

- (熱力学的絶対温度) 理想気体を作業物質としたカルノー・サイクルの効率を計算し、理想気体の状態方程式 ($pV = nRT$) を使って定義した絶対温度 T が熱力学的絶対温度となっていることを示しなさい。
- (熱機関の例) 図1は、2つの等積線 (isochore) と2つの断熱線 (adiabat) から成るオットー・サイクル (Otto cycle) のPV図である。これは、通常使われている車のエンジンのモデルと考える事ができ、それぞれの過程は、断熱膨張 (A) → 高温燃焼ガスの断熱膨張、等積冷却 (B) → 燃焼したガスの排気・冷却、断熱圧縮 (C) → 残ったガスのピストンによる収縮、等積加熱 (D) → 燃料の爆発、と対応づけることができる。ただし、この図で考える際は、この過程は温度の異なるたくさんの熱浴と次々に接触しながらゆっくり準静的過程を辿るサイクルを想定している。いま、作業物質を1モルの理想気体として、それぞれの過程で作業物質が吸収する(または放出する)熱量と、外界にする(または外界からされる)仕事をその過程の端の状態での温度 (T_1, T_2, T_3, T_4) をもちいて表しなさい。

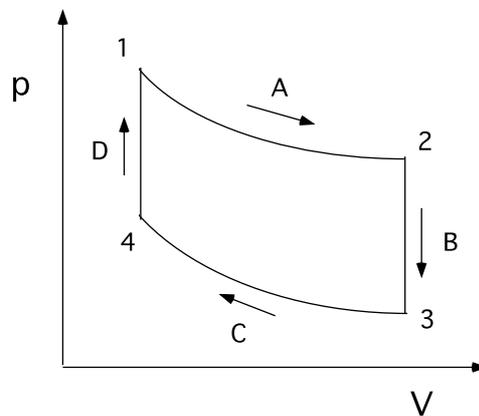


図1: オットー・サイクル

- (冷却と仕事) カルノー機関を逆運転してヒートポンプとして使用し、絶対温度 T_1 の物質から熱を徐々に奪って温度を $T_2 (< T_1)$ に下げたい。この物質の熱容量は温度に依らず C で一定であるとして、ヒートポンプに外からしなければいけない仕事 W を求めなさい。但し、室温は T_1 で一定であるとする。また、この装置をもちいて1気圧の下で室温25℃で1kgの水を冷やして氷にするにはどれだけの仕事が必要か、氷の融解熱を 80cal/g として計算しなさい。[ヒント: 物質を低温熱浴と考えて、温度 T のときそこから熱量 ΔQ を取り出し、高温熱浴(部屋)に熱量 $\Delta Q_2 = \Delta W + \Delta Q$ を放出する。ここで、可逆機関では ΔQ と ΔQ_2 の比は物質と部屋の温度によって決まっていることに注目しなさい。]
- (理想気体のエントロピー) Jouleの実験で1モルの理想気体が体積 V_1 から V_2 に自由膨張した時のエントロピーの変化を求めなさい。また、この変化を準静的等温膨張過程を使って導きなさい。
- (エントロピーと内部エネルギー) エントロピーが状態量であることから、次の関係式が成り立つことを示しなさい。

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (2)$$

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

6. (エントロピーとエンタルピー) エントロピーが状態量であることから、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (4)$$

であることを示しなさい。また、この関係を用いてエントロピーの微小変化 dS が

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (5)$$

と表されることを示しなさい。この結果を用いて、1 気圧の下で 1kg の 0 の氷を溶かして蒸発させたときのエントロピーの増加量を求めなさい。但し、氷の融解熱は 1 気圧の下で 80cal/g、水の気化熱は 1 気圧の下で 540cal/g、水の 1 気圧の下での定圧熱容量を 1cal/g · K とし計算しなさい。

[注：関係式 (5) は相転移で潜熱が発生する時には使えない。定積熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ が相転移点で発散し、定義できなくなるからである。潜熱の発生によるエントロピーの増加は $L = \Delta Q = T \Delta S$ から求めることができる。]

7. (非理想気体のエントロピー) 問5の結果から得られる関係式

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

を用いて、van der Waals の状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

に従う非理想気体の内部エネルギーとエントロピーを T と V の関数として求めなさい。ただし、定積熱容量 C_V は T に依存しないと仮定する。

8. (非理想気体の Joule-Thomson 効果) Joule-Thomson の細孔栓実験 (図2) では、体積 V_1 、圧力 p_1 の気体をピストンで断熱的に棉栓を通して押し出し、体積 V_2 、圧力 p_2 に変える。この過程の前後では、エンタルピーが保存されるがエントロピーは増加することを示しなさい。また、気体の温度変化が Joule-Thomson 係数

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

によって、 $T_2 - T_1 = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H (p_2 - p_1)$ と与えられることを示しなさい。

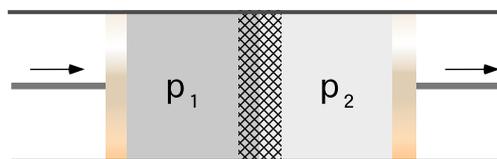


図 2: ジュール・トムソン (Joule-Thomson) 過程

9. (van der Waals 気体の Joule-Thomson 係数) van der Waals の状態方程式に従う非理想気体の Joule-Thomson 係数が、 a 、 b が小さいとして、その 1 次までの近似で

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

となることを示しなさい。また、 $T_{inv.} = 2a/bR$ で定義される逆転温度より高温と低温での温度変化の仕方を説明しなさい。