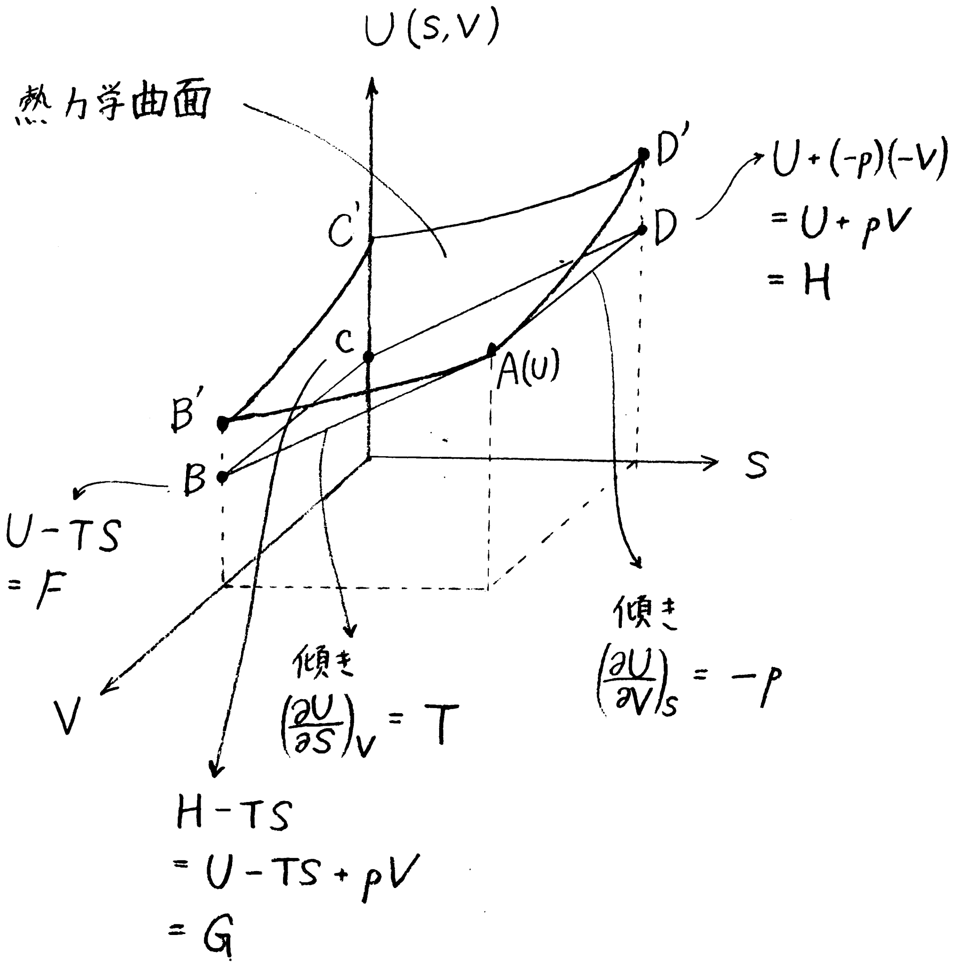
1/7 熱力学 第12回

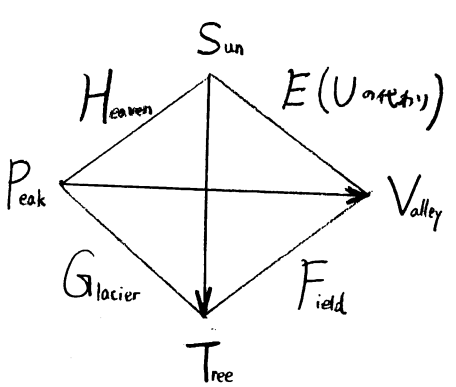


- $H = U + pV$
- $F = U - TS$
- $G = F + pV$

$$= H - TS$$

$$= U - TS + pV$$

- p.106 熱力学の四辺形



$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

p.82 §4. 問題

◎ 問1 $\eta \le 1 - \dfrac{T_{min}}{T_{max}}$ を示せ

○ クラウジウスの不等式 $\displaystyle\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \le 0$ の

Q_i を正項と負項に分けると、$\displaystyle\sum_i^{正} \frac{Q_i}{T_i} - \sum_i^{負} \frac{|Q_i|}{T_i} \le 0$

よって、$\dfrac{\sum_i^{負} \frac{|Q_i|}{T_i}}{\sum_i^{正} \frac{Q_i}{T_i}} \ge 1$ ——— (*)

○ ところで、$\dfrac{1}{T_{min}} \ge \dfrac{1}{T_i} \ge \dfrac{1}{T_{max}}$ より、

$$\begin{cases} \displaystyle\sum_i^{正} \frac{Q_i}{T_i} \ge \frac{1}{T_{max}} \sum_i^{正} Q_i \\ \displaystyle\sum_i^{負} \frac{|Q_i|}{T_i} \le \frac{1}{T_{min}} \sum_i^{負} |Q_i| \end{cases}$$

したがって、

$$\begin{cases} \displaystyle\sum_i^{負} |Q_i| \ge T_{min} \sum_i^{負} \frac{|Q_i|}{T_i} \\ \displaystyle\sum_i^{正} Q_i \le T_{max} \sum_i^{正} \frac{Q_i}{T_i} \end{cases}$$

○ 上式を下式でわると、

$$\frac{\sum_i^{負} |Q_i|}{\sum_i^{正} Q_i} \ge \frac{T_{min} \sum_i^{負} \frac{|Q_i|}{T_i}}{T_{max} \sum_i^{正} \frac{Q_i}{T_i}} \ge \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (\because (*) より)$$

○ したがって

$$\eta = \frac{\sum_i^{正} Q_i - \sum_i^{負} |Q_i|}{\sum_i^{正} Q_i} = 1 - \frac{\sum_i^{負} |Q_i|}{\sum_i^{正} Q_i} < 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (= \eta_r)$$

η の定義

◎ 問2. (a) $TdS = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$ を示せ.

(b) $C_v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

S を p, V を独立変数として表すと、$S = S(p, V)$

(a) ∘ $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad \text{——— ①}$$

∘ ここで $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_v dT}{T}$ より、$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ (定積)

また、$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T}$ より、$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ (定圧)

∘ これらを①に代入する。

$$dS = \frac{C_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

したがって、

$$TdS = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad \text{——— ②}$$

(b) $dS = 0$ として両辺を V で微分すると、②式は以下のようになる。

$$C_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0$$

したがって、

$$C_v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

Q 問3. ファン・デル・ワールス気体の内部エネルギーが $U = C_V T - \frac{n^2 a}{V}$ とすると、この気体のエントロピーはどう表されるか。

- $dU = d'Q + d'W$

$$= TdS - pdV$$ より、

$$TdS = dU + pdV$$

全微分

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad \text{①}$$

- $T = \text{Const.}$ として両辺を V で微分すると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

$$= \frac{1}{T}\left[\frac{n^2 a}{V^2} + \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right)\right]$$

$$= \frac{nR}{V-nb} \quad \text{②}$$

- 与式より、$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$
- ファンデルワールスの状態方程式 $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ より。

- 一方、①式において $V = \text{Const.}$ として両辺を T で微分すると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$U = C_V T - \frac{n^2 a}{V}$ (与式) より、$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$

$$= \frac{1}{T} C_V \quad \text{③}$$

- 次に S の全微分は、$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

これに②、③を代入すると、$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V-nb} dV$

o エントロピー変化は、

$$S(T,V) - S(T_0,V_0)$$
$$= \int_{(T_0,V_0)}^{(T,V)} dS$$
$$= \int_{T_0}^{T} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_0}^{V} \frac{nR}{V-nb} dV$$
$$= C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V-nb}{V_0-nb}$$

o したがって、

$$S(T,V) = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \frac{V-nb}{V_0-nb} - S(T_0,V_0)$$

問5.

ジュール・トムソンの実験の過程で、理想気体のエントロピーは mol あたりどれだけ変化するか。上流・下流の圧力をそれぞれ p_1, p_2 とする。

○ 理想気体のエントロピー変化を示す(4.31)式より、

$$S(T,p) - S_0(T_0, p_0) = n\left\{ C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right\}$$

○ これを $(T,p_1) \rightarrow (T,p_2)$ の状態変化に適用すると、

$$\Delta S = S(T,p_2) - S(T,p_1)$$
$$= -nR \frac{p_2}{p_1}$$
$$= nR \frac{p_1}{p_2}$$

○ したがって、mol あたりのエントロピー変化は $R \ln \frac{p_1}{p_2}$

(ただし、$p_1 > p_2$ だから正の値になる。
エントロピーが増大したので不可逆過程である。)