— 熱力学:試験問題 — 2008. 3.5 (8:40—9:55) 初貝

I. 熱力学の基本的事項について確認しよう。

I.1 ジュールートムソンの実験によると理想気体は自由膨張によっても温度が変化しない。この事実と熱力学第一法則から気体の内部エネルギーについて導かれる帰結を述べよ。また自由膨張は可逆か？

I.2 理想気体について分子運動論的考察を行おう。以下本試験すべてにおいて理想気体の体積 V, 圧力 p, 温度 T, 気体定数 R とする。

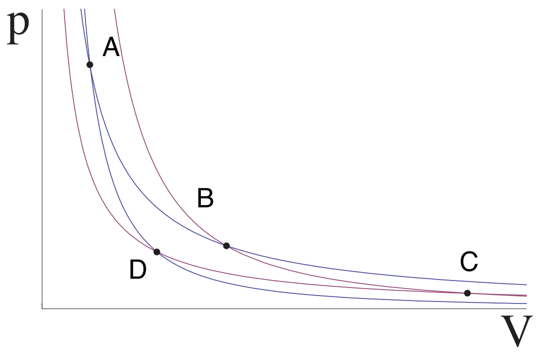
I.2-1 質量 m の単原子分子が x 方向に v_x の速度で運動しているとき、一回の弾性衝突で壁がうける力積は、$2mv_x$ である。気体分子の密度が $\rho = N/V$ (N, V は粒子数と体積) であるとして単位時間、単位面積あたりの衝突回数は平均的に $(1/2)v_x\rho$ となる。このとき、単位時間に十分な数の衝突があるとき、気体の圧力 p は単位時間、単位面積あたりに壁がうける力積に等しいことを用いて $pV = (2/3)U$ を導け。ただし、気体の内部エネルギー U がすべて運動エネルギーであると考え、空間の等方性から速度の 2 乗平均について $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle/3$ が成立しする。

I.2-3 1[mol] あたりの状態方程式を用い、この理想気体定積モル比熱 C_V を求めよ。

II. 単一原子分子からなる 1 [mol] の理想気体を用いたカルノーサイクルを考えよう。ただし、断熱過程に関してはつぎの関係式が成立することを用いよ。

$$TV^{\gamma-1} = const., \quad pV^\gamma = const. \quad C_p : \text{定圧熱容量} \quad C_p - C_V = R \quad \gamma = C_p/C_V,$$

II.1 2 つの等温線と断熱線からなる図のサイクル ABCD を考える。断熱線はどれか理由をつけて述べよ。また高温 T_H の等温線と低温 T_L の等温線はどれか。



II.2 外界から熱 Q_F を受け取り等温膨張過程 AB を行うとき、外界になす仕事 W_{AB} が次のようになることを示せ。

$$Q_F = W_{AB} = RT_H \log \frac{V_B}{V_A}$$

II.3 C_V を用いて、断熱膨張過程 BC にて外界になす仕事 W_{BC} を書き下せ。

II.4 等温圧縮過程 CD にて $-Q_T$ だけ熱を外界に放出しながら外界からなされる仕事 $-W_{CD}$ と断熱圧縮過程 DA にて外界からなされる仕事 $-W_{DA}$ を求めよ。

II.5 このサイクルにて外界になす仕事 L が次のようになることを示せ。ただし、断熱条件から $T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1}, T_H V_A^{\gamma-1} = T_L V_D^{\gamma-1}$ である。

$$L = R(T_H - T_L)\log\frac{V_B}{V_A}$$

II.6 カルノーサイクルの熱効率 $\eta = \frac{Q_F - Q_T}{Q_F}$ を T_H, T_L で書き下せ。

III. エントロピーと熱力学ポテンシャルについて考えよう。

III.1 エントロピー S は状態量であると言われるがその意味を述べよ。これから任意の可逆過程（準静的過程）X→ Y に対して $\int_{X\to Y} dQ/T = S(Y) - S(X)$ と書くことが正当化される。

III.2 任意のサイクルについて下記の関係式が成立することを知り

$$\oint\frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{等号は可逆過程の場合}$$

任意の過程 A → B において次式を示せ。(可逆過程 B→A を組み合わせよ。)

$$\int_{A\to B}\frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \tag{★}$$

これから断熱過程においては $S(A) \leq S(B)$ すなわち、エントロピーは任意の断熱過程において減ることはないことがわかる。

III.3 ヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ を考えよう。U は内部エネルギー T は温度である。

III.3-1 外界から流入する微小な熱 dQ として、外界と力学的に遮断されているときの熱力学第一法則 $dQ = dU$ を等温条件のものとで積分し、任意の過程 $A \to B$ に関する次の関係式を導け。

$$T\int_{A\to B}\frac{dQ}{T} = U(B) - U(A)$$

III.3-2 (★) を用いて力学的に遮断された系においてヘルムホルツの自由エネルギーが最小をとる状態が熱力学的に平衡であること議論せよ。

III.3-3 可逆過程において $dQ = TdS$ であること並びに熱力学第一法則 $dQ = dU + pdV$ を用いて F の微小変化を考察し、その Maxwell の関係式から次の式を導け

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T$$

III.4 理想気体に対するギブスの自由エネルギー $G = U - TS + pV$ に関して可逆の等温等圧過程においては G が不変であること $dG = 0$ を示せ。

Notes

[1] 内部エネルギーは体積によらない。非可逆。

[2] 体積 $v_x\rho/2$ の粒子がぶつかるので

$$\begin{aligned} p =& \langle 2mv_x \cdot v_x\rho/2\rangle = m\langle v_x^2\rangle\rho = \frac{1}{3}mv^2\rho = m\langle v_x^2\rangle\rho = \frac{1}{3}mv^2\frac{N}{V} \\ pV =& \frac{2}{3}\frac{1}{2}mv^2N = \frac{2}{3}U \end{aligned}$$

[3]

$$pV = RT = \frac{2}{3}U$$

から

$$\begin{aligned} U =& n\frac{3}{2}RT \\ nC_V =& \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \end{aligned}$$

[4] 断熱 BC,DA　 $p = p(V)$ の勾配 $1/V^\gamma$ が $1/V$ より急である。等温 AB(T_H), 等温 CD (T_L), 外側ほど高温

[5] 状態方程式は $p = \frac{RT}{V}$ よって A, B では常に温度 T_H だから外界からもらう熱量 $Q_F > 0$ がすべて外界になす仕事 $W_{AB} > 0$ となって

$$Q_F = W_{AB} = \int_A^B dW = \int_A^B pdV = RT_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT_H \log\frac{V_B}{V_A}$$

[6] 断熱だから温度変化からくる内部エネルギー変化はすべて外界から

$$W_{BC} = C_V(T_H - T_L)$$

[7]同じく放出する熱 $Q_T > 0$　はなされる仕事 $-W_{CD} > 0$ に等しく

$$Q_T = -W_{CD} = -RT_L \log\frac{V_D}{V_C} > 0$$

また DA は断熱だからなされる仕事 $-W_{DA} > 0$ は温度変化からきて

$$-W_{DA} = C_V(T_H - T_L)$$

[8] よって外界になす全仕事は

$$\begin{aligned} W =& W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \\ =& RT_H \log\frac{V_B}{V_A} + C_V(T_H - T_L) - RT_L \log\frac{V_C}{V_D} - C_V(T_H - T_L) \\ =& RT_H \log\frac{V_B}{V_A} - RT_L \log\frac{V_C}{V_D} \end{aligned}$$

ここで 2 つの断熱条件の比から

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

よって

$$W = R(T_H - T_L)\log\frac{V_B}{V_A}$$

[9]

$$Q_F = RT_H \log\frac{V_B}{V_A}$$

だから

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_L}$$

[10] 過去の履歴によらず、現在の状態のみで定まる物理量。

[11] 一般の過程 $A \to B$ に可逆過程 $B \to A$ を追加してサイクルとして

$$\begin{aligned} 0 \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B) \\ S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \end{aligned}$$

[12]

$$T\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dU = U(B) - U(A)$$

[13] ★ より

$$U(B) - U(A) = T\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq T\Big(S(B) - S(A)\Big)$$

すなわち

$$F(B) \leq F(A)$$

これは外界から孤立した任意の等温過程においてヘルムホルツの自由エネルギーは増加することはないことを示す。すなわち最小状態はさらに減ることができないので熱力学的に平衡となる。

[14] 可逆過程で $dQ = TdS$

$$\begin{aligned} dU &= dQ - pdV = TdS - pdV \\ dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT \end{aligned}$$

よって

$$
\begin{aligned}
-S =& \left(\frac{\partial F}{\partial T}_V\right) \\
-p =& \left(\frac{\partial F}{\partial V}_T\right)
\end{aligned}
$$

これから Maxwell の関係式は

$$
\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}
$$

15

$$
dG = dF + pdV + Vdp = -pdV - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp
$$

これは等温等圧条件 $dT = 0$, $dp = 0$ のもとで

$$
dG = 0
$$

を意味する。