

熱力学 II 小テスト [1] 2016 年 10 月 14 日 10:10–10:17 (目安)

(注意 1) 以下の問題において, F は自由エネルギー, G は自由エンタルピー, U は内部エネルギー, H はエンタルピー, p は圧力, V は容積, T は絶対温度, S は可逆過程におけるエントロピーである. これらを用いる場合には解答中に断りを入れる必要はないが, 他の記号を用いる場合には, たとえば「♣ は加速度である」のように, 記号の名称を述べること.

(注意 2) 100 点満点で採点し, 3 点満点に換算する. 総合成績 100 点満点中 3 点の配点を占める.

問 1. [20 点, 答えのみでよい] U, T, S の 3 変数を用いて F を定義する式を書き下せ^{†1}.

問 2. [20 点, 答えのみでよい] H, T, S の 3 変数を用いて G を定義する式を書き下せ^{†2}.

問 3. [40 点, 式変形も述べよ] 問 2 で書き下した G の定義式から, わかりにくい S を消去したい. そこで, G を, F, p, V の 3 変数を用いて表現する形に変形せよ (答えのみは不可).

問 4. [20 点, 答えのみでよい] 準静的かつ可逆的に進む任意の過程を考える. 熱力学第一法則を, 微分形で (微小変化に対して) 書き下せ. ただし, 非状態変数を用いてはならない.

問 5. [アンケート] 12 月 16 日 (金) の期末試験を, (A) 時間割通り 2 限目 (10:10–11:25) に実施してほしいか, (B) 7, 8 限目 (18:15–21:00) に実施してほしいか, 選択してください^{†3}.

以上

熱力学 II 第 2 回講義レジュメ (2016/10/14)

1. 前回の復習——自由エネルギーと自由エンタルピーを天下りの導入した. 熱力学第一法則と第二法則を^{†4}, 可逆過程のエントロピーの定義の背景に焦点をあてながら, 直観と数式の両観点から復習した.

2. 今回の要点:

- §0.4.1–0.4.2 の概説: 解析学 II の復習 (2 変数関数の全微分, 全微分に含まれる偏導関数).
- $df(x, y)$ を見て翻訳すべきこと: (i) 従属変数 f が微小変化している. なぜか. (ii) 独立変数 x と y が “ともに” 変化するから. (iii) f の変化の原因が 2 つもの変数にあることを難しいと感じないか. (iv) 原因を, x だけの変化と y だけの変化にわけて, “全て” 足してはどうか. (v) それが “全” 微分: $df(x, y) = df(x \text{ だけ変化}) + df(y \text{ だけ変化})$.
- §0.4.5 (仮定, ルール)—— (i) 熱力学の状態変数は 2 つが独立. (ii) 独立変数は任意に選んでよい. (iii) 独立変数は目まぐるしく移り変わる.
- (i) 内部エネルギー U から出発して, 自由エネルギー F , エンタルピー H , 自由エンタルピー G の順で, 系統的に再定義してゆく^{†5}. (ii) これらの微分を, 準静的な可逆過程の熱力学第一法則と組み合わせると, 4 本の熱力学恒等式 (エネルギーの保存法則) が導かれる. (iii) 熱力学恒等式の右辺を参考に, 自然な独立変数を選ぶと, 4 つの熱力学ポテンシャルという有用な道具を得る. (iv) 全微分を援用すると, 温度 T , 圧力 p , 体積 V , エントロピー S が, 熱力学ポテンシャルの偏微分操作を通して導かれる.
- エントロピーはわかりにくい. 圧力と温度が一番わかりやすい——重要極まりない直観的発想.
[目標] 扱いやすい圧力 p と温度 T を独立変数とする熱力学ポテンシャルを作りたい.
[解答] 自由エンタルピー $G(T, p)$.

3. 次回小テスト [2] の範囲^{†6}——2 変数関数と全微分の数学的基礎を理解できているか. 熱力学恒等式を導けるか. 熱力学ポテンシャルの偏微分操作から, 温度, 圧力, 体積, エントロピーを与える式を導けるか.

^{†1} 自由エネルギーを「Helmholtz の自由エネルギー」とよぶことがある.

^{†2} 自由エンタルピーを「Gibbs の自由エネルギー」とよぶことがある.

^{†3} (A) と (B) のいずれでも, 問題の量と難易度は変わりません. 予想所要時間 75 分 (1 時限分) の問題を出題します. (A) を選んだからといって易しく少なくなることはありません. (B) であれば, 時間的余裕があるので, 解くのが遅い人, じっくり考えて解きたい人にとっては有利といえます. 多数決で決定します.

^{†4} 一言でいおう——熱力学第一法則はエネルギーの “量” を, 熱力学第二法則はエネルギーの “質” を, それぞれ言及する.

^{†5} 今回は, おそらく, §1.2 の F までしか進まないが (進めないが), そこまで理解すれば, H と G の理解 (§1.3–1.4) はたやすい.

^{†6} [注] 講義で進めなかった箇所からは出題しない. しかし, §1.5 記載のまとめ (範囲外) を予習すれば, 理解が深まるだろう.