2013年度夏学期　熱力学（担当：加藤雄介）演習問題IV 2013.07.26

以下の設問で必要があれば理想気体の内部エネルギーは$U = cNRT = cPV$で与えられる (N はモル数、R は気体定数) こと、エントロピー変化は

$$S(T,V,N) - S(T_0,V_0,N) = NR\ln\left(\frac{T^cV}{T_0^cV_0}\right)$$

で与えられることを用いてよい。

IV-1　冷蔵庫 カルノー機関を逆運転させると、低温熱源 (温度 T_{L}) から Q_{L} の熱を吸収し、高温熱源 (温度 T_{H}) へ Q_{H} の熱を与えるサイクルが実現できる。これは冷蔵庫として用いることができる。この冷蔵庫を1サイクル運転するために外力がしなければならない仕事 W_{ex} を $T_{\mathrm{H}}, T_{\mathrm{L}}, Q_{\mathrm{L}}$ を用いて表せ。

IV-2　冷蔵庫 冷蔵庫のドアを開け放しておくことで部屋を冷却することは可能だろうか。考察せよ。

IV-3　非理想気体のエントロピーと内部エネルギー

状態方程式

$$P = \lambda\left(\frac{N}{V}\right)^{\alpha}T^{\beta} \tag{1}$$

に従う気体について以下の問いに答えよ。λ は正の定数であり、α, β は1に近い定数である。定積熱容量はある体積 V_0, あるいモル数 N_0 のときに $C_v(T,V_0,N_0) = \gamma N_0$ と与えられるとする (γ は正の定数)。

1. 内部エネルギー $U(T,V)$ を求めよ。
2. エントロピー $S(T,V)$ を求めよ。
3. 断熱曲線を求めよ。

IV-4　ヘルムホルツの自由エネルギー 理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーの表式を (T,V) を変数として求めよ。

IV-5　ヘルムホルツの自由エネルギー 理想気体の断熱自由膨張 $(T,V_{\mathrm{i}}) \to (T,V_{\mathrm{f}})$ 　$(V_{\mathrm{f}} > V_{\mathrm{i}})$ の終状態から始状態に定圧過程で戻すために外力がする仕事の最小値はいくらか。

IV-6　ギブスの自由エネルギーの自然な変数

$$\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_P = -S, \quad \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_T = V \tag{2}$$

を導け。ヒント

- $G = F + PV$
- $\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_P = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V + \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P$ を導く。
- (3) を用いる。

IV-7　内部エネルギーの自然な変数

ヘルムホルツの自由エネルギー F について、

$$\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = -S, \quad \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = -P \tag{3}$$

となることから、(T, V) を F の自然な変数と呼んだ。それでは内部エネルギーの自然な変数は何だろうか。ヘルムホルツの自由エネルギーを導入する際に

$$\text{断熱過程において } W_{\text{ex}} = \Delta U \tag{4}$$

$$\text{等温準静的過程において } W_{\text{ex}} = \Delta F \tag{5}$$

という対応があることを見た (W_{ex} は外力がした仕事)。また、V 一定のとき、S は T の単調増加関数であるから、S, V を与えたときに T, V が一意に決まる。よって状態を T, V で指定する代わりに S, V で状態を指定することもできる。そこで (S, V) を独立変数としたときの内部エネルギーの偏微分を求めると次の式が得られる。

$$\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = T, \quad \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -P \tag{6}$$

これを示せ。

- 第一式は $\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V$ と偏微分の公式 $\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \frac{\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V}{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V}$ を用いると導くことができる。
- 第二式は断熱曲線 $P = P_{\text{ad}}(V)$ に添って体積を $V \to V + \Delta V$ と変化させたときの内部エネルギー変化

$$\Delta U = -\int_V^{V+\Delta V} P_{\text{ad}}(V')\mathrm{d}V' \tag{7}$$

を考えて導くことができる。

IV-8　エンタルピーの自然な変数 最後はエンタルピーについて考える。等積過程での内部エネルギーに対応するのがエンタルピーということを念頭に (S, P) を独立変数としたときのエンタルピーの偏微分を求めると次の式が得られる。

$$\left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_P = T, \quad \left.\frac{\partial H}{\partial P}\right|_S = V \tag{8}$$

これを示せ。今回はノーヒント (これまでのやり方を参考にして導け)。

IV-9　マクスウェルの関係式 (3) と 2 階偏微分の関係式

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

から

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V$$

が導かれる。ほかの熱力学関数に対する関係式 (2), (6), (8) からも同様な手順で関係式が得られる。これらを導け。

IV-10　定圧過程でのエントロピー変化

等積過程でのエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \int_{T}^{T+\Delta T} \frac{C_v(T', V)}{T'} \mathrm{d}T' \tag{9}$$

で与えられる。一方、定圧過程でのエントロピー変化は

$$\Delta S = \int_{T}^{T+\Delta T} \frac{C_p(T', P)}{T'} \mathrm{d}T' \tag{10}$$

で与えられる。これを示せ。