

11.01 学習相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名、女子一名

計 二名

質問内容

1. 熱力学のテキストの演習問題に、「絶対温度 0 K が存在しないことを、カルノーサイクルとトムソンの原理によって証明せよ」というのがあるが、どう考えたらいいかわからない。
2. 二成分混合溶媒の密度がモル分率の関数で与えられていて、それから各成分の部分モル体積をモル分率の関数として求める問題(具体的には *McQuarrie・Simon* の問題 24-11)で、用いるべき式はわかっているが、実際どのように計算したらよいかかわからない。

回答内容

1. トムソンの原理は第二種の永久機関が存在しないこと、つまり熱源から熱を得てそれをすべて仕事に変えるだけで、他には何の変化も残さないような過程からなる熱機関は存在しないこと、を確認した上で、カルノーサイクルの仕事効率 η は高熱源、低熱源の温度をそれぞれ T_1 、 T_2 とすると、下式で表わされるが、 $\eta < 1$ なので $T_2 = 0$ にはならない。

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

熱機関を考えると、どんな熱機関でも高熱源から得た熱はその一部を必ず低熱源に放出しなければならない(トムソンの原理の言い換え)ので、カルノーサイクルの仕事効率は常に 1 より小さい。

学生には概ね以上のように回答したが、後でテキストの解答を見ると、

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$$

から $T_2 = 0$ とすると $Q_2 = 0$ となり、トムソンの原理に反するので $T_2 = 0$ となり得ない、としてある。

しかしこの解答には以下の疑問が残る。

カルノーサイクルではそもそも低熱源の温度に 0 K を考えることはできないのではないか。つまりこの温度で働く作業物質を考えることができない。理想気体でも体積は無限大になって P - V 仕事は定義できない。したがって、この演習問題の問題設定は適切ではないように思う。実際 $T_2 = 0$ K としてカルノーサイクルの P - V 図はもちろん、 T - V 図や T - S 図を描くことができない。

これとは別に、学生は T_1 、 T_2 のどちらが高熱源で・・・と混乱していたので、 T_1 、 T_2 と書くよりは T_h 、 T_c とか $T_{高}$ 、 $T_{低}$ とかのように書くのが理解の手助けになるように思

った。実際、*Callen* の熱力学では前者の記号を用いている。

2. 用いるべき式は問題 24-10 に与えられているので、その式に与えられた数値と密度のモル分率による微分値を計算して代入すればよいのだが、学生は微分値をどう扱えばよいのかがはっきりわからなかった。

具体的には、式(1)の値を式(2)を用いて各モル分率で求めればよいのだが、

$$\frac{d\rho(x_2)}{dx_2} \quad (1)$$

$$\rho(x_2) = \sum_{j=0}^4 \alpha_j x_2^j \quad (2)$$

式(2)を微分して得られた式(3)にモル分率の具体的な値、たとえば $x_2 = 0.2$ を代入して式(4)のように計算すれば、部分モル体積の式から $x_2 = 0.2$ における \bar{V}_1 、 \bar{V}_2 が求められることを説明した。

$$\rho'(x_2) = \sum_{j=0}^4 j \times \alpha_j x_2^{j-1} \quad (3)$$

$$\rho'(0.2) = \sum_{j=0}^4 j \times \alpha_j (0.2)^{j-1} \quad (4)$$

学生は式(4)のようにして数値を求める所がわからなかったが、部分モル量について大切な二つの式

$$V = \sum n_i \bar{V}_i$$

$$\sum n_i d\bar{V}_i = 0 \quad (\text{Gibbs - Duhemの式})$$

についてはよく理解していた。

この他、異性体の溶解度の差や、相転移などについて雑談的な質問を受けたが、次回もっと具体的な質問をしたいということであった。

以上