2013年度夏学期　熱力学（担当：加藤雄介）演習問題III 2013.06.14

以下の設問で必要があれば理想気体の内部エネルギーは$U = cNRT = cPV$で与えられる (Nはモル数、Rは気体定数) こと、エントロピー変化は

$$S(T, V, N) - S(T_0, V_0, N) = NR \ln \left(\frac{T^c V}{T_0^c V_0} \right)$$

で与えられることを用いてよい。

III-1　理想気体の断熱自由膨張におけるエントロピー変化

断熱自由膨張過程

$$(T_\mathrm{i}, V_\mathrm{i}, N) \to (T_\mathrm{f}, V_\mathrm{f}, N), \quad U(T_\mathrm{i}, V_\mathrm{i}, N) = U(T_\mathrm{f}, V_\mathrm{f}, N), \quad V_\mathrm{i} < V_\mathrm{f}$$

におけるエントロピー変化を理想気体の場合に求めよ。

III-2　I-1で扱った断熱膨張過程におけるエントロピー変化

大気圧P_aの大気下に、断面積Sの柱状の断熱容器がある。質量が無視できるほど軽く、かつ鉛直方向になめらかに動く断熱蓋（ふた）の上には、質量Mのおもりがひとつ載せてある。容器の内部には理想気体が入っており、圧力P_i, 体積V_i, 温度T_iの平衡状態 (これを状態Aと呼ぶ) にある。

この状態から蓋の上のおもりを速やかに取り除くと、蓋が上方に移動し、しばらくして容器内部の理想気体は再び平衡状態（これを状態Bと呼ぶ）に達した。そのときの気体の圧力は$P_\mathrm{f} = P_\mathrm{a}$であり、体積、温度はそれぞれ$V_\mathrm{f}^{(1)}$, $T_\mathrm{f}^{(1)}$であった。状態AからBになったときのエントロピー変化を求めよ。

III-3　熱接触によるエントロピー変化 (より一般の場合)

講義 (6/13 第10回) では同等な二つの物質間の熱接触におけるエントロピー変化を考えた。ここではより一般的に二つの物質A, Bの間の熱接触過程を考える。

A, Bは断熱壁に囲まれた容器内にあり、両者の間は固定された断熱壁で仕切られている。このときのA,Bそれぞれの始状態における温度、体積、モル数を(T_j, V_j, N_j) $(j = \mathrm{A}, \mathrm{B})$とする。ただし$T_\mathrm{A} \neq T_\mathrm{B}$とする。両者を仕切る壁を固定された透熱壁に置き換えてしばらくすると、AとBは熱平衡になり、両者の温度は等しくなった (それぞれの体積とモル数は変わらない)。A, Bそれぞれ定積熱容量$C_\mathrm{A}(T)$, $C_\mathrm{B}(T)$が温度に依存するものとして、この熱接触過程におけるエントロピー変化が正であることを示せ。

III-4　熱源のエントロピー変化 (定積熱容量が温度に依存する場合)

講義 (6/13 第10回) では熱源となる物質の定積熱容量が温度に依存しないとして、熱源のエントロピー変化を導いた。定積熱容量が温度に依存する物質を使って熱源とする場合でも、エントロピー変化ΔSが（受け取った熱）／(温度) で与えられることを示せ。

III-5　準静的過程で系が受け取る換算熱は、始状態と終状態だけで決まることの証明

講義 (6/06 第09回) で紹介したエントロピーの定義IIは準静的過程で系が受け取る換算熱は、始状態と終状態だけで決まり、その経路によらないことに基づいている。Carnotの原理が成り立つとすれば、これを導くことができる。始状態$(T_\mathrm{i}, V_\mathrm{i})$から終状態$(T_\mathrm{f}, V_\mathrm{f})$までの準静的過程は一般には断熱準静的過程と等温準静的過程から成り立っている。始状態に近い方からj番目の等温準静的過程のはじめの状態の温度と体積を$(T_j, V_{j,1})$とし終状態の温度と体積を$(T_j, V_{j,2})$とし、この過程で系が受け取る換算熱を

$q_j \equiv Q_j/T_j$ とする。断熱準静的過程では系は熱を受け取らないので、始状態 $(T_\mathrm{i}, V_\mathrm{i})$ から終状態 $(T_\mathrm{f}, V_\mathrm{f})$ までの準静的過程において系が受け取る換算熱は

$$\sum_j q_j \tag{1}$$

に等しい。$(T_\mathrm{i}, V_\mathrm{i})$ を通る断熱曲線 $(T_\mathrm{ad}(V), V)$ が $T = T_\mathrm{f}$ の線との交差する点を (T_f, V^*) とすると $\sum_j q_j$ は等温準静的過程

$$(T_\mathrm{f}, V^*) \to (T_\mathrm{f}, V_\mathrm{f})$$

で受け取る換算熱に等しいことを Carnot の原理を仮定して示せ。これは始状態と終状態だけで決まり、準静的過程の途中の経路 $(T_j, V_{j,1})$, $(T_j, V_{j,2})$ によらないので題意が示されたことになる。

ヒント

$(T_j, V_{j,1})$ を通る断熱曲線 $(T_\mathrm{ad}(V), V)$ が $T = T_\mathrm{f}$ の線との交差する点を $(T_\mathrm{f}, V^{(j)})$ とする。$(T_\mathrm{i}, V_\mathrm{i})$ を通る断熱曲線 $(T_\mathrm{ad}(V), V)$ が $T = T_\mathrm{f}$ の線との交差する点を (T_f, V^*) とすると $V^* = V^{(1)}$ である。

1. q_j は、等温準静的過程
$$(T_\mathrm{f}, V^{(j)}) \to (T_\mathrm{f}, V^{(j+1)})$$
において系が受け取る換算熱 q'_j に等しいことを Carnot の原理を仮定して示せ。
2. $$T_\mathrm{f} q'_j = U(T_\mathrm{f}, V^{(j+1)}) - U(T_\mathrm{f}, V^{(j)}) + \int_{V^{(j)}}^{V^{(j+1)}} P(T_\mathrm{f}, V')\mathrm{d}V'$$
より
$$\sum_j q_j = \sum_j q'_j$$
は
$$\frac{1}{T_\mathrm{f}}\left(U(T_\mathrm{f}, V_\mathrm{f}) - U(T_\mathrm{f}, V^*) + \int_{V^*}^{V_\mathrm{f}} P(T_\mathrm{f}, V')\mathrm{d}V'\right)$$
に等しい。

III-6　エントロピー定義 II から定義 I を導く

定義 II より、定義 I における一つ目の条件

条件１；断熱曲線上ではエントロピー一定

は直ちに示される。もう一つの条件

$$\textbf{条件 2};\ S(T, V) - S(T_0, V) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T', V)}{T'}\mathrm{d}T' \tag{2}$$

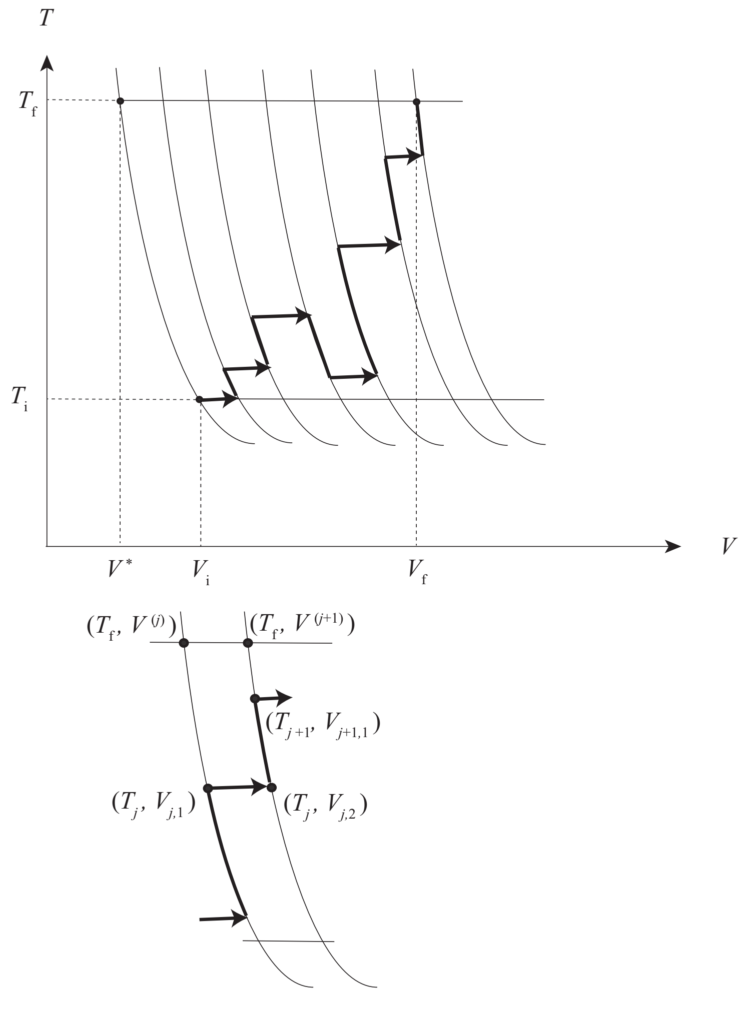

図 1: III-5 の図。全体図（左）と拡大図（右）

を導くために
準静的過程 $(T_\mathrm{i}, V) \to (T_\mathrm{f}, V)$ **において系が受け取る換算熱は**

$$\int_{T_\mathrm{i}}^{T_\mathrm{f}} \frac{C_V(T', V)}{T'} \mathrm{d}T'$$

に等しいことを以下示す。以下 $T_\mathrm{i} < T_\mathrm{f}$ とするが、それ以外の場合でも同様に証明できる。温度領域 $[T_\mathrm{i}, T_\mathrm{f}]$ を細かく分割し、

$$T_\mathrm{i} = T_0 < T_1 < T_2 \cdots < T_{n-1} < T_n = T_\mathrm{f}$$

となるように温度 $\{T_j\}_{j=0}^n$ をとる。$j = [1, n]$ に対して、(T_{j-1}, V) を通る断熱曲線と (T_j, V) を通る等温曲線の交点を (T_j, V_j) とする。

以下 (T_i, V) を始状態とし (T_f, V) を終状態とする準静的過程として
断熱準静的過程 $(T_{j-1}, V) \to (T_j, V_j)$ のあと等温準静的過程 $(T_j, V_j) \to (T_j, V)$ を行う過程 (過程 j と呼ぶ) を $j = 1, 2, 3 \cdots$ に対して順々に行う過程を考える。

過程 j において系が受け取る熱 Q_j は

$$Q_j = U(T_j, V) - U(T_{j-1}, V) + \int_{V_j}^{V} \left(P(T_j, V') - P(T_\mathrm{ad}(V'; T_j, V_j), V')\right) \mathrm{d}V' \tag{3}$$

となる。ここで $T_\mathrm{ad}(V'; T_j, V_j)$ は (T_j, V_j) を通る断熱曲線の体積 V' のときの温度である。準静的過程全体で受け取る換算熱 q_tot は

$$q_\mathrm{tot} = \sum_j \frac{Q_j}{T_j} = \sum_j \frac{U(T_j, V) - U(T_{j-1}, V)}{T_j} + \sum_j \frac{1}{T_j} \left(\int_{V_j}^{V} \left(P(T_j, V') - P(T_\mathrm{ad}(V'; T_j, V_j), V')\right) \mathrm{d}V' \right) \tag{4}$$

以下、$T_j = T_\mathrm{i} + j\Delta T$, $\Delta T = (T_\mathrm{f} - T_\mathrm{i})/n$ とする。

1. $$\lim_{n\to\infty} \sum_j \frac{U(T_j, V) - U(T_{j-1}, V)}{T_j} = \int_{T_\mathrm{i}}^{T_\mathrm{f}} \frac{C_V(T', V)}{T'} \tag{5}$$

   を示せ。

2. $$\lim_{n\to\infty} \sum_j \frac{1}{T_j} \int_{V_j}^{V} \left(P(T_j, V') - P(T_\mathrm{ad}(V'; T_j, V_j), V')\right) \mathrm{d}V' = 0 \tag{6}$$

   を示せ。

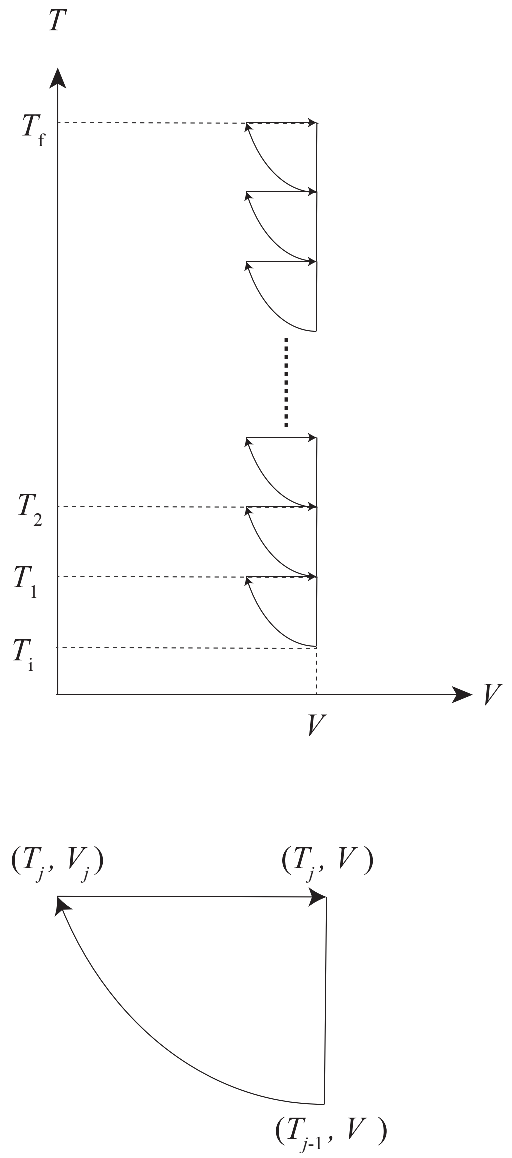

図 2: III-6 の図。全体図（上）と拡大図（下）