熱力学過去問　２００３・９・１　教官：国場敦夫　　シケプリ担当：有馬、岡部、三川

１．（１）クラウジウスの原理とは、熱が低温の物体から高温の物体へ自然に移動することはあり得ないというもので、ケルビンの原理とは、温度の一様な１つの物体から奪った熱をすべて仕事に変え、それ以外に何の変化も残さないことは不可能であるということ。

（２）ヘルムホルツ自由エネルギーとは、１つの熱源から得た熱を仕事に変えるときの絶対値の最大値のことで、ギブスの自由エネルギーとはヘルムホルツの自由エネルギーに体積変化の仕事を加えたものである。

ヘルムホルツ：$F \equiv U - TS$、$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum \mu dN$

ギブス（熱力学ポテンシャル）：$G \equiv F + pV$、$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum \mu dN$

（３）１次相転移　$\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\Delta S}{\Delta V} = \dfrac{q}{T}\Delta V$　ただし$q = T\Delta S = 1$ mol 当りの転移潜熱

クラペイロン・クラウジウスの式は２つの相が接して圧力を伝達する平面境界があるとき、Ｇ１＝Ｇ２が平衡の条件であることから、

$\Delta\,\partial G \cdot \dfrac{dp}{\partial p} + \Delta\,\partial G \cdot \dfrac{dT}{\partial T} = 0$　の式が導かれたことによる。

２．透熱壁→等温変化、断熱壁→断熱変化、すばやく→不可逆過程、準静的→可逆過程と考えると

（１）　$\Delta T = 0$より　$\Delta U = 0 = q + w$、$\Delta S = \dfrac{q}{T} > 0$（$\because w < 0$）　一方$\Delta P < 0$

（２）　$q = 0$より　$\Delta U = w < 0$、$\Delta T < 0$、$\Delta P < 0$、$\Delta S = \dfrac{q}{T} = 0$

（３）　$q = 0$より　$\Delta U = w$、$w = 0$より　$\Delta U = 0$、$\Delta T = 0$、$\Delta P < 0$、$\Delta S = 0$

（４）　$\Delta U = 0$より　$\Delta T = 0$
$\Delta U = 0 = q + w = 0$、$w = 0$より　$q = 0$、$\Delta S = 0$、$\Delta P < 0$

（５）　$\Delta U = 0$、$\Delta T = 0$、$\Delta P > 0$、$\Delta S = 0$

編註：（５）は$\Delta S < 0$ではないかと思われます。「すばやく引く」場合$w = 0$（自由膨張と同じ）であるのに対し、「すばやく押す」場合はw（された仕事）> 0、$q < 0$なので。

3．（1）準静的等温過程より　$\Delta U = Q_1 + W = 0$

$$w = -P\,dV = -\frac{RT_1}{V-b}dV、\ W = -RT_1 \ln\frac{V_B-b}{V_A-b}$$

$$\therefore Q_1 = RT_1 \ln\frac{V_B-b}{V_A-b}$$

（2）$A \to B：W_{AB} = -RT_1 \ln\frac{V_B-b}{V_A-b}$

$B \to C：W_{BC} = 0$

$C \to A：\Delta U = W_{CA} = c(T_1 - T_2)$

$$W = RT_1 \ln\frac{V_B-b}{V_A-b} - c(T_1 - T_2)$$

（3）$S_B - S_A = R\ln\frac{V_B-b}{V_A-b}$、$S_C - S_B = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta U}{T}dT = c(T_2 - T_1)$

（4）Carnot の定理より、このサイクルによるエントロピー変化が０だとすると（3）より

$$R\ln\frac{V_B-b}{V_A-b} + c(T_2 - T_1) = 0$$

つまり、このサイクルの効率ηは

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{-RT_1\ln\frac{V_B-b}{V_A-b} + c(T_1 - T_2)}{RT_1\ln\frac{V_B-b}{V_A-b}} = \frac{1-T_1}{T_1}$$

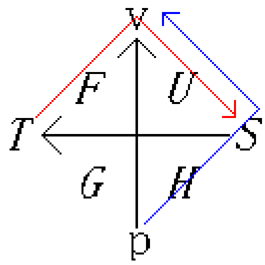
一方、Carnot サイクルの効率ηは　$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$　となるので効率は一致しない。

よって矛盾は無い。

編註：（4）は、この解答では「このサイクルの効率がカルノーサイクルの効率に一致しないこと」を示しただけで、「なぜ矛盾しないのか」に触れられておらず、適切ではないような気がします。矛盾しない理由は次のように書けると思います。

カルノーサイクルは、２つの熱源のみを用いて仕事を行う可逆サイクルである。一方、この問題のサイクルにはB－C間に定積過程が含まれている。定積過程を可逆的に行うためには系の温度を準静的に下げていかなければならない。つまり、T_1とT_2の間の温度の熱源が無限個必要になる。このため、このサイクルは可逆であるがカルノーサイクルではなく、したがってこのサイクルの効率がカルノーサイクルの効率に一致しないからといって、カルノーの定理に反しているわけではない。

オマケ



F：ヘルムホルツ自由エネルギー

G：ギブス自由エネルギー

H：エンタルピー

U：内部エネルギー

として左上から時計回りにアルファベット順に置きます。
次にそれらを仕切るように上、左を正として矢印を引きます。
あとは図のように圧力 p、温度 T、体積 V、エントロピーS を
置けば完成です。あんまりイイ覚え方がないので覚えちゃって
下さい！これでそれらの関係とマクスウェルの関係式も覚えられます。

規則①　矢印の根元から先に辿る場合はプラス、逆に辿る場合はマイナスとして……

F＝U－TS

H＝U＋pV

G＝F＋pV

となる！

規則②　マクスウェルの関係式に関しては例を挙げるので、これと同じようにすれば４つ全て分かります。

例）p を S で V を固定して偏微分するものは、T を V で S を固定して偏微分するものに等しい。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

これから分かるように図のようにコの字を作るように矢印を重ねます。また、矢印の根元はマイナス、先はプラスとして、マイナスの数が奇数ならマイナスを付ければＯＫです。例の場合、p から始まる矢印はマイナスを２つ通るから＋を付け、T から始まる矢印はマイナスを１つ通るから－を付けています。

やや面倒なので、こんなんなくても覚えられる！という人はこれを
使わなくても全然ＯＫです！覚えちゃえば便利なんでどうぞ♪

2003 年過去問解答について

3(3)の$S_c - S_b$は間違っていると思われます。以下正しいと思われる解答。

$d'Q = dU + PdV$,$dV = 0$ よって $d'Q = dU$

$$S_c - S_B = \int \frac{d'Q}{T} = \int \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c\,dT}{T} = c\log\frac{T_2}{T_1}$$

ちなみに

$$d'Q = dU + PdV = c\,dT + \frac{RT}{V-b}dV$$

$$S = \int \frac{d'Q}{T} = \int \frac{c}{T}dT + \int \frac{R}{V-b}dV = c\log T + R\log|V-b| + \text{定数}$$