポート問題 1-2: 練習問題 2-14 を van der Waals 気体で調べてみるがこの問題であった。練習問題 2-8 では内部エネルギーを $U = cT - a/V$ と仮定して、定積比熱が温度に依らないことを示した。ここではまず van der Waals 気体 (1 モル) の性質をまとめておく。定積比熱の定義は $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ であり、練習問題 2-9 の関係式を用いると、

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0$$

となり、 C_v は V に依存せず、 T だけの関数であることがわかる。ここから内部エネルギーを求めてみる。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

であるが、これは練習問題 1-6 の条件²を満たしているので全微分になっている。
これを積分して、 U_0 をある定数として、

$$U(T, V) = \int^T C_v dT' - \frac{a}{V} + U_0$$

となる。つまり練習問題 2-8 では C_v は温度に依らないと仮定していたことになる。
実はこのレポート問題は 2 つの異なる経路での仕事と熱を求めるわけだが、熱力学第一法則からこれはどちらも内部エネルギーの差になり、経路には依存しないことを確認する問題であった。まず、その答えを先に考えてしまったことになる。
この知識を使って、それでも経路に依存する仕事と熱をそれぞれ求めてみることにしよう。

(1): 過程 $A \rightarrow C \rightarrow B$

[$A \rightarrow C$ (等温過程)]

$$W_{A \rightarrow C} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_B - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right)$$

内部エネルギーの変化は、

$$U_C - U_A = a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_B} \right)$$

であるから、熱 $Q_{A \rightarrow C}$ は

$$Q_{A \rightarrow C} = U_C - U_A - W_{A \rightarrow C} = -RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_B - b} \right)$$

となる。

[$C \rightarrow B$ (定積過程)] $W_{C \rightarrow B} = 0$.

$$Q_{C \rightarrow B} = U_B - U_C = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

である。

まとめると

$$W_{A \rightarrow C \rightarrow B} = W_{A \rightarrow C} + W_{C \rightarrow B} = RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_B - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right)$$

$$Q_{A \rightarrow C \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow B} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT - RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_B - b} \right)$$

いつでも $a = b = 0$ とすれば、理想気体の結果と同じになる。

(2): 過程 $A \rightarrow D \rightarrow B$

$$^2 \frac{\partial}{\partial V} C_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{a}{V^2} = 0$$

[A → D (等温過程)]

$$\begin{aligned}W_{A \rightarrow D} &= RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_D - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_A} \right) \\Q_{A \rightarrow D} &= -RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_D - b} \right)\end{aligned}$$

[D → B (等圧過程)]

$$\begin{aligned}W_{D \rightarrow B} &= -P(V_B - V_D) = PV_D - PV_B = \frac{V_D RT_1}{V_D - b} - \frac{a}{V_D} - \frac{V_B RT_1}{V_B - b} + \frac{a}{V_B} \\&= R \left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_1}{V_B - b} \right) + a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_D} \right)\end{aligned}$$

一方, 内部エネルギー差から熱 $Q_{D \rightarrow B}$ を求める .

$$\begin{aligned}U_B - U_D &= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT - \frac{a}{V_B} - \int_{T_1}^{T_1} C_v dT + \frac{a}{V_D} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + a \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_B} \right) . \\Q_{D \rightarrow B} &= U_B - U_D - W_{D \rightarrow B} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT - R \left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_1}{V_B - b} \right) + 2a \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_B} \right)\end{aligned}$$

まとめると ,

$$\begin{aligned}W_{A \rightarrow D \rightarrow B} &= W_{A \rightarrow D} + W_{D \rightarrow B} \\&= RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_D - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_A} \right) + R \left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_1}{V_B - b} \right) + a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_D} \right) \\&= RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_D - b} \right) + R \left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_1}{V_B - b} \right) + a \left(\frac{1}{V_A} + \frac{1}{V_B} - \frac{2}{V_D} \right) \\Q_{A \rightarrow D \rightarrow B} &= Q_{A \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow B} \\&= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT - R \left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_1}{V_B - b} \right) + 2a \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_B} \right) - RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_D - b} \right)\end{aligned}$$

確かにどちらの過程でも仕事と熱の和は内部エネルギーの差 $U_B - U_A$ になっている . 計算過程で第一法則を使ったので , これは自明なことである . 素朴に認識すべきは , 仕事と熱のそれぞれは経路に依存していることである .