第6講

2024年5月20日　10:32

状態関数と完全微分

本日のゴール　状態関数が偏微分の組み合わせで算出できることを理解する。

1) 状態関数と経路関数

この世には2種類の関数がある!

・状態関数 state function … 物質の状態で決まる関数、経路に依らない

例) エネルギー、エンタルピー、エントロピー、体積 etc.　(P,T が変数になることが多い)

一般的な例) 銀行の預金

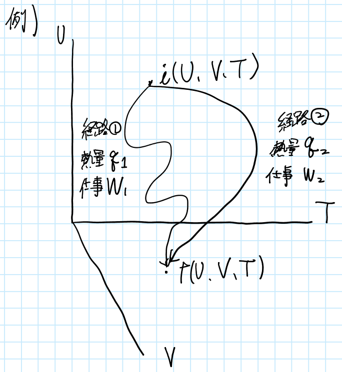
経路関数 path function … 経路に依存する関数

例) 仕事、熱、etc.

一般的な例) バイト (家庭教師、居酒屋、株、…)

状態関数を数学的に取り扱うと いろいろ面白い
完全微分

例)



$i \to f$

・$q_1 \neq q_2$ 熱量

・$W_1 \neq W_2$ 仕事

initial state と final state

U,V,T はそれぞれ同一だが、

$i \to f$ の経路は任意のルートがとれる。

ピストンで $i \to f$ に至るまで様々なルートがある

お金に例えると、得るお金が同じでも、もうけ方(仕事)は様々。

$i \to f$ における、内部エネルギーの変化は?

$$\Delta U = \int_i^f dU$$

経路に依らない

exact differentional

"完全微分" … 差が保存される

$i \to f$ での仕事量は?　積分方法を区別

$$\Delta W = \int_{i\ (path)}^{f} đW$$

経路を指定する必要あり

"不完全微分"

$\left(\Delta Q = \int_i^f đq \text{ も同様} \right)$

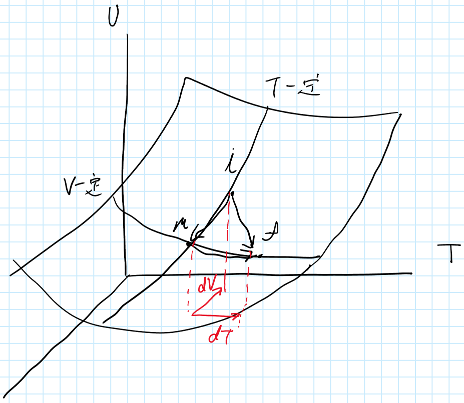
2) 内部エネルギーの変化

U: 状態関数

今 dU を見積もるにはどうしたらいいか?

U は元々 U(P,V,T) の3変数だが、
状態方程式 (PV = nRT) を使って
2変数にする。 → U(V,T)

右図が描ける



$i \to f$ における内部エネルギーの変化を考える

i→f における内部エネルギーの変化を考える

i→f での内部エネルギーの変化は?

2経路に分けて考える　$i \to m \to f$

$$U_m = U_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial V}\right)_T dV$$

– 温度を固定して偏微分、増加分を算出

$$U_f = U_m + \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V dT$$

– 体積を固定して偏微分、増加分を算出

$$\to U_f = U_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V dT + \cancel{\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial}{\partial T} U \, dT \, dV}$$

二次の無限小は無視できる

よって

$dU = (U_f - U_i)$ は $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

エネルギーの利得
偏微分を使って2成分をそれぞれ算出し、後で合成する。
(例) 肉体労働と頭脳労働の2成分に分けて、あとで合算】

ここで、熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, 内圧 $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ より

$dU = C_V dT + \pi_T dV$ となる

第二回
$\pi_T = n^2 \cdot \frac{a}{V^2}$
状態方程式(ファンデルワールス)
理想気体だと $\pi_T = 0$

内部エネルギー変化を温度と体積だけで見積もれる

様々な状態関数に拡張もできる

$P(T,V)$　　$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$

$V(P,T)$　　$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$

$T(P,V)$　　$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$

ETC.

どれでも便利なものを使えばよい。

さて、

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

P一定のとき、$dP = 0$である。さらに全体を dT で割って

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} = 0$$

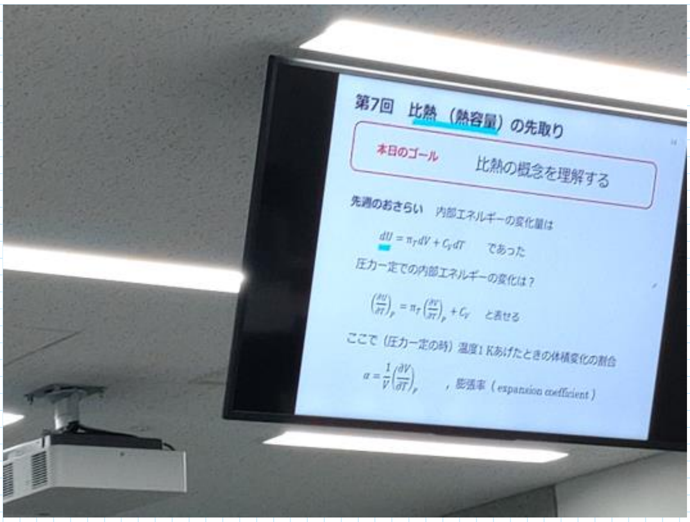
もともとPは一定なので、$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

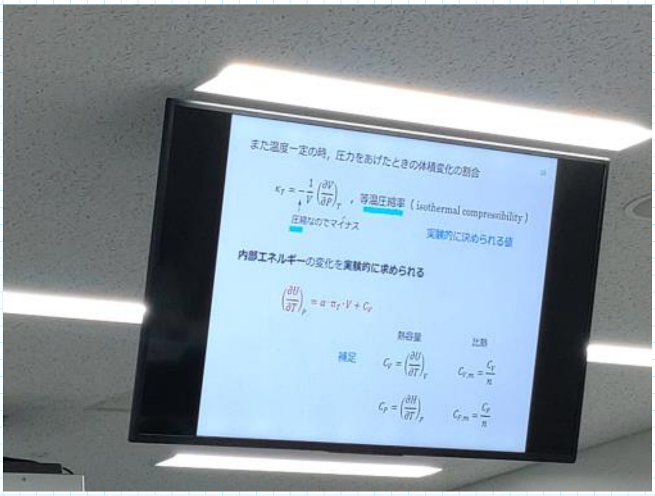
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

"オイラーの連鎖式"





第6回 課題

Q1

$$\frac{dp}{dV} = 0, \quad \frac{d^2p}{dV^2} = 0$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$ より

$$\frac{dp}{dV} = \frac{d}{dV}\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \cdots ①$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{d}{dV}\left(\frac{dp}{dV}\right) = \frac{d}{dV}\left(\frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right) = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \cdots ②$$

①より

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \cdots ③$$

②より

$$\frac{2RT}{(V-b)^3} = \frac{6a}{V^4}$$

③を代入して

$2 \quad 2a \quad 6a$

③を代入して.

$$\frac{2}{(V-b)}\times\frac{2a}{V^3}=\frac{6a}{V^4}$$

$$4V=6V-6b$$

$$2V=6b$$

$$V=3b$$

これを①に代入すると

$$\frac{-RT}{(3b-b)^2}+\frac{2a}{27b^3}=0$$

$$\Leftrightarrow\quad T=\frac{8a}{27Rb}$$

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}=\frac{a}{27b^2}$$

Q2

$$P_r=\frac{P}{P_c},\quad V_r=\frac{V}{V_c},\quad T_r=\frac{T}{T_c}$$

$$\Leftrightarrow\quad P=P_rP_c,\quad V=V_rV_c,\quad T=T_rT_c$$

$P=\dfrac{RT}{V-b}-\dfrac{a}{V^2}$ に代入して.

$$P_rP_c=\frac{RT_rT_c}{V_rV_c-b}-\frac{a}{V_r^2V_c^2}$$

$$\Leftrightarrow\quad P_r\cdot\frac{a}{27b^2}=\frac{RT_r\cdot\frac{8a}{27Rb}}{V_r\cdot 3b-b}-\frac{a}{V_r^2\cdot 9b^2}$$

$$\Leftrightarrow\quad P_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$$

よって証明された

Q3

$\alpha=\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ は $K=-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ である

オイラーの関係式

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$= \underline{-V\kappa\, dP + V\alpha\, dT}_{//}$$

Q4

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \frac{1}{\cancel{V}\kappa} \cdot \alpha \cancel{V}\, dT - \frac{1}{V\kappa} dV$$

$$= \underline{\frac{\alpha}{\kappa} dT - \frac{1}{V\kappa} dV}_{//}$$

Q5 $n = 1$ より $V = \frac{RT}{P}$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{R}{P}\right) = \frac{R}{RT} = \underline{\frac{1}{T}}_{//}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{RT}{P^2}\right) = \underline{\frac{1}{P}}_{//}$$