練習問題の解答

問題 1 (1) $\dfrac{\partial f}{\partial x} = 2xy, \qquad \dfrac{\partial f}{\partial y} = x^2 + 3y^2, \qquad$ (2) $\dfrac{\partial f}{\partial x} = e^x \cos y, \qquad \dfrac{\partial f}{\partial y} = -e^x \sin y,$

問題 2 (1) $dz = 2xy\, dx + (x^2 + 3y^2)\, dy, \qquad$ (2) $dz = e^x \cos y\, dx - e^x \sin y\, dy.$

問題 3 微分形式を $P(x,y)dx + Q(x,y)dy$ とおくと, 完全微分の条件は $\dfrac{\partial P}{\partial y} = \dfrac{\partial Q}{\partial x}$.
(1) $\dfrac{\partial P}{\partial y} = 6x^2 y$, $\dfrac{\partial Q}{\partial x} = 6x^2 y$ より完全微分. (2) $\dfrac{\partial P}{\partial y} = -\sin y$, $\dfrac{\partial Q}{\partial x} = -\sin y$ より完全微分.

問題 4,5,6,7 授業ノート参照.

問題 8 (1) 問題 7 の答えを状態方程式を使って書き直すと, $\Delta S = nC_P \log(T_2/T_1) - nR\log(P_2/P_1)$ ($C_P = C_V + R$ を使った). これより, $\Delta S = 1 \times 20.8 \times \log(373.15/273.15) - 1 \times 8.31 \times \log 2[\mathrm{J/K}] = 0.73[\mathrm{J/K}]$.

(2) 氷から水へのエントロピー変化は, 温度上昇分と潜熱分を分けて考えて,

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= 100 \times \left\{ 2.10 \times \log\left(\frac{273.15}{268.15}\right) + \frac{333}{273.15} + 4.19 \log\left(\frac{293.15}{273.15}\right) \right\} \mathrm{J/K} \\ &= 155\mathrm{J/K} \end{aligned}$$

周りの環境のエントロピー変化は, 温度が 20°C で一定であることから,

$$\Delta S_2 = -\frac{100 \times (2.10 \times 5 + 333 + 4.19 \times 20)}{293.15} \mathrm{J/K} = -146\mathrm{J/K}$$

よって, 全体としては $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 9\mathrm{J/K}$ のエントロピー上昇.

問題 9 授業ノート参照.

問題 10 $\dfrac{dP}{dT} = \dfrac{335\mathrm{J/g}}{273.15\mathrm{K} \times (1.00013 - 1.0907)\mathrm{cm^3/g}} = -13.55\mathrm{J/K \cdot cm^3} = -1.355 \times 10^7 \mathrm{Pa/K}.$
1 気圧 $= 1013.25\mathrm{hPa} = 1.01325 \times 10^5\mathrm{Pa}$ なので, $\dfrac{dP}{dT} = -134$ 気圧/K となり, 1 気圧上がると融点はおよそ $1/134 \simeq 0.007\mathrm{K}$ 下がる. [V_G と V_L が近いので授業で導いた近似式は使えない.]

問題 11 はじめの $V = V_1$ の等積過程で吸収する熱 Q_H と, $V = V_2$ の等積過程で放出する熱 Q_L はそれぞれ, $Q_H = nC_V(T_B - T_A) = \dfrac{C_V}{R} V_1 (P_B - P_A)$, $Q_L = nC_V(T_C - T_D) = \dfrac{C_V}{R} V_2 (P_C - P_D)$ である. $W = Q_H - Q_L$ に注意すると, 熱効率は $\eta = \dfrac{W}{Q_H} = 1 - \dfrac{Q_L}{Q_H} = 1 - \dfrac{V_2(P_C - P_D)}{V_1(P_B - P_A)}$. 断熱過程でのポアソン公式より $P_B V_1^\gamma = P_C V_2^\gamma$, $P_A V_1^\gamma = P_D V_2^\gamma$. 辺々引き算して, $\dfrac{P_C - P_D}{P_B - P_A} = \dfrac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$. よって, $\eta = \dfrac{W}{Q_H} = 1 - \left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$. カルノーサイクルとの比較では 2 つの熱源で比較する必要がある. 高熱源としては $V = V_2$ での最高温 T_B と $V = V_1$ での最低温 T_D の二つの熱浴があれば, このサイクルをつくることができる. ポアソン公式より $T_B V_1^{\gamma-1} = T_C V_2^{\gamma-1}$, $T_A V_1^{\gamma-1} = T_D V_2^{\gamma-1}$. これより, $\left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \dfrac{T_C}{T_B} > \dfrac{T_D}{T_B}$. よって $\eta = 1 - \left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} < 1 - \dfrac{T_D}{T_B}$. よって同じ高熱源 ($T = T_B$) と低熱源 ($T = T_D$) を使ったカルノーサイクルの熱効率より低くなる.

問題 12 (1) 授業ノート参照. (2) エンタルピーの微分形式 $dH = V\,dp + T\,dS$ を dp と dT を使って書き直すことを考える. $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$ を微分形式に代入して

$$dH = \left[V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] dV + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

$H = H(V, T)$ の全微分公式を利用して,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

最後にギブスの自由エネルギーの微分形式 $dG = V\,dp - S\,dT$ から導かれる全微分公式より $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. これを上の式に代入して証明終.

問題 13

$$-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right)_V = -T^2\left(-\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right) = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = F + TS = U$$

最後から 2 番目の等式では, ヘルムホルツの自由エネルギの微分形式 $dF = -p\,dV - S\,dT$ から導かれる熱力学関係式を用いた.

問題 14 [以下では気体は 1 モルとする.] (1) 定積モル比熱は気体の体積を固定しながら dT だけ温度上昇させるのに必要な熱 dQ から, $C_V = \frac{dQ}{dT}$ と定義される. 熱力学の第一法則で $dV = 0$ とすると, $dU = TdS = dQ$ (dU は完全微分であることに注意). これより, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

(2) 定圧モル比熱は気体の圧力を固定しながら dT だけ温度上昇させるのに必要な熱 dQ から, $C_p = \frac{dQ}{dT}$ と定義される. エンタルピーの微分形式 $dH = V\,dp + T\,dS$ より, $dp = 0$ のときは $dH = T\,dS = dQ$. よって, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$.

問題 15 (1) 熱力学の第一法則より,

$$dQ = 0 = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + p\,dV = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp.$$

これを解き直すと,

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p + (\partial U/\partial V)_p}{(\partial U/\partial p)_V}$$

最後に $dQ = 0$ は $dS = 0$ を意味するので, $\frac{dp}{dV} \to \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ と置きかえる.

(2) $U(p, V) = U(T(p, V), V)$ と考え, V を固定して p で微分することを考える. 合成関数の微分公式より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U(p, V)}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U(T(p, V), V)}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

最後の等式では問題 14(1) の答を使った.

(3) $U(p, V) = U(T(p, V), p)$ と考え, p を固定して V で微分することを考える.

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

ここで $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_V$ (等式では $H = U + PV$ を用いた.) これより

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

最後の等式では問題 4(1) を用いた.

(4) 以上の結果を (1) に代入すると,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{-p + p - C_p(\partial T/\partial V)_p}{C_V(\partial T/\partial p)_V} = \frac{C_p}{C_V}\frac{-(\partial T/\partial V)_p}{(\partial T/\partial p)_V}$$

最後に問題 4(3) より,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \quad \rightarrow \quad \frac{-(\partial T/\partial V)_p}{(\partial T/\partial p)_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

これより,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{-p + p - C_p(\partial T/\partial V)_p}{C_V(\partial T/\partial p)_V} = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

あとは両辺を $-1/V$ でわって断熱圧縮率と等温圧縮率の定義を使えば証明終. [この問題は有名だがとてもむずかしいので, できなくてもあまり気に病まなくてよい.]

レポート No.5:眠れぬ夜のために 5(解答編)

(1) SI 単位系で考えると, b は体積 [m^3] の単位をもっており, a は [$\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^6$] の単位をもつ. これより, $x = V/b - 1$, $y = b^2P/a$ は共に無次元の量となる. また今は 1 モルの気体を考えているので, 気体定数 R の単位は [J/mol·K] → [J/K] と読み替える. また PV は仕事の単位をもっているから, [J] ↔ [$\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^3$] である. これより $t = bRT/a$ も無次元. 状態方程式の書き換えは簡単なので省略.

(2) 極値をとる条件と, そこが変曲点である条件をそれぞれかくと

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{t}{x^2} + \frac{1}{(x+1)^3} = 0, \qquad \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{2t}{x^3} - \frac{3}{(x+1)^4} = 0$$

これを解いて, $x = 2$, $t = 8/27$, $y = 1/27$.

(3) (2) の答えを変数変換の式にいれると,

$$V_c = b(x+1) = 3b, \quad P_c = \frac{ay}{b^3} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8}{27bR}$$

(4) グラフは下記. 上から $t = 1.2, 1.0, 0.9$ ととってある. 横軸は $\tilde{V}$, 縦軸は $\tilde{P}$.

(5) Maxwell の面積則と呼ばれる有名な法則で, 一番深く理解するためには, ルジャンドル変換の幾何学的な意味が必要. 詳しくは田崎さんの熱力学の教科書を参照. ここでは第二法則を使った簡便的な方法をとる. $T < T_c$ でファンデルワールスの状態方程式からそのまま圧力を計算したとすると, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ となる部分がでてきて不安定になるが, 強引に操作を行うと, $V = V_L$ から $V = V_G$ までの積分 $\int_{V_L}^{V_G} P\,dV$ が外にした仕事になる. 一方, 気体から液体にもどすときは実際の気体の過程, つまりある一定の臨界圧力 P_0 のまま気体を圧縮したとすると, そのときに外から加えた仕事は $P_0(V_G - V_L)$ となる. この二つを組み合わせてサイクルをつくったとき, すべて準静的な等温過程でできているので, 仕事はゼロでないといけない. あとは面積の勘定により, 等面積則が得られる.