レポート No.3:眠れぬ夜のために (解答編)

(1) 熱力学の第一法則 $dU = dW + dq = -P\,dV + dq$ より

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{P\,dV + dU}{T} = \frac{P}{T}dV + \frac{1}{T}dU.$$

$U = U(T, V)$ と考え、全微分公式 $dU = \dfrac{\partial U}{\partial T}dT + \dfrac{\partial U}{\partial V}dV$ を用いると、

$$dS = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}dT + +\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + P\right)dV.$$

(2) $S = S(T, V)$ の全微分公式 $dS = \dfrac{\partial S}{\partial T}dT + \dfrac{\partial S}{\partial V}dV$ との比較より、

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + P\right).$$

また全微分条件 (もしくは $\dfrac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \dfrac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$) より

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + P\right)\right] \tag{1}$$

が成り立つ。(1) の左辺と右辺をそれぞれを計算すると、

$$\begin{aligned}
(\text{左辺}) &= \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}, \\
(\text{右辺}) &= -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + P\right) + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T}\frac{\partial P}{\partial T}
\end{aligned}$$

この 2 つが等しいという条件を整理してかくと (固定している変数も明示して)、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \left[= T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]$$

(3) 内部エネルギー U が温度 T のみの関数として、$U = U(T)$ とかけたとすると、$\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ なので、エネルギー方程式より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 = T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)_V \quad \leftrightarrow \quad \frac{P}{T}\text{は } T \text{ によらない} \quad \leftrightarrow \quad \frac{P}{T} = f(V) \quad \leftrightarrow \quad P = f(V)T$$

逆に $P = f(V)T$ であれば、

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right) = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \leftrightarrow \quad U \text{ は } T \text{ のみの関数}.$$

(4) 1 モル気体のファン・デル・ワールス状態方程式 $P = \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$ をエネルギー方程式に代入すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

眠れぬ夜のために 4(成績と無関係)

二次元平面内の反時計回りに回る閉じた経路を C, その内側の面積領域を S、$P(x,y)$, $Q(x,y)$ を x, y についての 2 変数関数としたとき、以下の定理が成立する (グリーンの定理):

$$\int_S \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) dx\,dy = \int_C P dx + Q dy$$

(1) この定理を証明せよ。[Hint: 有名な定理なのでネットで調べればわかる。電磁気をやったひとなら、ストークスの定理とほぼ同じ証明を考えればよい。]
(2) グリーンの定理を用いて、以下の命題を証明せよ:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad \longrightarrow \quad \text{ある 2 変数関数 } z = f(x,y) \text{ が存在して}, dz = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$$

気体の自由膨張

第 7 講では時間配分の失敗により、気体の自由膨張によるエントロピー変化を議論できなかった。いいかったことを簡単に文章でまとめる。試験の範囲外なので安心してください。

まず体積一定の断熱容器中の気体を考え、容器の右半分を A, 左半分を B とする。N 個の気体分子が熱平衡状態にあるとすれば、一個一個の分子が A もしくは B にいる確率はどちらも 1/2 である。よって n 個の分子が A, $N-n$ 個の分子が B にいる確率 P_n は、二項分布より $P_n = {}_NC_n(1/2)^n(1/2)^{N-n} = {}_NC_n(1/2)^N$ であり、$n = N/2$ のときに確率最大である。逆に $n = N$ となる確率は圧倒的に少ない。これが「すべての分子が A にいる状態」から「A と B に半々にいる状態」へと不可逆変化する理由となっている。確率は場合の数 $W = {}_NC_n$ に比例しているが、この対数にボルツマン定数 k_B をかけたものが統計力学でのエントロピー $S = k_B \log W$ である。つまり統計力学ではエントロピーが先に決まる。

上記の容器を右左に分けたときのエントロピーは $S = k_B \log({}_NC_n) = k_B(\log N! - \log n! - \log(N-n)!)$. 実はスターリングの近似公式というものがあり、$n$ が 1 に比べて十分大きいときに $\log(n!) \simeq n\log n - n$ である。これを使って、A に割合 $p = n/N$ の分子が、B に割合 $q = 1-p$ の分子がいるときのエントロピーが $S = k_B N(-p\log p - q\log q)$ とかけることが (少し計算することで) わかる。容器をもっと細かく同じ体積 v_0 の体積要素に M 等分したとし、i 番目の体積に分子が $p_i = n_i/N$ の割合だけいるとすれば、ほぼ同じ計算で $S = k_B N \sum_{i=1}^{M}(-p_i \log p_i)$ となる。$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1$ の拘束条件のもとで、S を最大にする条件は $p_1 = p_2 = \cdots = p_M = 1/M$ である。つまり気体が一様に分布するときがエントロピー最大である。このとき $S = k_B N \log M$ となるが、v_0 を固定すれば M は体積 V に比例するので、$S \simeq k_B N \log V$ となり、体積依存性を再現する。

情報の授業で $\sum_{i=1}^{M}(-p_i \log p_i)$ をエントロピーといっていたのは、これと関係がある。p_i を分布とみなすと、p_i に癖があるときエントロピーが小さくなる。癖があるときは情報圧縮が可能。たとえば、文字 A, B, C, D が確率 $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = p_4 = 1/8$ で出現する文字列であるとする。通常は一文字あたり 2 ビット (00, 01, 10, 11) 使い、N 文字で $2N$ ビットの情報が必要である。しかし、A=0, B=10, C=110, D=111 と表現すると平均 $1.75N$ ビットで済むことがわかる。このときの圧縮率はエントロピーに比例する。統計力学のエントロピーはこれを使い方が逆で、「熱平衡状態では分布に癖がない」といっている。

[おまけの問題] スターリングの近似公式を証明せよ [Hint: $y = \log x$ のグラフを書いて、$\log n!$ を短冊の面積の和としてかき、積分でざっくり近似してみる。$\log x$ の原始関数は $x\log x - x$ であることがポイント。]