熱力学 II 小テスト [5][†1]　2016 年 11 月 11 日 10:10–10:27 (目安)

[注意!!] 新出記号を用いる場合は, その説明を省かないこと. (例) ω は周波数である.

1. 従属変数 (未知変数) f に関する 2 種類の微分方程式を考える. x と y は独立変数である.

   (1) [10 点, 答えのみ書け (理由など不要)] つぎの常微分方程式の一般解を書け.

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{A}$$

   (2) [10 点, 答えのみ書け (理由など不要)] つぎの偏微分方程式の一般解を書け.

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = 0 \tag{B}$$

   (3) [10 点, 答えのみ書け (理由など不要)] 上記偏微分方程式 (B) の特殊解 (特解) を **1 つ**書け. (注意 1) 特異解ではない [†2]. (注意 2) **上記 (2) の解答と同じ解は不可**とする.

2. 準静的な可逆過程において, 熱力学ポテンシャルとしての自由エネルギー F の微小変化は

$$\mathrm{d}F(T,V) = -S(T,V)\mathrm{d}T - p(T,V)\mathrm{d}V \tag{C}$$

にしたがうことが知られている (**既知. 導出不要**). ここに, 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) [10 点, 答えのみ書け (理由など不要)] p を F の偏導関数として与える式を書け.

   (2) [10 点] 設問 (1) の解答に, F の定義式を代入し, 次式 (D) を導け.
   (注意) F 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).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \tag{D}$$

   (3) [20 点] 上式 (C) を根拠にして, 次式 (E) を導け.
   (注意 1) 理由を述べよ. **「F の独立変数」と「全微分」という語句を必ず用いよ**.
   (注意 2)「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」は, 証明せずに用いてよい.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{E}$$

   (4) [10 点] 上式 (D) の右辺に含まれる S を消去し, 右辺を p, T, V の 3 変数で書き改めよ.

   (5) [20 点] 理想気体においては, p, V, T のあいだに

$$\frac{pV}{T} = C \tag{F}$$

   が成立する (**既知**. C は定数). ここで, 理想気体に対して成立する次式 (G) を導け.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{G}$$

3. [時間が余った人] これまでの講義や小テストの反省, 感想, 疑問点などを書いてください.

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] 特異解の定義を忘れている者は, 微分方程式の一般解, 特殊解, 特異解それぞれの定義を復習すべきである. 特異解 (包絡線) の理解の先には, たとえば, ラジオやアンテナの原理がある.

熱力学 II 第 6 回レジュメ　2016 年 11 月 11 日

1. 前回までの復習:

   1) **“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) それぞれに対する **“4 本”**の熱力学恒等式 (微分形のエネルギー保存則) を整えた.

   2) U, F, H, G が**熱力学ポテンシャルとなるための独立変数依存性はただ 1 つ**であった.

   3) p, T, V, 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.

   4) エネルギー方程式 (3.5) を導き, **Maxwell の関係式 (2.14) を利用して S を消去し**, その形をわかりやすくした (式 (3.7)). 系に理想気体を仮定し, Joule の法則 (3.10) を導いた.

2. 今回の要点:

   1) [§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: $C_P(T,p) = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, $C_V(T,V) = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

   2) [ポイント] (i) 2 変数関数の合成関数の導関数公式 (0.56). (ii) なぜわかりにくい S を前面に出したのか. **(答) 熱力学ポテンシャルを使いたかったから**. (iii) 独立変数依存性 $H(T,p)$ と $U(T,V)$ への注意. (iv) H と U **が, 熱力学ポテンシャルになったり, ならなかったりと, 「独立変数依存性だけでなく用途も目まぐるしく移り変わる」**.

   3) [§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 (0.55)(0.56)**, 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.

   4) [ポイント] (i) **3 つ以上の状態変数に遭遇した際には 2 変数に整理** (2 変数が独立). (ii) S の独立変数が目まぐるしく移り変わる. (iii) Maxwell の関係式 (2.14)(2.16) のどちらを用いるかの予測法. (iv) 理想気体の場合, 右辺が mR へと帰着する (熱力学 I).

   5) [§4][†3] 成分と相, 開いた系, 化学ポテンシャル, Gibbs–Duhem の式

3. 期末試験までの予定[†4]:

   - 11 月 18 日 (金): [講義] 化学ポテンシャル (§4), 小テスト 6 (4 点換算)[†5][†6] のポイント:
     1) これまでの範囲から**「新傾向問題」を 1 題** (20 % 前後) 出題する可能性が高い.
     2) 理想気体に限らない, 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) 一般的な Mayer の関係式が導けて, 理想気体への帰結を議論できるか.
     4) 化学ポテンシャルの定義の理解のもとで, Gibbs–Duhem の式が導けるか.
   - 11 月 25 日 (金): [講義] 熱力学的平衡条件 (§5), 小テスト 7 (4 点換算)
   - 12 月 2 日 (金): 中テスト (15 点換算)
   - 12 月 9 日 (金): [講義] 相平衡条件 (§6)
   - 12 月 16 日 (金) **2 限**: 期末試験 (55 点換算)

[†3] **次回 (11/18) に本日配布資料 (§4) を必ず持参のこと**. §3.3 は省略する. 試験範囲でもない. しかし, 当該箇所の講義資料は manaba に掲載済なので, 意欲のある者は独学するとよい.

[†4] 本必修科目を落とすと, 3 年次以降に極めて不利になる. 再三繰り返しているとおり, 絶対評価である.

[†5] **これまでの講義内容への理解を前提に出題**. 進度に応じて, 4) を削減する可能性がある (その場合は周知).

[†6] 講義資料記載の「問題」は, 中テストや期末試験の出題範囲に含める可能性がある. 早めに取り組むとよい.