熱力学A(担当:加藤岳生)　試験問題　2019年7月30日2時限(試験時間90分), 解答用紙: A4両面2枚綴1冊, 計算用紙: 1枚, 関数電卓のみ持込可(携帯電話は不可)

電卓を忘れた場合は, 計算できるところまで計算して書き残せ. (若干の減点を行う.)

$\boxed{\text{第1問}}$ 以下の設問に答えよ.

(1) 以下の2変数関数 $f(x,y)$ に対して, 偏微分 $\dfrac{\partial f}{\partial x}, \dfrac{\partial f}{\partial y}$ を計算せよ.

(a) $f(x,y) = (ax+by)^2$,　(a, b は定数).　　(b) $f(x,y) = \sin(xy)$.

(2) 以下の2変数関数 $z = f(x,y)$ に対して, 全微分公式を微分形式を用いてかけ.

(a) $f(x,y) = x^2 + y^2$,　　(b) $f(x,y) = \log(axy)$　(a は定数).

(3) 以下の微分形式が完全微分か, 不完全微分か, 判定せよ. 根拠を明記すること.

(a) $dz = -y\,dx + x\,dy$,　　(b) $dz = y\,dx + x\,dy$.

(4) 熱力学の第一法則 ($dU = -PdV + TdS$) を用いて理想気体のエントロピーを T と V の関数として求めよ. 理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ とエネルギーの表式 $U = nC_VT$ を用いてよい.

(5) 前問の結果を用いて, 理想気体が体積 V_1 の状態から真空膨張して体積 $V_2(>V_1)$ となるときのエントロピー変化を計算し, 真空膨張が可逆過程か不可逆過程かをきめよ. ただし, 気体は常に断熱壁の中に封入されており, 外部との熱のやりとりはないものとする.

(6) Maxwell関係式のうちの1つ, $\left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ の導出方法を簡単に説明せよ.

(7) 定圧モル比熱がエンタルピー $H = U + PV$ を用いて以下のように表せることを簡単に説明せよ:

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

(8) $-15°\mathrm{C}$ の氷 200g が融けて $25°\mathrm{C}$ の水になるときのエントロピー変化を求めよ. 氷の定圧比熱を $2.10\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$, 水の定圧比熱を $4.19\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$, 氷の融解熱を $333\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}$ とする. $0°\mathrm{C} = 273.15\mathrm{K}$ を用いてよい.

(9) エネルギー方程式 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ を導出せよ.

$\boxed{\text{第 2 問}}$ 多くの物質は常磁性とよばれる性質をもっており, 磁場をかけるとわずかに磁化する. 磁場の大きさを H, 磁化の大きさを M とすると広い磁場領域で $M = \chi H$ という関係式が成り立つ. ここで χ は帯磁率と呼ばれる量である. 多くの物質で帯磁率はほぼ温度に逆比例すること ($\chi = C/T$, C は定数) が実験でわかっており, これをキュリー則とよぶ. これらの事柄をまとめると, 磁性体では

$$M = C\frac{H}{T}, \qquad (C \text{ は定数}) \tag{1}$$

が成り立つ. 外部磁場が微小な磁化 dM を生じさせるのに必要なエネルギーは $H\ dM$ で与えられる. これより, 磁性体の変数を下記のように気体の状態量と読み替えることが可能である.

$$\begin{aligned} \text{磁化 } M &\quad \leftrightarrow \quad \text{体積 } V, \\ \text{外部磁場 } H &\quad \leftrightarrow \quad \text{圧力 } -P, \\ \text{仕事 } dW = HdM &\quad \leftrightarrow \quad \text{仕事 } dW = -PdV. \end{aligned}$$

このとき, 熱力学の第一法則は $dU = HdM + TdS$ とかける. また, 式 (1) は状態方程式とみなせる. このように磁性体が熱力学の枠組みで記述できると仮定し, 以下の設問に答えよ. なお, 本問では H は磁場を表し, エンタルピーとは無関係であることに注意せよ.

(1) 問題 1-(9) で導出したエネルギー方程式を上記の磁性体での状態量に書きかえよ。さらにこのエネルギー方程式を用いて, 磁性体の内部エネルギー U は外部磁場 H によらず T のみの関数であること ($U = U(T)$ とかけること) を示せ.

(2) 温度を T に保ったまま, 磁性体に $H = 0$ から $H = H_0$ まで徐々に磁場をかけていくことを考える. これが準静的変化であるとき, 磁性体から熱浴に放出される熱の大きさを H_0, T の関数としてかけ.

(3) 磁性体のエントロピーを H, T の関数として求めると, 次の形になることを示せ:

$$S = \int \frac{C_M(T)}{T} dT - \frac{C}{2}\left(\frac{H}{T}\right)^2 + \text{定数}$$

ここで $C_M = \dfrac{dU}{dT}$ である.

(4) 磁性体の内部エネルギーが $U = AT^4$ とかけるものとする. 外部磁場を断熱条件下で $H = H_0$ から $H = 0$ へと変化させたとき, 磁性体の温度は T_0 から T_1 へと変化した.T_1 を T_0, H_0, C, A を用いてかき,T_1 と T_0 の大小関係を論じよ.

$\boxed{\text{第 3 問}}$ 以下の設問に答えよ.

(1) クラペイロン-クラウジウスの関係式の近似形は

$$\log P = -\frac{q}{RT} + \text{const.}$$

で与えられる. エタノールの沸点が 50 °C となる気圧を概算せよ. エタノールの 1 気圧での沸点は 78 °C, 1 モルあたりの潜熱は $q = 3.8 \times 10^4$ J/mol であり, 気体定数を $R = 8.31$ J/K · mol とする.

(2) 以下の関係式を示せ:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$$

(3) 理想気体に対して,$PV^{\alpha} =$ 一定 の条件を保ったまま準静的に気体に熱を与えるときの比熱を定積モル比熱 C_V, 指数 α, 比熱比 $\gamma (= C_P/C_V)$ を使って書き表せ.