

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, 状態方程式にヒントが与えられて, 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.

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,

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

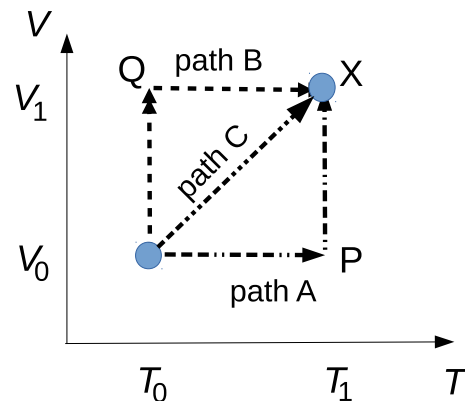
となる⁸.

エントロピー S は状態量であるので, 基準状態 (T_0, V_0) でのエントロピーを S_0 とすると, 状態 (T, V) まで好きな経路で積分して,

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

が得られる.⁹

やや不親切な気がしたので, どうやっても求まることを見تينることにする. 具体的に右図のような3つの経路について計算してみよう.



path A 基準状態を $O(T_0, V_0)$ 、終状態を $X(T_1, V_1)$ として, 経路 A を $A: O \rightarrow P \rightarrow X$ ととる. 途中の $O \rightarrow P$ は定積過程であり, $dV = 0$ となり, $P \rightarrow X$ は等温過程であり, $dT = 0$ であることに注意して, dS を経路に沿って積分してみる.

$$\begin{aligned} \int_{\text{path A}} dS &= \int_{O \rightarrow P} dS + \int_{P \rightarrow X} dS = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_V}{T'} dT' + \int_{V_0}^{V_1} \frac{1}{V' - b} dV' \\ &= C_V (\log(T_1) - \log(T_0)) + \log(V_1 - b) - \log(V_0 - b) \end{aligned}$$

⁸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.

⁹この式は,

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

を満たしているのて, 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, 上の結果が得られる. このあたりは講義では説明していない. 演習問題 A-3, A-4 を参照のこと.

$$S_0 = -C_V \log(T_0) - \log(V_0 - b) \text{ とすればよい。}$$

path B 経路 B は、 $B: O \rightarrow Q \rightarrow X$ とする。path A と定積と等温の順序を変えたわけだが、計算はほとんど同じとなる。

path C 今度は斜めに経路 C をとることにしよう。 t を媒介変数として、

$$C: \{(T(t), V(t)), 0 \leq t \leq 1\}$$

とする。

$$T(t) = T_0 + (T_1 - T_0)t, \quad V(t) = V_0 + (V_1 - V_0)t$$

となる。このとき、 $dT = (T_1 - T_0)dt$, $dV = (V_1 - V_0)dt$ であることに注意して、

$$\begin{aligned} \int_{\text{path C}} dS &= \int_0^1 \left(\frac{C_V}{T_0 + (T_1 - T_0)t} (T_1 - T_0)dt + \frac{1}{V_0 + (V_1 - V_0)t - b} (V_1 - V_0)dt \right) \\ &= [C_V \log(T_0 + (T_1 - T_0)t) + \log(V_0 + (V_1 - V_0)t - b)]_0^1 \\ &= C_V (\log(T_1) - \log(T_0)) + \log(V_1 - b) - \log(V_0 - b) \end{aligned}$$

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、

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

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。この情報だけから次々と必要な状態量を知ることができる。

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．定積熱容量を求めることはこの場合やや面倒である．定圧熱容量と定積熱容量の差は第一法則を用いると状態方程式の情報から導ける．状態方程式は完全な熱力学関数から導けるので，そこから求めることはできる．

レポート問題 4-3 「理想気体の熱力学関数」:

講義で出てきた熱力学関数の具体例を調べて、その意味を考えることがこの問題の目的である。

(1) まず、理想気体の完全な熱力学関数 $S(U, V)$ を求めてみる。そのために状態方程式と熱容量の性質が与えられている。まず、理想気体の状態方程式とエネルギー方程式より、

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

であることがわかる。内部エネルギーの等温での体積変化はない。つまり、

$$dU = C_V dT$$

であり、 C_V は定数であることから、 U_0 を定数として、 $U(T, V) = C_V T + U_0$ である。一方、熱力学の法則から、

$$dU = TdS - PdV, \implies dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{V}dV$$

となるが、これは前問と同様に積分してエントロピーを求めることができる。 S_0 を定数として、

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

となり、内部エネルギーの式を用いると、

$$S(U, V) = C_V \log\left(\frac{U - U_0}{C_V}\right) + R \log(V) + S_0 \quad (1)$$

となる。

(2) さて、一般論として、完全な熱力学関数から熱容量や状態方程式を導くことは講義で解説した。それは、この例としての理想気体において、他には何の情報もなく、あの理想気体の状態方程式とあの熱容量が導けることを主張している。本当にそんなことができるかを確かめてみるのがこの問題の趣旨である¹⁰。改めて、熱力学の法則より、 $dU = TdS - PdV$ なので、

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

¹⁰一般論でできているわけだから、できて当たり前である。ただし、実感として、確かめてみると、例えば式 (1) が急に偉く見えてくる。実験的・理論的にこの熱力学関数がわかればこの物質の物性がわかったことを意味する感じがわかってくる？

であるので、

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

の関係がある。いま、熱力学関数 $S(U, V)$ は式 (1) で与えられている。ただし、 C_V, R は定数である。それを代入してみる。

$$\frac{1}{T} = C_V \frac{1}{U - U_0}, \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

まず、第二式より状態方程式 $PV = RT$ が出てきた。また、第一式より、 $U = U_0 + C_V T$ となり、定積熱容量 $\tilde{C}_V$ は定義より、

$$\tilde{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

となり、定数であることが導かれた。