統計物理学 1 演習　　No.8　　97/11/27

1. 1 モルの気体が van der Waals の状態方程式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

に従い、その内部エネルギーが

$$U = cT - \frac{a}{V}$$

と表されるとしよう (P は圧力、V は体積、T は絶対温度、R は気体定数、a、b、c は定数)。このとき、以下の問いに答えよ。

(1) 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_P を求めよ。

(2) 温度 T_1、体積 V_1 の状態から体積 V_2 の状態まで真空中に断熱自由膨張したときの温度変化を求めよ。

(3) 温度 T_1、体積 V_1 の状態から体積 V_2 の状態まで断熱準静的変化したときの温度変化を求めよ。

2. 熱力学第二法則は次のように述べることが出来る。

ケルヴィン卿の原理「一様な温度をもつ一つの熱源から熱を取り出しこれを仕事に変換するだけで、他には何の結果も残さないような過程は実現不可能である。」

この原理に基づいて熱機関の効率について考察しよう。

(1) 理想気体が温度 T の熱源に接触ながら等温膨張する過程を考える。理想気体のエネルギーは温度のみによるから、この過程では考えている理想気体のエネルギーは変化しない。したがって、この気体のした仕事は熱源から吸収した熱に等しい。すなわち、熱は仕事に完全に変換された。この過程がケルヴィン卿の原理に反しない理由は何か。

(2) 温度 t_1, t_2 $(t_1 < t_2)$ の二つの熱源の間で働く循環的 (過程の終りに始めの状態に戻る) 熱機関を考える。1 サイクルの間に行う仕事を L、高熱源 t_2 で吸収する熱を Q_2、低熱源 t_1 へ放出する熱を Q_1 とする。$L > 0$ のとき、$Q_2 > 0, Q_1 > 0$ であることを証明せよ。(ヒント：$Q_1 \leq 0$ としてケルヴィンの原理に反することを示せ。このとき、熱源 t_2 から熱源 t_1 へは熱伝導により熱を与えることができることを用いよ。)

(3) さらに上と同じ熱源の間で働く第二の熱機関を考え、L', Q_2', Q_1' を第一の熱機関の L, Q_2, Q_1 に対応する量とする。N, N' を正の整数として、$Q_2/Q_2' = N'/N$ と書ける。第一の熱機関が可逆ならば $Q_2/Q_1 \geq Q_2'/Q_1'$ であることを以下の手順にしたがって示せ。

i. 第二の熱機関を N' サイクルと第一の熱機関を逆向きに N サイクル行う過程を考える。このとき、二つの熱機関が行う仕事の総量を $L_{\rm total}$, 熱源 t_1 に放出する熱の総量を $Q_{1,\rm total}$ とすると、$L_{\rm total} = -Q_{1,\rm total}$ であることを示せ。

ii. ケルヴィンの原理を用いて、$L_{\rm total} \leq 0$ を示せ。

iii. $Q_2/Q_1 \geq Q_2'/Q_1'$ を示せ。

(4) 第二の熱機関もまた可逆ならば、$Q_2/Q_1 = Q_2'/Q_1'$ であることを示せ。

(5) 熱機関の効率を $\eta = L/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2$ と定義する。上の結果から、同じ温度 t_1, t_2 で働いている可逆熱機関の効率はすべて同一であり、不可逆な熱機関の効率は可逆熱機関の効率を超えない、ということが示せた。1 モルの理想気体が行うカルノーサイクルを考え、$\eta = 1 - T_1/T_2$ を示せ。ただし、カルノーサイクルとは以下のような可逆循環過程 (可逆サイクル) である。ある状態 A(温度 T_2) から等温膨張を行い状態 B に移る。次に、(準静的) 断熱膨張を行い温度 $T_1 (< T_2)$ の状態 C に移る。さらに、等温圧縮により状態 D に移る。最後に、(準静的) 断熱圧縮により最初の状態 A に戻る。