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 $\mathrm{d}G$ に対する熱力学恒等式 (微分 $\mathrm{d}G$ 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,
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$
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,
$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{A}$$
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:
$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \qquad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{B}$$
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;
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{C}$$
$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{D}$$
$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{E}$$
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{F}$$
(ii) 多変数関数の導関数に関する諸公式:
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1, \tag{G}$$
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{H}$$
$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z, \tag{I}$$
$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x \tag{J}$$

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

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

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**)

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

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,

$$C_P - C_V = mR \tag{C}$$

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

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

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) 準静的かつ可逆的変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:

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

   [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

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

   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.
   $$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$
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.

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

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

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

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{C}$$

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

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 $\Longrightarrow$ 熱力学ポテンシャルの (独立変数の) 決定 $\Longrightarrow$ 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 $V\mathrm{d}p$ と断熱仕事 $S\mathrm{d}T$ 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て, 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がある.

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.

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

   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,

$$U = f(T) \tag{B}$$

   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) $\Longrightarrow$ 4 本の Maxwell の関係式 $\Longrightarrow$ 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 13–17[3].

---

[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がある.
[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

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

と表されるとき **(既知)**, これらを, 次の形に変形せよ.

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

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:

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

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

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

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

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

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

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.

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

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 時計代わりの携帯電話や電卓含め, 持ち込みは一切不可 (全て鞄にしまい床に置く). 筆記用具と学生証のみ机上に置く.

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:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{A}$$

回答注意4 つぎの公式を自由に用いてよい:

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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,

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

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:

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

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:

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

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案は 0 点).

(4–1) 理想気体の音速 a は

$$a = \sqrt{\kappa R T} \tag{M}$$

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

$$\mathrm{d}F \leq -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \tag{N}$$

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案は 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:

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

(5–3) Boyle の法則

$$pV = f(T) \tag{P}$$

および, Joule の法則

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

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

熱力学 II 中間試験問題　2015 年 11 月 13 日実施 (出題: 金川)

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. 荷物は全て鞄にしまい (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.

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

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

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

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

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

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

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.

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

4. [16 点] 準静的な可逆過程を考える.

   (a) 次式を証明せよ.

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

   (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 ($p = \cdots\cdots$ 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.

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

   (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

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的に導入した. 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:

   1) §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).
   2) $\mathrm{d}f(x,y)$ 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**: $\mathrm{d}f(x,y) = \mathrm{d}f(x\text{ だけ変化}) + \mathrm{d}f(y\text{ だけ変化})$.
   3) §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**.
   4) (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.
   5) 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.

熱力学 II 小テスト [2][†1]　2016 年 10 月 21 日 10:10–10:20 (目安)

問 2 の (3) 以外は答えのみを書くこと (時間の制約上). 言い換えれば, 答えは一通りである.
時間に余裕があれば, 途中計算等を書くことを妨げないが, 誤りが含まれていれば減点する.

問 1. 独立変数 x と独立変数 y に依存する 2 変数関数 $f(x,y)$ を考える.

(1) [20 点, **答えのみでよい (意味や過程や根拠などは書かないこと)**]
偏微分のみを用いて (すなわち, 微分と偏導関数のみを用いて), 全微分 $\mathrm{d}f(x,y)$ を書け.

(2) [20 点, **答えのみでよい (意味や過程や根拠などは書かないこと)**] $\dfrac{\partial f}{\partial y}$ の定義式を書け.

問 2. 任意の過程が準静的かつ可逆的に進むとする. 以下の設問 (1)(2)(3) で, U は内部エネルギー, 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) [10 点, **答えのみでよい (意味や過程や根拠などは書かないこと)**]
微分を用いて, U の保存を意味する式を書け. 上記記号以外を用いてはならない.

(2) [20 点, **答えのみでよい (意味や過程や根拠などは書かないこと)**]
以下の式 (A) が成立するためには, U の独立変数は何でなければならないか.

(3) [30 点] 以下の式 (A) を導け. **(注意 1) 数式だけは不可. 日本語で根拠を丁寧に述べよ.**
(注意 2) 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.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{A}$$

問 3. 時間が余った人は, 何か書いて (疑問点や小テストの感想など), レジュメを読んでください.

熱力学 II 第 3 回講義レジュメ (2016/10/21)

1. 前回の復習—— 数学的基礎 (2 変数関数の全微分と偏微分). **熱力学の独立変数の取り扱いで注意すべき 3 点**. 圧力と温度を指定して全ての状態変数を計算可能な体系を目指す. 内部エネルギーと自由エネルギーに対する熱力学恒等式 (エネルギー保存則) と熱力学ポテンシャル.

2. 今回の要点—— 自由エンタルピー $G(T,p)$ が目標である.
   1) [道具 1] Legendre 変換 (pV と TS の足し引き) からの F, H, G の定義式の意味付けと微分.
   2) [道具 2] 準静的な可逆過程に対する熱力学第一法則.
   3) [結果 1] U, F, H, G に対する 4 本の熱力学恒等式 (4 種類のエネルギー保存則).
   4) [結果 2] U, F, H, G の自然な独立変数の選択が決める 4 つの熱力学ポテンシャル.
   5) [結果 3] 熱力学ポテンシャルの偏導関数として導かれる 4 つの独立変数 p, T, V, S.
   6) [§2 (§0.4.7, 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必要十分条件.
   7) [§2] 4 本の Maxwell の関係式とその用法.

3. 次回小テスト [3] 範囲 [†2]—— (i) 4 本の熱力学恒等式を導けること. (ii) 4 つの熱力学ポテンシャルを独立変数依存性も含めて決定できること. (iii) 4 つの独立変数を熱力学ポテンシャルから導けること. (iv) 完全形の微分方程式と全微分の必要十分条件に関する数学的基礎を理解していること [†3]. (v) 4 本の Maxwell の関係式を導けること.

[†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] **進度に応じて範囲変更**の可能性がある (講義内で周知). 小テスト [1][2] の出題範囲の理解を前提に出題する. 熱力学 I よりも積み重ねが重視される講義内容であるため, 例年, **低得点の者は低得点層から脱却しづらい傾向がある.**
[†3] 今回の問 1 のように, 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) しか問わない.

kanagawa♠kz.tsukuba.ac.jp

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.

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

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.**

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.

熱力学 II 第 5 回レジュメ　2016 年 11 月 2 日

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).

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.

熱力学 II 小テスト [6][†1][†2]　2016 年 11 月 18 日 10:10–10:22 (目安)

注意 1) 以下の設問で, U は内部エネルギー, H はエンタルピー, G は自由エンタルピー, T は絶対温度, p は圧力, V は容積, S は可逆過程におけるエントロピーである. **これら以外の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.

注意 2) 「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せよ**. 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加点されない.

注意 3) 下添え字は, 偏微分の演算において, その変数を固定することを意味する.

問 1. 準静的かつ可逆的に進む任意の過程を考える.

(1) [10 点, 答えのみでよい] 内部エネルギー U の保存法則を表現する数式を, 微分形で書き下せ. ただし, 不完全微分記号を用いてはならない.

(2) [20 点] U の自然な独立変数を適切に選ぶことによって, 次式 (A) を導け.

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

(3) [50 点] 次式 (B) を証明せよ. すなわち, (B) の左辺 (既知) を右辺 (未知) へと変形せよ.

(注意 1) 理由「次元解析から [J] になるので ⋯ 」は不可. 式変形によって示せ.

(注意 2) 2 変数関数の合成関数の導関数公式は, 既知として証明せずに用いてよい.

(注意 3) 「どの公式をどこでどのように用いたのか」など, 式変形の根拠を丁寧に説明せよ.

$$\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{\text{既知}} = \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\text{これを示せ}} \tag{B}$$

問 2. 次式には「物理的な誤り」を 1 つ含む.

$$\begin{aligned}
\underbrace{\mathrm{d}G}_{A} &= \underbrace{\mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS)}_{B} \\
&= \underbrace{\mathrm{d}H - \left[\frac{\partial (TS)(S,T)}{\partial S}\mathrm{d}S\right]_T - \left[\frac{\partial (TS)(S,T)}{\partial T}\mathrm{d}T\right]_S}_{C} \\
&= \underbrace{\mathrm{d}H - T(\mathrm{d}S) - S(\mathrm{d}T)}_{D} = \underbrace{\mathrm{d}G(H,S,T)}_{E}
\end{aligned}$$

(1) [1 点, 答えのみでよい] A, B, C, D, E から誤りを**「1 つ」**選べ (複数選択者は 0 点).

(2) [19 点] 誤りと判断した根拠を, **講義で述べた説明に即して**, 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.

問 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] 次回の小テスト [7] は, §4 から満遍なく出題予定であるが, 詳細は追って manaba で周知予定である.

熱力学 II 小テスト [7][†1]　2016 年 11 月 25 日 10:10–10:23 (目安)

注意 1) 以下の設問で, n はモル数 (物質量), μ は化学ポテンシャル, G は自由エンタルピー, T は絶対温度, p は圧力, V は容積, S は可逆過程におけるエントロピーである. これら以外の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.

注意 2) **「どの公式をどこでどのように用いたのか」など, 式変形の根拠を日本語で丁寧に説明せよ**. 何度, この注意書きを書いても, **減点される者が後を絶たない**.

問 1. [8 点, **答えのみでよい (理由不要)**]

化学ポテンシャル μ の**定義式**および次元を書け. (注意) 微分形は「使わない」こと.

問 2. [2 点, **答えのみでよい (理由不要)**]

化学ポテンシャルは, 強度変数と示量変数のどちらか.

問 3. [25 点] 閉じた系, すなわちモル数 n が一定の系において, 任意の準静的な可逆過程は

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

にしたがって進行することが知られている (**既知. 証明不要**). このとき, 次式 (B) を導け.

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

問 4. 開いた系, すなわちモル数 n が変化する系において, 任意の準静的な可逆過程は

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{C}$$

にしたがって進行する.

(1) [25 点] 上式 (C) を導け. [ヒント] 問 3 の一部を思い返す.

(2) [40 点] G の自然な独立変数を選び, 全微分 $\mathrm{d}G$ を書き下し, 次式 (D) を導け.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{D}$$

(注意) 下添え字は, 偏微分の演算において, その変数を固定することを意味する.

問 5. [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.

熱力学 II 中テスト (12 月 2 日) 実施に関するアナウンス

1. 実施要項:

   (1) 実施日: **12 月 2 日 (金) 10:10**–11:25 (時間延長不可, **遅刻者は受験不可**)

   (2) 予想解答所要時間: 45 分 †2

   (3) 出題範囲: 2016 年度熱力学 II 講義資料 **pp. 1–96** (§0–§3.2 の終わりまで)†3

   (4) 出題大問数: 3 題

   (5) 配点: 15 点 (100 点満点で採点し, 熱力学 II の成績評価 100 点満点中 15 点に換算)

   (6) 関数電卓も含め, 持込は一切認めない.

   (7) これまで計 7 回の小テストよりも**厳しく採点**する †4.

2. 出題内容——「上記出題範囲の全てである」と突き放そうと考えていたが, 幾つかの情報を提示することを決めるに至った †5. 100 ページもの範囲は膨大であること, また, 試験ではなく, 中 "テスト" であることが理由である †6.

   (1) [40 点前後 (§1 と §2)]†7†8 4 種類のエネルギー U, F, H, G に対する 4 本の熱力学恒等式 (エネルギー保存則) を導けるか. p, T, S, V をそれぞれ上記 4 種類のエネルギーの偏導関数として表現する式を導けるか. 4 本の Maxwell の関係式を導けるか.

   (2) [40 点前後 (§3.2)]†9 状態変数としての熱容量の一般的な定義を理解しており, それを説明できるか. 定圧熱容量と定容熱容量の差を与える Mayer の式を導けるか. 理想気体の場合の帰結を議論できるか (問題 17).

   (3) [20 点弱]†10 **偏微分方程式**の解に関する出題 †11. 11 月 11 日実施**小テスト [5] の問 1 の復習と反省が必須**. 問 26 (p. 94) のとくに (ii) を解いておくとよい.

3. **記憶必須事項** †12:

   (1) エンタルピー, 自由エネルギー, 自由エンタルピーの定義式 (§0)

   (2) 準静的過程における仕事を与える公式 (熱力学 I)

   (3) 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 (解析学 III)

   (4) 多変数関数の合成関数の導関数公式. ただし, 式 (0.56) のみでよい.

---

†2 この意味で, 11:25 以降の解答時間延長は認めない.

†3 しかし, 現在講述中の §4 や §5 は, 期末試験 (12 月 16 日) の範囲となるので, 早めの学習を強くすすめる.

†4 **これまでの減点は相当に手加減した.** これまで減点された者は, 以後, 大幅に減点されることを想定すべきである. **第三者が読んで一通りに伝わる論理的な答案の作成**とは, 決して容易くはない. 地道な訓練が必須である. 答案例をたくさん書いてほしい. **添削依頼は歓迎**するし, とくに批判的なコメントを相当数つけて返却する.

†5 この意味で, 金川も, 人間にすぎないので, ある程度, ツンデレ的な一面があるのかもしれない.

†6 [余談] クラス連絡会を先日聴講した. そもそも, 学生は, 大学とはどのような場所かすらを理解していない (知らない?) のではないかと危惧する場面が少なからずあった. そのように感じた理由の一つに, 言葉遣いが挙げられる——「試験」と「テスト」は異なる.「学生」と「生徒」も異なる.「講義」と「授業」も異なる. 金川は, 受講者を生徒ではなく「学生」とみなして, 授業ではなく「講義」を行っており, テストではなく「試験 (examination)」で評価している. もちろん, これらの言い回しの定義は, 人それぞれではあるが.

†7 **§1.5 のまとめが大いに参考になる**であろう.

†8 2014 年度および 2015 年度に実施した中間試験 (配布済) の問 1 は類似問題に属するが, 同一ではない.

†9 2014 年度中間試験の問 2 および 2015 年度中間試験の問 3 は類似問題に属するが, それなりに変更した.

†10 2015 年度中間試験の問 4 は, わずかながら類似問題に属するといえるかもしれない.

†11 **応用数学の履修を前提とするものではない**. 本講義 (および講義資料) 内の説明で解答可能な出題である.

†12 言い換えれば, これらは問題文には与えない. そして, **これら以外を覚える必要はない**.

熱力学 II 中テスト [†1]　2016 年 12 月 2 日 (金) 10:10–11:25 実施 (出題: 金川)

[注意] よく読んだ上で解答を始めること

1. **学生証**を机に提示. 鉛筆 (シャープペンシル), 消しゴム, 時計のみ使用可. 筆箱, 関数電卓, 定規は使用不可. **携帯電話は電源をオフにして鞄の底にしまうこと**. 鞄はチャックをしめて, 椅子ではなく床におくこと. **不正行為には学類で定める罰則が課される**.
2. 10:55 から退室可能とする. 10:55 以降はトイレ等の途中退室を認めない.
3. 答案用紙 3 枚全てに要記名. 答案用紙が足りなければ挙手せよ. 使わなかった答案用紙も提出せよ. 用紙右上に **1/3, 2/3, ⋯ のように計何枚中何枚目かを明記**せよ.
4. ある問題の解答において**導いた数式や証明済事項は, 他の問題の解答において, 証明を繰り返すことなく自由に用いてよい**. 独立採点とするので, 問題文中の数式も用いてよいが, 数式引用の際は, 問題文中の式番号と答案中の式番号を区別のこと.
5. 下添え字の変数は, 偏微分の演算において, その変数を固定することを意味する.
6. 以下の公式や定理に限り, 証明せずに既知として用いてよい.
   (a) 準静的過程において, 系が外界に対してす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 変数関数の合成関数の導関数公式

   これら以外の公式や定理を用いるのならば, 導出や証明を略さないこと.
7. 問 1 と問 2 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, T は絶対温度, p は圧力, V は容積 (体積), S は可逆過程におけるエントロピー, C_P は定圧熱容量, C_V は定容 (定積) 熱容量, m は質量, R は質量ベースの気体定数である. **これら以外の記号を用いる場合は, その説明を省かないこと.**
8. 「どの公式をどこでどのように用いたのか」など, 考え方の筋道や式変形の根拠を, 論理的かつ正確に略さず記述のこと. **日本語での説明中に数式を挿入**する形で解答のこと. おかれている仮定 (題意) に注意しながら計算のこと. 記号の誤用からは減点する.

問 1. 閉じた系の準静的な可逆過程を考える.

(1) **[答えのみでよい]** U の保存則を意味する数式を, 微小変化に対して, 不完全微分を用いることなく書け. (注意) 準静的仕事を与える公式は既知として用いてよい.

(2) 次式をそれぞれ導け.
(注意) F, H, G の定義式は既知としてよい. Legendre 変換を使う必要はない.

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

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

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

[†1] 100 点満点で採点し, 15 点満点に換算する. 総合成績 100 点満点中 15 点の配点を占める.

(3) U, F, H, G の自然な独立変数を決定し, 次式 (8 つ) を全て導け.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{D}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{E}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{F}$$

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

(4) [**答えのみでよい**] p, V, S, T の 4 変数を関係づける Maxwell の関係式を「4 本」書け.

問 2. 閉じた系の準静的な可逆過程を考える.

(1) 「熱容量の一般的定義」から出発し, 熱力学第一法則を利用して, 全微分を駆使することで, 次式の成立を示せ.

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

(2) 上式 (H) の C_P と C_V の右辺を, 次の形に変形せよ.

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

(3) 次式を導け. (ヒント) 変数の個数を減らす. 全微分.

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

(4) 系が理想気体ならば, 上式 (J) の右辺は mR となる. これを示せ.

問 3. 独立変数 x と y に依存する未知の 2 変数関数 $f(x,y)$ が, つぎの偏微分方程式にしたがう.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0 \tag{K}$$

(1) 上式 (K) の一般解を導け. ただし, 最終的な答えは, **積分記号を含まない形に変形せよ.** (注意) 新しい記号を用いるのならば, 説明を与えよ.

(ヒント) 得られた解が, 本当に (K) を満たすのかを確かめるとよい.

(2) [**答えのみでよい**] 上式 (K) の特殊解 (特解) を 1 つ挙げよ. ただし, 複数個挙げた者, 自明な解すなわち $f(x,y) = 0$ を挙げた者は, 0 点とする.

問 4. [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

熱力学 II 期末試験問題　2016 年 12 月 16 日 (金) 2 限実施 (出題: 金川)

[注意事項] よく読んだ上で解答を始めること

1. **学生証**を机に提示のこと. 鉛筆 (シャープペンシル), 消しゴム, 時計のみ使用可で, 筆箱, 関数電卓, 定規は使用不可. **携帯電話は電源をオフにして鞄の底にしまうこと**. 鞄はチャックをしめて, 椅子ではなく床におくこと. **不正行為には罰則が課される**.
2. 解答時間は **12:15 まで**. 11:25 から途中退室を認める. 11:25 以降はトイレ等の一時退室を認めない.
3. 答案用紙 **4 枚全てに記名**のこと. 答案用紙が**足りなければ挙手**のこと. 未使用答案用紙も提出のこと. 用紙右上に **1/4, 2/4, ⋯ のように計何枚中何枚目かを明記**のこと.
4. ある問題の解答において**導いた数式や証明済事項は, 他の問題の解答において, 証明を繰り返すことなく自由に用いてよいが, 必ず式番号などを引用のこと**. 独立採点とするので, 問題文中の数式も用いてよいが, 数式引用の際は, 問題文中の式番号と答案中の式番号を区別のこと.
5. 「どの公式をどこでどのように用いたのか」など, 考え方の筋道や式変形の根拠を, 論理的かつ正確に略さず記述のこと. **日本語での説明中に数式を挿入**する形で解答のこと. おかれている仮定 (題意) に注意しながら計算のこと. 記号の誤用からは減点する.
6. 下添え字の変数は, 偏微分の演算において, その変数を固定することを意味する.
7. 以下の問題で, 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, T は絶対温度, p は圧力, V は容積 (体積), S は可逆過程におけるエントロピー, n はモル数 (物質量), μ は化学ポテンシャルである.

   これら以外の記号を用いる場合は, 説明を省かないこと.

問 1. [計 46 点] 開いた系の準静的な可逆過程を記述する数式を整理したい.

(1) [7 点] モル数が一定の系 (閉じた系) ならば, 次式 (A) が成立する (**既知 (導出不要)**).

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

このとき, 化学ポテンシャルの定義式と上式 (A) を用いて, 次式 (B) を導け.

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

(2) [3 点] 次式を導け. ただし, **上式 (B) が開いた系においても成立**するとしてよい.

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{C}$$

(3) [21 点] 次式をそれぞれ導け.
(注意) F, H, G の定義式は既知としてよい. Legendre 変換を使う必要はない.

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{D}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{E}$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{F}$$

(4) [7 点] 次式を導け. (注意) 根拠を丁寧に正確に述べよ.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} \tag{G}$$

(5) [8 点] 次式を導け. (注意) 添え字.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} \tag{H}$$

問 2. [計 24 点] 開いた系の準静的な不可逆過程が進む方向を突き詰めたい.

(1) [3 点, **答えのみでよい**] 外界から系への微小な入熱を $\mathrm{d}'Q$ とする. ここで, 熱力学第二法則, すなわち, $\mathrm{d}'Q$ と $T\mathrm{d}S$ の大小関係を表現する不等式を書き下せ.

(2) [8 点] 次式を導け. (ヒント) 問 1.

$$\mathrm{d}U \leq T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{I}$$

(3) [13 点, **全問答えのみでよい**] $\mathrm{d}U = \mathrm{d}V = \mathrm{d}n = 0$ が成立する場合を考える.

(a) 上式 (I) は

$$T\mathrm{d}S \geq 0 \tag{J}$$

となるが, 「ある理由」によって, エントロピー増大則

$$\mathrm{d}S \geq 0 \tag{K}$$

が導かれる. 「ある理由」とは何かを, 10 文字程度で簡潔に述べよ.

(b) 2 次元平面の縦軸に S を, 横軸に何らかの状態変数をそれぞれとり, 第一象限に上式 (K) すなわち S のふるまいを図示せよ. (注意 1) 状態変数は具体的に指定しなくともよい. (注意 2) 精密な図でなくとも, 重要な特徴が示されていればよい.

(c) (b) で描いたグラフ中に, (i) 過程の進行方向を示す矢印を “複数個” 記入し, (ii) 熱力学的平衡状態, すなわち, どこで過程が終了したのかを記入せよ.

問 3. [計 30 点] 全体系 C が, 透熱剛体壁 (境界) で囲まれており, 外界から隔離されている. C は, ある熱力学的平衡状態にある部分系 A と, 別の熱力学的平衡状態にある部分系 B からなる. A と B の境界に可動透熱膜を置くと, 過程が始まる. やがて, C は熱力学的平衡状態に至り, 過程が終わる. 絶対温度は至るところで (外界, 境界, 系 A, B, C のいずれも), 等しい定数であるとする. 下添え字 A, B, C は, それぞれ, 系 A, 系 B, 系 C を意味する.

(1) [3 点, **答えのみでよい**] 系 C が熱力学的平衡状態に至ったならば, F_C はどのような値を取るか. 5 文字程度で簡潔に述べよ.

(2) [3 点, **答えのみでよい**] F_C を F_A と F_B を用いて表せ.

(3) [3 点, **答えのみでよい**] F_A と F_B それぞれの自然な独立変数を選べ.

(4) [6 点] F_C が V_A と n_A だけに依存すること, すなわち, 次式を示せ.

$$F_C = F_C(V_A, n_A) \tag{L}$$

(5) [15 点] 以上を道具にして, 次式を導け. (注意) 添え字. (ヒント) 問 1.

$$p_A = p_B \tag{M}$$

以上