

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 $TdS = dU + PdV$ 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²⁸。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、 $T(V-b)^{\gamma-1} = \text{定数}$ 、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。

²⁸ $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V-b}\right)_V (=0)$

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，

$$dH = dU + (dP)V + PdV = TdS - PdV + (dP)V + PdV = TdS + VdP$$

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，

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

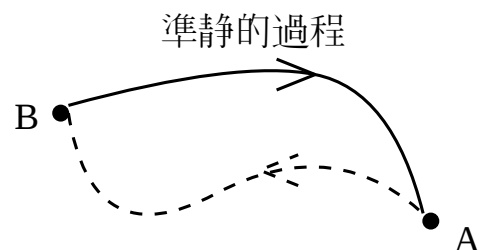
とエンタルピーの S 依存性から完全に決まる．

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，

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

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，

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

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，

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

となるから，

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

が導かれる．等式は， $A \rightarrow B$ 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．