熱力学 A(加藤岳生担当) レポート No. 3　第 7 講配布 (2018.5.28), 次週までに提出

問題 1. 授業では、熱力学の第二法則にはいくつかの言い方があることを述べた。授業では、以下の原理を熱力学の第二法則として採用している:

ケルビンの原理 一つの熱源から正の熱を受け取り、これをすべて仕事に変え、他に何の痕跡を残さないようにすることは不可能である。

一方、これと同等の言い方として以下のものがある:

クラウジウスの原理 低温の熱源から高温の熱源に正の熱を移す以外に、他に何の痕跡も残さないようにすることは不可能である。

授業で説明したように準静的カルノーサイクルをうまく利用して、この 2 つの原理が同等であることを示せ。つまり、ケルビンの原理が成り立てばクラウジウスの原理も成り立つこと、およびその逆を示せ。

[ヒント:対偶をとって証明。熱力学では有名な問題で、教科書・ネットに答えがあります。もしわからなかったら、それらを参考にして構いませんが、自分なりにちゃんと理解した上でレポートにまとめてください。本によっては「ケルビンの原理」は「トムソンの原理」と書いてあるかもしれませんが、ケルビンとトムソンは同一人物です!]

問題 2 以下の問に答えよ。(1) はおそらく授業でやりますが、ノートを見ずにできるか、やってみてください (見てもいいけどちゃんと理解しながらレポートをかくように)。

(1) エントロピーの定義 $dS = dq/T$ を熱力学の第一法則 $dU = -p\,dV + dq$ を組み合わせると、dS を p, T, dV, dU で書くことができる。これとエントロピー $S = S(U, V)$ の全微分公式を組み合わせることで、以下の二式を示せ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

(2) エントロピー S が内部エネルギー U, 体積 V の関数として、

$$S = S(U, V) = nR\log(U^\alpha V^\beta) + \mathrm{const.}$$

で与えられるような物質がある。(1) で導出した 2 式を用いて、エネルギー U および圧力 p を求め、エネルギーの式と状態方程式を求めよ。

アンケート. 講義に関する疑問や感想を書いてください. 初回は戸惑って書いていない人も多かったのですが, 授業の進度・難易度や授業で印象に残ったことを書いていただけると, 励みになります. 本当に書くことがなければ、オススメの漫画・小説・映画・曲などをかいてください。なお, ここで書いてもらった内容は, 加藤個人のホームページ

http://kato.issp.u-tokyo.ac.jp/kato

に掲載します. 匿名としますが, 掲載がいやな人はそのようにかいてください. なお上記のページには, 補充プリントや小レポートの問題なども掲載しますので, チェックしてみてください.

眠れぬ夜のために 3:(成績と無関係, 来週に解答配布)

以下の式はエネルギー方程式を呼ばれる一般的な関係式である:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\left[= T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]$$

以下では、V の偏微分では T を固定、T の偏微分では V を固定とし、固定変数は省略する。

(1) まずは導出してみよう。$U = U(T, V)$ の全微分公式を使うことで、以下の式を導け:

$$dS = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right)dV$$

(2) $S = S(T, V)$ の全微分の公式と比較して、$\frac{\partial S}{\partial T}, \frac{\partial S}{\partial V}$ を求めよ。さらに偏微分の順番は交換できること、つまり

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$$

を用いてエネルギー方程式を導出せよ。

エネルギー方程式は便利な式であり、さまざまな応用がある。

(3) 以下の 2 つの条件が必要十分条件であることを示せ:

- 内部エネルギー U が T のみの関数である
- 状態方程式が $P = f(V)T$ の形となる

(4) 1 モルの気体のファン-デル-ワールスの状態方程式

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

をエネルギー方程式に代入することで、以下の式を示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

これより、ファン-デル-ワールス気体のエネルギーは以下の形をとることがわかる。

$$U(T, V) = f(T) - \frac{a}{V}, \qquad (f(T)\ \text{は}\ T\ \text{のみの関数})$$

おまけの補足

授業で準静的断熱過程におけるポアソンの関係式 $PV^\gamma =$ (一定) をだしましたが、そのあと何の断りもなく、$TV^{\gamma-1} =$ (一定) もポアソンの関係として出してしまいました。$PV^\gamma =$ (一定) とボイル・シャルルの法則 $PV/T =$ (一定) を片々割り算すると簡単にでてきます。念のため補足。