第二回熱力学レポート問題　解答例

レポート問題 1: 練習問題 **2-15** を van der Waals 気体で調べてみることがこの問題であった．このレポート問題では，内部エネルギーを $U = cT - a/V$ と仮定したが，その前にまず van der Waals 気体 (1 モル) の性質をまとめておく．定積熱容量の定義は $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ であり，練習問題 **2-9** の関係式[3]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 **A-3** の条件[4]を満たしているので完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．このレポートでは C_V は温度に依らないと仮定していたことになる．以下では，問題文に従って，定積熱容量は $C_V = c$ となり，温度に依らない定数とする．

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→C→B

[**A → C** (等温過程)] 気体のした仕事は[5],

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

である．ここでは問題文に合わせて，気体のした仕事を正の方向として，$W_{A\to C}$ とした．一方で，内部エネルギーの変化は，

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

---

[3] この関係式は非常に非自明である．まだ証明していないが，第二法則と第一法則を合わせないと出てこない熱力学の関係式である．これは自由エネルギーを定義したときに，素直に証明できるので，そこで改めて議論することにして，ここではこの関係式が成り立つことを信じることにする．

[4] $\frac{\partial}{\partial V} C_V = \frac{\partial}{\partial T}\frac{a}{V^2} = 0$

[5]「した」のか「された」のはよく混乱してしまうが，落ち着いて考える必要がある．熱力学第一法則では，考えている体系が外から「される」仕事と外から「与えられる」熱の合計が内部エネルギーの変化分である．

であるから，熱 $Q_{A\to C}$ は

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

となる．

[**C → B** (定積過程)] $W_{C\to B} = 0$.

$$Q_{C\to B} = U_B - U_C = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = c(T_2 - T_1)$$

である．

まとめると

$$\begin{aligned} W_{A\to C\to B} &= W_{A\to C} + W_{C\to B} = -RT_1 \log\left(\frac{V_A - b}{V_B - b}\right) + a\left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A}\right) \\ Q_{A\to C\to B} &= Q_{A\to C} + Q_{C\to B} = c(T_2 - T_1) - RT_1 \log\left(\frac{V_A - b}{V_B - b}\right) \end{aligned}$$

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→D→B

[**A → D** (等温過程)]

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

ここで，V_D は状態 D の体積とする．

[**D → B** (等圧過程)]

$$\begin{aligned} W_{D\to B} &= +P(V_B - V_D) = PV_B - PV_D = \frac{V_B RT_2}{V_B - b} - \frac{a}{V_B} - \frac{V_D RT_1}{V_D - b} + \frac{a}{V_D} \\ &= -R\left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_2}{V_B - b}\right) - a\left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_D}\right) \end{aligned}$$

一方，内部エネルギー差から熱 $Q_{D\to B}$ を求める．

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

$$Q_{D\to B} = U_B - U_D + W_{D\to B} = c(T_2 - T_1) - R\left(\frac{V_D T_1}{V_D - b} - \frac{V_B T_2}{V_B - b}\right) + 2a\left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_B}\right)$$

まとめると，

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

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: (1) ヒントに従って，示していく．T と V を変数と考えたときの内部エネルギーの微小変化は，$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ で表されるので，第一法則と合わせて，

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

となる．最後の変形では定積熱容量の関係式 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ を用いた．一方で，定圧熱容量の式より，

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

となる．これを $d'Q$ の式と合わせると，

$$
d'Q = C_V dT + \frac{C_P - C_V}{\beta V} dV
$$

となる．T を P, V の関数と考えて，$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$ を用いて，

$$
\begin{aligned}
d'Q &= C_V\left(\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV\right) + \frac{C_P - C_V}{\beta V} dV \\
&= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \frac{C_P - C_V}{\beta V}\right) dV \\
&= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{C_V}{\beta V} + \frac{C_P - C_V}{\beta V}\right) dV \\
&= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P}{\beta V} dV
\end{aligned}
$$

ここで断熱過程 $(d'Q = 0)$ を考えると，その条件のもとで，$0 = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_V}{\beta V}dV$ であり，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{ad} = -\frac{C_V}{C_P}\beta V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

となる．最後に，$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1$ を使った．この式から両辺を $-V$ で割って，$\kappa_{\rm ad} = \dfrac{C_V}{C_P}\kappa$ が導かれた．

(2) さて，この関係式を実験的に検証することの科学的意味はどうだろうか？まず，関係式を見て，４つの独立に定義される量の自明でない関係式としての利点がある．例えば，3 つの量が分かれば，もう一つが決まることになる．４つの量の中に１つだけ観測困難な量があるとすれば，他の 3 つから推定することができる．これは実験を避けることができるという意味で利点である．また，この式より，C_P が C_V よりも大きいことと、PV 平面で等温曲線よりも断熱曲線の傾きが急であることは同値関係であることがわかる．この関係式は第一法則のみから導かれて，しかも任意の物質に対して成り立つ．実際に $C_P > C_V$ であることは第二法則から導かれる．だから，この段階では，もし $C_P > C_V$ ならば，$\kappa > \kappa_{\rm ad}$ が言えることになる．例えば理想気体であれば，マイヤーの関係式より，$C_P/C_V = 1 + R/C_V > 1$ であることがわかるので，圧縮率の比もそれに等しいことがわかる．

しかしながら，こうした議論は式を導いた時点で分かることである．わざわざ実験的検証をした後に気づくことではない．もし，この関係式を知らずに，実験的に初めて見つけたとしたら，それは驚くことであろう．では，知っていたら，何も意義はないだろうか？素朴に実験ができたことを喜ぶのは，精神衛生上非常に正しい（と思う）．しかし，その前にこの関係式を導いた仮説が検証できたことの意義に驚く方がより健全である．具体的には，熱力学第一法則の検証である．第一法則 $(dU = d'Q + d'W)$ の直接検証ができることがより望ましいが，例えば内部エネルギー測定装置を作るのは難しそうである．それよりはここで導かれたような第一法則の直接的な帰結を検証する方が簡単である．これだけの結果をもって，第一法則の検証にはならないが，逆に否定するなら，関係式を満たさないことを示せばよいので、これで十分である．

熱力学の法則は 200 年近くも前に議論された物理の一分野であるが，それは，例えばこのような検証実験が繰り返され，確立された理論体系である．偏微分に困惑して算数まみれになることの他に，このことを物理を学ぶ上で理解しておいて欲しいと思う．この先，生物学の第二法則のようなものができるかもしれない．例えば、生物は死んだら生き返らないし，ES 細胞や iPS 細胞は分化すると元には戻れない．変化には方向性がある．このことを基礎にした豊かな理論構造ができると、それは (物理学者の観点からはとても) うれしい気がする．一方で，その検証とは，けっして「生物が生き返らないこと」を示すことではないはずである．

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 「Carnot サイクルについて」

(a) **「Carnot サイクルの熱効率」**: 二つの熱源と熱のやりとりをする「あるサイクル」の熱効率 η' は Carnot サイクルの熱効率 η よりも小さい ($\eta' < \eta$) とき，そのサイクルは不可逆であることを示せ (サイクルの場合には，順方向のサイクルに対して，逆方向のサイクルが他に何も影響を残さないで実現できないとき，不可逆と呼ぶことにする).

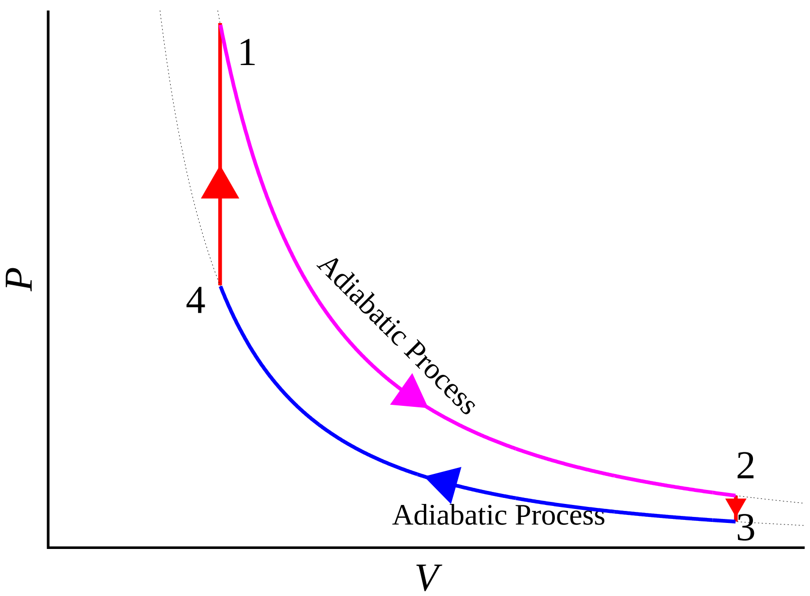
(b) **「一つの熱源から仕事を取り出す」**: Carnot サイクルは二つの熱源と熱のやりとりをして，正の仕事を取り出した．一つの熱源からではそれはできないことを示してみよう．一つの熱源と熱のやりとりを**等温可逆サイクル**を考える．このとき，熱源から取り込んだ熱は 0 であり，仕事も 0 であることを示せ．

問題 2 「Otto サイクルの熱効率」(練習問題 3-10)： 図のようなサイクルをオット・サイクルと呼ばれ，ガソリン機関に非常に近いサイクル過程である．**理想気体を作業物質として**，この熱機関の熱効率 η が，

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

となることを示せ．ただし，熱効率とは，受け取った熱のうち仕事に変換できた割合とする．また，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 $\dfrac{C_P}{C_V}$ である．

この熱効率は Carnot サイクルと比べることはできるかを議論せよ．



問題 3 「講義について」： 講義に関するコメントがあれば。。。

〆切は二週間後．提出先は講義の後か 16-221A の前の封筒．