物理化学基礎及び演習　中間テスト１　　Ｔ１６　　田中庸裕担当

２０１０年５月１１日

［注意］

・ノート（コピー可）のみ持ち込み可。

・相談禁止・私語禁止＜二回目の注意で red card。解答用紙没収廃棄。

・途中の式も評価の対象にする。

・ln は自然対数で，e は自然対数の底である。R，a，b，C は正の定数とする。

・ 関数 $f(x)$ のマクローリン展開は以下の通りである。

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n$$ 　但し，$f^{(n)}(x)$ は，n 階の導関数である。

・ $z=z(x,y)$ の時，z の全微分とは，　$\mathrm{d}z=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y$ を指す。　　［注意終わり］

１． 次の式を証明せよ。(10 点)

$$e-1=1+\frac{1}{2}+\frac{1}{3!}+\frac{1}{4!}+\frac{1}{5!}+\cdots$$

[解説]

e^x をマクローリン展開（原点周りのテーラー展開）すると，

$$e^x=1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3!}+\frac{x^4}{4!}+\frac{x^5}{5!}+\cdots$$ 　　$x=1$ を代入すればおしまい。

２． $\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$ と $\cos x$ は，原点近くで良く似た振る舞いをする。$x=\pm0.5$ の時の両関数の値の差はどれほどか？理由を付けて有効数字１桁で答えよ．（例 0.1 等）(10 点)

[解説]

問題１．のマクローリン展開で，x に $-\frac{x^2}{2}$ を代入すると

$$e^{-\frac{x^2}{2}} = 1 - \left(\frac{x^2}{2}\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{x^2}{2}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(-\frac{x^2}{2}\right)^3 + \cdots = 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{8} - \frac{x^6}{48}$$

また，$\cos x$ のマクローリン展開は，$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} - \frac{x^6}{6!} + \cdots$ となる。両者は第二項までは同じである。いずれにおいても第三項に比べて第四項は明らかに十分小さい。したがって二つの関数の値の差は，第三項の差で決まる。

$\frac{x^4}{8} - \frac{x^4}{24} = \frac{x^4}{12}$　x に 1/2 を代入して，差は 0.005

[解説終わり]

3． ΔT は，小さい数 $(T >> \Delta T)$ で，$(\Delta T)^2 \approx 0$ とおけるとき，次の式を証明せよ。(20 点)

（１）$T^2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T}\right) = \Delta T$　　（２）$T\left\{\ln(T+\Delta T) - \ln T\right\} = \Delta T$

[解説]

（１）$T^2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T}\right) = \Delta T$

$\frac{1}{1+x}$ を　マクローリン展開すると，$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \cdots$ である。これを使う。

$(\Delta T)^2 \approx 0$　なので，$\frac{\Delta T}{T}$ の一次の項まで考慮すると，$\frac{1}{T+\Delta T} = \frac{1}{T\left(1+\frac{\Delta T}{T}\right)} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{\Delta T}{T}\right)$ (*)

(*)を問題の式に代入すると

$T^2\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\left(1 - \frac{\Delta T}{T}\right)\right\} = \Delta T$　以上。

（２）$T\left\{\ln(T+\Delta T)-\ln T\right\}=\Delta T$

$\ln(1+x)$　を　マクローリン展開すると，$\ln(1+x)=x-\dfrac{x^2}{2}+\dfrac{x^3}{3}-\cdots$である。

$(\Delta T)^2\approx 0$　なので，$\dfrac{\Delta T}{T}$の一次の項まで考慮すると，$\ln(T+\Delta T)=\ln T\left(1+\dfrac{\Delta T}{T}\right)=\ln T+\dfrac{\Delta T}{T}$

となるので，これを元の式に代入すれば良い。

注意

元の式の　左辺²－ 右辺²の引き算を実行したり，ΔT×左辺 － ΔT×右辺を実行している人がいるかもしれないが，これは駄目。これは等式を説明するのに両辺に０（ゼロ）をかけて引き算してゼロになった，というのと同じレベル。

元の式を変形して左辺から右辺を引いて，これが 0 になる事を示す人がいるかもしれない。これは間違いではないが，題意を理解して正々堂々と式変形をして左辺から右辺を導いてほしい。

[解説終わり]

４． PをT, V の関数として，次の場合で全微分 dP を求めよ。(偏微分を実行せよ)。

答の数式に V やP を含んでいても良い。(10 点)

（１）１モルのファンデルワールス気体　$\left(P+\dfrac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$

（２）１モルのベルテロ気体　$\left(P+\dfrac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT$

[解説]

（１）１モルのファンデルワールス気体　$\left(P+\dfrac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$

式変形をおこなうと，$P=\dfrac{RT}{V-b}-\dfrac{a}{V^2}$

$\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\dfrac{R}{V-b}$　　　$\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\dfrac{RT}{(V-b)^2}+\dfrac{2a}{V^3}$　従って，$\mathrm{d}P=\dfrac{R}{V-b}\mathrm{d}T-\left(\dfrac{RT}{(V-b)^2}-\dfrac{2a}{V^3}\right)\mathrm{d}V$

（２） １モルのベルテロ気体 $\left(P+\dfrac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT$

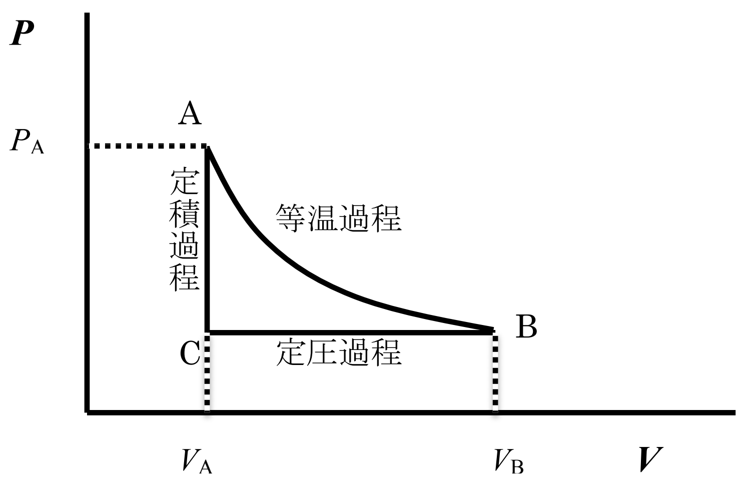
式変形をおこなうと， $P=\dfrac{RT}{V-b}-\dfrac{a}{TV^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}+\frac{a}{T^2V^2} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{TV^3}$$

従って， $\mathrm{d}P=\left(\dfrac{R}{V-b}+\dfrac{a}{T^2V^2}\right)\mathrm{d}T-\left(\dfrac{RT}{(V-b)^2}-\dfrac{2a}{TV^3}\right)\mathrm{d}V$

[解説終わり]

５． １モルの理想気体の準静的変化を考えよう。状態 A において圧力，体積は P_A，V_A であった。この気体を等温で体積 V_B まで膨張させ，状態 B とした。その後，圧力を一定に保ち，体積を V_A まで圧縮させ，状態 C とした。さらに，体積一定にして加圧し状態 A に戻した。この気体の定積熱容量 C_V，定圧熱容量 C_P はそれぞれ，$3R/2$，$5R/2$ である。 1)A→B，2)B→C，3)C→A の過程において系になされた仕事，系に流入した熱量，系の内部エネルギー変化をそれぞれもとめ（答を R，P_A，V_A，V_B であらわせ)， 内部エネルギーが状態関数である事を示せ。(50 点)



1)A→B の過程　等温過程

過程 A→ B における温度 T_A は，$T_A = P_A V_A / R$　である。

等温変化なので，内部エネルギーの変化はなし。$\Delta_{AB} U = 0$

系がなされた仕事 w_{AB} は,

$$w_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P\mathrm{d}V = -RT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = -RT_A \ln\frac{V_B}{V_A} = P_A V_A R \ln\frac{V_A}{V_B}$$

系に流入した熱 q_{AB} は，$\Delta_{AB} U = q_{AB} + w_{AB}$　であるから,

$$q_{AB} = -w_{AB} = -P_A P_B R \ln\frac{V_A}{V_B}$$

2)B→C の過程　定圧過程

過程 B→C における圧力 P_B は，$P_B = RT_A / V_B = P_A V_A / V_B$

系がなされた仕事は,

$$w_{BC} = -\int_{V_B}^{V_A} P_B \mathrm{d}V = -P_B (V_A - V_B) = \frac{P_A V_A}{V_B}(V_B - V_A) = P_A V_A \left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right)$$

点 B における温度は，$T_B = T_A = P_A V_A / R$

点 C における温度は，$T_C = P_C V_C / R = P_B V_A / R = P_A V_A^2 / R\, V_B$

系に流入した熱は,

$$q_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} C_P \mathrm{d}T = \int_{T_B}^{T_C} \frac{5R}{2}\mathrm{d}T = \frac{5R}{2}\left(\frac{P_A V_A{}^2}{RV_B} - \frac{P_A V_A}{R}\right) = -\frac{5P_A V_A}{2}\left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right)$$

内部エネルギー変化は,

$$\Delta_{BC} U = q_{BC} + w_{BC} = -\frac{3P_A V_A}{2}\left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right)$$

3)C→A の過程　定積過程

この過程の体積は，V_A　である。定積なので系がなされた仕事はなし。$W_{CA} = 0$

よって，内部エネルギー変化および系に流入した熱エネルギーは,

$$\Delta_{CA} U = q_{CA} = \int_{T_C}^{T_A} C_V \mathrm{d}T = \int_{T_C}^{T_A} \frac{3R}{2}\mathrm{d}T = \frac{3R}{2}\left(\frac{P_A V_A}{R} - \frac{P_A V_A{}^2}{RV_B}\right) = \frac{3P_A V_A}{2}\left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right)$$

A→B→C と一周回った内部エネルギー変化を求めると

$$\Delta_{ABC}U = \Delta_{AB}U + \Delta_{BC}U + \Delta_{CA}U = 0 - \frac{3P_A V_A}{2}\left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right) + \frac{3P_A V_A}{2}\left(1 - \frac{V_A}{V_B}\right) = 0$$

一周まわると元に戻る。内部エネルギーは状態関数である。

注意：状態関数であることを示すくだりはまだ授業では詳しくやっていない。最後の内部エネルギーの一周和が０になると言うことは，できていてもいなくても全員に５点を与える。