第四回熱力学レポート問題　解答例

レポート問題 4-1 「エントロピー」: (練習問題 **3-21**)

問題文には，熱容量は定数としてよいと書かれていたが，少し考察してみる．1 モルの van der Waals 気体を考えると，定積比熱 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ の体積依存性は，

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right\} = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

となる．ここで，エネルギー方程式 (練習問題 **4-4** 参照) を用いた．一方で，状態方程式は，

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

であるから，C_V は体積に依存せずに温度 T のみの関数であることがわかる．また，van der Waals 気体の内部エネルギーは，再びエネルギー方程式を用いて，

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right)dV = C_V dT + \frac{a}{V^2}dV$$

となる．エントロピーは， 第一法則より $TdS = U + PdV$ であるから，

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{V-b}dV$$

である．上で述べたように，C_V は T のみの関数であることに注意すると，この式は練習問題 **1-8** の条件を満たしているので全微分になっている[5]．これを積分すると，

$$S(T,V) = \int^T \frac{C_V}{T'}dT' + R\log(V-b) + S_0$$

と求まる．ここで S_0 は定数とする．

おまけ: さらに，C_V は T に依存しない定数のとき，理想気体のポアソンの公式に対応する断熱曲線を求めてみる．断熱準静的過程では，上の式より，

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{V-b}dV = 0, \implies \frac{dT}{T} + \frac{R/C_V}{V-b}dV = 0$$

であり，$\gamma = \frac{C_V+R}{C_V}$ とおくと，$T(V-b)^{\gamma-1} =$ 定数，あるいは状態方程式より，

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^\gamma = \text{定数}$$

が求まる．もちろん，$a = b = 0$ とすれば理想気体の公式に対応するので，その van der Waals 気体版の式になる．ただし，γ の定義が理想気体と異なっていることに注意が必要である．

[5] $\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R}{V-b}\right)_V (=0)$

レポート問題 4-2 「エンタルピー」: (練習問題 **4–3**)

エンタルピーは $H = U + PV$ で与えられる．その微分形式は，第一法則 ($dU = TdS - PdV$) を用いて，

$$dH = dU + dPV + PdV = TdS - PdV + dPV + PdV = TdS + dPV$$

である．一方，

$$dH(S,P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

より，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V.$$

が得られる．この式から得られる Maxwell の関係式は，$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ である．

また，これらの式はそれぞれ温度 T と体積 V がエントロピー S と圧力 P の関数として表されていることを意味している．それらからエントロピー S を消去すると，例えば圧力 V が温度 T と圧力 P の関数として求まることになる．これは状態方程式に他ならない．

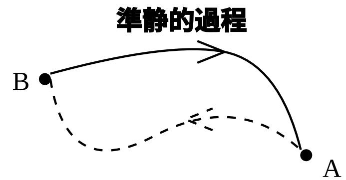
また，微小熱量が $d'Q = TdS$ となることを利用して，定圧熱容量 C_P は，

$$C_P \equiv \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = T\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P}$$

とエンタルピーの S 依存性から完全に決まる．

レポート問題 4-3 「エントロピー増大則」:

任意の体系に対して，右図のように熱力学状態 A から B まである過程で状態を変化させ，次に B から A まで準静的過程で戻すサイクルを考える．このサイクル過程に Clausius の不等式を用いると，



$$\int_{A\to B\to A} \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

である．ここで T は熱を供給する熱源の温度である．

この式の経路を行きと帰りに分けると，

$$\int_{A\to B\to A} \frac{d'Q}{T} = \int_{A\to B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B\to A(\text{準静的過程})} \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

となる．準静的過程では，熱源と温度と体系の温度は等しく，エントロピー S を用いて，

$$\int_{B\to A(\text{準静的過程})} \frac{d'Q}{T} = S_A - S_B$$

となるから，

$$\int_{A\to B} \frac{d'Q}{T} \leq S_B - S_A$$

が導かれる．等式は，この過程が準静的過程で，サイクルとして可逆過程のときのみである．

さて，この式から，一般の断熱変化に対して，$d'Q = 0$ であるから，

$$0 \leq S_B - S_A$$

が分かる．すなわち，断熱過程では系のエントロピーは増えることがあっても，減ることはないことがわかる．断熱可逆過程のときのみエントロピーに変化はない．