

熱力学 A(加藤岳生担当) 期末試験用の練習問題 第 12 講配布 (2018.7.2)

試験問題の勉強用に作成した練習問題です。授業ノートを復習しながら、問いてみてください。期末試験では類似の問題を必ず出します。ただし、優を正しく判定するため、実力問題 (=類似ではない問題) も出します。

基本問題

問題 1. 以下の関数  $f(x, y)$  に対して、偏微分  $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}$  を計算せよ。

(1)  $f(x, y) = x^2y + y^3$ , (2)  $f(x, y) = e^x \cos y$

問題 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。

(1)  $f(x, y) = x^2y + y^3$ , (2)  $f(x, y) = e^x \cos y$

問題 3. 以下の微分形式が完全微分か、不完全微分か、判定せよ。

(1)  $dz = 3x^2y^2 dx + 2x^3y dy$ , (2)  $dz = \cos y dx - x \sin y dy$

問題 4. 以下の偏微分に関する恒等式を示せ。[Hint: (3) は (1),(2) を組み合わせる.]

(1)  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1$  (2)  $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  (3)  $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$

問題 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、マイヤーの関係式  $C_P - C_V = R$  を導け。

問題 6. 理想気体の準静的断熱過程において、ポアソンの関係式  $PV^\gamma = \text{const.}$  を導き、 $\gamma$  を定積モル比熱  $C_V$  と定圧モル比熱  $C_P$  によって書きあらわせ。

問題 7. 理想気体のエントロピーを温度  $T$ , 体積  $V$  の関数として求めよ。また準静的断熱過程において、エントロピーが一定であることを確かめよ。

問題 8. エントロピーの数値計算:

(1) 単原子分子の理想気体 1 モルが  $0^\circ\text{C}$ , 1 気圧から  $100^\circ\text{C}$ , 2 気圧に変化したときのエントロピー変化を求めよ。理想気体の定圧モル比熱を  $C_P = (5/2)R = 20.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  とする。[Hint: 問題 7 の答えを用いてよい.]

(2)  $20^\circ\text{C}$  の室内で  $-5^\circ\text{C}$  の氷 100g が融けて  $20^\circ\text{C}$  の水になるときのエントロピー変化を求めよ。また室内と水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  $2.10\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 水の定圧比熱を  $4.19\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 氷の融解熱を  $333\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$  とする。ただし、室温は変化しないものとする。

問題 9. 熱力学の第一法則を、内部エネルギー、体積、エントロピーの微小変化、 $dU, dV, dS$  の関係式(微分形式)としてかけ。また、ヘルムホルツの自由エネルギー、エンタルピー、ギブスの自由エネルギーの定義を書き、それらの微小変化について微分形式としてかけ。最後にこの 4 つの微分形式から導かれる 8 つの熱力学関係式および 4 つの Maxwell 関係式を導け。(最終的には教科書をみなくてもかけるようにせよ!)

問題 10. クラペイロン-クラウジウス関係式  $\frac{dP}{dT} = +\frac{q(T)}{T(V_L - V_S)}$  を利用して、氷の融点が圧力によってどのように変化するかを議論せよ ( $V_L$  は液体の体積,  $V_S$  は固体の体積,  $q(T)$  は潜熱)。 $0^\circ\text{C}$  における氷および水の 1g 辺りの体積はそれぞれ  $1.0907\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $1.00013\text{cm}^3/\text{g}$ , 氷の潜熱を  $335\text{J/g}$  とする。特に気圧を 1 気圧から 2 気圧にしたとき、融点はどれくらい変化するか、概算せよ。

## 応用問題

問題 11. 以下の 4 つの準静的過程からなるサイクル (Otto サイクルという) を考える. (a) 体積  $V = V_1$  での準静的等積加熱 ( $T_A \rightarrow T_B, T_B > T_A$ ), (b) 体積  $V = V_1$  から体積  $V = V_2$  への準静的断熱膨張 ( $T_B \rightarrow T_C, T_B > T_C$ ), (c) 体積  $V_2$  における準静的等積冷却 ( $T_C \rightarrow T_D, T_C > T_D$ ), (d) 体積  $V = V_2$  から体積  $V = V_1$  への準静的断熱圧縮 ( $T_D \rightarrow T_A, T_D < T_A$ ). 作業物質を理想気体とし、その比熱比を  $\gamma$  とすると、このサイクルの熱効率が  $\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$  となることを示せ。またこの熱効率は準静的カルノーサイクルより低いことを示せ。

問題 12. 以下のエネルギー方程式を導出せよ:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (2) \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

問題 13. 以下の式を示せ:  $U = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)\right)_V$ .

問題 14.  $U$  を内部エネルギー,  $H = U + PV$  をエンタルピーとして、以下の式を示せ:

$$(1) C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad (2) C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

## 本当に眠れぬ夜のために

問題 15. 等温圧縮率を  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ , 断熱圧縮率を  $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$  と定義する。このと

き一般に  $\kappa_S = \frac{C_V}{C_P} \kappa_T$  が成立することを下記の手順に従って示せ:

(1) 断熱条件 ( $dQ = dU + p dV = 0$ ) を、内部エネルギーを  $U = U(P, V)$  と  $P, V$  の関数とみなして書き直し、 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$  を  $P, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$  で書きあらわせ。断熱条件ではエントロピーは変化しないことに注意。

(2)  $U = U(T, V)$  と  $T, V$  の関数とみて、 $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$  を  $C_V$  と  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$  で書きあらわせ。問題 4 の (2) の式を用いてよい。[注意: この設問は断熱条件ではない.]

(3)  $U = U(T, P)$  と  $T, P$  の関数とみて、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$  を  $P, C_P$  と  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$  で書きあらわせ。

(4) (2), (3) の結果を (1) に代入することで、 $\kappa_S = \frac{C_V}{C_P} \kappa_T$  を示せ。問題 4 の (3) の式を用いてよい。