熱力学 A(加藤岳生担当) レポート No. 2　第 4 講配布 (2018.5.7), 次週までに提出

問題 1. 理想気体の状態方程式

$$pV = nRT, \quad \longrightarrow \quad p = \frac{nRT}{V} = p(T, V)$$

を用いて, 以下の問に答えよ.

(1) 圧力 p を T, V の二変数関数とみなし, 全微分公式をかけ.

(2) (1) の式に現れる偏微分を具体的に計算し, さらに $PV = nRT$ を使って式を整理すると, 授業で導いた以下の式が得られることを示せ:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

(3) 対数関数の微分から,

$$\frac{d(\log f)}{df} = \frac{1}{f} \quad \longrightarrow \quad d(\log f) = \frac{df}{f}$$

である (対数の微分公式). 状態方程式の両辺対数をとったもの ($\log(pV) = \log(nRT)$) を考え, 対数の微分公式を利用すると, (2) で示した式を再導出できることを示せ.

問題 2. 高熱源 (温度 T_{H}) と低熱源 (温度 T_{L}) を用意し ($T_{\mathrm{L}} < T_{\mathrm{H}}$), 以下の 4 つの過程からなるカルノーサイクルを考える (授業ノートも参照のこと):

過程 I(準静的等温過程・高熱源) $(p_1, V_1, T_{\mathrm{H}}) \longrightarrow (p_2, V_2, T_{\mathrm{H}})$.

過程 II(準静的断熱過程) $(p_2, V_2, T_{\mathrm{H}}) \longrightarrow (p_3, V_3, T_{\mathrm{L}})$.

過程 III(準静的等温過程・低熱源) $(p_3, V_3, T_{\mathrm{L}}) \longrightarrow (p_4, V_4, T_{\mathrm{L}})$.

過程 IV(準静的断熱過程) $(p_4, V_4, T_{\mathrm{L}}) \longrightarrow (p_1, V_1, T_{\mathrm{H}})$.

断熱過程におけるポアソンの関係式 ($TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.}$) を用いて, 以下の関係式を示せ:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

アンケート. 講義に関する疑問や感想を書いてください. 初回は戸惑って書いていない人も多かったのですが, 授業の進度・難易度や授業で印象に残ったことを書いていただけると, 励みになります. なお, ここで書いてもらった内容は, 加藤個人のホームページ

http://kato.issp.u-tokyo.ac.jp/kato

に掲載します. 匿名としますが, 掲載がいやな人はそのようにかいてください. なお上記のページには, 補充プリントや小レポートの問題なども掲載しますので, チェックしてみてください.

眠れぬ夜のために 2(第 3 講配布プリント): 解答編

(1) 授業でやったように, 定積モル比熱 C_V(体積一定で 1K 温度を上昇させるのに必要な熱) は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = f'(T).$$

とかける. 最後の等式では内部エネルギーの式 $U = f(T) - a/V$ を使った ($f'(T) = df/dT$). 内部エネルギー $U = f(T) - a/V \equiv U(T, V)$ について, 全微分公式を書くと,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = f'(T)dT + \frac{a}{V^2}dV = C_V dT + \frac{a}{V^2}dV.$$

ここで $dU = 0$ として式変形すると,$dT/dV = -a/(V^2 C_V)$. 最後に $dU = 0$(U:一定) としたので, この微分は U を固定したときの偏微分と解釈でき,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 C_V}.$$

(2) [偏微分だけでやる方法] 授業で導いた式

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1}$$

から出発する. (1) の第一項の偏微分は, $U = f(T) - a/V$ より,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = f'(T) + \left(\frac{\partial(-a/V)}{\partial T}\right)_p = C_V + \frac{a}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

(ここで二項目の項は $V = V(T, p)$ と考え, 合成関数の微分公式を使っている.) よって,

$$C_p = C_V + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

偏微分の一般公式より, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$ がいえる. 状態方程式 $p = -a/V^2 + RT/(V - b)$ より,

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \\
&\longrightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{R/(V-b)}{2a/V^3 - RT/(V-b)^2} = \frac{R/(V-b)}{-2a/V^3 + (p + a/V^2)/(V-b)}
\end{aligned}$$

第二の等式では状態方程式を用いた. これを式 (2) に代入して,

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

(2) [別解:偏微分の一般公式不要] 圧力一定のとき ($dp = 0$) は, $p = p(T, V)$ の全微分公式より

$$\begin{aligned}
&dp = 0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right)dV + \frac{R}{V-b}dT \\
&\longrightarrow \quad dV = \frac{-R/(V-b)}{a/V^3 - RT/(V-b)^2}dT \qquad (3) \\
&\quad \text{熱力学第一法則 }: dQ = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\,dV = C_V dT + (p + a/V^2)dV
\end{aligned}$$

(第 2 の等式は U の全微分公式.) ここに式 (3) を代入して整理し, $C_p = (dQ/dT)$ を計算すれば証明終わり.