熱力学 平成18年度夏学期 (教員 国場敦夫) 解答？

作成：相川
修正・補足：関根

1. (1) 温度 T_1、$T_2(T_1 > T_2)$ の二つの熱源の間に働くカルノーサイクルを C 、その効率を η_{C} とする。また、同じ熱源の間に働く任意のサイクルを D、その効率を η_{D} とする。このとき $\eta_{\mathrm{C}} \geqq \eta_{\mathrm{D}}$ となる。等号は D が可逆のときのみ成立。また、η_{C} は T_1, T_2 のみに依存する。以上をカルノーの定理という。また、T_1, T_2 を経験温度、それに対応する熱力学的絶対温度を θ_1, θ_2、熱源 T_1 から C が受け取る熱を Q_1、熱源 T_2 に C が与える熱を Q_2 とするとき、$\theta_2/\theta_1 = Q_2/Q_1$ と定義する。

(2) 断熱過程においてはエントロピーは減少しない。これをエントロピー増大則という。例えば理想気体を体積 V_a から体積 V_b まで断熱自由膨張させた場合 $\Delta S = NR\log(V_b/V_a)$ となり確かに $\Delta S > 0$ である。($\because V_b > V_a$)

(3) ある純物質について、気相のモルギブス自由エネルギーを g_G、モル体積を v_G とする。液相、固相についても同様に g_L, v_L, g_S, v_S とする。また、モル蒸発熱を h_{vap}、モル融解熱を h_{fus} とする。各相が平衡状態にあるための条件はモルギブス自由エネルギーが等しいことである。また、このことから蒸気圧曲線について $dP/dT = h_{vap}/T(v_G - v_S)$、融解曲線について $dP/dT = h_{fus}/T(v_L - v_S)$ という式が導ける。これらをクラペイロンの式という。

2. (1) まず理想気体の状態方程式から、$10^5 \times 2.73 \times 10^{-3} = NR \times 273$ 　　よって $NR = 1$

定積変化だから $Q = \Delta U = \displaystyle\int_{300}^{320} Nc_V dT = N \times \frac{3R}{2} \times (320 - 300) = \mathbf{30J}$

$\Delta H = \Delta U + \Delta P \cdot V = Q + NR\Delta T = 30 + NR \times (320 - 300) = \mathbf{50J}$
理想気体だから $S = N(c_V \log T + R\log V) + 定数 = \dfrac{3}{2}\log T + \log V + 定数$
定積変化なので T の項のみに注目して$\Delta S = \dfrac{3}{2}\log 320 - \dfrac{3}{2}\log 300 = \boldsymbol{\dfrac{3}{2}\log\dfrac{16}{15}}\mathbf{J/K}$

(2) 定圧変化だから $Q = \displaystyle\int_{300}^{320} Nc_P dT = \int_{300}^{320} N(c_V + R)dT = N \times \frac{5R}{2} \times (320 - 300) = \mathbf{50J}$

気体の圧力を P、27 ℃における体積を V_1、47 ℃における体積を V_2 とすると、$V_1 = 300/P, V_2 = 320/P$ となる。
$\Delta U = Q + W = Q - P(V_2 - V_1) = \mathbf{30J}$
$\Delta S = \dfrac{3}{2}\log 320 + \log(320/P) - \dfrac{3}{2}\log 300 - \log(300/P) = \boldsymbol{\dfrac{5}{2}\log\dfrac{16}{15}}\mathbf{J/K}$

(3) U は温度のみに依存するので (2) の結果から $\Delta U = 30\mathrm{J}$、断熱より $Q = 0$
$\Delta U = Q + W$ より $W = \Delta U - Q = \mathbf{30J}$
(1) と同様にして $\Delta S = \boldsymbol{\dfrac{3}{2}\log\dfrac{16}{15}}\mathbf{J/K}$

3. (1) $dF = dU - TdS - SdT = TdS + HdM - TdS - SdT = HdM - SdT$
$dG = dF - HdM - MdH = HdM - SdT - HdM - MdH = -SdT - MdH$

(2) F について、(1) より $H = \left(\dfrac{\partial F}{\partial M}\right)_T, -S = \left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_M$ 　　よって $\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_M = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial M}\right)_T$
G について、(1) より $-S = \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_H, -M = \left(\dfrac{\partial G}{\partial H}\right)_T$ 　　よって $\left(\dfrac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\dfrac{\partial M}{\partial T}\right)_H$

(3) $dU = TdS + HdM$ だから、$T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_M, H = \left(\dfrac{\partial U}{\partial M}\right)_S \cdots$①
$dU = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_M dS + \left(\dfrac{\partial U}{\partial M}\right)_S dM = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_M \left\{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\dfrac{\partial S}{\partial M}\right)_T dM\right\} + \left(\dfrac{\partial U}{\partial M}\right)_S dM \cdots$②
$dU = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\dfrac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM \cdots$③

②③ の dM の係数を比較して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_M \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_S$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + H \qquad (\because \text{①を代入})$$

$$= H - T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \qquad (\because (2) \text{ の } F \text{ についての結果から})$$

(4) $H = \dfrac{TM}{c}$ だから、$\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \dfrac{M}{c}$

$\therefore \left(\dfrac{\partial U}{\partial M}\right)_T = H - T\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \dfrac{TM}{c} - T\cdot\dfrac{M}{c} = 0$

$\therefore M$ と T を独立変数として U を表したとき、U は M に依らない

$\therefore U$ は T のみの関数

(5) H が消えると T が下がるので、$\left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_S > 0$ を示せば良い。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} = -\frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} = -\frac{-\frac{cH}{T^2}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} = \frac{\frac{cH}{T^2}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} > 0$$