

熱力学/2002年度試験/担当 佐々

2002/09/02 15:00-16:30 実施 教科書・ノート持ち込み不可

a, b を正の定数とする。状態方程式

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (1)$$

にしたがう気体をファンデルワールス気体とよぶ。 b は 1 モルの分子が占有する体積であり、 $V > Nb$ がなりたっている。 $T > T_c = \frac{8a}{27Rb}$ のとき、 P は V の関数として単調減少になる。以下での温度は全てこの条件をみたすとし、次の設問に答えよ。

(1) 物質質量 N のファンデルワールス気体を箱に閉じ込めて温度 T の等温環境におく。ピストンを使って体積を V_0 から V_1 まで準静的に変化させるとき、ピストンが気体にする仕事 W を求めよ。

(2) 前問の準静的変化のかわりに、体積を V_0 から V_1 まで急激に変化させる。このときピストンが気体にする仕事 W' と前問の W の大小関係を答えよ。答えだけでよい。

(3) 第 2 種永久機関が存在しないことから前問の大小関係を導け。

(4) 気体の自由エネルギーを F 、エントロピーを S とする。 F を U, T, S によってあらわせ。

(5) 気体の内部エネルギー U を (T, V) の関数として考える。エネルギー方程式

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

を導け。

(6) ファンデルワールス気体の内部エネルギーは、 T のある関数 ϕ をつかって

$$U(T, V) = \phi(T) - \frac{aN^2}{V} \quad (3)$$

とあらわせることをしめせ。

(7) 体積 V_1 の断熱箱が壁によって二つに仕切られている。その一方に物質質量 N のファンデルワールス気体を封じ込め、他を真空にする。平衡状態が実現したあとで、突然、仕切り壁を除くと、気体は自発的に膨張して箱全体の体積を占める。この過程を断熱自由膨張と呼ぶ。気体が最初に封じ込められた部分の体積を V_0 、その時の温度を T_0 、壁を除いて十分時間が経った後の温度を T_1 とする。実験を行ったところ

$$T_1 - T_0 = \frac{2a}{5R} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (4)$$

という結果を得た。断熱自由膨張の前後において、気体の内部エネルギー U は一定に保たれる。この理由を述べよ。

(8) このファンデルワールス気体の内部エネルギーと (定積) 熱容量を求めよ。

(9) 物質質量 N のファンデルワールス気体を箱に閉じ込めて温度 T の等温環境におき、ピストンを使って体積を V_0 から V_1 まで準静的に変化させる。気体が環境からうけとる熱 Q と気体のエントロピー変化をもとめよ。

(10) 物質質量 N の温度 T_0 ファンデルワールス気体を体積 V_1 の断熱箱に閉じ込める。体積を一定にたもったまま温度を T_0 まで上昇させる。この過程での気体のエントロピー変化を求めよ。

(11) 問 (7) の断熱自由膨張での気体のエントロピー変化を求めよ。

(12) 問 (7) の断熱自由膨張が不可逆であることを説明せよ。