熱力学/2018年度試験 /担当 佐々

2018/07/25 14:45-16:05 実施 教科書・ノート持ち込み不可

hermo

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 は物質量である。この気体について、以下の問に答えよ。

(i) 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。

(ii) 一般に

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

が成り立つことを示せ。

(iii) この物質では

$$\frac{\partial^2 P(T,V)}{\partial T^2} = 0 \tag{2}$$

が成り立つことを示せ。この結果にもとづいて、以下では、V についてのある関数 $P_0(V)$, $P_1(V)$ を使って、$P(T,V) = P_0(V) + P_1(V)T$ と表す。

(iv) 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。

(v) この気体を最初体積 V' の箱に入れる。仕切り板を端にいれ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 $(T,V) \to (T',V')$ 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。

(vi) 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、

$$T' - T = kN\left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V}\right) \tag{3}$$

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 によって表わせ。

(vii) 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。

(viii) 物質量 N のこの気体が温度 T にあるとき、$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ を N,R,T であらわせ。

(iv) 断熱準静的過程で得られた温度依存性が

$$T(V) = T_0\frac{(V-Nb)^{-2/3}}{(V_0-Nb)^{-2/3}}$$

のように測定されたとする。b は定数である。この結果から、$P_1(V)$ を b, R, N, V によって表わせ。以上により、熱容量、断熱自由膨張の温度変化、断熱準静的過程での温度変化の実験から状態方程式が決定されたことになる。

問題 II 自然長からの変位 x に対して復元力 f が $f = -k(T)x$ として与えられる1次元ばねを考える。ばね定数を測定すると $k(T) = k_0 + k_1/T$ になった。ここで、$k_0 > 0$, $k_2 > 0$ である。また、熱容量や断熱曲線の測定から、このばねの内部エネルギーが

$$U(T, x) = \frac{1}{2}k_0 x^2 + C_0 T \tag{4}$$

で与えられることが分かったとする。C_0 は定数である。ところで、このような物質が存在することは、熱力学第2法則に反している。以下では、熱力学第2法則が成り立つことは前提にせず、熱や仕事の計算をすることにより、熱力学第2法則が成り立たないことを確認したい。

(i) 温度 T_1 の環境で $x = 0$ からゆっくりとばねをひっぱり変位が $x = x_1$ となった。この過程 $(T_1, 0) \to (T_1, x_1)$ でばねにする仕事 W_1 と環境から受け取る熱 Q_1 を求めよ。

(ii) 次に、この状態（温度 T_1, 変位 x_1）において断熱材でばねを覆い、ばねをゆっくり $x = 0$ まで戻す。この過程で変位 x のときのばねの温度を $T(x)$ と記す。$\Delta x \ll x_1$ として、$x \to x + \Delta x$ における内部エネルギー変化

$$U(T(x + \Delta x), x + \Delta x) - U(T(x), x) \tag{5}$$

と復元力 f の関係を記せ。それにもとづいて、微分方程式

$$\frac{dT}{dx} = G(T, x) \tag{6}$$

を導き、$G(T, x)$ の具体的な形を求めよ。

(iii) $T(x_1) = T_1$ を使って、微分方程式を解く。$T_0 \equiv T(0)$ に対し、T_0^2 を T_1, k_2, C_0, x_1 によって表わせ。

(iv) 次に、この状態（温度 T_0, 変位 0）で断熱材を取り除くと、温度 T_1 の環境再び接することになり、過程 $(T_0, 0) \to (T_1, 0)$ が生じる。このときに環境から受け取る熱 Q_2 を C_0, T_1, T_0 を使って表わせ。

(v) 以上のプロセスにおけるエネルギー収支が、熱力学第2法則に反していることを説明せよ。

(vi) 一般に、ばねの内部エネルギーが (4) 式で与えられているとき、ばね定数の温度依存性を $k(T) = k_0 + k_1 T^z$ と仮定すると、$z \neq 1$ では熱力学第2法則と矛盾する。どのように矛盾するのか、議論せよ。