# 熱力学 2007年過去問 解答例

1. (1) 熱容量：物体の温度を1K上げるために必要な熱量.

断熱容器に物体を入れ，断熱容器内のヒーターを用い，1K上がるまでに加えた熱量をはかる。

比熱：物体1mol当たりの熱容量. …ここではモル比熱と解釈しました。後の問を考えて.

熱容量をmol数で割る. (答)

(2) 定積なので $dV=0$.

第一法則より，$dU = d'Q + 0$

また，$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

よって，$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (答)

(3) 第一法則より，$dU = d'Q - PdV$ $\therefore d'Q = dU + PdV$

定圧なので，$dP=0$

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$ (答)

(4) $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ より，

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

↓ $pV=RT$, $U$は$V$に依存しない (2)

$$= C_V + \{0 + p\}\frac{R}{p}$$

$$= C_V + R \qquad C_p - C_V = R$$ (答)

(5) $F = U - TS \Leftrightarrow U = F + TS$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad dF = -SdT - PdV$$

$$= -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \text{Maxwell関係式} \ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

よって，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ (答)

(6) (3)より，$C_p - C_V = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{TV\beta^2}{\kappa} = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

公式

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$ を用いると，$C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}$ がわかる. (答)

(7) $C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa} > 0 \Leftrightarrow \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ を示す.

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$ であるが，体積が増えれば圧力は減る(温度一定)ことから，$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$.

よって，$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ (答)

?(8) $S=\int_1^2 \frac{d'Q}{T}$ これ以上どうしようもありません。(少なくとも俺には). おそらく体積一定(9)をいれ忘れたのだと思われます。断熱曲線が出てないんだもん！それとも自分で導入…とか？

体積を断熱曲線に沿って動かしたとすれば、

$$S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_v\,dT}{T}$$

(答)

(9) $dV=0$ より, $dU=d'Q$　　$T_2>T_1$

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{d'Q}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_v\,dT}{T}>0$$

よって, 温度の単調増加関数. (答)

2. (1) $a, b, R$は定数. $p, T$は示強変数. $V$のみ示量変数.

$1\,mol$のとき, $p, T, V$

$n\,mol$のとき, $p, T, V'(=nV)$　　よって, $V=\frac{V'}{n}$

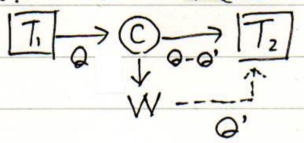
つまり, $\left(p+\frac{n^2a}{V'^2}\right)\left(\frac{V'}{n}-b\right)=RT$

(答)

(2) $dU=0$. よって, $Q=-W$　　$W$:される仕事.

$Q=0$ のとき, $-W>0$ は 上の第一法則に矛盾する. (答)

(3) 不可. 可能だと仮定すると, 下図より, クラウジウスの原理に反する。



$T_1<T_2$

てか, 逆カルノーサイクルって仕事をされるって定義だよね (笑)

(答)

(4) 可能.

例えば, 断熱容器内でプロペラを回せばよい。 (答)

(5) ない。

$\eta=1-\frac{T_1}{T_2}=\frac{W}{Q}$. 第二法則より, $W<Q$. (答)

(6) ない。

あると仮定すると, $\eta=1-\frac{T_1}{T_2}>0$ となることがあり矛盾。 (答)

(7) 換算熱 $\frac{C(T_2-T_1)}{T_2}<C\log\frac{T_2}{T_1}$ エントロピー

なぜならば, 過程が不可逆であるから. (答)

(8) 等温・等圧 より, $dT=dV=0$.

$dU-d'W\leqq TdS$

$dF=dU-TdS\,(-SdT)\leqq dW=-PdV=0$　よって, $dF\leqq 0$ (答)

(9) 言える。

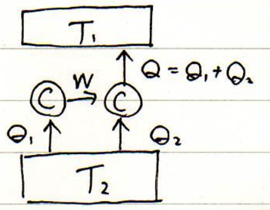
$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = f(S,V)$ 　 $S = g(T,V)$ と表せる。

$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = h(S,V) = h(g(T,V),V)$ と表せ、状態方程式が導かれる。

また、$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)}$ より、熱容量も導かれる。(答)

(10) $\frac{\partial^2}{\partial S \partial V}U = \frac{\partial^2}{\partial V \partial S}U$ より、$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ 　(答)

3. (1) Kelvinの原理が成立しない、と仮定する。



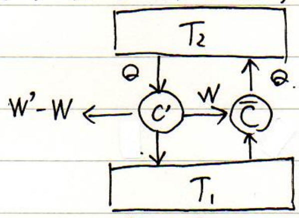

$T_1 > T_2$

図のように、熱が低温から高温に伝えられることが考えられる。

しかし、これは、clausiusの原理に矛盾する。

よって、Kelvinの原理が成立する。(答)

(2) $W' > W$ である、と仮定する。 (1)と逆でゴメン

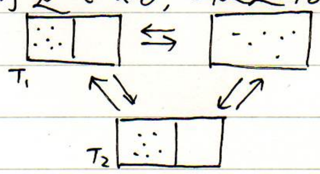



$T_2 > T_1$ 　C 逆カルノーサイクル　C' 一般のサイクル。

図のように、全体として、熱源からの熱を仕事にかえ、他に影響をおよぼさない機関が考えられる。

しかし、これは Kelvinの原理に矛盾する。よって、$W' \leqq W$ (答)

(3) 可逆である、と仮定すると、




$T_1 < T_2$

図のようなサイクルが考えられる。

この左回りのサイクルは、熱を仕事にかえ、他に影響を与えない。

よって、Kelvinの原理に反する。つまり、不可逆である。(答)

(4) Clausius - Clapeyronの式

$\frac{dP_S(T)}{dT} = \frac{Q}{T(V_1 - V_0)}$ は共存曲線の傾きが、融解熱Q、融点T、液体時の体積$V_1$、固体時の体積$V_0$から求められることを示している。

(答)