

問題 4-1 (断熱線の交叉)

ある気体の二つの断熱曲線が交わるとすると、熱力学第二法則に矛盾することを示せ。

(久保, 2 章 A[3] 参照)

問題 4-2 (等温過程における仕事の最大値)

等温過程において系が外界にする仕事 W は、その過程が可逆のとき最大となることを熱力学第二法則より示せ。

問題 4-3 (Carathéodory の原理)

次の Carathéodory の原理を Thomson の原理から導出せよ。(久保, 2 章 B[30] 参照)

「熱的に一様な系の任意の熱平衡状態の任意の近傍に、その状態から断熱過程によって到達できない他の状態が必ず存在する。」

問題 4-4 (一般の熱機関の効率)

互いに温度の異なる複数 (3 個以上) の熱源の間で働く熱機関を考える。この熱機関が正の熱量を吸収する熱源の最高温度を $T_{\max}$, 正の熱量を放出する熱源の最低温度を $T_{\min}$ とすれば、効率 η は次式をみたすことを示せ。(ヒント: クラウジウスの不等式を用いよ。)

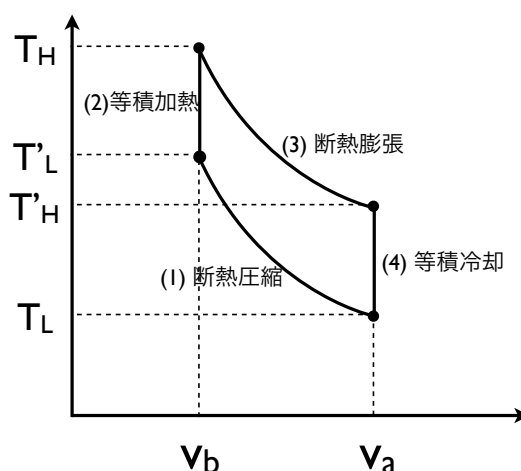
$$\eta < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

問題 4-5 (Otto サイクルの効率)

ガソリンエンジンの動作を模倣して作られた Otto サイクルは (1) 断熱圧縮, (2) 定積加熱, (3) 断熱膨張, (4) 定積冷却の 4 過程からなる準静的なサイクルとして定義される。作業物質を理想気体とし、温度 T_L , 体積 V_a の状態から (1) 断熱圧縮および (2) 定積加熱によって、温度 T_H , 体積 V_b の状態になるものとする、Otto サイクルの効率 η は次の関係式を満たすことを示せ。

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^{R/c_v} < 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Otto サイクルの VT 図は次の通り:



問題 4-6 (混合理想気体のエントロピー)

N_1 mol の理想気体 1 と N_2 mol の理想気体 2 の混合系のエントロピー $S(T, V, N_1, N_2)$ は、理想気体 1, 2 の定積モル比熱をそれぞれ $c_V^{(1)}$, $c_V^{(2)}$ とすれば、

$$\begin{aligned} S(T, V, N_1, N_2) = & N_1 c_V^{(1)} \ln T + N_1 R \ln \left(\frac{V}{N_1} \right) + N_1 a_0^{(1)} \\ & + N_2 c_V^{(2)} \ln T + N_2 R \ln \left(\frac{V}{N_2} \right) + N_2 a_0^{(2)} \end{aligned}$$

となる。ここで、 $a_0^{(i)} = -c_V^{(i)} \ln T_0 - R \ln(V_0/N_i)$ ($i = 1, 2$) である。すなわち、混合理想気体のエントロピーは、成分気体が同じ温度 T において全体積 V を占めた場合のエントロピーの総和に等しい。

1. この結果を導出せよ。
2. この結果を状態変数 $\{T, p, N_1, N_2\}$ の関数として表せ。
3. 問 2 の結果を用いて、温度 T と圧力 p がともに等しい理想気体 1, 2 が混合する過程におけるエントロピーの変化をもとめよ。また、クラウジウスの不等式に基づいて、この混合過程が不可逆であることを示せ

問題 4-7 (エントロピー：ファン・デル・ワールス気体)

ある気体は次の二つの熱力学的特性をもつと仮定する：

- ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

- 内部エネルギー

$$U = NcT - aN \left(\frac{N}{V} \right) + Nu_0$$

ただし、 c , u_0 は温度 T , 体積 V によらない定数とする。

この気体のエントロピー $S(T, V, N)$ を求めよ。(問題 3-8 を参照のこと。)

問題 4-1 (断熱線の交叉)

(解答例)

V - p 図上で、二つの断熱線と異なる 2 点で交わる一つの等温線を考えて、等温線にそって気体を膨張させる向きにサイクルを考える。系が外界から受け取る熱量は等温過程におけるもの Q のみである。一方、系が外界にする仕事 W はサイクルによって囲まれる領域の面積で与えられ、明らかに正の量である。熱力学第一法則から $Q = W > 0$ となる。この結果は、一つの熱源から得た熱量 Q をすべて正の仕事 $W > 0$ にかえ、系自身は元の状態に戻ったことを意味している。これは熱力学第二法則 (Thomson の原理) に矛盾する。

問題 4-2 (等温過程における仕事の最大値)

(解答例)

ひとつの等温過程 $A\{T, V_A, N\} \rightarrow B\{T, V_B, N\}$ における仕事を W とする。これに対して、状態 B を状態 A に戻す準静的等温過程を考え、その過程における仕事を $W_{\text{準静的}}$ とする。この二つの過程を合成した過程は、決まった温度 T の熱源と熱量をやり取りするサイクルになっているから、トムソンの原理により、このサイクルが行う仕事は正ではあり得ない。すなわち $W - W' \leq 0$ 。ただし、始めの過程が可逆過程であれば、等号が成立する。したがって、一般に $W \leq W'$ となり、 W の可能な最大の値は可逆過程における仕事 W' になる。

問題 4-3 (Carathéodory の原理)

(解答例)

Carathéodory の原理が偽であると仮定する。今、系の状態を等温的に状態 1 から状態 2 に変換し、この間に正の熱量 Q を吸収させる。このとき、系がする仕事を W とすれば、熱力学第一法則より、

$$Q = U_2 - U_1 + W > 0.$$

ここで、Carathéodory の原理が偽であることから、系の状態を状態 2 からもとの状態 1 まで断熱的に変換することが必ずできる。このとき、系がする仕事を W' とすれば、熱力学第一法則より、

$$0 = U_1 - U_2 + W'.$$

この一連の操作からなるサイクルにおいて次が成り立つ:

$$Q = W - W' > 0.$$

すなわち、一様な温度をもつ 1 つの熱源から正の熱量を吸収し、それをすべて仕事に変換するだけで、他に何の変化も残さない過程が実現できる。したがって、Thomson の原理は偽である。

以上の議論から、Thomson の原理が成り立てば、Carathéodory の原理が成り立つことがわかる。

問題 4-4 (一般の熱機関の効率)

(解答例)

熱機関が、そのサイクルにおいて、温度 $T_1, T_2, \dots, T_k$ の熱源から、それぞれ、熱量 $Q_1, Q_2, \dots, Q_k$ を正味吸収するならば、クラウジウスの不等式より

$$\sum_{i=1}^k \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1)$$

が成り立っている。ここで、 $Q_i > 0$ となる熱源は k_+ 個あり、 $Q_i < 0$ となる熱源は k_- 個あるとし、それぞれ、添字 $i_+ (= 1, \dots, k_+)$, および、 $i_- (= 1, \dots, k_-)$ を用いて区別することにすれば、クラウジウスの不等式は次のように表すことができる：

$$\sum_{i_+=1}^{k_+} \frac{Q_{i_+}}{T_{i_+}} \leq \sum_{i_-=1}^{k_-} \frac{|Q_{i_-}|}{T_{i_-}} \quad (2)$$

また、 T_{i_+} ($i_+ (= 1, \dots, k_+)$) の中の最大値が $T_{\max}$ であり、 T_{i_-} ($i_- (= 1, \dots, k_-)$) の中の最小値が $T_{\min}$ であるから、 T_{i_+} をすべて $T_{\max}$ で置き換え、 T_{i_-} をすべて $T_{\min}$ に置き換えれば、さらに、

$$\frac{\sum_{i_+=1}^{k_+} Q_{i_+}}{T_{\max}} < \frac{\sum_{i_-=1}^{k_-} |Q_{i_-}|}{T_{\min}} \quad (3)$$

を得る。

一方、熱機関が吸収する熱量 $Q_+ (> 0)$, および、放出する熱量 $Q_- (> 0)$ は、それぞれ、

$$Q_+ = \sum_{i_+=1}^{k_+} Q_{i_+}, \quad Q_- = \sum_{i_-=1}^{k_-} |Q_{i_-}| \quad (4)$$

によって与えられるから、この熱機関の効率は、

$$\eta = 1 - \frac{\sum_{i_-=1}^{k_-} |Q_{i_-}|}{\sum_{i_+=1}^{k_+} Q_{i_+}} \quad (5)$$

となる。したがって、式 (3) から次が成り立つことがわかる：

$$\eta = 1 - \frac{\sum_{i_-=1}^{k_-} |Q_{i_-}|}{\sum_{i_+=1}^{k_+} Q_{i_+}} < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (6)$$

問題 4-5 (Otto サイクルの効率)

(解答例)

1 モルの理想気体を作業物質とする Otto サイクルを考える。断熱圧縮 (1) の過程で系の温度は T_L から $T'_L = T_L(V_a/V_b)^{R/cv}$ になる。定積加熱 (2) の過程で系が吸収する熱量 Q_1 は

$$Q_1 = c_V(T_H - T'_L) = c_V \left(T_H - T_L(V_a/V_b)^{R/cv} \right).$$

断熱膨張 (3) の過程で系の温度は T_H から $T'_H = T_H(V_b/V_a)^{R/cv}$ になる。定積冷却 (4) の過程で系が吸収する熱量 Q_2 は

$$Q_2 = c_V(T'_H - T_L) = c_V \left(T_L - T_H(V_b/V_a)^{R/cv} \right).$$

これより、Otto サイクルの熱効率は

$$\eta = 1 - \frac{(-Q_2)}{Q_1} = 1 - \frac{T_H(V_b/V_a)^{R/cv} - T_L}{T_H - T_L(V_a/V_b)^{R/cv}} = 1 - (V_b/V_a)^{R/cv}.$$

あるいは

$$\eta = 1 - \frac{T'_H}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T'_L}.$$

これより、次が成り立つ:

$$\eta = 1 - \frac{T'_H}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \frac{T'_H}{T_L} < 1 - \frac{T_L}{T_H}.$$

問題 4-6 (混合理想気体のエントロピー)

(解答例)

まず、以下を仮定する:

1. 混合気体の圧力は、成分気体が同じ温度で全体積を占めた場合の圧力 (分圧) の総和 (全圧) に等しい:

$$p = p_1 + p_2 = (N_1 + N_2) \frac{RT}{V}$$

2. ジュールの実験 2 の結果が、混合理想気体でも厳密に成り立つ. 従って、混合気体の内部エネルギーは、体積に依らず、温度のみの関数であり、成分気体の同じ温度で (全体積を占めた場合) の内部エネルギーの総和に等しい:

$$U(T) = U_1(T) + U_2(T), \quad c_V = \frac{N_1}{N} c_{V1} + \frac{N_2}{N} c_{V2}$$

※ジュールの実験 2 の結果が、混合理想気体でも厳密に成り立つ、とする.

1. $N_1 + N_2 = N$ とする. 混合系の定積熱容量 C_V , および、圧力 p は,

$$\begin{aligned} C_V &= N_1 c_V^{(1)} + N_2 c_V^{(2)} = N c_V \\ p &= \frac{N_1 RT}{V} + \frac{N_2 RT}{V} = \frac{N RT}{V} \end{aligned}$$

と表すことができる. これより混合系のエントロピーは、単一系の理想気体の場合と同様に導くことができる. 実際、例題 8A の結果から、

$$\begin{aligned} S(T, V, N_1, N_2) &= N c_V \ln T + N R \ln \left(\frac{V}{N} \right) + N a_0 \\ &= (N_1 c_V^{(1)} + N_2 c_V^{(2)}) \ln T \\ &\quad + (N_1 + N_2) R \ln \left(\frac{V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2) a_0 \end{aligned} \quad (7)$$

となる. ただし、 $a_0 = -c_V \ln T_0 - R \ln(V_0/(N_1 + N_2))$ である. ここで

$$\begin{aligned} (N_1 + N_2) a_0 &= (N_1 + N_2) \left[-c_V \ln T_0 - R \ln \left(\frac{V_0}{N_1 + N_2} \right) \right] \\ &= N_1 \left[-c_V^{(1)} \ln T_0 - R \ln \left(\frac{V_0}{N_1} \right) \right] + N_2 \left[-c_V^{(2)} \ln T_0 - R \ln \left(\frac{V_0}{N_2} \right) \right] \\ &\quad + N_1 R \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) \end{aligned}$$

が成り立つから、これを式 (7) に代入すると、次を得る:

$$\begin{aligned} S(T, V, N_1, N_2) &= N_1 c_V^{(1)} \ln T + N_1 R \ln \left(\frac{V}{N_1} \right) + N_1 a_0^{(1)} \\ &\quad + N_2 c_V^{(2)} \ln T + N_2 R \ln \left(\frac{V}{N_2} \right) + N_2 a_0^{(2)} \end{aligned}$$

2. 状態方程式より $V = \frac{NRT}{p} = \frac{(N_1+N_2)RT}{p}$. これをエントロピーの表式に代入して整理すれば、次を得る：

$$\begin{aligned} S(T, p, N_1, N_2) &= N_1 \left\{ (c_V^{(1)} + R) \ln T - R \ln p + R \ln R + a_0^{(1)} \right\} \\ &+ N_2 \left\{ (c_V^{(2)} + R) \ln T - R \ln p + R \ln R + a_0^{(2)} \right\} \\ &+ N_1 R \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) \end{aligned}$$

3. 混合過程を断熱的に実現するものとする. 断熱された体積 V の容器を, 可動な透熱材の仕切りによって二つの部分に仕切り, それぞれの部分に N_1 モルの理想気体 1, N_2 モルの理想気体 2 を封入する. 理想気体 1, 2 は, 始め, 互いに温度と圧力の等しい状態: 理想気体 1 $\{T, p = \frac{N_1 RT}{V_1}, N_1\}$, 理想気体 2 $\{T, p = \frac{N_2 RT}{V_2}, N_2\}$ にある. (ここで $V_1 + V_2 = V$ である.) その後, 仕切りを取り除いて混合させると, 終状態は $\{T, p = \frac{(N_1+N_2)RT}{V_1+V_2}, N_1, N_2\}$ となる. この過程は断熱過程であるから $\int_A^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} = 0$. 一方, エントロピーの変化 ΔS は次の様に求められる:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T, p, N_1, N_2) - \{S_1(T, p, N_1) + S_2(T, p, N_2)\} \\ &= N_1 R \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) > 0 \end{aligned}$$

ここで $S_i(T, p, N) = N \left\{ (c_V^{(i)} + R) \ln T - R \ln p + R \ln R + a_0^{(i)} \right\}$ ($i=1,2$) は各理想気体単体でのエントロピーを状態変数 $\{T, p, N\}$ を使って表したものである. 問 2 の結果を合わせれば, 上の結果を得る. したがって, この混合過程はクラウジウスの不等式により不可逆過程であると言える.

問題 4-6 (エントロピー：ファン・デル・ワールス気体)

(解答例)

$$\begin{aligned} d'Q = dU - d'W &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV \\ &= \{Nc\} dT + \left\{ a \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \frac{NRT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right\} dV \\ &= NcdT + \frac{NRT}{V - Nb} dV \end{aligned}$$

より

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{Nc}{T} dT + \frac{NR}{V - Nb} dV$$

例えば, 例題 8A の図 1 と同じ経路にそって線積分して,

$$S(T, V, N) = \int_{(V_0, T_0)}^{(V, T)} \frac{Nc}{T} dT + \int_{(V_0, T)}^{(V, T)} \frac{NR}{V - Nb} dV = Nc \ln(T/T_0) + NR \ln[(V - Nb)/(V_0 - Nb)].$$

ここで, $a = -c \ln T_0 - R \ln[(V_0 - Nb)/N]$ とおくと, a は T, V, N に依存しない定数であり, $S(T, V, N)$ は

$$S(T, V, N) = Nc \ln T + NR \ln[(V - Nb)/N] + Na$$

となる. この表式では, $S(T, V, N)$ が示量的であることが明白になっている。