

第5章 熱力学関係式

§ 1. マックスウェルの式

[内部エネルギー, エンタルピー, 自由エネルギー]

$$\underline{dU = TdS - PdV} \quad (1)$$

$$\underline{dH = TdS + VdP} \quad (2)$$

$$\underline{dA = -SdT - PdV} \quad (3)$$

$$\underline{dG = -SdT + VdP} \quad (4)$$

[マックスウェル (Maxwell) の式]

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V} \quad (5)$$

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} \quad (6)$$

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (7)$$

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (8)$$

[問1] 熱力学第1法則および仕事から,

$$dU = TdS - PdV$$

となることを示せ。

[問2] (a) 内部エネルギーの微小変化 dU は,

$$dU = TdS - PdV \quad (A)$$

であることから, 体積一定の条件で,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (B)$$

となり, また, エントロピー一定の条件で,

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

となることを示せ。

(b) 式(B)の両辺をエントロピー一定の条件で体積で偏微分し, 式(C)の両辺を体積一定の条件でエントロピーで偏微分せよ。

(c) 上の2つの式をもとに, 下の関係式

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\partial V}\right]_S = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}{\partial S}\right]_V \quad (D)$$

が成り立つことを利用して,

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

となることを示せ。

[問3] エンタルピーの微小変化 dH は,

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{A})$$

となることを示し, 更に,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (\text{B})$$

となることを示せ。

[問4] ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化 dA は,

$$dA = -SdT - PdV \quad (\text{A})$$

となることを示し, 更に,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{B})$$

となることを示せ。

[問5] ギブズの自由エネルギーの微小変化 dG は,

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{A})$$

となることを示し, 更に,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{B})$$

となることを示せ。

[問6] n mol の理想気体の状態方程式は, $PV = nRT$ である。この時, つぎのように表わされることを示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

[ヒント: 関係式 $dU = TdS - PdV$ の両辺を, dV で割った結果を, 等温条件下の式として表わす。さらに,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ の関係を利用する。}]$$

[問7] n mol の非理想気体の状態方程式が, van der Waals の式

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT \quad (a, b: \text{定数})$$

によって表されるとき,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

を与える式を示せ。

[ヒント: 関係式 $dU = TdS - PdV$ の両辺を, dV で割った結果を, 等温条件下の式として表わす。さらに,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ の関係を利用する。}]$$

$$\left\langle \frac{an^2}{V^2} \right\rangle$$

§ 2. ギブズ-ヘルムホルツの式

[ギブズ-ヘルムホルツの式]

$$\left[\frac{\partial (\Delta A/T)}{\partial (1/T)} \right]_V = \Delta U \quad (9)$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial (1/T)} \right]_P = \Delta H \quad (10)$$

[問8] (a) $dG = -SdT + VdP$ の関係から、次式になることを確かめよ。

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (A)$$

(b) 式(A)と、 $G = H - TS$ から、次式になることを示せ。

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (B)$$

(c) 次式の左辺を偏微分すると、右辺のようになることを示せ。

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (C)$$

ゆえに、式(B)と式(C)から、次式になる。

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = H \quad (D)$$

[問9] ヘルムホルツの自由エネルギーに関しても、次式になることを示せ。

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_V = U$$

[問10] 98.85°C での水のモル蒸発自由エネルギー ΔG_{vap} は $0.127 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 102.85°C でのモル蒸発自由エネルギーは $-0.315 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この温度範囲での水のモル蒸発エンタルピー ΔH_{vap} を求めよ。《 $41.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》[問11] 70°C でのエタノールのモル蒸発自由エネルギー ΔG_{vap} は $0.970 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 80°C でのモル蒸発自由エネルギーは $-0.194 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この温度範囲でのエタノールのモル蒸発エンタルピー ΔH_{vap} を求めよ。《 $40.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》[問12] -13.15°C での氷のモル昇華自由エネルギー ΔG_{sub} は $13.509 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 0°C でのモル昇華自由エネルギーは $11.607 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この温度範囲での氷のモル昇華エンタルピー ΔH_{sub} を求めよ。《 $51.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

§ 3. クラペイロンの式

[クラペイロン (Clapeyron) の式]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (11)$$

[問13] (a) 自由エネルギーの微小変化 dG が、次式で表わされることを確かめよ。

$$dG = -SdT + VdP \quad (A)$$

(b) ある物質が、AとBの2つの状態にあるとする(例えば、Aが氷で、Bが水)。それぞれの状態での自由エネルギーの微小変化は、

$$dG_A = -S_A dT + V_A dP \quad (B)$$

$$dG_B = -S_B dT + V_B dP \quad (C)$$

である。状態Aと状態Bが平衡ならば、すなわち、

$$dG_A = dG_B \quad (D)$$

ならば、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} \quad (E)$$

であることを確かめよ。

(c) 1 mol の物質が状態Aから状態Bに変化するとき、吸収する熱を L 、体積の変化を ΔV とすると、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (F)$$

となることを示せ。

[問14] クラペイロンの式

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

から、吸収熱 L と体積変化 ΔV の温度による変化がほとんどないとすると、次式となることを示せ。

$$(p_2 - p_1) = \frac{L}{\Delta V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

[問15] 1 atm の下で、ナフタレンの融点は 80.26°C 、モル融解熱は $18.795 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、液体と固体の 1 mol あたりの体積差 ΔV は $18.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。圧力を 2 atm にしたとき、ナフタレンの融点は何度か変化するか、計算せよ。《 0.0356°C 》[問16] 南極大陸の氷床の地下 3,700 m に湖が発見された。この湖の大きさは岩手県の面積に匹敵するといわれている。さて、この湖の湖面の温度を求めよ。ただし、 0°C 、1 atm で、水のモル融解熱は $6.009 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、氷のモル体積は $19.654 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、水のモル体積は $18.017 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、氷の密度は 0.917 g cm^{-3} 、重力加速度は 9.807 m s^{-2} である。[ヒント：湖面での圧力を求めて、クラペイロンの式の積分形から計算する。] 《 -2.50°C 》

[クラペイロン-クラウジウス (Clausius) の式]

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (12)$$

[問17] 固体と気体, または液体と気体の間で平衡になっているときは, 気体の体積に比べて固体(または液体)の体積は非常に小さい。したがって,

$$\Delta V = V(\text{気体}) - V(\text{固体, または液体}) \quad (\text{A})$$

$$\approx V(\text{気体}) \quad (\text{B})$$

とすることができる。気体が理想気体とみなせるならば, $V(\text{気体}) = RT/P$ (1 mol で) あることから,

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

となることを示せ。

[問18] クラペイロン-クラウジウスの式

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

から, 吸収熱 L の温度による変化がほとんどないとすると, 次式となることを示せ。

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

[問19] 100°C, 1 atm で, 水のモル蒸発熱は 40.656 kJ mol⁻¹, その温度での水のモル体積は 18.797 cm³ mol⁻¹, 水蒸気のモル体積は 30.157 dm³ mol⁻¹ である。圧力が 3 atm での水の沸点を求めよ。
(参考: 実測値は 134.0°C である。)

(a) 100°C での物性値を用いて, クラペイロンの式を使って

(b) クラペイロン-クラウジウスの式を使って

《160.5°C, 134.5°C》

[問20] 高温の溶岩でできていた原始地球が, 約300°C まで冷えてきたとき, 大気中に含まれていた水分が雨となって地上に降り注いだという。大気の成分は大部分が水蒸気であるとして, このときの地上の圧力を求めよ。ただし, 100°C, 1 atm で, 水のモル蒸発熱は 40.656 kJ mol⁻¹ である。 《95.9 atm》

[問21] 加圧水型原子炉 (PWR) の原子力発電所では, まず, 一次冷却水によってウラン235の核分裂に伴う熱を外部に取り出す。この高温 (約325°C) の一次冷却水は, 熱交換器 (蒸気発生器) において二次冷却水で冷やされる。

このときの二次冷却水の温度は約270°Cの飽和蒸気である。この二次冷却水は, 発電用のタービンの回転に使われると, 約10 atm まで圧力が下がる。

以下の問に答えよ。ただし, 100°C, 1 atm で水のモル蒸発熱は 40.656 kJ mol⁻¹ である。

(a) 一次冷却水が「液体」であるためには, 約325°Cの一次冷却水が流れている部分の圧力は何気圧か?

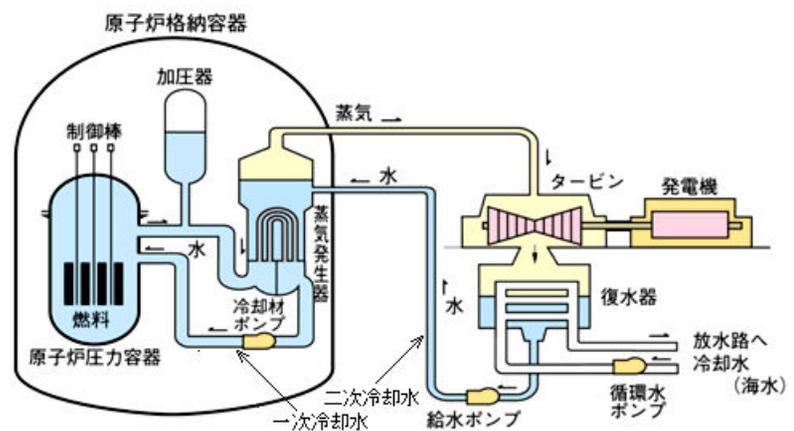
(参考: 実際には, 余裕を見込んで, 約160 atmの圧力での運転を想定している。)

(b) 蒸気発生器直後の二次冷却水が, 飽和蒸気の状態であるためには, この部分での圧力は?

(c) タービンを出た直後の飽和蒸気の温度は?

(d) 復水器から出てくる水の温度は約142°Cである。この部分の最低圧力は何気圧か?

《136 atm 以上, 59.8 atm, 180°C以上, 3.73 atm》



(財) 日本原子力文化振興財団: 「原子力」図面集より

[問22] 蒸気圧が次式によってあらわされることを示せ。

$$\log P = B - \frac{L}{2.303RT}$$

(log: 常用対数, P : 蒸気圧, L : 蒸発熱, B : 定数)

[ヒント: クラペイロン-クラウジウスの式の積分形 $\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ から]

[問23] ギ酸メチルの蒸気圧は、20～32℃の範囲で、

$$\log(P[\text{kPa}]) = 6.3451 - 1320.8/T[\text{K}]$$

で与えられる。この温度範囲でのモル蒸発熱を求めよ。(参考: 25℃での実測値は30.6 kJ mol⁻¹である。)

《25.3 kJ mol⁻¹》

[問24] 蒸気圧を次式であらわす。

$$\log P = A - B/(C + t) \quad (P/\text{mmHg}, t/^\circ\text{C})$$

式中の A , B , C の値は、 n -ヘキサンについては、以下の値を持つ。

$$A = 6.87776, B = 1171.530, C = 224.366$$

(a) 25℃での蒸発熱を求めよ。(参考: 実測値は31.5 kJ mol⁻¹である。)

(b) n -ヘキサンの沸点温度 ($P = 760 \text{ mmHg}$) でのこの化合物の蒸発熱を求めよ。

《32.1 kJ mol⁻¹, 30.5 kJ mol⁻¹ (68.74℃)》