

## 熱力学試験問題略解・講評

基本的な問題ばかりでかつ選択問題だったせいも、全体によくできていました。逆に言えばこの問題で低い評価しか得られなかった人は熱力学の理解がかなり不足していることとなります。今後の統計力学や物理実験学などの講義や3年実験でも熱力学の理解が前提とされますので、夏休みを利用してよく復習しておいて下さい。夏休み中でも質問は歓迎します(8/15-19は不在の予定)。

1(a)

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}_{V,N} = \frac{\partial cRT}{\partial T}_{V,N} = cR$$

エンタルピーを  $H$  と書くと

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}_{p,N} = \frac{\partial(U + pV)}{\partial T}_{p,N} = \frac{\partial(cRT + RT)}{\partial T}_{p,N} = cR + R$$

( $U$  は  $T$  だけの関数なので  $p$  固定で微分しても  $V$  固定で微分しても同じであることに注意)

$$\text{従って } C_p = C_V + R, \quad \frac{C_p}{C_V} = \frac{cR + R}{cR} = 1 + \frac{1}{c}$$

この問題は点をあげるためにつけたようなつもりだったのですが意外とできていなかったのは驚きました。高校物理の公式として覚えているので導くなど思いもよらなかったか。とくに  $C_p$  について上の説明で分からない人は「おもりを含めた内部エネルギー」としてのエンタルピー  $H$  の意味を講義ノートやレジュメ等で復習して下さい。

理想気体のエントロピーの公式を覚えていて、それから出した人もいました。悪いとは言いませんが理想気体のエントロピーの式は暗記するような式ではないです(私も覚えていない)。

(b) 準静的等温過程なので

$$W = - \int_V^{V'} p dV = - \int_V^{V'} \frac{NRT}{V} dV = -NRT \ln \frac{V'}{V} = \Delta F$$

$$\Delta U = \Delta(cNRT) = 0$$

$$Q = \Delta U - W = NRT \ln \frac{V'}{V}$$

(c) 準静断熱過程では微小変化に対し

$$dQ = 0, \quad dU = dW \quad \text{が成り立つ}$$

$$\text{従って } dU = cNRdT = dW = -pdV = -\frac{NRT}{V}dV$$

$$\text{すなわち } c \frac{dT}{T} = -\frac{1}{V}dV \quad \text{これを積分して}$$

$$c \ln T = -\ln V + \text{const.} \quad \text{すなわち } T^c V = \text{const.}$$

(d) (b) の結果から

高熱源と接触した等温過程では： $Q_H = NRT_H \ln \frac{V'_H}{V_H}$

低熱源と接触した等温過程で放出する熱は逆過程で吸収する熱に等しいか

ら： $Q_L = NRT_L \ln \frac{V'_L}{V_L}$

である。

(c) の結果から

$(T_H, V_H, N)$  と  $(T_L, V_L, N)$  は準静的断熱過程で結ばれるので  $T_H^c V_H = T_L^c V_L$

$(T_H, V'_H, N)$  と  $(T_L, V'_L, N)$  は準静的断熱過程で結ばれるので  $T_H^c V'_H = T_L^c V'_L$

辺々割ると  $V_H/V'_H = V_L/V'_L$ 。これらを用いて

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H \ln \frac{V'_H}{V_H}}{T_L \ln \frac{V'_L}{V_L}} = \frac{T_H}{T_L}$$

2(a)  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$  より

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = -p, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = -S$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right|_N = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N}$$

(b)  $U = F + TS$  なので (a) で得られた関係を用いると

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N}$$

(c)

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} = -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = -\frac{NRT}{V} + T \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{V} \right|_{V,N} = -\frac{NRT}{V} + T \frac{NR}{V} = 0$$

(d)

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} &= -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = -\frac{NRT}{V - Nb} + \frac{\mu N^{\uparrow 2}}{V} a + T \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{V - Nb} \right|_{V,N} \\ &= -\frac{NRT}{V - Nb} + \frac{\mu N^{\uparrow 2}}{V} a + T \frac{NR}{V - Nb} = \frac{\mu N^{\uparrow 2}}{V} a > 0 \end{aligned}$$

従って、内部エネルギーは体積と共に増加する。

物理的意味：Van der Waals 気体では分子間の引力の効果は  $a$  の項で表されている。体積を増やすと引力で引き合っているものを引き離すことになるため、外部からの仕事を要する。従って内部エネルギーは増加する

この問題、(d) まではよくできていたのですが、物理的意味のところはほとんど壊滅状態。普段から計算結果が出たらその物理的意味を考える癖をつけて下さい。計算は物理的な描像を得るための手段にすぎません。

3(a)

$$c_0 = T \frac{ds}{dT}$$

を用いると

$$s = s^* + \int_{T^*}^T \frac{c_0}{T} dT = s^* + c_0 \ln \frac{T}{T^*}$$

(b) 体積は変化しないので系の 1 モルあたりの内部エネルギー  $u$  は温度  $T$  だけの関数であり、1 モルあたりの比熱  $c_0$  とは次の関係にある。

$$c_0 = \frac{du}{dT} \quad \text{すなわち} \quad u = c_0 T + \text{const.}$$

系は断熱されており、外部からの仕事はないので内部エネルギーは保存する。従って最終的な温度を  $T$  とすると、

$$\begin{aligned} (N_1 + N_2)c_0 T &= N_1 c_0 T_1 + c_0 T_2 \\ T &= \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \end{aligned}$$

(c) (a) の結果を用い

$$\begin{aligned} \Delta S &= (N_1 + N_2) s\left(\frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}\right) - (N_1 s(T_1) + N_2 s(T_2)) \\ &= N_1 c_0 \ln \frac{T}{T_1} + N_2 c_0 \ln \frac{T}{T_2} \\ &= N_1 c_0 \ln \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{(N_1 + N_2) T_1} + N_2 c_0 \ln \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{(N_1 + N_2) T_2} \\ &= c_0 \ln \frac{(N_1 T_1 + N_2 T_2)^{N_1 + N_2}}{(N_1 + N_2)^{N_1 + N_2} T_1^{N_1} T_2^{N_2}} \\ &= c_0 \ln \frac{(x T_1 + (1-x) T_2)^N}{T_1^{xN} T_2^{(1-x)N}} \\ &= N c_0 [\ln(x T_1 + (1-x) T_2)] - x \ln T_1 - (1-x) \ln T_2 \end{aligned}$$

(d)  $\frac{d^2 \ln x}{dx^2} = -\frac{1}{x^2} < 0$  なので  $\ln x$  は上に凸の関数。従って、 $0 < x < 1$  に対して

$$\ln(xT_1 + (1-x)T_2) > x \ln T_1 + (1-x) \ln T_2$$

(分からない人はグラフを書いてみることに。) 故に  $\Delta S > 0$

(c) までできていた人は多くありませんでした。単に差を求めるだけなのですが、ちょっと式変形が煩雑だったかも知れません。結果に任意に選んだ基準点である  $T^*$  が残っていたり、1つの項にまとめたあとでも  $\ln$  の中が無次元でなかったりすれば間違いであることはあきらかなのでミスを捜すべきです。

$N_1 = N_2$  でないのに最初から  $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$  としている人がかなりいました。70度のわかしすぎたお風呂をコップ一杯の10度の水でうめていい湯加減になるでしょうか。