

202教室  
20/7ではない!

2025年1月20日 筆記用具以外持込み不可 定規は使用可

※ 下記のように記号と意味を対応させて解答せよ。これら以外に必要な物理量は各自定義して解答せよ。

Q: 熱量 L: 仕事 U: 内部エネルギー S: エントロピー T: 絶対温度 P: 圧力 V: 体積  
H: エンタルピー F: ヘルムホルツの自由エネルギー G: ギブスの自由エネルギー  $C_v$ : 定積比熱  
 $C_p$ : 定圧比熱 W: 微視的力学的状態数 Z: 分配関数(状態和)  $\mu$ : 化学ポテンシャル n: 粒子数  
N: 物質のモル数  $k_B$ : ボルツマン定数  $N_A$ : アボカドロ定数 R: モル気体定数

1. 熱力学変数を示量変数と示強変数に分類

示量変数 (系の大きさや物質に比例して変化する量)  
U, S, V, H, G, A, S, ...  
(それぞれXのH)

示強変数 (系の大きさや物質に比例して一定である量)  
T, P, R,  $N_A$

2. 系に対するエネルギー (熱, 仕事, 物質) の流れ

熱力学の第一法則を図で表現 (式で表現)

$$\Delta U = Q - W$$

外部から熱(Q)

外部エネルギー(U)

外部へ仕事(W)

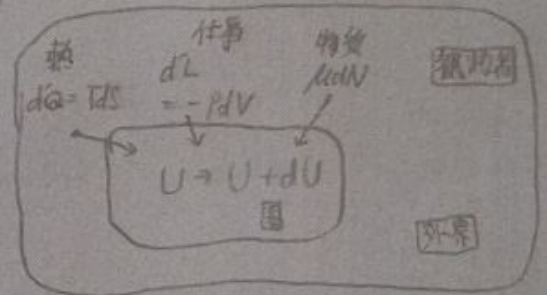
$\Delta U$ : 系の内部エネルギーの変化

Q: 系に加えられた熱エネルギー

W: 系が外部に対して行った仕事

スライドの図をのせる

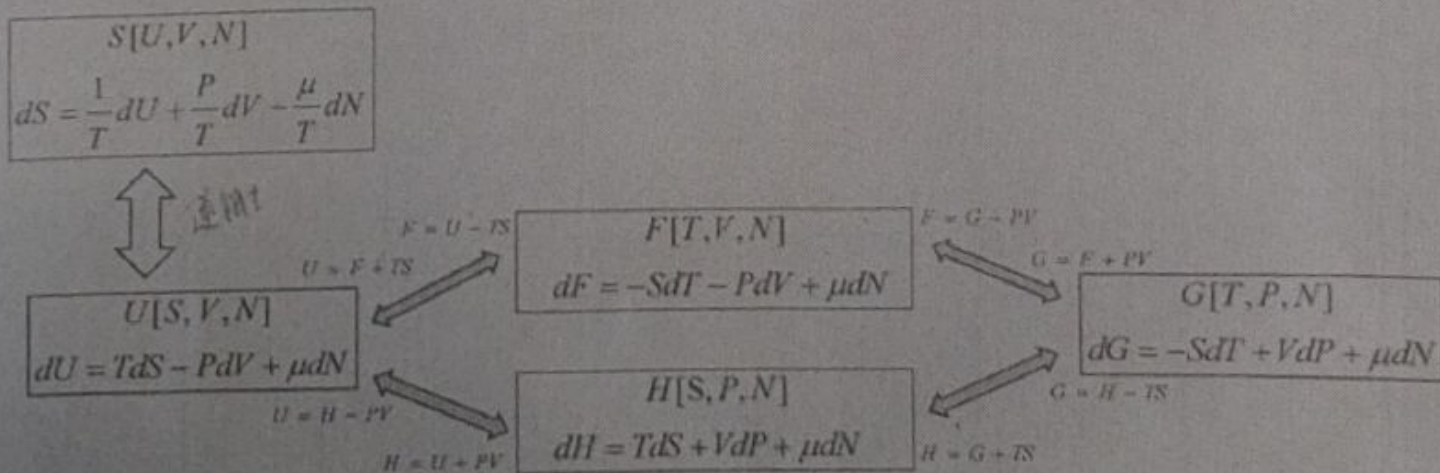
$$dU = \mu dN + TdS - PdV$$



3. 熱力学関数の数学的関係性

U を S, V, N を変数とするとき、偏微分を用いて、全微分 ...

... ルジャンドル変換は ...



※ 例えば、(UからFへ), (FからGへ), (FからUへ), (GからFへ), のルジャンドル変換をやってみよ  
偏微分係数と熱力学諸量の数学的関係を確認し、導出できるようにしておくこと

スライドの



#### 4. Gibbs の相律

2024 熱力学2 達成度評価試験対策 ver 1.1

$$2 + c = f + p$$

	成分数 $c$	相の数 $p$	熱平衡の数 $f$
..... の場合			

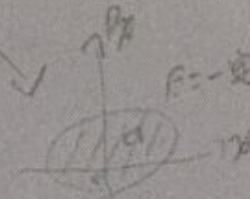
$$f = 2 + c - p$$

5. O-xyz 直交座標系の原点近傍で質量  $m$  の質点が 3 次元的振動している場合を考える。  
ポテンシャルエネルギー、運動エネルギー

位相空間での微視的力学的状態数の数え方

わからん

$$P_x = m\dot{x}$$



#### 6. 熱力学的記述

比熱とエントロピーの関係

$$C_v[T]$$

$dG = 0$  と  $dG < 0$  とは?

束一的性質の現象と本質

理想気体, 理想溶液, 実在気体, 実在溶液

$$S = k_B \ln W$$

#### 7. 束一的性質の熱力学的記述とその本質

グラフ  
図示と記述説明  
 $\mu[T]$

格子モデル

エントロピーの変化  
どの程度の何の

#### 8. エントロピーが支配する具体的現象の熱力学的説明

記述

ふるたの熱力学的特性

#### 9. 二元合金状態図の見方

平衡状態での出現相とその割合

てこの原理

→ 裏面へ

#### 10. 自身の理解度の自己評価

事項とそうである理由

素直に答



1

図1はAl-Si系の二元平衡状態図である。空欄を埋めよ。

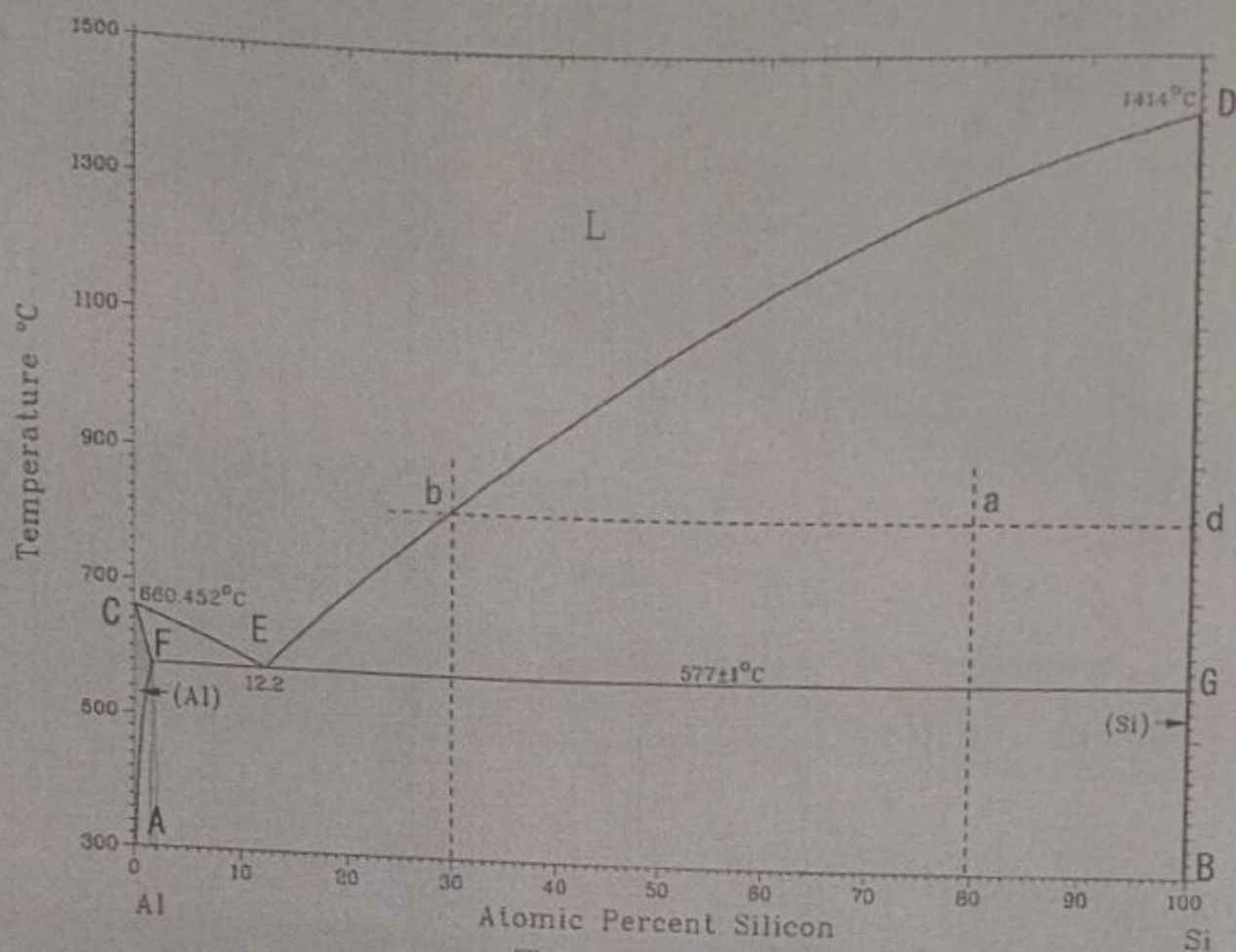


図1 Al-Si系の二元平衡状態図

C 点はAlの融点で、それは 660.452 °Cである。

C

Siの融点は 1414 °Cである。

1414

図の(AI)と示してある領域は 固溶体 であり、Alと同じf.c.c.構造を示す。

固溶体

その固溶限は 1.5 at% Siである。

1.5

図中のLの領域は 液体 であり、すべての組成で均一に混じっている。

液体

Eは 共晶 点であり、この組成でLの状態からゆっくり温度を降下させると、577°Cでは、Al と Si が同時に析出する。

共晶

Si

Al

GのSi固溶体 GのSi固溶体

80at% Siのa点でこの材料を保持すると、d 点の (Si) と 30 at% Siの液体が

d

(Si)

30

5 : 2 の割合で生ずる。

5

2

この状態から温度を降下させると、液体の濃度は、Al 富組成へ変化する。

Al

(=>) 富組成

abの間の割合でd  
adの間の割合でb

FのAl固溶体

F

FのAl固溶体



2 以下の設問 (1) ~ (4) に解答しなさい。

(1) 物理的関係式を基に基本単位から組立単位は組み立てられている。以下の SI 組立単位を SI 基本単位 (長さ [m], 質量 [kg], 時間 [s]) を用いて空欄 [ ① ] ~ [ ④ ] に表現しなさい。

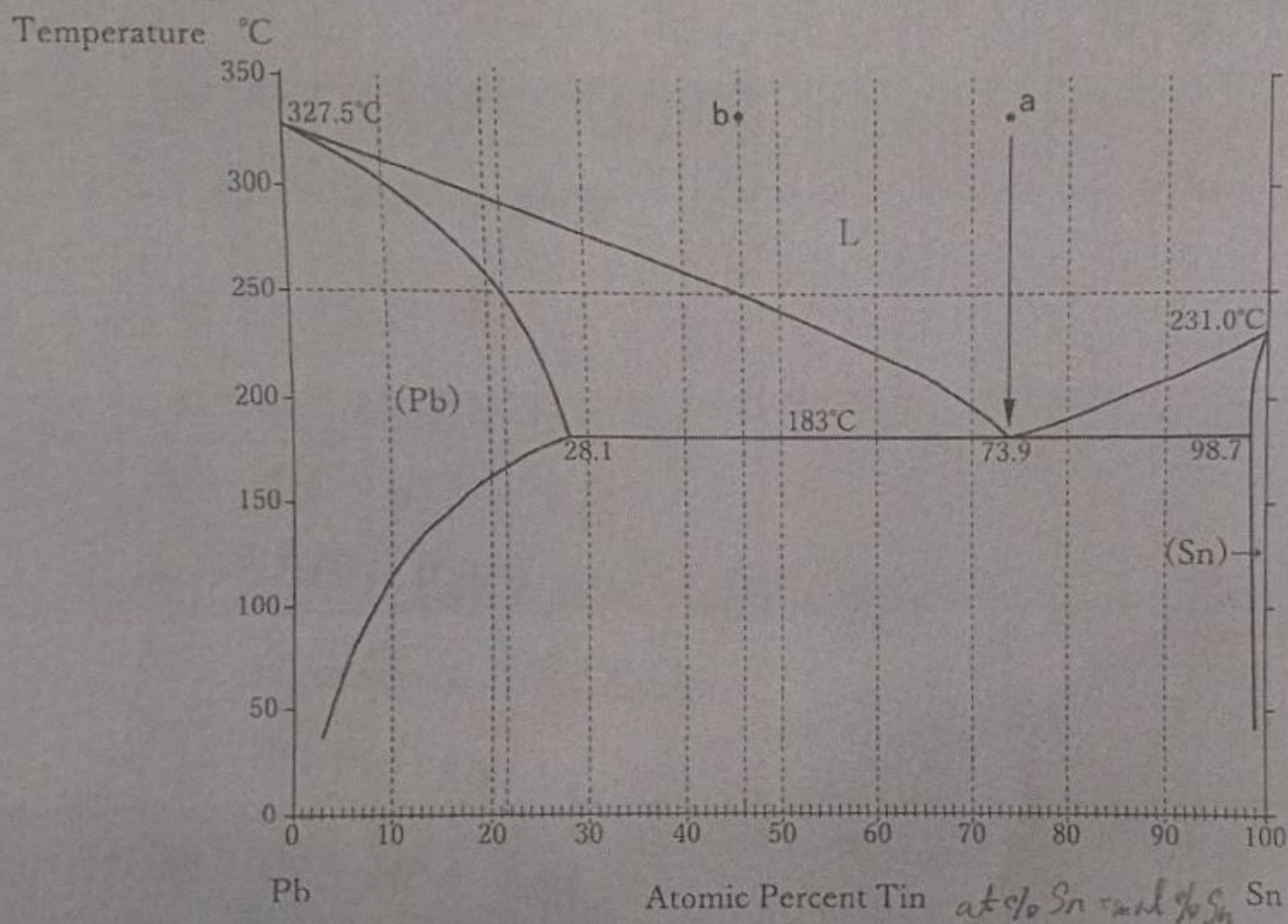
力の単位(Newton):  $1 [N] = 1 [ \text{①} ]$ , 仕事の単位(Joule):  $1 [J] = 1 [ \text{②} ]$

圧力の単位(Pascal):  $1 [Pa] = 1 [ \text{③} ]$ , 仕事率の単位(Watt):  $1 [W] = 1 [ \text{④} ]$

(2) 圧力:  $P$  一定の下で, 系への熱:  $Q$  の出入りの向き, 系の内部エネルギー:  $U$  の変化, 系の体積:  $V$  の変化を定義・図示し, 熱力学の第一法則を説明しなさい。ただし, 物理量:  $*$  の微分量を  $d*$  とする。

(3) 定圧下での熱力学の第二法則について図示し, 第一法則と組み合わせてクラウジウスの不等式を導きなさい。ただし系のエントロピーを  $S$ , 外系の温度を  $T_{\text{外}}$ , 圧力を  $P_{\text{外}}$  とし, 物理量:  $*$  の差分量を  $\Delta*$  とする。

(4) Pb-Sn 二元状態図について下記の空欄 [ ① ] ~ [ ⑮ ] を埋めなさい。



錫の融点は  $231.0^{\circ}\text{C}$  である, (Pb) の領域は鉛の 固溶体 である, この合金の共晶点は  $73.9$  at% Sn,  $183^{\circ}\text{C}$  であり, この組成の a 点から温度を下げてゆくと, 共晶温度で  $98.7$  at% Sn の (Sn) と  $28.1$  at% Sn の (Pb) と

28.1 at% Sn の (Pb) が,  $73.9-28.1=45.8$  の割合で析出する, b 点から温度を下げてゆくと  $250^{\circ}\text{C}$  で  $98.7$  at% Sn の (Sn) と  $21.2$  at% Sn の (Pb) が析出し始め, さらに温度を下げてゆくと, 液相の錫の濃度は徐々に  $73.9$  at% Sn に至る。

増加し,  $73.9$  at% Sn に至る。



# 熱力学①

## 3. 熱力学関数の数学的関係性

$$S[U, V, N]$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)dN$$

$$= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$\frac{1}{T}dU = dS - \frac{P}{T}dV + \frac{\mu}{T}dN$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

この部分を  
ミナスにして  
こうがよくなる

$$U[S, V, N]$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)dN$$

$$= TdS - PdV + \mu dN$$

$$\left( \begin{array}{l} U = F + TS \\ F = U - TS \text{ を用いる} \end{array} \right)$$

$$dF = dU - dTS - TdS$$

$$= TdS - PdV + \mu dN - dTS - TdS$$

$$= -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\left( \begin{array}{l} U = H - PV \\ H = U + PV \text{ を用いる} \end{array} \right)$$

$$dH = dU + VdP + PdV$$

$$= TdS - PdV + \mu dN + VdP + PdV$$

$$= TdS + VdP + \mu dN$$

$$F[T, V, N]$$

$$\left( \begin{array}{l} F = G - PV \\ G = F + PV \text{ を用いる} \end{array} \right)$$

$$dG = dF + VdP + PdV$$

$$= -SdT - PdV + \mu dN + VdP + PdV$$

$$= -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\left( \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial S} = T \\ \frac{\partial U}{\partial V} = -P \\ \frac{\partial U}{\partial N} = \mu \end{array} \right)$$

覚える

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial U} \times \frac{\partial U}{\partial N}$$

$$= \frac{1}{T} \cdot \mu$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial U} \times \frac{\partial U}{\partial V}$$

逆方向の変換も  
同じやり方

$$H[S, P, N]$$

$$\left( \begin{array}{l} H = G + TS \\ G = H - TS \text{ を用いる} \end{array} \right)$$

$$dG = dH - SdT - TdS$$

$$= TdS + VdP + \mu dN - SdT - TdS$$

$$= -SdT + VdP + \mu dN$$

## 熱力学②

### 4. Gibbs の相律

熱力学的自由度:  $f$  は,  $f = 2 + C - P$   $C$ : 成分数  $P$ : 相の数

1成分系で, 1相が単独で存在する場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=1 \\ P=1}} = 2 + 1 - 1 = 2 \leftarrow \text{圧力と温度を独立に変えることができる。}$$

2相共存の場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=1 \\ P=2}} = 2 + 1 - 2 = 1 \leftarrow \text{温度} T \text{ を与えると圧力は自動的に決まる。}$$

3相共存の場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=1 \\ P=3}} = 2 + 1 - 3 = 0 \leftarrow \text{圧力} P \text{ も温度} T \text{ も物質に応じた固有の値となる。}$$

2成分系で,

1相の場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=2 \\ P=1}} = 3 \leftarrow \text{温度} T \text{ と圧力} P \text{ に加えて系の組成} x \text{ を独立に変更可能}$$

2相の場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=2 \\ P=2}} = 2 \leftarrow \text{温度} T, \text{ 圧力} P, \text{ 系の組成} x \text{ の内 2つの変数を独立に変更可能}$$

3相の場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=2 \\ P=3}} = 1 \leftarrow$$

1つの変数を独立に変更可能

4相の場合

$$f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=2 \\ P=4}} = 0 \leftarrow \text{温度} T, \text{ 圧力} P, \text{ 系の組成} x \text{ は、物質固有の値となる}$$

(例)

常温常圧条件で, コップの中に食塩水と、溶け残った食塩が存在している。  
相律の観点から食塩水の濃度について言えることは何か?

解: 食塩水と固体食塩は 2相共存 ( $P=2$ ) である。成分は  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の 2つ ( $C=2$ )  
 $\therefore f = (2 + C - P) \Big|_{\substack{C=2 \\ P=2}} = 2$  である。

しかし, 常温常圧なので,  $T, P$  で 2つの自由度が減る

したがって, 系の組成  $x$  に関する自由度は残っていない。系の組成  $x$  とは食塩水の濃度である。  
よって食塩水の濃度は一意に決まることになる。

このことは, 飽和食塩水濃度が温度と圧力に応じて決まることに対応している。



## 6. 熱力学的記述.

### <比熱とエントロピーの関係>

熱量  $Q$  が加えられたとき比熱  $C$  は

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ と表す.}$$

また、エントロピーの定義より、 $dS = \frac{dQ}{T}$  なので、 $C$  を用いて表すと、

$$dS = \frac{C}{T} dT.$$

両辺積分すると、

$$\Delta S = \int \frac{C}{T} dT \quad \dots \textcircled{1}$$

↑

( $S$  は  $T$  の関数)

①より比熱が大きければ、温度を上げるのに必要な熱量も大きくなる、逆もまたしかり、それにとともにエントロピーの増大も大きくなる、逆もまたしかり。

### < $dG=0$ と $dG<0$ とは?>

$dG=0$  ... 化学反応や物理的变化が平衡に達したことを意味する。

$dG<0$  ... 減少する場合、反応などが自発的に変化することを意味する。

### <束一的性質の現象と本質(エントロピーとの関係)>

溶媒に溶質を入れることで、

- ・溶媒の蒸気圧が低下し、その結果、沸点上昇が起こる。
- ・溶液は純溶媒よりも低い温度で凝固する。そのため、凝固点降下が起こる。
- ・溶質分子が増えることで溶液内の溶質粒子が溶媒分子の移動を誘導しやすくなり、浸透圧が起こる。

これらの現象はエントロピーと関係ある。

溶質を加えることでエントロピーが増大する。

エントロピーが高い溶液は、低いエントロピーの状態に移行するにはより多くの熱量が必要となる。

(沸点上昇)(凝固点降下)

エントロピーが高くなるということはより乱雑になるということ。つまり分子の移動が浸透圧として観測される。

### <理想気体、理想溶液、実在気体、実在溶液>

・理想気体は粒子の体積と粒子の相互作用を考慮しない。

・実在気体と実在溶液は、 $f$  (fugacity) を用いて、理想気体、理想溶液からのずれを表現する。

理想気体  $\mu[P] = \mu^0 + NRT \ln \frac{P}{P^0}$  ( $\mu^0$  は  $P^0$  における化学ポテンシャル)

実在気体  $\mu[P] = \mu^0 + NRT \ln \frac{f}{P^0}$  ( $f$  は理想気体からのずれ)

$\mu^0$  は純物質 A の基準圧力  $P^0$  での気体の化学ポテンシャル

液体

$$\mu_{\text{liq}}^{\text{pure}} = \underbrace{\mu^{\circ}}_{\text{気体}} + NRT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

混合液体の蒸気圧  $P_A^{\text{mix}}$  は

純液体の蒸気圧  $P_A^{\text{pure}}$  の  $\chi_A$  倍

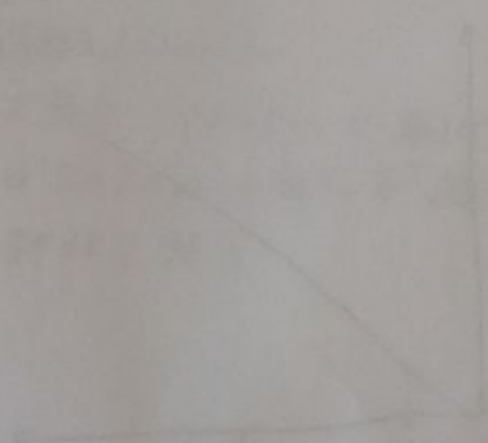
理想溶液

$$\mu_{\text{A liq}} = \mu_A^{\text{pure}} + RT \ln \chi_A, \quad \underline{P_A = \chi_A P_A^{\text{pure}}}$$

低濃度実在溶液

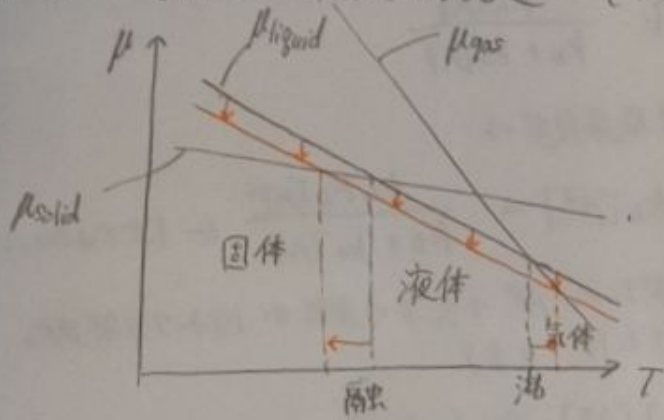
$$\mu_{\text{A liq}} = \mu_A^{\text{pure}} + RT \ln \frac{\chi_A K_A}{P_A^{\text{pure}}}, \quad P_A = \chi_A K_A, \quad \chi_A \ll 1$$

$\mu_A^{\text{pure}}$  は、純物質 A の蒸気圧  $P_A^{\text{pure}}$  での液体の化学ポテンシャル





7. 束一的性質の熱力学的記述とその本質 図示と記述説明 エントロピーの変化



溶質Bは固体中に溶けないので  $\mu_{\text{solid}}$  は不変

溶質Bは気体中に無いとして  $\mu_{\text{gas}}$  も不変

$\mu_{\text{liquid}}$  は溶質が溶媒に溶けることで低下する  $\rightarrow$  凝固点降下、沸点上昇が起こる

8. エントロピーが支配する具体的現象の熱力学的説明

ゴム弾性、高分子、エントロピー

エントロピーが最大、エネルギーが最小であると安定

高分子はのびさせるとエントロピーが減少し、縮むとエントロピー増大し安定化しようとする

そのためゴム弾性を持つ