

眠れぬ夜のために 5(解答編)

問題 5-1 第 10 講義で解説予定。

問題 5-2 (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 $dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$ を用いると、

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

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

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

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

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

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、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ なので、エネルギー方程式より

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

逆に $P = f(V)T$ であれば、

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

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

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

授業中の間違い（二箇所）についての補足説明

まず第9講の最後で Maxwell 関係式を導いたが、符号に誤りがあった。正しくは、 $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ であり、マイナス符号はつかない。（第10講でもう一度復習する予定。）

もうひとつの間違いは、第8講のはじめ、定理3の証明のための準備1で、 $A \rightarrow B$ が一般の断熱等積過程、 $B \rightarrow C$ が準静的断熱過程、 $C \rightarrow A$ が準静的等温過程のサイクルを考えたとき、「PV 図中の囲まれた面積が外にした仕事」と言いましたが、これは間違いです。 $A \rightarrow B$ の過程は準静的変化ではないので、ここでの仕事は PV 図中の面積でかけず、仕事をつかった議論は間違いです。代わりに熱を考えるのがいいです。 $A \rightarrow B, B \rightarrow C$ では断熱過程なので熱の出入りはなく、 $C \rightarrow A$ で熱源から系に熱が移動するのみです。サイクルで内部エネルギーの変化はゼロなので、外部から系に移動した熱はすべて仕事に変換されてしまうはずであり、熱力学の第二法則に矛盾となります。つまり結果はあっており、途中の説明が間違っていました。すいません。