

3-15 [理想気体の真空膨張]: 前問の結果から, 理想気体の換算熱を積分することでエントロピーを求めると,

$$S(T, V) = C_v \log T + R \log V + S_0$$

となる. ここで S_0 は定数である.

真空膨張は断熱過程であるので, $d'Q = 0$ であり, また仕事もしていない ($d'W = 0$) ので, 第一法則より内部エネルギーの変化は無い. 理想気体の内部エネルギーは体積に依らないことから, 真空膨張後の温度は変化していないことが分かる. よって, エントロピー変化 ΔS は,

$$\Delta S = S(T_1, V_2) - S(T_1, V_1) = R \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

となる.

3-16 [理想気体の真空膨張 2]:

右図のように, まず断熱過程で体積を V_2 まで膨張させると, ポアソンの関係より, 温度 T_2 は

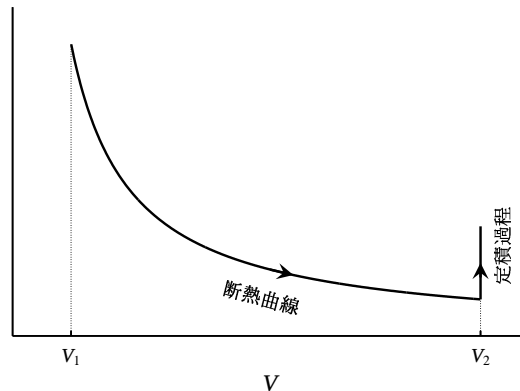
$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \implies \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

である. この断熱過程を準静的に行うので, エントロピー変化はない. 次に体積一定の準静的過程で, 温度 T_1 へ移行させる.

このとき, 仕事はしないので, $d'Q = dU = C_v dT$ である.

$$\Delta S = \int_{T_2 \rightarrow T_1, \text{可逆}} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT = C_V \log \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = C_V \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = R \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

当然, 前問と同じ答えが出てくる.



3-17 [Carnot サイクルでのエントロピー変化]: Carnot サイクルは可逆であるので, $2 \rightarrow 3$ と $4 \rightarrow 1$ の断熱過程ではエントロピーの変化は無い. $1 \rightarrow 2$ と $3 \rightarrow 4$ は等温過程で, 内部エネルギーの変化は無いので, $d'Q - PdV = 0$ より, $1 \rightarrow 2$ でのエントロピー変化は,

$$S(2) - S(1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d'Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} = nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

となる. 同様に $3 \rightarrow 4$ では $S(4) - S(3) = nR \log(V_4/V_3)$ である. ポアソンの関係式より, $V_1/V_2 = V_3/V_4$ であることがわかるので, サイクル全体でのエントロピーは 0 となることが分かる.

3-18 [エントロピーの測定方法]:

(a) 定積熱容量 $C_V(T)$ の定義より,

$$C_V(T) = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

となる. 最後の変形では, $dU = d'Q + d'W = TdS - PdV$ より, 定積条件 $dV = 0$ のとき, $dU = TdS$ となり, $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ であることを用いた. 両辺 T で割って, 積分すれば,

$$S(T, V) - S(T_0, V) = \int_{T_0}^T dT \frac{C_V(T)}{T}$$

が得られる. ここまでの議論から, 定積の条件で, エントロピーは温度の単調増加関数であることがわかる. これは比熱の非負性の帰結と考えることができる.

(b) 等圧過程では, $d'Q = C_P(T)dT$ であるから,

$$S(T, P_0) - S(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T dT \frac{C_P(T)}{T}.$$

3-19 [理想気体のエントロピー]: 基準の状態 (T_0, V_0, P_0) と状態 (T, V, P) の間のエントロピーの差を考える.

(a) まず準静的断熱過程で状態 (T_1, V, P_1) まで変化させてから, 準静的等積過程で目的の状態まで変化させる. 理想気体の断熱変化は PV^γ が一定である⁸. $P_0V_0^\gamma = P_1V^\gamma$ であり, 状態方程式から $T_1 = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$ となる. また, 準静的断熱過程ではエントロピーは増えないから,

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V) &= \int_{T_1}^T dT \frac{C_V}{T} = C_V \log \left(\frac{T}{T_1} \right) = C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + C_V(\gamma - 1) \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ &= C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + C_V \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ &= C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \end{aligned}$$

最後にマイヤーの関係 $C_P - C_V = R$ を使った.

(b) 今度は準静的断熱過程で状態 (T_2, V_2, P) まで変化させてから, 準静的等圧過程で目的の状態まで変化させる. 同様に Poisson の関係から, $P_0V_0^\gamma = PV_2^\gamma$

⁸Poisson の関係:練習問題 2-7 参照.

であり, $T_2 = T_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1-1/\gamma}$ となる. 再び, 準静的断熱過程ではエントロピーは増えないことに注意して,

$$\begin{aligned} S(T, P) - S(T_0, P_0) &= \int_{T_2}^T dT \frac{C_P}{T} = C_P \log \left(\frac{T}{T_2} \right) = C_P \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - C_P \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \\ &= (C_V + R) \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \\ &= (C_V + R) \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \log \left(\frac{RT}{RT_0} \frac{V_0}{V} \right) \\ &= C_V \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \end{aligned}$$

と求まる. 当然, 上と同じ答えになる.

3-20 [真空膨張]:

一般的な流体の真空膨張の不可逆性について考えてみる. 不可逆性を示すには基本的に第二法則による議論が通常であるが, その表現方法によって幾つか異なって見える議論ができる⁹.

Kelvin の原理より 断熱自由膨張が可逆過程であるとする. 膨張前の状態を A , 膨張後を B とする. 可逆であることから, あるサイクル C を用いて, $B \rightarrow A$ へ状態を変化させることができる. その後で, 熱源に接して準静的等温過程により状態 B まで流体を膨張させ, 外に仕事をさせる. 再び, サイクル C により, A に戻すと, 熱源から熱ももらって, 外に正の仕事をやるサイクルができたことになる. これは Kelvin の原理に反する. 前提条件であった, 自由膨張を可逆過程とすることが間違っている.

エントロピー増大則より

その 1: 断熱膨張では, 熱の出入りはなく ($\Delta Q = 0$), また (仕切り板を抜くだけなので) 外との仕事のやりとりはない ($\Delta W = 0$). 断熱膨張の過程で, $(T, V) \rightarrow (T', V')$ へ状態は遷移したとすると, 熱力学第一法則より膨張の前後で内部エネルギーの変化はないことが分かる ($U(T, V) = U(T', V')$).

一方, 断熱準静的過程を考えて, 状態 (T, V) から可逆な過程により温度 T'' , 体積 V' にする (図 2(a) 参照). この過程ではエントロピーは不変である. 体積を増やす過程で流体は外へ仕事 (ΔW) をするので,

$$U(T'', V') - U(T, V) = \Delta W < 0, \implies U(T'', V') < U(T, V) = U(T', V')$$

定積条件での内部エネルギーの単調性より, $T'' < T'$ であることが分かる. また, エントロピーも単調性が示されるので, $S(T'', V') < S(T', V')$ となり,

⁹理想気体の場合もいくつかの方法で真空膨張は不可逆であることを示した. 理想気体はいろんな量が計算できるわけだが, それができないときに同じ論法ができるかどうかを考えるのは面白い.

断熱準静的過程ではエントロピー変化はないことから、

$$S(T'', V') = S(T, V) < S(T', V')$$

であることが示される．ここで、断熱膨張過程でエントロピーが増えたことが示されたので、この過程は不可逆である．

その2: その1とほとんど同様であるが、断熱膨張の後で断熱準静的圧縮をして、元の体積 V まで戻す (図 2(b))．そのときの温度を T'' とする．一般に、流体を圧縮する際には外から仕事が必要である．ゆえに、

$$U(T'', V) - U(T', V') = \Delta W > 0, \implies U(T'', V) > U(T', V') = U(T, V).$$

となり、断熱膨張した後で、準静的に断熱圧縮して元の体積に戻すと、内部エネルギーは上がり、(内部エネルギーの単調性より) 必ず温度があがることが示される．よって、エントロピーも増大する．準静的断熱過程ではエントロピーは不変であることに注意すると、

$$S(T'', V) = S(T', V') > S(T, V)$$

より、断熱膨張のときにエントロピーが増大していることがわかり、不可逆であることが分かる．

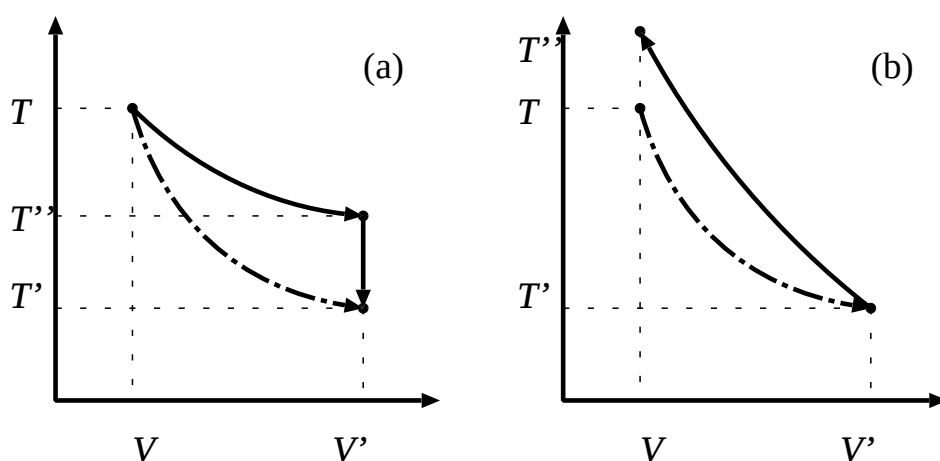


図 2: (a) 「その1」での操作過程．まず断熱膨張で $(T, V) \rightarrow (T', V')$ に移行する (破線)．別の過程として、断熱準静的膨張を考えて、状態変化 $(T, V) \rightarrow (T'', V')$ をさせる (実線)．(b) 「その2」での操作過程．断熱膨張 (破線) させた後で、引き続き準静的断熱圧縮で体積を戻す．

シンプル版¹⁰ 上で議論したように、断熱膨張では内部エネルギーは変化しない．そこで、内部エネルギーが変化しない過程の性質を考えてみる．このとき、