物理学Ｄ
演習問題集　略解

- これは、工学部「物理学Ｄ」の理解を深めるための演習問題集の略解です。
-「略解」ですので、完全な解答ではありません。各自で、完全な解答を作り上げられるよう、勉強してください。

1　熱力学の基礎・状態方程式

1.1　基本〜標準問題

1. 状態量は温度・圧力・体積・内部エネルギー。非状態量は熱・仕事。
2. 示量的な量は体積・内部エネルギー・粒子数。示強的な量は温度・圧力・定積比熱・定積モル比熱。

定積熱容量ならば示量変数、定積比熱（単位質量あたりの熱容量）ならば示強変数。

1.2　基本問題

1. 総質量は mN、密度は $\rho = mN/V$
2. 粒子一つあたりの占める平均的な体積は $V/N = m/\rho$
3. 水分子一つあたりの質量はおよそ 3×10^{-23}g
4. 摂氏 30 度での水の密度はおよそ 1g/cm^3。分子間距離はおよそ 3×10^{-8}cm。
5. 摂氏 100 度での水蒸気の密度はおよそ 6×10^{-4}g/cm^{-3}。分子間距離はおよそ 3.7×10^{-7}cm。
6. O-H 結合の距離はおよそ 10^{-8}cm。液体では分子間距離はこの 3 倍、気体の場合は 30 倍である。液体では分子が密集しているということが分かるだろう。

1.3　標準問題

1. 地球大気の総質量は $M_{\mathrm{atm}} = \mu N$。この大気にかかる重力は $F = \mu N g$。
2. $S = 4\pi R_E^2$。$\rho = \mu N / 4\pi R_E^2 H$
3. 重力と圧力のつり合いより $PS = \mu N g$。ここから、$P = \rho g H$ が導ける。
4. 空気の密度はおよそ 1.3kg/m^3。
5. $H = P/\rho g$ に数値を代入して、およそ 8000m となる。これは、桁で間違えていないという程度の見積もりである。今回は、モデルとして非常に大雑把に単純化したものを用いている。

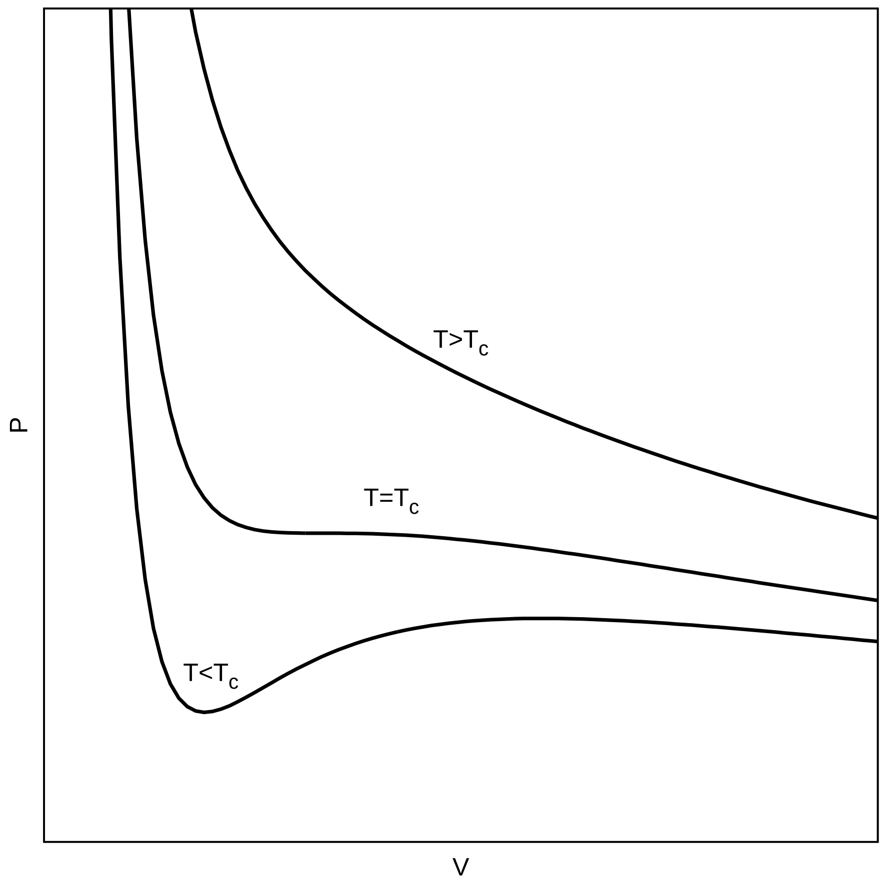
1.4　標準問題

1. $\rho_0 V_0$
2. シャルルの法則より、$V_1/V_0 = (273.15 + 60)/(273.15 + 30) = 1.1$
3. 風船の中の空気の質量は $\rho_0 V_0$ なので、重力は $\rho_0 V_0 g$ である。したがって、重力と浮力との合力は、大きさが $\rho_0(V_1 - V_0)g$ で、鉛直上向き。（$V_1 > V_0$ なので。）
4. 物体の質量を m とすると、$\rho_0(V_1 - V_0)g > mg$ となれば良い。ここから $V_0 > m/\rho_0(V_1/V_0 - 1) =$ 871m^3 となる。

1.5　応用問題

1. 略

2. $P = -a/V^2 + RT/(V-b)$
3. $dP/dV = 2a/V^3 - RT/(V-b)^2$
4. $f(V) = 2a(V-b)^2/V^3 - RT$ と置いて、$f(V)$ のゼロ点を探すと計算しやすい。$df/dV = -2a(V-b)(V-3b)/V^4$ より、$f(V)$ は $V = b$ で極小、$V = 3b$ で極大となる。$f(b) = -RT < 0$ なので、$V = 3b$ での極値がゼロを超えるかどうかで場合分けする。$f(3b) = 8a/27b - RT$ より $T > 8a/27bR$ ならば 0 個。$T = 8a/27bR$ なら 1 個。$T < 8a/27bR$ なら 2 個。$T_c = 8a/27bR$
5. $T > T_c$ なら単調減少。$T < T_c$ なら、V が大きくなるにつれて減少・増加・減少となる。
6. 図参照
7. 圧力を上げていくと、気体が液体に変わる。その部分をどのようにつなげるかは、マックスウェルの等面積則と呼ばれる議論に基づいて決まる。(興味があれば調べてみること。熱力学のもう少し進んだ知識が必要になる。授業では扱わない予定。)



1.6 応用問題

1. 次元解析を行う際は、微分は割り算として処理すればよい(微分の定義を思い出そう。)κ の次元は $[L^2T^{-1}]$ である。

2. $\tau_{\mathrm{th}} = l^2/\kappa$。無次元の係数の分の自由度は省略。
3. $\kappa = l_{\mathrm{mfp}} c_s$。次元解析の場合、場合によって、使う物理量を変えていかなければならない。(前の問題では長さの次元を持つ量として l を用いたが、この問題では l_{mfp} を用いる。)どの量を選択するかというところは物理的直観に頼らなければならない。今の場合、目に見える大きなスケール l で起こる現象を記述しているのが熱伝導方程式である。しかし、その中に入っているパラメータ κ には、熱伝導を引き起こす原因である気体粒子の運動の情報が含まれている。逆に言えば、無数の気体粒子の運動の情報が、ただ一つのパラメータ κ に押し込められているということである。
4. $\tau_{\mathrm{th}} = l^2/c_s l_{\mathrm{mfp}}$。長さの次元をもった量が二つある(今の場合 l と l_{mfp})ので、いきなり c_s、l、l_{mfp} を用いて τ_{th} を表そうとしても失敗する。物理的な考察を積み重ねて初めて次元解析は可能になる。
5. 気体の粒子数を N 個、体積を V とするとき、理想気体の状態方程式より、気体粒子の数密度は $n = N/V = P/k_B T$ となる。数値を入れると、$n = 2.4 \times 10^{25}$ 個$/\mathrm{m}^3$ となる。ここから、平均自由行程は $4.6 \times 10^{-7}\mathrm{m}$ となる。
6. $c_s = \sqrt{k\Theta/m}$ である。分子量が 30 なので、$m = 5.0 \times 10^{-26}\mathrm{kg}$。ここから、$c_s = 290\mathrm{m/s}$ となる。
7. $\tau_{\mathrm{th}} = l^2/c_s l_{\mathrm{mfp}}$ に数値を代入すると、$\tau_{\mathrm{th}} = 0.75$ 秒となる。
8. $\tau_{\mathrm{p}} = l/c_s$ であるので、数値を代入すると $\tau_{\mathrm{p}} = 3.4 \times 10^{-5}$ 秒となる。これまでの結果を用いると、$\tau_{\mathrm{th}}/\tau_{\mathrm{p}} = l/l_{\mathrm{mfp}}$ となるが、通常、注目する系の大きさは分子の平均自由行程に比べて非常に大きい。(気体分子同士は良く衝突している。よく衝突しているからこそ分子同士のエネルギーのやり取りが十分に起こり、熱平衡に達している。)従って、通常は熱伝導にかかる時間 τ_{th} は音速で情報が伝わる時間 τ_{p} に比べて十分に長い。

2　状態変化と熱

2.1　基本問題

1. 物体 A が物体 B から受け取った熱量は $C_1(T-T_1)$。また、物体 B が物体 A から受け取った熱量は $C_2(T-T_2)$。受け取った熱量が負ということは、物体から熱が流れ出ているということになる。
2. 熱の受け渡しは物体 A と物体 B の間でのみ行なわれている。つまり、物体 A から流れ出た熱量 $-C_1(T-T_1)$ が、物体 B が受け取った熱量 $C_2(T-T_2)$ に等しいので
$$-C_1(T-T_1) = C_2(T-T_2)$$
これを解いて、$T = (C_1T_1 + C_2T_2)/(C_1 + C_2)$
3. 系 AB 全体の熱容量は $C_1 + C_2$ であるので、物体 C を接触させた後の温度は
$$\frac{(C_1+C_2)T + C_3T_3}{(C_1+C_2)+C_3} = \frac{C_1T_1 + C_2T_2 + C_3T_3}{C_1+C_2+C_3}$$
となる。どのような順番で 3 つの系を接触させたとしても、最終的な熱平衡の温度は同じになるということに注意。

2.2　標準問題

$\Delta T = T_2 - T_1$ とし、$\Delta V = V_2 - V_1$ とする。一例として以下の通りだが、状態方程式やポアッソンの式（断熱変化の場合）などを通じ、様々な表し方がある。問題に応じて、適切な物理量を用いて表せるようにしてください。

変化	系に与えられた熱量	系の内部エネルギー変化	系のした仕事
定積変化	$nc_V\Delta T$	$nc_V\Delta T$	0
定圧変化	$nc_V\Delta T + P_1\Delta V$	$nc_V\Delta T$	$P_1\Delta V$
等温変化	$nRT_1\log(V_2/V_1)$	0	$nRT_1\log(V_2/V_1)$
断熱変化	0	$nc_V\Delta T$	$-nc_V\Delta T$

2.3　基本問題

1. 圧力 P、体積 V、温度 T が分かっているので、状態方程式を用い、モル数 n は $n = \dfrac{PV}{RT}$ によって計算することが出来る。数値を代入すると、4.8×10^{-4} mol
2. 圧力は 10^5 Pa で一定、体積の変化が 6 cm^3 なので、仕事は 0.6 J である。また、圧力一定のまま体積が 1.5 倍になっているので、気体の絶対温度も 1.5 倍になっている。したがって、温度は 450 K となる。
3. 熱力学第一法則を用いれば、1.5 J
4. 定圧モル比熱は、「圧力一定の変化において、与えた熱量と温度変化の比を 1 モルあたりの量に直したもの」である。今の変化は圧力一定の変化であることに注意すると、2.1 J の熱量を与えて温度変化が 150 K になっているので、定圧モル比熱は 29 J/mol·K
5. 1.5 J (ノーヒント、問題文をよく読み、なぜこうなるかを理解しておくこと)

2.4 標準問題

1. 状態 B
2. PV 図は各自で描いて、確認して置くこと。それぞれ以下の通り：

   (a) $P_1(V_2 - V_1)$

   (b) $P_2(V_2 - V_1)$

   (c) $(P_1 + P_2)(V_2 - V_1)/2$

   (d) $(P_2 + 2P_1)(V_2 - V_1)/3$
3. a→d→c→b

2.5 標準問題

1. 略
2. 熱量は $Q_{A\to B} = nc_V(T_B - T_A)$。定積変化で気体は仕事をしないので、内部エネルギーの変化は $U_{A\to B} = Q_{A\to B} = nc_V(T_B - T_A)$ となる。
3. $Q_{B\to C} = nc_P(T_C - T_B)$
4. 気体のする仕事 $W_{B\to C}$ は $W_{B\to C} = P_2(V_2 - V_1)$ と表せるので、熱力学第一法則より $U_{B\to C} = Q_{B\to C} - W_{B\to C} = nc_P(T_C - T_B) - P_2(V_2 - V_1)$
5. $U_{A\to B\to C} = U_{A\to B} + U_{B\to C} = nc_V(T_B - T_A) + nc_P(T_C - T_B) - P_2(V_2 - V_1)$
6. $U_{A\to D\to C} = U_{A\to D} + U_{D\to C} = nc_P(T_D - T_A) - P_1(V_2 - V_1) + nc_V(T_C - T_D)$
7. $(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) = n(c_P - c_V)(T_C - T_B - T_D + T_A)$
8. 理想気体の状態方程式は $PV = nRT$ であるので、前問の左辺は $(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) = nR(T_C - T_B - T_D + T_A)$ となる。ここから、前問の関係式を用いれば、$c_P - c_V = R$ となることが示せる。

2.6 標準〜応用問題

1. 略（右下がりの一直線）
2. $\dfrac{3}{4}P_1V_1$
3. 状態方程式 $PV = nRT$ より、PV の値が最大になる V を求めれば良い。

   $$PV = \left(\frac{3}{2}P_1 - \frac{1}{2}\frac{P_1}{V_1}V\right)V = -\frac{1}{2}\frac{P_1}{V_1}\left[\left(V - \frac{3}{2}V_1\right)^2 - \frac{9}{4}V_1^2\right]$$

   より、$V = \dfrac{3}{2}V_1$ の時に温度が最も高くなる。
4. 微小な状態変化を考える。体積を微小量 ΔV だけ変化させる時に必要な熱量 δQ は

   $$\delta Q = \Delta U + P\Delta V = nc_V\Delta T + P\Delta V$$

   である。ここで、ΔT は温度の微小な変化であり、理想気体の内部エネルギーの表式 $U = nc_VT$ を用いた。温度 T は

   $$T = \frac{PV}{nR} = \frac{1}{nR}\left(\frac{3}{2}P_1 - \frac{1}{2}\frac{P_1}{V_1}V\right)V = -\frac{1}{2nR}\frac{P_1}{V_1}\left(V^2 - 3V_1V\right)$$

だから

$$\Delta T = \frac{dT}{dV}\Delta V = -\frac{1}{2nR}\frac{P_1}{V_1}(2V - 3V_1)\Delta V$$

また、

$$P\Delta V = \left[\frac{3}{2}P_1 - \frac{1}{2}\frac{P_1}{V_1}V\right]\Delta V$$

なので、合わせて

$$\delta Q = -\frac{c_V}{2R}\frac{P_1}{V_1}(2V - 3V_1)\Delta V + \left(\frac{3}{2}P_1 - \frac{1}{2}\frac{P_1}{V_1}V\right)\Delta V$$

整理すると

$$\delta Q = P_1\Delta V\left[\frac{3}{2}\left(\frac{c_V}{R} + 1\right) - \left(\frac{c_V}{R} + \frac{1}{2}\right)\frac{V}{V_1}\right]$$

となる。$\delta Q > 0$ ならば気体は熱をもらっているということになるので、気体は

$$V < \frac{3(c_V/R + 1)}{2c_V/R + 1}V_1$$

の時に熱をもらっている。

2.7 標準～応用問題

理想気体を考えているので、$PV = nRT$ の状態方程式が成り立つ。

1. 体積 V の気体の圧力を $\Delta P > 0$ だけ上昇させた時、体積が $\Delta V < 0$ だけ減る。この時、圧縮率は

   $$\kappa \sim -\frac{\Delta V}{V}\frac{1}{\Delta P}$$

   と表される。（微分と差分の対応を考えよう。）これを

   $$\Delta P \sim \frac{1}{\kappa} \times \frac{-\Delta V}{V}$$

   と書き直す。右辺の $-\Delta V/V$ は、気体の体積変化の割合を表している。つまりこの式は「圧縮率が大きい場合、気体を同じ割合だけ収縮させるために必要な圧力は小さい」ということを表している。すなわち、「圧縮率の大きな気体は、わずかな力だけで収縮させられる」ということを表している。したがって、圧縮率が大きいほど気体は柔らかいと言える。
2. $PV =$ 一定
3. $1/P$
4. $V \propto P^{-1/\gamma}$
5. $1/\gamma P$
6. 比熱比 γ は 1 より大きな量だから、断熱圧縮率は等温圧縮率より小さい。したがって、より気体が柔らかいのは等温変化である。断熱変化の場合、圧縮によって温度が上昇する。したがって、同じだけ体積を下げた場合に、等温変化よりも圧力が上昇し、より大きな力で圧縮する必要がある。

3　熱サイクル

3.1　基本〜標準問題

1. 気体が熱をもらっているのは A→B の変化と B→C の変化。熱を放出している変化は C→D と D→A の変化。
2. 気体が外部に仕事をしている変化は B→C の変化。外部から仕事をされているのは D→A の変化。定積変化では仕事をしないことに注意。
3. A→B でもらう熱は $nc_v(T_B - T_A)$ で、B→C でもらう熱が $nc_P(T_C - T_B)$ なので、総量は
$$nc_v(T_B - T_A) + nc_P(T_C - T_B)$$
である。
4. B→C の変化で、気体のした仕事が $P_2(V_2 - V_1)$ であり、D→A の変化で気体のされた仕事が $P_1(V_2 - V_1)$ だから、気体の外部にした正味の仕事は
$$(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$$
気体のした正味の仕事は、PV 図上でサイクルの囲む領域の面積に等しい。

3.2　標準問題

例えば、車の 4 サイクルエンジンはオットーサイクルとしてモデル化される。詳細は調べてみること。

3.3　標準問題

略。（講義ノートなどを参照し、まとめ直しておくこと。）

3.4　標準問題

基本的な解法は以下の通り。

1. まず、PV 図にサイクルを表現する。問題文にある、「状態 1 が最も温度の高い状態である」ということがヒントになっている。
2. それぞれの過程で気体がもらう（捨てる）熱、および気体がする（される）仕事を計算する。その際、熱力学第一法則を用いると、仕事の面倒な積分を計算しなくてすむ、ということが多く、特に熱に注目して議論をしておくとよい。
3. 気体がもらった熱の総量 Q_{in} および気体が正味でした仕事 W を求め、熱効率を求める。$\eta = W/Q_{\mathrm{in}} = 1 - Q_{\mathrm{out}}/Q_{\mathrm{in}}$ であるので、2 の段階で求めやすいものを用いると、面倒な計算をしなくてすむことがある。(少なくとも、以下の問題では熱の出入りに注目すると計算しやすい。)

使う変数によって色々と解の形はあり得る。以下に一例を示す。

1. オットーサイクル。熱をもらっているのが $4 \to 1$ の過程で、熱を捨てているのが $2 \to 3$ の過程である

ことに注目し、$\eta = 1 - Q_{\rm out}/Q_{\rm in}$ を用いると計算が楽。

$$\eta = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4}$$

2. スターリングサイクル。気体が熱をもらっているのは $4 \to 1$ の過程と $1 \to 2$ の過程。気体が熱を捨てているのが $2 \to 3$ の過程と $3 \to 4$ の過程である。

$$\eta = \frac{(T_1 - T_3)\log(V_2/V_1)}{T_1 \log(V_2/V_1) + (c_V/R)(T_1 - T_4)}$$

ただし、定積過程 $2 \to 3$ で排出したした熱をそのまま定積過程 $4 \to 1$ に利用できるような場合は、熱効率は $1 - (T_3/T_1)$ となる。(通常、スターリングエンジンというとこのような場合を指す。)

3. ディーゼルサイクル。熱をもらっているのが $4 \to 1$ の過程、熱を捨てているのが $2 \to 3$ の過程

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4}$$

4. ジュールサイクル。熱をもらっているのは $4 \to 1$ の過程、熱を捨てているのは $2 \to 3$ の過程である。

$$\eta = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

最後の等式は、断熱変化について成り立つ関係式 $T \propto p^{(\gamma-1)/\gamma}$ を用いた書き替え。

3.5 標準問題

1. 略（カルノーサイクルの逆回し）
2. 気体に熱を与えるのは 1→2, 気体が熱を捨てるのは 3→4。
3. $Q_{\rm in} = nRT_L \log(V_2/V_1)$, $Q_{\rm out} = nRT_H \log(V_3/V_4)$
4. $\tilde{W} = Q_{\rm out} - Q_{\rm in}$
5. $\tilde{\eta} = Q_{\rm out}/\tilde{W} = Q_{\rm out}/(Q_{\rm out} - Q_{\rm in})$ を用いると計算が楽になる。$\tilde{\eta} = T_H/(T_H - T_L)$
6. 15（温度は絶対温度で表すことに注意すること。）

3.6 応用問題

1. 内部エネルギーの変化は $\Delta U = a(V + \Delta V)(T + \Delta T)^4 - aVT^4$ であるので、これを ΔT および ΔV の一次の項まで取れば $\Delta U = aT^4 \Delta V + 4aVT^3 \Delta T$
2. 圧力は温度のみの関数であるから、光子気体の場合、等温過程によって圧力は変化しない。したがって、気体のした仕事 W は $W = p(V_2 - V_1) = \dfrac{a}{3}T^4(V_2 - V_1)$ である。また、温度が一定の時、内部エネルギーと体積が比例しているので、内部エネルギーの変化は $U_2 - U_1 = aT^4(V_2 - V_1)$ であるから、気体に与えた熱量 Q は $Q = (U_2 - U_1) + W = \dfrac{4}{3}aT^4(V_2 - V_1)$
3. 断熱変化では熱の出入りが無いので、熱力学第一法則より $\Delta U = -\delta W = -p\Delta V$ が成り立つ。1 の結果より $\Delta U = aT^4\Delta V + 4aVT^3\Delta T$ であり、また、状態方程式より $p\Delta V = \dfrac{a}{3}T^4\Delta V$ が成り立つので熱力学第一法則に代入すれば $aT^4\Delta V + 4aVT^3\Delta T = -\dfrac{a}{3}T^4\Delta V$ が成り立つ。これを整理すると $\dfrac{\Delta V}{V} = -3\dfrac{\Delta T}{T}$ が求められる。

4. 前の問題の結果を積分する

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -3 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad \text{より} \quad V_1 T_1^3 = V_2 T_2^3$$

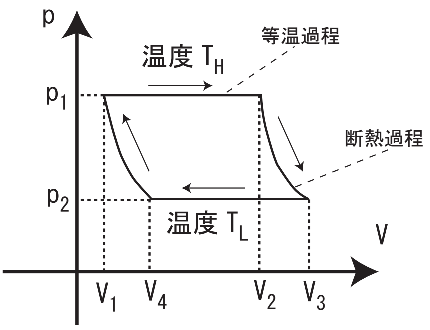
が求められる。つまり、光子気体の（準静的）断熱変化では、$VT^3 = \text{一定}$ という関係が成り立つ。

5. 光子気体のカルノーサイクルを PV 図に表すと、下図のようになっている。気体が熱をやり取りする過程は等温変化の部分だけである。温度 T_H の高温熱源からもらう熱量は、2 の結果より $Q_{\rm in} = \dfrac{4}{3} a T_H^4 (V_2 - V_1)$ であり、低温熱源に捨てる熱量は $Q_{\rm out} = \dfrac{4}{3} a T_L^4 (V_3 - V_4)$ である。前の問題で求めた断熱変化における関係式を用いると

$$T_H^3 V_2 = T_L^3 V_3, \qquad T_H^3 V_1 = T_L^3 V_4$$

となることに注意すれば熱効率は

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\rm out}}{Q_{\rm in}} = 1 - \frac{(4/3) a T_L^4 (V_3 - V_4)}{(4/3) a T_H^4 (V_2 - V_1)} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \frac{T_L^3 V_3 - T_L^3 V_4}{T_H^3 V_2 - T_H^3 V_1} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



4　熱力学第二法則とエントロピー

4.1　基本〜標準問題

略。教科書などを確認しておくこと。

4.2　標準問題

1. P_1V_1
2. P_2V_2
3. $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$
   熱の出入りは無いので、内部エネルギーの変化は、全体で気体がされた仕事に等しい
4. 内部エネルギーは $U = nc_VT$、また状態方程式より $PV = nRT$ となる。前問の結果より
   $$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$$
   が成立するので、
   $$(R + c_V)\,nT_1 = (R + c_V)\,nT_2$$
   が成立する。したがって、$T_1 = T_2$ となる。

4.3　標準問題

1. 1 の定積過程で気体がした仕事はゼロ。気体が受け取った熱量は $nc_V(T_2 - T_1)$。2 の断熱自由膨張では気体のした仕事はゼロ、気体が受け取った熱量もゼロ。3 の定圧過程では気体がした仕事は $-P_1(V_2 - V_1)$、気体が受け取った熱量は $-nc_P(T_2 - T_1)$。
2. 1 の定積過程での内部エネルギーの変化は $nc_V(T_2 - T_1)$。2 の断熱自由膨張では内部エネルギーの変化はゼロ。3 の定圧過程での内部エネルギーの変化は $-nc_P(T_2 - T_1) + P_1(V_2 - V_1)$ である。
3. サイクル一周で気体は元の状態に戻るので、状態量である内部エネルギーの変化は一周でゼロになる。したがって $nc_V(T_2 - T_1) - nc_P(T_2 - T_1) + P_1(V_2 - V_1) = 0$ また、理想気体の状態方程式を用いると、$P_1(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$ と書けるので、上式に代入して整理すれば、マイヤーの関係式を得る。
   理想気体の条件は、断熱自由膨張で温度変化が無い（ジュールの法則）というところと、理想気体の状態方程式を用いる部分の二か所で用いられている。
4. $\delta Q = nc_V\Delta T$
5. $\displaystyle\int_{T_2}^{T_1}\frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_1} nc_V\frac{dT}{T} = nc_V\log\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$
6. $\displaystyle\int_{T_1}^{T_2}\frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nc_P\frac{dT}{T} = nc_P\log\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
7. 0
8. $\displaystyle\sum\frac{\delta Q}{T} = nc_V\log\left(\frac{T_1}{T_2}\right) + nc_P\log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = n(c_P - c_V)\log\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ となるが、$T_2 > T_1$ および $c_P > c_V$ より、この式は正。したがって、クラウジウスの不等式が満たされない。

4.4 標準問題

定積モル比熱を c_V, 定圧モル比熱を c_P とする。

- 定積変化では、気体がもらう熱量は $\delta Q = nc_V \Delta T$ である。圧力 P_2, 体積 V_1 の状態の温度を T' とすると、定積変化でのエントロピー変化は

$$\Delta S = \int_T^{T'} \frac{nc_V \Delta T}{T} = \int_T^{T'} \frac{nc_V}{T} dT = nc_V \log\left(\frac{T'}{T}\right)$$

- 定圧変化では、気体がもらう熱量が $\delta Q = nc_P \Delta T$ である。そこで

$$\Delta S = \int_{T'}^{T} \frac{nc_P \Delta T}{T} = \int_{T'}^{T} \frac{nc_P}{T} dT = nc_P \log\left(\frac{T}{T'}\right)$$

以上より、定圧変化と定積変化を組み合わせた変化でのエントロピー変化は

$$nc_V \log\left(\frac{T'}{T}\right) + nc_P \log\left(\frac{T}{T'}\right) = n\left(c_P - c_V\right) \log\left(\frac{T}{T'}\right)$$

また、$T' = \dfrac{P_2 V_1}{nR}$, $T = \dfrac{P_1 V_1}{nR}$, $c_P - c_V = R$ を用いて、このエントロピー変化は

$$nR \log\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

となる。

一方、理想気体の等温変化の場合、気体が受け取る熱量が気体のした仕事に等しいことから $\delta Q = P\Delta V = \dfrac{nRT}{V}\Delta V$ が成り立つ。よって、等温変化の場合のエントロピー変化は

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT/V}{T} dV = nR \log V_2 V_1$$

ここで、$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$ が成立するので、$\dfrac{P_1}{P_2} = \dfrac{V_2}{V_1}$ だから、二つのエントロピー変化は等しい。

4.5 標準問題

理想気体のエントロピーを求めてみよう。

n モルの理想気体を考える。気体の内部エネルギーの微小変化 ΔU は、気体に与える熱量 δQ と気体が外部に対してした仕事 δW を用いて

$$\Delta U = \delta Q - \delta W \tag{1}$$

である。気体がした仕事は、圧力を P、また体積の微小変化 ΔV を用いて

$$\delta W = P \Delta V \tag{2}$$

とかける。また、気体に与えた熱量は、温度を T、エントロピーの変化を ΔS とすると

$$\delta Q = T \Delta S \tag{3}$$

となる。したがって、ΔU と、T, P, ΔS, ΔV の間の関係は

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \tag{4}$$

となる。書き換えれば

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \frac{P}{T}\Delta V \tag{5}$$

となる。今、状態方程式

$$PV = nRT \tag{6}$$

より

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \tag{7}$$

である。この気体の定積モル比熱を c_V とすると、また理想気体の場合の内部エネルギーの表式

$$U = nc_V T \tag{8}$$

を用いると

$$\Delta U = nc_V \Delta T \tag{9}$$

となる。ここで、定積モル比熱は温度に依存しないとする。P/T の式と ΔU の式を ΔS の表式に代入すれば

$$\Delta S = nc_V \frac{\Delta T}{T} + nR\frac{\Delta V}{V} \tag{10}$$

となる。これを両辺積分すれば

$$\int_{S_0}^{S} dS = nc_V \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T} + nR\int_{V_0}^{V} \frac{dV}{V} \tag{11}$$

である。ただし、温度 T_0, 体積 V_0 の時のエントロピーの値を S_0 と置いた。これを計算すれば

$$S(T,V) = S_0 + nc_V \log\frac{T}{T_0} + nR\log\frac{V}{V_0} \tag{12}$$

となる。