熱力学 A(加藤岳生担当) レポート No. 4　第 9 講配布 (2018.6.11), 次週までに提出

問題 1. 水の温度変化に伴うエントロピーを考えよう。水の体積変化は無視できるものとし、1mol の水の比熱 (1K 温度を上昇させるのに必要な熱) を $C_V = 18\,\mathrm{g/mol} \times 1\,\mathrm{cal/g\cdot K} \times 4.18\,\mathrm{J/cal} = 75\,\mathrm{J/K\cdot mol}$ とし、C_V は温度によらず一定であると近似する。$n\,\mathrm{mol}$ の水の絶対温度が T_1 から T_2 に変化したときのエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq/dT}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT$$

となる。
(1) 1 mol の水を 40 °C から 60 °C に温度変化させたとき、この水のエントロピー変化を求めよ。単位も忘れずに答えよ。
(2) 容器 A に 1 mol, 40 °C の水を、容器 B に 2 mol, 70 °C の水をいれ、二つの容器を接触させて熱のやり取りを許す。十分時間がたったときの水の温度を求め、容器 A, B 内の水全体のエントロピー変化 (初めの状態と終わりの状態でのエントロピーの差) を計算せよ (単位も忘れずに)。ただし、容器 A, B は互いに熱をやりとりする以外に、環境との熱のやりとりを行わないものとする。

問題 2. (1) エンタルピー H を $H = U + PV$ によって定義する。熱力学の第一法則より、エンタルピーの微小変化 dH が微分形式によって

$$dH = V\,dP + T\,dS$$

と与えられることを示せ。また以下の 2 式が成り立つ理由を簡単に説明せよ:

$$\text{熱力学関係式}: \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T,$$
$$\text{マックスウェルの関係式}: \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P.$$

(2) ギブスの自由エンタルピー G を $G = U + PV - TS$ によって定義する。熱力学の第一法則より、ギブスの自由エネルギーの微小変化 dG を微分形式で表せ。またギブスの自由エネルギー G に関する熱力学関係式とマックスウェルの関係式を導出せよ。

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、私が授業中にいった小話で一番面白かった話を書いてください。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 4:解答編

(1) 図 1 のように経路 C(内側領域 S, 範囲 $a \le x \le b$ かつ $c \le y \le d$) および座標軸 x-y をとる。位置 x における経路 C の下端と上端の位置を $y = y_1(x)$, $y = y_2(x)$、位置 y における経路 C の左端と右端を $x = x_1(y)$, $x = x_2(y)$ とおく。このとき、

$$\int_S dxdy \frac{\partial Q}{\partial x} = \int_c^d dy \left[\int_{x_1(y)}^{x_2(y)} dx \frac{\partial Q}{\partial x} \right] = \int_c^d dy [Q(x_2(y), y) - Q(x_1(y), y)] = \int_C dy Q(x, y)$$

となる。最後の等式では経路 C が $x = x_2$ で y が増える方向に、$x = x_1$ では y が減る方向に積分されていることを反映して、符号を経路 C の積分方向に押し付けている。同様に

$$\int_S dxdy \left(-\frac{\partial P}{\partial y} \right) = -\int_a^b dx \left[\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} dy \frac{\partial P}{\partial y} \right] = \int_a^b dx[-P(x, y_2(x)) + P(x, y_1(x))] = \int_C dx P(x, y)$$

以上の 2 式を辺々足し合わせることで、グリーンの定理が示される.

(2) $\dfrac{\partial P}{\partial y} = \dfrac{\partial Q}{\partial x}$ のとき、グリーンの定理より任意の閉じた経路 C に対して、$\displaystyle\int_C Pdx + Qdy = 0$. 図 2 のように始点と終点が同じ二つの経路 C_1, C_2 があったとすると、経路 C_1 を順方向に動いたあと、経路 C_2 を逆方向に動いてもとに戻る経路を閉経路 C とみなすことで、

$$\begin{aligned} \int_{\mathrm{C}} Pdx + Qdy &= \int_{\mathrm{C}_1} (Pdx + Qdy) - \int_{\mathrm{C}_2} (Pdx + Qdy) = 0 \\ \longleftrightarrow \quad & \int_{\mathrm{C}_1} (Pdx + Qdy) = \int_{\mathrm{C}_2} (Pdx + Qdy) \end{aligned}$$

がいえる。つまり $\dfrac{\partial P}{\partial y} = \dfrac{\partial Q}{\partial x}$ のとき、任意の閉じていない経路 C について線積分 $\int_C Pdx + Qdy$ が経路 C の始点と終点のみに依存し、途中の経路の形に依存しないことがわかる。ここで、経路 C の始点を (x_0, y_0), 終点を (x, y) とおき, $f(x, y) = \displaystyle\int_{\mathrm{C}} Pdx + Qdy$ と定義する。このとき、

$$df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \int_{\mathrm{C}'} Pdx + Qdy \quad (\mathrm{C}' \text{は } (x, y) \text{ から } (x + dx, y + dy) \text{ への微小経路})$$

となる。 微小経路における積分の値は $Pdx + Qdy$ であるので、$df = Pdx + Qdy$ となり、確かに微分形式が $Pdx + Qdy$ となるような関数 $f(x, y)$ が存在する。なお、$f(x, y)$ は一意ではなく、経路 C の始点の位置 (x_0, y_0)(基準点という) によって定数分だけかわってもよい。

図 1

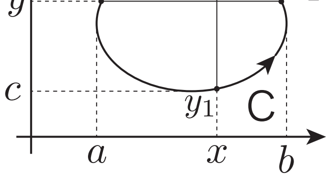

図 2