

統計熱力学 レポート 第10回 菊竹 航 940607J

1. 1molの鉄の各原子は、3自由度の運動エネルギーと3自由度のポテンシャルエネルギーを持ち、各自由度に対して、平均 $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが与えられるので、一原子の平均のエネルギーは、

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{6}{2} k_B T = 3 k_B T$$

(したがって、求める内部エネルギーは $N_A \gg 1$ より)

$$U \approx N_A \langle \epsilon \rangle \quad \therefore U = 3 N_A k_B T \quad \rightarrow \text{デュロンの法則}$$

$$= 7.48 \times 10^3 \text{ J}$$

2.

- (i) 仕事の定義から、 $W_1 = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$.

理想気体の状態方程式から $P = nRT \frac{1}{V}$ より、 $W_1 = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = -nRT \log \frac{V_B}{V_A}$
この過程は等温変化なので、内部エネルギーの変化がなく、エネルギーの保存則より、 $0 = Q_1 + W_1$.

$$\therefore Q_1 = nRT \log \frac{V_B}{V_A}$$

以上より、 $W_1 = -P_A V_A \log \frac{V_B}{V_A}$, $Q_1 = P_A V_A \log \frac{V_B}{V_A}$, $\Delta U_1 = 0$.

- (ii) 仕事は定圧変化の部分でのみ成されるので、 $W_2 = -(V_B - V_A) P_B$.

(モル比熱として、一般に、 $\Delta U = nC \Delta T = \frac{C}{R} \Delta(PV)$ とおき、この気体が単原子分子気体なので、定積モル比熱 $C_V = \frac{3}{2} R$, 定圧モル比熱 $C_P = \frac{5}{2} R$ より、

$$\Delta U_2 = \frac{3}{2} (P_B V_A - P_A V_A) + \frac{5}{2} (P_B V_B - P_B V_A) = -\frac{3}{2} P_A V_A + \frac{5}{2} P_B V_B - P_B V_A.$$

$$P_A V_A = P_B V_B = nRT \text{ より、}$$

$$\Delta U_2 = P_B V_B - P_B V_A = (V_B - V_A) P_B.$$

$$\Delta U_2 = Q + W \text{ より} \quad Q = 2 P_B (V_B - V_A)$$

以上より、

	(i)	(ii)
W	$-P_A V_A \log \frac{V_B}{V_A}$	$-(V_B - V_A) P_B$
Q	$P_A V_A \log \frac{V_B}{V_A}$	$2 P_B (V_B - V_A)$
ΔU	0	$P_B (V_B - V_A)$

菊竹 航 940607J.

3. ファンデルワールスの状態方程式

$$(p + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT.$$

仕事の定義より.

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV.$$

状態方程式より.

$$p = -a \frac{n^2}{V^2} + \frac{nRT}{V - nb}.$$

より

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \left(-a \frac{n^2}{V^2} + \frac{nRT}{V - nb} \right) dV$$

$$= a n^2 \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right) + nRT \log \frac{V_f - nb}{V_i - nb}.$$

4. エネルギー保存則より.

$$U = Q - W.$$

断熱変化ゆえに $Q = 0$ $\therefore U = -W.$

仕事の定義より.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

理想気体の状態方程式より. $p = \frac{nRT}{V}.$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \begin{cases} W = nRT \log \frac{V_2}{V_1} \\ U = -nRT \log \frac{V_2}{V_1} \end{cases}$$