問題1

N モルの理想気体が温度 T,体積 V の熱平衡状態にあるとき,エントロピー S は次式で与えられる:

$$S(T, V, N) = Nc_V \ln T + NR \ln(V/N) + Na_0 \tag{1}$$

ここで、 c_V は定積モル比熱、R は気体定数とする。また、 a_0 は定数である。このとき、以下の問に答えよ。

- 1. 準静的な断熱過程において、理想気体の温度Tと体積Vが満たす関係式を求めよ。
- 2. 理想気体が真空中へ断熱的に膨張する過程でのエントロピー変化をもとめ、この過程が不可逆過程であることを示せ、
- 3. 理想気体のエントロピーSが式(1)で与えられることを示せ.

問題 2

光子気体の状態方程式、内部エネルギーおよびエントロピーは次のように与えられる:

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4, \qquad U(T, V) = \sigma T^4 V, \qquad S(T, V) = \frac{4}{3}\sigma T^3 V$$

ここで σ は正の定数である。光子気体を作業物質とするカルノーサイクルにおいて、絶対温度 T_1 , T_2 $(T_1 < T_2)$ の等温過程で系が吸収する熱量をそれぞれ Q_1 , Q_2 と表す。このとき、Clausius の等式 が成り立つことを示せ。

問題3

熱力学的絶対温度の定義を述べ、それが理想気体を用いた気体温度計による絶対温度の定義と一致することを説明せよ.

問題1(解答例)

- 1. 例題 7 問 2 参照
- 2. 例題8 問2参照
- 3. 例題 7 問 1 参照

問題2 (解答例)

温度 T_2 における準静的等温過程において、光子気体の体積が V_1 から V_2 に膨張したとする。この間、圧力は $p_2=(1/3)\sigma T_2^4$ 一定である。よって、気体が吸収した熱量 Q_2 は、

$$Q_2 = \Delta U + p\Delta V = \sigma T_2^4 (V_2 - V_1) + (1/3)\sigma T_2^4 (V_2 - V_1) = (4/3)\sigma T_2^4 (V_2 - V_1).$$

次の準静的断熱過程では、 $S=(4/3)\sigma T^3V=$ 一定 であるから、温度が T_1 にさがるとき、体積は、 $V_2'=V_2(T_2/T_1)^3$ になる。温度 T_1 における準静的等温過程においては、光子気体の体積が V_2' から V_1' に収縮したとすると、 $V_1'=V_1(T_2/T_1)^3$. このとき、系が吸収する熱量 Q_1 は、

$$Q_1 = \Delta U + p\Delta V = \sigma T_1^4 (V_1' - V_2') + (1/3)\sigma T_1^4 (V_1' - V_2') = (4/3)\sigma T_1^4 (V_1' - V_2')$$

= $(4/3)\sigma T_2^3 T_1 (V_1 - V_2)$.

以上より

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

が成り立つがわかる.

問題3 (解答例)

カルノーの定理によれば、決められた 2 つの温度の熱源の間に働く可逆機関の効率は全て等しく、2 つの熱源の温度だけで決まる。 すなわち、高温側の熱源から吸収する熱量 Q_2 と低温側の熱源に放出する熱量 Q_1 の比は、2 つの熱源の温度を θ_1 , θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$) とすれば、ある関数 $f(\theta_1, \theta_2)$ によって一意に決まる:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$$

今,温度 θ_0 ($\theta_2 > \theta_1 > \theta_0$) の熱源をさらに考え、温度 θ_1 , θ_2 それぞれの熱源との間に働く可逆機関を導入する.温度 θ_0 の熱源に放出される熱量をいずれも Q_0 にとれば、カルノーの定理より、同様に、次が成り立つ:

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(\theta_0, \theta_1), \quad \frac{Q_2}{Q_0} = f(\theta_0, \theta_2)$$

これより,

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)}$$

ここで、温度 θ_0 の取り方は任意であり、右辺で、 θ_0 依存性は無くなっている。すなわち、 θ_0 を適当に選ぶことによって、

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_2)}{g(\theta_1)}$$

と表すことができるような, 1 つの温度 θ の関数 $g(\theta)$ を導入することができる.この事実は, $g(\theta)$ そのものを新しい温度(目盛り)にとることが可能なことを示している.このように,水の 3 重点を T =273.16°K(ケルビン) と定め, $f(\theta_1,\theta_2)=T_2/T_1$ となるように定義された温度を熱力学的絶対温度と呼ぶ.

後半は,例題5参照