

第二回熱力学レポート補足

今回は困ったことに難問が含まれています。先生が「難問」と言っていたので相当なのでしょう。まあ書くことは書いておくので、各自頑張ってください。

1 圧縮率と熱容量

(1) は、面倒なところもありますが微少変位と格闘して計算を進めれば解けるはずです。一方 (2) は、これといった答えが見つからないので、上手いことを書いて先生をうならせれば評価が上がる...かも。

1.1 比熱比と圧縮率比の関係

(a) は授業で解説されたので簡単に書きます。まず内部エネルギー U を T と V の関数 $U(T, V)$ として、 U の全微分を求めます

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1)$$

熱力学の第一法則から、 $dU = PdV - d'Q$ であるからこれを代入して整理し、変数 $x (= P, V, T, \dots)$ を固定してから dT で両辺を割ります。

$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x \quad (2)$$

$x = V$ として、 $dV = 0$ とすると C_V が求まり、 $x = P$ として、 $dP = 0$ としてから $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ と $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \beta V$ を代入すると与えられた方程式が導けます。

(b) (2) 式を $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ について解いてから (1) 式に代入するとすぐに示せます

(c) 内部エネルギー U を P と V の関数 $U(P, V)$ としてから、熱力学の第一法則を用いて同様に变形します

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \right\} dV \quad (3)$$

dP 、 dV をそれぞれ 0 にしてから dT で割ると、 C_V 、 C_P が求まります

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

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

(3) 式に上の二式を变形した $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ と $\left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \right\} = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ を代入して、 $d'Q = 0$ とすると

$$0 = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (4)$$

比熱比の形で整理すると

$$\frac{C_V}{C_P} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{dT}{dV}\right)}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad (5)$$

となり、上で $d'Q = 0$ としてからは断熱過程を考えているので

$$\left(\frac{dT}{dV}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad}$$

と表せて、結果として関係式

$$\frac{C_V}{C_P} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad}}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad (6)$$

が得られます。

(d) 仕上げです。練習問題の 1-10(c) の言うことは

3 つの変数 A, B, C がある関数 f に対して $f(A, B, C) = 0$ が成り立つ関係を持っているとき

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$

が成り立つ

ということでした。わざわざ P, V, T を A, B, C に変えたのは、「 P は必ず圧力」などといった固定観念を持たないようにするためです。つまり上の関係が言うことは、 $f = 0$ なる方程式を満たす 3 つの変数なら、各々の各々による偏微分の積が -1 になるということ、それ以上でもそれ以下でもありません。注意しておいてください。(まあここではあまり重要でない上に、逆に混乱させることになるかもしれません…。そのときは無視してください)

まず仮定を無視して、上の関係式をぶち込めば示すべき不等式が導けることを確かめておきましょう。

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$ を $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ について解いて、(6) 式に代入します

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad}}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (7)$$

ここで、分母にある $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ は、その値が 1 になることが知られている¹ので、整理すると

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad}}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\kappa_{ad}}{\kappa} \quad (8)$$

となります □

最後に、上の関係式が本当に使えることを確かめておきます。この問題で注目中の物質も、物質固有の状態方程式 $P = f(T, V)$ を持っています。この P を移項して、新しく $g(P, V, T) = f(T, V) - P$ と置けば、この物質について $g(P, V, T) = 0$ が成り立っています。これで安心して関係式が使えるわけです。

1.2 関係式の科学的意味

Google で結構探してみましたがおいらにはわかりません…。そもそも比熱比 $\frac{C_V}{C_P}$ というのは γ のことで、その値は気体の構造²によってほぼ一定となります。比熱比の理論が知られる以前には、気体の性質を把握するパラメータとしては圧縮率 κ が使用されていたようです³。だからなんだと言われてしまったらそれまでなのですが。

もう少し考えてみます。何か良い考えがあったら教えてください。

2 仕事と熱量と第一法則

本当に単なる計算問題です。ただし、何故か V_A, V_B などが V_1, V_2 などで表されていてしかも状態 D における体積の値が与えられていません。 P, T がわかっているので原理的には状態方程式を解くことで求められますが、3 次方程式を解くことになって大変です。ここでは D での体積を V_D と置いてしまっただけで求めた方が賢明でしょう⁴

大まかな流れと答えの値だけ載せておきます。間違っていたら教えてください。

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow D \rightarrow B} &= \int_{V_A}^{V_D} P dV + \int_{V_D}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_D} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV + P_2(V_B - V_D) \\ &= P_B(V_B - V_D) - RT_1 \log \left(\frac{V_A - b}{V_D - b} \right) + \frac{V_A - V_D}{V_A V_D} a \end{aligned}$$

¹ 正確には証明が必要ですが、一変数なら当たり前のように使っていたので大丈夫ではないでしょうか

² 単原子分子か二原子分子か... などで

³ 教えて! goo の情報です

⁴ 去年のレポート課題にも全く同じ問題があり、その模範解答では V_D を持ち出していました。なので平気なはず

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

$$\begin{aligned}
W_{A \rightarrow C \rightarrow B} &= \int_{V_A}^{V_C} P dV + \int_{V_C}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_C} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV + 0 \\
&= RT_1 \log \left(\frac{V_B - b}{V_A - b} \right) + \frac{V_A - V_B}{V_A V_B} a
\end{aligned}$$

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

ひたすら書き殴って(?)みましたが、何しろ時間が時間なのであまり自信がありません…。人の答えに頼り切らないで自分で解いてみてください。

2.1 問題文について…

解説は上のよう書いてみましたが、よく考えてみれば不安なところが残ります。問題文中では P_A, P_B となっているのに図の中では P_1, P_2 となっている。図は変えるのが面倒だったのかもしれませんが、考えれば与えられた文字だけで解けそうな気もするんですよね。まあ去年の解答が V_D を持ち出している上に与えられている文字と言ってもどちらを使えばいいのかわからないのでどうしようもないですが(笑)。

2.2 補足

内部エネルギー U が $cT - a/V$ (c, a は定数) と表せることについて。証明しておきます。使うのは、 U が T と V の関数であることと、演習問題集 2-10 の関係式です(これはいつ証明するのでしょうか…?)

$U(T, V)$ の全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (9)$$

で与えられます。ここで、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = C_V$ と 2-10 の関係式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \{ T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \}$ を用いて変形すると

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (10)$$

となります。これは U の全微分になっています。演習問題 1-8 の関係を満たすため、 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \{ T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \}$ ので、両辺を積分すると

$$U(T, V) = \int C_V dT - \frac{a}{V} + U_0 \quad (U_0 \text{ は定数}) \quad (11)$$

となります。この問題では熱容量 C_V は T によらない定数であるとしているので、その値を c とすることで、上の内部エネルギーの式が導けます。□

3 講義について

LaTeX について、ようやく使い慣れてきました。あわよくばこれでシケプリとか作りたいのですが、それなりに大変そうですね。でも、暇があったらやります。

カルノーサイクルが出始めた頃から、そろそろちゃんと復習をしないと置いて行かれそうなので頑張ります。