

熱力学 A(加藤岳生担当) レポート No. 4 第9講配布 (2019.6.24), 次週までに提出

問題1. 水の温度変化に伴うエントロピーを考えよう。水の体積変化は無視できるものとし、1molの水の比熱 (1K 温度を上昇させるのに必要な熱) を $C_V = 18 \text{ g/mol} \times 1 \text{ cal/g} \cdot \text{K} \times 4.18 \text{ J/cal} = 75 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ とし、 C_V は温度によらず一定であると近似する。 $n \text{ mol}$ の水の絶対温度が T_1 から T_2 に変化したときのエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq/dT}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT$$

となる。

(1) 1 mol の水を 40°C から 60°C に温度変化させたとき、この水のエントロピー変化を求めよ。単位も忘れずに答えよ。

(2) 容器 A に 1 mol, 40°C の水を、容器 B に 2 mol, 70°C の水をいれ、二つの容器を接触させて熱のやり取りを許す。十分時間がたったときの水の温度を求め、容器 A, B 内の水全体のエントロピー変化 (初めの状態と終わりの状態でのエントロピーの差) を計算せよ (単位も忘れずに)。ただし、容器 A, B は互いに熱をやりとりする以外に、環境との熱のやりとりを行わないものとする。

問題2. (1) エンタルピー H を $H = U + PV$ によって定義する。熱力学の第一法則より、エンタルピーの微小変化 dH が微分形式によって

$$dH = V dP + T dS$$

と与えられることを示せ。また以下の2式が成り立つ理由を簡単に説明せよ:

$$\begin{aligned} \text{熱力学関係式: } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \\ \text{マックスウェルの関係式: } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \end{aligned}$$

アンケート. 講義に関する疑問や感想を書いてください。授業の進度・難易度や授業で印象に残ったことを書いていただけると、励みになります。本当に書くことがなければ、私が授業中にいった小話で一番面白かった話を書いてください。なお、ここで書いてもらった内容は、加藤個人のホームページ

<http://kato.issp.u-tokyo.ac.jp/kato>

に掲載します。匿名としますが、掲載がいやな人はそのようにかいてください。なお上記のページには、補充プリントや小レポートの問題なども掲載しますので、チェックしてみてください。

眠れぬ夜のために 5 (成績と無関係・やりたい人だけやってください)

問題 5-1. ギブスの自由エンタルピー G を $G = U + PV - TS$ によって定義する。熱力学の第一法則より、ギブスの自由エネルギーの微小変化 dG を微分形式で表せ。またギブスの自由エネルギー G に関する熱力学関係式とマックスウェルの関係式を導出せよ。

問題 5-2. 以下の式はエネルギー方程式と呼ばれる一般的な関係式である:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \left[= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) \text{ ともかける} \right]$$

以下では、 V の偏微分では T を固定、 T の偏微分では V を固定とし、固定変数は省略する。

(1) まずは導出してみよう。 $U = U(T, V)$ の全微分公式を使うことで、以下の式を導け:

$$dS = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) dV$$

(2) $S = S(T, V)$ の全微分の公式と比較して、 $\frac{\partial S}{\partial T}$, $\frac{\partial S}{\partial V}$ を求めよ。さらに偏微分の順番は交換できること、つまり

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$$

を用いてエネルギー方程式を導出せよ。

エネルギー方程式は便利な式であり、さまざまな応用がある。

(3) 以下の 2 つの条件が同値であることを示せ (つまり条件 A が成り立てば条件 B が成り立つこと、およびその逆を示せ):

- (条件 A) 内部エネルギー U が T のみの関数である
- (条件 B) 状態方程式が $P = f(V)T$ の形となる

これは分子間に相互作用のない気体に対して、内部自由度 (回転や振動) などにより内部エネルギーが複雑な温度変化を示すような場合の一般的な特性として有用である。

(4) 1 モルの気体のファン-デル-ワールスの状態方程式

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

をエネルギー方程式に代入することで、以下の式を示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

これより、ファン-デル-ワールス気体のエネルギーは以下の形をとることがわかる (V に関する原始関数)。

$$U(T, V) = f(T) - \frac{a}{V}, \quad (f(T) \text{ は } T \text{ のみの関数})$$