2012 年 8 月 8 日 (水)

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 は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 $d'Q = TdS$，また，静水圧 p が働く場合は $d'W = -pdV$ となる。従って

$$dU = TdS - pdV \tag{2}$$

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．$\dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \dfrac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ 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. 一様で等方的な熱力学系においては，独立な変数は 2 つである。したがって，任意の 3 つの変数 x, y, z については，関係式（状態方程式）$F(x, y, z) = 0$ がなりたつ。

1．F の全微分 $dF = 0$ を F_x, F_y, F_z を用いて表せ。ここで，F_x は，F の x による偏微分である。他も同様。

2．

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{F_y}{F_x} \tag{5}$$

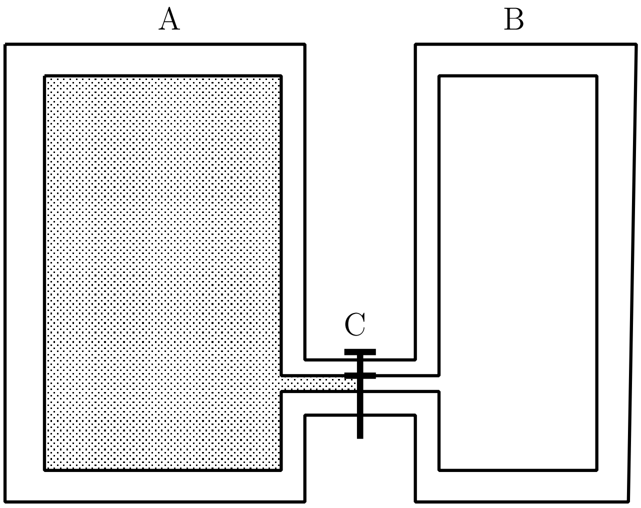
を示せ。

3．(5) と同様な関係式を用いて,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{6}$$

を示せ。

III-1．気体の内部エネルギー U が体積によってどう変わるかについての「Jouleの実験」はつぎのようなものである。
図のように，はじめ，体積 V_1 の容器 A に気体が入っており，体積 $V_2 - V_1$ の容器 B は真空である。 A と B は断熱壁によって外部との熱のやりとりができないようになっている。コルク C を開けて，気体の体積を V_2 にしたとき，
もし温度が変化しなければ，
$U(V_1, T) = U(V_2, T)$ となるから，



$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{7}$$

となる。そこで，温度変化に関する式を熱力学を用いて導いてみよう。すなわち，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V} \tag{8}$$

を導こう。

1.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT \tag{9}$$

と，$dU = TdS - pdV$ より，$dU = 0$ のとき，

$$T[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT] = pdV \tag{10}$$

を示せ。

2. マックスウェルの関係式，$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ と，$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ を用いて，

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = p \tag{11}$$

を導け。これより，(8) が導かれる。

III-2. 1モルの理想気体の状態方程式は $pV = RT$ である。ここで，R 気体定数である。
1．次式を示せ。つまり，内部エネルギーが一定の時には，温度は体積によらない。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0. \tag{12}$$

2．(6) に相当する式と (12) を用いて，次式を示せ。つまり，内部エネルギーは体積によらない。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{13}$$