統計物理学 1 演習　　No.10　　97/12/11

1. 理想気体に対する準静的循環過程 $1 \to 2 \to 3 \to 1$ を考える。過程 $1 \to 2$ は温度 T での等温膨張、過程 $2 \to 3$ は等圧過程、過程 $3 \to 1$ は等積過程である。比熱は一定と考えてよい。このとき、以下の問いに答えよ。

   (1) 気体の吸収する熱量を $\mathrm{d}'Q$、絶対温度を T とするとき、過程に沿っての一周積分に対する Clausius の等式

   $$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = 0$$

   を示せ。

   (2) 過程 $1 \to 2$ は準静的等温膨張でなく真空中への断熱自由膨張によって実現することができる。この場合には Clausius の不等式が成立することを示せ。もし Clausius の不等式が成立しないとすると、どのような異常な過程が実現することになるか。

2.

(a) ある系が温度 T の外界と熱的に接触している。この系が状態 A から状態 B へ移る過程を考える。

(1) この過程で系が受け取ることのできる熱量の上限を始状態と終状態の系のエントロピー $S(A)$、$S(B)$ を用いて表せ。

(2) 始状態と終状態の系のエネルギーを $U(A)$、$U(B)$ とする。系のなすことのできる仕事の上限を求めよ。

(3) 状態 A、B の温度が外界の温度 T に等しいとき、上で求めた最大仕事を自由エネルギー $F(A)$、$F(B)$ で表せ。さらに、系が力学的に孤立している場合には、自由エネルギーは増加しないことを示せ。

(b) ある系が温度 T において状態 A から状態 B に移る等温過程 I と、温度 $T + dT$ で状態 A' から状態 B' に移る等温過程 II を考える。A から A' への無限小過程では、温度が dT だけ変化するが体積の変化は無く外部への仕事はなされないものとする。B から B' についても同様である。

(1) 過程 I、II で得られる最大仕事を L、$L + dL$ とする。

$$\frac{dL}{dT} = \frac{dF(A)}{dT} - \frac{dF(B)}{dT}$$

を導け。ただし、$dF(A) = F(A') - F(A)$、$dF(B) = F(B') - F(B)$ である。

(2)

$$\frac{dF(A)}{dT} = \frac{F(A)}{T} - \frac{U(A)}{T}$$

を導け。(B についても同じ式が成り立つ。)

(3) ファント = ホッフ (van't Hoff) の等積式

$$L - T\frac{dL}{dT} = -\Delta U, \quad \Delta U = U(B) - U(A)$$

を示せ。

(4) 可逆電池について考える。起電力を $v(T)$、単位電気量が流れたときの内部エネルギーの減少を $u(T)$ とする。電池の体積は不変であるとして、ファント = ホッフの等積式を用いて v と u の関係を求めよ。

(5) 電気量 e だけ流れたときに上の電池が吸収する熱量を求めよ。