熱力学/2023年度試験 /担当 佐々

2023/07/26 15:00-16:20 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) 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) 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。)

(v) 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。)

(vi) 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。

(vii) 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。

(viii) 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。

(ix) 様々な T, V, V' に対して、問 (iv) 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。

(x) 問 (v) 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 II　エントロピーに関する次の説明は誤っている。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拡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。

問題 III 物質量 N のある物質が体積 V の箱に閉じ込めれられており、ある温度 T で気液共存状態が実現していたとする。以下、温度は固定されているのでその依存性は明示的に書かない。（共存がない）均一状態での状態方程式から均一状態の自由エネルギー $F(V,N)$ が分かっているとする。例えば、ファンデルワールス状態方程式を仮定するなら、臨界温度以下でも $F(V,N)$ は計算できる。このとき、気液共存状態における液体と気体の物質量 $N_*^{\mathrm{L}}, N_*^{\mathrm{G}}$、および、液体と気体が占める体積 $V_*^{\mathrm{L}}, V_*^{\mathrm{G}}$ を決定したい。このとき、$N_*^{\mathrm{L}}+N_*^{\mathrm{G}}=N,\ V_*^{\mathrm{L}}+V_*^{\mathrm{G}}=V$ が成り立つので、$N_*^{\mathrm{L}}, V_*^{\mathrm{L}}$ を決めればよい。以下の問に答えよ。

(i) 拘束されてない変数を $(N^{\mathrm{L}}, V^{\mathrm{L}})$ として、全体の自由エネルギーを

$$F_{\mathrm{tot}}(V^{\mathrm{L}}, N^{\mathrm{L}}) = F(V^{\mathrm{L}}, N^{\mathrm{L}}) + F(V-V^{\mathrm{L}}, N-N^{\mathrm{L}}) \tag{4}$$

とかく。このとき、平衡状態における値 N_*^{L} と V_*^{L} を自由エネルギー最小原理によって決めることができる。F を使ってこれらを決める式を書け。

(ii) F の示量性より、$F(V,N)=N\hat{f}(V/N)$ と書くことができる。$\hat{f}$ は単位物質量あたりの自由エネルギーである。$v=V/N$ とかくと、$\hat{f}$ は v だけの関数である。また、$-\hat{f}'(v)=P(v)$ のように圧力 P を v の関数としてかける。さて、$N^{\mathrm{L}}, V^{\mathrm{L}}$ に代わりに、

$$v^{\mathrm{L}} = \frac{V^{\mathrm{L}}}{N^{\mathrm{L}}}, \qquad v^{\mathrm{G}} = \frac{V-V^{\mathrm{L}}}{N-N^{\mathrm{L}}} \tag{5}$$

を変数とし、平衡状態での値 $v_*^{\mathrm{L}}, v_*^{\mathrm{G}}$ を決める。前問の答えを

$$P(v_*^{\mathrm{L}}) = P(v_*^{\mathrm{G}}) \tag{6}$$

$$\hat{f}(v_*^{\mathrm{L}}) + P(v_*^{\mathrm{L}})v_*^{\mathrm{L}} = \hat{f}(v_*^{\mathrm{G}}) + P(v_*^{\mathrm{G}})v_*^{\mathrm{G}} \tag{7}$$

と書き直せることを示せ。

(iii) $P(v_*^{\mathrm{L}})=P(v_*^{\mathrm{G}})=P_s$ とおく。(7) 式を

$$\int_{v_*^{\mathrm{L}}}^{v_*^{\mathrm{G}}} dv[P(v)-P_s] = 0 \tag{8}$$

と書き直せることを示せ。これは、均一状態の状態方程式に対して共存状態を幾何学的に作図で決めれることを意味している。

問題 IV 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) 温度に依存しない定数 k_0, k_1 を使って、$k(T)=k_0+k_1T$ となることを示せ。