J4-171051 安達 充慶

1 レポート問題

1.1 ファンデルワールス気体

1.
断熱自由膨張であるから $Q=0$、$W=0$。よって熱力学第一法則より

$$\Delta U = 0$$

したがって

$$cNRT_1 - a\frac{N^2}{V_1} = cNRT_2 - a\frac{N^2}{V_2}$$

これを整理して

$$T_2 = T_1 - \frac{aN}{cR}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) < T_1$$

最後の不等号は $V_1 < V_2$ より従う。
2.
断熱準静操作では、$Q=0$。このもとで、熱力学第一法則より

$$dU = W = -PdV = \left(-\frac{NRT}{V-bN} + a\frac{N^2}{V^2}\right)dV$$

一方、ファンデルワールス気体のエネルギーの式から

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}dT - \frac{\partial U}{\partial V}dV = cNRdT + a\frac{N^2}{V^2}dV$$

となる (二次以上の微小量は初めから書かなかった)。これらを等号で結び、整理すると

$$\frac{c}{T}dT = \frac{dV}{V-bN}$$

両辺を積分して

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{c}{T}dT = \int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V-bN}$$

したがって

$$T_1^c\left(V_1 - bN\right) = T_2^c\left(V_2 - bN\right)$$

以上より、断熱線は定数 C によって

$$T^c\left(V - bN\right) = C$$

で表される。
3.
T が一定であることから

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -NRT\log\frac{V_2 - bN}{V_1 - bN} - aN^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$\Delta U = -aN^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

したがって

$$Q = \Delta U - W = NRT\log\frac{V_2 - bN}{V_1 - bN}$$

4.

次の 4 状態を考える (温度, 体積):

$$\begin{aligned} &A : (T_1, V_A) \\ &B : (T_1, V_B) \\ &C : (T_2, V_C) \\ &D : (T_2, V_D) \end{aligned}$$

ただし、$V_A < V_B$、$V_D < V_C$ で、A と D、B と C はそれぞれ同じ断熱線上にあるとする。

このとき、3 の結果から

$$Q_{A\to B} = NRT_1\log\frac{V_B - bN}{V_A - bN}$$

$$Q_{D\to C} = NRT_2\log\frac{V_C - bN}{V_D - bN}$$

さらに 2 の結果から断熱線について

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^c = \frac{V_D - bN}{V_A - bN} = \frac{V_C - bN}{V_B - bN}$$

すなわち

$$\frac{V_B - bN}{V_A - bN} = \frac{V_C - bN}{V_D - bN}$$

以上より

$$\frac{Q_{A\to B}}{T_1} = \frac{Q_{D\to C}}{T_2}$$

5.

$$S = S_0 + NR\log\frac{\left(U + aN^2/V\right)^c (V - bN)}{U_0^c V_0}$$

これを U について解くと

$$U = -a\frac{N^2}{V} + U_0\left(\frac{V_0}{V - bN}\exp\left(\frac{S - S_0}{NR}\right)\right)^{\frac{1}{c}}$$

である。

ギブズの関係式から

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

実際に微係数を計算して

$$T = \frac{1}{cNR}\left(U + a\frac{N^2}{V}\right)$$

$$\therefore U = cNRT - a\frac{N^2}{V}$$

再びギブズの関係式から

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V}$$

実際に U を V で微分して

$$P=\frac{1}{c\left(V-bN\right)}\left(U+a\frac{N^2}{V}\right)$$

ここにさきほど求めた U を代入して

$$P=\frac{NRT}{V-bN}-a\frac{N^2}{V^2}$$

1.2 偏微分の性質

1. 反転公式

$A=A\left(B,C\right)$ と見て C を固定したと考えれば、A は B の一変数関数なので逆関数の微分法より

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C=\left(\left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C\right)^{-1}$$

2. チェーンルール

$A=A\left(D\left(B,C\right),C\right)$ とおき、C を固定すると合成関数の微分法より

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C=\left(\frac{\partial A}{\partial D}\right)_C\left(\frac{\partial D}{\partial B}\right)_C$$

3. 変数変換の公式

$A=A\left(B,C\left(B,D\right)\right)$ として

$$\Delta A=\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C\Delta B+\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B\Delta C$$

$$\therefore\frac{\Delta A}{\Delta B}=\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C+\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B\frac{\Delta C}{\Delta B}$$

ここで、D を固定した状態で $\Delta B\rightarrow 0$ の極限をとると

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_D=\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C+\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B\left(\frac{\partial C}{\partial B}\right)_D$$