2011.4.26

解答に行く前に道具についてまとめておきます。

$z = z(x, y)$とおくと，

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \qquad *$$

(1)　$x = x(t), y = y(t)$のとき，$\dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}$ を計算するには，*の両辺を dt で割り算すればよい。

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}$$

(2)　$x = x(u, v), y = y(u, v)$のとき，$\left(\dfrac{\partial z}{\partial u}\right)_v, \left(\dfrac{\partial z}{\partial v}\right)_u$を計算するには(1)のようにあたかも d$u$ ，dv で割り算するかのように行えば良い。

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v, \qquad \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u$$

アトキンスでは，(1)も(2)も dt で割る，du ，dv で割る，と言う表現をしている。

公式１

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1 \quad \text{あるいは} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\dfrac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

公式２

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$$

公式３　オイラーの連鎖式

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

2011.4.26

物理化学基礎及び演習　T１６　　　　　　　　　　　　　田中庸裕担当

入学年＿＿＿＿＿＿　学生証番号＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

氏　名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

1 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_P}{\kappa_T}$ を示せ。ただし，$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ とする。(30)

2　内部エネルギーの全微分が $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ の時，マクスウェルの関係式を用いて，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P$ を示せ　(30)

3　常磁性物質に磁場をかけると内部エネルギーが変化する。常磁性物質の磁化密度を M，印加される磁場の大きさを B としたとき，磁場変動 $\mathrm{d}B$ ならびにエントロピー変化 $\mathrm{d}S$ によって引き起こされる内部エネルギーの変化が $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + M\mathrm{d}B$ で表される。ここで T は温度である。この時エンタルピー $H = H(S,M)$，ギブズエネルギー $G = G(T,M)$，ヘルムホルツエネルギー $A = A(T,B)$ の全微分 $\mathrm{d}H$, $\mathrm{d}G$, $\mathrm{d}A$ をそれぞれ導け。(40)

以下解答欄　　裏を用いても良い

1．P, T, V でオイラーの連鎖式を作ると，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha_P}{\kappa_T}$$

2．$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ を T を一定にして V で偏微分すると，

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$　　$\mathrm{d}A = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$ に関するマクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ を適用すれば良い。＜これは，解かなくても良いですよ，と言っていましたので採点には含みません。

3．$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + M\mathrm{d}B$

H は，U の変数で $B \Leftrightarrow M$ を入れ替えれば良いので，$H = U - MB$　$\therefore \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - B\mathrm{d}M$

G は，H の変数で $S \Leftrightarrow T$ を入れ替えれば良いので，$G = H - ST$　$\therefore \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - B\mathrm{d}M$

A は，G の変数で $B \Leftrightarrow M$ を入れ替えれば良いので，$A = G + MB$　$\therefore \mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T + M\mathrm{d}B$