

解答

1.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-(100\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\times 60\text{s})}{(273+36\text{K})} \approx -19\text{J/K}$$

である。これは人間の体を想定した計算だが、人間の体は、ほぼ同じ状態を保っているで、体内の代謝のなかでエントロピーを生成し、その増減がバランスしている。

2. 片側の酸素のほうから見ると、何もない真空中に膨張したのと同じである。窒素についても同様。したがって温度変化を起こさない真空への断熱膨張が同時に起きていると考えればよい。片側について、等温で膨張する希薄な1モルの気体の可逆過程によってエントロピー変化を見積もると

$$\begin{aligned} \int_V^{2V} \frac{dQ}{T} &= \frac{1}{T} \int_V^{2V} dQ = \frac{1}{T} \int_V^{2V} PdV \\ &= \frac{1}{T} \int_V^{2V} \frac{RT}{V} dV = R \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{2V}{V} = R \ln 2 \end{aligned}$$

$$S(T, 2V) = S(T, V) + R \ln 2$$

だから、全体ではその2倍、すなわち $2R \ln 2$ がエントロピーが増加した大きさである。

等温過程(内部エネルギーが変わらない)を用いて計算しているので、エネルギー保存則から、入った熱量とした仕事等しいとして式変形を行う： $dQ=PdV$

3. この量の水に熱 dQ を加えたとき温度が dT 上昇することを式で表すと

$$dQ = CdT, C = 4.2\text{J/K}$$

である。20°Cから90°Cまでのエントロピーの変化は

$$\Delta S = \int_{20^\circ\text{Cのとき}}^{90^\circ\text{Cのとき}} \frac{dQ}{T} = \int_{293\text{K}}^{363\text{K}} \frac{CdT}{T} = 4.2 \ln \frac{363}{293} \approx 4.2 \times 0.21 \approx 0.9\text{J/K}$$

4. エントロピーの定義は、入った熱をそのときの温度で割るとエントロピー増加である： $dS=dQ/T$ 。したがって $dQ=T dS$ 。

(内部エネルギーの変化 dE)=(入った熱 dQ)-(した仕事 dW)である。気体がした仕事は体積の増加 dV と圧力の積だから $dW=-PdV$ 。これらを総合すると

$$dE = TdS - PdV$$

これは、気体の内部エネルギー E をエントロピーと体積を変数として書いた式である。左辺は $E(S, V)$ の全微分を表している。偏微分を用いると

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV \quad \text{となるので} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = -P$$

なる関係がある。すなわち内部エネルギーを(体積一定のまま)エントロピーで微分すると温度であり、(エントロピー一定のまま)体積で微分すると圧力を得る。