熱力学　中間試験

2013 年 11 月 26 日（宮崎）

各問題の数字を付した括弧の内に適当な式、語句、文章等を入れよ。アルファベットを付した括弧には答えなくてよい。ただし、温度 T、圧力 p、体積 V、気体定数 R とする。

問題 1

熱力学第零法則は、物体 A と B、A と C がそれぞれ熱平衡になっているならば、[1] と[2]を接触させるとそのままで[3]になることを示す。熱力学第 1 法則は、系の内部エネルギー U の変化量は、外から加えられた仕事の総量 W と外から加えた熱の総計 Q との和に等しいことを示し、変化が微小なときは[4]の式が成り立つ。ただし、U は状態量であるが、W と Q は状態量ではないことに留意すること。

次に理想気体を用いたジュールの実験について考える。容器 A（体積が V_A）と B（体積が V_B）を栓のついた管でつなぎ、A の中に気体を入れ B は真空にしておく。栓を開き断熱自由膨張をさせて十分に時間がたてば、両容器に気体が広がり熱平衡状態になる。このとき、$U(T, V_A)$ = [5]が成り立ち、理想気体の U は[6]という性質を持つことを示している。

熱力学第 2 法則は、トムソンの原理とクラウジウスの原理で表現されるが、それぞれの原理は[7]と[8]と表現される。

$(p-a)(V-b) = nRT$　　$\frac{n}{V} = -$

$(p\ a)\ n\ (\frac{V}{n} - \frac{b}{n}) = RT$　　$\frac{1}{n}(V-nb)$

問題 2

ボイルの法則では、[a]が一定の場合[9] = 一定となり、シャルルの法則では、[b]が一定の場合[10] = 一定となる。これらの法則からボイル・シャルルの法則として[11] = 一定の関係が得られる。

$(p-a)(V-nb) = nRT$

1 モルのファン・デル・ワールス気体の状態方程式は、p =[12] と書ける。臨界温度では、曲線の接線と変曲点はゼロであるから、それぞれ [13]、 [c] の 2 つの関係が成り立つ。これを解くと、ジュール温度における臨界温度 T_c、臨界体積 v_c、臨界圧力 p_c は、それぞれ[14]、[d]、[15]と求められる。また、n モルのファン・デル・ワールス気体の状態方程式は、p =[16] と書ける。1 モルと n モルの気体の体積をそれぞれ v と V とする。

$pV = nRT$

$(p-a)(V-b) = \cancel{n}RT$

問題 3

以下の状態量が「示量性」、「強度性」、「いずれでもない」のどれに対応するかを記せ。内部エネルギー：[17]、化学ポテンシャル：[18]、モルあたりのエントロピー：[19]、等温圧縮率：[20]、体膨張率：[21]、熱圧力係数：[22]。

$\frac{dV}{V} = -K_T\,dp$　　$K_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{1}{V}$

問題 4

理想気体の断熱変化を考える。n モルの理想気体では $C_p - C_V = [23]$ が成り立つ。また、$C_p / C_V = \gamma$ と置き、温度によらず一定とする。断熱変化前の状態量を p_0, V_0, T_0 とし、変化後は p, V, T とする。この時、T/T_0 を V_0, V で表すと[24]になり、p_0, p で表すと[25]となる。外からの仕事量 W は[26]の増加量に等しいから、W = C_V([27])となる。ここで、W

を T_0, T で表すと[28]となり、V_0, V で表すと[29]となり、p_0, p で表すと[30]となる。
ヘリウムのγは 5/3 であり、体積を 27 倍になるまで断熱的に膨張させると、圧力と温度はそれぞれ[31]倍と[32]倍になる。
次に、空気の定積モル比熱は $2.5R$ であり、400K の空気を圧力が 4 倍になるまで断熱的に圧縮したときの温度と仕事量はそれぞれ[33]と[34]となる。ただし、$(4)^{2/7} \simeq 1.49$、$R \simeq 8.31$ とする。

$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma}$ $= 2($ $\frac{5}{3}-1 = \frac{2}{3}$ 9 $3^5 = 81$ 3 243

問題５ 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_p について考える。系が準静的に微小変化したときの内部エネルギー変化 dU は、$dU = [\ 35\ ]dV + d'Q$ ..... (1) の式で表わせる。
次に、U を T と V を独立変数とする関数とすると、U の全微分は以下のようになる。
$dU = [\ 36\ ]dT + [\ 37\ ]dV$ .... (2) これを(1)式に代入すると、$d'Q = [\ 36\ ]dT + [\ 38\ ]dV$ ....(3) が得られる。V を一定に保って熱を加える場合には、(3)式の右辺の第２項は 0 となるから、この時の $d'Q$ と dT の比は、 $d'Q/dT = [\ 36\ ]$ .... (4) になる。 この比が定積熱容量 C_V にほかならないから、 $C_V = [\ 36\ ]$ .... (5) である。
また、圧力を一定に保つ場合を考えると、状態方程式 $p(T, V) =$ 一定を満たすように T の変化に伴って V が変化する。この時の V の変化は V を p と T の関数と考えて、
$dV = [\ 39\ ]dT$ ...... (6) で与えられる。この dV を(3)式に代入すると、

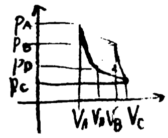
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = -pdV + dQ$
$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV$

$d'Q = [[\ 36\ ] + \{[\ 38\ ]\}[\ 39\ ]]dT$ .... (7) を得る。この $d'Q$ は圧力を一定に保って加熱する場合の熱量だから、$d'Q$ と dT との比が定圧熱容量を与える。
∴ $C_P = d'Q/dT = [\ 36\ ] + \{[\ 38\ ]\}[\ 39\ ]$ .... (8) この式の右辺第１項は C_V に等しいから、
$C_P - C_V = \{[\ 38\ ]\}[\ 39\ ]$ .... (9) と書くことができる。
次に、n モルの理想気体を考えると、状態方程式は、$pV = [\ 40\ ]$ であるから、p を一定と考えると、$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = [\ 41\ ]$ ..... (10) であり、理想気体の性質と(10)式を(9)式に用いると、

$C_P - C_V = [\ 42\ ]$ .... (11) が得られる。これは、[43]の関係と呼ばれる。(11)式の[42]は正の数なので、$C_P > C_V$ となる。この理由は、[44]と説明できる。

$C_p - C_v = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $\frac{nR}{p}$ $V = \frac{nRT}{p}$ $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$

問題６



n モルの理想気体を用いたカルノーサイクルを考える。サイクル中、状態 A, B, C, D の間を変化する。状態量の間には、$V_A<V_D<V_B<V_C$ と、$p_A>p_B>p_D>p_C$ の関係がある。以下の[ ]内には、R、n、V_A、V_B、V_C、V_D、T_1、T_2 および熱容量 C_V、C_p のみを使って答えよ。
状態変化 A→B の間に系は外（高温熱源、温度 T_2）から熱量 Q_2 を等温（T_2）条件で受け取る。この時の $Q_2 = [\ 45\ ]$である。状態変化 C→D の間に系は外（低温熱源、温度 T_1）へ熱量 Q_1 を等温（T_1）条件で放出する。この時の $Q_1 = [\ 46\ ]$である。一方、状態変化 B→C と D→A は、断熱状態変化である。A→B、B→C、C→D、D→A の経路において外との仕事の授受は、それぞれ $W_{AB} = [\ 47\ ]$、$W_{BC} = [\ 48\ ]$、$W_{CD} = [\ 49\ ]$、$W_{DA} = [\ 50\ ]$となる。仕事が正の場合は外から仕事が系に与えられ、負の場合は外に仕事を行うことになる。以上、4 段階の過程でのエネルギー変化の総決算をすると、気体が外へした仕事 W を気体が外から受け取った熱量 Q_2 で割れば、この熱機関の効率が求まる。