

熱力学試験対策プリント

simpleton
e-mail:sclass4@gmail.com

熱力学で有耶無耶なまま進んでしまいそうな所とかなんか気が向いた所とかを書いてみます。読んだだけじゃ多分分からないので、わからないところは自分で調べるか分かりそうな人に聞くかしてください

1 偏微分について

熱力学では、1つの物理量を2通り以上の変数の組で表す事が出来ます。エントロピーを体積と温度の変数と見たり、温度と圧力の変数とみたり。このとき、1つの量をどの変数の組で表すかによって当然偏微分係数の値が変わって来たりするので注意が必要です。

この事をはっきりさせておかないと一見変なことがおこっているように感じてしまいます。

例えば、2変数 x, y の関数 $F = x + 3xy + 2y + 2$ があったとします。

このとき、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = 3y + 1 \quad (1)$$

となります。ここで、新たな変数 $z = x + y$ を定義して、 F を x と z の関数で表すと $F = -3x^2 - x + 3xz + 2z + 2$ となります。すると

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = -6x + 3z - 1 \quad (2)$$

となり、たとえば、 $x=y=0$ のとき、(1)式では偏微分係数が1になるのに(2)式では-1になります。熱力学では何を固定して偏微分をしたかはっきりさせるために偏微分の右下に添え字をくっつけるわけですが、ここら辺が分かってないと熱力学全体がぜんぜんわからなくなってしまうので(1)と(2)の違う理由が分からない人は偏微分を復習してみましょう。

それから、 U を V と T の関数とみると、とかいって

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (3)$$

なんて書けちゃうのはどうしてなのかもちゃんと確認しておきましょう。

2 状態量について

状態量とは、状態を決めれば一意的に定まる物理量の事です。

たとえば、 S は状態量です。p-V グラフを書いた時、任意の点を指定してやればその点に対応する S が1つ定

まります。一方、たとえば仕事は、p-V グラフで左下の方の点から右上の方の点に移動する時に上の方を
 移動するか下の方を通過して移動するかで気体のする仕事の量は明らかに異なりますので状態量ではありませ
 ん。

ある量が状態量であることはその量（関数）は全微分であることと対応します。

つまり、ある量 Z が x, y の関数として

$$dZ = f(x, y)dx + g(x, y)dy \quad (4)$$

と表されていて、 Z が状態量であれば

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g(x, y)}{\partial x}\right)_y \quad (5)$$

が成り立ちます。

3 エントロピーについて

エントロピーとは何かという問題は結構難しい（というか温度とは何かとかきかれても結構難しい）ので
 カルノーサイクルを考える時に、2つの等温変化は2つの断熱線の間を同じように行き来しているのに出し入
 れられる熱の絶対値が違うのはなんか気持ち悪いし

そこんところ同じになるような状態量定義してみるかー的な量くらいに考えとけばいいんじゃないでしょうか。

$$\int_C d'Q \text{ は経路に依るのに } \int_C \frac{d'Q}{T} \text{ は経路に依らないんです。} \quad (6)$$

とりあえず上の式を（状態の変化における）エントロピー（の変化）の定義として覚えときましょう。

それで、この値は同じ熱量をやりとりした時、温度が高い方が小さくなります。

熱は当然温度が高い方から低い方へと流れる（第2法則）ので、高温から低温へ δQ だけ熱量が移動したとき
 高温側では少しエントロピーが減って、低温側ではたくさんエントロピーが増えるのでトータルではエントロ
 ピーが増える、これがエントロピー増大則です

4 熱力学関数

Maxwell の4つの式は熱力学正方形とやらで覚えると便利でした。

S	H	P
U	×	G
V	F	T

熱力学正方形の覚え方は

左上から時計回りに「千匹のパゴット^{*1}、吹雪でウンコ」と唱えれば一発です。この正方形の使い方はノート
 を見てください。

^{*1} 元クロトーネ（イタリア2部）所属のGK。コイン使用で逮捕されました