第二回熱力学レポート問題 解答例

レポート問題 2-1: 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³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それらの和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 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。

³ $\frac{\partial}{\partial V} C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{a}{V^2} = 0$

[C 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 $A \rightarrow D \rightarrow B$

[A D (等温過程)]

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

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

[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.

$$U_B - U_D = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT - \frac{a}{V_B} - \int_{T_1}^{T_1} C_V dT + \frac{a}{V_D} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + a \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_B} \right).$$

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

まとめると,

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

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

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。

レポート問題 2-2:

実はすでに練習問題 2-11 の解答として、例は配布してあります。

第三回熱力学レポート問題

福島孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

問題 1 「正の Carnot サイクルの仕事」: 正の Carnot サイクルのする仕事 W は正であることを示せ .

問題 2 「仕事の等しくない2つのサイクル」: 次のような二つのサイクル C, C' がある .

C : 高温の熱源から Q_2 の熱をもらって, W の仕事をする Carnot サイクル .

C' : 高温の熱源から Q_2 の熱をもらって, W' の仕事をするあるサイクル .

この二つのサイクルに対して, 次のことを示せ .

5-1 $W' \leq W$

5-2 $W' < W$ であるサイクル C' は不可逆

問題 3 「Otto サイクルの熱効率」: 練習問題 3-12 の Otto サイクルの熱効率 η が,

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

となることを示せ . ただし, V_1, V_2 はそれぞれ状態 1, 2 の体積であり, γ は, 定圧比熱と定積比熱の比 $\frac{C_p}{C_v}$ である .

問題 4 「講義について」: 講義に関するコメントがあれば。。。.

〳切は7月4日とする . 提出先は講義か 16-221A の前の封筒で, 〳切後に講義の WEB ページに解答例を示す .