熱力学/2024年度試験 /担当 佐々

2024/07/24 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、$\boxed{}$ 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 $dU = \boxed{\text{あ}}$ 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。

(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) 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に外部が系にする仕事 W は、$\phi(T,V') - \phi(T,V)$ のように、(T,V) のある関数 ϕ の値の差によって表せる。その関数 ϕ は何か。

(iv) 断熱準静的過程で一定の値をとる熱力学関数は何か。（定数関数という答えは想定していない。）

問題 II 体積 V の箱の中に気体が物質量（モル数）N だけ閉じ込められている。この気体の熱容量は $3NR/2$ という一定の値をとっていた。温度 T を変えながら、密度に対する圧力の関数形を求めると

$$P(T,V) = \frac{NRT}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2}$$

となった。ここで、a, b は物質の種類に依存する正の定数である。R は気体定数である。以下の問いに答えよ。

(i) この気体が十分に希薄なとき、理想気体と考えてよい。このとき、与えられた温度 T に対して、「十分に希薄」とは「密度が十分に小さい」ことを意味するが、何に比べて十分に小さいのか数式を用いて議論せよ。

(ii) 等温圧縮率 κ は

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2}$$

で定義される。前問の意味で十分に希薄のとき、等温圧縮率を求めよ。以下の問題では、等温圧縮率が正の値をとる状態のみを考えている。

(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') で等しい値をとる物理量 ψ は何か。つまり、$\psi(T',V') = \psi(T,V)$ となる物理量である。（定数関数という答えは想定していない。）

(iv) 前問の物理量の具体的な関数形 $\psi(T,V)$ を状態方程式と熱容量から決定せよ。

(v) 前問 (iii) の温度 T' を T, V, V' などによって表せ。

(vi) 前問の温度 T' に関して、$T'-T$ の符号を考える。(v) で具体的に計算せずとも、符号については与えられた状況から物理的に理解できる。その描像を簡潔に説明せよ。

(vii) 前問 (iii) の過程は、不可逆過程であり、$(T', V') \to (T, V)$ は断熱過程では決して実現できない。この事実を示すには、ある関数 $\chi(T, V)$ に関して、$\chi(T', V') - \chi(T, V)$ の符号を調べればよい。この関数 $\chi(T, V)$ は何か。

(viii) 状態方程式と熱容量から $\chi(T', V') - \chi(T, V)$ を具体的に求め、その符号を示せ。

(ix) ある特別な密度 ρ_c に対し、その密度を固定したまま十分に高温な状態から温度をさげていくと、ある温度 T_c に近づくにつれ等温圧縮率 κ が発散するように増大する。その特別の密度 ρ_c と特別な温度 T_c を求め、T に対する等温圧縮率の発散の仕方について議論せよ。

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。

問題 IV　等温環境において十分に希薄な気体を圧縮するとき、ある体積 $V_1(T)$ から別の体積 $V_0(T)$ まで、圧力が一定値 $P_s(T)$ をとるようになる。以下の問に答えよ。

(i) 自由エネルギー $F(T, V)$ に関して、$F(T, V_1(T)) - F(T, V_0(T))$ を求めよ。

(ii) 等温過程 $(T, V_0(T)) \to (T, V_1(T))$ を液体から気体への変化とみなし、そのときの最大吸熱量を L と記す。L とエントロピー差 $S(T, V_1(T)) - S(T, V_0(T))$ の関係を記せ。

(iii) $dP_s(T)/dT$ を L, T, $V_1(T) - V_0(T)$ によって表せ。

(iv) 一定圧力 P の下で液体が気体に変化する温度（沸点）を $T_c(P)$ とする。このとき、$L = \ell NRT$ とおく。１気圧の水に対しての沸点（摂氏１００度）が気圧の減少にともなってどのように変化するかを議論したい。まず、(iii) の関係式を利用し、$dT_c(P)/dP$ を $T_c(P)$, ℓ, P によってあらわせ。ただし、$V_1(T) \gg V_0(T)$ を使ってよく、また、気体については理想気体の状態方程式を使ってよいとする。

(v) 圧力が $P - \Delta P$ のように減少したとき、沸点は $T_c(P) - \Delta T$ になったとする。$\Delta P \ll P$ のとき、$\Delta T/T$ は $\Delta P/P$ に比例すると考えられる。この比例関係を導出せよ。（この結果により、圧力降下にともなう沸点降下の測定から気化熱が分かることになる。）