

- 1 準静的過程についてエントロピー S は $dS = dQ/T$ で定義された (前回の演習を参照)。これを用いると、準静的な無限小過程では熱力学の第一法則を $dU = TdS - PdV$ と書くことができる。

(a) 準静的な無限小過程の基本式 $dU = TdS - PdV$ を用いて、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (\text{Maxwell の関係式の 1 つ})$$

を示せ。(ヒント: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ と書けることに注意せよ。)

- (b) $F = U - TS$ で定義される関数 F を Helmholtz の自由エネルギーと呼ぶ。 F の全微分 dF を体積 V と温度 T を独立変数として表せ。また、この式を用いて、(a) と同様の方法により、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{Maxwell の関係式の 1 つ})$$

を示せ。

- (c) (b) の結果を用いて次の式を示せ。

$$n \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

ただし、 C_V は定積熱容量である。

- (d) 状態方程式 $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ を満たす van der Waals 気体について、定積モル比熱 C_V が体積によらず温度だけの関数であることを示せ。
- (e) (d) で考えた van der Waals 気体について C_V が温度 T にも依存せず、一定値をとると仮定する。このとき内部エネルギー U を温度 T と体積 V の関数で表せ。

- 2 気体の代わりにゴムひもの振舞いを考えてみよう。ゴムひもの長さを l 、張力を X とすると、準静的な無限小過程の基本式は $dU = TdS + Xdl$ と変更される。ここで、 U は内部エネルギー、 T は絶対温度、 S はエントロピーである。

(a) 準静的な無限小過程の基本式を用い、 $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$ を求めよ。

(b) Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS$ について、その全微分 dF を調べ、 $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ を求めよ。

(c) ゴムひもについて長さ l が一定のとき、ゴムの張力 X と温度 T とに $X = AT$ (A は l だけの関数; $A > 0$) の関係が成り立つ。(a)、(b) の結果を利用して、次のことを示せ。

(c-1) 内部エネルギー U が温度だけの関数であること、及び、

(c-2) エントロピー S がゴムの長さ l とともに減少すること。

- 3 図 1(a) のように、両側にピストンがついている円筒を、多孔質の壁 S で隔てる。 S には細かな穴がたくさん空いていて気体を通すことができる。最初、壁 S の左側の体積 V_1 の部分に、圧力 P_1 、内部エネルギー U_1 の気体を入れておく。左側の圧力を P_1 、右側の圧力を $P_2 (P_1 > P_2)$ に保ったまま、二つのピストンを同時に動かして (図 1(b))、最終的に図 1(c) の様に、気体を全て右側に移したとき、その体積が V_2 、内部エネルギーが U_2 になったとする。ただし、全ての過程は断熱的に行うものとする。このような過程を Joule-Thomson 過程と呼ぶ。

- (a) $H = U + PV$ で定義される関数をエンタルピーと呼ぶ。この過程ではエンタルピーが保存されることを示せ。
- (b) 次式を示せ。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H < 0$$

(ヒント: H の全微分 dH をエントロピー S と圧力 P を独立変数として表した上で考えよ。)

- (c) Joule-Thomson 過程が不可逆であることを、前問の結果を使って説明せよ。

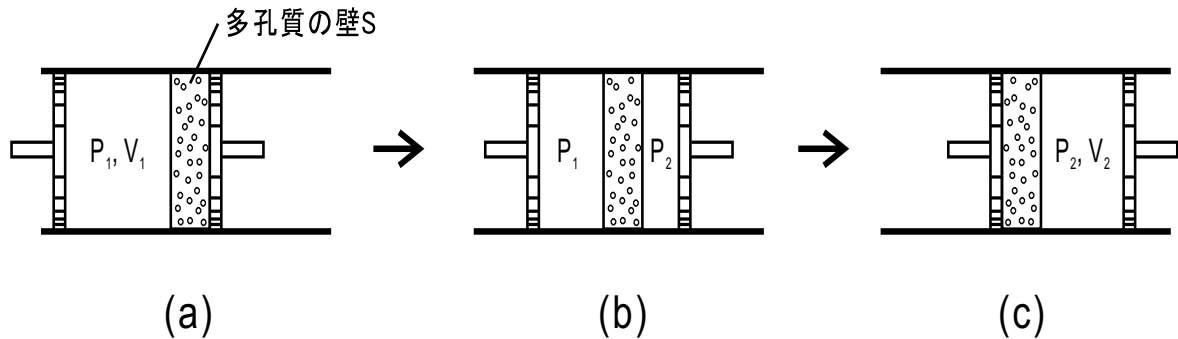


Figure 1: Joule-Thomson 過程