統計物理学１演習　　No.9　　97/12/4

1(a) 理想気体に対する準静的循環過程 $1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$ を考えよう。過程 $1 \to 2$ は温度 T_1 での等温膨張で熱量 Q_1 を吸収し、過程 $2 \to 3$ は断熱膨張、過程 $3 \to 4$ は温度 T_2 での等温圧縮 で熱量 Q_2 を吸収し、過程 $4 \to 1$ は断熱圧縮とする。比熱は一定と考えてよい。このとき、Clausius の等式 $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ を証明せよ。

(b) １モルの van der Waals 気体は状態方程式

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

に従う。また、内部エネルギーは

$$U = cT - \frac{a}{V}$$

によって与えられる。P は圧力、V は体積、T は絶対温度、R は気体定数、a、b、c は定数である。 van der Waals 気体に対する準静的循環過程 $1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$ を考えよう。過程 $1 \to 2$ は 温度 T_1 での等温膨張で熱量 Q_1 を吸収し、過程 $2 \to 3$ は断熱膨張、過程 $3 \to 4$ は温度 T_2 での等温圧縮 で熱量 Q_2 を吸収し、過程 $4 \to 1$ は断熱圧縮とする。このとき、以下の問いに答えよ。

(1) 温度 T_1 および状態 1 での体積 V_1 と 状態 2 での体積 V_2 を使って Q_1 を表せ。

(2) 温度 T_2 および状態 3 での体積 V_3 と 状態 4 での体積 V_4 を使って Q_2 を表せ。

(3) Clausius の等式 $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ を証明せよ。

2.

(a) Clausius の等式をより一般化するために、系 S がある循環過程を行い、温度 $T_1, \cdots, T_n$ の n 個の熱源から熱量 $Q_1 \cdots, Q_n$ を受け取る。さらにもう一つの熱源 T_0 を考え、T_0 と $T_1, \cdots, T_n$ の間で働く n 個のカルノーサイクル $C_1, \cdots, C_n$ を考える。C_i は T_i で熱量 Q_i を放出するように選ぶ。

(1) C_i が熱源 T_0 から吸収する熱量 $Q_{i,0}$ を求めよ。

(2) 系 S の１サイクルと $C_1, \cdots, C_n$ の各１サイクルからなる複合サイクルを考える。系 S と n 個のカルノーサイクルを合わせた全系が各熱源 $T_0, \cdots, T_n$ から受け取る熱量を求めよ。

(3) ケルヴィンの原理を用いて、Clausius の不等式

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

を示せ。

(4) S が行う循環過程が可逆であるときに上の式の等号が成り立つことを示せ。

(b) No.5 1.(2) で見たように、微小な可逆過程について $dQ = TdS$ である。これを状態 O から状態 A まで (可逆過程にそって) 積分して

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

を得る。ただし、$S(O) = 0$ とした。

(1) (a) で得た Clausius の不等式は、

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

と書ける。これ (の等式部分) を用いて、上のエントロピーの表式の積分が O から A までの積分路としてどのような可逆過程を取っても同一であることを示せ。

(2) 状態 A から状態 B への可逆過程を考える。

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

を示せ。ただし、積分はこの可逆過程にそって行う。

(3) 状態 A から状態 B への不可逆過程を考える。

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

を示せ。ただし、積分はこの不可逆過程にそって行う。

(4) 孤立系ではいかなる過程においても、終りの状態のエントロピーは始め状態のエントロピーより小さくはなりえないことを示せ。

(5) 上の結果を用いて、熱は高温の物体から低温の物体へ流れることを示せ。