熱力学 (佐々) 過去問解答

T.Maehara* / netsuriki-kako-aug18.tex / printed 平成 16 年 8 月 18 日

1　2003 年度

問 1 1 次元のゴムを考える．温度 T の等温環境において自然長からの変位 x に対する復元力 f を測定すると $f=-ATx$ になった．A は T, x に依存しない定数である．さらに, このゴムの x を固定したときの熱容量を測定すると, T, x に依存しない定数 C だった．最初, ゴムは自然長にあり, そのときの温度が T_0 とする．以下の問いに答えよ．

(1) このゴムを断熱材に包んでゆっくり変位させるとゴムの温度が変位 x の函数 $T(x)$ としてもとまる．$T(x)$ を具体的に求めよ．

(2) この温度変化と室内でゴムを急激にのばしたときの温度変化が等しい理由をのべよ．

(3) 温度が一定に保たれた室内でゆっくりゴムをのばしたときの内部エネルギー変化がないことを示し, このことからゴムの分子モデルの本質を説明せよ．

解 1

(1) 可逆断熱過程なのでエントロピー $S \equiv S(T,x) = \mathrm{const}$ として,

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S}{\partial T}\,\mathrm{d}T + \frac{\partial S}{\partial x}\,\mathrm{d}x = \frac{\partial S}{\partial T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x + \frac{\partial S}{\partial x}\,\mathrm{d}x = 0$$

より,

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{\dfrac{\partial S}{\partial x}}{\dfrac{\partial S}{\partial T}}$$

Helmholtz の自由エネルギー $F \equiv F(T,x)$ を用いると

$$\mathrm{d}F = -f\,\mathrm{d}x - S\,\mathrm{d}T$$

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{\partial F}{\partial x \partial T} = \frac{\partial f}{\partial T} = -Ax$$

また, 内部エネルギーが Helmholtz の自由エネルギの Legendre 変換: $U \equiv U(S,x) = F + ST$ であることから,

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T} + S + \frac{\partial S}{\partial T}T = \frac{\partial S}{\partial T}T$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C}{T}$$

よって,

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = \frac{ATx}{C}$$

となる．この微分方程式を解くと,

$$T = T_0 \exp\left(\frac{Ax^2}{2C}\right)$$

となる．

(2) 室内でゴムを"急激に"伸ばすとは, "周囲の環境と熱のやりとりをするよりも早く"ということを意図しており, 熱のやりとりが無い $\Longleftrightarrow$ 断熱過程と考えて良いため．

---

*http://www.prefield.com/, maehara@csc.ne.jp

(3)

$$U = F + ST = F - \frac{\partial F}{\partial T} T$$

より

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial T} T = -f + \frac{\partial f}{\partial T} = 0$$

すなわちゴムは引っ張っても内部エネルギを蓄えることがないことが示される．したがって，ゴムのモデルとして，"ゴムの粒子が長さの変わらない棒で連結されている"というものが考えられる．ゴム粒子は常に激しく運動しており (高エントロピー状態)，それを急激に引っ張ると粒子は整列する (低エントロピー状態) ため，エントロピー力によって，ゴムは元の長さに戻ろうとする．

問 2 a, b を正の定数とする．状態方程式

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

にしたがう気体をファンデルワールス気体とよぶ．b は 1 モルの分子が占有する体積であり，$V > Nb$ がなりたっている．$T > T_c = \dfrac{8a}{27Rb}$ のとき，P は V の函数として単調減少になる．以下での温度は全てこの条件を満たすとする．この気体の定積熱容量を $C = 3NR/2$ とし，以下の問いに答えよ．

(1) 体積 V_1 の断熱箱が壁によって 2 つに仕切られている．その一方に物質量 N のファンデルワールス気体を封じ込め，他を真空にする．平衡状態が実現したあとで，突然仕切り壁を除くと，気体は自動的に膨張して箱全体の体積を占める．この過程を断熱自由膨張と呼ぶ．気体が最初に封じ込められた部分の体積を V_0，そのときの温度を T_0，壁を除いて十分時間が経った後の温度を T_1 とする．$T_1 - T_0$ を求めよ．

(2) (V_0, T_0) の状態から断熱準静的にピストンを操作し気体の体積を V_1 にする．このときの温度を T_2 とする．T_2 を求めよ．また T_2 と T_1 の大小関係について，熱力学第 2 法則の観点から議論せよ．

解 2

(1) 断熱自由膨張は不可逆過程なので，断熱膨張だからといって $\mathrm{d}S = 0$ としてはいけない! 断熱自由膨張では気体は外部に仕事をせず，また，外部から熱を吸収しない．したがって断熱自由膨張の開始と終了では内部エネルギは一定である．

状態方程式と熱容量から内部エネルギを構成しよう．$U \equiv U(T, V)$ とすると (この変数のとり方は自然ではない!)

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C = \frac{3}{2} NR$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial (F - ST)}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V} + \frac{\partial S}{\partial V} T = -P + \frac{\partial P}{\partial T} T = \frac{aN^2}{V^2}$$

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial U}{\partial V} \mathrm{d}V = \frac{3}{2} NR \, \mathrm{d}T + \frac{aN^2}{V^2} \mathrm{d}V$$

この過程において内部エネルギは変化しないので，$\mathrm{d}U = 0$ とし，始状態から終状態まで積分する．

$$0 = \int_0^1 \mathrm{d}S = \frac{3}{2} NR(T_1 - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right)$$

$$\therefore T_1 - T_0 = \frac{2aN}{3R} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right)$$

(2) 断熱準静的過程なので $\mathrm{d}S = 0$ であるから，$U \equiv U(S, V)$ として

$$\mathrm{d}U = -P \, \mathrm{d}V$$

これを先程の $U \equiv U(T,V)$ の表式とあわせると,

$$\frac{3}{2}NR\,\mathrm{d}T = -\frac{NRT}{V-nB}\,\mathrm{d}V$$

が成立する. この微分方程式を解くと,

$$\frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}T}{T} = -\frac{\mathrm{d}V}{V-nB}$$

$$T_2 = T_0\left(\frac{V_0-Nb}{V_1-Nb}\right)^{2/3}$$

となる.

熱力学第 2 法則とは, ”第 2 種永久機関 (外部から勝手に熱を吸収して仕事を行う機関) は実現不可能である” というものである. 以下の 1,2,3 を繰り返すサイクルを考える.

1. 断熱準静的過程で $(T_2,V_1) \to (T_0,V_0)$ に圧縮 (可逆過程なので逆回しをした)
2. 断熱自由膨張で $(T_0,V_0) \to (T_1,V_1)$ まで膨張
3. 何か仕事をさせてで $(T_1,V_1) \to (T_2,V_1)$

この機関が回る条件は $T_2 > T_1$ であるが, そのときこの機関はこのサイクルにおいて外部から熱を吸収し続けることになり, 第 2 種永久機関となる. したがって $T_2 < T_1$ である.

問 3 流体を箱に閉じ込めて温度 T の等温環境下で体積に対する圧力を測定すると, 体積が V_0 から V_1 までの間に値をとる場合 $(V_0 < V_1)$, 圧力は一定値 P_s に保たれていた. V_0, V_1, P_s は温度 T に依存して決まる. この事実を踏まえて以下の問いに答えよ.

(1) 状態 (T,V_0), (T,V_1) のエントロピーを S_0, S_1 とする. 状態 (T,V_0) から状態 (T,V_1) の遷移で環境から吸熱する熱の最大値 L を S_0, S_1 を使って表せ.

(2) $\dfrac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T}$ を L, T, V_1, V_0 であらわせ. ただし結果だけでなく, 途中の式計算や考え方も丁寧に記せ.

解 3

(1) もっとも多く吸熱するのは準静的過程においてであるから,

$$\mathrm{d}'Q = T\,\mathrm{d}S$$

が成立し, 両辺を積分して

$$L = T(S_1 - S_0)$$

となる.

(2) $V_0 \to V_1$ に等温準静的に変化させる. このとき, 流体がなす仕事は, 圧力一定なので $-P_s(V_2 - V_1)$, これが Helmholtz の自由エネルギ $F \equiv F(T,V)$ の差で表されるため,

$$-P_s(T)(V_1(T) - V_0(T)) = F(T, V_1(T)) - F(T, V_0(T))$$

両辺を T で微分すると

$$\begin{aligned}
&-P_s'(T)(V_1(T) - V_0(T)) - P_s(T)(V_1'(T) - V_0'(T)) \\
=&\frac{\partial F(T,V_1(T))}{\partial T} - \frac{\partial F(T,V_0(T))}{\partial T} + \frac{\partial F(T,V_1(T))}{\partial V}V_1'(T) - \frac{\partial F(T,V_0(T))}{\partial V}V_0'(T)
\end{aligned}$$

ここで, $\partial F/\partial T = -S$, $\partial F/\partial V = -P$, $P_0 = P_1 = P_s$ を考慮すると, 上式の右辺は

$$-(S_1 - S_0) - P_s(T)(V_1'(T) - V_0'(T))$$

となり, 整理すると

$$P_s'(T) = \frac{S_1 - S_0}{V_1 - V_0} = \frac{L}{T(V_1 - V_0)}$$

となる (Clausius–Clapeyron の式).

2 2002 年度

a, b を正の定数とする. 状態方程式

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

にしたがう気体をファンデルワールス気体とよぶ. b は 1 モルの分子が占有する体積であり, $V > Nb$ が成り立っている. $T > T_c = \frac{8a}{27Rb}$ のとき, P は V の函数として単調減少になる. 以下での温度はすべてこの条件をみたすとし, 次の設問に答えよ.

(1) 物質量 N のファンデルワールス気体を箱に閉じ込めて温度 T の等温環境におく. ピストンを使って体積を V_0 から V_1 まで準静的に変化させるとき, ピストンが気体にする仕事 W を求めよ.

(2) 前問の準静的変化のかわりに, 体積を V_0 から V_1 まで急激に変化させる. このときピストンが気体にする仕事 W' と前問の W の大小関係を答えよ. 答えだけでよい.

(3) 第 2 種永久機関が存在しないことから前問の大小関係を導け.

(4) 気体の自由エネルギを F, エントロピを S とする. F を U, T, S によってあらわせ.

(5) 気体の内部エネルギ U を (T, V) の函数として考える. エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

を導け.

(6) ファンデルワールス気体の内部エネルギは T のある函数 ϕ を使って

$$U(T, V) = \phi(T) - \frac{aN^2}{V}$$

とあらわせることをしめせ.

(7) 体積 V_1 の断熱箱が壁によって二つに仕切られている. その一方に物質量 N のファンデルワールス気体を封じ込め, 他を真空にする. 平衡状態が実現したあとで, 突然仕切り箱を除くと, 気体は自発的に膨張して箱全体の体積を占める. この過程を断熱自由膨張と呼ぶ. 気体が最初に封じ込められた部分の体積を V_0, その時の温度を T_0, 壁を除いて十分時間が経った後の温度を T_1 とする. 実験を行ったところ

$$T_1 - T_0 = \frac{2a}{5R}\left(\frac{1}{V_!} - \frac{1}{V_0}\right)$$

という結果を得た. 断熱自由膨張の前後において, 気体の内部エネルギ U は一定に保たれる. この理由を述べよ.

(8) このファンデルワールス気体の内部エネルギと (定積) 熱容量を求めよ.

(9) 物質量 N のファンデルワールス気体を箱に閉じ込めて温度 T の等温環境におき, ピストンを使って体積を V_0 から V_1 まで準静的に変化させる. 気体が環境から受け取る熱 Q と気体のエントロピー変化をもとめよ.

(10) 物質量 N の温度 T_0 ファンデルワールス気体を体積 V_1 の断熱箱に閉じ込める. 体積を一定にたもったまま温度を T_0 まで上昇させる. この過程での気体のエントロピー変化を求めよ.

(11) 問 (7) の断熱自由膨張での気体のエントロピー変化を求めよ.

(12) 問 (7) の断熱自由膨張が不可逆であることを説明せよ.

解

(1) ピストンがする仕事は $\mathrm{d}'W = P dV$ なので, これを積分して

$$W = NRT \log \frac{V_1 - bN}{V_0 - bN} + aN^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right).$$

(2) $W' > W$ (準静的になされる仕事よりも少なくはできない).

(3) 等温準静的過程は逆回しができるので, 次のようなサイクルを考える.

1. ピストンを使って体積を $V_1 \to V_0$ まで準静的に変化させる (仕事 $-W$)
2. 体積を $V_0 \to V_1$ に急激に変化させる (仕事 W')

このサイクルを 1 周回したときに, ピストンが気体にする仕事は $W' - W$ であるが, これが負のときサイクルは気体から仕事を取り出して回り続けることができるため, 第 2 種永久機関となる. したがって, $W' > W$.

(4) $F = U - ST$

(5) $F \equiv F(T, V)$, $S \equiv S(T, V)$, $P \equiv P(T, V)$ として

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial (F + ST)}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V} + \frac{\partial S}{\partial V} T$$

$\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$ を考慮すると, $\partial F/\partial V = -P$, $\partial S/\partial V = -\partial^2 F/\partial T \partial V = \partial P/\partial T$ となるので

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -P + \frac{\partial P}{\partial T} T$$

となり, 示された.

(6) エネルギ方程式にファンデルワールスの状態方程式を代入すると

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{aN^2}{V^2}$$

となる. 両辺を V で積分すれば

$$U = \phi(T) - \frac{aN^2}{V}$$

を得る. ただし $\phi(T)$ は V で積分した際に現れる積分定数 (積分函数) である.

(7) **右辺の係数は $2aN/5R$ の間違いであろう. 示強変数が示量変数とイコールで結ばれてしまっている. 以下の解答ではそのように解釈する.**

$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'W + \mathrm{d}'Q$ であり, 断熱的であるから $\mathrm{d}'Q = 0$ は明らか. 外圧を $P^{(e)}$ とすると, 気体がなす仕事は $\mathrm{d}'W = -P^{(e)}\,\mathrm{d}V$ であるが, 自由膨張では気体は外部の抵抗なしに膨張するため, $P^{(e)} = 0$, したがって $\mathrm{d}'W = 0$, よって $\mathrm{d}U = 0$ –内部エネルギは変化しない.

(8)

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial T}\,\mathrm{d}T + \frac{\partial U}{\partial V}\,\mathrm{d}V = C(T, V)\,\mathrm{d}T + \frac{aN^2}{V^2}\,\mathrm{d}V = 0$$

であることを考慮して, まずは熱容量から求める. $T_1 \sim T_0$, $V_1 \sim V_0$ とすると, $T_1 - T_0 \sim \mathrm{d}T$, $1/V_1 - 1/V_0 \sim -\mathrm{d}V/V^2$ と書けるので,

$$\mathrm{d}T + \frac{2aN}{5RV^2}\,\mathrm{d}V = 0$$

適当に整理すると

$$\frac{5RN}{2}\,\mathrm{d}T + \frac{aN^2}{V^2}\,\mathrm{d}V = 0$$

となり, 先程の式と比較すると, $C = 5NR/2$ を得る.

これを用いて内部エネルギを求めよう.

$$\mathrm{d}U = \frac{5NR}{2}\,\mathrm{d}T + \frac{aN^2}{V^2}\,\mathrm{d}V$$

であるから, 右辺は項別に積分できて

$$U = \frac{5NRT}{2} - \frac{aN^2}{V}$$

となる. ただし $T=0$, $V=\infty$ に $U=0$ の基準をとった.

(9) $U \equiv U(S,V)$ とすると,

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S = -\frac{NRT}{V-bN}\,\mathrm{d}V + \frac{aN^2}{V^2}\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$$

これを $U \equiv U(T,V)$ の微分形式とあわせると

$$-\frac{NRT}{V-bN}\,\mathrm{d}V + \frac{aN^2}{V^2}\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S = \frac{5NR}{2}\,\mathrm{d}T + \frac{aN^2}{V^2}\,\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}'Q = T\,\mathrm{d}S = \frac{5NR}{2}\,\mathrm{d}T + \frac{NRT}{V-bN}\,\mathrm{d}V$$

を得る. 等温なので $\mathrm{d}T=0$ として両辺を積分すると

$$Q = T\Delta S = NRT\log\frac{V_1-bN}{V_0-bN}, \qquad \Delta S = NR\log\frac{V_1-bN}{V_0-bN}$$

となる.

(10) **明らかに後者の温度は T_1 のミスであるから, 以下の解答ではそのように解釈する.** 前問で導いた関係式

$$\mathrm{d}'Q = T\,\mathrm{d}S = \frac{5NR}{2}\,\mathrm{d}T + \frac{NRT}{V-bN}\,\mathrm{d}V$$

を用いる. 体積一定なので $\mathrm{d}V=0$ とし, 両辺を T で割って積分すれば

$$\Delta S = \frac{5NR}{2}\log\frac{T_1}{T_0}$$

となる.

(11) 断熱自由膨張において, $U \equiv U(S,V)$ として

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S = -\left(\frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S = 0$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{NR}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2T}\right)\mathrm{d}V$$

ここで問 (8) で得られた関係式

$$\mathrm{d}T + \frac{2aN}{5RV^2}\,\mathrm{d}V = 0$$

より,

$$T = \frac{2aN}{5RV}$$

となり,

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{NR}{V-bN} - \frac{5NR}{2V}\right)\mathrm{d}V$$

が得られる. 両辺積分して

$$\Delta S = NR\log\frac{V_1-bN}{V_0-bN} - \frac{5NR}{2}\log\frac{V_1}{V_0}$$

となる.

(12) **(11) からうまく出せないかなあ?**

$$\mathrm{d}S = \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V$$

であり, $P > 0, T > 0$, 膨張なので $\mathrm{d}V > 0$, よって $\mathrm{d}S > 0$ となるため, 不可逆である.

3 2001 年度

問

I. A 君がゴムを急激に伸ばして唇にあてると火傷してしまった. この現象を熱力学的に考えたい. ゴムは 1 次元弾性体だとし, 温度 T とつりあい位置からの変位 x の組 (T, x) で熱力学状態が指定できるものとする. また, 実験は温度 T_0 の室内で行っているものとする.

(1) A 君がゴムをゆっくり伸ばしたら, ゴムの温度変化はなかったはずである. その理由を述べよ

(2) 温度 T_0 のゴムを「断熱箱」にいれて, つりあい位置から x だけゆっくり伸ばす. このときのゴムの温度を $T(x)$ とかくと, $T(x) > T_0$ が成り立つ. これを踏まえて, A 君の経験を説明せよ.

(3) 温度 T_0 のゴムを「断熱箱」にいれて, つりあい位置から x だけゆっくり伸ばす. ゴムには復元力がはたらくので, ゴムを伸ばすにはゴムに正の仕事 W をしないといけない. この過程の最初の内部エネルギーを $U(T_0, 0)$, 最後の内部エネルギー $U(T(x), x)$ と書く. これらの大小関係を述べよ.

(4) 温度 T_0 のゴムを「断熱箱」にいれて, つりあい位置から x だけゆっくり伸ばしたのちに, 断熱箱を除去すると, ゴムはまわりの空気とエネルギー交換をする. このとき空気に与えたエネルギーを Q とすると, Q が前問の W と等しかった. $U(T_0, 0)$ と $U(T_0, x)$ の関係を述べよ.(必要なら W, Q を使ってもよい.)

(5) 温度 T_0 のゴムを空気にさらしたまま, つりあい位置から x だけゆっくり伸ばしたのちに, ゴムにする仕事を W' とする. この過程の最初と最後の状態の自由エネルギーを $F(T_0, 0)$ と $F(T_0, x)$ とかく. $F(T_0, 0)$ と $F(T_0, x)$ の関係を述べよ.

(6) 状態 (T_0, x) のエントロピーを $S(T_0, x)$ とかく. $S(T_0, x), F(T_0, x), U(T_0, x)$ の関係を述べよ.

(7) ばねの復元力が変位に比例するとし, 比例定数 (ばね定数) を $k(T)$ とかく. 以上の問いを踏まえて, ばね定数の温度依存性 ($= k(T)$ の函数形) を求めよ.

II. 断熱箱の真中に仕切りを入れ, 右側を真空にしたまま, 左側に温度 T_0 の理想気体を入れる. 仕切りをはずすと, 気体は箱全体に広がっていく.(断熱自由膨張とよぶ.) 仕切り板挿入と除去および, ピストンによる仕切り板の移動だけを使って, もとの状態にもどすことができない. これは熱力学における不可逆過程の典型的な例である. 位かの問いに答えよ.

(1) 理想気体が箱全体に広がったときの温度を示せ.

(2) 広がった状態で箱の右側に仕切り板を挿入し, 仕切り板を真中まで戻す. このとき, 仕切り板の右側が真空になり, 左側に理想気体が封入されている状態になる. しかし, このようにしても, もとの状態に戻したことになっていない. 何故か?

(3) 熱力学によれば断熱自由膨張の不可逆性が理想気体の熱力学的性質からわかる. 何を計算して何を示せば良いか.

解

I

(1) 十分ゆっくり伸ばせば, ゴムの温度は室温と平衡し続けるため.

(2) 急激に伸ばすとは, ”ゴムと環境が熱をやりとりするよりも早く”を意味するため, 断熱箱に入れてゆっくり伸ばすのと同じ結果が得られる. したがって $T(x) > T_0$ により, 火傷したと考えられる.

(3) $U(T_0, x) \le U(T(x), x)$

(4) $U(T(x), x) \geq U(T_0, x)$ なので, $U(T_0, 0) = U(T_0, x) + Q$

(5) $W' = F(T_0, x) - F(T_0, 0)$

(6) $U(T_0, x) = F(T_0, x) + T_0 S(T_0, x)$

(7) **方針未定**

II.

(1) 理想気体とは理想気体の状態方程式 $PV = NRT$ および比熱 $C \equiv \mathrm{Const} > 0$ にしたがう気体である．この気体について $U \equiv U(T, V)$ とすると

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -P + T\frac{\partial P}{\partial T} = 0$$

$$\therefore\ \mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T$$

となる．断熱自由膨張において内部エネルギは変化しないので, $\mathrm{d}U = 0 \Rightarrow \mathrm{d}T = 0$, よって温度は不変で, 箱全体に広がった時の温度は T_0 である．

(2) 温度がもとの状態よりも上がっているから．具体的には可逆断熱圧縮において $\mathrm{d}S = 0$,

$$\mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T = -P\,\mathrm{d}V$$

状態方程式を代入して

$$\frac{C}{NR}\,\mathrm{d}T = -\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

両辺積分して

$$\frac{C}{NR}\log\frac{T}{T_0} = \log 2$$

右辺正なので左辺も正, よって $T > T_0$.

(3) 膨張前後のエントロピーを計算し, 後のエントロピーが前のエントロピーよりも大きくなっていることを示せば良い．具体的には断熱自由膨張前後で内部エネルギ変化が無いことから

$$0 = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$$

状態方程式を代入して

$$\mathrm{d}S = \frac{NR}{V}\,\mathrm{d}V$$

両辺積分して

$$S_{\mathrm{after}} - S_{\mathrm{before}} = NR\log\frac{V}{V/2} > 0$$

よってエントロピーが増えていることが示された．

4　2000 年度

問

I. 体積 V_1 の断熱箱が壁によって二つに仕切られている．その一方に物質量 N の気体を封じ込め, 他を真空にする．平衡状態が実現したあとで, 突然仕切り壁を除くと, 気体は自発的に膨張して箱全体の体積を占める．この過程を断熱自由膨張とよぶ．気体が最初に封じ込められた部分の体積を V_0, その時の温度を T_0, 壁を除いて十分時間が経った後の温度を T_1 とする．以下の問いに答えよ．但し, この気体の状態方程式は, $P = \dfrac{NRT}{V - bN} - \dfrac{aN^2}{V^2}$, 定積

熱容量は $C = \dfrac{3NR}{2}$ であることがわかっている．(a, b は正の定数．また, P が V に関して単調現象となる温度領域, $V > Nb$ となる体積領域を考えている.)

(1) 断熱自由膨張の前後において, 気体の内部エネルギー U は一定に保たれる．この理由を述べよ．

(2) この気体の自由エネルギーを F, エントロピーを S とする．F を U, F, S によって表せ．

(3) この気体の内部エネルギー U を (T, V) の函数として考える．エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

を導け．

(4) 断熱自由膨張での温度変化 $T_1 - T_0$ を $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ を用いて表せ．

(5) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ を気体と状態方程式と熱容量の式を使って計算し, $T_1 - T_0$ を求めよ．

(6) この断熱自由膨張におけるエントロピー変化を計算し, 不可逆過程であることを説明せよ．(この小問に限り, 気体を理想気体 ($a = b = 0$) だと仮定しても良い．もちろん, 一般的にあつかってもよい.)

(7) 断熱自由膨張した後で, 箱の外側のすぐ内側に仕切り板を入れ, ピストンでゆっくりと圧縮し, 体積を V_0 にする．この時の温度を T_2 とする．T_2 と T_0 の関係を記し, その理由を述べよ．

II. A 君が熱力学の試験勉強をしていたら, 友人の B 君から電話がかかってきた．

B 君:「どうもよくわからん．教えて.」A 君:「いいよ．なんでも聞いて.」B 君:「そもそも, エントロピーって何なの?」A 君:「唐突ですね．どこまでわかってるの?」B 君:「熱を絶対温度で割ったらエントロピー変化になるらしい．それに, エントロピーを減じることができないらしい.」A 君:「完璧ですね.」B 君:「それが, どうもおかしい．本によると, 断熱自由膨張では, エントロピーが増えるらしい．だけど, 熱を温度で割ったのがエントロピー変化でしょう? 今の場合, 断熱されているから, 熱は 0 で, 温度で割っても 0 で, エントロピー変化が 0 になる．これは, エントロピーが増えることと矛盾しているのでは? また別の問題もある．たとえば, 温度一定で理想気体の入った箱をピストンで押したら, 熱を捨てるので, エントロピー変化は負でしょう? エントロピーを減じることができる, と思うのだけど... いったいどうなっているの?」

(1) B 君の混乱の原因を明確に指摘し, B 君にわかるように説明せよ．

(2)「そもそも, エントロピーって何か?」って聞かれたら, どのように答えるか?

解

(1) 2002 年度 問 (7) と同一． 断熱過程なので $\mathrm{d}'Q = 0$, 外圧を $p^{(e)}$ としたとき, 気体が外部にする仕事は $\mathrm{d}'W = -P^{(e)}\,\mathrm{d}V$ であるが, 自由膨張なので気体は外圧を受けずに膨張するため $p^{(e)} = 0$, よって $\mathrm{d}'W = 0$.

(2) 2002 年度 問 (4) と同一. $F = U - TS$

(3) 2002 年度 問 (5) と同一. $U \equiv U(T, V)$, $F \equiv F(T, V)$, $S \equiv S(T, V)$ として

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial (F + TS)}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V} + T\frac{\partial S}{\partial V}$$

$\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$ より $\partial F/\partial V = -P$, $\partial S/\partial V = -\partial F/\partial T\partial V = \partial P/\partial T$ を代入すれば得られる．

(4)

$$T_1 - T_0 = \int_0^1 \frac{\partial T}{\partial V}\,\mathrm{d}V$$

(5) $U \equiv U(T, V)$ として

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial T}\,\mathrm{d}T + \frac{\partial U}{\partial V}\,\mathrm{d}V$$

$\mathrm{d}U = 0$ とすると

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\dfrac{\partial U}{\partial V}}{\dfrac{\partial U}{\partial T}}$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -P + \frac{\partial P}{\partial T}T = \frac{aN^2}{V^2}$$
$$\frac{\partial U}{\partial T} = C = \frac{3NR}{2}$$

よって

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{2aN}{3RV^2}$$
$$T_1 - T_0 = \int_{V_0}^{V_1} -\frac{2aN}{3RV^2}\,\mathrm{d}V = \frac{2aN}{3R}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0}\right)$$

(6) 理想気体と仮定する. $U \equiv U(S, V)$ とし, 断熱自由膨張なので内部エネルギ変化が無いことから

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S = 0$$

理想気体の状態方程式を代入し

$$\mathrm{d}S = \frac{NR}{V}\,\mathrm{d}V$$

両辺積分し

$$S_1 - S_0 = NR\log\frac{V_1}{V_0} > 0$$

よってエントロピーが増大しており, 不可逆過程であることを表している.

理想気体とせずに行う場合は 2002 年度 問 (12) と同一である.

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S = 0$$
$$\mathrm{d}S = \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V$$

ここで右辺は $P > 0, T > 0$, 膨張なので $\mathrm{d}V > 0$ よって $\mathrm{d}S > 0$ で, エントロピーが増大し, 不可逆過程であることを表す.

(7) $T_2 > T_0$ である. $T_0 < T_2$ と仮定すると,

1. (T_0, V_0) から断熱自由膨張で (T_1, V_1)
2. (T_1, V_1) から断熱圧縮で (T_2, V_0)
3. (T_2, V_0) から何か仕事をさせて (T_0, V_0)

という機関が考えられる. この機関は外部から熱を吸収しつづける機関であり, 第 2 種永久機関であるから実現不可能である.

II.

(1) 前者: 断熱自由膨張における断熱とは"系と外部"が断熱されているのであって, 系内部で仕事と熱が交換されることは遮らない. したがって熱が 0 というのが間違っている.

後者: エントロピーを減じることができないのは"外界から断熱されている系において"であり, 等温環境は熱的に孤立していないから, エントロピーが減少しても構わない.

(2) (熱力学的) 外界から断熱されている系において熱力学的な状態 1, 2 があったとき, 1 から 2 へと状態が変わるための条件を特徴づける相加的な量がエントロピーであり, それぞれのエントロピーを S_1, S_2 としたとき, $S_1 \leq S_2$ を満たせば, 状態が変わりうる.

(統計的) エネルギー E, 分子数 N, 体積 V, 外力のパラメタ x が与えられたときに系の取りうる状態数を W としたとき, $S = k_B \log W$ で定義される量をエントロピーという.

5 1999 年度

問

I. 以下の問いに答えよ.

(1) 自由エネルギー, 内部エネルギーとは何か. それらの語感がわかるように, 簡単に説明せよ.

(2) 最小仕事の原理とは何か. 第 2 種永久機関と関連づけて簡単に説明せよ.

(3) 不可逆性とエントロピーの関係について論じよ. その際, 「環境」や「許される操作」についても言及すること.

(4) 絶対温度, 内部エネルギー, 自由エネルギーの間に成立する関係式を示せ.

II. 図 1 のように, 温度 T_1 の気体と温度 T_2 の気体が同じ体積 V の断熱箱に同じ物質量だけ入っているとしよう. この状態を α とする. それぞれの箱についたピストンの操作と壁の出し入れをつかって, 左右の箱が同じ温度 T_*, 同じ体積 V, 同じ物質量 β に遷移させる. このとき状態 β から状態 α に, ピストンと壁の出し入れだけを使って戻ることができたとしよう. 以下の問いに答えよ.

(1) 気体が理想気体の状態方程式に従うと仮定して, T_* をもとめよ.

(2) 仮定 $\alpha \to \beta$ を実現する具体的な操作を与えよ.

III. 流体を箱に閉じ込めて温度 T_c の等温環境下で体積に対する圧力を測定すると, 図 2 のようなグラフを得た. このグラフをみながら以下の問いに答えよ.

(1) この流体を体積が測定できる可動壁のある箱に閉じ込め, 一定圧力 P_s をかけながら温度を変化させて体積を測定する実験を行う. (T, V) のグラフはどのようになるか.

(2) 図 2 で示されているグラフは何という減少に関係しているか. 現象の名前を記し, その現象を簡単に説明せよ.

(3) 状態 (T_c, V_0), (T_c, V_1) のエントロピーを S_0, S_1 とする. 状態 (T_c, V_0) から状態 (T_c, V_1) の遷移で環境から吸収する熱の最大値 L を S_0, S_1 を使って表せ.

(4) 状態 (T_c, V_0), (T_c, V_1) の自由エネルギーを F_0, F_1 とする. $F_1 - F_0$ を P_s, V_0, V_1 であらわせ.

(5) P_s, V_0, T_1 は T_c の函数であることに注意して, $\dfrac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T_c}$ を L, T_c, V_1, V_0 であらわせ. ただし, 結果だけでなく, 途中の式計算や考え方も丁寧に記せ.

解

I.

(1) 内部エネルギから説明する. 内部エネルギとは系の内部に存在するエネルギであり, ミクロに見た時の物質粒子の運動エネルギや相互作用のエネルギなどの総和である. 対立する概念として外部エネルギがあり, 系全体の持つ運動エネルギやポテンシャルエネルギを指す.

(Helmholtz の) 自由エネルギとは内部エネルギと $U = F + TS$ で結びつけられる物理量で, $\mathrm{d}U = \mathrm{d}'W + \mathrm{d}'W$, $\mathrm{d}'W = -P\,\mathrm{d}V$, $\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$ からもわかるように, 等温準静的過程において, 内部エネルギの中で仕事に変わりうる量を表す ($U = F + TS$ の TS の項は gebundene Energie と呼ばれていた).

(2) 互いに熱平衡にない物体の集まりに起こりうる過程において, 系が外部にする仕事の最大値は, 過程が可逆の場合に最大となる, という原理である. これは第 2 種永久機関不可能の原理から導出されるものである. 具体的には, 過程が可逆過程よりも多くの仕事をする過程 A が存在したとすると, 可逆過程を逆回しして作られる以下のサイクル:

1. 可逆過程 (仕事 W で動作する)
2. 過程 A(仕事 W' を得る)

が動作することになる. この機関は外部から仕事 (熱) を与えずに動作を続ける機関であるので第 2 種永久機関となるので, 第 2 種永久機関不可能の原理から導出される原理である.

(3) 外界から断熱されている系 (問題とする系に流入しうる熱が存在しない場合も含む) において行われる任意の操作 (つまり, 仕事として与えられる力学的操作) において, エントロピーは減少しえないため, そのような系におけるエントロピーが変化する過程は不可逆な過程である.

(4)

$$U(T,V) = F(T,V) - T\frac{\partial F}{\partial T}$$

II.

(1) 理想気体において $\mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T$ が成立する. 気体の比熱は一定であると仮定する. 操作を全て準静的に行う. 片側の箱において, 温度を T_1 から T_* まであげる. 過程の前後で体積が変わらない操作なので $\mathrm{d}V = 0$, よって

$$C\,\mathrm{d}T = T\,\mathrm{d}S$$

$$\Delta S_1 = C\log\frac{T_*}{T_1}$$

もう片方の箱について

$$\Delta S_2 = C\log\frac{T_*}{T_2}$$

エントロピーは相加的な量なので

$$\Delta S = C\log\frac{T_*^2}{T_1T_2}$$

ピストンと壁の出し入れだけで戻ることができるので可逆過程, よってエントロピー変化は零のであるからこれを 0 とすると,

$$T_* = \sqrt{T_1T_2}$$

となる.

(2) **思い付かない**

III.

(1) **いわゆる相転移現象を起こしている** (T,V) **図. 理想気体状態方程式のグラフの一部を横に平坦にした感じ.**

(2) 相転移. 液体と気体などの異なった相を越えて物質が変化すること.

(3) 温度一定なので $\mathrm{d}'Q = T\,\mathrm{d}S = T_c\,\mathrm{d}S$ を積分して $L = T_c(S_2 - S_1)$.

(4) 等温かつ等圧なので $\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T = -P_s\,\mathrm{d}V$ を積分して $F_1 - F_0 = -P_s(V_1 - V_0)$.

(5) $F_1 = F(T_c, V_1(T_c))$, $F_0 = F(T_c, V_0(T_c))$ であることを考慮して (4) の両辺を微分し

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial F}{\partial T}(T_c, V_1(T_c)) - \frac{\partial F}{\partial T}(T_c, V_0(T_c)) + \frac{\partial F}{\partial V}(T_c, V_1(T_c))\frac{\mathrm{d}V_1}{\mathrm{d}T}(T_c) - \frac{\partial F}{\partial V}(T_c, V_0(T_c))\frac{\mathrm{d}V_0}{\mathrm{d}T}(T_c) \\
&= -\frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T}(T_c)(V_1(T_c) - V_0(T_c)) - P_s(T_c)(\frac{\mathrm{d}V_1}{\mathrm{d}T}(T_c) - \frac{\mathrm{d}V_0}{\mathrm{d}T}(T_c))
\end{aligned}$$

$\partial F/\partial T = -S$, $\partial F/\partial V = -P$ を考慮して整理すると

$$-(S_1 - S_0) = -\frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T}(V_1 - V_0)$$

$$\frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T} = \frac{S_1 - S_0}{V_1 - V_0} = \frac{L}{T_c(V_1 - V_0)}$$

6 1998年度

解

I.

(1) **本質?**

(2) 内部エネルギは $\mathrm{d}U = \mathrm{d}'W + \mathrm{d}'Q$ なので, 断熱環境下で準静的に行われる仕事は内部エネルギを上回ることはない. Helmholtz の自由エネルギは $\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$ なので, 等温環境下で準静的に行われる仕事は Helmholtz の自由エネルギと一致する.

(3) 順序

(4) 相加性

(5) $F = U - ST$

(6) **エントロピー原理って, 何?** 外界から断熱されている系において, 状態 1 と状態 2 があったとき, 1 から 2 へと変化いうる必要十分条件はそれぞれのエントロピー S_1, S_2 として $S_1 \leq S_2$.

II.

(1) $F \equiv F(T, l)$ とすると $\mathrm{d}F = \sigma\,\mathrm{d}l - S\,\mathrm{d}T$($\sigma$ の符号は物体を基準に取るため負になる) より

$$\frac{\partial F}{\partial l}(T, l) = \sigma$$

(2)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} = -\frac{\partial S}{\partial l}$$

(3) $E = F + ST$ より

$$\frac{\partial E}{\partial l} = \frac{\partial (F + ST)}{\partial l} = \frac{\partial F}{\partial l} + \frac{\partial S}{\partial l} T = \sigma - \sigma' T = 0$$

(4) 前式より

$$\mathrm{d}E = C\,\mathrm{d}T$$

$E \equiv E(T, S)$ と取ると

$$\mathrm{d}E = C\,\mathrm{d}T = \sigma\,\mathrm{d}l + T\,\mathrm{d}S$$

温度一定 $\mathrm{d}T = 0$ とし

$$\frac{\partial S}{\partial l} = -\frac{\sigma}{T} < 0$$

ただし $\sigma > 0$, $T > 0$ を用いた.

(5) 張力の関係で, c の逆函数を取って

$$l(\sigma, T) = c^{-1}(\frac{\sigma}{T})$$

T で微分して

$$\frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}\frac{1}{c(l)} = -\frac{1}{\sigma T} < 0$$

ただし $\sigma > 0$, $T > 0$ を用いた.

(6) 断熱過程で

$$C\,\mathrm{d}T = \sigma\,\mathrm{d}l$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}l} = \frac{\sigma}{C} > 0$$

ただし $\sigma > 0$, $C > 0$ を用いた (後者は熱力学的安定性より従う).

参考文献

1) 久保 亮五, “大学演習 熱学 · 統計力学”, 裳華房, 1961

2) 田崎 晴明, “熱力学 – 現代的な視点から”, 培風館, 2000