熱力学 II 小テスト [3][†1] 2016 年 10 月 28 日 10:10–10:22 (目安)

[注意 1] **小難しく考える必要はない．講義で述べた説明に即していれば，軽微な減点は行わないし，前回よりも甘く採点するので，減点を恐れず述べてほしい．** 文字数はあくまで目安であって，文字数に式や記号を含めても含めなくともよい．

[注意 2] 前回とは異なり，問 4 以外は，**数式の導出も変形も，定理の証明も一切要求していない**．また，Legendre 変換の式変形を尋ねる意図はない．

[注意 3] 以下の設問で，U は内部エネルギー，F は自由エネルギー，H はエンタルピー，G は自由エンタルピー，S は可逆過程におけるエントロピー，T は絶対温度，p は圧力，V は容積である．

1. [20 点] 熱力学を履修中の A 君が，熱力学ポテンシャル $U(S,V)$ の独立変数を眺めた．すると，わかりにくい S を含むことに気づき，S を指定 (代入) することは現実的ではないと落ち込んだ．やがて A 君は「S を消去して，扱いやすい p を持ち込み，よりわかりやすい**熱力学ポテンシャル**へと変形することはできないだろうか」という願望を持つに至った．

   (問) **講義で述べた説明に即して**，A 君の願望は実現可能か不可能かを判定し，その理由を 20 文字程度で簡潔に述べよ．

2. [20 点] 次式 (A) は「致命的な」誤りを含む．**講義で述べた説明に即して**，「致命的な」誤りとまで批判するに相応しい理由を，20 文字程度で簡潔に述べよ．

   (注意) **式の誤りを正すことは要求していない**．正しい式に直しても 0 点である．

$$S(p,T) = -\left[\frac{\partial G(T,p)}{\partial p}\right]_{T=\text{const.}} \tag{A}$$

3. [20 点 (**完答採点**)，**答えのみでよい (式も理由も不要)**]

   講義で述べた方法論にしたがって，$H(S,p)$ を根拠にして $G(T,p)$ を作りたい．そのためには，まず，ある「4 つの記号」を含む式を探す必要がある．その「4 つの記号」を，上記 [注意 3] に挙げた 8 つの記号の中から選べ．

4. 任意の準静的過程が可逆的に進むとする．

   (1) [20 点] 次式 (B) を導け．

   (注意 1) Legendre 変換を用いて，F の定義を**導く必要は "ない"**(天下りに用いてよい)．

   (注意 2) 準静的過程における仕事を与える公式を既知として，導出せずに用いてよい．

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{B}$$

   (2) [20 点，**答えのみでよい (理由は不要)**]

   S と p を，それぞれ，F の偏導関数として与える式を書き下せ．(注意) 添え字．

5. [任意] 小テストの反省や感想などを書き，裏面のレジュメを読んでください．

[†1] 100 点満点で採点し，4 点満点に換算する．総合成績 100 点満点中 4 点の配点を占める．

1. 前回までの復習—— **“示量”**状態変数として, 4種類のエネルギー(内部エネルギー U, 自由エネルギー $F \equiv \cdots$, エンタルピー $H \equiv U + pV$, 自由エンタルピー $G \equiv \cdots$)を導入した. とくに応用上, これらの整備と使い分けが重要となる. それに進む前に, 以下の4点の理解が基礎となるが, 整理できているだろうか.

   (1) 定義とその微分(微小変化). (2) 第一法則(エネルギー保存則としての熱力学恒等式).

   (3) (1)に(2)を代入すると, 4つの熱力学ポテンシャルを見出すことができる.

   (4) **熱力学ポテンシャルの確定とは, 独立変数の確定**を意味する.

2. 今回の要点[†2]—— **Maxwellの関係式は熱力学IIの最重要事項**である.

   1) [§2.1 (§0.4.7)] [解析学III(変数分離形と完全微分形の微分方程式の差異)]
   微小な2変数関数 $P(x,y)\mathrm{d}x + Q(x,y)\mathrm{d}y$ が, ある関数 $z(x,y)$ の全微分 $\mathrm{d}z(x,y)$ で表されるための必要十分条件—— $\left(\dfrac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\dfrac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$

   2) [§2.2] **“4個”**の熱力学ポテンシャルに対する**“4本”**の熱力学恒等式から, **“4つ”**の独立変数 p, T, V, S を関係付ける**“4本”**のMaxwellの関係式を導く.

   3) [§2.3] Maxwellの関係式の数学的構造(**どのような偏微分方程式なのか**)と物理的用法(**どう用いれば, どのようなよいことがあるのか**).

   4) [§2から§3への橋渡し] 熱力学に現れるさまざまな偏微分方程式(§3)は[†3], 相当な確率でエントロピー S を含む $\Longrightarrow$ **S を消去するための強力な武器がMaxwellの関係式**(§2)

   5) [§3.1] [偏微分方程式の例1] [エネルギーの方程式][†4] 講義では, 熱力学ポテンシャルとしての自由エネルギーの議論で導いた式(1.17)に, F の定義を代入する. すると, 内部エネルギーを計算するために有用な偏微分方程式(エネルギーの方程式)が導かれる.

   6) [理想気体への帰結とJouleの法則] エネルギーの方程式は, 固体・液体・気体を問わず, いかなる系についても成立する. 一例として, 理想気体の状態方程式を代入すると, **「理想気体の内部エネルギーは絶対温度の1変数関数である(Jouleの法則)」**を主張する実験事実が, 数式だけから導かれる.

   7) [応用数学(後半)の基本中の基本の基礎] 定数係数1階線形斉次偏微分方程式の一般解は, なぜ, **“1個”**の任意**“変数”**を含むのか.

3. 次回は**11月2日(水!!)**[†5]. 次回実施の小テスト[4]のポイント[†6]

   (1) 全微分(完全微分方程式)の必要十分条件に関する数学的基礎, および, 上記2の理解の前提となる数学的基礎(1階線形偏微分方程式の一般解など)を理解しているか[†7]. (2) 4本のMaxwellの関係式を導けるか. 式構造と用法を説明できるか. (3) エネルギーの方程式を導けるか. (4) エネルギーの方程式から出発して, 理想気体のJouleの法則を導けるか.

[†2] §1.5は, ここまでのまとめであるので説明を省略するが, 随時振り返ることとするし, 自ら振り返ってほしい.

[†3] 偏微分方程式とは, 偏導関数(偏微分係数, 偏微分商)を含む方程式である. すなわち, **微小変化の“比率”**(微小変化“そのもの”ではない)を表現する, **有限量**としての偏導関数を含む方程式と言い直すことも可能である.

[†4] 大きく3通りの導出法が挙げられる(§3.1参照).

[†5] 11月2日(水)は金曜講義日. 11月4日(金)は学園祭休講日. 次々回は11月11日(金).

[†6] **Maxwellの関係式の導出には, 熱力学恒等式の導出が前提である**ので, 小テスト[1][2][3]の出題範囲およびこれまでの講義内容への理解を前提に出題する. 今回のように, やはり, 過去問の傾向に即さない新傾向の出題がありえるが, **基礎(原理・原則)以外は問わない**. 進度に応じて範囲削減の可能性がある(その場合は周知).

[†7] [注意] 熱力学Iと応用数学のガイダンスで説明したとおり, **応用数学の未履修者と履修放棄者は, 既に相当に不利な状況におかれている**. 応用数学の既習事項は可能な限り補いながら進めるが, 本講義中に応用数学の全てを補うことは現実的ではない. **熱力学IIの単位取得を望むならば, 応用数学を速やかに自習する他に近道はない.**