

熱力学/2014年度試験 /担当 佐々

2015/02/03 10:30-11:50 実施 教科書・ノート持ち込み不可

問題 I 定積熱容量 $C(T, V)$ が (T, V) に関係なく一定値 $3NR/2$ をとり、状態方程式が $P = P(T, V)$ と与えられる気体を考える。 R は気体定数であり、 N は物質数である。この気体について、以下の間に答えよ。

(1) 自由エネルギー F を内部エネルギー U 、温度 T 、エントロピー S についての加減乗除であらわせ。

(2) 一般に

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1)$$

が成り立つことを示せ。

(3) V についてのある関数 $P_0(V)$, $P_1(V)$ を使って、 $P(T, V) = P_0(V) + P_1(V)T$ とあらわされることを示せ。

(4) 任意の V_0, V_1 に対し、 $U(T, V_1) - U(T, V_0)$ を関数 $P_0(V)$ を使ってあらわせ。

(5) この気体を最初体積 V' の箱に入れる。仕切り板を端に置いてピストンで押し込み体積を V にする。このときの温度を T とする。全体を断熱壁で囲んだのちに仕切り板をとることで、気体は膨張しもとの体積 V' に戻る。このようにして、断熱自由膨張 $(T, V) \rightarrow (T', V')$ を実現することができる。最初の状態 (T, V) と最後の状態 (T', V') で等しい物理量は何か。

(6) 様々な T, V, V' に対して、前問の断熱自由膨張を行うことで、 T' を測定したところ、

$$T' - T = kN \left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V} \right) \quad (2)$$

が成り立っていた。ここで k は定数である。この結果から、 $P_0(V)$ を k, R, N, V によってあらわせ。

(7) 状態 (T_0, V_0) にある気体を断熱箱にいれピストンをゆっくりひっぱることで断熱準静的過程を実現する。この過程で体積 V の状態における温度を $T(V)$ と記すとき、 $\varphi(T(V), V)$ が V に依らず一定になる関数 $\varphi(T, V)$ は何か。

(8) 断熱準静的過程における温度の体積依存性が $T(V)$ のように測定されたとする。この結果から、 $P_1(V)$ を決定する論旨を説明せよ。

(9) 以上により、熱容量、断熱自由膨張、断熱準静的過程の実験から状態方程式が決定されたことになる。この事実が表している「熱力学の本質」について議論せよ。

(10) 問 (5) の断熱自由膨張において、 $S(T, V)$ と $S(T', V')$ に対して一般的に成り立つ関係を述べ、この関係について自由に議論せよ。

問題 II ある気体を体積 V の箱に閉じ込める。温度 T の等温環境で準静的に体積を減少したところ、 $V_0(T), V_1(T)$ という二つの体積があつて、 $V_0(T) \leq V \leq V_1(T)$ では、圧力は体積に依存性ない値 $P_s(T)$ をとっていた。 $P_s(T)$ は (観測している範囲で) T の増加関数であり、圧力 $P(T, V)$ は、 T を固定したとき、 V について非増加関数とする。以下の間に答えよ。

(1) 自由エネルギー差 $F(T, V_1(T)) - F(T, V_0(T))$ を $P_s(T), V_1(T), V_0(T)$ を用いて表せ。

(2) エントロピー差 $S(T, V_1(T)) - S(T, V_0(T))$ を $dP_s(T)/dT, V_1(T), V_0(T)$ を使って表せ。ただし、結果だけではなく導出過程を丁寧に書くこと。

(3) 圧力のある値 P_0 に対して、 $P_0 = P_s(T)$ によって温度 T が一意に定まるとし、その温度を T_c と記す。箱の上部を可動壁にすることで一定圧力 P_0 に制御したまま温度を変化させ、この系の体積を測定する。縦軸に体積 V 、横軸に T をとって、グラフをかけ。 $T = T_c$ での変化について明示的に記すこと。

(4) $T = T_c$ よりわずかに低温の温度 T' と僅かに高温の温度 T'' を考え、 T' から T'' に変化させる。このとき環境から吸収する熱 Q を $dP_s(T)/dT|_{T=T_c}, V_0(T_c), V_1(T_c)$ を使って表せ。ただし、結果だけでなく考え方も丁寧に記すこと。