基礎化学熱力学定期試験（2006年度前期）

秋山

7/26/06

注意：文章量は多いのですが、設問に分割したのが原因なので、見た目ほど大変ではないと思います。特に『必要ない』と書いた設問以外は、導出過程、理由をきちんと記述して答える事、どれが答えであるのかを明確に示す事、を守って下さい。

[問題1. 自由熱接触過程]

断熱壁で囲まれた箱に、温度の異なる２つの流体が断熱仕切り板で仕切られて入っている。透熱仕切り板を断熱仕切り板のすぐ横に挿入して、断熱仕切り板を抜くと、断熱過程

$$[(T_1, V_1; A_1, N_1), (T_2, V_2; A_2, N_2)] \xrightarrow{a} [(T_*, V_1; A_1, N_1), (T_*, V_2; A_2, N_2)] \tag{1}$$

が実現される。これを自由熱接触過程とよぶ。(まず、図に書いてみると良い。)

（設問　**1.1**）

この自由熱接触過程において T_1 と T_2 が十分近い値をとるとき、T_* を C_1,C_2,T_1,T_2 であらわせ。

なお、仕切りの左側を領域１、右側を領域２とする。V_1, V_2 は、それぞれの領域の体積、A_1, A_2 は、それぞれの領域に入っている物質の種類、N_1, N_2 は、それぞれの領域の物質量、$C_1 = C(T_1, V_1 : A_1, N_1)$,$C_2 = C(T_2, V_2 : A_2, N_2)$ はそれぞれの初期状態での熱容量である。T_1, T_2 はそれぞれの初期状態での温度、T_* は終状態の温度である。また、$T_1 \sim T_* \sim T_2$ であり、この温度範囲では熱容量 C_1, C_2 は温度に依存しないとせよ。

（設問　**1.2**）

温度測定の実験結果から右側と左側の物体の熱容量比を求めたい。設問1.1の導出過程の式を利用して整理し、熱容量比 C_1/C_2 を T_1, T_2, T_* を用いてあらわせ。

[問題2. １次元ばね]

引っ張ったばねの末端には、もとに戻ろうとする復元力 f が働く。f は、変位 x に比例しているとしよう。その比例定数は絶対温度 T の関数として $k(T) = k_0 + k_1 T$ （ただし、$k_0 > 0, k_1 > 0$）の様になっているとする。ここで変位とは、力がかかっている時のばねの長さから、力のかかっていない場合の自然長を差し引いたものである。引っ張った方向が正のとき、復元力は負になると定義される。(すなわち、変位 x が正の向きになる様に働く復元力 f が正と定義される。) 変位 x は示量的な変数。復元力 f は示強的な変数である。

（設問　**2.1**）

復元力 f、変位 x、比例定数 $k(T)$ の関係を表す状態方程式を書け。(導出過程、理由は必要ない。)

（設問　**2.2**）

比例定数 $k(T)$ は、示量的な変数か？あるいは、示強的な変数か？理由を付して答えよ。

（設問　**2.3**）
エネルギー方程式が

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = -f + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x \tag{2}$$

で与えられることを使って、ばねの内部エネルギーを求めよ。ここで、U は内部エネルギーである。（積分定数が残る場合は、それが何の関数であるのかについて明確にしておくこと。）
（設問　**2.4**）
このばねについて熱量を考える。変位が x_0 から x_1 へ等温準静的過程で変化する時の熱 $Q\left[T, x_0 \xrightarrow{iqs} x_1\right]$ を計算せよ。（注意：少々計算量が多くなるので、他の簡単な問題に先に取り組んだ方が良いかもしれない。）

[問題 **3.** 熱力学関数とルジャンドル変換]
T は絶対温度、S はエントロピーとする。また V は流体の体積、P は流体の圧力とする。
（設問　**3.1**）
流体に関して、(S, V) の関数として与えられるとき、内部エネルギー U は完全な熱力学関数として与えられている。まず、dU を書け。さらに変数変換 $G = U - TS + PV$ を行うことで、ギブズの自由エネルギー $G(T, P)$ に対する微分表現 dG を求めよ。
（設問　**3.2**）注）fの全微分 df をfの偏微分を用いて形式的に書け。⇒ $df = \frac{\partial f}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}dx_2 + \cdots$
変数が T と P である事に注目して、ギブズの自由エネルギー $G(T, P)$ の全微分 dG を G の偏微分を用いて形式的に書け。その式を設問 3.1 の答と比較することで、ギブスの自由エネルギーの二つの偏微分 $\partial G/\partial T$、$\partial G/\partial P$ は、それぞれどの様な熱力学量かを答えよ。
（設問　**3.3**）
引っ張ると、自然長に復元しようとする『ばね（1次元ばね）』を熱力学の対象として考える。ばね定数は、温度の関数であるとしよう。ここで変位 x とは、力がかかっている時のばねの長さから、力のかかっていない場合の自然長を差し引いたものである。ばねの内部エネルギー U が、(S, x) の関数として与えられるとき、U は完全な熱力学関数として与えられている。復元力 f を用いて dU を書け。（f の符号は、変位が正の向きに働く復元力が正となる様に定義されているとする。）
ヒント：熱力学第一法則、仕事 W の定義は、力を $F(x)$ とすると、$W = \int_{\text{初め}}^{\text{終わり}} F(x)dx$ であった事を思い出せ。ただし、符号については、問題ごとに注意する必要がある。
（設問　**3.4**）
設問 3.3 のばねの内部エネルギー $U(S, x)$ に対応している完全な熱力学関数 $A(T, x)$（(T, x) を変数とする）は、どのように与えられるか答えよ。また、dA を求めよ。（ヒント：設問 3.1, 設問 3.2 が分かっていれば、簡単な応用問題。）
（設問　**3.5**）
変数が T と x である事に注目して、熱力学関数 $A(T, x)$ の全微分 dA を A の偏微分を用いて形式的に書き、設問 3.4 の答と比較することで、熱力学関数 $A(T, x)$ の二つの偏微分は、それぞれどの様な熱力学量かを答えよ。（ヒント：設問 3.1, 設問 3.2 が分かっていれば、簡単な応用問題。）
（設問　**3.6**）
設問　3.3, 3.4, 3.5 で議論して来たばねに対しても設問 2.3 で利用したエネルギー方程式は成り立つ。これを導出せよ。（ヒント：$A(T, x)$ の偏微分を利用せよ。特に x による偏微分は重要だ。）