2009 年度前期熱と波動論基礎 プリント (7 月 16 日)

担当 吉森 明

宿題の解答(7 月 9 日出題)

問題の訂正 また問題に間違えがありました。誠に申し訳ありません。「エントロピーを定義から計算しなさい。」となっていましたが、「エントロピー変化を定義から計算しなさい」の間違えです。謹んでお詫び致します。

問題 ピストンに入った理想気体 (

$$PV = nRT \tag{1}$$

も

$$U(V,T) = U(V',T) \tag{2}$$

も両方満たす) を温度 T の熱源に付けたまま、体積 V から V' に準静膨張させた時のエントロピー**変化**を定義から計算しなさい。ただし、$\Theta(T) = T$ とする。また、この計算から、自由膨張が不可逆過程である事を示しなさい。

解答 エントロピー (変化) の定義

$$S(V',T) - S(V,T) \equiv \frac{\Delta Q}{\Theta(T)} \tag{3}$$

今は、$\Theta(T) = T$ とする。

第 1 法則を考えると、$\Delta U = \Delta Q + W$ で、$\Delta U = U(V',T) - U(V,T)$ だから、(2) 式から $\Delta U = 0$ が示せる。ゆえに、$\Delta Q = -W$ となる。

今、$\boxed{\text{準静過程}}$ なので、

$$W = -\int_V^{V'} P(V_1,T)dV_1 \tag{4}$$

(後で説明)。(1) 式から $P = P(V,T) = nRT/V$ だから、これを代入

$$W = -\int_V^{V'} \frac{nRT}{V_1}dV_1 = -nRT\int_V^{V'} \frac{dV_1}{V_1}A \tag{5}$$

$$= -nRT\left[\ln V_1\right]_V^{V'} = -nRT\ln\frac{V'}{V} \tag{6}$$

したがって、

$$\Delta Q = nRT\ln\frac{V'}{V} \tag{7}$$

ゆえに

$$S(V',T) - S(V,T) = nR\ln\frac{V'}{V} \tag{8}$$

これがエントロピー変化になる。

また自由膨張では、$V' > V$ なので、$S(V',T) > S(V,T)$ だから V から V' の変化は起こるが、逆はエントロピーの増大則に反するので起こらない。ゆえに不可逆過程。

授業要点

3(d)(2) $\Theta(T)$ の計算

○ 理想気体 ((1) 式も (2) 式も両方満たす) を使って、カルノーサイクルをつくる。カルノーの定理から Q_h と Q_l を計算すれば良い。

○ 絶対温度 T_h で V から V' に体積を増やす。宿題同様に $Q_h = -W$ だから W を計算すれば良い。体積を少しだけ動かしたときの体積変化を ΔV とすると、その時の仕事 δW は準静過程なので、

$$\delta W(V) = -P(V,T)\Delta V \tag{9}$$

V から V' は大きいが、$V_i = V + i\Delta V (i = 0, \dots, N)$ という風に分割する。ここで、$N = (V' - V)/\Delta V$

$$W = \sum_{i=0}^{N} \delta W(V_i) = -\sum_{i=0}^{N} P(V_i,T)\Delta V \tag{10}$$

$\Delta V \to 0$ で

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P(V,T)dV \tag{11}$$

これから

$$Q_h = nRT_h \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad Q_l = nRT_l \ln\frac{V_2'}{V_1'} \tag{12}$$

○ V_1 と V_1'、V_2 と V_2' の関係

　第 1 法則 $\Delta U = Q + W$ で $Q = 0$ だから $\Delta U = W$ となる。W を計算するために微小な変化を考える。$\Delta U = U(V + \Delta V, T + \Delta T) - U(V,T)$ だが、(2) 式より内部エネルギーは V によらないので、あらたに $U = U(T)$ とすると、$\Delta U = U(T + \Delta T) - U(T)$ と書ける。ΔT は微小なのでテーラー展開して、ΔT^2 以上の項を無視すると、

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T = C_V \Delta T \tag{13}$$

ここで、C_V は定積比熱。今準静なので、$W=-P\Delta V$ だから、$\Delta U = W$ から $C_V \Delta T = -P\Delta V$ が示せる。P に状態方程式を代入すると

$$C_V \Delta T = -\frac{nRT}{V}\Delta V \tag{14}$$

ゆえに

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{C_V}{nRT}V = f(T)V \qquad \text{ここで } f(T) = -\frac{C_V}{nRT} : V \text{ を含まない} \tag{15}$$

極限を取ると $dV/dT = f(T)V$ で、この微分方程式は一般に解けて (詳細は省略)、$V = Ce^{F(T)}$ と書ける。ここで、$F(T) = \int_{T_h}^{T} f(T')dT'$ で C は積分定数。今、$T = T_h$ で $V = V_1$ と分っているとすると、$V_1 = Ce^{F(T_h)}$、$F(T_h) = 0$ だから $C = V_1$ となる。別の断熱曲線で、$T = T_h$ のとき $V = V_2$ となるとすると、$C = V_2$ が結論される。これらのことから $V_1' = V_1 e^{F(T_l)}$、$V_2' = V_2 e^{F(T_l)}$ が導けるので、結局

$$\frac{V_1'}{V_2'} = \frac{V_1}{V_2} \tag{16}$$

○ この (16) 式を (12) 式に使うと、

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{nRT_h \ln V_2/V_1}{nRT_l \ln V_2'/V_1'} = \frac{T_h}{T_l}\frac{\ln V_2/V_1}{\ln V_2'/V_1'} \tag{17}$$

(16) 式から

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{T_h}{T_l} \tag{18}$$

つまり $\Theta(T) = aT$ が示せる。ただし、a は任意の比例係数。

(4) まとめ

- 理想気体には 2 つの性質がある。
  ① $PV = nRT$、② $\boxed{U(V,T) = U(V',T)}$
- **理想気体を仮定すると** $\Theta(T) = aT$ が導ける。

今日の宿題

理想気体の代わりに

$$PV = nRT + \frac{B}{V}, \qquad U(V',T) = U(V,T) + \frac{B}{V'} - \frac{B}{V} \tag{19}$$

が成り立つ系で $\Theta(T)$ を計算しなさい。ただし、断熱準静過程で (16) 式は成り立つとする。