物理学演習 B [発展コース] 問題 解答例

担当 栗本 (krmt@sci.u-toyama.ac.jp)

エントロピーと熱力学第二法則

1. (i) 断熱過程なので熱の出入りはない．よって $\delta Q = 0$ なので $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$

   (ii) A $\to$ C は等積過程なので定積モル比熱 C_v を用いて $\delta Q = C_v dT$．また状態方程式より状態 A ,C での温度 T_A, T_C は $T_A = p_1V_1/R$, $T_C = p_2V_1/R$ なので，

$$\int_{A\to C} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_A}^{T_C} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln(\frac{T_C}{T_A}) = C_v \ln(\frac{p_2}{p_1})$$

   C $\to$ B は等圧過程なので定圧モル比熱 C_p を用いて $\delta Q = C_p dT$．また状態方程式より状態 B での温度 T_B は $T_B = p_2V_2/R$ なので，

$$\int_{C\to B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_C}^{T_B} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln(\frac{T_B}{T_C}) = C_p \ln(\frac{V_2}{V_1})$$

   よって，A$\to$ C $\to$ B では

$$\begin{aligned}\int_{A\to C\to B} \frac{\delta Q}{T} &= C_v \ln(\frac{p_2}{p_1}) + C_p \ln(\frac{V_2}{V_1}) = C_v \ln(\frac{p_2V_2}{p_1V_1}) + R\ln(\frac{V_2}{V_1}) \\ &= C_v \ln(\frac{RT_B}{RT_A}) + R\ln(\frac{V_2}{V_1}) = R\ln(\frac{V_2}{V_1})\end{aligned}$$

   ここで Mayer の関係式 $C_p - C_v = R$ と，自由断熱膨張で気体の温度は変化しないこと ($T_A = T_B$) を用いた．状態量であるエントロピーの変化は準静的過程を用いて求めるので，状態 B と状態 A のエントロピー差は (ii) で求めたものになる．(ii) の結果は正なので，状態 B は状態 A よりもエントロピーが大きい．自由断熱膨張でエントロピーが増大するので，これは不可逆過程である．

2. 状態の準静的な微小変化では $\delta Q = TdS$ である．これと熱力学第一法則より，n mol の理想気体において

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W = TdS - pdV = TdS - \frac{nRT}{V}dV \\ nC_v dT &= TdS - \frac{nRT}{V}dV \\ dS &= nC_v\frac{dT}{T} + \frac{nR}{V}dV \\ \text{両辺を積分して}\quad S &= n(C_v \ln T + R\ln V) + S_0 \end{aligned}$$

   ここで C_v は定積 mol 比熱，S_0 は定数である．

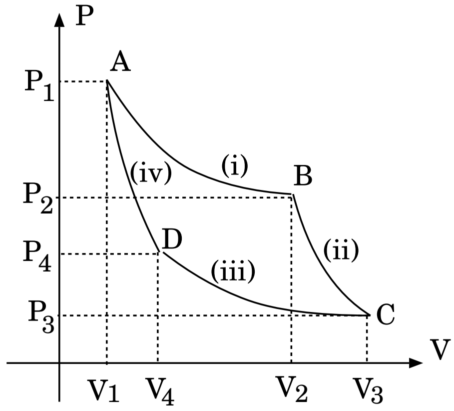
3.

$$\begin{aligned} \text{熱力学第一法則より}\quad & dU = TdS - PdV \\ \text{題意より}\quad & d(\sigma T^4 V) = TdS - \frac{u}{3}dV = TdS - \frac{\sigma T^4}{3}dV \\ & V4\sigma T^3 dT + \sigma T^4 dV = TdS - \frac{\sigma T^4}{3}dV \\ & dS = 4\sigma V T^2 dT + \frac{4}{3}\sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V)\right) \\ \text{よって}\quad & S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V + S_0 \quad (S_0\ \text{は定数．以下}\ 0\ \text{とする．}) \\ \text{エントロピー密度}\ s\ \text{は}\quad & s = \frac{S}{V} = \frac{4}{3}\sigma T^3 \end{aligned}$$

4. 1 mol の理想気体に対し，熱力学第一法則 $dU = TdS - PdV$ と状態方程式 $PV = RT$ から

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = C_v\frac{dT}{T} + \frac{R}{V}dV$$

状態の変化を PV グラフで表すと下図のようになる．



状態 A,B,C,D での温度をそれぞれ T_1, T_2, T_3, T_4 と記すと，

$$T_1 = \frac{P_1V_1}{R}\ ,\ T_2 = \frac{P_2V_2}{R}\ ,\ T_3 = \frac{P_3V_3}{R}\ ,\ T_4 = \frac{P_4V_4}{R}$$

また題意より $T_1 = T_2, T_3 = T_4$.

(i)

$$\Delta S_{\mathrm{i}} = \int_{\mathrm{i}} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_v\frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2}\frac{R}{V}dV = 0 + R\ln(\frac{V_2}{V_1}) = R\ln(\frac{V_2}{V_1})$$

(ii) 断熱過程なので $\delta Q = 0$ よって $\Delta S_{\mathrm{ii}} = 0$.
計算で確かめてみる．

$$\begin{aligned}\Delta S_{\mathrm{ii}} &= \int_{\mathrm{ii}} dS = \int_{T_2}^{T_3} C_v\frac{dT}{T} + \int_{V_2}^{V_3}\frac{R}{V}dV = C_v\ln(\frac{T_3}{T_2}) + R\ln(\frac{V_3}{V_2}) \\ &= C_v\ln(\frac{P_3V_3}{P_2V_2}) + R\ln(\frac{V_3}{V_2}) = C_v\ln(\frac{T_3}{T_2}) + R\ln(\frac{V_3}{V_2})\end{aligned}$$

(ii) は断熱過程なので $T_2V_2^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1}$．これから

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_3} \to \ln(\frac{V_3}{V_2}) = \frac{1}{\gamma-1}\ln(\frac{T_2}{T_3})$$

また

$$\frac{R}{\gamma-1} = \frac{C_p - C_v}{(C_p/C_V) - 1} = C_v$$

よって

$$\Delta S_{\mathrm{ii}} = C_v\ln(\frac{T_3}{T_2}) + C_v\ln(\frac{T_2}{T_3}) = 0$$

(iii)

$$\Delta S_{\mathrm{iii}} = \int_{\mathrm{iii}} dS = \int_{T_3}^{T_4} C_v\frac{dT}{T} + \int_{V_3}^{V_4}\frac{R}{V}dV = 0 + R\ln(\frac{V_4}{V_3}) = R\ln(\frac{V_4}{V_3})$$

(iv) (ii) と同様に，断熱過程なので $\delta Q = 0$ よって $\Delta S_{\mathrm{iv}} = 0$.
計算でチェック

$$\begin{aligned}\Delta S_{\mathrm{iv}} &= \int_{\mathrm{vi}} dS = \int_{T_4}^{T_1} C_v\frac{dT}{T} + \int_{V_4}^{V_1}\frac{R}{V}dV = C_v\ln(\frac{T_1}{T_4}) + R\ln(\frac{V_1}{V_4}) \\ &= C_v\ln(\frac{P_1V_1}{P_4V_4}) + R\ln(\frac{V_1}{V_4}) = C_v\ln(\frac{T_1}{T_4}) + R\ln(\frac{V_1}{V_4}) = 0 \quad \text{((ii) の計算参照)}\end{aligned}$$

$$\left(\begin{array}{l}\text{全て準静的可逆過程なのでこのサイクルでのエントロピーの変化は}\,0\,\text{になっている．}\\ \begin{array}{rcl} & & \Delta S_{\mathrm{i}}+\Delta S_{\mathrm{ii}}+\Delta S_{\mathrm{iii}}+\Delta S_{\mathrm{vi}} \\ & = & C_v[\ln(\frac{T_3}{T_2})+\ln(\frac{T_1}{T_4})]+R[\ln(\frac{V_2}{V_1})+\ln(\frac{V_3}{V_2})+\ln(\frac{V_4}{V_3})+\ln(\frac{V_1}{V_4})] \\ & = & C_v[\ln(\frac{T_3}{T_2})+\ln(\frac{T_2}{T_3})]+R\ln(\frac{V_2V_3V_4V_1}{V_1V_2V_3V_4})=0 \end{array}\end{array}\right)$$

このサイクルのうち A→B→C で気体が吸収する熱量 ΔQ は

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \int_{A\to B}(dU+PdV)+0\ (\text{B→C は断熱過程}) \\ &= \int_{V_1}^{V_2}\frac{RT_1}{V}dV=RT_1\ln(\frac{V_2}{V_1}) \end{aligned}$$

気体が外へする仕事 W は

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2}\frac{RT_1}{V}dV+\int_{V_2}^{V_3}\frac{P_2V_2^{\gamma}}{V^{\gamma}}dV+\int_{V_3}^{V_4}\frac{RT_3}{V}dV+\int_{V_4}^{V_1}\frac{P_4V_4^{\gamma}}{V^{\gamma}}dV \\ &= RT_1\ln(\frac{V_2}{V_1})+P_2V_2^{\gamma}\frac{(V_3^{1-\gamma}-V_2^{1-\gamma})}{(1-\gamma)}+RT_3\ln(\frac{V_4}{V_3})+P_4V_4^{\gamma}\frac{(V_1^{1-\gamma}-V_4^{1-\gamma})}{(1-\gamma)} \\ &= RT_1\ln(\frac{V_2}{V_1})+RT_3\ln(\frac{V_4}{V_3})+\frac{P_3V_3-P_2V_2}{(1-\gamma)}+\frac{P_1V_1-P_4V_4}{(1-\gamma)} \\ &= RT_1\ln(\frac{V_2}{V_1})+RT_3\ln(\frac{V_4}{V_3})+\frac{P_4V_4-P_1V_1}{(1-\gamma)}+\frac{P_1V_1-P_4V_4}{(1-\gamma)} \\ &= RT_1\ln(\frac{V_2}{V_1})+RT_3\ln(\frac{V_4}{V_3}) \end{aligned}$$

ここで $P_1V_1=P_2V_2$, $P_3V_3=P_4V_4$ を用いた．また，$T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}=T_3V_3^{\gamma-1}=T_4V_3^{\gamma-1}$, と $T_4V_4^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1}$ から

$$\frac{T_1V_2^{\gamma-1}}{T_1V_1^{\gamma-1}}=\frac{T_4V_3^{\gamma-1}}{T_4V_4^{\gamma-1}}\ \to\ \frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}$$

よって

$$\frac{W}{\Delta Q} = \frac{R(T_1-T_3)\ln(V_2/V_1)}{RT_1\ln(V_2/V_1)}=1-\frac{T_3}{T_1}$$