この微分方程式を解いて，

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

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

2–8 [**理想気体の断熱曲線**]:
断熱曲線は前問で求めた．最初の状態が (P_1, V_1) であることから、断熱曲線は $P_1V_1^\gamma = PV^\gamma$ あるので，気体のする仕事であることに注意して，求める仕事は，

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1V_1^{\gamma} V^{-\gamma}}{V} dV = P_1V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right]_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1V_1^\gamma}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right) \\ &= \frac{P_2V_2 - P_1V_2}{1-\gamma} = \frac{RT_2 - RT_1}{1 - \frac{C_P}{C_V}} = \frac{C_V R(T_2 - T_1)}{C_V - C_P} = C_V(T_1 - T_2) \end{aligned}$$

最後の方にはマイヤーの関係式を使った．これは第一法則と同じ関係式になっている．つまり，断熱過程であるから気体の受け取る熱 Q はゼロであるから，仕事は内部エネルギーの変化分に等しい．理想気体の内部エネルギーは，定数項を除けば，C_VT である．

2–9 [**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 $P = \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$ から，$V = V(P,T)$ と考えて，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，

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

と求まる．

2–10 [**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.

2–11 [**定積比熱と定圧比熱**]:

式 (8) と **2-9** の関係式より,

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &\downarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ (\textbf{1-10}(a) 式 (4) より)} \\ &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ &= -TV^2\beta^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = TV^2\frac{\beta^2}{\kappa} \end{aligned}$$

2–12 [**定積比熱と定圧比熱の大小関係**]:

直観的には，定積過程よりも等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.

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，等温過程で圧力を増やしたときの体積変化率である．直感的には，$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ は負になる．圧力を大きくしたときに体積が増えると，どうも物質は崩壊しそうである．この量が負のとき，前の符号と合わせて圧縮率は正になる．実はこの事実は第二法則から示されることになる．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．また，ゴムを考えても温度を上げることで収縮することもあるから、体膨張率は負である．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.

2–13 [**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．

2–14 [**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，

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

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

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．

2–15 [**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.

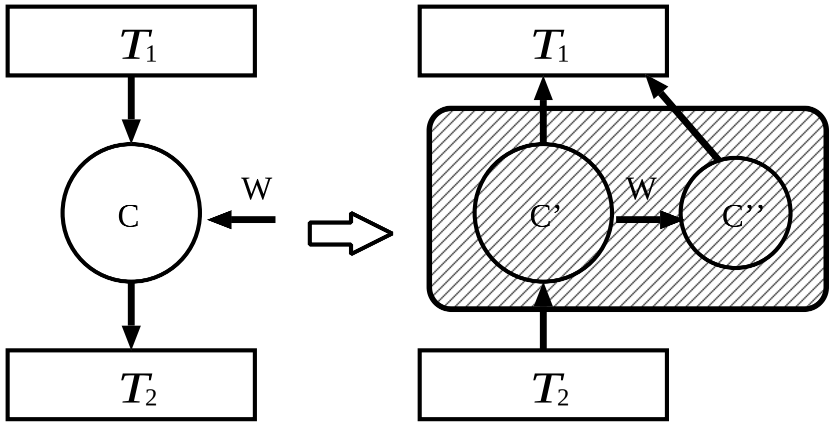
3 熱力学第二法則 (解答編)

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，高温から低温へ熱の移動の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[4].

[4] あるいは，可逆であるとすると，逆サイクルとして，低温から高温へ熱の移動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.

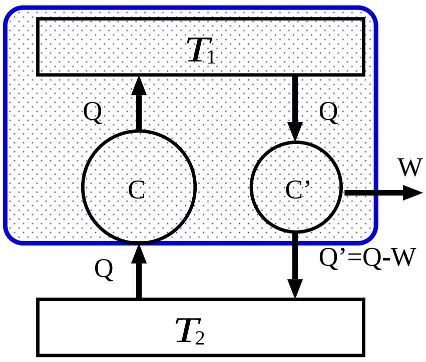
(b) 次に外へする仕事が負であるとする．逆過程を考えると，正の仕事をする逆 Carnot サイクル C' ができたことになる．下図のように，その仕事 W をもらって完全に熱に変換するサイクル C''[5] とくっつけると，低温の熱源から熱をもらって，そのまま高温の熱源に熱を渡すサイクルが出来たことになる．これは Clausius の原理が否定するサイクルである．



3–2 [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

[5]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

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 回動かしたときには，あるいは並列に n 個のサイクルを動かしたときに，受け取る熱量は nQ であり，仕事の総量は nW になる．一方で，熱効率 η は受け取った熱量のうちに仕事へ変換された割合のことであるので，$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{nW}{nQ}$ となり，n には依存しない．

3–6 [**Carnot サイクルの熱効率**]:
温度 T_2 の高温の熱源から熱を受け取り，正の仕事 W を行い，温度 T_1 の低温の熱源に熱を渡す 2 つの Carnot サイクル C, C' を考える．サイクル C は高温熱源から Q_2 を，C' は Q'_2 を受け取るとする．これらは Carnot サイクルであるので，逆サイクルが存在する．C' の逆サイクル $\overline{C'}$ は外から W の仕事をされて，高温熱源へ Q'_2 の熱を渡すサイクルとなる．C と $\overline{C'}$ を連結させる．

この連結サイクル $C + \overline{C'}$ は，高温熱源へ $Q'_2 - Q_2 = \Delta Q_2$ の熱を渡すことになるが，この ΔQ_2 はゼロであることが示される．ΔQ_2 が負であるとすると，高温熱源から ΔQ_2 を受け取り，低温熱源にそのまま渡すことになり，これは不可逆であり，Carnot サイクルであることに反する．一方で，ΔQ_2 が正であるとすると，これは低温熱源から高温熱源へ他に何もしないまま ΔQ_2 の熱を渡すことになり、Clausius の原理に反する．つまり，$\Delta Q_2 = 0$ であり，$Q_2 = Q'_2$ であることが分かる．

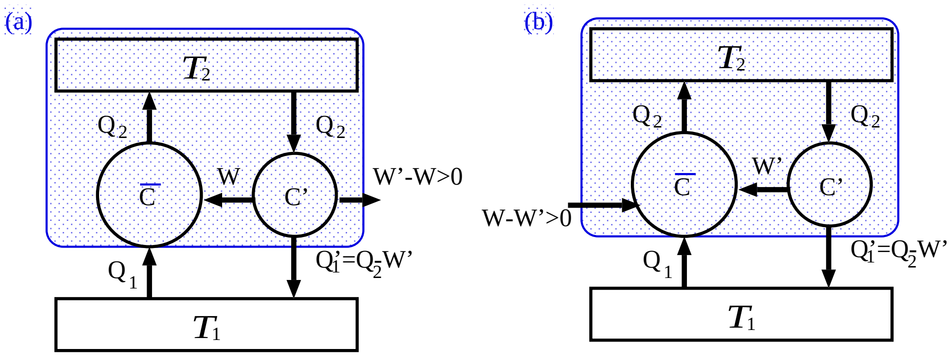
このことから，温度が決まった 2 つの熱源の間である仕事 W をする Carnot サイクルが熱源とやりとりする熱 Q_2 は熱源の温度で決まることが分かる．さらに，前問より熱効率はサイクル回数に依存しないことから，仕事 W にも依存しないことがわかる．よって，Carnot サイクルの熱効率は熱源の温度だけに依存する．

3–7 [**熱効率の限界**]:
高温 T_2 と低温 T_1 の熱源の間での Carnot サイクル C が，Q_2 の熱をもらって，仕事 W をする．ここに同じ熱 Q_2 をもらって、ある仕事 W' をする別の仕事をするサイクル C' を考える．前問の結果から，C' が Carnot サイクルのときは $W' = W$ となる．

(a) $W' > W$ のとき，つまり Carnot サイクルよりも効率のよいサイクルが存在したとする．このとき，下図のように逆 Carnot サイクル $\overline{C}$ と連結させ，C' のした仕事のうち W だけを $\overline{C}$ にする．このとき、この連結サイクルは低温から熱を受け取って，仕事 $W' - W(> 0)$ を外にすることになり，Kelvin の原理に反することになり，存在できない．

(b) $W' < W$ のとき，同様に考えると，連結サイクルでは，外から $W' - W$ の仕事されて，低温熱源に熱を渡すサイクルになっている．これは不可逆である[6]．

よって，どんなサイクルでも Carnot サイクルの効率を上回ることはできず，また下回る効率のサイクルは不可逆であることが示された．



3–8 [Carnot サイクルの熱効率 (計算編)]:
この問題では Carnot サイクルの熱効率を計算してみる．

サイクル過程で熱源と熱のやりとりがあるのは，2 つの等温過程のみである．高温の熱源 T_1 と等温過程において，理想気体は温度一定のときに内部エネルギーは変化しないから，第一法則より外への仕事 $W_{1\to2}$ と熱源から受け取る熱 $Q_{1\to2}$ は等しい． 状態 1 と 2 の体積をそれぞれ V_1, V_2 として，

$$W_{1\to2} = Q_{1\to2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

また，同様に低温熱源 T_2 とのやりとりから

$$Q_{3\to4} = W_{3\to4} = nRT_2 \log \frac{V_4}{V_3}$$

よって，熱効率 η は

$$\eta = \frac{Q_{1\to2} - Q_{3\to4}}{Q_{1\to2}} = 1 - \frac{Q_{3\to4}}{Q_{1\to2}} = 1 - \frac{T_2 \log \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \log \frac{V_2}{V_1}}$$

[6] 可逆であるとすると，Kelvin の原理に反するサイクルになる．

である．一方で，断熱過程 $4 \to 1$ では，ポアソンの関係より，$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ であり，同様に断熱過程 $2 \to 3$ では $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ である．ここから，

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}, \quad \Longrightarrow \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}.$$

であり，$\underline{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$ である．

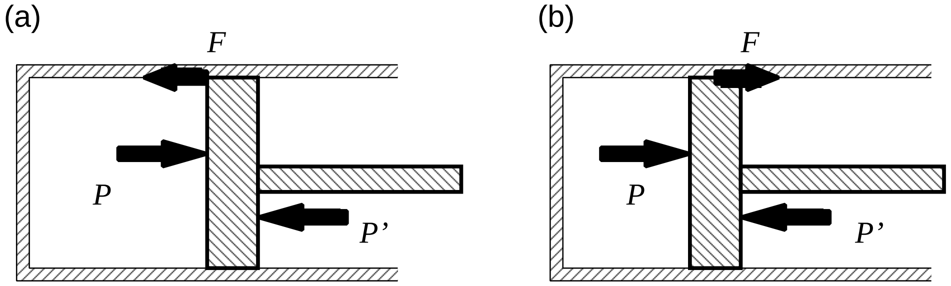
3–9 [**摩擦のあるシリンダー**]:
摩擦のあるシリンダーでの仕事について考察するのがこの問題の趣旨である．シリンダー内部の気体の圧力を P，外気圧を P' として，ピストン部分の面積を S として，膨張時 (a) と圧縮時 (b) に分けて考える．準静的過程では力はつり合うとしてよく，(a) 膨張時でのつりあいの式は，$P'S + F = PS$．ピストンを微小区間 Δl だけ動かすときの外力のする仕事 $d'W$ は $d'W = -P'S\Delta l = -P\Delta V + F\Delta l$ である．一方，(b) 圧縮時は，$PS + F = P'S$ であることから，$d'W = P'S\Delta l = P\Delta V + F\Delta l$ である．膨張前後の状態をそれぞれ A, B とすると，膨張時と圧縮時の内部エネルギーの差を第一法則から求めると，

$$U_B - U_A = -P\Delta V + F\Delta L + d'Q, \quad U_A - U_B = P\Delta V + F\Delta L + d''Q.$$

となり，両辺を足しあわせると，

$$0 = 2F\Delta l + d'Q + d''Q$$

となる．摩擦力 F がないときは，$d'Q = -d''Q$ であることが分かる．



3–10 [**摩擦のあるシリンダーでの熱効率****]:
問 **3-8** において，等温圧縮時に一定の摩擦力 F が働いていたとすると，

$$Q_{3\to4} = W_{3\to4} = \int_{V_3}^{V_4} (PdV + \frac{F}{S}dV) = nRT_2 \log\frac{V_4}{V_3} + \frac{F(V_4 - V_3)}{S}$$

となり，熱源に渡す熱が第二項分だけ多くなる．それだけ効率が悪くなる．

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{F(V_4 - V_3)}{SnRT_1 \log\frac{V_2}{V_1}}$$