

H16 熱力学過去問 解答例

1 .

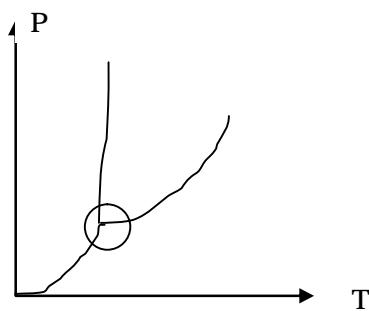
(1) 高熱源  $T_1$  と低熱源  $T_2$  の間に働くカルノーサイクルを C とし、その効率を  $\eta_C$  とする。また、 $T_1$  と  $T_2$  の間に働く任意のサイクルを D とし、その効率を  $\eta_D$  とする。このとき、 $\eta_C \geq \eta_D$  となる（等号は D が可逆のときのみ成立）。また、 $\eta_C$  は  $T_1$  と  $T_2$  のみに依存し、他の条件には依存しない。

(2)  $A$  が 2 つの独立変数  $X, Y$  の完全微分である、すなわち  $I, J$  を用いて  $dA = IdX + JdY$  と表されるとする。このとき  $I = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_Y, J = \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X$  であるから、偏微分の可換性により、

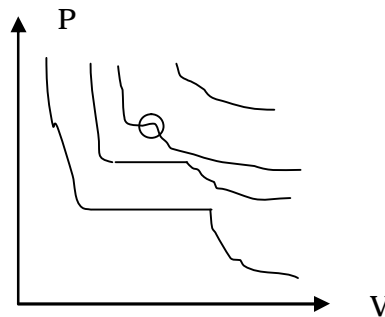
$\left(\frac{\partial I}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_Y$  ( 両辺 =  $\frac{\partial^2 A}{\partial X \partial Y}$  ) となる。この等式をマクスウェルの関係式と呼ぶ。

(3) ある物質の P-T 図を描いた場合、気相、液相、固相の三相の境界を表す蒸気圧曲線、融解曲線、昇華曲線という 3 本の曲線が引ける。これらの曲線の交点をその物質の三重点と呼ぶ。三重点の温度以下で気体を圧縮すると、液化せず昇華して固体になる。

また、P-V 図を描いた場合、ある温度  $T_c$  未満では気相と液相の共存領域を表す直線が見られるが、それ以上の温度では見られない。この共存領域は、温度  $T_c$  ではある 1 点に近づく。この点を臨界点と呼ぶ。それぞれ下図の の点を指す。



三重点



臨界点

独り言：それにしても汚い図だな...w (3)とか明らかに行数オーバーしてるし...

2 .

(1) 与式より  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  だから

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= \left[ RT \log|V-b| + \frac{a}{V} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= RT \log \left| \frac{V_2-b}{V_1-b} \right| + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \end{aligned}$$

$$(2) dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$= \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad ( \text{等温過程より } dT=0、\text{ および与えられた式より} )$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \text{ だから}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} \left( T \cdot \frac{R}{V-b} - \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \right) dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV \\ &= a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \end{aligned}$$

$$(3) Q = \Delta U + W = RT \log \left| \frac{V_2-b}{V_1-b} \right|$$

$$(4) d'Q = dU + d'W = \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV + P dV = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \text{ だから}$$

$$\Delta S = \int \frac{d'Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V-b} dV = R \log \left| \frac{V_2-b}{V_1-b} \right|$$

スペースの都合上最後の方は見にくくなってしまいましたがお手数ですが御勘弁ください....

3 .

$$(1) G = U - TS + PV \text{ より } dG = dU - d(TS) + d(PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

これに  $dU = d'Q - d'W = TdS - PdV$  を代入して整理すると  $dG = -SdT + VdP$

(2) 気相、液相のモルギブス自由エネルギーを  $g_g, g_l$ 、物質量を  $N_g, N_l$  とおくと、全系のギ

ブス自由エネルギー  $g$  は  $g = N_g g_g + N_l g_l$ 、全モル数  $N$  は  $N = N_g + N_l$  となる。

ここで、 $g_g < g_l$  と仮定すると、 $g$  は  $N_g = N, N_l = 0$  のとき最小値をとる。つまり、系が

すべて気相の場合のみ平衡状態にあることになる。同様に、 $g_g > g_l$  と仮定すると、系がす

べて液相の場合のみ平衡状態にあるという結論が導かれる。どちらも事実と反する。

よって共存条件は  $g_g = g_l$  である。

$$(3)(1) \text{より } dg_g = -s_g dT + v_g dP, \quad dg_l = -s_l dT + v_l dP, \quad \text{また(2)より } dg_g = dg_l$$

$$\text{よって } -s_g dT + v_g dP = -s_l dT + v_l dP$$

$$\text{整理して } \frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} \quad \text{Q.E.D.}$$

$$(4) \frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}, \quad s_g - s_l = h/T, \quad v_g \gg v_l \text{より } \frac{dP}{dT} = \frac{h}{v_g T} \text{としてよい。}$$

$h = 41 \times 10^3, v_g = 3.0 \times 10^{-2}, T = 373$  を代入して計算すると

傾きは  $3.7 \times 10^3 [J/(m^3 \cdot K)]$  となる。

また、0.9 気圧での沸点を  $t$  とおく。0.9 気圧から 1 気圧までの間上で求めた傾きは変化しないと近似してよいので

$$\frac{(1 - 0.9) \times 101325}{373 - t} = 3.7 \times 10^3 \quad \text{これを解いて } t \approx 370 [K]$$

最初この近似を使わないで解こうとしたら関数電卓使わない限り不可能でした。。