

# 熱力学/2022年度試験 /担当 佐々

2022/07/27 15:00-16:20 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、 に適切な数式を解答に記せ。また、文章に引き続く小問に答えよ。

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  $dU = \text{あ}$  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  $F = \text{い}$  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  $dF = \text{う}$  と書ける。

(i) 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。

(ii) 定積熱容量  $C(T, V)$  とエントロピー  $S(T, V)$  の関係を書け。

(iii) 等温環境で  $(T, V)$  から  $(T, V')$  まで準静的に変化するとき外部が系にする仕事  $W$  を熱力学関数を使って表せ。

(iv) 断熱準静的過程で一定の値をとる熱力学関数は何か？

問題 II エントロピーに関する次の説明を読んで、正しい説明には○をつけ、誤っている説明に対しては×をつけよ。さらに、○の場合には、具体例を示せ。×の場合には、どこがどのように誤っているかを(間違った人が)納得できるように説明せよ。

1. エントロピー変化は環境から受け取る熱を絶対温度で割ったものに等しい。したがって、断熱自由膨張ではエントロピー変化はゼロである。[注：断熱環境において真ん中に仕切り板のある箱の右側だけに気体が封入されているとき、仕切り板を抜くことで気体が箱全体に広がる過程が断熱自由膨張である。]
2. 温度  $T$  の熱浴と接触した気体の入った箱に対して、気体の体積をゆっくり小さくすると、気体は仕事をされるが、熱として熱浴にエネルギーが移動する。この気体からでる熱を絶対温度で割ったものはエントロピー減少分になる。エントロピーが減るので熱力学第2法則に反している。
3. 物質量  $N_A$  の物質 A の状態変化  $(T_1, V_1) \rightarrow (T'_1, V'_1)$  に対して、 $\Delta S_A \equiv S(T'_1, V'_1) - S(T_1, V_1) > 0$  で、物質量  $N_B$  の物質 B の状態変化  $(T_2, V_2) \rightarrow (T'_2, V'_2)$  に対して、 $\Delta S_B \equiv S(T'_2, V'_2) - S(T_2, V_2) < 0$  だったとする。物質 B の状態変化は単独の断熱過程では決して実現できないが、 $|\Delta S_A| > |\Delta S_B|$  のとき、物質 A の状態変化と併せて、全体として断熱過程を考えることで、物質 B の状態変化も実現可能になる。
4.  $T_1 \neq T_2$  とする。断熱準静的過程として  $\{(T_1, V, N), (T_2, V, N)\} \rightarrow \{(T_*, V, N), (T_*, V, N)\}$  を実現できる  $T_*$  がある。

**問題 III** 分子間相互作用が無視できる程度に希薄な単原子分子からなる気体に対して、温度を低くして圧力を測定することで、状態方程式

$$P(T, V) = \frac{NRT}{V} \left( 1 - \frac{NN_A}{V} \left( \frac{\tau}{k_B T} \right)^{3/2} \right) \quad (2)$$

を得たとする。物質質量  $N$  はモル数で与え、 $R$  は気体定数、 $N_A$  はアボガドロ数である。 $k_B$  は  $k_B = R/N_A$  で定義されるボルツマン定数である。 $\tau$  は  $(T, V, N)$  に依存しない正の定数である。以下の問に答えよ。

(i)  $N/V$  に依存するある特徴的な温度  $T_*$  が存在して、(2) は

$$P(T, V) = \frac{NRT}{V} \left( 1 - \left( \frac{T_*}{T} \right)^{3/2} \right) \quad (3)$$

と書ける。つまり、 $T \gg T_*$  では理想気体の状態方程式でよく記述されるが、 $T$  が  $T_*$  に近づくにつれて理想気体の状態方程式に補正がつくことを示している。 $T_*$  を  $N/V$ 、 $\tau$  などを使って表せ。

(ii)  $\frac{\partial C(T, V)}{\partial V}$  を求めよ。

(iii)  $N/V \rightarrow 0$  の極限で熱容量が  $C(T, V) = 3NR/2$  となるとせよ。 $C(T, V)$  を求めよ。

(iv) 様々な種類の希薄気体で  $\tau$  を実験で測定したところ、 $\tau m$  の値が種類に依存しなかった。ここで、 $m$  は単原子分子の質量である。 $\tau m$  の次元を (エネルギーの単位) J, (長さの単位) m, (時間の単位) s の組み合わせで  $J^a \cdot m^b \cdot s^c$  のように表せ。[注：このことは  $\tau m$  の次元をもった普遍定数が存在することを意味する。ここで、普遍定数とは、物質の個性に関係なく決まる定数のことである。ただし、定数  $A$  が普遍なら、 $A$  の関数も普遍なので、普遍定数の表現は一意ではない。]

(v) (2) によると、 $\tau > 0$  の場合に分子間に 引力、斥力 が働いているように見える。正しいのはどちらか？ [注：分子間相互作用が無視できる状況にも関わらず、温度を下げると新たな力が生まれるかのような測定結果になっている。この力の正体は、実は、想像を絶するものである。]