

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 (過去問から)」: この問題では, どんな気体かはわからないが, 状態方程式が与えられて, そこからエントロピーを求める問題である.

1. まず, 内部エネルギーの性質として, 体積に依存しないことを示す. エネルギー方程式に状態方程式を代入すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \left(\frac{\partial f(V)T}{\partial T}\right)_V - P = f(V)T - f(V)T = 0$$

となり, 温度一定のときに, 内部エネルギーの体積微分がゼロであることがわかった. つまり, 内部エネルギーは温度だけの関数であることが示された.

2. 定積熱容量は定数であるので, 前問の結果と合わせて, $dU = C_V dT$ となり, 第一法則と第二法則 ($dU = TdS - PdV$) より, エントロピーは,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + f(V)dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{1}{V-b}dV$$

となる⁴. この式は,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{V-b}\right)_V$$

を満たしているので, 完全微分が存在する. 実際に, $dS = d(C_V \log T + \log(V-b))$ であるので, 両辺積分すると,

$$S(T, V) = C_V \log T + \log(V-b) + S_0.$$

ここで, S_0 は積分定数である.

ちなみに, dU も温度で積分すると, 積分定数を U_0 として, $U(T, V) = C_V T + U_0$ と求まる. これらを合わせて, この気体の完全な熱力学関数 $S(U, V)$ の具体的な関数形を求めることができる:

$$S(U, V) = C_V \log \frac{U - U_0}{C_V} + \log(V-b)$$

この関数だけから, 熱力学関係式を使って, 状態方程式に戻ることはできる.

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, 第一法則と第二法則 ($dU = TdS - PdV$) を用いて,

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

⁴次元が合っていないのでちょっと気持ち悪いですね. 右辺の第二項の分子には気体定数に相当する定数が必要です.

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．最後にエントロピーが増大する身近な例を挙げてもらった．おおよそ熱力学的な考察のない例が極めて多かった．部屋が汚い例などは、高校の教科書にも載っていて，よく検定に引っかからないものだと関心する．これは熱力学的なエントロピーと言うことはできない．また，「何の」エントロピーが増えているかを意識することが必要だと注意したい．