熱の物理学 追試験問題

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

$$dU = TdS - pdV (2)$$

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。

 $2.~\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ 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_A , $T_B(T_A < T_B)$ 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_A , C_B で一定として以下の問いに答えよ。

$$1.~T_{
m F}=rac{C_{
m A}T_{
m A}+C_{
m B}T_{
m B}}{C_{
m A}+C_{
m B}}$$
を示せ。

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

III. 理想気体について,ボイルの法則

$$pV = f(T) (5)$$

とジュールの法則

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{6}$$

より、pV = aT を導く。ここで、a は定数。

1. dU = TdS - pdV より、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{7}$$

を示せ。但し, $\operatorname{Maxwell}$ の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を用いよ。

2. ボイルの法則より, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を計算して(7)に代入し、さらにジュールの法則を用いて

$$\frac{df(T)}{dT} = \frac{f(T)}{T} \tag{8}$$

を導け。

 $3. \ (8)$ を積分して f を求め、(5) に代入して pV=aT を導け。ここで、a は定数。