

問題6 熱力学 (100点)

以下の問い (問1, 問2) に答えよ。

問1 以下の設問 (A), (B) に答えよ。

(A) 熱力学関係式に関する以下の設問 (i)~(v) に答えよ。

(i) 内部エネルギー U の全微分の式が

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

であることから、ヘルムホルツの自由エネルギー F の全微分の式が

$$dF = -SdT - PdV \quad (2)$$

となることを示せ。ここで、 T は絶対温度、 S はエントロピー、 P は圧力、 V は体積である。

(ii) F の全微分の式 (2) から Maxwell の関係式のひとつ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3)$$

を導け。

(iii) U の全微分の式 (1) と Maxwell の関係式 (3) から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4)$$

を導け。

(iv) 系の体積を一定に保ったまま、系に微小な熱 ΔQ を加えることによって、内部エネルギーが ΔU 増加したとする。すると、熱力学第一法則より

$$\Delta Q = \Delta U$$

である。このことから、定積モル比熱 C_V が

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

と表されることを説明せよ。ただし、 n は系のモル数である。

(v) U の全微分の式 (1) と比熱の式 (5) から

$$C_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

となることを示せ。

(次ページに続く)