熱力学 A(担当:加藤岳生)　試験問題　2018 年 7 月 27 日 2 時限 (試験時間 90 分),
解答用紙: A4 両面 2 枚綴 1 冊, 計算用紙: 1 枚, 関数電卓のみ持込可 (携帯電話は不可)

電卓を忘れた場合は、計算できるところまで計算して書き残せ. (若干の減点を行う.)

$\boxed{\text{第 1 問}}$ 以下の設問に答えよ.

(1) 以下の 2 変数関数 $f(x,y)$ に対して, 偏微分 $\dfrac{\partial f}{\partial x}$, $\dfrac{\partial f}{\partial y}$ を計算せよ.

(a) $f(x,y) = ax^2 + by^2$, (a, b は定数).　　(b) $f(x,y) = e^{xy}$.

(2) 以下の 2 変数関数 $z = f(x,y)$ に対して, 全微分公式を微分形式を用いてかけ.

(a) $f(x,y) = ax^2 + by^2$, (a, b は定数).　　(b) $f(x,y) = axy$, (a は定数).

(3) 以下の微分形式が完全微分か, 不完全微分か, 判定せよ. 根拠を明記すること.

(a) $dz = 2xy\,dx + x^2\,dy$,　　(b) $dz = y\,dx - x\,dy$.

(4) 以下の偏微分に関する恒等式を示せ.

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

(5) 理想気体の定積モル比熱を C_V, 定圧モル比熱を C_P とし, 気体定数を R としたとき, 理想気体に対するマイヤーの関係式 $C_P - C_V = R$ を導け.

(6) 熱力学の第一法則を用いて, 理想気体の準静的断熱過程において, ポアソンの関係式 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ ($\gamma = C_P/C_V$) を示せ. 気体の理想内部エネルギーが $U = nC_VT$ とかけること, および理想気体に対するマイヤーの関係式 $C_P - C_V = R$ を用いてよい.

(7) 35°C の室内で −10°C の氷 100g が融けて 30°C の水になるときのエントロピー変化を求めよ. また室内と氷をあわせた全系のエントロピー変化はどうなるか. 氷の定圧比熱を $2.10\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$, 水の定圧比熱を $4.19\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$, 氷の融解熱を $333\mathrm{J\cdot g^{-1}}$ とする. ただし, 室温は変化しないものとし, 0°C = 273.15K を用いてよい.

(8) Maxwell 関係式のうちの 1 つ, $\left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ の導出方法を簡単に説明せよ.

$\boxed{\text{第 2 問}}$ 以下の設問に答えよ.

(1) エネルギー方程式 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ を導出せよ.

図 1(a) のように一辺が L の直方体の容器内を N 個の光子がさまざまな方向に運動している. 光子の運動量の大きさ p は一定であるとすると, 光子の速度を (c_x, c_y, c_z) としたとき光子の運動量の x 成分は $p_x = pc_x/c$ (c は光速) で与えられる. 図 1(b) のように x 軸と直交する壁 A に光子が衝突するとき, 衝突の前後で壁に平行な方向の光子の運動量および光子のエネルギーは保存しており, 光子は壁に力積の $2p_x$ を与える.

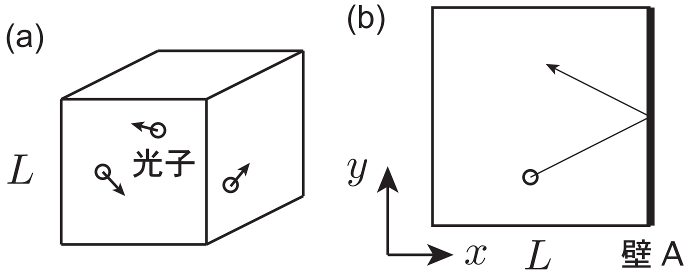

図 1:

(2) 気体分子運動論の考え方を用いて, 光子の集団が壁に与える平均圧力 P, 容器内の全光子のエネルギー $U = NE$(N は光子数, E は光子 1 つあたりのエネルギー), 容器の体積 $V = L^3$ の間には, $PV = \dfrac{U}{3}$ の関係が成り立つことを示せ. ただし, 光子の速度の二乗平均は等方的である ($\bar{c_x^2} = \bar{c_y^2} = \bar{c_z^2}$) としてよく, 光子のエネルギー E と運動量 p の間に $pc = E$ の関係が成り立つことを用いて良い.

(3) 単位体積あたりの内部エネルギー $u = U/V$ および圧力 P は体積 V によらないとする。エネルギー方程式 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ を u を用いて書き直し、(2) の結果を使うことで、単位体積あたりのエネルギー u が温度 T の 4 乗に比例することを示せ (シュテファン-ボルツマンの法則).

(4) 内部エネルギーを $U = uV = AT^4V$ と表す (A は定数). このとき, 準静的断熱過程で成り立つ関係式 $VT^\alpha =$ (一定) を導出し, α を決めよ.

$\boxed{\text{第 3 問}}$ 以下の設問に答えよ.

(1) クラペイロン-クラウジウス関係式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q(T)}{T(V_G - V_L)}$$

を考える (V_G は気体 1 モルの体積, V_L は液体 1 モルの体積, $q(T)$ は 1 モルあたりの潜熱). 液体の体積が無視でき ($V_G - V_L \simeq V_G$), 気体は理想気体の状態方程式を満たすものと近似し, 潜熱が温度に依存しない定数とする. これらを用いて、クラペイロン-クラウジウスの近似式

$$\log P = -\frac{q}{RT} + \text{const.}$$

を導出せよ。また、ベンゼンの 1 気圧での沸点は 80°C, 1 モルあたりの潜熱は $q = 3.1 \times 10^4 \mathrm{J/mol}$ である。ベンゼンの沸点が 25°C となる気圧をクラペイロン-クラウジウスの近似式を用いて概算せよ. 気体定数を $R = 8.31 \mathrm{J/K \cdot mol}$ とする.

(2) 1 モルのファン-デル-ワールス気体の状態方程式、およびエネルギーは

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \qquad U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$$

で与えられる (a, b, C_V, U_0 は定数, R は気体定数)。エントロピー S を求めよ。また、準静的断熱過程における T と V の関係を示せ。

(3) 一般のマイヤー関係式

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

を導出せよ。[Hint: 難問. できなくても気にしない. いくつかの方法があるが, 一番簡単なものは, 2 変数関数 $U(T,P)$ を $U(T,V(T,P))$ と読み直して、合成関数の微分公式を導出し、それを式変形に使い、最後にエネルギー方程式を使うものである.]