Thermodynamics

Masao Ogata, 1997 Summer: SI 11, 12, 17, 27

ノート・教科書持ち込み不可

[$R = 1.99cal/deg \cdot mole, k_B = 1.38 \times 10^{-23} J/deg, 1molgas = 22.4l$,Avogadro's number: $N_A = 6.03 \times 1023, 1cal = 4.18J, 1atom = 1.013 \times 10^5 N/m^2, 0°C = 273K$]

１．$27°C$ の部屋に一人の人間がいる。この部屋に冷房をつけて、一定の温度 $27°C$ に保つようにするには、何ワットの電力 (つまり１秒あたり何ジュール) が必要か？人間が発する熱量は、簡単のため１秒あたり $300J$ と仮定する。また、クーラーは理想気体を用いた逆カルノーサイクルとし、外気 ($37°C$) を高温の熱源とし、室内 ($27°C$) を低温の熱源として用いるとする。(カルノーサイクルの式 $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ を用いてよい。)

２．トムソンの原理は、"It is impossible to change heat into work without changing anything else."『熱源から熱を取り出し、それと等量の仕事をするだけで、それ以外になんの変化も残さないような過程は実現できない。』と書ける。これを用いて、気体の自由膨張が不可逆であることを証明せよ。(論理的な文章を書くこと)

３．Helmholz's free energy is defined as $F = U - TS$.

(a) T, V, N 一定の条件のもとで不可逆仮定が起こると、 Helmholz の自由エネルギー F が減少することを証明せよ。(ヒント： dF を考えよ。不可逆過程の時、 $\frac{d'Q}{T} < dS$)

(b) このことから、T, V, N 一定の条件下で、 $F = U - TS$ が minimum というのが平衡の条件となる。このことの物理的意味を議論せよ。絶対零度の場合と、有限温度の場合とで、どのような状態が平衡状態であるかについて、エントロピーや内部エネルギーを用いて説明せよ。

(c) 下図A[1]のような平衡状態での自由エネルギーの温度依存性が得られたとする。このとき考えられることを述べよ。

(d) さらにこの場合のエントロピーの温度依存性を考えて図示せよ。

(e) さらに S と F との関係式を用いて、内部エネルギー $U = F + TS$ を求め、定積比熱 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$ を関数 F の偏微分を用いて表わせ。これを用いて、定積比熱の温度依存性を考えて図示せよ。

４．(a) Derive [導き出せ]the relations,

$$C_p = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}, and \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p,$$

(ただし U は $U(T, V, N)$ という関数であるとする。 C_p, C_V は、それぞれ等圧、等積比熱:$c_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_{p,N}, C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_{V,N}$ である。また、 S は $S(T, V, N)$ という関数とする。)

(b) Prove [証明せよ]the Maxwell's relation,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{T,N}$$

(ヒント：内部エネルギー U の V と T に関する二階偏微分を用いよ。)

[1] 編者注：この過去問の元となったプリントに図が載っていないため、各自図を想像して解いて欲しい。９９年度の熱力学（小形教官）の大問３がこの問題と酷似しているので、その問題の図を参照すると良いかもしれない。

(c) これを用いて理想気体の場合の $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$ と、 van der waals 気体 $(p+an^2/V^2)(V-bn)=nRT$ の場合の $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$ を求めよ。
(d) 前問で得られたように、 van der Waals 気体の場合には体積が増えると内部エネルギーが増える。これは何故か？微視的な理由を考えよ。(ヒント：現実の気体分子の間には弱い引力がある。 van der Waals 力！と呼ばれる。力学で習ったポテンシャルエネルギーを思い出そう。)

５．下図B[2]のようなオットーサイクルを考える。(n モルの理想気体とする。また理想気体の定積比熱を C_V とし、一定値とする。各過程は可逆である)
(a) Calculate change of entropy in each process, A→B, B→C, C→D, D→A.(ABCD それぞれの温度 T_A, T_B, T_C, T_D を用いて結果を表わせ)$dS=\left(\frac{d'Q}{T}\right)_{rev.}$
(b) Using the Poisson's relation $pV^\gamma=$ constant, obtain a relation between $T_A, T_B, T_C and T_D$
(c) x 軸を温度 T、 y 軸をエントロピー S とした図中に、オットーサイクルの状態の変化を矢印つきの線で図示せよ。

[2] 編者注：この図は、一般的なオットーサイクルの図と思われるので、参考書等の図を参照すると良いかもしれない。