

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  $\Delta S$  を求めよ。  
(2)  $\Delta S$  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。