

[注意] 問題文をよく読むこと。問われていることのみを解答のこと。

[問 2 と 3 の記号] F は自由エネルギー, U は内部エネルギー, p は圧力, V は容積, T は絶対温度, S はエントロピーである。

問 1. 互いに独立な 2 変数 x と y の双方に依存する関数 $f(x, y)$ の関数形が,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 1 \quad (\text{A})$$

によって決定される。

(1) [20 点, 根拠省略可 (答えのみ可)] 上式 (A) の一般解を書け。

(2) [20 点, 答えのみ書け] 上式 (A) の特殊解 (特解) を 1 つ書け。

問 2. [20 点, 答えのみ書け]

準静的な可逆過程ならば, 4 変数 p, V, T, S の間に, 4 連立の 1 階線形定数係数偏微分方程式が成立する。その連立方程式のうち,

$$dF = -SdT - pdV \quad (\text{B})$$

を根拠として導かれるものを書け。

注意: 式 (B) は既知であり, (B) の導出を問うものではない。

注意: Maxwell の関係式 4 本全てを書いたら不可とする。(B) を根拠に導かれる式のみ書け。

問 3. [40 点] 準静的な可逆過程ならば,

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

が成立する。上式 (C) に F の定義を代入し, 次式 (D) を導け。

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

注意: 式 (C) は既知であり, (C) の導出を問うものではない。

問 4. 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 4 回講義レジュメ

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, 第一法則の 4 種類の表現) 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: $C_P(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, $C_V(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$
- 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 (熱力学 I).

3. 中間試験までの予定^{†2}

- 11 月 1 日 (金): 小テスト [4] (10 点換算) のポイント^{†3†4}
 - 1) これまでの範囲の復習.
 - 2) 数学的基礎 (偏微分法および偏微分方程式).
 - 3) 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.
 - 4) 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.
- 11 月 8 日 (水) 6 限@3A402: 補講 (出席任意. 中間試験対策講座)
- 11 月 10 日 (金): 中間試験 (60 点換算)

^{†2} 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おり, 絶対評価である.

^{†3} 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, 範囲削減の可能性はある.

^{†4} 講義資料記載の「問題」は, 中間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.