演習 3.1 (5/15 出題 – 5/22 略解)

80°C の熱湯 100 g (系) が外界 (常に 20°C としてよい) に熱を放出して、20°C まで冷めた。系の熱容量を 420 J K^{-1} として、以下を求めよ。

a) 系のエントロピー変化
b) 外界のエントロピー変化
c) 宇宙 (系+外界) のエントロピー変化

---

a) (3.4) 式から、 $\Delta S_{sys} = C_p \ln(293.15 / 353.15)$* = –78.21 J K^{-1}
b) 温度一定だから $\Delta S_{ex} = q / T = C_p (80–20) / 293.15$ = +85.96 J K^{-1}

*「*a*) と同様に考えると $q = 0$ なので $\Delta S_{ex} = 0$」というのは適切な解答ではない！ 系は有限の熱容量を持っているので上の *a*) のように温度変化と熱容量から熱の出入りが分かる。 外界の熱容量は事実上無限大であるため、温度変化が起きないと考えてよいが、これは外界が熱を受取っていないことを意味するわけではない。 ここでは系から出た熱を受取ることから、熱の移動量が評価できるのでこれを用いるべき。

* 殆どの関数電卓で:
$\boxed{\text{log}}$ → $\log_{10}$
$\boxed{\text{ln}}$ → $\log_e$

c) $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ex}$ = 85.96 – 78.21 = +7.75 J K^{-1}

演習 3.2 (5/22 出題 – 5/29 略解)

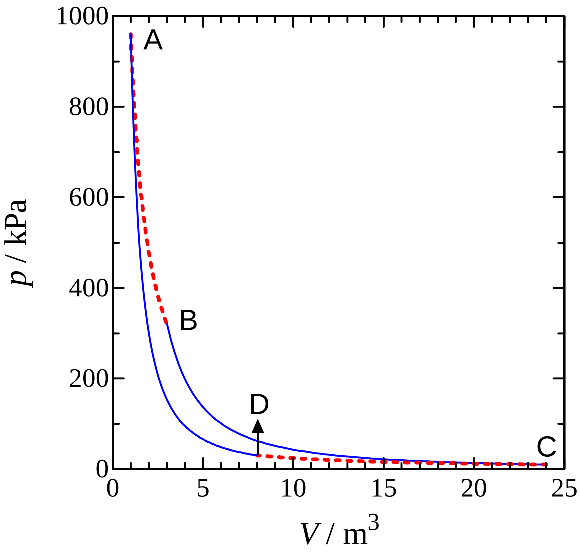
a) A 点が T = 1200 K, p = 960 kPa, V = 1 m^3 であり、C 点で T = 300 K, B 点で V = 3 m^3 として、単原子完全気体のカルノーサイクルの B, C, D 点における圧力・体積を計算し p-V 線図を書け。

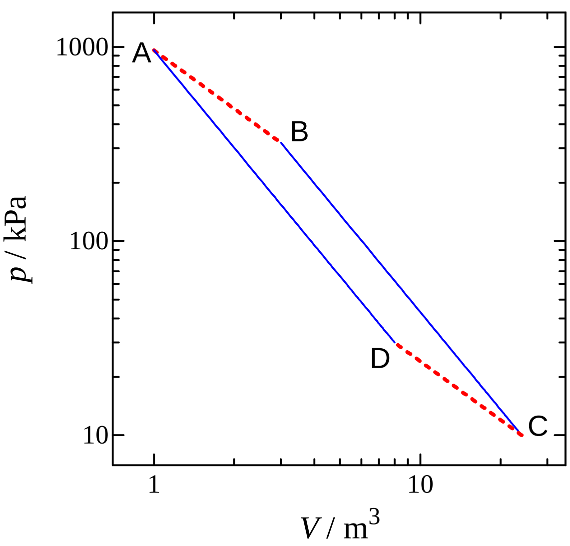
b)このカルノーサイクルの各経路 (A→B, B→C, *etc.*) における仕事 (系がされる仕事を正) と、熱の出入り (系に入る熱を正) を計算し、これから、このカルノーエンジンの効率を求めよ。

---

a) 単原子完全気体なので:
A→B と C→D: (等温可逆) pV = const.
B→C と D→A: (断熱可逆) $pV^{5/3}$ = const., $TV^{2/3}$ = const.

	T / K	p / kPa	V / m^3	pV	$TV^{2/3}$	$pV^{5/3}$
A	1200	960	1	960	1200	960
B	1200	320	3	960	1200×3$^{2/3}$	960×3$^{2/3}$
C	300	10	24	240	1200×3$^{2/3}$	960×3$^{2/3}$
D	300	30	8	240	1200	960





b)

[完全気体の断熱可逆変化の仕事]

まず、完全気体の断熱可逆変化の仕事の一般式を求めておく。

pV^{γ} = const. だから、 $pV^{\gamma} = p_iV_i^{\gamma} = (p_iV_i)V_i^{\gamma-1} = nRT_iV_i^{\gamma-1}$. ($p_iV_i = nRT_i$ を使った)

よって、$p = [nRT_iV_i^{\gamma-1}]V^{-\gamma}$.   (2.7) 式から

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V = -nRT_iV_i^{\gamma-1}\int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma}\mathrm{d}V = \frac{nRT_iV_i^{\gamma-1}}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_f^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_i^{\gamma-1}}\right) = \frac{nRT_i}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} - 1\right]$$

$TV^{\gamma-1}$ = const. から、$\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} = \frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} = \frac{T_f}{T_i}$ なので、

$$w = \frac{nRT_i}{\gamma-1}\left(\frac{T_f}{T_i} - 1\right) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_f - T_i) \quad (3.e1) \qquad //$$

[完全気体の断熱可逆変化の仕事 – もっと簡単な求め方]

上では基本に従い $w = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V$ から求めたが、(3.e1) はもっと簡単に導出できる。

断熱過程ではエネルギー保存から、$w = \Delta U$

単原子完全気体では U は T のみの関数で C_V は定数であるから $\Delta U = C_V\Delta T$

従って、$w = C_V\Delta T = C_V(T_f - T_i)$

γ の定義と $C_p = C_V + nR$ から、$C_V = nR/(\gamma - 1)$ であり、(3.e1) が得られる。

[解答]

A→B, C→D: (2.8) 式から $w = -nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$, $q = -w = nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$, また、$nR = pV/T = 800\ \mathrm{J\ K^{-1}}$.

B→C, D→A: (3.e1) 式に $\gamma = 5/3$ を入れて $w = \frac{3nR}{2}(T_f - T_i)$, $q = 0$ (断熱)

以上から:

	w / kJ		q / kJ	
A→B	–960 ln(3) =	–1054.7	960 ln(3) =	1054.7
B→C		–1080		0
C→D	240 ln(3) =	263.7	–240 ln(3) =	–263.7
D→A		1080		0
サイクル計	–720 ln(3) =	–791.0	720 ln(3) =	791.0

$$効率 = \frac{系がした仕事}{系に入った熱} = \frac{720\ln(3)}{960\ln(3)} = 0.75$$

これは、もちろん (3.13) 式から計算される $\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{300}{1200} = 0.75$ と一致する。

* もちろん、可逆サイクルでは (3.13) が成立するので、答は (3.13) 式から求めた結果と一致しますが、この演習は、効率の定義にしたがって、[系がした仕事] / [系に入った熱] から計算し、(3.13) 式の結果と一致することを確認してもらうための演習です。

演習 3.3 (5/29 出題 – 6/5 略解)

デカン ($C_{10}H_{22}$) の沸点は 174°C である。トルートン則から、モル蒸発エンタルピー $\Delta_{vap}H°$ を推定せよ。

T_b = 174 + 273.15 = 447.15.

よって $\Delta_{vap}H° = T_b\Delta_{vap}S° \sim 447.15 \times 85 = 38.0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$