熱力学・第 2 回レポート

担当教員：桂 法称

2024 年度夏学期

以下の大問 1〜3 に解答せよ。ただし、レポートには答えだけでなく、解答に至るまでの過程も記述せよ。

問題 1

(1) 次の関数 $f(x)$ のルジャンドル変換を求めよ。

$$f(x) = \begin{cases} x^3 & (0 < x \leq 1) \\ 3x - 2 & (1 \leq x < 2) \\ \frac{x^2}{2} + x & (2 \leq x) \end{cases} \tag{1}$$

(2) 系の定圧熱容量を C_p、温度を T、体積を V、圧力を p、エントロピーを S とする。

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{2}$$

が成り立つことを示せ。ただし、C_p とエンタルピー H の関係 $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ を用いてよい。また必要であれば、変数変換 $(x, y) \to (u(x,y), v(x,y))$ に対して定義されるヤコビアン

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} := \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} \tag{3}$$

が、$(u,v) \to (\xi(u,v), \eta(u,v))$ という変数変換に対して、

$$\frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \tag{4}$$

を満たすことを用いてよい。

問題 2

2 変数関数 $f(x,y)$ を考える。$f(x,y)$ は、$(x,y) = (x_0, y_0)$ において、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_0 = 0 \tag{5}$$

を満たす。ただし、添え字の $_0$ は、( ) 内の関数の点 (x_0, y_0) での値を表す。

(1) $f(x,y)$ が (x_0, y_0) において極小となるための十分条件が、

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 > 0 \tag{6}$$

かつ

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0^2 > 0 \tag{7}$$

であることを示せ。

次に不等式 (6) と (7) の熱力学への応用を考える。2 変数関数として、平衡状態にある孤立系のエントロピー $S(U,V)$ を考える。ここで、U は系の内部エネルギー、V は系の体積である。また系の温度を T、圧力を p として、定積熱容量 C_V、等温圧縮率 κ_T を以下で定義する。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{8}$$

(2) 以下の量を C_V, κ_T, T, V を用いて表せ。

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U - \left[\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\right)_U\right]^2 \tag{9}$$

(3) C_V, κ_T が満たすべき条件を答えよ。

問題 3

1 成分系の液相 (L) と気相 (G) が熱平衡状態にあるとする。圧力を p、温度を T とすると、2 相共存線上では、以下の Clausius-Clapeyron の式が成立する。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{LG}} = \frac{s_{\mathrm{G}} - s_{\mathrm{L}}}{v_{\mathrm{G}} - v_{\mathrm{L}}} = \frac{q}{T(v_{\mathrm{G}} - v_{\mathrm{L}})} \tag{10}$$

ここで、s_i, v_i はそれぞれ相 $i = \mathrm{L, G}$ における 1 粒子あたりのエントロピー、体積を表す。$q > 0$ は気体の 1 粒子あたりの潜熱である。気体は理想気体として扱うものとして、以下の問いに答えよ。

(1) q が温度に依存しない、また v_{G} は v_{L} より十分大きいという近似のもとで、上の微分方程式を解き、共存曲線 $p(T)$ を求めよ。

(2) 1 気圧での水の沸騰温度は 373 K であり、蒸発の潜熱は 2.26×10^3 kJ/kg であった。このことと前問の結果を用いて、2 気圧での水の沸騰温度を概算せよ。ただし、ボルツマン定数は、$k_{\mathrm{B}} = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K とする。