

問題5 熱力学 (100点)

以下の問い (問1, 問2) に答えよ。

問1 平衡状態1から平衡状態2に変化する等温過程を考える。過程の途中では平衡状態でなくてかまわない。ここで、等温過程とは、温度 T の外界 (環境, 熱浴) と熱のやり取りをしながら行われる過程のことをさす。この過程で系が外界からされる仕事を W , 受け取る熱を Q とする。以下の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) 状態1と2の内部エネルギーをそれぞれ U_1, U_2 とするとき, $U_2 - U_1$ を W, Q, T から適当なものを組み合わせて表せ。
- (2) 状態1と2のエントロピーをそれぞれ S_1, S_2 とするとき, 熱力学第2法則から導かれる $S_2 - S_1$ の下限を W, Q, T から適当なものを組み合わせて表せ。
- (3) 状態1と2のヘルムホルツの自由エネルギーをそれぞれ F_1, F_2 とするとき, $F_2 - F_1$ の上限を W, Q, T から適当なものを組み合わせて表せ。答えとしては, 結果だけではなく, 設問 (1), (2) の結果からの導出過程を記すこと。
- (4) 具体例として, 理想気体の等温自由膨張過程を考える。温度 T の等温環境にある箱を壁で2つの部分に分け, 一方の体積 V_A の部分に n モルの理想気体を入れ, もう一方の体積 V_B の部分を真空とする (図)。それぞれの箱は, 体積が変わらず, 外界とは熱のやり取りがあるものとする。この状態を1とする。あるとき壁を外すことで, 理想気体を箱全体に満たしたとする。しばらく経過した後の平衡状態を2とする。壁は簡単に外れるものとし, 壁を外すのに必要な仕事 W は0とせよ。このとき $U_2 - U_1$ を求めよ。さらに, 設問 (1) の結果を用いて Q を求めよ。
- (5) 設問 (4) の過程における $S_2 - S_1$ を求め, n, R, V_A, V_B, T のうちで必要なものを使って表せ。ここで, R は気体定数である。これを求めるには, 状態1から2に至る等温準静的膨張過程を考えると良い。その結果, 設問 (4) の等温自由膨張過程において設問 (2) で求めた関係が成立していることを確認せよ。

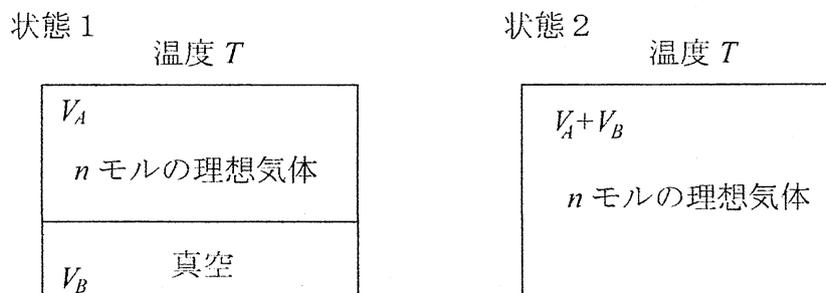


図 設問 (4), (5) の等温膨張の図。壁を一瞬で外して状態1から状態2に移るのが等温自由膨張過程, 壁を図の下方方向にゆっくり動かして状態1から状態2に移るのが等温準静的膨張過程である。

(次ページに続く)