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，

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

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，

$$\begin{aligned}
C_P - C_V &= \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
&\downarrow \;\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ (\textbf{1-10}(a) 式 (3) より)} \\
&= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\
&= -TV^2\beta^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = TV^2\frac{\beta^2}{\kappa}
\end{aligned}$$

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 $0^oC \sim 4^oC$ 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も，定圧比熱の方が大きくなりそうである．

2–12 [**ある気体の状態方程式**]**: 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 を積分定数として，$U(T) = AT$ が求まる．状態方程式は，

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

が求まる．ここで A は定積比熱 C_V である．

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，

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

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

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→C→B

[**A → C**] 温度 T_1 の等温過程なので、仕事 $W_{A\to C}$ は

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

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，

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

と求まる．

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

まとまると

$$\begin{aligned}
W_{A\to C\to B} &= W_{A\to C} + W_{C\to B} = -RT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\
Q_{A\to C\to B} &= Q_{A\to C} + Q_{C\to B} = +RT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + C(T_2 - T_1)
\end{aligned}$$

(2): 過程 A→D→B

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

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

[**D → B**] ここは等圧過程である.

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

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.

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

まとめると,

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

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,

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

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.

3　熱力学第二法則

3–1 [Carnot サイクルの仕事]:

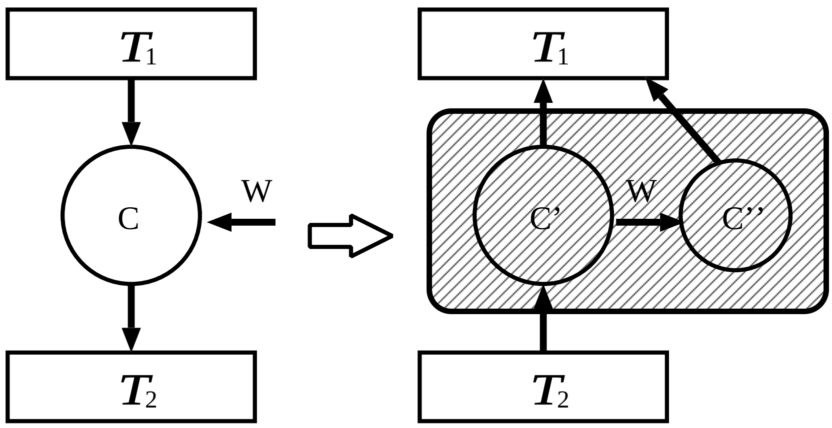
(a) Carnot サイクルの外へする仕事が 0 だとすると，高温から低温へ他に何も伴わないサイクルとなり，これは不可逆である．これは Carnot サイクルが可逆サイクルであることに反する[3].

(b) 次に外へする仕事が負であるとする．逆過程を考えると，正の仕事をする逆 Carnot サイクル C' ができたことになる．下図のように，その仕事 W をもらって完全に熱に変換するサイクル C''[4]とくっつけると，低温の熱源から熱をもらって，そのまま高温の熱源に熱を渡すサイクルが出来たことになる．これは Clausius の原理が否定するサイクルである.

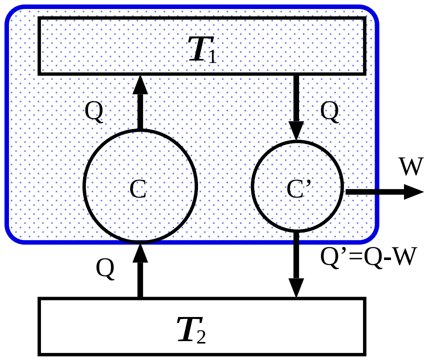
---

[3]あるいは，可逆であるとすると，逆サイクルとして，低温から高温への他に何も伴わないサイクルができるが，これは Clausius の原理に反することから，不可逆であることがわかる.

[4]仕事ー熱完全変換機関:ジュールのはね車のようなサイクル



3–2 **[K から C へ]:**
Clausius の原理に反するサイクル C が一つでも存在するとする．すなわち，低温の熱源から熱 Q を受け取り，高温の熱源にそのまま渡すサイクルである．
そこに高温から Q の熱をもらい，W の仕事をする Carnot サイクル C' をくっつける．前問より，W は正である．この二つのサイクルで，高温の熱源との熱のやりとりは正味として無い．結果として，低温の熱源から熱を受け取り，それを完全に仕事に変換するサイクルができたことになるが，これは Kelvin の原理に反する．よって，Kelvin の原理が正しければ，Clausius の原理に反するサイクルは存在しないことになる．



つまり，Kelvin の原理から Clausius の原理は導かれたことになる．

3–3 **[真空膨張の不可逆性]:** エントロピーを使った議論は後の練習問題にある．ここは Kelvin の原理から示すことにする．

体積を V_1 から $V_2(> V_1)$ への真空膨張が可逆であるとすると，逆過程として，あるサイクル C を用いて，膨張した気体を V_1 に戻すことが出来る．その後で，温度 T の熱源に接して等温準静的過程をさせて，V_2 へ等温膨張させる．このとき，外へ正の仕事をする．このサイクル C を用いた過程と等温膨張で一つのサイクルを作ると，結局，温度 T の熱源から熱を受け取り，外に正の仕事をすることになり，Kelvin の原理に反する．

3–4 **[仕事 → 熱]:** これが可逆であるとすると，逆過程として熱を全て仕事に変換する過程が存在することになるが，この過程は Kelvin の原理に反している．

3–5 **[サイクル回数と効率]:** あるサイクルが，一回のサイクル過程で高温の熱源から Q の熱を受け取り，外に W の仕事をするとする．このサイクルを n 回動かしたとき