

ノート・教科書 持ち込み不可

[$R = 2.0 \text{ cal/deg}\cdot\text{mole}$, Avogadro's number: $N_A = 6.0 \times 10^{23}$, 1 cal = 4.2 J, 1 atom = $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, 重力加速度 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$]

$$dU = d'Q - pdV + \mu dN, \quad \text{定積比熱は } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad dS = \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{rev.} \quad (\text{エントロピーの定義})$$

【1】(a) 10°C の水を風呂桶に満たした ($200l$ とする)。この水を 40°C にするのに、すべて手でかき回して温めることにした。何 J の仕事が必要か。また、この仕事は体重 60kg の人が何 m 登るのに必要なエネルギーに相当するか。地球の大きさは考えず、重力加速度 g は一定とする。

(b) 同じように風呂桶の水を温めるのに、1キロワットの電熱線を用いることにした。どれくらいの時間が必要か。 $(W = \text{J/sec.})$ 電気エネルギーはすべて熱になると仮定する。)

【2】Clausius の不等式

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad \text{等号は可逆}(rev.)\text{の場合}$$

を用いて、いわゆるエントロピー増大の法則を証明せよ。(法則の成立するための条件を明確にすること) また体積 V_1 の理想気体が真空中に広がって、体積が V_2 になったときのエントロピーの変化を計算し、この過程が不可逆過程であることを示せ。

【3】Helmholz の自由エネルギーは $F = U - TS$ で定義される。

- (a) T, V, N 一定の条件のもとで不可逆過程が起こると、 F が減少することを証明せよ。
- (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のように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。この図をもとに、「1次相転移」と「過冷却」という2つの言葉について説明せよ。
- (d) 下図Aの場合のエントロピーの温度依存性を考えて図示せよ。 F とエントロピーとの関係についても説明せよ。
- (e) 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の概略を図示せよ。

【4】van der Waals の状態方程式(下式)に従う n モルの気体を考える。

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

- (a) この気体の体膨張率 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$ を求めよ。
- (b) 壓力 p を体積 V の関数として描いたとき、下図Bのようになる。図B中の曲線cのように、極大と極小が一致するときの温度 T_c (臨界温度と呼ばれる) が $T_c = \frac{8a}{27bR}$ となることを示せ。
- (c) H_2O に対して、 $a = 5.5 \times 10^6 \text{ atom cm}^6/\text{mol}^2$, $b = 30\text{cm}^3/\text{mol}$ とする。 H_2O に対する臨界温度 T_c を計算せよ。 T_c 以上の温度と、 T_c 以下の温度では H_2O の振舞いがどのように異なるか説明せよ。
- (d) 以下の設問では、温度は T_c 以上の場合だけを考える。van der Waals 気体での $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}$ が $\frac{an^2}{V^2}$ となることを示せ。ただし Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$ を適宜用いてよい。
- (e) van der Waals 気体で、下図Cのようなカルノーサイクルを作ったとする。図中のA Bの等温膨張の際に、気体のする仕事を求めよ。
- (f) A Bでの気体の内部エネルギーの変化分を求めよ。さらに、その結果を用いて温度 T_1 の高温熱源から気体が受け取った熱量 Q_1 が $nRT_1 \ln \frac{V_B-nb}{V_A-nb}$ であることを示せ。
- (g) B Cの断熱膨張の際に $T(V = nb)^{\frac{nR}{C_V}}$ が一定値となることを示せ。ただし定積比熱 C_V は温度によらない定数とする。
- (h) 設問(g)の結果を用いて $\frac{V_B-nb}{V_A-nb} = \frac{V_C-nb}{V_D-nb}$ を証明せよ。
- (i) van der Waals 気体のカルノーサイクルの効率 $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ を求めよ。

