

2013年度夏学期 熱力学 (担当: 加藤雄介) 演習問題 IV 解答
(文責: 黒澤 IV-1 から 5, 篠崎 IV-6 から 10)

IV-1 冷蔵庫

カルノー機関においては

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \quad (1)$$

だから $Q_H = Q_L + W_{\text{ex}}$ より

$$\frac{Q_L + W_{\text{ex}}}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \quad (2)$$

すなわち

$$W_{\text{ex}} = \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right) Q_L \quad (3)$$

IV-2 冷蔵庫

冷蔵庫は、電気が仕事をすることによって冷蔵庫内部から冷蔵庫外部に熱を運ぶ機械である。もし冷蔵庫のドアを開け放しておくと、冷蔵庫の内部と外部で自由に熱の出入りができることになり、結果として冷蔵庫が仕事した分だけ部屋の温度が上がることになる。¹

IV-2 補足

通常の冷蔵庫では、外部と内部で圧力 P が等しいと考えられる。冷蔵庫の内部の体積を V 、冷えた冷蔵庫の内部の気体の物質および温度を N_{cold} 、 T_{cold} 、冷えていない冷蔵庫のそれを N_{warm} 、 T_{warm} とすると理想気体の状態方程式 $PV = NRT$ より

$$PV = N_{\text{cold}}RT_{\text{cold}}, \quad PV = N_{\text{warm}}RT_{\text{warm}} \quad (4)$$

つまり $N_{\text{cold}}T_{\text{cold}} = N_{\text{warm}}T_{\text{warm}}$ である。理想気体の内部エネルギー U は $U = cNRT$ だから、冷えた冷蔵庫と冷えていない冷蔵庫の内部エネルギーは等しい。一方、内部のエントロピーは冷えている場合と冷えていない場合で異なる。これは通常の冷蔵庫やクーラーは内部のエネルギーを減らす装置ではなく、内部のエネルギーの形態を変える装置であることを意味している。

IV-3 非理想気体のエントロピーと内部エネルギー

1. 物質依存性はここでは考えないため、 $N = N_0 = \text{定数}$ とし、定積過程 $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V_0)$ (過程 1) と定温準静的過程 $(T, V_0) \rightarrow (T, V)$ (過程 2) からなる過程を考える (図 1)。過程 1 での内部エネルギーの変化 dU_1 は

$$dU_1 = \int_{T_0}^T C_v(T', V_0, N_0) dT' = \int_{T_0}^T \gamma N_0 dT' = \gamma N_0 (T - T_0) \quad (5)$$

¹クーラーは内部が室内、外部が屋外である冷蔵庫とみなすことができる。

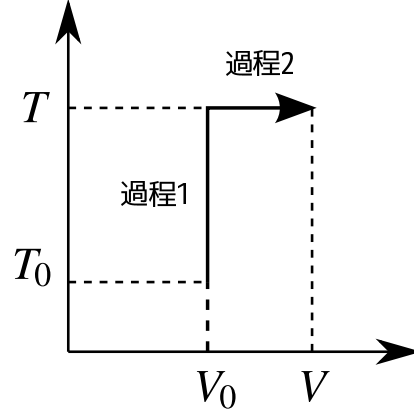


図 1: 定積過程と定温準静的過程からなる $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$ 過程。

である。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

を用いると状態方程式 $P = \lambda(N/V)^\alpha T^\beta$ より過程 2 での内部エネルギー変化 dU_2 は

$$\begin{aligned} dU_2 &= \int_{V_0}^V \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV' \\ &= \int_{V_0}^V \left[-\lambda \left(\frac{N}{V'}\right)^\alpha T^\beta + \lambda \beta \left(\frac{N}{V'}\right)^\alpha T^\beta \right] dV' \\ &= (\beta - 1) \lambda N^\alpha T^\beta \frac{1}{-\alpha + 1} \left[V'^{-\alpha+1} \right]_{V_0}^V \\ &= -\frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \lambda N^\alpha T^\beta (V^{-\alpha+1} - V_0^{-\alpha+1}) \end{aligned} \quad (7)$$

($\alpha \neq 1, \beta \neq 1$)。よって基準点 (T_0, V_0) の内部エネルギーを U_0 とすると

$$\begin{aligned} U(T, V) &= U_0 + dU_1 + dU_2 \\ &= U_0 + \gamma N_0 (T - T_0) - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \lambda N^\alpha T^\beta (V^{-\alpha+1} - V_0^{-\alpha+1}) \end{aligned} \quad (8)$$

である。

2. 過程 1 でのエントロピー変化 dS_1 は

$$dS_1 = \int_{T_0}^T \frac{C_v(T', V_0, N_0)}{T'} dT' = \int_{T_0}^T \frac{\gamma N_0}{T'} dT' = \gamma N_0 \ln \frac{T}{T_0} \quad (9)$$

また過程 2 でのエントロピー変化 dS_2 は

$$\begin{aligned} dS_2 &= \int_{V_0}^V \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV' = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV' \\ &= -\lambda \frac{\beta}{\alpha - 1} N^\alpha T^{\beta-1} (V^{-\alpha+1} - V_0^{-\alpha+1}) \end{aligned} \quad (10)$$

よって基準点 (T_0, V_0) のエントロピーを S_0 とすると

$$S(T, V) = S_0 + \gamma N_0 \ln \frac{T}{T_0} - \lambda \frac{\beta}{\alpha - 1} N^\alpha T^{\beta-1} (V^{-\alpha+1} - V_0^{-\alpha+1}) \quad (11)$$

である。

3. 準静的断熱過程においてはエントロピー S が一定だから、 T と V で表示した断熱曲線は

$$\gamma N_0 \ln \frac{T}{T_0} - \lambda \frac{\beta}{\alpha - 1} N^\alpha T^{\beta-1} (V^{-\alpha+1} - V_0^{-\alpha+1}) = \text{constant} \quad (12)$$

である。

IV-4 ヘルムホルツの自由エネルギー

N を一定とした場合ヘルムホルツの自由エネルギー F は $F = U - ST$ より

$$F(T, V) = U(T, V) - S(T, V)T = cNRT - NRT \ln \left(\frac{T^c V}{T_0^c V_0} \right) \quad (13)$$

IV-5 ヘルムホルツの自由エネルギー

始状態および終状態のヘルムホルツ自由エネルギー F_i, F_f は物質量を N として

$$F_i = cNRT - NRT \ln \left(\frac{T^c V_i}{T_0^c V_0} \right), \quad F_f = cNRT - NRT \ln \left(\frac{T^c V_f}{T_0^c V_0} \right) \quad (14)$$

よって終状態から始状態に定温過程で戻すために外力がする仕事の最小値 $W_{\text{in, min}}$ は

$$W_{\text{in, min}} = -(F_i - F_f) = NRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (15)$$

IV-6 ギブスの自由エネルギーの自然な変数

$F(T, V(T, P))$ とみなすと

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (16)$$

を得る。条件

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P \quad (17)$$

より

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P = -S - P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (18)$$

である。 $G = F + PV$ の両辺を、 P を固定して T で偏微分すると

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = -S - P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = -S \quad (19)$$

を得る。一方、

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = -P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad (20)$$

より $G = F + PV$ の両辺を、 T を固定して P で偏微分すると

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_T + P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T + V = -P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T + P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T + V = V \quad (21)$$

を得る。

IV-7 内部エネルギーの自然な変数

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (22)$$

より

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V. \quad (23)$$

従って第一式

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T \quad (24)$$

を得る。一方、断熱準静的過程、つまりエントロピー一定の過程において

$$\Delta U = - \int_V^{V+\Delta V} P_{\text{ad}}(V') dV' \quad (25)$$

が成り立つから、これを微分の形に直せば

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P \quad (26)$$

を得る。

IV-8 エンタルピーの自然な変数

$U(S, V(P, S))$ とみなせば

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_P = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P. \quad (27)$$

問 IV-7 の結果

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P \quad (28)$$

より

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_P = T - P \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \quad (29)$$

である。 $H = U + PV$ の両辺を、 P を固定して S で微分すると

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P = T - P \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P = T \quad (30)$$

を得る。一方、

$$\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S = -P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S \quad (31)$$

より $H = U + PV$ の両辺を、 S を固定して P で微分すると

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_S + P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S + V = -P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S + P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S + V = V \quad (32)$$

を得る。

IV-6, 7, 8 別解 (Legendre 変換)

一般的な熱力学関数 $L(x, y, z, \dots)$ を考える。ここで x, y, z, \dots は自然な変数である。熱力学関数 L は全微分表示² で

$$dL(x, y, z, \dots) = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (35)$$

と表せる。ここで X, Y, Z, \dots は x, y, z, \dots の関数である。今、例えば x という熱力学関数よりも X という熱力学関数の方が実験的に制御しやすい等の事情があるとしよう。そのとき x, y, z, \dots の関数 L よりも X, y, z, \dots の関数 \tilde{L} の方が取り扱いやすい。そこで、

$$\tilde{L} \equiv L - Xx \quad (36)$$

を考える。こうすると

$$\begin{aligned} d\tilde{L}(X, y, z, \dots) &= dL(x, y, z, \dots) - Xdx - xdX \\ &= -xdX + Ydy + Zdz + \dots \end{aligned} \quad (37)$$

となり、より取り扱いやすい関数 $\tilde{L}(X, y, z, \dots)$ が定義できる。この操作を Legendre 変換といい、これを用いると IV-6, 7, 8 で求めるべき熱力学関数をより機械的に導出することができる³。

²多変数関数 $f(x, y, z, \dots)$ を考える。変数 x, y, z, \dots がそれぞれ微少量 dx, dy, dz, \dots 変化したとき、関数 f の変化量が

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz + \dots \quad (33)$$

と書けるとき、この形式を全微分という。例えば 2 変数関数 $f(x, y)$ に対して全微分 $df = Pdx + Qdy$ が定義できる必要十分条件は

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (34)$$

である。

³Legendre 変換の幾何学的な意味は、田崎晴明『熱力学—現代的な視点から』培風館の第 8 章に解説があります。また、相転移がある時は熱力学関数を微分できない場合があります。その場合の Legendre 変換に関しては、『熱力学—現代的な視点から』や清水明『熱力学の基礎』東京大学出版社の第 11 章に詳しい解説が載っています。

与えられた式

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P \quad (38)$$

よりヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ は全微分表示で

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV = -SdT - PdV \quad (39)$$

と表せる。ギブスの自由エネルギー $G(T, P) = F + PV$ は全微分表示で

$$\begin{aligned} dG &= \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T dP = dF + PdV + VdP \\ &= (-SdT - PdV) + PdV + VdP \\ &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (40)$$

と表せ、ここからすぐに

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \quad (\text{IV-6 の答え}) \quad (41)$$

が得られる。

同様に、内部エネルギー $U(S, V) = F + TS$ に対して

$$\begin{aligned} dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV = dF + TdS + SdT \\ &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (42)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P \quad (\text{IV-7 の答え}), \quad (43)$$

エンタルピー $H(S, P) = U + PV$ に対して

$$\begin{aligned} dH &= \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P dS + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S dP = dU + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned} \quad (44)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = V \quad (\text{IV-8 の答え}) \quad (45)$$

を得る。

IV-9 マクスウェルの関係式

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P \quad (46)$$

より

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \right) = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad (47)$$

を示せる。同様にして

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \quad (48)$$

より

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = -\frac{\partial}{\partial P} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T \right) = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \quad (49)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P \quad (50)$$

より

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \right) = -\left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V, \quad (51)$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = V \quad (52)$$

より

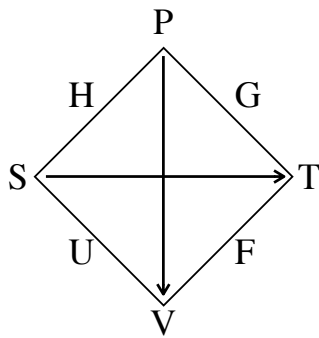
$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \frac{\partial}{\partial P} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S \right) = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \quad (53)$$

を得る。通常はこれにさらに粒子数 N (または化学ポテンシャル μ) を自然な変数に加え、計 12 個の関係式が得られる (参考: 久保亮五『熱学・統計力学』裳華房 第3章)。これらをマクスウェル関係式という。

補足 (熱力学の四角形)

熱力学関数の関係は図のようになる。これは熱力学の四角形と呼ばれ、これだけで IV-6, 7, 8, 9 の関係を一瞬で書ける。

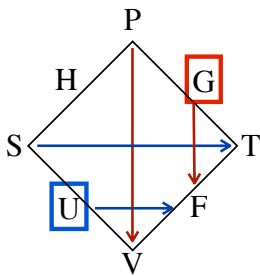
IV-6,7,8,9 で導出した関係式は証明せよと言われぬ限り証明なしに用いてよい。すぐに使えるように覚えてしまうことは悪いことではないと思う。ただし、IV-6,7,8,9 は熱力学関数が P, V, T, S, H, G, U, H のみであったのでこの四角形ですべて覚えられるが、他にも粒子数 N や化学ポテンシャル μ を用いるこ



熱力学の四角形。覚え方は

my GirlFrend GoT a SHiP to SUrVive.

矢印の方向は符号を表し、順方向なら+、逆方向なら-になる。



例えば

$$G = F + PV$$

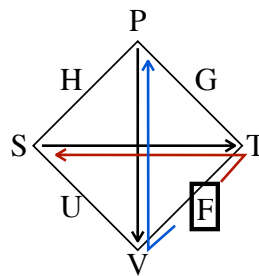
$$U = F + ST$$

同様に

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

などなど



一番近いもので偏微分

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P$$

同様に

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = V$$

が得られる

他にも使い方いろいろ

とも多い。他にも熱力学関数には $J = F - G$, $\Psi = -F/T$ (Messieu 関数), $\Phi = -G/T$ (Planck 関数), $q = -J/T$ (Krameres 関数) なるものもある。これらのような熱力学量を用いようとするれば IV-6,7,8,9 と同様の計算をする必要があるので証明法は覚えておくべきである。

IV-10 定圧過程でのエントロピー変化

$$d'Q = dU + PdV, \quad dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (54)$$

より、

$$d'Q = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) dV. \quad (55)$$

また、エンタルピー $H = U + PV$ より $dU + PdV = dH - VdP$ であるから

$$d'Q = dH - VdP. \quad (56)$$

$H = H(T, P)$ とみなすと、

$$d'Q = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left(\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T - V \right) dP \quad (57)$$

と書ける。

等積過程の熱容量は $dV = 0$ としたときの $d'Q/dT$ であるから (55) より

$$C_v = \left. \frac{d'Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V. \quad (58)$$

これを積分の形に直せば

$$\Delta S = \int_T^{T+\Delta T} \frac{C_v}{T'} dT' \quad (59)$$

を得る。

定圧過程の熱容量は $dP = 0$ としたときの $d'Q/dT$ であるから (57) より

$$C_p = \left. \frac{d'Q}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P. \quad (60)$$

これを積分の形に直せば

$$\Delta S = \int_T^{T+\Delta T} \frac{C_p}{T'} dT' \quad (61)$$

を得る。

IV-10 別解

$d'Q = TdS$ より等積過程では

$$C_v = \left. \frac{d'Q}{dT} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \quad (62)$$

準静的定圧過程では

$$C_p = \left. \frac{d'Q}{dT} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P \quad (63)$$

が得られる。これらを積分の形に直せば、等積過程について

$$\Delta S = \int_T^{T+\Delta T} \frac{C_v}{T'} dT', \quad (64)$$

定圧過程において

$$\Delta S = \int_T^{T+\Delta T} \frac{C_p}{T'} dT' \quad (65)$$

を得る。