

2011年8月2日(火)

熱の物理学 試験問題

具体的な計算過程も全て記すこと。

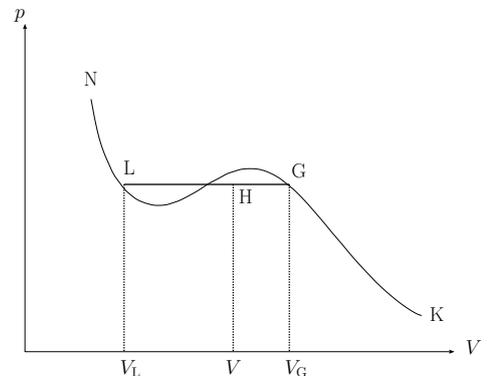
I. ある系が、一つの平衡状態から別の平衡状態へ不可逆過程で変化するとき、

$$\frac{d'Q}{T} < dS \quad (1)$$

が成り立つ。ここで、 dS は二つ平衡状態間のエントロピーの差 (終状態のエントロピーから始状態のエントロピーを引いたもの)、 T は系が接している熱浴の絶対温度、 $d'Q$ は系が吸収した熱量である。以下の問いに答えよ。

1. 断熱過程、または孤立系するとき、不可逆な変化にたいして、 $dS > 0$ 、つまり、エントロピーは必ず増大することを示せ。
2. $dU - TdS < d'W$ (2)
となることを示せ。ここで、 U は系の内部エネルギーで、 $d'W$ は系になされる仕事。
3. (2) を用いて、不可逆な等温過程において、 $dF < d'W$ を示せ。ここで、 F はヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ 。
4. 不可逆な等温等積過程において、 $dF < 0$ を示せ。
5. 不可逆な等温等圧過程において、 $dG < 0$ を示せ。ここで、 G は、ギブズの自由エネルギー $G = U - TS + pV$ で、 p は圧力で V は体積。

II. 純粋物質 (たとえば水) の気相と液相の一次相転移において、 V, p 平面での等温曲線について考える。図で、 $K \rightarrow G \rightarrow L \rightarrow N$ に沿う等温曲線を考える。GL間の点Hでは、気相と液相が共存しているが、そこでの2相の体積比と粒子数の比を求めよう。G, H, L点での体積をそれぞれ V_G, V, V_L とし、H点での気相の体積を V' 、液相の体積を V'' とする。粒子数を n とする。



1. 気相と液相の粒子数密度 ρ_G, ρ_L を n, V_G, V_L を用いて表せ。
2. H点での気相と液相の粒子数を、 n', n'' とすると、 $n = n' + n''$ であることを用いて、 $\frac{V'}{V_G} + \frac{V''}{V_L} = 1$ を示せ。

3. $V = V' + V''$ であることを用いて,

$$V' = \frac{V - V_L}{V_G - V_L} V_G, \quad V'' = \frac{V_G - V}{V_G - V_L} V_L,$$

$$n' = \frac{V - V_L}{V_G - V_L} n, \quad n'' = \frac{V_G - V}{V_G - V_L} n$$

となることを示せ。

III. 1モルの理想気体の状態方程式は, $PV = RT$ 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 が,

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT} \quad (3)$$

で与えられることを示せ。

2. C_V が,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

で与えられることを示せ。ここで, S はエントロピー。

3. (4) を変形して積分すると,

$$S(T, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + g(V) + S(T_0, V_0) \quad (5)$$

となる。

(1) $g(V_0) = 0$ となることを示せ。

(2) T をとめて, (5) を V で偏微分することにより, $g(V)$ の満たす微分方程式が, $\frac{dg}{dV} = \frac{R}{V}$ となることを示せ。ただし, マックスウェルの関係式より, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ である。

4. 前問で求めた微分方程式を積分して $g(V) = R \ln \frac{V}{V_0}$ となることを示せ。ここで, \ln は自然対数。又, その結果を (5) の式に代入して $S(T, V)$ を求めよ。

5. 1モルの理想気体が, まんなかを壁で仕切られた体積 $2V$ の容器の左半分 (体積 V) の領域に閉じ込められている。右半分は真空とする。この容器は断熱壁でできている。このとき, まんなかの壁に穴をあけ, 真空膨張させたところ, 十分時間がたったあと平衡状態に達した。

(1) この気体のエントロピーの増加分 ΔS を求めよ。

(2) ΔS の正負について答えよ。

(3) この過程は可逆か不可逆か答えよ。