

# 2017年度熱力学 宿題 (第15回)

著作権上の問題が発生するため学生が個人的に利用することだけ認めます。くれぐれも2次配布しないでください。

|        |  |        |   |        |  |        |  |
|--------|--|--------|---|--------|--|--------|--|
| 学<br>科 |  | 学<br>年 | 年 | 番<br>号 |  | 氏<br>名 |  |
|--------|--|--------|---|--------|--|--------|--|

1. 以下の問に答えよ。

(a)  $H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$  を導出しなさい。

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(b) 前問の結果を用いて,  $d \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp$  を導出しなさい。

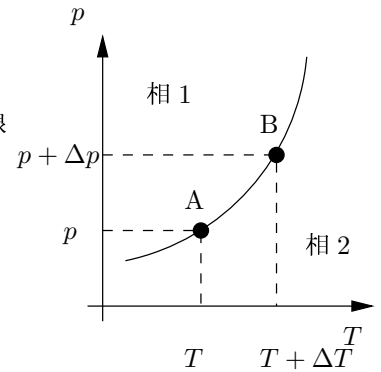
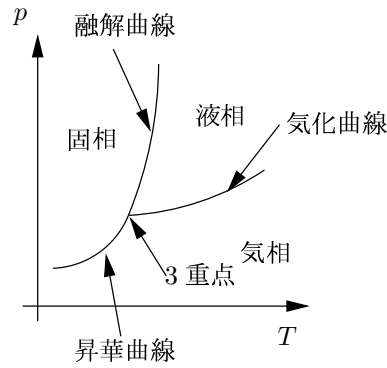
|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

2.  $U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$  を用いて,  $d \left( \frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} dT - \frac{p}{T} dV$  を導出しなさい。

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

3. 左の相図は、3つの相と、それぞれの相の境界を示す3種類の共存線が描かれている。各共存線上では、2つの相が共存し、固相と液相、液相と気相、固相と気相との共存線を、それぞれ融解曲線、気化曲線、昇華曲線とよぶ。

この問では、右の相図について考える。右図では、とある相1と相2、その境界線が描かれており、境界線上の状態AとBの温度と圧力を、 $A(T, p)$ 、 $B(T + \Delta T, p + \Delta p)$ とし、点AとBは、ごく近くの点であるとする。



問(a)では、前問2のギブス・デュエムの関係式を、物質質量  $n$  で割ったもの

$$d\mu = vdp - sdT \dots\dots(\text{式1})$$

を用いる。この式において、 $v$ ,  $s$  は、それぞれモル体積と1 molあたりのエントロピーと呼ぶ。以下の問に答えよ。

(a) 相1に関して、状態AからBに変化するとき、(式1)のギブス・デュエムの関係式から点AとBの化学ポテンシャルの差  $d\mu_1 (= \mu_1^B - \mu_1^A)$  を答えよ。ただし、相1における1 molあたりのエントロピーが  $s_A$ 、モル体積を  $v_1$  とし、解答に用いるものとする。また、この問で解答した関係式は、相2についても同様に成り立つ。

|     |                                  |
|-----|----------------------------------|
| (答) | $d\mu_1 (= \mu_1^B - \mu_1^A) =$ |
|-----|----------------------------------|

(b) 点AとBにおける2相の共存条件(講義では熱平衡条件として扱った)から、相1と相2の各点での化学ポテンシャル  $\mu_1^A$  と  $\mu_2^A$ 、 $\mu_1^B$  と  $\mu_2^B$  の間に成り立つ関係式をそれぞれ答えよ。

|      |  |      |  |
|------|--|------|--|
| (点A) |  | (点B) |  |
|------|--|------|--|

(c) 前問(b)から、 $d\mu_1$  と  $d\mu_2$  の間に成り立つ関係式を答えよ。

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(d) 問(a)と(c)から、 $dp$ ,  $dT$ ,  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  の間に成り立つ関係式を答えよ。

|     |                   |
|-----|-------------------|
| (答) | $\frac{dp}{dT} =$ |
|-----|-------------------|

問(d)で得られる式をクラペイロン・クラウジウスの式とよぶ。また、クラペイロン・クラウジウスの式の  $T(S_1 - S_2)$  は、相2から相1へ、相変化(つまり相転移)するのに必要なエネルギーを表し、**潜熱**と呼ぶ。固相から液相、液相から気相、固相から気相に相転移する際に要する潜熱を、それぞれ**融解熱**、**気化熱**、**昇華熱**とよぶ。

4. 高度 1000 m での水の沸点を求める．ただし，高度 1000 m での気圧は 899 hPa，沸騰した水蒸気は理想気体とみなす．また， $100^{\circ}\text{C}$ ，1 気圧での水の気化熱を  $540\text{ cal/g}$  とする．以下の問に答えよ．

(a) 地上 (高度 0 m) での気圧を 1 気圧とすると，地上と高度 1000 m との気圧差  $dp$  [Pa] がいくらか答えよ．

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(b)  $n=1\text{ mol}$  の水の質量  $m$ [g] を答えよ．

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(c)  $n=1\text{ mol}$  の水の気化熱  $Q$ [J] を答えよ．ただし，解答では単位は [cal] ではなく [J] とする．

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(d)  $p=1$  気圧，温度  $T=100^{\circ}\text{C}$  の条件下での， $n=1\text{ mol}$  あたりの水蒸気の体積  $v_1$ [ $\text{m}^3$ ] を答えよ．

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(e) クラペイロン・クラウジウスの式から， $n=1\text{ mol}$  の水について， $p=1$  気圧，温度  $T=100^{\circ}\text{C}$  の条件下で， $\frac{dp}{dT}$  の値がいくらになるか数値を答えよ．ただし，液体の水の  $n=1\text{ mol}$  あたりの体積  $v_2$  は，水蒸気の体積  $v_1$  に比べて極めて小さく，クラペイロン・クラウジウスの式において，体積の変化分  $v_1 - v_2 \simeq v_1$  とみなせるものとする．

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|

(f) 問 (a) と，問 (e) から得られた  $\frac{dp}{dT}$  の値を用いると，高度 1000 m での沸点はいくらになるか答えよ．

|     |  |
|-----|--|
| (答) |  |
|-----|--|