

5.9/2016 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 四名

女子 三名

計七名

質問内容

二回生

1. 教科書(マッカーリ・サイモン)の問題で、ファンデルバルス気体について圧縮因子を種々の温度で求め、それを図示するというもので、どうアプローチしたらよいかわからないので教えてほしい。(女子三名)
2. 熱力学のプリントの設問で、理想気体の状態方程式と与えられた条件から、分子数や体積を求める問題、気体について P-V 図で表した種々の膨張-圧縮過程で出入りする熱エネルギーや仕事エネルギーを求める問題が全くわからないのでおしえてほしい(男子一名)。
3. $dS > \delta Q/T$ をどのように証明(説明)したらよいかわからない(男子一名)。
4. $\delta Q/T$ が保存量になることを、理想気体の場合について示すことを求められているが、どうすればよいかわからない(男子一名)。
5. エントロピーを乱雑さで説明するところがよくわからないので教えてほしい(男子二名)。

回答内容

1. 圧縮因子 Z の説明、理想気体では Z は常に1であること、van der Waals の状態方程式の導き方と、パラメーターの次元、等々について説明の後、描くことを求められている図は $P-Z$ 図なので、種々の圧力に対して、van der Waals の状態方程式から各圧力における気体の体積を求め、それらの値から $Z = PV/RT$ を各圧力に対してプロットすればよい。またこの目的にはエクセルを知っていれば便利、と回答した。(実際には種々の V に対して P を計算する方が簡単だが、学生たちには、その方法は教えなかった。)
2. 学生が解けないとした問題を 5 題ほど順番に解いていった。各問とも多少の説明を加えた後学生自身に解かせた。自分で解けた分、理解が進んだようであった。
3. 大抵の教科書には、クラウジウスの不等式 $dS > \delta Q/T$ の説明が載っている。(マッカーリ・サイモンでは式 20. 18 から 20. 22 を参考にすればよい、と回答。)
4. 熱力学の第一法則を $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$ と書いたとき、内部エネルギーは状態量

であるが、右辺の δQ 、 PdV は状態量ではないこと、特に PdV も状態量ではないことを説明した後、この式の両辺を T で除した $dU/T = \delta Q/T - P/T \cdot dV$ について考えると、理想気体では dU/T は温度だけの関数であるので、状態量であること、また右辺の第二項の $P/T \cdot dV$ は、理想気体では $nR/V \cdot dV = nRd \ln V$ と表せるので、状態量であることがわかる。これより $\delta Q/T$ は状態量(エントロピー)でなければならないことがわかる、と回答。(ここでは $\delta Q/T$ が完全微分であることを示す方法については触れなかった。)

5. 熱力学では系がどのような原子・分子から構成されているかは問題にしないので、熱力学で習ったエントロピーを、「乱雑さ」など、分子論的な概念と結びつけて考えることは難しい。エントロピーの分子論的な説明には統計力学の基礎知識が必要である。エントロピーを定義する基本の式は、

$$S = k_B \ln W$$

で、 W は場合の数 (とり得る状態の数) である。従って、場合の数が大きいほどエントロピーは大きくなる。例えば体積が倍になったとき、エントロピーがどれだけ増加するかは熱力学の式から答えることができるが、場合の数を用いると、分子が存在できる状態の数としてとらえることができるので、「乱雑さ」の概念に沿って説明することができる。さらに上式からはエントロピーの絶対値が求められるので、He, Ar それぞれ理想気体として、気体1モルのもつエントロピーはいずれが大きいか、の問いに答えることができるが、量子論と統計力学の基礎が必要になる、と回答。

5.11/2016 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

二回生

質問内容

1. 9日に質問した熱力学のプリントの箇所は、ほぼ理解できるようになった。念のために前回解答しなかったP-V図について見てほしい。また教科書(マッカーリ・サイモン)のP-V図(図20.3)に示された諸過程の仕事エネルギー、熱エネルギーを求めるところを見てほしい。これらと

は別に、もう一つの教科書(物理化学 II)の例題に関して、定圧、定容熱容量の意味と区別、例題の解答がよくわからないので教えてほしい。

回答内容

1. プリント及び教科書のP-V図で表される種々の過程について、学生の解答を補足するやりか方で質問に答えた。すくなくともこの種の問題には、学生は自分の力だけで解答できる自信がっていたようであった。

比熱については、比熱の定義、定圧、定容過程の熱量変化、エンタルピーの定義、それから導かれる定圧、定容熱容量(比熱)の定義、熱容量の差 $C_p - C_v$ について説明した上で、 $C_p > C_v$ となる理由を補足した。これ等の定義式と意味が明らかになれば、気体のエンタルピー変化を熱容量を用いて答える例題には容易に答えることができる、と回答。

ただし、熱力学量(例題ではエンタルピー)と熱容量 C_p, C_v の定義に関して、モル当たりなのかそうでないのか、曖昧になっているので注意するように言った。

以上