

8. (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。

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

この結果を用いて、理想気体の内部エネルギーが温度のみに依存し体積によらないこと (ジュールの法則) を証明しなさい。

9. (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、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (5)$$

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

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (6)$$

と表されることを示しなさい。

10. (潜熱とエントロピー) 1 気圧の下で 100g の 20℃ の水に 0℃ の氷を入れて温度を 5℃ に下げるには何 g の氷が必要か。また、このときエントロピーはどれだけ増加するか求めなさい。ただし、この水と氷の入った容器は断熱壁で囲まれ熱の出入りはないものとする。氷の融解熱は 1 気圧の下で 80cal/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。必要であれば、 $\ln(293/278) = 0.053$, $\ln(278/273) = 0.018$ を用いなさい。

11. (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 20℃ 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。]

12. (TS 図上でのサイクル) カルノー・サイクルを TS 図で描くと 2 二つの直行する辺が温度軸とエントロピー軸に平行な長方形となる。この長方形の面積は pV 図で描かれたカルノー・サイクルの面積に等しいことを示しなさい。一般に、どのようなサイクルでも pV 図で描いたときにできる図形の面積と、 TS 図で描いた時にできる図形の面積とは必ず等しくなることを

$$dU = TdS - pdV \quad (7)$$

を用いて示しなさい。 T と $T + \Delta T$ に対応する 2 つの等温線と、体積が V と $V + \Delta V$ に対応する 2 つの等積線とで囲まれたサイクル図を pV 平面と TS 平面で描くと、 ΔT , ΔV が小さいときどちらも平行四辺形となる。この 2 つの平行四辺形の面積が等しいことを用いて、マクスウェルの関係式 (4) を証明しなさい。

13. (非理想気体のエントロピー) 問 8 の結果を用いて、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。