2014年2月14日(金)

熱の物理学 試験問題

具体的な計算過程も全て記すこと。

I. 熱力学の第一法則は,

$$dU = d'Q + d'W \tag{1}$$

と表される。ここで, dU 内部エネルギーの増分, $d'Q$ は系が吸収した熱量, $d'W$ は系になされる仕事である。特に, 準静的な場合は, $d'Q = TdS$, さらに静水圧 p が働く場合は, $d'W = -pdV$ となる。従って

$$dU = TdS - pdV \tag{2}$$

となる。以下の問いに答えよ。

1. 式(2)より,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,\ p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{3}$$

を示せ。

2. $\dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \dfrac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ を用いて, マックスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{4}$$

を示せ。

3. エンタルピー $H = U + pV$ の全微分を求め, T と V を H の偏微分で表せ。また、前問と同様にして, H を S と p で偏微分したものが偏微分の順序によらないことより, マックスウェルの関係式を求めよ。

4. ヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ の全微分を求め, p と S を F の偏微分で表せ。また、マックスウェルの関係式を求めよ。

5. ギブズの自由エネルギー $G = U - TS + pV$ の全微分を求め, V と S を G の偏微分で表せ。また、マックスウェルの関係式を求めよ。

II. 二つの物体 A、 B が、始め別々の温度 $T_{\mathrm{A}}, T_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{A}} < T_{\mathrm{B}})$ で平衡状態にあった。この二つの物体を外部とは孤立させて接触させたところ、最終的に平衡状態となり，同じ温度 T_{F} になった。物体 A，B の熱容量をそれぞれ $C_{\mathrm{A}}, C_{\mathrm{B}}$ で一定として以下の問いに答えよ。

1. $T_{\mathrm{F}} = \dfrac{C_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{A}} + C_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{A}} + C_{\mathrm{B}}}$ を示せ。
2. 物体 A のエントロピー変化 $\Delta S_{\mathrm{A}} = \displaystyle\int_{T_{\mathrm{A}}}^{T_{\mathrm{F}}} \frac{C_{\mathrm{A}}}{T} dT$ を求めよ。
3. 物体 B のエントロピー変化 $\Delta S_{\mathrm{B}} = \displaystyle\int_{T_{\mathrm{B}}}^{T_{\mathrm{F}}} \frac{C_{\mathrm{B}}}{T} dT$ を求めよ。
4. 全系 A+B の エントロピー変化 $\Delta S = \Delta S_{\mathrm{A}} + \Delta S_{\mathrm{B}}$ を $t = \dfrac{T_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{B}}} < 1$ の関数と考えて t で微分し、$t < 1$ のとき、$\dfrac{d}{dt}\Delta S < 0$ となることを示せ。
5. $\Delta S > 0$ を示せ。

III. 1 モルの理想気体の状態方程式は、

$$pV = RT \tag{5}$$

である。ここで、p は圧力，V は体積，T は絶対温度で、R は気体定数である。また、内部エネルギー U は温度のみの関数である。$U = U(T)$。以下の問いに答えよ。

1. 等積熱容量 C_V と、等圧熱容量 C_p の関係を以下の手順で求める。
   (a) 熱力学の第一法則 $dU = d'Q + d'W = d'Q - pdV$ より，$d'Q$ を，dU, dV で表し、等積熱容量 $C_V = \frac{dQ'}{dT}|_V$ が、$C_V = \dfrac{dU}{dT}$ と書ける事を示せ。
   (b) $$d'Q = C_V dT + pdV \tag{6}$$
   を示せ。
   (c) 等圧熱容量 C_p が、$C_p = C_V + R$ と表せることを示せ。
2. 断熱過程における保存則 pV^{γ}=一定を導く。ここで，$\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$ で，一定であるとする。
   (a) 状態方程式 (5) より dT を求め，(6) に代入することにより，
   $d'Q = \dfrac{C_V}{R}(V dp + \gamma\, pdV)$ を示せ。
   (b) 断熱過程 $(d'Q = 0)$ のときに，dp と dV の関係式を導け。
   (c) 前問で導いた式を積分して、pV^{γ}=一定を示せ.