熱力学/2021年度試験 /担当 佐々

2021/07/28 15:00-16:50 実施 教科書・ノート持ち込み不可

問題 I 次の文章を読んで、$\boxed{}$ に適切な数式を解答に記せ。

ある物質を考える。物質量を固定する。内部エネルギー U をエントロピー S と体積 V の関数として $U(S,V)$ と記すとき、S, V の微小変化に対する U の微小変化は $dU = \boxed{\text{あ}}$ とかける。ここで、T は温度で、P は圧力である。この関数 $U(S,V)$ は熱容量 $C(T,V)$ および状態方程式 $P = P(T,V)$ を一意に決めるという特別な性質を持っており、完全な熱力学関数と呼ばれる。(T,V) を引数にもつ完全な熱力学関数として、自由エネルギー $F(T,V)$ がある。内部エネルギー $U(T,V)$, エントロピー $S(T,V)$, 温度の加減乗除を使って、$F(T,V)$ は $F = \boxed{\text{い}}$ と表せる。このとき、T, V の微小変化に対する F の微小変化は $dF = \boxed{\text{う}}$ と書ける。これらより、例えば、内部エネルギー $U(T,V)$ の体積依存性を状態方程式から決めることができる。

問題 II 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) 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。

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

(iii) 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。(物質量は等しいが、そういう答えを聞いているのではない。)

(iv) 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。(定数関数は数学的に正しい答えだが、そういう答えを聞いているのではない。)

(v) 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。

(vi) 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。

(vii) 任意の V_0, V_1 に対し、$S(T,V_1) - S(T,V_0)$ を関数 $P_1(V)$ を使ってあらわせ。

(viii) 様々な T, V, V' に対して、問 (iii) 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。

(ix) 問 (iv) の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。面白いでしょ！

問題 III 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。また、（変位を固定したときの）熱容量 $C(T,x)$ は (T,x) によらず一定値 C_0 とする。以下の問に答えよ。

(i) 等温環境の下でばねを変位 x までゆっくり引っ張る。自由エネルギー $F(T,x)$ に対して、$F(T,x) - F(T,0)$ を求めよ。

(ii) $S(T,x) - S(T,0)$ を求めよ。

(iii) $U(T,x) - U(T,0)$ を求めよ。

(iv) $C(T,x) = C(T,0) = C_0$ より、$k(T) = k_0 + k_1 T$ となることを示せ。

(v) 最近、$k_0 < 0$ となる物質が報告された。[文献 Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U.-i. Chung, and T. Sakai, Phys. Rev. X **11**, 011045, (2021).] この物質の特徴を「○○弾性」という言葉で１０文字以内で述べよ。

問題 IV 物質 A を物質量 N_A, 物質 B を物質量 N_B、それぞれ体積 V の箱の中に入れる。この系の自由エネルギーは $F(T,V,N_A,N_B)$ と書ける。物質 A の化学ポテンシャルと呼ばれる量 μ_A を

$$\mu_A(T,V,N_A,N_B) \equiv \frac{\partial F(T,V,N_A,N_B)}{\partial N_A} \tag{4}$$

で定義する。同様に物質 B の化学ポテンシャル μ_B を定義する。以下の問に答えよ。

(i) $\lambda > 0$ に対して、$F(T,\lambda V,\lambda N_A,\lambda N_B)$ を $F(T,V,N_A,N_B)$ と λ によって表せ。

(ii)A,B の密度 $\rho_A = N_A/V$, $\rho_B = N_B/V$, および、自由エネルギー密度 $f = F/V$ を定義する。圧力 p を f, μ_A, μ_B, ρ_A, ρ_B によって表せ。

(iii)　体積 $2V$ の直方体の箱に物質 A が N_A, 物質 B が N_B 閉じ込められている。真ん中に半透膜からなる仕切り壁がある。つまり、物質 A はこの仕切り壁を通過できるが、物質 B は通過できない。物質 B は左の領域だけにある。このとき、物質 A が左の箱に N_{A*}^{L}, 右の箱に N_{A*}^{R} はいることになる。以下のように考えて、この値を求めたい。

仕切り壁が完全に物質移動を遮断する壁の場合、物質 A を左の箱に N_A^{L}, 右の箱に N_A^{R} 配分することができる。ここで、N_A^{L} は 0 以上 N_A 以下の任意の数で、$N_A^{\mathrm{L}} + N_A^{\mathrm{R}} = N_A$ を満たす。このときの自由エネルギーは

$$F(T,V,N_A^{\mathrm{L}},N_B) + F(T,V,N_A^{\mathrm{R}},0)$$

と書ける。仕切り壁を物質 A だけを通過させる半透膜に変えることにより、N_A^{L} は N_{A*}^{L} に変化する。このことから N_{A*}^{L} を決める式を求めることができる。この式を化学ポテンシャルを使って表せ。