熱物理 2023 年度期末 過去問解答

著者: Y I
Keio University
department of applied physics and physico information

2023 年 11 月 25 日

概要

2023 年度熱物理期末の解答をここに記します。これは私の LaTeX の練習のため作られた PDF であり、解答の精度については責任を持てません。この書類の著作権については放棄をしません。しかし、この書類の所有者は許可なく自由にこの書類を、慶應義塾に所属している塾生に譲渡することを認めます。

(1)

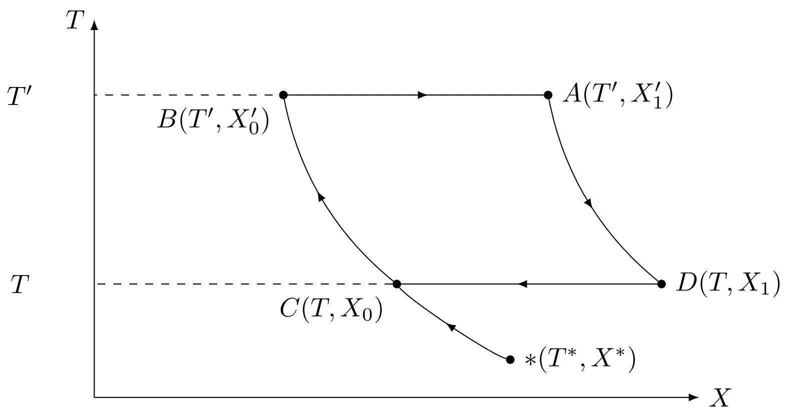

図 1　題議の Carnot circle

(T^*, X^*) の取り方より $S(T, X_0) = S(T', X_0')$ である. つまり、$S(B) = S(C)$
またここで、iq process より $Q = -\Delta F$ だから

$$Q(B \to A) = T'(S(A) - S(B))$$
$$Q(C \to D) = T(S(D) - S(C))$$

であり、Carnot の定理より,

$$\frac{Q(B \to A)}{Q(C \to D)} = \frac{T'}{T}$$

であるから以上の式をあわせて、

$$S(A) - S(B) = S(D) - S(C))$$

S(B)=S(C) より $S(A) = S(D)$

(2)

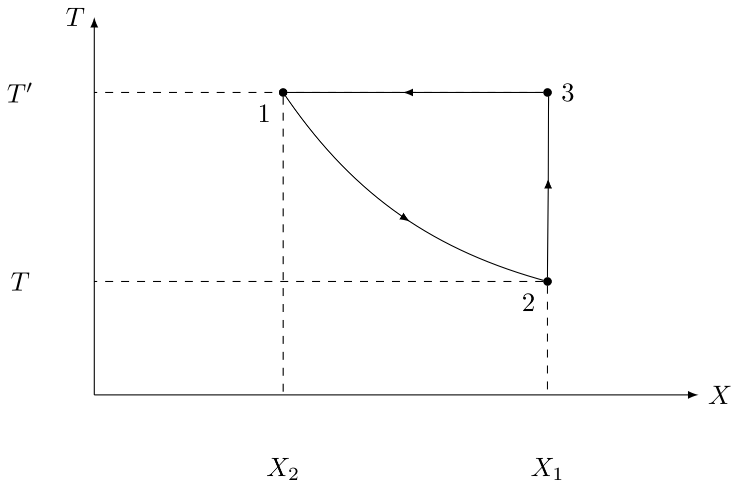

図 2　等温サイクル

図 2 のような熱浴 T' を用いた等温サイクルを考える. 等温サイクルより,Kelvin の原理から

$$W(1 \to 2) + W(3 \to 1) \leq 0 \tag{2.1}$$

過程 $1 \to 2$ は aq 過程であるから.

$$W(1 \to 2) = U(1) - U(2)$$

過程 $3 \to 1$ は iq 過程であるから

$$\begin{aligned} W(3 \to 1) &= F(3) - F(1) \\ &= U(3) - T'S(3) - U(1) + T'S(1) \\ &= -T'S(3) + T'S(1) \end{aligned}$$

式 (2.1) より

$$U(1) - U(2) - T'S(3) + T'S(1) \leq 0$$

$U(1) = U(3)$ より

$$U(3) - U(2) - T'S(3) + T'S(1) \leq 0$$

(1) の結果より $S(1) = S(2)$ より

$$\frac{U(T', X_1) - U(T, X_1)}{T'} \leq S(T', X_1) - S(T, X_1)$$

一方,U は T の増加関数だから $\frac{U(T', X_1) - U(T, X_1)}{T'} \geq 0$ より

$$(T', X_1) - S(T, X_1) \geq 0$$

従って, エントロピーは T の増加関数である.

(3)

iq 過程での吸熱量は $T\Delta S$ であらわされるから

$$T\Delta S = 40670\mathrm{J/mol} \times 2\mathrm{mol} = 81340\mathrm{J}$$

したがって

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{81340\mathrm{J}}{373\mathrm{K}} \\ &\approx 2.2 \times 10^2 \mathrm{J/K}\end{aligned}$$

以降の設問は筆者が確認できる限り、数値や出題順が違えど 2020 年から 2023 年連続でまったく同じ出題がされています

(4)

(a)

この問題は以下の 6 つの式を覚えれば完答できます. 何回も紙にかいて覚えましょう.

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{1}$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \tag{2}$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \tag{3}$$

$$H = U + pV \tag{4}$$

$$\Omega = F - \mu N \tag{5}$$

$$G = F + pV \tag{6}$$

以上の式を覚えたら次のステップとして dH, Ω, G を求める. 例えば dH は下記のように求める.

$$\begin{aligned}dH &= dU + Vdp + pdV && (7)\\ &= TdS - pdV + \mu dN + Vdp + pdV && (8)\\ &= TdS + Vdp + \mu dN && (9)\end{aligned}$$

ここでは (1) の式を用いて dH を求めた. 同様に Ω, G を求めた結果を下に示す.

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu \tag{10}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \tag{11}$$

以上式 (1),(2),(3),(9),(10),(11) を用いて問題を解いていく

$\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N}$ の場合を考える. 式 (2) を用いる.V, N は固定されているから式 (2) の $-pdV + \mu dN$ は無視して,dS の係数 T が答えである.

$$\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N} = -S \tag{Answer-1}$$

$\frac{\partial H}{\partial p}\Big)_{S,N}$ の場合を考える. 式 (9) を用いる.S, N は固定されているから式 (9) の $TdS + \mu dN$ は無視して,dp の係数 V が答えである.

$$\frac{\partial H}{\partial p}\Big)_{S,N} = V \tag{Answer-2}$$

$\frac{\partial H}{\partial S}\Big)_{p,N}$ の場合を考える. 式 (9) を用いる.p, N は固定されているから式 (9) の $Vdp + \mu dN$ は無視して,dS の係数 T が答えである.

$$\frac{\partial H}{\partial S}\Big)_{p,N} = T \tag{Answer-3}$$

このようにして他の問題を解くと下記のような結果になる.

$$\left.\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu \tag{Answer-4}$$

$$\left.\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p \tag{Answer-5}$$

$$\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \tag{Answer-6}$$

$$\left.\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N \tag{Answer-7}$$

$$\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \tag{Answer-8}$$

$$\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \tag{Answer-9}$$

$$\left.\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu \tag{Answer-10}$$

この問題では (4),(5),(6) を覚えず,(9),(10),(11) を覚えてテストに挑むのも戦略の一つである.
好きな戦略をとることを勧める.

(b)

(Answer-9) から

$$S(T,p,N) = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$$

この式に対して N で偏微分すると,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial N} S(T,p,N) &= -\left.\frac{\partial}{\partial N}\right)_{T,p} \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \\
&= -\left.\frac{\partial}{\partial T}\right)_{p,N} \left.\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \\
&= -\frac{\partial}{\partial T} \mu(T,p,N)
\end{aligned}$$

ただし, 最後の式変形は (Answer-4) を用いた.

同様にして,(Answer-8) から

$$S(T,V,N) = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

この式に対して V で偏微分すると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V}S(T,V,N) &= -\frac{\partial}{\partial V}\Bigg)_{T,N}\frac{\partial F}{\partial T}\Bigg)_{V,N} \\ &= -\frac{\partial}{\partial T}\Bigg)_{V,N}\frac{\partial F}{\partial V}\Bigg)_{T,N} \\ &= \frac{\partial}{\partial T}p(T,V,N)\end{aligned}$$

(c)

$$U(T,V,N) = F(T,V,N) + TS(T,V,N)$$

この式を V で偏微分をすると

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial V}\Bigg)_{T,N} &= \frac{\partial F}{\partial V}\Bigg)_{T,N} + T\frac{\partial S}{\partial V}\Bigg)_{T,N} \\ &= -p + T\frac{\partial p}{\partial T}\Bigg)_{T,N}\end{aligned}$$

ここで最後の式変形では,(Answer-6) と設問 (b) の結果を用いた.

(d)

式 (9) より

$$\begin{aligned}C_p &= \frac{\partial H}{\partial T}\Bigg)_{p,N} \\ &= T\frac{\partial S}{\partial T}\Bigg)_{p,N} \\ &= -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}G\Bigg)_{p,N}\end{aligned}$$

最後の変形は (Answer-9) を用いた.

(e)

式 (1) より

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Bigg)_{V,N} = T\frac{\partial S}{\partial T}\Bigg)_{V,N}$$

また, 設問 (d) の式の式変形より

$$C_p = T\frac{\partial S}{\partial T}\Bigg)_{p,N}$$

であり

$$\tilde{S}(T,p,N) = S(T,V(T,p,N),N)$$

として, 両辺を T で偏微分すると

$$\left.\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_{p,N} = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}$$
$$= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

よって

$$C_p - C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$
$$= T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

最後の式変形は設問 (b) の結果を用いた.

(f)

F の示量性より

$$F(T, \lambda V、\lambda N) = \lambda F(T, V、N)$$

両辺を λ で偏微分すると

$$\frac{\partial}{\partial(\lambda V)}F(T,\lambda V,\lambda N)\frac{\partial(\lambda V)}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial(\lambda N)}F(T,\lambda V,\lambda N)\frac{\partial(\lambda N)}{\partial\lambda} = F(T,V,N)$$

(Answer-6) と $\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$ より

$$-Vp(T,\lambda V,\lambda N) + N\mu(T,\lambda V,\lambda N) = F(T,V,N)$$

p, μ の示強性より,

$$p(T,\lambda V,\lambda N) = p(T,V,N)$$
$$\mu(T,\lambda V,\lambda N) = \mu(T,V,N)$$

であるから,

$$F(T,V,N) = -Vp(T,V,N) + N\mu(T,V,N)$$

$F(T,V,N) = -TS(T,V,N) + U(T,V,N)$ より

$$U = TS - pV + \mu N$$

(5)

N 一定で,aq process において S は一定であるから

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$
$$= -pdV$$
$$= -\frac{NRT}{V}dV$$

また,

$$dU = C_V dT = cNRdT$$

以上の 2 式から

$$cNRdT = -\frac{NRT}{V} dV$$

$$c\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

両辺積分すると

$$c\int\frac{dT}{T} = -\int\frac{dV}{V}$$

$$c \cdot \ln T = -\ln V + \mathrm{const}$$

$$\ln(T^c V) = \mathrm{const}$$

$$T^c V = \mathrm{const}$$

(6)

(a)

気体は仕事をせずに断熱的に変化するから, 内部エネルギーは変化しない.

(b)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} dV \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{p}{T}\end{aligned}$$

$p, T > 0$ より $p/T > 0$ つまり $\Delta S > 0$
S は T に対して増加関数であり、Planck の定理より逆の反応はありえない.

(c)

状態方程式より

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{p}{T} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{NR}{dV} \\ &= NR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}$$

(7)

(a)

$$
\begin{aligned}
\Delta F &= \int_{V_1}^{V_2} dV \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \\
&= \int_{V_1}^{V_2} -p dV \\
&= \int_{V_1}^{V_2} -\frac{NRT}{V} dV \\
&= -NRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\
&= -NRT \ln\bigl(V_2/V_1\bigr) \\
&= -NRT \ln\bigl(p_1/p_2\bigr) \\
&= -1 \times 8.31 \times 600 \times \ln\bigl(4\bigr) \\
&\approx -6.9 \times 10^3 \mathrm{J}
\end{aligned}
$$

(b)

iq process より

$$
Q = W = -\Delta F = 6.9 \times 10^3 \mathrm{J}
$$

(c)

理想気体の U は V に依存しないから

$$
\begin{aligned}
W &= \int_{T_1}^{T_2} dT \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \\
&= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\
&= \frac{3}{2} NR(T_2 - T_1) \\
&\approxeq 5.6 \times 10^2 \mathrm{J}
\end{aligned}
$$

(d)

$$
V_2 = \frac{1\mathrm{mol} \times 8.31\mathrm{J\ mol\ /K} \times 600}{1\mathrm{atm}} = 600 \times 8.31\mathrm{J/atm}
$$

Poisson の定理より

$$
T_3^{\frac{3}{2}} V_3 = T_2^{\frac{3}{2}} V_2
$$

$$(150)^{\frac{3}{2}}V_3 = (600)^{\frac{3}{2}} \times 600 \times 8.31$$

よって

$$V_3 = 8 \times 600 \times 8.31$$

よって状態方程式より

$$\begin{aligned} p_3 &= \frac{1}{32} \\ &= 3.1 \times 10^{-2} \end{aligned}$$