熱力学 II 小テスト [2][†1]　2017 年 10 月 20 日 10:10–10:18

[記号] 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 はエントロピーとする.

1. 任意の過程が準静的かつ可逆的に進む場合を考える.

   (1) [50 点] 次式 (A) を導け. ただし, 準静的過程における仕事を与える公式は, 既知として導出せずに用いてよい.

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

   (2) [10 点 (完答), <u>答えのみ書け</u>]
   次式 (B) を導きたい. そのためには, F の独立変数を何と選ぶべきか.

   (3) [40 点] 実際に次式 (B) を導け. 根拠も述べよ.

   $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{B}$$

2. 満点取得者の氏名を manaba に公表する予定ですが, 望まない場合には明記してください. 講義の感想や疑問点があれば書いてください (manaba で回答). 終わった人は裏面を読んでください.

以上

[†1] 100 点満点で採点し, 熱力学 II の前半の 100 点満点中 10 点に換算する.

熱力学 II 第 3 回講義レジュメ

1. 前回まで: **"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, エンタルピー H, 自由エンタルピー G) 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) 4 種類の定義, (2) 4 種類の第一法則 (エネルギー保存則としての熱力学恒等式), (3) 4 つの熱力学ポテンシャル. (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 あるいは §0.4.7] [解析学 III (完全微分形の微分方程式 (完全微分方程式))]
   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) [偏微分方程式の例 1——エネルギーの方程式 (§3.1)][†4] 講義では, F の議論で導いた $p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 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] 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. 次回の小テストのポイント[†5]: (1) 全微分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) への理解[†6]. (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て, 理想気体の Joule の法則を示せるか.

[†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, 各自で一読されたい.

[†3] 偏微分方程式とは, 偏導関数を含む方程式である. すなわち, **微小変化の "比率"**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] **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] の出題範囲およびこれまでの講義内容の理解を前提に出題する. 進度に応じて範囲変更の可能性がある (講義内で周知).

[†6] [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.**