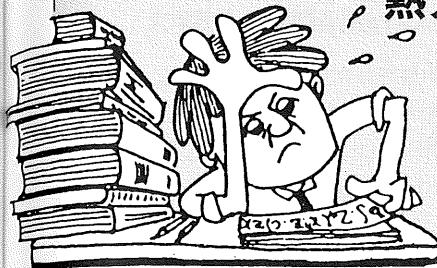


大学院入試問題に挑戦する

熱力学の問題はこうして解く



たまがき せいぞう
玉垣 誠三

(大阪市立大学講師/有機化学)

有機化学がご専門の玉垣先生に、畠違いの熱力学の問題に挑戦していただき、その解き方のコツを解説していただいた(編集部)。

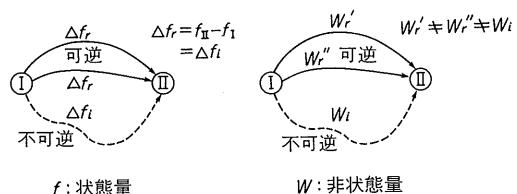
『熱力が苦手な学生のために』

熱力学がもやもやして何となくしかわからないという人は結構多いのではないか。その理由はいろいろあろう。一つには、熱力学が物質構造についての認識に欠けていること、そして理論を構成している法則が著しく一般化されていること、にもかかわらず広範な対象に応用されていることがある。そのような理由はどうでもよい。さしあたって大学院入試を目前に控えた学生諸君にとって憂うつなのは、大量の公式やその導き方を丸暗記しているだけでは頭が混乱してしまい、バラエティーに富んだ問題に自信をもって直ちに対応できないことがある。式の洪水から逃れられないものだろうか。それには与条件に応じてそのつど必要な式が導けるようにすればよい。式をわざわざ導くのは面倒で回り道ではないかと思うかもしれないが、応用問題がすいすい解けるようになれば、熱力学の原理や基本事項の理解も自然と身につくであろう。

本稿では熱力学第一、第二法則がもうひとつしっくりしないという人のために問題の解き方のコツを解説するが、ここでは院入試で出題頻度の高い均一閉鎖系(一定量の、純物質あるいは組成変化しない系)の状態変化に限定することにする。まず、つぎの基本事項はしっかりと再確認してほしい。

熱力学では、微分記号 d は系の変化過程が無限小可逆過程であるときに用いる。一方、 Δ は物理量 f の変化量

一般を表し、過程の可逆不可逆を問わない。たとえば、エントロピー変化 $dS = dQ/T$ または $\Delta S = \int_1^{\text{II}} dQ/T$ は、可逆過程(状態 I → II)での熱の吸収量から定義される。断熱可逆だと $dS = 0$ である。断熱不可逆だと dS 、 dQ が定義できないので $dS = dQ/T$ が成立せず、常に $\Delta S > 0$ となる。そして不可逆過程での系の熱力学的状態量 f の変化量は、平衡状態 I、II 間に適当な可逆ルートを仮定して求めることができる。ところが、仕事 $W_r = \int_1^{\text{II}} p dV$ は、可逆経路が決まっているときのみ計算できるが、仕事は状態量でないため経路が違えば仕事量も異なる。



f : 状態量

W : 非状態量

『可逆過程の状態変化 その考え方』

均一閉鎖系の状態は二つの状態変数で決まる。少し難しくいうと、系が基本方程式 $E = E(S, V)$ に沿ってゆっくり連続的(可逆的)に変化するとき、

$$dE = T dS - p dV \quad (1)$$

表1 覚えておきたい熱力学基本公式

(1) 定義式	(4) Maxwell 式
$H = E + pV$	4a) $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$
$F = E - TS$	4b) $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$
$G = H - TS$	(5) 数学的公式
(2) 完全微分式	5a) $(\partial x / \partial z)_y = -\frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y}$ $(f(xyz)=0)$
2a) $dE = TdS - pdV$	5b) $(\partial x / \partial y)_a = (\partial x / \partial z)_a (\partial z / \partial y)_a$
2b) $dH = TdS - Vdp$	5c) $\frac{\partial}{\partial x} f_y = \frac{\partial}{\partial y} f_x$ $df = f_x dx + f_y dy$ (f : 狀態量) (完全微分)
2c) $dF = -SdT - pdV$	
2d) $dG = -SdT + Vdp$	
(3) 热容量	
3a) $C_V = (\partial \theta / \partial T)_V = (\partial E / \partial T)_V$ = $T(\partial S / \partial T)_V$	
3b) $C_p = (\partial \theta / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p$ = $T(\partial S / \partial T)_p$	

が成立し、状態は二つの独立変数 S, V で決まる。具体的な例でいうと、気体の状態は T, p, V のうちの二つで決まる。したがって、状態関数 S, E, H, F, G などは $G = G(T, p)$ や $F = F(T, V)$ のように 2 变数で表せる。だから、それ自身 T, p, V の関数である、たとえば S のような関数も、 $E = E(S, V)$ のように独立変数として用いることができる。ただし、ある瞬間の系の状態が決まったからといって(内的には平衡)，その系が外界と平衡にあるとは限らないから注意が必要である。このように系の状態や変化を表す变数の組の選び方にはいろいろあるが、とくに T を含む組合せは大切である。式(1)から予想できるように、均一閉鎖系に対して成り立つ関係式には独立变数が二つしかないはずである。また、熱力学では覚えておくべき基本的な公式類の数もそう多くはない。表1に必要最少限度の基礎式をあげた。闇雲に公式を丸暗記するのはよくない。物理的意味のある実験に準じた問題なら、とりあえずこの程度で十分間に合うはずである。变数が二つしかないので問題の解き方も限られ、機械的な手順で解ける。解き方の手順はつきのとおりである。

解き方の手順

手順① (状態量と变数) 解析すべき系の状態変化がどんな条件(経路)で起こるのか、つまり求めたい状態量(f : T, p, V, S, E, H, F, G)が何と何を变数(x, y)とする関数かを検討する。

手順②-1 (完全微分形) 一定条件がないとき、 $f = f(x, y)$ で、 f を x, y で全微分する(完全微分形)。
 x, y がとくに与えられていないときは、 $T, V > T, p >$

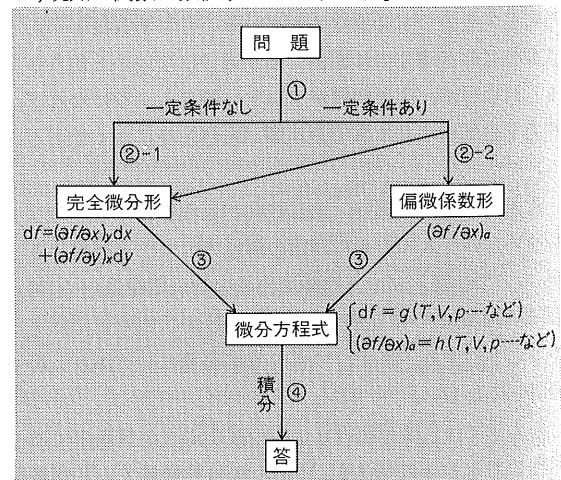
p, V の順に採る。たとえば、

$$dF = (\partial F / \partial T)_V dT + (\partial F / \partial V)_T dV$$

手順②-2 (偏微係数形) 一つの条件(a)が一定のとき、 $f = f(x, a)$ で、一定条件(a)のもとで f を x で偏微分する($(\partial f / \partial x)_a$; 偏微係数形)。 x がとくに与えられていないときは、 $T > p > V$ の順に採る。たとえば、体積一定で温度変化させたときのエントロピー変化の偏微分は、 $(\partial S / \partial T)_V$ 。また、②-1 に従ってもよい。

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \\ = (\partial S / \partial T)_V dT \quad (\because dV = 0)$$

手順③ (変換) 手順②ででてきたさまざまな偏微係数は表1の完全微分式を偏微分するか、熱力学の式や Maxwell の関係式を用いてできるだけ実測可能な関数に置換していく。とくに、偏微係数の下添字の変数変換には 5a) を使うのが定石である。最終的には、既知の関数や数値(たとえば、 T, p, V, C_V, C_p ,



$(\partial V / \partial p)_T$ など)を含む微分方程式をつくる。

手順④
(積分)

与えられた変域で積分する。

手順を流れ図にすると前ページのようになる。手順が納得できること、あとは流れ図に従って単純仕事をこなすだけである。以下、例題でその威力を試してみよう。

『大学院入試問題を解いてみよう』

【例題1】定圧熱容量 C_p 、定容熱容量 C_v で状態方程式 $p(V-b) = RT$ に従う気体が 1 モルあり、これを可逆的に膨張させたと考える。a) この気体の等温膨張において、内部エネルギーの変化はゼロであり、また b) $C_p - C_v = R$ であることを示せ。c) この気体の等温可逆膨張におけるエントロピー変化を表式を求めてよ。ただし、最初を p_1 , V_1 , T_1 とする。

(京大工 昭57、類似問題 広大理 昭58、阪市大理 昭48)

〔解答〕均一閉鎖系の気体の状態変化量を求める問題。

a), c) は温度一定だから手順②-2, b) は②-1。

$$\begin{aligned} a) E &= E(T, V) \text{ 偏微係数 } (\partial E / \partial V)_T \text{ は表1の} \\ &\text{2a) の左辺を } T \text{ 一定, } V \text{ で偏微分するとでてくるから,} \\ (\partial E / \partial V)_T &= T(\partial S / \partial V)_T - p \\ &= T(\partial p / \partial T)_V - p = RT / (V - b) - p = 0 \end{aligned}$$

(∴4a) より)

ゆえに内部エネルギーは体積に無関係である。

b) $C_p = C_v + R$ は、熱容量の式(表1の3a, 3b)より

$$T(\partial S / \partial T)_p = T(\partial S / \partial T)_v + R \quad ①$$

と変形して証明するとよい。右辺は 2 項で T , V の関数 ($S = S(T, V)$) だから、手順②-1 を使い、

$$dS = (\partial S / \partial T)_v dT + (\partial S / \partial V)_v dV \quad ②$$

式①の左辺は、式②を p 一定, T で偏微分するとでてくるから、

$$(\partial S / \partial T)_p = (\partial S / \partial T)_v + (\partial S / \partial V)_v (\partial V / \partial T)_p \quad ③$$

$(\partial S / \partial V)_v = (\partial p / \partial T)_v = R / (V - b)$, および $(\partial V / \partial T)_p = R / p$ を式③に代入して、

$$\begin{aligned} (\partial S / \partial T)_p &= C_v / T + R / (V - b) \cdot R / p \\ &= C_v / T + R / T \end{aligned}$$

つまり、 $C_p - C_v = R$

c) 求める偏微係数は、 $(\partial S / \partial V)_T$ で、これは表1 4a) より、 $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ と変形できる。すなわち、 $(\partial S / \partial V)_T = R / (V - b)$ となる。ゆえに $\Delta S = R \int_{V_1}^{V_2} dV / (V - b) = R \ln(V - b) / (V_1 - b)$ 。

【例題2】van der Waals 気体の体積を V_1 から V_2 (< V_1) に等温圧縮するとき、つぎのものを求めよ。1) 気体になされた仕事、2) 気体のエントロピー、Helmholtz 自由エネルギー、Gibbs 自由エネルギー変化、3) 発熱量、4) 内部エネルギー変化、ただし、 $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ とする。
(京大工)

〔解答〕例題1と類似なのでヒントだけにとどめる。

$$\begin{aligned} 1) W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV, 2) (\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V \text{ より } \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} (\partial p / \partial T)_V dV \text{ となり, } (\partial G / \partial V)_T = V(\partial p / \partial V)_T \text{ より } \Delta G = \int_{V_1}^{V_2} V(\partial p / \partial V)_T dV, 3) \text{ 等温可逆的だから, } d\theta = T dS \quad \therefore \theta = T \Delta S = T \int_{V_1}^{V_2} (\partial p / \partial T)_V dV, 4) (\partial E / \partial V)_T = T(\partial S / \partial V)_T - p = T(\partial p / \partial T)_V - p = RT / (V - b) - p = a / V^2 \text{ より } \Delta E = \int_{V_1}^{V_2} a / V^2 dV \end{aligned}$$

【例題3】温度 T_1 の理想気体を断熱可逆的に p_1 から p_2 に膨張させた。最終温度(T_2)を求めてよ。

〔解答〕求めたい状態量の偏微係数は $(\partial T / \partial p)_s$ (断熱可逆的なので必要十分条件はエントロピー一定)。 S , E , H など、直接制御できない条件変数が下添字のときは、表1の5a)を使い、 p , V , T への変数変換するのが定石。

$$(\partial T / \partial p)_s = - \frac{(\partial S / \partial p)_T}{(\partial S / \partial T)_p} = \frac{R/p}{C_p/T}$$

(∴3b), 4b) および $pV = RT$ より) 变数分離して、 $C_p dT / T = R dp / p$, 積分して $(T_2 / T_1)^{C_p} = (p_2 / p_1)^R$, T_1 , p_1 , p_2 が既知だから T_2 が求まる。

【例題4】 n mol の理想気体について、 V および C_p を 1 mol 当たりの体積および定圧熱容量、 R を気体定数、 T を絶対温度、 p を圧力、 S をエントロピーとするとき、成立する式として正しいものをつぎの a)~c) の中から一つ選び、あわせて選択の根拠となる式、あるいは計算を示せ。

- a) $(\partial T / \partial p)_s = V/R$, b) $(\partial T / \partial p)_s = V/nR$,
c) $(\partial T / \partial p)_s = V/C_p$ (京大工 昭50)

〔解答〕簡単な問題だが意外ととまどう人がいるに違いない。こんな問題こそ、解法の手順②-2, ③を適応するとすぐ解ける。まず定石どおり下添字の変数変換をする。

$$\begin{aligned}(\partial T / \partial p)_s &= -(\partial S / \partial p)_T / (\partial S / \partial T)_p \\&= \frac{(\partial V / \partial T)_p}{C_p / T} \quad (\because \text{表 } 1 \text{ の } 5a), \\&= T(nR/p)/C_p = V/C_p\end{aligned}$$

【例題 5】 $(\partial E / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$ を証明せよ。

(金沢大 物理, 東大理 昭51, 京大理 昭50)

〔解答〕 この式は例題 1 でもでてきた。改めて証明問題として検討し直してみる。証明問題だからといって手順を変える必要はない。一般に右辺に 2 項あるときは、表 1 の完全微分式を偏微分して左辺の偏微係数を導入するか(手順②-2), 求める状態量を全微分するかするとよい(手順②-1)。この場合、表 1 の 2a) の両辺を T 一定, V で偏微分し(手順②-2), 3a) で変換(手順③)すると早い。

$$\begin{aligned}(\partial E / \partial V)_T &= T(\partial S / \partial V)_T - p \\&= T(\partial p / \partial T)_V - p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}【例題 6】 dS &= \frac{1}{T}(\partial E / \partial T)_V dT \\&\quad + \frac{1}{T}[(\partial E / \partial V)_T + p]dV \quad (\text{京大理 化学})\end{aligned}$$

〔解答〕 すぐ手順②-1 だとわかる。 $S = S(T, V)$ を全微分し、各項の偏微係数を置換していく。表 1 の 3a) と 2a) を使うと、

$$\begin{aligned}dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \\&= \frac{1}{T}(\partial E / \partial T)_V dT + \frac{1}{T}[(\partial E / \partial V)_T + p]dV \\&\quad (\because 2a) \text{ より } dS = \frac{1}{T}(dE + pdV)\end{aligned}$$

【例題 7】 理想気体 1 mol のエントロピーを S とするとき、温度 T_2 、圧力 p_2 のときと、温度 T_1 、圧力 p_1 のときのエントロピー差は次式で与えられることを示せ。

$$S_2 - S_1 = C_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(p_2/p_1) \quad (\text{名大理 昭46})$$

〔解答〕 与えられた変数が二つ(T, p)だから、手順②-1. 後は表 1 を使って変形するだけ。 $S = S(T, p)$ 。

$$\begin{aligned}dS &= (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp \\&= C_p \frac{dT}{T} - (\partial V / \partial T)_p dp \quad (\because 3b), 4b) \text{ より} \\&= C_p \frac{dT}{T} - \frac{R}{p} dp\end{aligned}$$

$(\because \text{理想気体 } pV = RT \text{ より, } (\partial V / \partial T)_p = R/p)$ 与条件下で積分すると、

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(p_2/p_1)$$

【例題 8】 理想気体が一定温度において可逆的に膨張するとき、つぎの間に答えよ。ただし体積変化の仕事のみを考える。① Helmholtz 関数の変化は $dF = -pdV$ となることを証明せよ。② dF と Gibbs 関数の変化 dG が一致することを証明せよ。(名大農 昭50)

〔解答〕 温度一定下、体積を変化させたときの Helmholtz 関数の変化量を求める問題である。手順②-2. 必要な偏微係数 $(\partial F / \partial V)_T$ は、表 1 の 2c) を偏微分することでてくる。

$$(\partial F / \partial V)_T = -p, \text{ よって } dF = -pdV$$

$$\text{一方, } 2d) \text{ より } (\partial G / \partial V)_T = V(\partial p / \partial V)_T$$

$$= V \left(-\frac{RT}{V^2} \right) = -p \quad (\because pV = RT \text{ より})$$

$$dG = -pdV, \text{ したがって } dF = dG$$

【例題 9】 1) 熱膨張係数を $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$, 圧縮係数を $\beta = -(1/V)(\partial V / \partial p)_T$ とするとき, 1 mol の任意の物質に対して $C_p - C_V = TV\alpha^2/\beta$ となることを証明せよ。ただし、 V は温度 T における分子容である。

(名大理)

〔解答〕 表 1 の 3a), 3b) より, $C_p - C_V = T\{(\partial S / \partial T)_p - (\partial S / \partial T)_V\}$ となる。例題 1 の式③を使うと、

$$\begin{aligned}C_p - C_V &= T(\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_p \\&= T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p\end{aligned}$$

($\because 4a$ より)

$$= T(\partial p / \partial T)_V \cdot V\alpha$$

$$= T\{-(\partial V / \partial T)_p / (\partial V / \partial p)_T\} \cdot V\alpha$$

($\because 5a$ より)

$$= T(V\alpha / V\beta) \cdot V\alpha = TV\alpha^2 / \beta$$

『不可逆過程の問題はこう考える』

系は外界との相互作用によっては不可逆的(自然に起こる過程)に状態変化することもある。このような過程の途中の系内は混乱状態にあるため、瞬間瞬間の状態は定まらないので状態量の値も決まらない。だが、最初と最後の状態さえ平衡状態にあれば、つまり長時間たった後に混乱状態がおさまり平衡に達すると、みかけの変化は可逆的だったのか不可逆的だったのか区別できないから、その間の状態量の差は状態量が経路に無関係であることを用いて、可逆過程で定義された状態量の差として計算できる。結局、不可逆過程の問題はすべて可逆過程の問

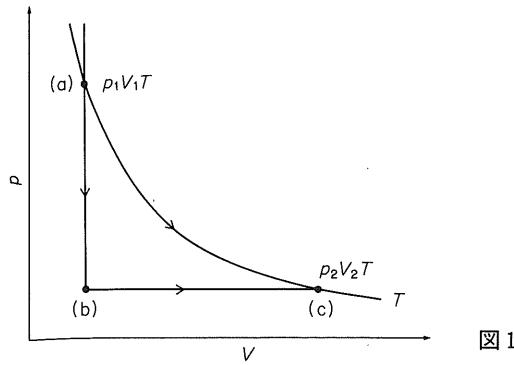


図1

題になる。

たとえば、理想気体の自由膨張[(a) $p_1, V_1, T_1 \rightarrow (c) p_1/2, 2V_1, T_1$]における系の状態量変化は、等温可逆的、あるいは等積ついで等圧可逆的に膨張させたものに等しい(図1)(等温膨張では、吸熱と仕事が打ち消しあつて $\Delta E = 0$ 、自由膨張では吸熱も仕事もせず $\Delta E = 0$)。

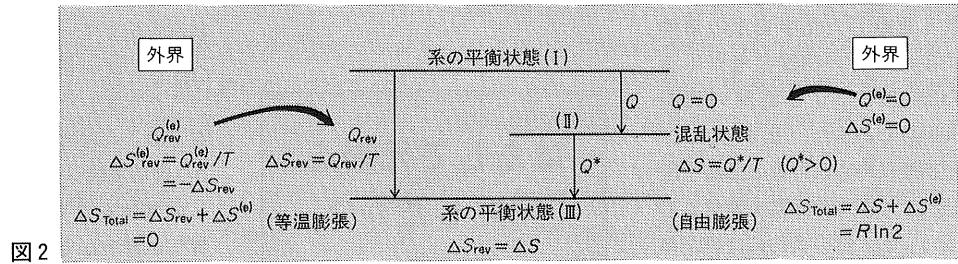


図2

【例題10】 定温(T_0)の熱だめに接している体積一定の物体(熱容量 C_V)を T_1 から T_0 まで加熱するときの全系のエントロピー変化を求める。

[解答] 不可逆過程。最初と最後の平衡状態を可逆経路で結んで計算する。準静的に T_1 から T_0 にするには、温度差のないところを熱移動させなければならない。そのため系の温度(T)とともに温度($T + \delta T$)変化する熱だめを補助に使う(図3)。系は、ある瞬間(温度 T) $d\theta = C_V dT$ の熱量を吸収するからエントロピー変化は、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln(T_0/T_1)$$

一方、熱だめが失った熱量は系が得た熱量に等しいから、

$$Q^{(e)} = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT = C_V(T_1 - T_0)$$

熱力学では外界の状態変化は常に準静的と仮定されるから、 $dE_\theta^{(e)} = T^{(e)} dS^{(e)} = d\theta$ (熱だめ), $dE_w^{(e)} = -p^{(e)} dV^{(e)}$ (圧力だめ)である。だから、熱だめでのエントロピー変化($\Delta S^{(e)}$)は、 $\Delta S^{(e)} = \frac{Q^{(e)}}{T^{(e)}} = C_V \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_0}$

では、(a)から(c)へのエントロピー変化を求めてみよう。

$$(a) \xrightarrow{\text{等温}} (c) : (\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V = R/V \quad (\because 3a \text{ より})$$

$$\therefore \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln 2$$

これが自由膨張のエントロピー変化である。

$$Q_{rev} = T \Delta S = RT \ln 2 = W$$

$$(a) \xrightarrow{\text{定容}} (b) \xrightarrow{\text{定圧}} (c) : dS = (\partial S / \partial p) v dp$$

$$+ (\partial S / \partial V) V dV \text{ より } \Delta S = R \ln 2$$

ただし、吸熱量(Q)は状態量でないため経路に依存する。注意すること。図2で、 Q_{rev} は可逆過程での、 Q は不可逆過程での系の吸熱量である。 Q^* は非補償熱。ご存知のように、一般に $dS = Q_{rev}/T > Q/T > Q/T^{(e)} = -dS^{(e)}$ が成立する。 S, T は系の、 $S^{(e)}, T^{(e)}$ は外界のエントロピー、温度である。 $Q_{rev} = dE + p dV$ が成立するのはいうまでもない。

ゆえに、 $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S^{(e)}$

$$= C_V \left(\ln \frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_0} \right)$$

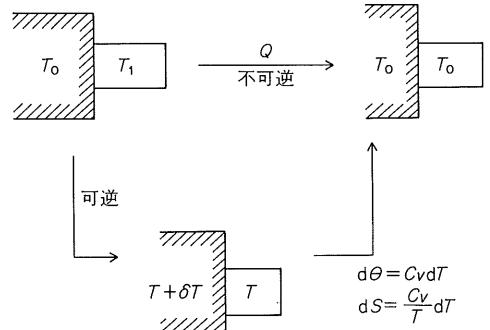


図3

熱力学の原理や基本事項がよくわかっていないと応用問題が解けないと思い込むと、永久に熱力学と仲良くつきあえない。逆に、問題が解けていく楽しさを味わいながら概念の真の意味を理解するほうが実際的であるし、熱力学を苦手にしている人には賢明なやり方ではないだろうか。