2007 後期第3回 (2)

1 (a) $PV = nRT$. (ideal gas)

体積膨張率 : $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{\partial P}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$.

等温圧縮率 : $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{nRT}{P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}$.

圧力係数 : $\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V} = \frac{nR}{V} = \frac{P}{T}$.

$$\therefore \ \beta = \alpha\kappa$$

(b) $f(x, y, z) = 0$.

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz = 0.$$

なので、

$z = \text{const.}$ $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x}}$, $y = \text{const.}$ $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}}$, $x = \text{const.}$ $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}$

$$\therefore -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{-\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}}{-\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}} = +\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$

(c) $P = P(V, T)$ ※状態方程式が一般の場合に拡張.

1(b)を用いると、

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\beta}{\kappa}$$

$\begin{pmatrix} x = T \\ y = P \\ z = V \end{pmatrix}$ として

$\therefore P = P(V, T)$ で $\beta = \alpha\kappa$

$\boxed{2}$ (a) $(2x^2+xy^2)dx + (x^2y-y^2)dy = 0.$

$$\begin{cases} M(x,y) = 2x^2+xy^2 \\ N(x,y) = x^2y-y^2 \end{cases}$$ とおく。

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = 2xy \quad \Leftrightarrow \text{完全系}.$$

このとき $\begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial x} = 2x^2+xy^2 & \cdots(1) \\ \dfrac{\partial F}{\partial y} = x^2y-y^2 & \cdots(2) \end{cases}$ となる $F(x,y)$ を考えると.

(1) $\rightarrow$ $F(x,y) = \frac{2}{3}x^3 + \frac{1}{2}x^2y^2 + g(y)$

(2) へ代入:

$$\frac{\partial F}{\partial y} = x^2y + \frac{dg(y)}{dy} = x^2y - y^2$$

$$\therefore g(y) = -\frac{y^3}{3} + C'$$

$$\therefore F(x,y) = \frac{2}{3}x^3 + \frac{1}{2}x^2y^2 - \frac{1}{3}y^3 = \text{Const.}$$

~~(b)~~ $(x+y^2)dx + xy\,dy = 0.$

$$\begin{cases} M(x,y) = x+y^2 \\ N(x,y) = xy \end{cases}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 2y, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = y.$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x}\right)/N(x,y) = y/xy = 1/x.$$

$\therefore$ 積分因子 $u(x) = e^{\int \frac{dx}{x}} = e^{\log x} = x$, が見つかる。

$\rightarrow$ $x(x+y^2)dx + x(xy)dy = 0.$

$\begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial x} = x^2+xy^2 \\ \dfrac{\partial F}{\partial y} = x^2y \end{cases}$ として、同様に解くと...

$$F(x,y) = \frac{1}{2}x^2y^2 + \frac{1}{3}x^3 + \text{Const.}$$

(b) $pV = nRT$. 理想気体.

$\boxed{2}$

準静的断熱変化 $\delta Q = 0$.

熱力学第1法則より: $\underset{\overset{\shortparallel}{0}}{\delta Q} + \delta W = \delta U$. $\Rightarrow$ $PdV + nC_v dT = 0$.

$$\Rightarrow \frac{nRT}{V} dV + nC_v dT = 0.$$

$$\cancel{n}RT\,dV + C_v V\,dT = 0.$$

(a)を参考にして…

$$\begin{cases} M(V,T) = RT, \\ N(V,T) = C_v V. \end{cases} \qquad \frac{\partial M}{\partial T} \neq \frac{\partial N}{\partial V} \to \text{完全系でない。}$$

積分因子を探す:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} - \frac{\partial N}{\partial V}\right) / N(V,T) = \frac{R - C_v}{C_v V}$$

$$u(V) = \exp\left(\int dV \cdot \frac{R - C_v}{C_v V}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{R - C_v}{C_v} \int \frac{dV}{V}\right) = V^{\frac{R - C_v}{C_v}}$$

従って、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = u(V) M(V,T) = RTV^{\frac{R-C_v}{C_v}} \quad \cdots (1)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = u(V) N(V,T) = C_v V^{\frac{R}{C_v}} \quad \cdots (2)$$

(2)を積分 $\rightarrow$ $F(T,V) = C_v V^{\frac{R}{C_v}} T + g(V)$.

(1)へ代入 $\rightarrow$ $C_v \frac{R}{C_v} V^{\frac{R}{C_v} - 1} T + \frac{\partial g(V)}{\partial V} = RTV^{\frac{R-C_v}{C_v}}$ $= 0$.

$$\therefore g(V) = \text{const}.$$

$$\therefore V^{\frac{R}{C_v}} \cdot T = \text{const}.$$

(c) $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$

$U = nC_V T - \frac{n^2 a}{V} + U_0 \qquad U = U(T,V).$

$\delta Q = 0.$

(b)と同様にして。

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$p\,dV + dU = \left(\frac{nRT}{V-nb} - \cancel{\frac{n^2 a}{V^2}}\right) dV + nC_V\,dT + \cancel{\frac{n^2 a}{V^2}\,dV} = 0.$$

$$= \frac{\cancel{n}RT}{V-nb}\,dV + \cancel{n}C_V\,dT = 0.$$

$$\therefore\ RT\,dV + C_V(V-nb)\,dT = 0.$$

$M(V,T) = RT,\quad N(V,T) = C_V(V-nb)$

$$\frac{\partial M}{\partial T} \neq \frac{\partial N}{\partial V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T} - \frac{\partial N}{\partial V}\right)\Big/ N(V,T) = \frac{R - C_V}{C_V(V-nb)}$$

$$u(V) = \exp\left(\int dV\,\frac{R-C_V}{C_V(V-nb)}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{R-C_V}{C_V}\int \frac{dV}{V-nb}\right) = (V-nb)^{\frac{R-C_V}{C_V}}$$

従って...

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = u(V)M(V,T) = RT(V-nb)^{\frac{R-C_V}{C_V}} \quad \cdots(1)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = u(V)N(V,T) = C_V(V-nb)(V-nb)^{\frac{R-C_V}{C_V}} \quad \cdots(2).$$

$$= C_V(V-nb)^{\frac{R}{C_V}}$$

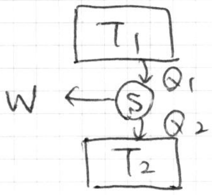
(2) 積分 → $F(T,V) = C_V T(V-nb)^{\frac{R}{C_V}} + g(V).$

(1)に代入 → ~~Cv~~ $\cancel{C_V}T\frac{R}{\cancel{C_V}}(V-nb)^{\frac{R-C_V}{C_V}} + \underset{\substack{\shortparallel \\ 0.}}{\frac{\partial g(V)}{\partial V}} = RT(V-nb)^{\frac{R-C_V}{C_V}}$

$$\therefore\ (V-nb)^{R/C_V}\cdot T = \text{const}.$$

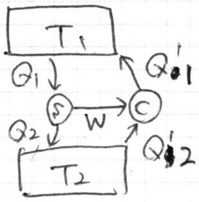
3 (a) カルノーサイクルの効率：$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $(=\eta_0)$. …(0).

T_1：高温熱源，T_2：低温熱源 の温度.



この熱機関の効率は，$\eta = \frac{W}{Q_1}$ である。また，$Q_1 = W + Q_2$ …(1)

(⇐ 1サイクルで内部エネルギー変化 $\delta U = 0$. $\delta W = -\delta Q$.)



というふうにカルノーサイクル ⓒ をつなぎ，ⓢ から W を用いて逆運転する。このとき，

$$Q_1' = W + Q_2'$$

(1)を代入すると，$Q_1' = Q_1 - Q_2 + Q_2'$

$$\therefore Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2$$

$Q_2' - Q_2 > 0$ ならば これは第2種の永久機関となる。

これは Clausius の原理によって否定されるので，

$$Q_2' - Q_2 \leqq 0 .$$ $Q_1' - Q_1 \leqq 0$.

$Q_1' < Q_1$，$Q_2' < Q_2$ のとき，

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1} \quad \cdots (2)$$

$$\therefore \eta < \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_1'}$$

Q_1', Q_2' はカルノーサイクルの運転による熱の流入。したがってこのときの $\frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}$ はカルノーサイクルの効率 η_0 である。

$$\therefore \eta \leqq \eta_0$$

よって，(0)(2)より，$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\frac{Q_1}{T_1} \leqq \frac{Q_2}{T_2}$$

$-\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$

$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$

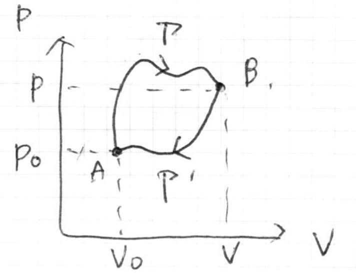
熱量を受けとるときを $Q>0$、捨てるときを $Q<0$ とすると、$Q_2 \to -Q_2$ として、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0.$$

これは連続的に熱源が無限個存在するときに拡張できるので、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \left(\xleftarrow[j\to\infty]{} \sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leqq 0 \right).$$

(b)



準静的変化により A→B に変化させることを考える。

準静的変化は可逆過程なので、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{が成り立つ。}$$

つまり、$\displaystyle\int_P \frac{\delta Q}{T} + \int_{P'} \frac{\delta Q}{T} = 0.$

$$\therefore \underset{(P)}{\int_A^B} \frac{\delta Q}{T} = \underset{(P)}{\int_B^A} \frac{\delta Q}{T} = -\underset{(P')}{\int_B^A} \frac{\delta Q}{T} = \underset{(P')}{\int_A^B} \frac{\delta Q}{T}$$

すなわち、準静的過程において $\delta Q/T$ の積分は過程に依らない。

$\leftrightarrow$ $dS = \delta Q/T$ は状態 A, B 極のみによって決まる。

$$\therefore \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A$$

(c) P の道を不可逆過程、P′ を可逆過程としよう。

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \underset{(P)}{\int_A^B} \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\underset{(P')}{\int_B^A} \frac{\delta Q}{T}}_{= S_A - S_B} < 0.$$

$$\therefore \underset{(P)}{\int_A^B} \frac{\delta Q}{T} < S_B - S_A$$

※ 断熱過程では $\delta Q = 0$ なので、$0 < S_B - S_A$

すなわち「断熱系が不可逆変化するとき、系のエントロピーは増大する」

$\boxed{4}$ (a) $PV = nRT$.
$C_V = \text{const}$.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$= \frac{nC_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

$$S = \int dS = nC_V \int \frac{dT}{T} + nR\int \frac{dV}{V}$$

$$= nC_V \log T + nR \log V + S_0(n)$$

(b) $V_0 \to 2V_0$. 断熱自由膨張.

$$\delta Q = 0.$$

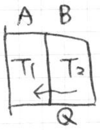
$$= \delta U = nC\,dT = 0 \quad \to \text{温度一定。}$$

(a) より、 $\Delta S = nR\log 2V_0 - nR\log V_0$

$$= nR\log 2 > 0.$$

$$\therefore \Delta S > 0$$

(c)



熱膨張無視 $\to dV = 0$.

$$\delta Q = TdS = dU = C_V dT.$$

Bのエントロピー変化
(a) より、 $\Delta S_B = nC_V \log(T'/T_2)$

Aの 〃
$$\Delta S_A = nC_V \log(T'/T_1)$$

全体のエントロピー変化は、 $\Delta S = nC_V \log\left(\frac{T'^2}{T_1T_2}\right)$ …(1)

ここで、全体は $\Delta W = 0$, $\Delta Q = 0$ なので、$\Delta U = 0$ で、

$$U = 2nC_V T' = nC_V T_1 + nC_V T_2$$

$$\therefore T' = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{である。}$$

(c) 式に代入すると.

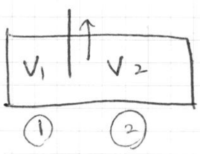
$$\Delta S = nC_V \log \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

ここで、$(T_1+T_2)^2 - 4T_1T_2 = (T_1-T_2)^2 > 0$.

$$(T_1+T_2)^2 > 4T_1T_2.$$

$$\therefore \Delta S = C_V \log \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} > 0$$

(d) 内部エネルギー変化はないから温度不変。



$$PV_1 = n_1RT. \quad \rightarrow \quad V_1 = n_1 \frac{RT}{P}$$
$$PV_2 = n_2RT. \qquad\quad V_2 = n_2 \frac{RT}{P}$$

気体1: $V_1 \rightarrow V_1+V_2$ への自由膨張.

2: $V_2 \rightarrow V_1+V_2$ 〃

(b)より、$\Delta S_1 = n_1 R \log \left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)$

$\Delta S_2 = n_2 R \log \left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right)$.

$$\Delta S = R\left\{ n_1 \log\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) + n_2 \log\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right) \right\}$$

$$= R\left\{ n_1 \log\left(\frac{n_1+n_2}{n_1}\right) + n_2 \log\left(\frac{n_1+n_2}{n_2}\right) \right\}$$