

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

(文責: 黒澤)

2013 年 7 月 18 日

## III-1 理想気体の断熱自由膨脹におけるエントロピー変化

断熱自由膨脹過程では系は仕事をせず内部エネルギーは変わらないから、理想気体の内部エネルギーの式  $U = cNRT$  から  $cNRT_i = cNRT_f$ 、すなわち  $T_i = T_f$  が分かる。よってエントロピーの変化  $\Delta S$  は

$$\Delta S = NR \ln \left( \frac{T_f^c V_f}{T_i^c V_i} \right) = NR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (1)$$

## III-2 I-1 で扱った断熱膨脹過程におけるエントロピー変化

系の物質量を  $N$ 、重力加速度を  $g$  とする。

$$P_f = P_a, \quad P_i = P_f + Mg/S, \quad P_i V_i = NRT_i, \quad P_f V_f^{(1)} = NRT_f^{(1)},$$

また熱力学第一法則より  $-P_a(V_f^{(1)} - V_i) = cNR(T_f^{(1)} - T_i)$  だから

$$T_f^{(1)} = \frac{1}{c+1} \left( \frac{P_a}{P_a + Mg/S} + c \right) T_i \quad (2a)$$

$$V_f^{(1)} = \frac{1}{c+1} \left( 1 + c \frac{P_a + Mg/S}{P_a} \right) V_i \quad (2b)$$

よってエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S &= NR \ln \left( \frac{T_f^{(1)c} V_f^{(1)}}{T_i^c V_i} \right) \\ &= c \frac{V_i(P_a + Mg/S)}{T_i} \ln \left\{ \frac{1}{c+1} \left( \frac{P_a}{P_a + Mg/S} + c \right) \right\} + \frac{V_i(P_a + Mg/S)}{T_i} \ln \left\{ \frac{1}{c+1} \left( 1 + c \frac{P_a + Mg/S}{P_a} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

## III-3 熱接触によるエントロピー変化 (より一般の場合)

エントロピーは状態量であるから、始状態と終状態が同じであれば準静的に熱が出入りしているとして計算してもよい。考える系は定積であり、熱の移動は内部エネルギーの変化である。 $T_A < T_B$  を仮定して、B から A に熱  $\Delta Q = \Delta U_A = -\Delta U_B$  (定積比熱  $C_A$ 、 $C_B$  は常に正だから  $\Delta Q > 0$ ) が移動したときの系全体のエントロピー変化を考え

る。終状態の温度を  $T_f$  と書くことにすると  $T_A < T_f < T_B$  だから

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_A}^{T_f} \frac{C_A(T)}{T} dT + \int_{T_B}^{T_f} \frac{C_B(T)}{T} dT \\ &> \int_{T_A}^{T_f} \frac{C_A(T)}{T_f} dT + \int_{T_B}^{T_f} \frac{C_B(T)}{T_f} dT \\ &= \frac{1}{T_f} \left( \int_{T_A}^{T_f} C_A(T) dT + \int_{T_B}^{T_f} C_B(T) dT \right) = \frac{\Delta U_A + \Delta U_B}{T_f} = 0\end{aligned}\quad (4)$$

すなわち温度差がある系 A と B の間で熱が移動するとき A と B を合わせた系のエントロピーは増加する。

(ここでは、考えている温度領域で相転移は起きないとした。)

### 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)

熱源は熱容量が無限大とみなせ始状態から終状態に至るまで系の温度  $T$  が変化しないと考えることができるから

$$\int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{C_V(T')}{T'} dT' = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{dU}{T'} = \frac{1}{T} \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dU = \frac{\Delta U}{T}\quad (5)$$

すなわち熱源のエントロピー変化は (熱源が受け取った熱)/(熱源の温度) で与えられる。

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

$(T_f, V^{(j)}) \rightarrow (T_f, V^{(j+1)})$  で系が受けとる熱を  $Q'_j$  とすると、 $(T_j, V_{j,1}) \rightarrow$  準静的等温過程  $\rightarrow (T_f, V_{j,2}) \rightarrow$  準静的断熱過程  $\rightarrow (T_f, V^{(j+1)}) \rightarrow$  準静的等温過程  $\rightarrow (T_f, V^{(j)}) \rightarrow$  準静的断熱過程  $\rightarrow (T_j, V_{j,1})$  なるサイクルは、準静的な等温-断熱-等温-断熱過程からなる Carnot サイクルである (図 1)。Carnot の原理より、等温過程で熱源から吸収 (放出) した熱の大きさの比は絶対温度の比であるから

$$\frac{Q_j}{Q'_j} = \frac{T_j}{T_f}\quad (6)$$

すなわち

$$q_j = \frac{Q_j}{T_j} = \frac{Q'_j}{T_f} = q'_j\quad (7)$$

であり、換算熱  $q_j$  と  $q'_j$  は等しい。ここで

$$Q'_j = U(T_f, V^{(j+1)}) - U(T_f, V^{(j)}) + \int_{V^{(j)}}^{V^{(j+1)}} P(T_f, V') dV'\quad (8)$$

であるから、

$$\begin{aligned}\sum_j q_j &= \sum_j q'_j = \frac{1}{T_f} \sum_j Q'_j \\ &= \frac{1}{T_f} \sum_j \left( U(T_f, V^{(j+1)}) - U(T_f, V^{(j)}) + \int_{V^{(j)}}^{V^{(j+1)}} P(T_f, V') dV' \right) \\ &= \frac{1}{T_f} \left( U(T_f, V_f) - U(T_f, V^*) + \int_{V^*}^{V_f} P(T_f, V') dV' \right)\end{aligned}\quad (9)$$

すなわち準静的断熱過程と準静的等温過程の間に系が得る換算熱は、準静的等温過程  $(T_f, V^*) \rightarrow (T_f, V_f)$  で得る換算熱に等しい。

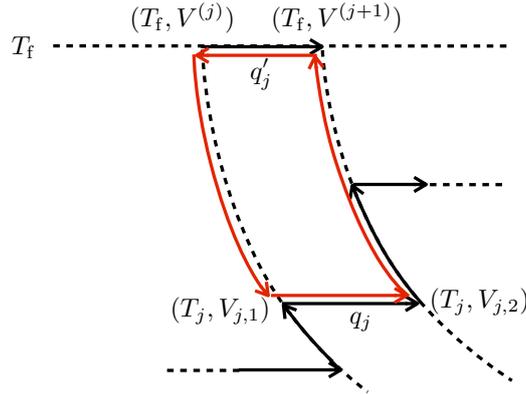


図1 考える Carnot サイクル

### III-6 エントロピー定義IIから定義Iを導く

1.

区分求積法より

$$\begin{aligned}
 \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_j \frac{U(T_j, V) - U(T_{j-1}, V)}{T_j} &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_j \frac{U(T_{j-1} + \Delta T, V) - U(T_{j-1}, V)}{\Delta T} \frac{1}{T_j} \Delta T \\
 &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_j [C_v(T_{j-1}, V) + O(\Delta T)] \frac{1}{T_j} \Delta T \\
 &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v(T', V)}{T'} dT'
 \end{aligned} \tag{10}$$

2.

考えている準静的断熱-等温過程を組合せた過程(図2)をP-V図で表わすと図3のようになる。過程でとりうる圧力の最大値を  $P_{\max}$ 、最小値を  $P_{\min}$  とし、始状態の圧力を  $P_i$ 、終状態の圧力を  $P_f$  とする。また体積の  $V$  からの最大のずれを  $\Delta V_{\max}$  とする。過程に行なわれる仕事の大きさ  $\Delta W = \sum_j \int_{V_j}^V [P(T_j, V') - P(T_{\text{ad},j}(V'), V')] dV'$  は ( $T_{\text{ad},j}(V') \equiv T_{\text{ad}}(V'; T_j, V_j)$  とした)、 $P_{\min}$ 、 $P_{\max}$ 、 $\Delta V_{\max}$  を用いて

$$\Delta W \leq (P_{\max} - P_{\min}) \Delta V_{\max} \tag{11}$$

と上から抑えることができる(図3)。  $n \rightarrow \infty$  の極限を考えると

$$P_{\max} = \max(P_i, P_f), \quad P_{\min} = \min(P_i, P_f), \quad \Delta V_{\max} = 0 \tag{12}$$

であるから、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta W \leq |P_f - P_i| \Delta V_{\max} = 0 \tag{13}$$

である。  $T_j \geq T_i > 0$  だから

$$\begin{aligned}
 0 &\leq \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_j \frac{1}{T_j} \int_{V_j}^V [P(T_j, V') - P(T_{\text{ad},j}(V'), V')] dV' \\
 &< \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_j \frac{1}{T_i} \int_{V_j}^V [P(T_j, V') - P(T_{\text{ad},j}(V'), V')] dV' \\
 &= \lim_{\Delta W \rightarrow 0} \frac{1}{T_i} \Delta W \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{14}$$

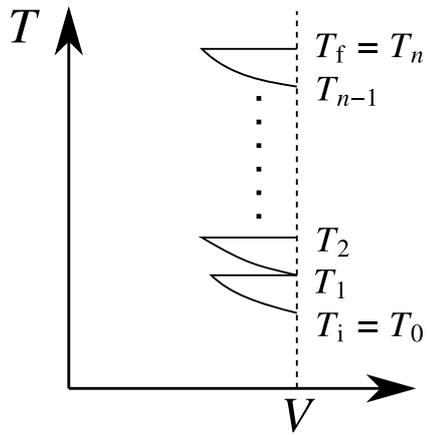


図2  $T$ - $P$  図で表わした過程  $j$  ら

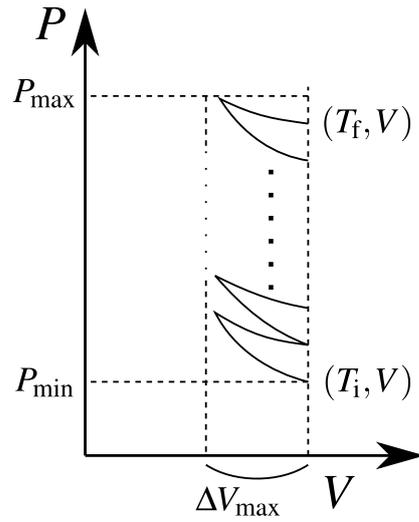


図3  $P$ - $V$  図で表した過程  $j$  ら。過程で行なわれる仕事の大きさは  $V = V$  と断熱曲線、等温曲線で囲まれた面積になっている。

よって準静的過程  $(T_i, V) \rightarrow (T_f, V)$  において系が受けとる換算熱は  $\int_{T_i}^{T_f} dT' C_v(T', V)/T$  に等しい。