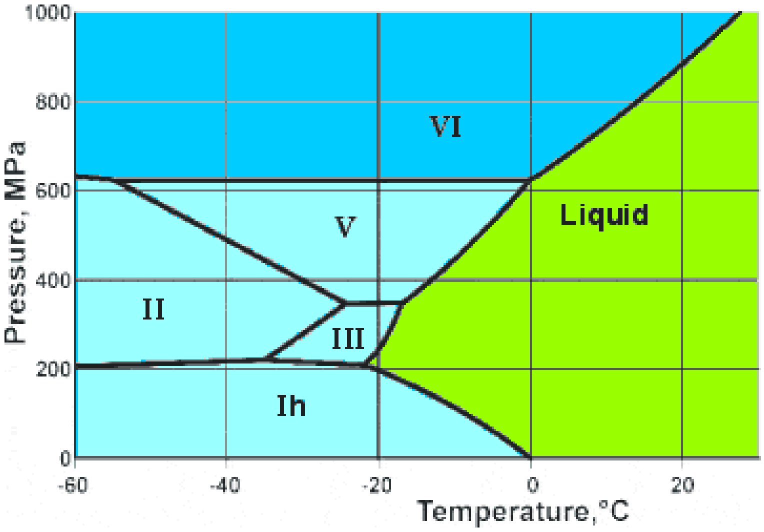
2007 年度熱力学試験の解答

問題1 氷にはさまざまな結晶構造を持つ相があることが知られており、それぞれ Ih, II, III などといった名前が付けられている。下の水の相図を見て以下の問いに答えよ。

(1) 氷 Ih、氷 III、水 (liquid) の 3 相が共存する点 (-20 ℃, 200 MPa 付近) の周辺の相図の形から判断して、3 相が共存する点で、氷 Ih、氷 III、水の密度の大きさの順番を書け (大きい方から小さい方に)。

(2) 氷 II が氷 V になる反応は発熱反応か、それとも吸熱反応か？

(3) 氷 V と氷 VI の相境界は温度軸にほぼ平行である。このことは何を意味しているか？クラペイロン・クラウジウスの式に即して答えよ。



図：H_2O の相図 [図の出典は http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html]

[解答 (1)] 氷 III、水、氷 Ih
同じ温度で見ると圧力が高いところにある相の密度が高い。3 重点付近で圧力が高いところにある方から順に書いて行けばよい。

[解答 (2)] 吸熱反応
氷 V の方がエントロピーが大きいので、相変化の時にエントロピーを吸収する。したがって、熱を吸収する。

[解答 (3)] 氷 V と氷 VI のエントロピーの差がほとんどない、もしくは氷 V と氷 VI の間の相転移の潜熱が小さい
クラペイロン・クラウジウスの式で表される相境界の傾き

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \tag{1}$$

がほとんどゼロなのだから ΔS もしくは潜熱 L が小さいということである。

問題2 以下の形でまとめられた熱力学第 2 法則を元にして 2 温度機関の効率がカルノー効率を超えない。すなわち、

$$\eta \leq 1 - \frac{T_-}{T_+} \tag{2}$$

となることを示せ。ただし、η は効率で、（外界に対してする仕事）／（高温熱源から与えられる熱）で定義される。また、T_- は低温熱源の温度、T_+ は高温熱源の温度である。熱力学第２法則は以下のようにまとめられる。

1. 温度 T の等温環境で熱 Q が系に入ると、それに伴ってエントロピーが Q/T だけ系に入る。

2. 不可逆過程では正のエントロピーが発生する。

[解答]
この２温度機関が高温熱源から受け取る熱を Q_+、低温熱源に渡す熱を Q_-、外界に対してなす仕事を W とする。
熱力学の第１法則と第２法則とを式で書く。機関はサイクル過程なので、始状態と終状態が同じであることに注意すると、熱力学第一法則は

$$0 = Q_+ - (W + Q_-) \tag{3}$$

と書ける。式の意味：左辺は、サイクル過程なので最初と最後で内部エネルギーの変化が無いことを示す。右辺は、正味で受け取る熱と仕事の和である。熱力学第一法則はこれらが等しくなることを表している。熱力学第二法則は

$$0 \geq \frac{Q_+}{T_+} - \frac{Q_-}{T_-} \tag{4}$$

である。式の意味：左辺は、サイクル過程なので最初と最後でエントロピーの変化が無いことを示す。右辺は、正味で外界から受け取るエントロピーを示す。受け取るエントロピーよりもエントロピーが増えるというのが、熱力学第二法則が表していることである。
これらの式から Q_- を消去すると、

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_+} = 1 - \frac{Q_-}{Q_+} \leq 1 - \frac{T_-}{T_+} \tag{5}$$

となる。

問題３ 以下の関係式を導け。用いられている記号の意味は、通常の慣例通り、T は温度、S はエントロピー、P は圧力、V は体積、U は内部エネルギー、F はヘルムホルツの自由エネルギー、C_V は定積熱容量である。問題を解くときに、数学の偏微分の公式は証明無しで使って良い。

(1) Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{6}$$

を証明せよ。ただし、証明の途中で他の Maxwell の関係式を使ってはならない。

(2) エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{7}$$

を導け。ただし、証明する上では

$$dU = TdS - PdV \tag{8}$$

あるいは、同じことだが

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{10}$$

を出発点とすること。証明するときには (1) で求めた Maxwell の関係式や以下のその他の Maxwell の関係式を使って良い。

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{11}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{13}$$

[解答 (1)] ヘルムホルツ自由エネルギーを用いる標準的解法
まず、ヘルムホルツの自由エネルギーに関する微分関係式を導く（この部分はなくて、いきなり式 (16) から始めてもかまわない)。

$$dU = TdS - PdV \tag{14}$$

とヘルムホルツの自由エネルギーの定義式

$$F = U - TS \tag{15}$$

より

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \tag{16}$$

を得る。
次に、式 (16) から

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \tag{17}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \tag{18}$$

である。偏微分の間に成り立つ関係式

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V \tag{19}$$

に式 (17) と式 (18) を用いることにより、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{20}$$

が得られる。

[解答 (2) その 1：教科書にしたがう]
まず、ヘルムホルツの自由エネルギーに関する微分関係式を導く。

$$dU = TdS - PdV \tag{21}$$

とヘルムホルツの自由エネルギーの定義式

$$F = U - TS \tag{22}$$

より

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \tag{23}$$

を得る。
次に、ヘルムホルツの自由エネルギーの定義式

$$F = U - TS \tag{24}$$

の両辺を T を固定して V で偏微分する。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{25}$$

これは、ヘルムホルツの自由エネルギーの微分関係式と Maxwell の関係式から

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{26}$$

と書き換えられる。移項して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{27}$$

を得る。

[解答 (2) その 2 : 内部エネルギーだけを使う]
偏微分公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{28}$$

から出発する。これに、内部エネルギーの偏微分

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{29}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{30}$$

と Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{31}$$

を用いれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{32}$$

が導ける。

[解答 (2) その 3 : 内部エネルギーだけを使う]
解答その 2 と本質的には同じことだが、簡便な記法では以下のようになる。

$$dU = TdS - PdV \tag{33}$$

を出発点にして、両辺を T を固定して V で偏微分する。すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \tag{34}$$

である。これに Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{35}$$

を用いれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{36}$$

が導ける。

[解答 (2) その 4： 内部エネルギーだけを使う。ちょっと持って回っているが、これでも良い]
偏微分公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{37}$$

から出発する。これに、内部エネルギーの偏微分

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{38}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{39}$$

と Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{40}$$

とを用いれば、

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{41}$$

が導ける。移項して偏微分の関係式を用いれば

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{42}$$

となる。

問題 4 状態方程式が

$$P = \frac{NRT}{V}\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{N}{V}\right] \tag{43}$$

で、定積熱容量が

$$C_V = \frac{3}{2}NR \tag{44}$$

で表される気体を考える。ただし、N は物質量（モル数だと思って良い）、R は気体定数、a, b は定数である。この気体に関して以下の量を求めよ。求める順序はどこから始めてもかまわない（複数のやり方がある）。これらの問題を解くときには、問題３で与えられている、エネルギー方程式、Maxwell の関係式は証明なしで使ってかまわない。

(1) 内部エネルギー $U(T,V)$

(2) (T,V) 面上での断熱曲線。なお、断熱曲線を表す微分方程式は

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{45}$$

である。これを積分すれば良い。

(3) 等温準静的変化 $(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)$ に伴う熱 $Q[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)]$ と仕事 $W[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)]$。ただし、教科書にしたがい、$Q$ や W は、系に対して外界から与えられる方を正とする。

(4) エントロピー $S(T,V)$

[解答 (1)]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{46}$$

を

$$U(T,V) = U(T_0,V_0) + \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V (T',V_0)dT' + \int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T (T,V')dV' \tag{47}$$

にしたがって積分してゆけばよい。内部エネルギーの T, V に関する偏微分は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = \frac{3}{2}NR \tag{48}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \tag{49}$$

で与えられる。したがって、

$$U(T,V) = \frac{3}{2}NR(T-T_0) + aN^2\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right) + U(T_0,V_0) = \frac{3}{2}NRT - a\frac{N^2}{V} + U_0 \tag{50}$$

（ただし U_0 は定数）で与えられる。

[解答 (2)]
断熱曲線を表す微分方程式は

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{2}{3}\frac{T}{V}\left(1 + b\frac{N}{V}\right) \tag{51}$$

で与えられる。これは変数分離形で

$$-\int \frac{3}{2}\frac{dT}{T} = \int\left(\frac{1}{V} + b\frac{N}{V^2}\right)dV \tag{52}$$

である。積分すると、

$$-\frac{3}{2}\ln\frac{T}{T_0} = \ln\frac{V}{V_0} + bN\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right) \tag{53}$$

となる。整理して、断熱曲線は

$$1 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0}\right) \exp\left[bN\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right)\right] \tag{54}$$

あるいは

$$T^{\frac{3}{2}} V \exp\left[-b\frac{N}{V}\right] = \text{定数} \tag{55}$$

となる。

[解答 (3) その 1 ：仕事を求めて、第 1 法則から熱を求める]
等温準静的変化に伴う仕事は

$$\begin{aligned} W[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)] &= -\int_{V_1}^{V_2} PdV & (56)\\ &= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{NRT}{V}\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{N}{V}\right] dV & (57)\\ &= -NRT\ln\frac{V_2}{V_1} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) N^2 RT \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) & (58) \end{aligned}$$

(1) の結果から、この過程で内部エネルギーは

$$U(T,V_2) - U(T,V_1) = -aN^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \tag{59}$$

だけ変化する。従って、熱力学第 1 法則により、等温準静的変化に伴う熱は

$$\begin{aligned} Q[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)] &= -W[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)] + U(T,V_2) - U(T,V_1) & (60)\\ &= NRT\ln\frac{V_2}{V_1} - \left(b - \frac{a}{RT}\right) N^2 RT\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) & \\ &\quad -aN^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) & (61)\\ &= NRT\ln\frac{V_2}{V_1} - bN^2RT\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) & (62) \end{aligned}$$

となる。

[解答 (3) その 2 : エントロピーを使って熱を直接求める]
仕事は上の解答と同じで良いが、熱の方は別にエントロピーと関係付けて

$$Q[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)] = T\left[S(T,V_2) - S(T,V_1)\right] = T\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{63}$$

から求めることも考えられる。問題 3 (1) で導いた Maxwell の関係式を用いると

$$Q[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)] = T\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{64}$$

と書き直すことができる。さらに状態方程式を用いれば、

$$\begin{aligned} Q[(T,V_1) \xrightarrow{iqs} (T,V_2)] &= T\int_{V_1}^{V_2} \frac{NR}{V}\left(1 + b\frac{N}{V}\right) dV & (65)\\ &= NRT\ln\frac{V_2}{V_1} - bN^2RT\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) & (66) \end{aligned}$$

が得られる。

[解答 (4) その 1 : (3) の結果を利用する場合]
エントロピーを求めるのに、ある基準状態 (T_0, V_0) から出発して次の経路を考える。まず、断熱曲線上を現在の温度 (T, V') まで変化させる。これが準静的過程だとするとエントロピーの変化はない。次に、等温準静的変化で体積を変えて (T, V) にするまでのエントロピー変化を求めて、基準状態のエントロピーと足し合わせれば良い。
まず V' を求めよう。断熱曲線上を (T_0, V_0) から (T, V') に持ってきたとすると (2) の結果により、

$$0 = \frac{3}{2}\ln\frac{T}{T_0} + \ln\frac{V'}{V_0} + bN\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V'}\right) \tag{67}$$

の関係がある。これで V' が T, T_0, V_0 を用いて表すことができた。その後、等温準静的変化 $(T, V') \xrightarrow{iqs} (T, V)$ を行ったと想定すると、(3) の結果を利用して

$$\begin{aligned} S(T,V) &= S(T_0, V_0) + \frac{Q[(T, V') \xrightarrow{iqs} (T, V)]}{T} && (68) \\ &= S(T_0, V_0) + NR\ln\frac{V}{V'} - bN^2R\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V'}\right) && (69) \end{aligned}$$

となる。V' を T, T_0, V_0 で書き直すと

$$\begin{aligned} S(T,V) &= S(T_0, V_0) + \frac{3}{2}NR\ln\frac{T}{T_0} + NR\ln\frac{V}{V_0} \\ &\quad -bN^2R\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) && (70) \\ &= NR\left(\ln T^{3/2}V - b\frac{N}{V}\right) + S_0 && (71) \end{aligned}$$

が得られる。ただし、S_0 は定数である。

[解答 (4) その 2 : 微分関係式を用いる場合]
エントロピーは次の積分によって求められる。

$$S(T,V) = S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (T', V_0)dT' + \int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T (T, V')dV' \tag{72}$$

すなわち、ある基準状態 (T_0, V_0) から出発して、定積変化で温度を変えて (T, V_0) にするまでのエントロピー変化を求め、次に等温変化で体積を変えて (T, V) にするまでのエントロピー変化を求めて足し合わせるということである。
エントロピーの T, V に関する偏微分は、比熱の定義と Maxwell の関係式を用いて

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_V}{T} = \frac{3}{2}\frac{NR}{T} && (73) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{NR}{V}\left(1 + b\frac{N}{V}\right) && (74) \end{aligned}$$

で与えられる。したがって、これを積分すると

$$\begin{aligned} S(T,V) &= S(T_0, V_0) + \frac{3}{2}NR\ln\frac{T}{T_0} + NR\ln\frac{V}{V_0} \\ &\quad -bN^2R\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) && (75) \\ &= \frac{3}{2}NR\ln T + NR\ln V - b\frac{N^2R}{V} + \text{定数} && (76) \\ &= NR\left(\ln T^{3/2}V - b\frac{N}{V}\right) + S_0 && (77) \end{aligned}$$

が得られる。ただし、S_0 は定数である。