# 統計物理学第一演習　　No.11　　97/12/18

1. $T$ は絶対温度、$U$ は内部エネルギー、$P$ は圧力、$V$ は体積、$R$ は気体定数として、以下の問いに答えよ。

**(1)** 状態方程式が

$$PV = RT$$

で与えられる気体に対して

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

を示せ。

**(2)** 状態方程式が

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

で与えられる気体に対して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

を示せ。ただし、$a$、$b$ は定数である。

**(3)** 圧力 $P$ が単位体積当たりの内部エネルギー $u$ によって

$$P = u/3$$

で与えられる気体に対して

$$u = \sigma T^4$$

を示せ。ただし、$u$ が $T$ のみの関数であることを仮定してよいとし、$\sigma$ は定数である。

2.

(a) No.9 2(b)(3) で見たように、不可逆過程について

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt}$$

である。

(1) これを用いて、等温定積過程では

$$\frac{dF}{dt} < 0$$

であることを示せ。

(2) 同様にして、等温定圧過程では

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0$$

であることを示せ。

(b) 温度 $T_0$と圧力 $P_0$が一定であるような環境中に置かれた系について考える。環境と系の体積の和は一定とする。

(1) この系に対して熱的に絶縁された外部より $L$ の仕事をする。このとき、環境のエネルギー変化は$\Delta E_0 = T_0\Delta S_0 - P_0\Delta V_0$である。(添字 0 のついた量は環境についてのものである。) 従って、系のエネルギーの変化は$\Delta E = L - T_0\Delta S_0 + P_0\Delta V_0$となる。$L \geq \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V$ を示せ。

(2) 上の結果で $L = 0$ と置くと、自発的な変化の結果として平衡状態では $E - T_0S + P_0V$ が極小値をとることがわかる。すなわち、どんな平衡からの微小なずれに対しても$\delta E - T_0\delta S + P_0\delta V > 0$ となるはずである。$E$ を $S$ と $V$ の関数と見て、$\delta E$ を$\delta S$、$\delta V$ の 2 次の項まで展開して、この不等式から$\delta S$、$\delta V$ のある 2 次形式が正値であることを示せ。

(3) (2) の結果で$\delta V = 0$ と置くことにより、$C_v > 0$ を示せ。

(4) (2) より

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

を示せ。