

2016 年度 S セメスター 熱力学
(担当：加藤雄介) 2016.07.20
第 09 回 (06/10) に関連した問題

理解度確認問題

第 01 問

Carnot の原理から Kelvin の原理を導け。

第 02 問

Kelvin の原理から Carnot の原理を導け。

第 03 問

Kelvin の原理から Clausius の原理を導け。

第 04 問

Clausius の原理から Kelvin の原理を導け。

第 05 問

換算熱とは何か。

第 06 問

Carnot の原理に基づき、系が受け取る換算熱は、始状態と終状態にのみ依存する事を示せ

第 07 問

エントロピーの定義を述べよ。

第 08 問

エントロピーを用いると熱力学第二法則を記述するのにどんな有用性があるか。

2016 年度 S セメスター 熱力学
(担当：加藤雄介) 2016.07.20
第 10 回 (06/17) に関連した問題

理解度確認問題

第 01 問

理想気体のエントロピーを求めよ。

第 02 問

温度 T の熱源が熱 Q を受け取ったとき、熱源のエントロピーはどれだけ変化するか。

補足問題

第 1 問

物質 A, B は断熱壁に囲まれた容器内にあり、両者の間は固定された断熱壁で仕切られている。このときの A, B それぞれの始状態における温度、体積、モル数を (T_j, V_j, N_j) ($j = A, B$) とする。ただし $T_A \neq T_B$ とする。両者を仕切る壁を固定された透熱壁に置き換えてしばらくすると、A と B は熱平衡になり、両者の温度は等しくなった (それぞれの体積とモル数は変わらない)。A, B それぞれの定積熱容量 C_A, C_B が温度に依存しないものとして、この熱接触過程におけるエントロピー変化を求めよ。またそれが正であることを示せ。

2016 年度 S セメスター 熱力学
(担当: 加藤雄介) 2016.07.20

第 11 回 (06/24) に関連した問題 (*は発展的問題)

理解度確認問題

第 01 問 次の主張は正しいか?

1. 「理想気体の温度が上がるとき、理想気体のエントロピーは必ず増えている。」
2. 「理想気体の温度が下がるとき、理想気体のエントロピーは必ず減っている。」
3. 「熱源の温度は一定なので、熱源のエントロピーは常に一定である。」
4. 「系が外部から熱を受け取るとき、系のエントロピーは必ず増える。」
5. 「系が外部へ熱を与えるとき、系のエントロピーは必ず減る。」

第 02 問

ファンデルワールス状態方程式と定積熱容量の式から、内部エネルギーの表式と、エントロピーの表式を導け。

第 03 問

前問の結果を用いてファンデルワールス気体の断熱曲線の表式を導け。

補足問題

第 1 問 エネルギー方程式の導出 (カルノーサイクルを用いる導出)*

高温熱源 (温度 T) と低温熱源 (温度 $T - \Delta T$) の間で動くカルノーサイクル $A \rightarrow B$ 等温準静的膨張過程 (P_0, V_0) \rightarrow ($P_0 + \Delta P, V_0 + \Delta V$)

$B \rightarrow C$ 断熱準静的膨張過程 ($P_0 + \Delta P, V_0 + \Delta V$) \rightarrow ($P_0 + \Delta P'', V_0 + \Delta V''$)

$C \rightarrow D$ 等温準静的圧縮過程 ($P_0 + \Delta P'', V_0 + \Delta V''$) \rightarrow ($P_0 + \Delta P', V_0 + \Delta V'$)

$D \rightarrow A$ 断熱準静的圧縮過程 ($P_0 + \Delta P', V_0 + \Delta V'$) \rightarrow (P_0, V_0)

を一般の物質で考える。以下偏微分が現われるときには A の状態で取るものとする。

1. カルノーの定理を用いて熱効率を $T, \Delta T$ で表せ。
2. 高温熱源から受け取る熱 Q を $\mathcal{O}(\Delta V)$ の精度 (ΔV よりも高次の量は無視する) で表すと

$$Q \sim \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + P_0 \right) \Delta V \quad (1)$$

となることを示せ。

3. このサイクルが外部にする仕事 W を $\mathcal{O}(\Delta V \Delta T)$ の精度で表すとき ABCD は平行四辺形として近似してよい。そのことを用いて

$$W \sim \Delta P \Delta V' - \Delta P' \Delta V \sim \left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_S - \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_S \right) \Delta V \Delta T$$

となることを示せ。

第 02 問*

圧縮率の表式を書け。

第 03 問 断熱圧縮率と等温圧縮率*

断熱圧縮率と等温圧縮率はどちらが大きいか。

第 04 問 偏微分を用いた問題 I*

断熱圧縮率と等温圧縮率、定圧熱容量、等積熱容量の間には

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_v}{C_p} \quad (2)$$

が成り立つことを示せ。

第 05 問 偏微分を用いた問題 II*

$$C_p - C_v = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (3)$$

を示せ。また右辺が正になることを示せ。

2016 年度 S セメスター 熱力学
担当：加藤雄介) 2016.07.20

第 12 回 (07/08) に関連した問題「ファンデルワールス気体の内部エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー」(*は発展的問題)

理解度確認問題

第 01 問 エネルギー方程式

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P$$

を導け。

第 02 問 ファンデルワールス気体の断熱自由膨張

ファンデルワールス気体の断熱自由膨張で温度は上がるか下がるかわらないか。またエントロピーはどれだけ変化するか。

第 03 問

ヘルムホルツの自由エネルギー F の自然な変数は何か。 F の自然な変数についての偏微分はどのように与えられるか。

第 04 問 ヘルムホルツの自由エネルギーのグラフの概形 I

T を一定にしたとき、体積 V の関数としてヘルムホルツの自由エネルギーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 05 問 ヘルムホルツの自由エネルギーのグラフの概形 II

V を一定にしたとき、温度 T の関数としてヘルムホルツの自由エネルギーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

補足問題

第 1 問 自然な変数を用いた理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー

理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーを自然な変数を用いて表せ。

2016 年度 S セメスター 熱力学
(担当: 加藤雄介) 2016.07.20

第 13 回 (07/15) に関連した問題 (*は発展的問題)

理解度確認問題

第 01 問

ギブスの自由エネルギー G の自然な変数は何か。 G の自然な変数についての偏微分はどのように与えられるか。

第 02 問 ギブスの自由エネルギーのグラフの概形 I

T を一定にしたとき、圧力 P の関数としてギブスの自由エネルギーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 03 問 ギブスの自由エネルギーのグラフの概形 II

P を一定にしたとき、温度 T の関数としてギブスの自由エネルギーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 04 問

融解曲線の温度依存性 $p_m(T)$ と固体相、液体相それぞれの密度の大小関係にはどのような関係があるか。

補足問題

第 01 問 自然な変数を用いた理想気体のギブスの自由エネルギー

理想気体のギブスの自由エネルギーを自然な変数を用いて表せ。

第 02 問

圧力 $p_v(T)$ 、温度 T の下で、液体がすべて気体になったとする。この時の 1 モルあたりの潜熱を 1 モルあたりの液体の内部エネルギー $u_1(T)$ 、気体の内部エネルギー $u_2(T)$ 、1 モルあたりの液体の体積 $v_1(T)$ 、気体の体積 $v_2(T)$ 、 $p_v(T)$ 、 T のうち必要なものを用いて表せ。

第 03 問 液体気体転移でのエントロピー変化

圧力 $p_v(T)$ 、温度 T の下で、 N モルの液体がすべて気体になったとする。この過程を実現する準静的過程として熱源 (温度 $T + 0 (> T)$) と接触しつつ膨張する過程における換算熱を求め、系の 1 モルあたりのエントロピー変化 Δs を、1 モルあたりの液体の内部エネルギー $u_1(T)$ 、気体の内部エネルギー $u_2(T)$ 、1 モルあたりの液体の体積 $v_1(T)$ 、気体の体積 $v_2(T)$ 、 $p_v(T)$ 、 T のうち必要なものを用いて表せ。

第 04 問 液体気体共存状態でのギブスの自由エネルギー*

前問の結果を踏まえて、液体気体共存状態では液体気体両相の 1 モルあたりのギブスの自由エネルギー

$$g_i(T) = u_i(T) + p_v(T)v_i(T) - s_i(T)T, \quad i = 1, 2 \quad (4)$$

は等しいこと、 $g_1(T) = g_2(T)$ を示せ (相平衡の条件)。

ヒント: 前問の結果で $\Delta s(T) = s_2(T) - s_1(T)$ とする。

第 05 問 2 相共存状態 $Nv_1(T) < V < Nv_2(T)$ での 1 モルあたりのヘルムホルツの自由エネルギー*

2 相共存状態 $Nv_1(T) < V < Nv_2(T)$ での 1 モルあたりのヘルムホルツの自由エネルギー $f(T, V/N)$ のグラフを f を縦軸、 V/N を横軸にして描け。

第 06 問*

内部エネルギー U の自然な変数は何か。 U の自然な変数についての偏微分はどのように与えられるか。

第 07 問*

エンタルピー H の自然な変数は何か。 H の自然な変数についての偏微分はどのように与えられるか。

第 08 問 内部エネルギーの自然な変数*

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P \quad (5)$$

を導け。また、

$$F = -S^2 \left. \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{U}{S} \right) \right|_V, \quad H = -V^2 \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{U}{V} \right) \right|_S,$$

を導け。

第 09 問 エンタルピーの自然な変数*

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = V \quad (6)$$

を導け。また、

$$G = -S^2 \left. \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{H}{S} \right) \right|_P, \quad U = -P^2 \left. \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{H}{P} \right) \right|_S,$$

を導け。

第 10 問 内部エネルギーのグラフの概形 I*

S を一定にしたとき、体積 V の関数として内部エネルギーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 11 問 内部エネルギーのグラフの概形 II*

V を一定にしたとき、エントロピー S の関数として内部エネルギーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 12 問 エンタルピーのグラフの概形 I*

S を一定にしたとき、体積 P の関数としてエンタルピーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 13 問 エンタルピーのグラフの概形 II*

P を一定にしたとき、エントロピー S の関数としてエンタルピーのグラフの概形を描け。接線の傾きは何を表すか。また接線の縦軸の切片は何を表すか。

第 14 問 自然な変数を用いた理想気体の内部エネルギーの表式*

理想気体の内部エネルギーを自然な変数を用いて表せ。

第 15 問 自然な変数を用いた理想気体のエンタルピーの表式*

理想気体のエンタルピーを自然な変数を用いて表せ。

第 16 問 定圧熱容量とエントロピー

一般の物質においてエントロピー S と定圧熱容量 $C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$ の間には

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \frac{C_p}{T} \quad (7)$$

が成り立つことを示せ