

科目名 熱力学	教官名 福島 孝治	2009年9月1日2時限 試験時間 90分
問題用紙 1枚	解答用紙 両面 1枚	— 持ち込みの有無 筆記用具のみ持ち込み可

以下の問いに答えよ。但し，解答の順序は問わない。

1. ある気体について，実験によって次の性質がわかっている。

体積 V 一定の条件で，圧力 P は温度 T に比例する。すなわち，状態方程式は，体積のみの関数 $f(V)$ を用いて，

$$P = Tf(V)$$

と表される。 $f(V) \propto \frac{1}{V}$ のときは理想気体に相当するが，以下では必ずしもそうではない。

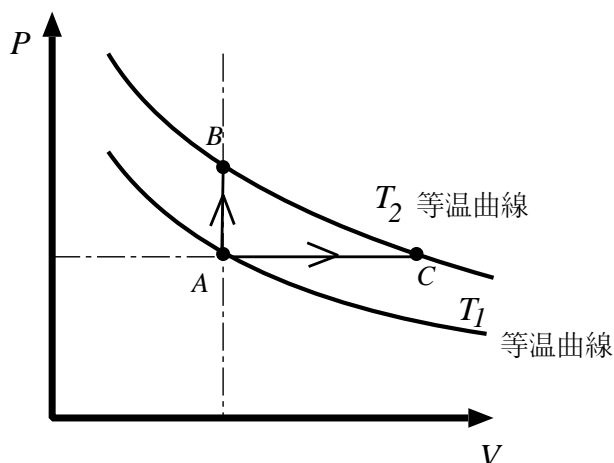
以下の問いに答えよ。(1) ~ (5) は熱力学の一般的な問いであり，(5) ~ (12) はこの気体の性質に関する問いである。

- (1) 熱容量とは何かを説明して，その測定方法を提案せよ。
- (2) 一般に，定積熱容量 C_V は，内部エネルギー U を用いて， $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ と表せることを説明せよ。
- (3) 一般に，定圧熱容量 C_P は， $C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ と表せることを示せ。
- (4) Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS$ から導かれる Maxwell 関係式を求めよ。ここで S はエントロピーである。
- (5) 一般に次の関係式（エネルギー方程式）が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

- (6) この気体の内部エネルギーは体積には依存しないことを示せ。
- (7) この気体の定積熱容量 C_V は温度だけの関数であり，体積に依らないことを示せ。
- (8) この気体の定圧熱容量 C_P と定積熱容量 C_V の差は P/T だけの関数で表されることを示せ。
- (9) この気体のエントロピー S は温度一定の条件で体積とともに増大することを示せ。

- (10) この気体が体積 V_1 の状態から真空中に断熱的に膨張して、体積 V_2 の状態になる過程は不可逆過程であることを示せ。
- (11) この気体の温度を T_1 から T_2 にゆっくりと上げるときに、右図のように体積一定の過程 ($A \rightarrow B$) と圧力一定の過程 ($A \rightarrow C$) の二つの過程を行うとする。どちらの過程のエントロピー増加が大きいか説明せよ。
- (12) 関数 $f(V)$ の性質として、 $f(V) = P/T$ であることから $f(V) > 0$ がわかる。この他に熱力学的性質から $f(V)$ についてわかることを説明せよ。



2. 次の設問に答えよ。

- (1) 熱力学第二法則の具体的な表現である Clausius の原理と Kelvin の原理を説明し、Clausius の原理から Kelvin の原理を示せ。
- (2) Carnot サイクルとは何かを説明せよ。また、Carnot サイクルと同じ熱源の間で働く任意のサイクルの効率は Carnot サイクルの効率を上回れないことを示せ。
- (3) Clausius の不等式を説明し、熱力学関数であるエントロピー S 、Helmholtz の自由エネルギー F 、Gibbs の自由エネルギー G の変化の方向を説明せよ。
- (4) 完全な熱力学関数を説明し、エントロピー S と体積 V の関数で表した内部エネルギー $U(S, V)$ が完全な熱力学関数であることを示せ。また、温度 T と V の関数として表した $U(T, V)$ がそうでないことを説明せよ。
- (5) 圧力 P と温度 T を変化させたとき、液相-固相の共存曲線 (PT 曲線) は Clausius-Clapeyron の式、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_L - v_S)}$$

に従う。ただし、 Q は単位質量の固体が液体になるときに吸収する溶解熱であり、 v_L, v_S は単位質量あたりの液相、固相での体積とする。この関係式を求め、水と氷の場合に共存曲線のようなすを議論せよ。

3. 講義および試験に関して、良かった点、悪かった点等の感想を自由に述べよ。また、講義あるいは自習を通じて、物理学・熱力学から学んだことを述べよ。

注意:以下の事項を守らない場合、カンニングとみなされることがある。
 *特に出題者からの許可がないかぎり、学生証、時計、および筆記用具以外のものを机の上に置かない。筆入れなども鞆等にしまい、鞆は机の中、脇の椅子または床の上に置く。
 *携帯電話等を時計の代わりに使用してはならない。
 *教科書、参考書、ノート等は鞆等にしまう。
 *解答用紙や計算用紙は所定の枚数以上に取らない。

- (a) 熱容量とは、物質の温度を単位温度上げるために必要な熱量である。温度を T から $T + dT$ に上げるときに必要な熱量を $d'Q$ とすると、

$$C = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{d'Q}{dT}$$

である。ただし、どの条件で温度を上げるかを指定する必要がある。

- (b) 第一法則から、 $dU = d'Q + d'W$ である。気体での準静的過程では、 $d'W = -PdV$ であるので、 $d'Q = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV$ である。定積過程では $dV = 0$ であるから、定積熱容量 C_V は、

$$C_V = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{d'Q}{dT} \Big|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

となる。

- (c)

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

となる。

- (d) $dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$ だから、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

であるから、

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

- (e) $dU = TdS - PdV$ だから、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

- (f) 前問より、

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

- (g)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = 0$$

- (h) V は P/T の関数 $g(P/T) = f^{-1}(P/T)$ で、 $C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ より、

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = P \left(\frac{\partial P/T}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial g}{\partial P/T}\right)_P = -\frac{P^2}{T^2} \left(\frac{\partial g}{\partial P/T}\right)_P$$

だから、 P/T の関数となる。

- (i)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = f(V) > 0$$

- (j) 内部エネルギーは体積に依存しないので，断熱膨張で温度の変化はない．温度一定ではエントロピーは増えることは前問で示した．断熱過程でエントロピーは増えているので，不可逆過程．
- (k) 等温過程では体積が大きいとエントロピーは大きいから，等圧の方がエントロピーは大きい．
- (l) $f' < 0$