第三回熱力学レポート問題　解答例

レポート問題 3-1: 正の Carnot サイクルのする仕事.

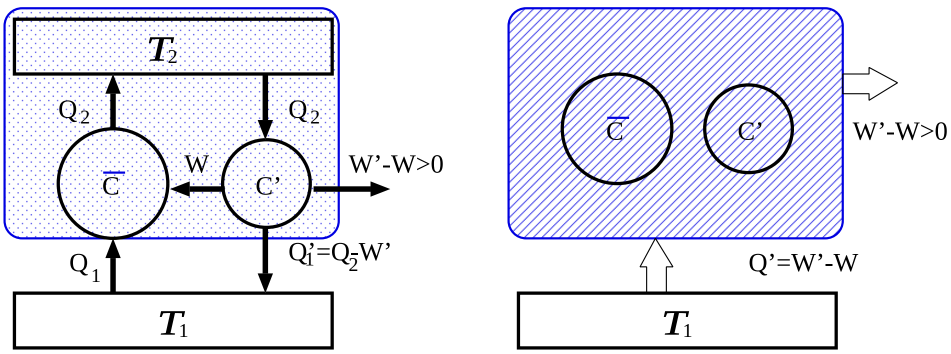
まず，正の Carnot サイクルのする仕事をゼロとする．このとき，このサイクルは高温の熱源から低温の熱源に熱を移動させるだけになる．これは，Clausius の原理が否定するサイクルの逆サイクルになっている．もしこのサイクルが可逆であるとすると，その逆サイクルは，Clausius の原理に反するので，可逆サイクルでないことになる．この結果は，Carnot サイクルは可逆であることに反するので，仕事をゼロとした仮定が間違っていたことになる．

また，仕事が負であるとする．Carnot サイクルは可逆であるので，低温の熱源から熱をもらい，高温の熱源に熱を渡し，さらに外に仕事をする逆サイクルが存在することになる．ここで外にした仕事を全て熱に変える装置 (例えば，Joule のはね車) を用いて，高温の熱源に熱を渡すとする．2 つを合わせたサイクルでは，低温の熱源から熱をもらって，仕事をすることなく，高温の熱源に熱を渡すサイクルができたことになる．これは，Clausius の原理に反するので，ありえない．

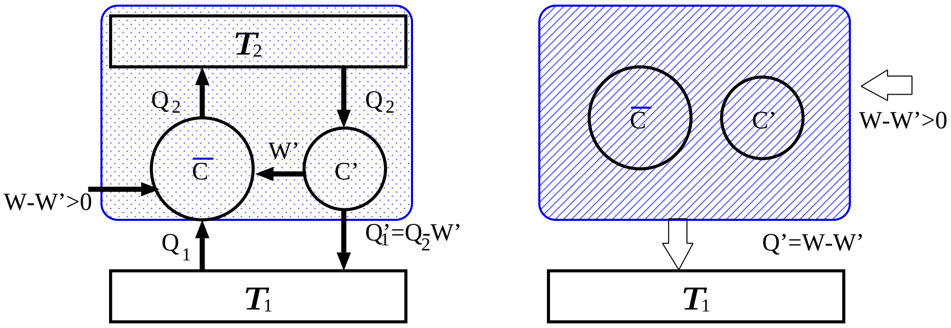
これらより，正の Carnot サイクルをする仕事は正であることが示された．

レポート問題 3-2:

1 $W' > W$ とする．サイクル C' のした仕事のうち，W を逆 Carnot サイクル $\overline{C}$ で使うことにする (下図)．このときサイクル C' と $\overline{C}$ の結合サイクルは，低温の熱源から $Q' = W' - W > 0$ の熱を受け取り，それを全て仕事に変換していることになり，Kelvin の原理に反する．



2 $W' < W$ のときには，上と同様にサイクル C' のした仕事を逆サイクル $\overline{C}$ で使うと，結合サイクルでは，外から足りない仕事 $W - W'$ をされて，それを全て熱源に渡すサイクルができる．これが可逆だとすると，Kelvin の原理に反するサイクルができることになり，結合サイクルは不可逆であることがわかる．結合サイクルの中で，Carnot サイクルは可逆であるとしているので，不可逆であるのはサイクル C' である．



レポート問題 3-3: Otto サイクルの効率.

断熱過程 $(3 \to 4)$**:** 状態 3 の温度と体積を (T_3, V_2) とし，同様に状態 4 を (T_4, V_1) とする．理想気体の断熱圧縮では，$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}$ が成り立つ．断熱なので，熱の出入りは無い．

定積過程 $(4 \to 1)$**:** 定積比熱を C_V として，受け取る熱は $Q_{4\to1} = C_V(T_1 - T_4) > 0$ となり，ここでは吸熱している．

断熱過程 $(1 \to 2)$**:** 断熱膨張されているので，$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$.

定積過程 $(2 \to 3)$**:** 再び，定積過程で圧力を下げる．この間に受け取る熱は，$Q_{2\to3} = C_V(T_3 - T_2) < 0$ であり，放熱している．

これで 1 サイクルが終了する．熱効率は，

$$\eta_{\mathrm{Otto}} = \frac{Q_{4\to1} + Q_{2\to3}}{Q_{4\to1}} = \frac{C_V(T_1 - T_4) + C_V(T_3 - T_2)}{C_V(T_1 - T_4)} = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4}$$

となる．断熱過程の関係式より，

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{T_2}{T_1}$$

であるから，

$$\eta_{\mathrm{Otto}} = 1 - \frac{1 - T_3/T_2}{1 - T_4/T_1}\frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

となる．

V_2/V_1 はピストンの圧縮比に相当する．これを 8 程度とする．理想気体として，2 原子分子を仮定すると，$\gamma = 7/5$ になる．このときの熱効率は，およそ 56% となる．なかなかよい熱効率である．

また，練習問題 **3-13** より，Clausius の不等式から決まる熱効率の上限が存在する．それは，吸熱過程での熱源の最大温度 T_{max} と放熱過程での最低温度 T_{min} を用いて，$1 - \frac{T_{\mathrm{min}}}{T_{\mathrm{max}}}$ となる．Otto サイクルでは，$T_{\mathrm{max}} = T_1$ であり，$T_{\mathrm{min}} = T_3$ である．確かに，$\eta_{\mathrm{Otto}} = 1 - T_2/T_1 < 1 - T_3/T_1$ である．

熱平衡状態の安定性について(捕捉)

同一物質が熱を伝えることができる壁で仕切られている2つの箱に入っている．箱の大きさはそれぞれV_1, V_2とする．仕切り壁は稼働になっていて，体積は変化することができる．この二つの箱は断熱壁で囲まれていて，全体の体積は一定になっているので，中の気体の内部エネルギーを一定であるとする．それぞれの箱の内部エネルギーをU_1, U_2として，ある平衡状態にあるとする．この平衡状態の安定性を議論する．

いま，仮想的に状態変数を変化(変分)させて，

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ U_1 \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} V_1+\delta V_1 \\ U_1+\delta U_1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} V_2 \\ U_2 \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} V_2+\delta V_2 \\ U_2+\delta U_2 \end{pmatrix},$$

とする．全体積が一定であることから，$\delta V_1 + \delta V_2 = 0$であり，内部エネルギーが一定であることから，$\delta U_1 + \delta U_2 = 0$となる．つまり，独立に変化できる状態変数は2つだけである．このときのエントロピーの変化ΔSを考える．これは一般に，

$$\begin{aligned} \Delta S &\equiv S_1(V_1+\delta V_1, U_1+\delta U_1) + S_2(V_2+\delta V_2, U_2+\delta U_2) - S_1(V_1,U_1) - S_1(V_2,U_2) \\ &= (\delta V_1, \delta U_1, \delta V_2, \delta U_2 \text{ の一次項}) + (\delta V_1, \delta U_1, \delta V_2, \delta U_2 \text{ の二次項}) + \text{高次項} \end{aligned} \tag{2}$$

と表される．第一項をδS，第二項を$\delta^2 S$とすると，平衡状態の安定性の条件は，$\delta S = 0$, $\delta^2 S < 0$である．この問題でそれらの条件から何が結論されるかを以下で見ていくことにする．

<u>$\delta S = 0$からわかること:</u>

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} \delta U_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} \delta V_2 \\ &\Downarrow \quad \left(\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \text{ より}^4\right) \\ &= \frac{1}{T_1}\delta U_1 + \frac{P_1}{T_1}\delta V_1 + \frac{1}{T_2}\delta U_2 + \frac{P_2}{T_2}\delta V_2, \quad \Longleftarrow (\delta U_1 = -\delta U_2) \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\delta V_1 \end{aligned}$$

となる．勝手な$\delta U_1, \delta V_1$に対して，いつでも$\delta S = 0$が成り立つためには，

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2$$

であることがわかる．それぞれT, Pとおく．

<u>$\delta^2 S = 0$からわかること:</u> 二次の変分は，一次の変分の係数を変分すればよい．

$$\delta^2 S = \delta\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta U_1 + \delta\left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\delta V_1$$

---

[4] $dU = TdS - PdV$ より．$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{P}{T}dV = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$.

$$
\begin{aligned}
&= \left(-\frac{\delta T_1}{T_1^2}+\frac{\delta T_2}{T_2^2}\right)\delta U_1+\left(\frac{\delta P_1}{T_1}-P_1\frac{\delta T_1}{T_1^2}+\frac{\delta P_2}{T_2}-P_2\frac{\delta T_2}{T_2^2}\right)\delta V_1 \\
&\Downarrow \quad (T_1=T_2=T, P_1=P_2=P \text{ であることに注意すると,}) \\
&= -\frac{1}{T^2}\left(\delta T_1-\delta T_2\right)\delta U_1+\frac{1}{T^2}\left(T\delta P_1-P_1\delta T_1+\delta P_2 T_2-P_2\delta T_2\right)\delta V_1
\end{aligned}
$$

$\delta U_1 = T\delta S_1 - P\delta V_1, \delta U_2 = -\delta U_1$ を用いて,

$$
\begin{aligned}
T^2\delta S &= -\delta T_1\delta U_1+\delta T_2\delta U_2+T\delta P_1\delta V_1-P\delta T_1\delta V_1-T\delta P_2\delta V_2+P\delta T_2\delta V_2 \\
&= -\delta S_1\delta T_1-\delta S_2\delta T_2+\delta P_1\delta V_1+\delta P_2\delta V_2 \\
&\Downarrow \quad \delta S_1=\left(\frac{\partial S_1}{\partial T_1}\right)_{V_1}\delta T_1+\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{T_1}\delta V_1, \quad \text{対応する } S_2 \text{ の式.} \\
&\Downarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ (Maxwell 関係式)} \\
&\Downarrow \quad \delta S_1=\frac{C_{V_1}}{T}\delta T_1+\left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{V_1}\delta V_1, \quad \delta P_1=\left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{V_1}\delta T_1+\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T\delta V_1 \\
&= -\frac{C_{V_1}}{T}\delta^2 T_1+\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T\delta^2 V_1-\frac{C_{V_2}}{T}\delta^2 T_2+\left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T\delta^2 V_2
\end{aligned}
$$

これが負であるための条件は，$C_V > 0$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ となる．熱力学的に平衡状態が安定であるための条件から，熱容量の正値性と，圧力と体積の関係に制限が与えられたことになる．また，ここでの議論は断熱壁で囲んだりしたが，温度一定の条件で外から圧力 P がかかっている系の安定性でも同じような議論ができるので，結果は一般的である．

第四回熱力学レポート問題

福島孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

問題 1 「エントロピー」: Van der Waals 気体のエントロピーを求めよ．ただし、熱容量は理想気体と同様に定数としてよい．

問題 2 「エンタルピー」: エンタルピーは $H(S,P) = U + PV$ で定義される．このエンタルピーが完全な熱力学関数であることを説明せよ．また，このエンタルピーから求まる Maxwell の関係式を求めよ．

問題 3 「エントロピー増大則」: 断熱過程，あるいは外界と熱のやりとりをしない孤立系において，エントロピーは必ず増大することを示せ．また，みじかにエントロピーが増えている現象の例を挙げよ．

問題 4 「講義について」: 講義の感想などがあれば。。。

〆切は 8 月 8 日とする．提出先は 16-221A の前の封筒で，〆切後に講義の WEB ページに解答例を示する．