

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

採点基準

III-1, 2, 3 各 7 点で 21 点満点とし、以下の 4 段階

A - 16 点以上

B - 10~15 点

C - それ以下

D - 未提出、白紙

で評価しました。

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

よくできていました。何人か断熱自由膨張を準静的仮定と間違えて、ポアソンの式

$$T^c V = constant \quad (1)$$

を用いて $\Delta S = 0$ としてしまった人がいましたが、断熱自由膨張過程は不可逆なので (1) 式は成り立ちません。これは III-2 の問題に関しても言えます。おもりを速やかに取り除く過程は不可逆です。

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

よくできていました。問題文にはどの物理量を用いて答えるかを指定されていなかったため、様々な形での解答がありました。最終的な式がどんな形であっても、計算が合っていれば丸にしました。“観測しやすい量”という視点から、式を整理してくれた人が何人かいました。良い着眼点だと思います。その点から言うと、質量 M 、重力加速度 g 、大気圧 P_a 、容器の断面積 S は測定しやすく、また、温度よりも体積の方が測りやすいでしょう。式は少し複雑になります。ただ、この問題に関しては モル数 N と重力加速度 g は与えられていなかったもので、一言添えるか消去してください。

III-3 熱接触によるエントロピー変化（より一般の場合）

よくできていました。しかし、なぜか理想気体で解いている人が数人いました。問題文には温度に依存する定積熱容量が定義されていますし、前回のレポートで痛い目に合っている人がたくさんいたはずなのですが...

エントロピー変化 ΔS 、および終状態の温度 T_f が始状態の温度 T_A, T_B の関数であると考え、偏微分を駆使して証明してくれた人が何人かいました。面白いと思ったので別解として紹介します。

別解

熱平行に達したとき、物質 A, B の温度は等しくなる。このときの温度を T_f とおく。 T_f は A, B の始状態の温度 T_A, T_B に依存するため、これらの関数であると考えることができる。

$$T_f = T_f(T_A, T_B). \quad (2)$$

また、 $T_A < T_f(T_A, T_B) < T_B$ としても一般性を失わない。断熱過程であるため、全系での熱の収支は 0 である。

$$\int_{T_A}^{T_f} C_A(T) dT + \int_{T_B}^{T_f} C_B(T) dT = 0. \quad (3)$$

これを T_A で偏微分すると、

$$C_A(T_f) \frac{\partial T_f}{\partial T_A} - C_A(T_A) + C_B(T_f) \frac{\partial T_f}{\partial T_A} = 0 \quad (4)$$

を得る。まとめると

$$[C_A(T_f) + C_B(T_f)] \frac{\partial T_f}{\partial T_A} = C_A(T_A) \quad (5)$$

となる。

一方、エントロピー変化は

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_f} \frac{C_A(T)}{T} dT + \int_{T_B}^{T_f} \frac{C_B(T)}{T} dT \quad (6)$$

と書け、これを T_A で偏微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T_A} (\Delta S) &= \frac{C_A(T_f)}{T_f} \frac{\partial T_f}{\partial T_A} - \frac{C_A(T_A)}{T_A} + \frac{C_B(T_f)}{T_f} \frac{\partial T_f}{\partial T_A} \\ &= \frac{1}{T_f} \left[C_A(T_f) \frac{\partial T_f}{\partial T_A} + C_B(T_f) \frac{\partial T_f}{\partial T_A} \right] - \frac{C_A(T_A)}{T_A} \\ &= \frac{C_A(T_A)}{T_f} - \frac{C_A(T_A)}{T_A} \quad (\because (5) \text{ より}) \\ &= \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_A} \right) C_A(T_A) > 0 \quad (\because T_A < T_f \text{ より}) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。よってエントロピー変化 ΔS は温度 T_A の減少関数である。

ここで、 $0 < T_A < T_B$ より $\Delta S > \Delta S|_{T_A=T_B}$ であり、始状態の A, B の温度が等しければ熱接触させてもエントロピー変化はないため、 $\Delta S|_{T_A=T_B} = 0$ である。ゆえに $\Delta S > 0$ であることが示された。

(証明終わり)

講義に対する要望、苦情、意見

- 授業は分かりやすい。エントロピーの概念もすんなり理解できた。
- 偏微分の授業はつい最近数 IB で習ったばかりだったので退屈だった。
- エントロピーの概念があまりに抽象的で苦労している。ただ、定義は分かりやすく、数量的に扱う分には楽である。
- 今回のレポートは少し簡単すぎた。
- 問題に最終的な答えに含めてよい文字の指定がなかったので、どこまで式変形すれば良いのか分からなかった。試験では最終的な答えに含めてよい文字を指定してほしい。
- 熱力学ではまだ古典的な内容しか学習していないためか、熱力学と先端技術との結びつきが分からない。研究の最先端では熱力学がどのように関わっているのか少し説明してほしい。

質問

このエントロピー変化に関する条件は理想気体なら常に成り立つのでしょうか？

解答

“このエントロピー変化に関する条件” が何を指しているのかよくわかりませんが、

$$\Delta S = NR \ln \left(\frac{T^c V}{T_0^c V_0} \right) \quad (8)$$

を指しているならば、これは理想気体であればいつでも成立しますし、

$$\Delta S = \int \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (9)$$

を指しているならば、これは理想気体でなくても成立します。

ただし、状態変化の過程において相転移がある場合には比熱が発散するなど、特殊な状況においてはこれらの式が成立しない場合があります。興味がある人は

田崎晴明著 『熱力学—現代的な視点から』培風館 7-7 節、付録 E

清水明著 『熱力学の基礎』東京大学出版社 § 13, § 15

あたりを参照して下さい。