熱力学 2008年 過去問 解答例

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

$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (\because \text{(b)})$

第一法則より, $dU = d'Q - PdV$

従って, $d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + PdV$

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

当然!?

(2) (b)より, $U = g(T)$ と表せて, $\frac{dg(T)}{dV} = 0$ (答)

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

第一法則より, $dU = d'Q - PdV$

従って, $d'Q = PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

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

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{(答)}$$

(4) (2)より, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ はTのみの関数.

(b)より, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

よって, $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ がTのみの関数であればよい。

(a)より, $V = \frac{f(T)}{P}$ なので, $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial f(T)}{\partial T}\right)_p$ となり, Tのみの関数であることがわかる. (答)

(5) 第一法則より, $dU = Q + W$ (W: された仕事)

等温なので, $dU = 0$ より, $Q = -W$ 気体がした仕事に等しい.

$$Q = \int_{V_2}^{V_1} PdV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{f(T)}{V} dV = f(T) \log \frac{V_1}{V_2} \quad \text{(答)}$$

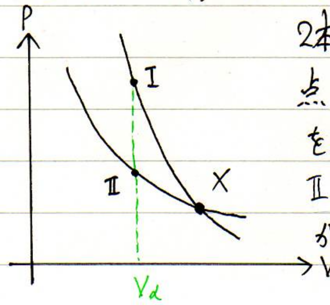
(6) 断熱なので, $Q = 0$

第一法則より, $dU = W + Q(=0)$

感覚的にわかるよね.

$V_2 < V_1$ より, $W < 0$ よって, $T^* < T_1$ (答)

(7)



2本の断熱曲線が状態Xで交わったとする. 2本の断熱曲線上で体積V_αである点をそれぞれI, IIとおく.(図) 今,断熱曲線上で I→X→II と動かす操作を考える. 条件より, $T_I > T_{II}$ であり, $V_I = V_{II}$ である.

IIからIへは熱源により変化させることが可能であり, I→X→II→I というサイクルが存在することになる。これはKelvinの原理に反する.

よって, 断熱曲線が交わることはない. (答)

前提知識としてどこまで用いてよいか微妙。

(8) カルノーサイクルの熱効率は最大であり、また、それを動かしてもカルノーサイクルであることに変わりはない。カルノーサイクルの熱効率は、$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ であり、また、熱効率の定義から、

$\eta = \frac{W}{Q_{吸}} = \frac{Q_{吸} - Q_{放}}{Q_{吸}} = 1 - \frac{Q_{放}}{Q_{吸}}$ である。

以上から、$Q_{放} : Q_{吸} = T_1 : T_2$ である。(答)

(9) A→B が共通なため吸熱量は同じ。

(8)で前提として使っているけどね。(笑)

よって、仕事量を比べる。$V_c > V_c'$ より、元のサイクル過程の方が仕事量が大きいので、$\eta > \eta'$ (答)

(10) (a) より、$PV = f(T)$

(b) より、U は V に依存しない。(→ U の T と P の依存性を知りたい、と思いたい!)

エネルギー方程式を考えて、← 神的発想

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ 　　$P = \frac{f(T)}{V}$ を代入して、

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{V}f'(T) - \frac{f(T)}{V}$

$0 = Tf'(T) - f(T)$ 　という条件式が導かれる。(答)

微分方程式なので、解かなくてもいいと思うが、いちおう……。変数分離形

$\frac{dT}{T} = \frac{df(T)}{f(T)}$

$\log T = \log f(T) + C_1$ 　(Tについての単調増加は自明なので絶対値不用)

$f(T) = C_2 T$. $(C_2 > 0)$

2. (1) (i) 対象がn倍になると、その値もn倍になるような変数. ここでは V (答)

(ii) R, a, b は定数. P, T は示強変数. Vのみ示量変数.

1mol のとき、P, V, T

n mol のとき、P, V', T 　$(V' = nV)$

よって、$V = \frac{V'}{n}$ とすればよい.

$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$ 　(V'はVと書き直した) (答)

(2) (i) $\frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$ (答)

(ii) $S_{1\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dT}{T} = C\log\frac{T_2}{T_1}$

$T_2 > T_1$ で換算熱の分母はずっと T_2

一方、エントロピーは分母が $T_1 \sim T_2$ へと変化している!

(iii) エントロピーとは可逆変化させた時の換算熱の総量であるから、$\frac{C(T_2 - T_1)}{T_2} < C\log\frac{T_2}{T_1}$ がわかり、不等号が成立しているので、不可逆過程である。(答)

(3) (i) $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = f(S, V)$ とおける．よって，$S = g(T, V)$ と表せる．

$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = h(S, V) = h(g(T,V), V)$ よって，状態方程式が導かれる．(答)

(ii) $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}$ (答)

(iii) $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$

$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ (答)

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

$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT - PdV$

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

$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

$= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ ↲ マクスウェル関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

となり，状態方程式に微分項が残ってしまうから．(答)

(4) 等温・等積条件下で，

第一・第二法則より，$dU - d'W \leqq TdS$

$dU - TdS - \underbrace{SdT}_{0だよね.} = d(U - TS) \leqq d'W\ (= -PdV) = 0$

$dF \leqq 0$ (答)