2012年7月31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.　不可逆過程において，次のクラウジウスの不等式が成り立つ.

$$\frac{d'Q}{T} \leq dS \tag{1}$$

ここで，T は系と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．等号は可逆な場合である.

1. 断熱過程，または孤立系のとき，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. (1) より，不可逆過程では，

$$dU - TdS < d'W \tag{2}$$

   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．すなわち，このときヘルムホルツの自由エネルギーは必ず減少する.

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．すなわち，このときギブズの自由エネルギーは必ず減少する.

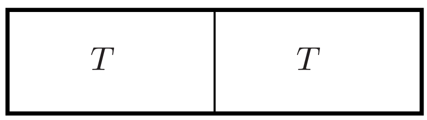
II. 図のように，一様な固体を真ん中で 2 つの部分にわけて考える.

左半分と右半分の熱容量を C とする.
この固体について，つぎの二つの状態を考える.

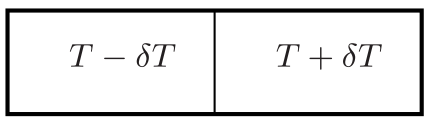
状態 P: 左右ともに温度 T

状態 Q: 左は温度 $T - \delta T$ で，右は温度 $T + \delta T$

P



Q



状態 P でのエントロピーを $S(\mathrm{P})$，状態 Q でのエントロピーを $S(\mathrm{Q})$ とする.

1. 次式を計算して，2 つの状態のエントロピー差 $\Delta S = S(\mathrm{Q})$-$S(\mathrm{P})$ を求めよ．

$$\Delta S = \int_{\mathrm{P}\to\mathrm{Q}:\text{可逆}} \frac{d'Q}{T} = \int_{T}^{T-\delta T} \frac{CdT}{T} + \int_{T}^{T+\delta T} \frac{CdT}{T}.$$

2. ΔS を δT についてテイラー展開し，δT について 1 次の項 δS が 0 になることを示せ．又，δT について 2 次の項 $\delta^2 S$ を求めよ．

3. $\delta^2 S$ の正負を答えよ．

4. 以上の結果より，P と Q のいずれの状態が平衡状態であるかを理由とともに答えよ．

III-1. 熱力学の第一法則は，静水圧 p が働くとき，

$$dU = d'Q - pdV$$

とかける． 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．

1. $d'Q$ を，dU, dV で表し，また，$U = U(T, V)$ として U の全微分の式を代入して，

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\}dV \tag{3}$$

を導け．

2.

$$C_p = C_V + \{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{4}$$

を示せ．

III-2. 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，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．$U = U(T)$．1 モルの理想気体について，以下の問いに答えよ．

1. $C_p = C_V + R$ 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，(3) 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．