物理工学専攻院試解答集
2016 年度物理学 II 第 2 問

政岡凜太郎

[1] 可逆断熱膨張

エントロピーを P,T の関数とみると、全微分は

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T. \tag{1}$$

マクスウェル関係と $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$、熱膨張率 $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ を使うと

$$\mathrm{d}S = -\alpha V\,\mathrm{d}P + \frac{C_P}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{2}$$

可逆断熱過程では $\mathrm{d}S = 0$ だから、

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{TV\alpha}{C_P}}. \tag{3}$$

理想気体は $V = RT/P$ なので、一定圧力で $\partial V/\partial T = R/P = V/T$ となり

$$\boxed{\alpha_{\mathrm{ideal}} = \frac{1}{T}}. \tag{4}$$

[2] ジュール・トムソン膨張のエンタルピー

多孔栓を通る定常流を、栓の両側を含む断熱制御体積として考える。外部との熱交換はなく、軸仕事もなく、流速と高さの変化による運動・位置エネルギーの差を無視する。入口側が流体を押す圧力仕事は P_1V_1、出口側で流体がする仕事は P_2V_2 なので、単位モル当たりの第一法則は $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$ となる。従って $H = U + PV$ とおけば入口・出口で

$$H_1 = H_2 \tag{5}$$

となる。これは等エンタルピー条件であり、栓を通る過程を等エントロピーとする主張ではない。断熱でも、不可逆過程ではエントロピーは生成されうる。

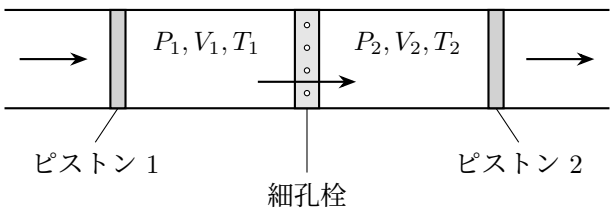


図 1: 断熱された細孔栓の入口・出口状態。

[3] ジュール・トムソン係数

エンタルピーを P,T の関数として微分する。

$$\mathrm{d}H = C_P\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P. \tag{6}$$

$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$ とマクスウェル関係から $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P = V(1-T\alpha)$。従って等エンタルピー条件 $\mathrm{d}H = 0$ では

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_P}}. \tag{7}$$

[1] の係数との差は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{V}{C_P} < 0, \tag{8}$$

ここで $V > 0, C_P > 0$ を用いた。理想気体では $T\alpha = 1$ なので、

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H,\mathrm{ideal}} = 0}. \tag{9}$$

[4] 低密度での状態方程式

この小問で用いる van der Waals の状態方程式は

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \tag{10}$$

これを P について解くと

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \qquad PV = \frac{RT}{1 - b/V} - \frac{a}{V}. \tag{11}$$

$b/V \ll 1$ で $1/(1-b/V) \simeq 1 + b/V$ と展開する。

$$PV \simeq RT + \frac{RTb - a}{V} \tag{12}$$

$$= RT\left[1 + \left(1 - \frac{a}{bRT}\right)\frac{b}{V}\right]. \tag{13}$$

従って

$$\boxed{B(T) = 1 - \frac{a}{bRT}}. \tag{14}$$

ボイル温度 $T_B = a/(Rb)$ では $B(T_B) = 0$ となり、低密度での一次の非理想補正が消える。これは密度の一次の範囲で理想気体に近づくという意味である。

[5] 逆転温度

ここでも原問題の $V \gg b$、$T \geq T_B$ の範囲で近似を用いる。与えられた近似を T で微分すると

$$V \simeq \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT}, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \simeq \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}. \tag{15}$$

一般式 $\mu_{\rm JT} = [T(\partial V/\partial T)_P - V]/C_P$ に代入して

$$\boxed{\mu_{\rm JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \simeq \frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)}. \tag{16}$$

係数がゼロとなる逆転温度は

$$\boxed{T_{\rm inv} = \frac{2a}{Rb} = 2T_B}. \tag{17}$$

この近似の範囲で、$T_B \le T < T_{\rm inv}$ では $\mu_{\rm JT} > 0$ なので減圧時に冷え、$T > T_{\rm inv}$ では $\mu_{\rm JT} < 0$ なので減圧時に温まる。

[6] 排除体積だけがある場合

a の寄与を無視したとき、相互作用は排除体積だけであり、粒子間ポテンシャルエネルギーは温度に依存しない定数として扱える。従って内部エネルギー U は運動エネルギーで決まり、温度だけに依存する。一方、状態方程式は $P(V-b) = RT$ なので

$$H = U + PV = U + RT\frac{V}{V-b} = U + RT\left(1 + \frac{b}{V-b}\right). \tag{18}$$

温度を固定して体積を増やすと $V/(V-b) = 1 + b/(V-b)$ は減少する。$C_V = (\partial U/\partial T)_V > 0$ を用いて H の全微分を取ると

$$dH = \left(C_V + \frac{RV}{V-b}\right)dT - \frac{RTb}{(V-b)^2}dV. \tag{19}$$

したがってジュール・トムソン過程の $dH = 0$ で $dV > 0$ なら $dT > 0$ となる。これは $\mu_{\rm JT} = -b/C_P < 0$ と減圧時の $\mathrm{d}P < 0$ から $\mathrm{d}T > 0$ となることにも一致する。