熱力学 II 小テスト [4][†1]　2016 年 11 月 2 日 10:10–10:25 (目安)

(注意)「答えのみ」の問題でも, 途中計算などを書いてもよいが, **どこが解答なのかを明示のこと**. **途中計算に誤りが含まれていても減点しないが, 途中まで正しくとも部分点は与えない**. 問題は 1 と 2 のどちらから解答してもよい.

1. 変数 x と変数 y に依存する任意の 2 変数関数 $P(x,y)$ と $Q(x,y)$ から作られる関数

$$P(x,y)\mathrm{d}x + Q(x,y)\mathrm{d}y \tag{A}$$

を考える. 関数 (A) が, x と y に依存する 2 変数関数 $z(x,y)$ の全微分 $\mathrm{d}z(x,y)$ に等しい場合を考える.

(注意) 数学の問題であるので, 偏導関数の添え字は省略してよい.

(1) [5 点, **答えのみ書け (理由など不要)**] P を z を用いて表せ.

(2) [5 点, **答えのみ書け (理由など不要)**] Q を z を用いて表せ.

(3) [10 点, **答えのみ書け (理由など不要)**] P と Q を関係づける**偏微分方程式**を書け.

(4) [2 点 $\times 5 = 10$ 点, **答えのみ書け (理由など不要)**]
(3) で書き下した偏微分方程式について, 以下の設問に答えよ.

a) 独立変数は何か.

b) 未知変数 (従属変数) は何か.

c) 何階の微分方程式か (階数を答えよ).

d) 定数係数の微分方程式か, 変数係数の微分方程式のどちらか.

e) 線形の微分方程式か, 非線形の微分方程式のどちらか.

2. **準静的**かつ**可逆的**な任意の過程を考える. 以下の設問において, 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. また, 必要ならば, 内部エネルギーに U, 自由エネルギーに F, エンタルピーに H をそれぞれ用いてよい.
(注意) 熱力学の問題であるので, **偏導関数の添え字を省略してはならない**.

(1) [40 点] 熱力学第一法則から出発して, 次式 (B) を導け.
(注意 1) 準静的過程における仕事を与える公式を, 既知として証明せずに用いてよい.
(注意 2) G や H の定義式を天下りに用いてよい (Legendre 変換を問うものではない).

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

(2) [20 点] G が熱力学ポテンシャルとみなされる場合, すなわち, G の独立変数が (T,p) である場合を考える. この場合, S の独立変数も (T,p) となることを, 全微分を用いて証明せよ.

(3) [10 点, **答えのみ書け (理由など不要)**]
p, T, S, V の 4 つの変数を関係づける偏微分方程式を書け.

3. [記入任意] 学園祭で出店や展示などを行う場合, 詳細 (場所や団体名など) を書いて下さい[†2].

以上

[†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.
[†2] 購入などに現れる可能性がありうるので, 出没を望まない場合は, 書くべきではない.

1. 前回小テスト [3] の壊滅的結果を受けての重要基礎事項の復習 (§1.5, とくに, §1.5.3 を一読のこと):
   1) 熱力学のルール「2 つの独立変数を好き勝手に選んでよい」にしたがうと, U の独立変数は, $U(S,V)$, $U(p,V)$, $U(T,S)$ など何であってもよいし, 内部エネルギーという物理的意味が変わることもない.
   2) しかしながら, **熱力学ポテンシャルならば, $U(S,V)$ 以外にありえない**. なぜか. この選び方に限り, ポテンシャルとして, U の偏導関数が他の状態変数 (U の場合 p と T) を導いてくれるから.
   3) **状態変数 $\supset$ 熱力学ポテンシャル**. つまり, 熱力学ポテンシャルとは **"極めて特殊な"** 状態変数.
   4) 前回の出発点の式 (1.17): $p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial \clubsuit}\right)_\heartsuit$ の $\clubsuit$ と $\heartsuit$ は, たとえ忘れても, 容易に補完可能.
   5) (i) $\clubsuit = V$ は次元を考えれば容易. p と $\clubsuit$ の積は, 自由エネルギー F の次元 [J] に等しいから.
   6) (ii) U の保存則に立ち戻り, 熱力学ポテンシャル $U(S,V)$ を見出す. 次元の観点から, **S と T は可換で, V と p も可換**. ゆえに, $\heartsuit = T$ とおいて, 新たな熱力学ポテンシャル $F(T,V)$ を見出せる.
   7) **暗記すべきこと——** F, H, G の定義式だけ.
   8) **暗記せずその場で導けばよいこと——** 4 本の熱力学恒等式 (エネルギー保存則), 4 つの熱力学ポテンシャルの独立変数依存性 [$U(S,V)$, $F(T,V)$, $H(S,p)$, $G(T,p)$] とその流れ.

2. 前回までの復習:
   1) [**"微小"**量 (完全微分形の **"常"微分**方程式)] **"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, エンタルピー H, 自由エンタルピー G) を定義し, それぞれに対する **"4 本"**の熱力学恒等式 (エネルギー保存則) を整備した.
   2) [**"有限**量 (**"偏"**微分方程式)] p, V, T, S の **"4 変数"**を関係づける **"4 本"**の Maxwell の関係式 (2.13)–(2.16) を導いた [†3]. Maxwell の関係式を利用して, エネルギーの方程式 (3.5) から, わかりにくい S を消去し, (3.7) までを導いた. **いま, $U(T,V)$ であって, 熱力学ポテンシャルではない!!**

3. 今回の要点:
   1) [§3.1.2] 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し, 偏微分の計算を行うと [†4], 実験事実**「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)」**が数式だけから導かれる [†5].
   2) [復習 (応用数学の後半)] n 階線形 "常" 微分方程式の一般解は n 個の任意 "定数" を含む. n 階線形 "偏" 微分方程式の一般解は n 個の任意 "関数" を含む [†6]. **なぜか** [†7].
   3) 最も簡単な常微分方程式 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x = 0 \Leftrightarrow f = C$. **"1 階"**ならば **"1 回"積分**するので, **"1 個"の任意性**が一般解に現れる (C は任意定数).
   4) 最も簡単な偏微分方程式 $\partial f(x,y)/\partial x = 0 \Leftrightarrow f = C(y)$. **"2 変数関数"**を "1 変数" x で積分するので, 一般解は, $2-1=$ "1 変数" の任意関数である ($C(y)$ は任意関数).
   5) [§3.2.1–3.2.2] 状態変数 (2 変数関数) としての一般的な定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V の導入——
   $C_P(T,p) = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ と $C_V(T,V) = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$
   6) [§3.2.3] 一般的な Mayer の関係式の導出—— 熱力学の考察から自然と導かれる偏導関数の公式 (§0.4.6), 独立変数への注視と独立変数の変換, 全微分の系統的駆使 [†8].

4. 次回 (11 月 11 日 (金)) 実施の小テスト [5] のポイント [†9]: (1) エネルギーの方程式を導けるか. (2) 理想気体の Joule の法則を導けるか. (3)(2) の前提となる「1 階線形偏微分方程式の一般解」に関する数学的基礎を習得しているか. (4) 定圧熱容量と定容熱容量の一般的定義を理解しているか.

[†3] [解析学 III] 微小な 2 変数関数が, ある関数の全微分で表されるための必要十分条件を利用した.

[†4] [前回の小テスト問 2 の反省] **ほとんど全ての者が「偏微分とは何か」を理解していない**. 偏微分の計算の方法さえ知っていれば, 偏微分の計算は, 高校生でも可能である. **「変数の固定」**に潜む真の意味を理解してほしい.

[†5] [応用数学の基礎] $U = C$ は**一般解ではなくて特解** (特殊解) である (C は任意定数). $U = f(T)$ こそが一般解である ($f(T)$ は任意変数あるいは任意関数).

[†6] 厳密には, 定数係数の斉次 (同次) 方程式であることも必要である. なお, §0.4.7 の脚注 175–179 で詳述済み.

[†7] このような抽象的すぎる命題に対峙したときには, **可能な限り簡単化**すべきである. また, この種の計算は, **頭を使うのではなく手を使う**べきである.

[†8] [重要な考え方] (i) 3 つの状態変数に遭遇した際には 2 つに整理 (2 変数が独立). (ii) 独立変数が目まぐるしく移り変わる ($S(T,p) \neq S(T,V)$). (iii) Maxwell の関係式と熱力学ポテンシャルを与える式のどれを用いるのか.

[†9] これまでの講義内容への理解を前提に出題する. 進度に応じて範囲削減の可能性がある (その場合は周知).