

熱力学 II (金川) 演習試験 [1] (2014/10/10)

学籍番号・主専攻・氏名 _____

問 題

[注意] 時間は 10 分とする。回答には裏面も使ってよい。数式だけが並べられた答案, 論理的でない答案, 考え方の筋道が不明確な答案からは, 大きく減点する。

1. (3 点) 熱力学恒等式

$$dU = TdS - pdV$$

を既知として, 温度 T および圧力 p を, 内部エネルギー U の偏導関数 (偏微分係数) として表現せよ。なお, V は容積, S はエントロピーである。

2. (7 点) 互いに独立な変数 (x, y, z) の偏導関数に対して成立するつぎの公式を証明せよ:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

前回の講義で述べたように, 下添え字は, その変数を固定することを意味する。

[回答欄]

熱力学II (金川) 第2回小テスト 2014年10月24日 10:10-10:25

[注意] 数学記号・論理記号の誤用は減点する。数式だけが並べられた非論理的な答案からは、大きく減点する。問題文中の式番号を引用するときは、自身の答案の式番号と区別すること。

[問題] 以下の全問において、変化は準静的かつ可逆的に行われるものとし、 p は圧力、 T は温度、 V は容積、 U は内部エネルギー、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 F は Helmholtz の自由エネルギー、 G は Gibbs の自由エネルギーである。下添え字は変数を固定する意味である。

1. (4点) Gibbs の自由エネルギー G の定義から出発して (Legendre 変換などを使う必要はない。書くだけでよい)、微分 dG に対する熱力学恒等式 (微分 dG を2つの状態変数の微分を使って表現する式) を導け。

2. (3点) 容積 V とエントロピー S が、それぞれ、

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

とあらわされることを証明せよ。大問1で導いた熱力学恒等式を利用してよい。

3. (3点) 定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V が、それぞれ、

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{A})$$

と表されるとする (ここまで判明済み)。このとき、式 (A) を式 (B) の形に変形せよ:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (\text{B})$$

本問題3の回答にあたっては、つぎの公式を、証明せずに自由に使ってよい: (i) 熱力学ポテンシャルの諸関係式;

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (\text{C})$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (\text{D})$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{E})$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{F})$$

- (ii) 多変数関数の導関数に関する諸公式:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1, \quad (\text{G})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (\text{H})$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_z, \quad (\text{I})$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z} \right)_x \quad (\text{J})$$

4. 時間が余った人は、講義に対する感想や意見などを書いてください。建設的意見は、可能な限り、取り入れるつもりです。

熱力学II (金川) 第3回小テスト 2014年10月31日 10:10-10:20

[注意] 問題文中で与えられている記号の定義を繰り返す必要はない(時間の制約上). 消しゴムを用いなくとも問題ない(バツ印などでよい. 綺麗な答案よりも, 正しく論理的な答案を作ることに力を注ぐ). 回答順は問わない. 数学記号の誤用 (d と ∂ など), 偏導関数の添え字の欠如, 考え方の筋道が述べられていない答案からは減点する.

[問題] m は系の質量, R は気体定数, C_P は定圧熱容量, C_V は定容熱容量, p は圧力, T は温度, V は容積, H はエンタルピー, S はエントロピー, F は Helmholtz の自由エネルギーである.

1. (4点) Helmholtz の自由エネルギー F に対して, 熱力学恒等式

$$dF(V, T) = -p(V, T)dV - S(V, T)dT \quad (\text{A})$$

が成り立つとする(既知). このとき, 4つの変数 p, V, T, S を関係づける線形偏微分方程式(Maxwell 関係式の1つ)を導け. さらに, それを用いて, 定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V の差を表す式(既知)

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{B})$$

において, 右辺の容積 V の偏導関数を, エントロピー S の偏導関数を用いて書き換えよ.
(注意) 必要があれば, 任意の2変数関数の微小変化が, 全微分で表されるための必要十分条件を, 証明せずに用いてよい.

2. (3点) 理想気体を考えるならば, 式(B)の右辺が,

$$C_P - C_V = mR \quad (\text{C})$$

となることを示せ.

(注意) 状態方程式の左辺と右辺の次元が等しいかに気を配ること.

3. (3点) 圧力 p がしたがう偏微分方程式

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0 \quad (\text{D})$$

の一般解を求めよ(計算過程を示せ).

4. 時間が余った人は, 講義に対する感想や意見などを書いてください.

熱力学 II (金川) 第 4 回小テスト 2014 年 11 月 7 日 10:10–10:25

[注意] 問題文中で与えられている記号の定義を繰り返す必要はない(時間の制約上). 消しゴムを用いなくとも問題ない(バツ印などでよい). 綺麗な答案よりも, **正しく論理的な答案**を作ることにより力を注ぐ. 回答順は問わない. 数学記号の誤用 (d と ∂ など), 偏導関数の添え字の欠如, **考え方の筋道**が述べられていない答案からは減点する.

[問題] p は圧力, T は温度, V は容積, H はエンタルピー, S はエントロピー, G は Gibbs の自由エネルギーである.

1. (5 点) 準静的かつ可逆的变化に対する熱力学第一法則から出発して, つぎの式を導け:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (\text{A})$$

[ヒント] まず, 第一法則をエンタルピー H で表現する. つぎに, H の独立変数として何が適切であるか, 題意を踏まえて検討する.

2. (2 点) Gibbs の自由エネルギー G が, 熱力学恒等式

$$dG(p, T) = V(p, T)dp - S(p, T)dT \quad (\text{B})$$

に従うとする(ここまで**既知**). 式(B)を根拠に, Maxwell の関係式の 1 つを導いて, 式(A) 右辺第 1 項における S の偏導関数を V の偏導関数で書き換えよ. [注意] 2 変数関数の微小変化が全微分で表されるための必要十分条件を, **証明せずに用いてよい**.

3. (3 点) 問 2 の結果を出発点として, 理想気体ならば, エンタルピーは温度のみに依存することを証明せよ (**Joule の法則に頼った回答は不可**).
4. 時間が余った人は, 講義に対する感想や意見などを書いてください.

熱力学 II (金川) 小テスト [1] (10/9/2015)

解答時間は5分強とする。

以下の問題において、 U は内部エネルギー、 T は温度、 S はエントロピー、 V は容積、 p は圧力である。

1. (1点) 自由エネルギー F を内部エネルギー U を用いて定義する式を書け¹.
2. (1点) 自由エンタルピー G をエンタルピー H を用いて定義する式を書け².
3. (1点) F と G を関係づける式を書け (導いても、書くだけでも、いずれも可).
4. (2点) 準静的な可逆過程においては、次式が成立する。これを示せ。
[注意] 右辺の各項の根拠が簡潔に述べられておれば正答とする。準静的仕事を与える公式は、既知として証明せずに用いてよい。

$$dU = TdS - pdV$$

5. 講義の感想・疑問点などを書いてください (答案用紙あるいは manaba で回答)。

以上

熱力学 II 第2回講義レジュメ

- (1) 前回の復習: 自由エネルギーと自由エンタルピーの導入 (上問). 熱力学第一法則. 2変数関数の全微分とそこに含まれる偏導関数. 熱力学の状態変数は2つが独立であって、独立変数は任意に選ぶことができる (仮定・ルール).
- (2) 今回の要点:
 - 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。
 - これらの微分を第一法則と組み合わせると、4本の熱力学恒等式 (エネルギー保存則) が現れる。
 - 熱力学恒等式の右辺を参考に、独立変数を適切に選ぶと、4つの熱力学ポテンシャルという有用な道具を得る。
 - 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。この直観的発想が重要。
 - [目標] 圧力と温度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 $G(p, T)$ 。
- (3) 次回の小テストの範囲³: 4本の熱力学恒等式を導けること。4つの熱力学ポテンシャル⁴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こと。

¹自由エネルギーのことを、Helmholtzの自由エネルギーとよぶことがある。

²自由エンタルピーのことを、Gibbsの自由エネルギーとよぶことがある。

³§1.5を参考にするとよい。

⁴熱力学関数とよぶことも多い。

熱力学 II (金川哲也) 小テスト [2] (10/16/2015)

解答は 10:20 まで (目安) とする. U は内部エネルギー, T は温度, S はエントロピー, V は容積, p は圧力である.

1. (3 点) 準静的な可逆過程を考える.

- 1) 熱力学第一法則を, 状態変数 (とその微分) だけを用いて, 微分形で書け (書くだけでよい).
- 2) つぎの 2 式の成立を示せ. 下添え字は, その変数を固定することを意味する.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{A})$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (\text{B})$$

2. (4 点) 準静的な可逆過程において, エンタルピー H , 自由エンタルピー G の定義から出発して, 熱力学恒等式

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{C})$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (\text{D})$$

をそれぞれ導出せよ. [注意] 設問 1 の結果を用いてよい. H, G の定義は既知としてよい (本設問は, Legendre 変換や, 定義の背景・意味などを問うものではない).

3. 時間が余った人は, 必ず, 講義の疑問点や感想などを書いてください.

熱力学 II 第 3 回講義レジュメ

(1) 前回の復習: 4 種類のエネルギーの定義とそれらの保存則 \implies 熱力学ポテンシャルの (独立変数の) 決定 \implies 独立変数を熱力学ポテンシャルの偏微分をとおして導く諸式

(2) 今回の要点:

- 微小な 2 変数関数が全微分で表される必要十分条件 (解析学 III).
- 4 本の熱力学恒等式から, 4 つの独立変数を関係付ける Maxwell の関係式を導く.
- 熱力学第一法則から出発して, Maxwell の関係式を眺めながら, 内部エネルギーの独立変数を適切に選ぶ. 結果, 内部エネルギーを計算する上で有用な偏微分方程式 (エネルギーの方程式) をうる.
- エネルギーの方程式の運用例として, 理想気体への帰結を議論し, Joule の法則をうる. 1 階線形偏微分方程式の一般解への理解 (応用数学).
- [補足 1] 理想気体に限らない状態方程式の一般表現.
- [補足 2] 工業仕事あるいは定容入熱 Vdp と断熱仕事 SdT の物理的意味.

(3) 次回の小テストの範囲¹: (i) 4 本の熱力学恒等式に関する考察から, 4 本の Maxwell の関係式を導けること. (ii) エネルギーの方程式を導くことができ, 理想気体への帰結 (Joule の法則) を示せること.

¹第 2 回までの講義内容も習得済みという前提の下で出題する. 進度に応じて範囲変更の可能性はある.

熱力学 II (金川哲也) 小テスト [3] (10/23/2015)

10:20 までとする. U は内部エネルギー, T は温度, S はエントロピー, V は容積, p は圧力である. 下添え字はその変数を固定することを意味する.

[注意] これまでよりも厳しく採点する. 数式だけが並べられた答案, 論理的でない答案, 記号の誤用からは減点する.

1. (7点) 準静的な可逆過程において成立する次式 (既知) について, 以下の問いに答えよ.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (\text{A})$$

- 1) 右辺から S を消去し, 右辺を p, V, T のみによる表現に書き改めよ.

[注意] 熱力学恒等式や Maxwell の関係式などを用いるのならば, 導いてから用いよ. ただし, 準静的仕事の表式, 自由エネルギーや自由エンタルピーの定義, 微小な 2 変数関数が全微分で書けるための必要十分条件は, 既知としてよい.

[ヒント] 何が独立か. 次元の観点. これらから逆算し, まず予測を立てる.

- 2) 理想気体の内部エネルギーは, 温度の 1 変数関数であって,

$$U = f(T) \quad (\text{B})$$

と表される [$f(T)$ は T の任意変数 (任意関数)]. これを導け.

[注意] Joule の実験結果に頼った解答は不可である.

2. これまでの講義の感想および疑問点を書いてください.

以上

熱力学 II 第 4 回講義レジュメ

- (1) 前回までの復習: 4 種類のエネルギー U, F, H, G に関して:

(i) 定義, (ii) 保存則 (熱力学恒等式), (iii) 熱力学ポテンシャル (独立変数の指定) \implies 4 本の Maxwell の関係式 \implies 偏微分方程式¹ に現れるエントロピー消去のための道具

- (2) 今回の要点:

- 状態変数 (2 変数関数) としての定圧熱容量 $C_P(T, p)$ と定容熱容量 $C_V(T, V)$ の一般的定義とその独立変数: $H(T, p)$ と $U(T, V)$ 以外ならば役立たない理由.
- 一般的な Mayer の関係式の導出: 偏導関数の公式 (熱力学の考察から自然と導かれる), 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, 理想気体の場合への帰着.
- 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の式のどれを用いるかの予測.
- Joule-Thomson 係数と Joule-Thomson 効果 (実存気体の冷却条件).

- (3) 次回の小テストの範囲²: (i) 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こと. (ii) 問題 13–17³.

¹微小変化 “率” を表現する, 有限量としての偏導関数を含む方程式.

²第 3 回までの講義内容も習得済みという前提の下で出題する. 進度に応じて範囲変更の可能性はある.

³問題 18 以降は小テストの範囲外であるが, 中間試験の範囲とする. 先に取り組むことを強くすすめる.

熱力学 II (金川哲也) 小テスト [4] (10/30/2015)

10:20 まで (目安) とする. C_P は定圧熱容量, C_V は定容熱容量, 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, T は温度, S はエントロピー, V は容積, p は圧力である. 下添え字はその変数を固定することを意味する.

[注意] 数式だけが並べられた答案, 論理的でない答案, 記号の誤用からは減点する.

1. (2点) 定圧熱容量と定容熱容量が

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{A})$$

と表されるとき (既知), これらを, 次の形に変形せよ.

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (\text{B})$$

ただし, 2変数関数の合成関数の偏微分法の公式は既知として証明せずに用いてよい. また, 次式も既知として用いてよい:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (\text{C})$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{D})$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (\text{E})$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{F})$$

2. (5点) 式 (B) から出発して, C_P と C_V の差をとり, 全微分 $dS(T, p)$ と $dS(T, V)$ の計算をとおして, 次式 (G) の右辺の形まで変形せよ.

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{G})$$

ただし, 次式 (H), および, 微小な 2 変数関数が全微分で表されるための必要十分条件を, 既知として利用してよい.

$$dG(p, T) = V(p, T)dp - S(p, T)dT \quad (\text{H})$$

3. 講義の感想および疑問点を書いてください. 補講に出席予定の人は, 何を希望するかを書いてください (例: 概念の総復習, 過去問の解説, 資料内問題の解説, など).

以上

平成 26 年度熱力学 II 中間試験問題 2014 年 11 月 14 日実施 (出題: 金川)

事務注意 1 不正行為には、学類で定める罰則が課される。

事務注意 2 試験時間は 10:10–11:25 であるが、12:00 までの延長回答を認める。

事務注意 3 答案用紙は 5 枚綴りで、各大問に 1 枚ずつ使用のこと。足りない場合は申し出よ。

事務注意 4 時計代わりに携帯電話や電卓含め、持ち込みは一切不可 (全て鞆にしまい床に置く)。筆記用具と学生証のみ机の上に置く。

事務注意 5 中間試験の得点開示希望者は、つぎの日時に 3F305 金川教員室までご来室ください:
11 月 18 日 (火) 14:00–19:00

回答注意 1 問題文中に与えられている数式を自由に用いてよい (式番号を引用すること)。自身が、ある大問の回答中に導いた数式を、別の大問を解く際に引用してよい。

回答注意 2 数式だけが並べられた非論理的な答案、記号の用法に誤りがある答案からは、減点する。

回答注意 3 問題 4(b) 以外では、変化は準静的かつ可逆的に起こるとし、次式から出発してよい:

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{A})$$

回答注意 4 つぎの公式を自由に用いてよい:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (\text{B})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{C})$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z \quad (\text{D})$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x \quad (\text{E})$$

回答注意 5 問題文に与えられていない記号を使う際には定義を述べること。

p は圧力, T は温度, V は容積, U は内部エネルギー, H はエンタルピー, S はエントロピー, F は Helmholtz の自由エネルギー, G は Gibbs の自由エネルギー, a は音速, C_P は定圧熱容量, C_V は定容熱容量, R は気体定数, κ は比熱比とする。

問 1 (30 点) つぎの数式の 4 つの等号の成立を証明せよ:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (\text{F})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (\text{G})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{H})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{I})$$

ただし、熱力学第一法則 (A) から出発し、まず、4 つの熱力学恒等式を導け。必要があれば、2 変数関数の微小変化が全微分で表されるための必要十分条件を、証明せずに用いてよい。

問2 (20点) 定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V が、それぞれ、

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{J})$$

とあらわされるとする (既知). このとき、両熱容量の差をとることで、次式を導け:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{K})$$

さらに、理想気体の場合に、式 (K) の右辺が mR となることを示せ (計算過程を述べよ).

問3 (20点) 次式を導け:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \quad (\text{L})$$

問4 (選択問題, 10点) つぎの2問中1問を選択して回答せよ (2問全てに回答した答えは0点).

(4-1) 理想気体の音速 a は

$$a = \sqrt{\kappa RT} \quad (\text{M})$$

とあらわすことができる. **音速の定義から出発**して、これを導け. 必要があれば、理想気体の Poisson の状態方程式を証明せずに用いてよい.

(4-2) Helmholtz の自由エネルギー F に関する不等式

$$dF \leq -pdV - SdT \quad (\text{N})$$

を導き、 F が最小値をとる条件、および、 F の変化の方向を、簡潔な日本語で述べよ.

問5 (選択問題, 20点) つぎの3問中2問を選択して回答せよ (3問全てに回答した答えは0点).

(5-1) 内部エネルギーが一定ならば、エントロピーが体積とともに増加する. これを示せ.

(5-2) つぎの不等式を証明せよ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H < 0 \quad (\text{O})$$

(5-3) Boyle の法則

$$pV = f(T) \quad (\text{P})$$

および、Joule の法則

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (\text{Q})$$

の双方にしたがう気体は、理想気体である. これを示せ.

以上

事務注意1 各答案用紙右上に「1/5」のように計何枚中何枚目かを明記のこと。使わなかった答案用紙は持ち帰らずに提出すること。

事務注意2 試験時間は10:10-11:25であるが、12:00までの延長解答を認める。

事務注意3 筆記用具と時計(携帯電話不可)のみ使用可。電卓含め持ち込み不可。学生証を机上に提示のこと。荷物は全て鞆にしまい(携帯電話は電源を切る)、チャックを締め、椅子ではなく床に置くこと。

事務注意4 不正行為が発覚した場合、学類で定める罰則が課される。

回答注意1 ある大問の解答中に導いた数式や証明した定理ならば、別の大問を解く際に、導出や証明を繰り返すことなく引用してよい。また、問題文中の数式は引用してよい。

回答注意2 数式だけが並べられた答案は不可である。式変形の根拠や考え方の筋道を適宜挿入すること。

回答注意3 必要があれば、次の公式を証明なしに用いてよい: (a) 準静的過程における仕事を与える公式。 (b) 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。 (c) 2変数関数の偏導関数に関する公式群。

回答注意4 問題文中の記号のうち、 p は圧力、 T は絶対温度、 V は容積、 U は内部エネルギー、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 F は自由エネルギー (Helmholtzの自由エネルギー)、 G は自由エンタルピー (Gibbsの自由エネルギー)、 C_P は定圧熱容量、 C_V は定容熱容量である。これら以外の記号を用いる場合は、その定義(意味)を述べること。偏導関数の下付き添え字は、その変数を固定する意味である。

1. [30点] 準静的な可逆過程を考える。

(a) 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 に対する熱力学恒等式(エネルギー保存の法則を意味する微分形の数式)をそれぞれ導出せよ。

(b) 次式をそれぞれ証明せよ。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

2. [12点] 理想気体の内部エネルギーは温度の1変数関数であることを証明せよ。ただし, Jouleの法則(あるいはJouleの実験結果)に頼ることなく, 準静的な可逆過程に対する熱力学恒等式を利用して示せ。

3. [12点] 準静的な可逆過程において, 定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V は, それぞれ

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

と与えられることが判明済みである。このとき, 次式を証明せよ。

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

4. [16点] 準静的な可逆過程を考える。

(a) 次式を証明せよ。

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (7)$$

(b) 定容熱容量 C_V が容積 V に依存しない系が従う状態方程式を導け。ただし, 圧力 p について解いた形で ($p = \dots\dots$ の形で) 答えよ。

5. [30点] 以下の問いに答えよ。[ヒント] 各問は独立な状況を考えている。関連性を検討せよ。

(a) 準静的な可逆過程に対して成立する次式を証明せよ。

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (8)$$

(b) 内部エネルギーと体積がともに一定値をとる系の準静的過程を考える。

i) エントロピー S の微小な変化を表現する不等式を微分形で書け。(注) 根拠も簡単に述べよ。

ii) i) の解答を根拠にして, S を縦軸に, 状態変数を横軸にとったグラフを第一象限に描け。(注) 値は精密でなくとも, 重要な特徴が示された概形であればよい。横軸の状態変数は特に指定しない。

iii) i) と ii) の解答を根拠にして, S の変化と熱平衡状態の関連を簡潔に述べよ。

(注) ii) のグラフを3つの領域に分類しながら論ぜよ。

(c) 断熱の剛体壁で囲まれた全体系 C を考える。 C は, 熱平衡状態にある部分系 A と, A とは別の熱平衡状態にある部分系 B からなる。 A と B の境界に可動の透熱壁を置くと, 過程が始まった。やがて, C が熱平衡状態に至り, 過程が終わった。いま, A と B の温度は等しいと経験的に予想されるが, これを, 熱力学に基づいて, 数式を用いて証明せよ。

以上