

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⁶。この式は、

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

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ができる。

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、

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

⁶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,

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

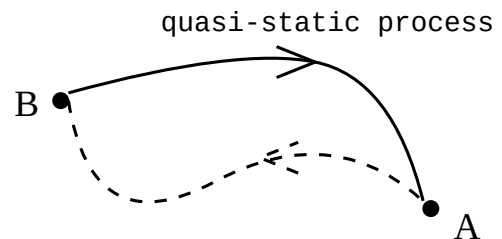
である。ここで T は熱を供給する熱源の温度である。

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。