カルノーの定理からエネルギー方程式を導く

2019/09/25 佐々真一

断熱曲線 $V=V_0(T)$, $V=V_1(T)$ を固定する。カルノーの定理により、

$$\frac{d}{dT}\frac{Q[(T,V_0(T))\to(T,V_1(T))]}{T}=0 \tag{1}$$

が成り立つ。ここで、$Q[(T,V_0(T))\to(T,V_1(T))]$ は、等温準静的過程 $(T,V_0(T))\to(T,V_1(T))$ で吸収する熱であり、

$$Q[(T,V_0(T))\to(T,V_1(T))]=\int_{V_0(T)}^{V_1(T)}dV\left[\frac{\partial U(T,V)}{\partial V}+p(T,V)\right] \tag{2}$$

と書ける。以下、記号を簡単にするため、

$$\psi(T,V)\equiv\frac{\partial U(T,V)}{\partial V}+p(T,V) \tag{3}$$

を導入する。(2) を (1) に代入すると、

$$\begin{aligned}\int_{V_0(T)}^{V_1(T)}dV\psi(T,V) &= T\int_{V_0(T)}^{V_1(T)}dV\left[\frac{\partial^2 U(T,V)}{\partial V\partial T}+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\\ &\quad +T\psi(T,V_1(T))\frac{dV_1(T)}{dT}-T\psi(T,V_0(T))\frac{dV_0(T)}{dT}\\ &= T\int_{V_0(T)}^{V_1(T)}dV\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\\ &\quad +T[C(T,V_1)-C(T,V_0)]\\ &\quad +T\psi(T,V_1(T))\frac{dV_1(T)}{dT}-T\psi(T,V_0(T))\frac{dV_0(T)}{dT}\end{aligned} \tag{4}$$

と素朴に計算される。ここで、C は定積熱容量であり

$$C(T,V)=\frac{\partial U(T,V)}{\partial T} \tag{5}$$

で定義される。さて、断熱曲線 $V=V(T)$ は

$$dU=-pdV=CdT+\frac{\partial U(T,V)}{\partial V}dV \tag{6}$$

を満たす。つまり、(3) を使って、

$$-\psi(T,V)\frac{dV}{dT}=C(T,V) \tag{7}$$

が成り立つ。$V_0(T)$, $V_1(T)$ は断熱曲線だったので、(4) の最後の 2 行はキャンセルする。従って、

$$\int_{V_0(T)}^{V_1(T)}dV\psi(T,V)=T\int_{V_0(T)}^{V_1(T)}dV\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{8}$$

を得る。断熱曲線は任意にとれるので、

$$\psi(T,V)=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{9}$$

となる。(3) と併せて、エネルギー方程式

$$\frac{\partial U(T,V)}{\partial V}=-p(T,V)+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{10}$$

の導出ができた。