

第二回熱力学レポート問題 解答例

この問題は練習問題 2-4 を van der Waals 気体に変えた類題である。「内部エネルギーは温度のみ関数である」という理想気体の性質が一般化して認識されている場合が少なくない。例えば、温度が上がると内部エネルギーがあがることは一般には言えない⁵。内部エネルギーが温度にも体積にも依存する具体的な例として、この問題を考える。

(1) 定積熱容量は、定義より、

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

となる。

(2) 定圧熱容量との差は、熱力学第一法則より、 $C_p - C_V = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ である。それぞれの項を求めればよいが⁶、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ を求めるのはやや面倒である。状態方程式の両辺を温度で偏微分してみると、

$$\left(-\frac{2a}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$$

となり、まとめると、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$

である。これらをつかって、

$$C_p - C_V = \frac{\left(p + \frac{a}{V^2} \right) R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$

となる。もちろん、 $a = b = 0$ では Mayer の関係式になる。

例えば、 N_2 の場合、 $a = 141 \times 10^{-3} [\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}]$ 、 $b = 39.2 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}]$ と値としては小さい。 a と b が小さい量であるとする、Mayer の関係式からの補正を a, b の展開式の最初の項をみると、

$$C_p - C_V = R + \frac{2aR}{pV^2} + O(a^2, b^2, ab)$$

となる。

(3) この問題は 2 つの異なる経路でのそれぞれ仕事と熱を求める。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が、仕事と熱は経路に依存することを確認する。

過程 $A \rightarrow C \rightarrow B$:

[$A \rightarrow C$ (等温過程)] 気体のした仕事は⁷、

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

⁵ 体積一定の条件では温度を上げると内部エネルギーは上がることは言える。そのときには定積熱容量を積分すればよくて、熱容量は正であることは第二法則から導かれる。

⁶ この例では $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0$ であり、内部エネルギーに体積依存性がある。

⁷ 「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．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， $W_{A \rightarrow C}$ とした．一方で，内部エネルギーの変化は，

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

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)] $W_{C \rightarrow B} = 0$.

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

である．

まとめると

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

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

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 $\rightarrow$ D (等温過程)]

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

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

ここで， V_D は状態 D の体積とする．

[D $\rightarrow$ B (等圧過程)]

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

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

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

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

まとめると,

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

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が経路に依存していることである．

(4) この問題は，実際の気体が理想気体ではないことを検証する方法を提案することである．様々なレベルの題意が想定できるので，それぞれのレベルで解答してくればよい．ただし，そのレベルの題意に意味があるのかどうかは，一度，足を止めて考えるのがよいのかと思う．例えば，「 $a \neq 0, b \neq 0$ である状態方程式を満たす気体がある」と宣言しているので，自明に理想気体ではないというのは“正しい”．ただ，そもそもどのように $a \neq 0$ や $b \neq 0$ であることを知っているのかと思ってしまう．だから，実際に $a \neq 0$ や $b \neq 0$ を確かめたくなる．そうすると確かに次のレベルになっていて， a, b を測定方法を考える必要が生じる．状態方程式を実験的に調べたり，設問にあったように熱容量の Mayer の関係式からのずれを測定することが考えられる．これは， $a = 0, b = 0$ との差を検証する何かしらの実験を行うことになる．実験を行うと精度の問題を考える必要がある．これはどんな実験をやっても避けられない問題である．そのときに， $a = 0$ や $b = 0$ を排除するのは，やはり a や b の値の大きさによる．何もわからない状況でこれ以上議論はできない．それらの値が大きければ運がよいということになる．不幸にして，非常に小さな値であるときには，“精度が出る実験”を考える必要がある． a や b の値を知る必要がある場合には，ここを真剣に考えることになる．一方， $a \neq 0$ を示すことが目的だとすると，必ずしも a の値を知らなくてもよいという考えもできる．例えば， $a \neq 0$ によって、生み出される特異な現象を観察することでもよい．いくつかの解答例には，「低温や高圧にして，気体から液体になることを見ればよい」というものがあつた．さらに，Joule の実験のように真空への断熱膨張のときに「温度が下がることを示せばよい」というのも非ゼロを目指した提案である．いずれにしても「何が観測可能量」かということに考えを至らせることが重要かと思う，自然科学は実験との整合性が全てといっても過言ではないですから．

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 「熱力学第二法則について」

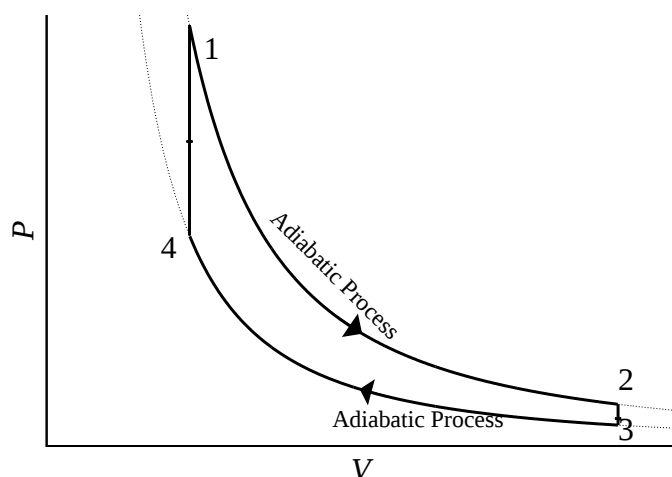
- (a) 「Carnot サイクルの熱効率」: 二つの熱源と熱のやりとりをする「あるサイクル」の熱効率 η' は Carnot サイクルの熱効率 η よりも小さい ($\eta' < \eta$) とき, そのサイクルは不可逆であることを示せ (サイクルの可逆性は, 順方向のサイクルに対して, 逆方向のサイクルを行って元の状態に戻すと考えて, それが他に何も影響を残さないで実現できないとき, 不可逆と呼ぶことにする) .
- (b) 「一つの熱源から仕事を取り出す」: Carnot サイクルは二つの熱源と熱のやりとりをして, 正の仕事を取り出した. 一つの熱源からではそれはできないことを示してみよう. 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 .
- (c) 「断熱曲線は交わらない」: 前問と関係するが, ある温度の等温曲線上の異なる 2 つの熱平衡状態をそれぞれ通る断熱曲線は決して交わらないことを示せ.

問題 2 「Otto サイクルの熱効率」(練習問題 3-10): 図のような準静的等積過程と準静的断熱過程を合わせて構成されるサイクルをオット・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 $\frac{C_P}{C_V}$ である.

この熱効率は Carnot サイクルを超えることはあるだろうか?



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 6 月 21 日. 提出先は講義の後か 16-221A の前の封筒.