

2014年2月4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. $dU - TdS < d'W$ (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. 1 モルの理想気体の状態方程式は、

$$pV = RT \quad (3)$$

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。以下の問いに答えよ。

1. 気体を状態 A から、状態 B へ断熱過程でゆっくり圧縮した。状態 A での体積、圧力、温度を V_A, p_A, T_A 、状態 B での体積、圧力、温度を V_B, p_B, T_B とする。この過程で、外部からされる仕事 W_1 が、

$$W_1 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_B - T_A) \quad (4)$$

となることを示せ。但し、断熱過程においては、 $pV^\gamma = \text{一定}$ の関係が成り立つ。ここで、 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} (> 1)$ で、一定であるとする。

2. 次に、気体を状態 B から、状態 C へ等温過程でゆっくり膨張させた。状態 C での体積、圧力を V_C, p_C とする。この過程で、外部にする仕事 W_2 が、

$$W_2 = RT_B \ln \frac{V_C}{V_B} \quad (5)$$

となることを示せ。また、気体が吸収する熱量 Q を求めよ。

III. 1 モルの理想気体の内部エネルギー 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,

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT} \quad (6)$$

で与えられることを示せ。

2. C_V が,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (7)$$

で与えられることを示せ。ここで, S はエントロピー。

3. (7) を変形して積分すると,

$$S(T, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + g(V) + S(T_0, V_0) \quad (8)$$

となる。

- (1) $g(V_0) = 0$ を示せ。

(2) T をとめて, (8) 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。を求めよ。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 (8) 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) 問 4 の結果を用いて, 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。