

2009 年度熱力学試験問題

以下の問題 1 – 4 に答えよ。

以下の問題において、熱力学的な量を表す記号は、通常の慣例通り、 T は温度、 S はエントロピー、 P は圧力、 V は体積、 U は内部エネルギー、 F はヘルムホルツの自由エネルギー、 H はエンタルピー、 G はギブスの自由エネルギー、 α は熱膨張率、 κ_T は等温圧縮率、 C_V は定積熱容量、 C_P は定圧熱容量である。ここで、

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

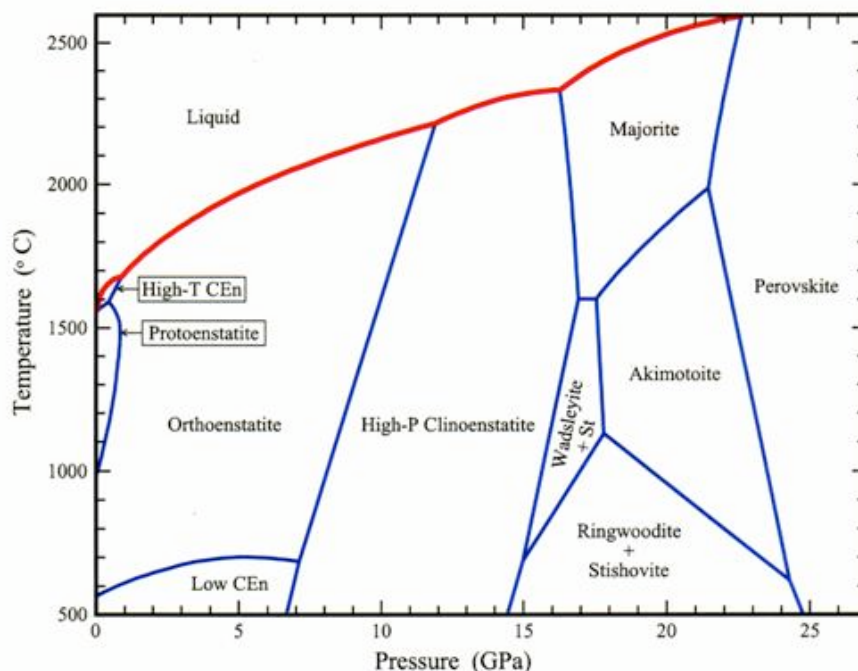
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

という関係がある。解答するときもこれらの記号を用いること。問題を解くときに、数学の偏微分の公式は証明無しで使って良い。

問題 1 MgSiO_3 組成の鉱物の高温高压下での相図は以下のようにになっている（横軸が圧力、縦軸が温度である）。相図のうち majorite-perovskite-akimotoite の 3 重点（3 相が共存する点）の付近の相図の形を見て以下の問いに答えよ。

- (1) 3 重点付近で majorite, perovskite, akimotoite を密度の大きい方から小さい方に並べよ。
- (2) 3 重点付近で majorite, perovskite, akimotoite をエントロピーの大きい方から小さい方に並べよ。
- (3) majorite から perovskite への相転移は発熱変化か吸熱変化か？



図：MgSiO₃ の相図 [図の出典は <http://bowfell.geol.ucl.ac.uk/~lidunka/GlobalGeophysics/Geophysics7%20-%20Deep%20Earth/Earth%20Structure.htm>]

問題2 以下の形でまとめられた熱力学第2法則を元にして最小仕事の原理を示せ。すなわち、等温過程 $(T, V_0) \xrightarrow{i} (T, V_1)$ では、

$$F(T, V_1) - F(T, V_0) \leq W[(T, V_0) \xrightarrow{i} (T, V_1)] \quad (5)$$

が成り立つことを示せ。ただし、 $W[\text{過程}]$ は、当該過程で系（流体）がなされた仕事である。

熱力学第2法則は以下のようにまとめられる。

1. 温度 T の等温環境で熱 Q が系に入ると、それに伴ってエントロピーが Q/T だけ系に入る。
2. 不可逆過程では正のエントロピーが発生する。

問題3 以下の関係式を導け。

(1) エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

を導け。ただし、証明する上では

$$dU = TdS - PdV \quad (7)$$

あるいは、同じことだが

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (9)$$

を出発点とすること。計算の途中で以下の Maxwell の関係式を証明なしで使って構わない。

(2) 温度 T と体積 V とを用いた断熱曲線を表す微分方程式が

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\alpha T}{\kappa_T C_V} \quad (10)$$

と表されることを示せ。2つの等式の両方を示すこと。計算の途中で (1) で求めたエネルギー方程式や以下の Maxwell の関係式を証明なしで使って構わない。

Maxwell の関係式：

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (14)$$

問題4 状態方程式が

$$P = \frac{NRT_0}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3} \quad (15)$$

で、定積熱容量が

$$C_V = 3NR \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \quad (16)$$

で表される物質を考える（このようなものが実在するかどうかは問わないことにする）。ただし、 N は物質量（モル数だと思って良い）、 R は気体定数、 T_0, V_0 は定数（それぞれ、温度、体積の次元を持っている）である。この物質に関して以下の量を表す式を求めよ。求める順序はどこから始めてもかまわない（複数のやり方がある）。これらの問題を解くときには、問題3で与えられている、エネルギー方程式、Maxwell の関係式は証明なしで使ってかまわない。

(1) 内部エネルギー $U(T, V)$ 。ただし、 $T = T_0, V = V_0$ のとき $U = U_0$ となるものとせよ。

(2) (T, V) 面上での断熱曲線。なお、断熱曲線を表す微分方程式は問題3 (2) で求めた通り、

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (17)$$

である。これを積分すれば良い。

(3) 等温準静的変化 $(T, V_1) \xrightarrow{iqs} (T, V_2)$ に伴う熱 $Q[(T, V_1) \xrightarrow{iqs} (T, V_2)]$ と仕事 $W[(T, V_1) \xrightarrow{iqs} (T, V_2)]$ 。ただし、教科書にしたがい、 Q や W は、系に対して外界から与えられる方を正とする。

(4) エントロピー $S(T, V)$ 。ただし、 $T = T_0, V = V_0$ のとき $S = S_0$ となるものとせよ。