熱力学例題解答

作成者：pre

平成 21 年 8 月 30 日

1 つだけ解けなかった問題があるのでそこは申し訳ない orz
他にも幾つか不安な問題はあるし…。
また、レポート問題は省略しました。

1 例題 1 解答

1.

1)
単位 W は J/s なので、求める値は

$$\frac{2000\ \mathrm{kcal}}{24\ \mathrm{hour}} = 96.8\ldots\ \mathrm{J/s} \fallingdotseq 9.7 \times 10^2\ \mathrm{W}$$

2)
求める時間を t 分とする。$1l$ の水は 1000 g なので、次式が成立。

$$735 \cdot 60t = (1000 \cdot 85 + 1000 \cdot 540) \cdot 4.18$$

これを解くと、$t = 59.24\ldots \fallingdotseq 5.9 \times 10$ [min] を得る。3)
略

2.

例えば、$p = p_0, V = 2V_0$ を始状態 A とし、$p = 2p_0, V = V_0$ を終状態 B とする。経路 C,C' を次のように定める。
経路 C：先ず V を一定に保ちつつ p を二倍にし、次いで p を一定に保ちつつ V を半分にする。
経路 C'：先ず p を一定に保ちつつ V を半分にし、次いで V を一定に保ちつつ p を二倍にする。
経路 C で気体のする仕事は $2p_0V_0$ であるのに対し、経路 C' で気体のする仕事は p_0V_0 である。これは (気体のする) 仕事 W が状態量にならないことを示す。気体の内部エネルギー U は状態量であり、$U = -W + Q$ であるから、気体に流入する熱量 Q も状態量とならないことが分かる。

3.

略

4.

U を T, V の関数と見ると、

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \quad \cdots(1)$$

が成立する。同様に V を T, p の関数と見ると、

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

が成立するので、これを (1) 式に代入すると、

$$\mathrm{d}U = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

となる。これは、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

であることを示している。(2 つのうち上にある方の式が求めるもの。)

5.

熱容量 C の定義は

$$C = \frac{\mathrm{d}'Q}{\mathrm{d}T}$$

であった。この右辺は

$$\begin{aligned}(\text{右辺}) &= \frac{p\mathrm{d}V + \mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \\ &= \frac{p\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\right\} + \mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\end{aligned}$$

のように変形できる。定積熱容量 C_V とは、とくに $\mathrm{d}V = 0$ のときの C のことであるから、先の変形の第 1 行目より、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

が成立する。一方、定圧熱容量C_pとは、とくに$\mathrm{d}p=0$のときのCのことであるから、先の変形の第2行目より、

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

が成立する。これらを4.の結果に代入すれば、求めたかった関係式

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を得る。特に理想気体の場合には、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (\because \text{理想気体の内部エネルギーは} T \text{にのみ依存})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

が成立するので、代入するとMayerの式を得る。

6.
略

7.

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \\ &= \mathrm{d}'Q + V\mathrm{d}p \end{aligned}$$

より、

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}H - V\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

が成立するので、定圧熱容量の定義より求める式を得る。

8.
(内部エネルギーの変化量)=(気体がなされた仕事量)なので、

$$U_2 - U_1 = +p_1V_1 - p_2V_2$$

が成立する。$H_1 = U_1 + p_1V_1$及び$H_2 = U_2 + p_2V_2$なので、上式を移項すれば$H_1 = H_2$(エンタルピーの保存)を得る。

9.
略

10.

$\rho V = m$(一定値) より、両辺を微分して、

$$V\mathrm{d}\rho + \rho \mathrm{d}V = 0$$

がわかる。したがって

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\rho} = -\frac{V}{\rho}$$

である。また、断熱変化における Poisson の式の微分形

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

を用いれば、

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = -\gamma\frac{p}{V}$$

という関係が得られる。この 2 式を辺々掛け合わせると示すべき式が求まる。
また、適切に数値を代入すれば、

$$\begin{aligned} v_s &= \sqrt{\frac{1.4 \times 8.31 \times 288 \times 10^3}{28.8}}\ \mathrm{m/s} \\ &= 341.0\ldots\ \mathrm{m/s} \\ &\fallingdotseq 3.4 \times 10^2\ \mathrm{m/s} \end{aligned}$$

となる。

11.

前問でも用いたように、Poisson の式の微分形を変形した式

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = -\gamma\frac{p}{V}$$

を用いると、与えられた式は

$$\rho g \mathrm{d}h = \gamma\frac{p}{V}\mathrm{d}V \quad \cdots(1)$$

となる。また、同じように Poisson の式の微分形

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} + (\gamma - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

を利用すれば、(1) 式は更に、

$$\rho g \mathrm{d}h = -\frac{\gamma}{\gamma - 1}\cdot\frac{p}{T}\mathrm{d}T$$

となる。これより

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma}\cdot\frac{\rho g T}{p}$$

であるが、状態方程式より $\dfrac{T}{p}=\dfrac{V}{nR}=\dfrac{m}{\rho R}$ であることに注意すれば、

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\cdot\frac{gm}{R}$$

となり示すべき式が得られた。次に U および H だが、U については空気が断熱的であることより、$\mathrm{d}U=-p\mathrm{d}V$ が成立する。よって (1) 式より、

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}h}=-\frac{mg}{\gamma}$$

だから、

$$U=-\frac{mg}{\gamma}h+\mathrm{const.}$$

のように変化する。H については空気が断熱的であることより $\mathrm{d}H=V\mathrm{d}p$ が成立する。よって与えられた式より、

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}=-mg$$

だから、

$$H=-mgh+\mathrm{const.}$$

のように変化する。

2 例題2解答

1.

カルノーの定理より、太陽電池が可逆熱機関であると仮定したときの熱効率が最大となる。その値は、

$$\begin{aligned}\eta &= 1-\frac{20+273\ \mathrm{K}}{6000+273\ \mathrm{K}}\\ &= 0.953\ldots\\ &\fallingdotseq 0.95\end{aligned}$$

となる。よって、単位面積あたり、単位時間あたりに太陽からは $Q=1.0\mathrm{kJ}$ の熱を受け取ることに注意すると、この熱機関を用いて得られる仕事 W は、単位面積あたり、単位時間あたり、

$$\begin{aligned}W &= \eta Q\\ &= 0.953\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

である。よって、1kW の出力を得るためには、集光板の面積を

$$\frac{1}{0.953}=1.049\ldots\fallingdotseq 1.05\ [\mathrm{m}^2]$$

としなければならない。

2.

熱効率を η とし、熱機関がした正味の仕事を W_{all}, 熱機関から流出した仕事を W_{out}, 流入した仕事を W_{in} とする。(即ち、$W_{\mathrm{all}}=W_{\mathrm{out}}-W_{\mathrm{in}}$) また、熱機関に流入した熱量を Q_{in}, 流出した熱量を Q_{out} とする。また、状態 1,2,3,4 をそれぞれ、
$1\to 2$：高温熱浴 (温度 T_2) に接しての等温膨張
$2\to 3$：高温熱浴から低温熱浴 (温度 T_1) への断熱膨張
$3\to 4$：低温熱浴に接しての等温圧縮
$4\to 1$：低温熱浴から高温熱浴への断熱圧縮
となるように割り振る。(状態 i $(i=1,2,3,4)$ における圧力、体積はそれぞれ p_i, V_i である。) このとき、断熱変化の Poisson の式より、比熱比を γ とすれば、

$$T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_3^{\gamma-1}$$
$$T_2V_1^{\gamma-1}=T_1V_4^{\gamma-1}$$

が成立する。辺々で商をとれば、

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}\quad\cdots(1)$$

が成立することがわかる。(ここまで準備) 次に、熱効率 η を計算する。

$$
\begin{aligned}
\eta &= \frac{W_{\mathrm{all}}}{Q_{\mathrm{in}}} \\
&= \frac{Q_{\mathrm{in}} - Q_{\mathrm{out}}}{Q_{\mathrm{in}}} \\
&= 1 - \frac{Q_{\mathrm{out}}}{Q_{\mathrm{in}}} \\
&= 1 - \frac{(\text{温度 } T_1 \text{の等温変化で気体がされた仕事})}{(\text{温度 } T_2 \text{の等温変化で気体がした仕事})} \\
&= 1 - \frac{nRT_1 \log \frac{V_3}{V_4}}{nRT_2 \log \frac{V_2}{V_1}} \\
&= 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (\because (1) \text{ 式})
\end{aligned}
$$

であるとわかる。ここで、今までで用いていた温度は理想気体の状態方程式を用いて定義した温度だった。一方、熱力学的絶対温度とは、可逆熱機関の熱効率を η としたとき、

$$
1 - \eta = \frac{T_1}{T_2}
$$

のように定義されるものであった。導かれた熱効率を見ると、理想気体の状態方程式を用いて定義した温度と熱力学的絶対温度が一致していることが分かる。

3.

略

4.

6. の解答内で同時に解く。

5.

略

6.

理想気体に於いては、

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \\
&= \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{T} \\
&= \frac{C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V}{T} \\
&= C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V}
\end{aligned}
$$

であるから、積分して、

$$S = C_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0} + S_0$$

を得る。(始状態において $T = T_0, V = V_0, S = S_0$ であるとした。) とくに $T = \mathrm{const}$ の場合や、$V = \mathrm{const}$ の場合を考えれば、4. も解けたことになる。(それぞれ、二番目の項と一番目の項がなくなる。)

7.

高温熱浴のエントロピー変化を ΔS_2, 低温熱浴のエントロピー変化を ΔS_1 とおく。このとき、

$$\Delta S_2 = -\frac{\Delta Q}{T_2}, \quad \Delta S_1 = \frac{\Delta Q}{T_1}$$

であるから、系全体のエントロピー変化は、

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

となり、条件 $T_1 < T_2$ よりこれは必ず正の値を取る。

8.

$$\mathrm{d}S = \frac{p\mathrm{d}V + \mathrm{d}U}{T} \quad \cdots(1)$$

であるが、ここで U を T, V の関数とみて

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \mathrm{d}V$$

を代入すれば、

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T} \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \mathrm{d}V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \mathrm{d}T$$

を得る。これより、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \quad \cdots(2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \cdots(3)$$

が成立する。S は状態量なので、(2) を T で偏微分したものと、(3) を V で偏微分したものは等しくなる。これを計算すると、

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right\}$$

右辺の最後の項と左辺は等しいので、

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \cdots(4)$$

となる。これを少し移項すると問題文中の (3) 式と同じになる。また、この (4) をそのまま (2) に代入すると、問題文中の (4) と同じになる。最後に問題文中の (2) だが、これは (1) 式を用いる。$V = \mathrm{const}$ のもとでは $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ になるので、これを (1) 式にあてはめると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

を得る。これより問題文中の (2) を得る。

9.

基本的に前問と同じ方法で求める。

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

である。左辺は

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \\ &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \end{aligned}$$

のように変形できるので、

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right\}\mathrm{d}p + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \quad \cdots(1)$$

である。ここから前問と同様にすると

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = -\frac{1}{T^2}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right\} + \frac{1}{T}\left\{\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}$$

を得る。これを整理すると問題文中の式 (5) が示せる。これを (1) に代入し、さらに関係式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

を用いれば、問題文中の式 (6) も示せる。

10.

略

11.

略

12.

TS 図でも、pV 図でも、面積の値は 気体に流入した熱量から流出した熱量を差し引いたもの、すなわち $Q_{\mathrm{in}} - Q_{\mathrm{out}}$ であることを示せば良い。pV 図においては既にこの値が曲線の囲む面積に等しいことが分かっているので、TS 図について示す。高温熱浴の温度を T_2, 低温熱浴の温度を T_1 とし、等温変化の間のエントロピー変化量を ΔS とおく。すると、TS 図において曲線 (この場合長方形) の囲む面積は、

$$\begin{aligned}(T_2 - T_1)\Delta S &= T_2\Delta S - T_1\Delta S \\ &= Q_{\mathrm{in}} - Q_{\mathrm{out}}\end{aligned}$$

である。よってカルノーサイクルに於いて、TS 図における長方形の囲む面積は pV 図における曲線の囲む面積に等しい。
次に、一般に成り立つことを示す。関係式

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

を、サイクル一周について足し合わせる。左辺は 0 となるから少し整理すると、

$$\oint_{C'} T\mathrm{d}S = \oint_{C} p\mathrm{d}V$$

となる。(見慣れない積分の記号は周回積分と呼ばれるもので、これは「経路に沿って一周分の積分を実行せよ」という意味です。) 但し、C,C' とはそれぞれ pV 図, TS 図 におけるサイクルの経路のことです。これは題意の一般化そのものである。
次に、微小なスターリングサイクルを考える。このサイクルは、温度 T と $T+\Delta T$ の二本の等温線および、体積 V と $V+\Delta V$ の二本の等積線に囲まれたサイクルである。微小なサイクルなので、サイクルの囲む図形は pV 図, TS 図の どちらに於いても平行四辺形となる。この平行四辺形の面積がどちらの図に於いても等しいという条件は、

$$\Delta p\Delta V = \Delta T\Delta S$$

のように書ける。ここで、

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T, \quad \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

の二式が成立するので、代入すると問題文中の式 (4) が示せる。

13.

(「問 4 の結果を用いて」という誘導が今ひとつよく分からなかったので、無視して別の方法で解いています。誘導に乗る方法が分かる方はご一報下さい。)

関係式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

および、問題文中の式 (3) に着目すると、

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= C_V\mathrm{d}T + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\}\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + \left\{T\cdot\frac{nR}{V-b} - \frac{nRT}{v-b} + \frac{a}{V^2}\right\}\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V \end{aligned}$$

が成立することがわかる。よって

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + \mathrm{const.}$$

となる。また、

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S &= \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{T} \\ &= C_V\frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V-b} \end{aligned}$$

なので、始状態で $(T, V) = (T_0, V_0)$ であったとすると、

$$S = C_V\log\frac{T}{T_0} + nR\log\frac{V-b}{V_0-b} + \mathrm{const.}$$

である。

3　例題 3 解答

1.

仕切りの左右それぞれの容積を V_1, V_2 とする。このとき $V_1 + V_2 = V$(一定) であることに注意する。Helmholtz の自由エネルギーが極小となる、という条件から、

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_{T,V} \\ &= \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_1}\right)_{T,V} \\ &= \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_{T,V} \end{aligned}$$

即ち $\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_{T,V}$ を得る。これが求める平衡条件。

2.

略

3.

この問題が分かりませんでした…orz　恐らく 1. と同じような方法で解くのですが、p_1 と p_2 の明確な関係が掴めなかったです。きっと何かさりげないことを見落としているんですが…。

4.

$f'(x) = -2x + 1 = v$ より、$x = -\frac{1}{2}(v-1)$ である。よって、

$$\begin{aligned} \psi(v) &= f(x) - vx \\ &= -x^2 + x + 1 - vx \\ &= -\frac{1}{4}(v-1)^2 - \frac{1}{2}(v-1) + 1 + \frac{1}{2}v(v-1) \\ &= \frac{1}{4}v^2 - \frac{1}{2}v + \frac{5}{4} \end{aligned}$$

となる。これが f の接線の傾き v による Legendre 変換である。次に、これを逆 Legendre 変換し、元の $f(x)$ を復元する。$x = -\psi'(v)$ なので、$x = -\left(\frac{1}{2}v - \frac{1}{2}\right)$ 即ち $v = -2x + 1$ である。(先に求めた関係式と一致する。) このもとで $\psi(v) + vx$ を計算すればそれが $f(x)$ であり、計算すると、

$$\begin{aligned} f(x) &= \psi(v) + vx \\ &= \frac{1}{4}(-2x+1)^2 - \frac{1}{2}(-2x+1) + \frac{5}{4} + x(-2x+1) \\ &= -x^2 + x + 1 \end{aligned}$$

となり、確かにもとの関数 $f(x)$ が復元できた。

5.

略

6.

例題 2 の問 12. でも用いた式

$$\Delta p \Delta V = \Delta T \Delta S$$

を使う。$\Delta S = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$ および、$\Delta p = \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$ が成立することより、これを代入すれば示せる。

7.

スケール則より、Gibbs 自由エネルギー G は、

$$G(T,p,N) = g(T,p)\cdot N$$

の形で書ける。すると、$\left(\dfrac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = g(T,p) = \mu$ なので、結局 $G = \mu N$ が成立する。

8.

前問の結果と $U = G + TS - pV$ を用いれば、問題文中の式 (5) は示せる。次いでこの式の両辺の微小変化が等しい、という条件から

$$\mathrm{d}U = (T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T) - (p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) + (N\mathrm{d}\mu + \mu\mathrm{d}N)$$

が成立する。これと $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$ を用いれば、問題文中の式 (6) が示せる。

9.

問題文中の式 (6) を変形すると

$$\mathrm{d}\mu = -\frac{S}{N}\mathrm{d}T + \frac{V}{N}\mathrm{d}p$$

が成立する。これは問題文中の式 (7),(8) の成立を示している。

10.

前問で用いた式と $f = \mu - pv$ より、

$$\mathrm{d}f = -p\mathrm{d}v - \frac{S}{N}\mathrm{d}T$$

が言える。これより問題文中の式 (9) が導かれる。

11.

$\mu_A = \mu_B$ より、$\mathrm{d}\mu_A = \mathrm{d}\mu_B$ が言えるので、問題 9. で用いた式より、s を単位粒子数あたりのエントロピー S/N とすると、

$$v_A \mathrm{d}p - s_A \mathrm{d}T = v_B \mathrm{d}p - s_B \mathrm{d}T$$

が成立する。これより、

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} &= \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} \\ &= \frac{T(s_A - s_B)}{T(v_A - v_B)} \\ &= \frac{l_{AB}}{T(v_A - v_B)} \end{aligned}$$

となるので題意の式が示された。

12.

略

13.

$T = \mathrm{const}$(但し低温) のもとで考える。$p = p_1$ で二相が相 A と相 B に分離したとする。二相が平衡になる条件は、$p_A = p_B, T_A = T_B, \mu_A = \mu_B$ の 3 つである。うち最初の 2 つは成立しているので、$\mu_A = \mu_B$ と同値な条件は何かを考える。

ここで、一旦話題を変えて、単位粒子当たりの Helmholtz 自由エネルギー f について考える。問題 10. で求めたように

$$\mathrm{d}f = -s\mathrm{d}T - p\mathrm{d}v \quad \cdots(1)$$

が成立する。よって、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T &= -p \\ &= -\frac{kT}{v - b_0} + \frac{a_0}{v^2} \end{aligned}$$

が成立する。(但し k はボルツマン定数、$a_0 = a/N^2, b_0 = b/N$ は定数) このことより、

$$f(T, v) - f(T, v_0) = -kT \log \frac{v - b_0}{v_0 - b_0} - \frac{a_0}{v} + \frac{a_0}{v_0}$$

なので、T =const のもとでは、

$$f(v) = -kT \log \frac{v - b_0}{v_0 - b_0} - \frac{a_0}{v} + \mathrm{const.}$$

が成立する。(const の部分は本来は T のみの関数。) y=f(v) とおいたとき、vy 平面でグラフを描けばこの曲線には二重接線 (2 カ所で曲線と接する直線) が存在する。この接点を A,B とおく。

この接点 A,B が先に述べた相 A,B に一致することを示そう。温度 T が等しいことは仮定してあるから、圧力 p と化学ポテンシャルμ について考えればよい。直線を定める要素は傾きと接線である。

- 傾きについて

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,v=v_A} = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,v=v_B}$$

これは (1) 式に着目すると、$p_A = p_B (= p_{\mathrm{eq}}$とおく) を示している。

- 切片について
直線の式を、$y = f(v) = -p_{\mathrm{eq}}v + y_0$とおくと、$y_0$は共通であるから、

$$y_0 = f(v_A) + p_{\mathrm{eq}}v_A = f(v_B) + p_{\mathrm{eq}}v_B \quad \cdots (2)$$

これは、化学ポテンシャル μが$\mu = f + pv$ を満たすことより、$\mu_A = \mu_B$ を示している。

これらの結果より、確かに二重接線で定めた点 A,B は相 A,B と対応していることがわかった。それと同時に、(2) が $\mu_A = \mu_B$ に同値な条件であることがわかったので、ここからは (2) 式について考える。

$$\begin{aligned}
(2) \quad &\Leftrightarrow \quad f(v_B) - f(v_A) + p_{\mathrm{eq}}(v_B - v_A) = 0 \\
&\Leftrightarrow \quad \int_{v_A}^{v_B} (-p)\mathrm{d}v + p_{\mathrm{eq}} \int_{v_A}^{v_B} \mathrm{d}v = 0 \\
&\Leftrightarrow \quad \int_{v_A}^{v_B} (p - p_{\mathrm{eq}})\mathrm{d}v = 0
\end{aligned}$$

である。これは、pv 図 (ひいてはpV 図) で状態方程式が描く等温曲線と直線 $p = p_{\mathrm{eq}}$ で囲まれる 2 つの領域の面積が等しくなる、という幾何学的条件を意味している。これにより題意が示された。

14.

体積が V_1 であった気体は、エントロピーが $n_1 R \log \dfrac{V}{V_1}$ だけ増加する。体積が V_2 であった気体についても同様なので、結局 $n_1 R \log \dfrac{V}{V_1} + n_2 R \log \dfrac{V}{V_2}$ が求めるものである。

15.

略