$\int x' \cdot \ln x = x\ln x - x\cdot\frac{1}{x}$

§43. 定熱容量の理想気体.

◎ かなりの範囲で気体の熱容量は一定

$E = Nf(T) - NTf'(T)$ を T でビブン.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = N\cancel{f'(T)} - N\cancel{f'(T)} - NTf''(T)$$

$$-Tf''(T) = c_v \qquad \therefore f'' = -\frac{c_v}{T}$$

$\hookrightarrow C_V = c_v \cdot N$

積分すると.

$$f' = -c_v \ln T + \alpha$$

$$f = -c_v(T\ln T - 1) + \alpha T + \beta = -c_v T\ln T - \zeta T + \varepsilon_0.$$

（あらためて定数を $\alpha, \beta \to \zeta, \varepsilon_0$ とおきなおした）.

・これを F の式 (42.4) に代入

$$\therefore F = -NT\ln\frac{eV}{N} - N(c_v T\ln T + \zeta T - \varepsilon_0) \quad (\zeta: \text{気体定数})$$

・内部エネルギーについては (42.9) から

$$E = Nc_v T + N\varepsilon_0.$$

・Gibbs エネルギーは

$$G = F + PV = -NT\ln\frac{eT}{P} - N(c_v T\ln T + \zeta T - \varepsilon_0) + NT.$$

$PV = NT$

$$= N\varepsilon_0 + NT\ln P - \underbrace{(c_v + 1)}_{c_p} NT\ln T - N\zeta T$$

$V = \frac{NT}{P}$

$$= N\varepsilon_0 + NT\ln P - c_p NT\ln T - N\zeta T.$$

・エンタルピーは

$$H = E + PV = Nc_v T + N\varepsilon_0 + NT = Nc_p T + N\varepsilon_0.$$

Tゼブーンにより、それぞれの表示のエントロピーがでる

$$S(T,V) = -\frac{\partial F}{\partial T} = +N\ln\frac{eV}{N} + NC_v\ln T + NC_v + N\zeta.$$

$$S(T,P) = -\frac{\partial G}{\partial T} = -N\ln P + NC_p\ln T + NC_p + N\zeta.$$

⑪ Poissonの断熱線.

断熱過程におけるT, Pの関係について

$S(T,P) = \text{Const.}$ より.

$$-N\ln P + NC_p\ln T = \text{Const.} \quad \therefore \frac{T^{C_p}}{P} = \text{Const.}$$

$$\frac{T^{\frac{C_p}{C_v}}}{P^{\frac{1}{C_v}}} = \frac{T^{\gamma}}{P^{\frac{C_p - C_v}{C_v}}} = \boxed{T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{Const.}\ \left(\gamma := \frac{C_p}{C_v}\right)}$$

状態eq. より. $P^{1-\gamma}\cdot\left(\frac{PV}{N}\right)^{\gamma} = PV^{\gamma}\cdot\frac{1}{N^{\gamma}} = \text{Const.}$

$PV = NT$

$\boxed{\therefore PV^{\gamma} = \text{Const.}}$: Poissonの断熱線.

§43 問題

1. P.N 等しい (T_1, V_1), (T_2, V_2) の容器を連結したときの ΔS

（定数は除いている）

連結前は (43.6) より

$$S_0 = -2N \ln P + N C_p \ln T_1 T_2$$

連結したあとは、エネルギーが

$$E = 2NC_v T = NC_v (T_1 + T_2) \quad \therefore \ T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2).$$

このときの
エントロピーは

$$S = -2N \ln P + 2NC_p \ln \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

よって、エントロピー変化は

$$\Delta S = S - S_0 = \underline{NC_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}}$$

2. 断熱圧縮 $V_1 \to V_2$, $T_1 \to T_2$ によって気体にされる仕事 R は？

1st law は

$$Q = -R + (E_2 - E_1)$$

である。いま $Q = 0$ より. $R = E_2 - E_1 = \underline{NC_v (T_2 - T_1)}$

3. 等積過程で気体がうけとる熱は？

$$Q = \underbrace{-R}_{0} + (E_2 - E_1) = \underline{NC_v (T_2 - T_1)}$$

4. 等圧過程における仕事と熱 (気体がする〜うけとる)

$$R = \underline{P(V_1 - V_2)}, \quad Q = -R + E_2 - E_1 = P(V_2 - V_1) + NC_v (T_2 - T_1)$$

$$= \underline{NC_p (T_2 - T_1)}$$

5. $PV^n = \alpha$ (ポリトロピック過程) で $V_1 \to V_2$ に圧縮されるときの
気体にされる仕事とうけとる熱

$$R = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{\alpha}{V^n} dV = \alpha \cdot \frac{1}{1-n} \left[V^{1-n} \right]_{V_2}^{V_1} = \frac{\alpha}{1-n} (V_1^{1-n} - V_2^{1-n})$$

$$\int \alpha V^{-n} dV = \alpha \frac{1}{1-n}$$

$$= \frac{\alpha}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

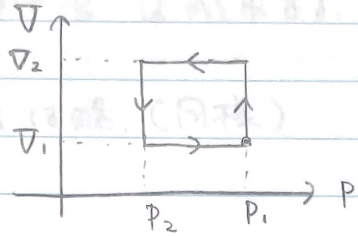
この過程でのエネルギー変化は

$$E_2-E_1 = NC_v(T_2-T_1) = NC_v\cdot\frac{1}{N}(P_2V_2-P_1V_1)$$

$$= C_v\alpha(V_2^{1-n}-V_1^{1-n})$$ より、

$$Q = -R+E_2-E_1 = \underline{\alpha\left(C_v-\frac{1}{1-n}\right)(V_2^{1-n}-V_1^{1-n})}$$

6.

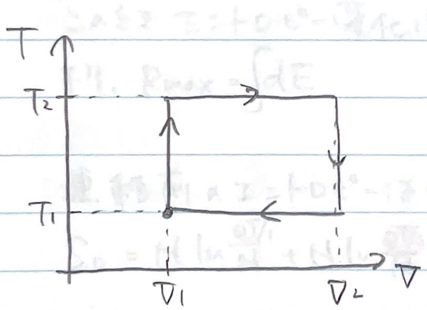


サイクルで気体にされた仕事とうけとった熱
(エネルギー変化)$=0$
より、$-R=Q$　(R：した仕事)

$$R = P_1(V_2-V_1)+P_2(V_1-V_2) = (P_2-P_1)(V_1-V_2).$$

気体にされた仕事は $-R = \underline{(P_1-P_2)(V_1-V_2)}$.
気体がうけとった熱は $\underline{Q=-R}$

7.



気体がした仕事は

$$R = \int_{V_1}^{V_2} -P_1\,dV - \int_{V_2}^{V_1} P_2\,dV$$

$$= \int_{V_2}^{V_1}\frac{NT_1}{V}\,dV + \int_{V_1}^{V_2}\frac{NT_2}{V}\,dV$$

$$= N\left(T_1\ln\frac{V_1}{V_2} + T_2\ln\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= N(T_1-T_2)\ln\frac{V_1}{V_2}$$

よって、された仕事は $-R = \underline{N(T_2-T_1)\ln\frac{V_1}{V_2}}$

エネルギー変化は0より、$Q = \underline{-R}$.

8. 1) S_1, T_1, P_1, 2) S_1, T_2, P_1, 3) S_2, T_2, P_2, 4) S_2, T_1, P_2 5) S_1, T_1, P_1

熱から求めるのがカンタン.

$$Q = T_1(S_1 - S_2) + T_2(S_2 - S_1) = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2)$$

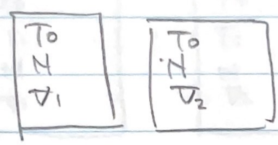
$$= (T_2 - T_1)\{ -N \ln P_2 + N C_p \ln T_2 + N \ln P_1 - N C_p \ln T_1 \}$$

$$= (T_2 - T_1)\left(N \ln \frac{P_1}{P_2} + N C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$$

仕事は $-R = Q$ から求まる. (サイクルについてはつねに $\Delta E = 0$).

9~11は略. (同様)

12.



をくっつけるときの最大仕事. (最大の上に: えられる)

解. 過程が準静的なとき仕事は最大.

このときエントロピー変化は0, $dE = TdS \underbrace{- PdV}_{= dR_{max}}$ にあいて $dS = 0$

より, $R_{max} = \int dE$

連結前のエントロピーは(43.6)より,

$$S_0 = N \ln \frac{eV_1}{N} + N \ln \frac{eV_2}{N} + 2N C_v \ln T_0 = N \ln \left(\frac{e}{N}\right)^2 V_1 V_2 + 2N C_v \ln T_0$$

連結後は, 温度をTとして,

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2N C_v \ln T$$

となる.

$dS = 0$ より $S_0 = S$. これにより,

$$2N C_v \ln \frac{T}{T_0} = N \ln \left(\frac{e}{N}\right)^2 V_1 V_2 - N \ln \left(\frac{e(V_1 + V_2)}{2N}\right)^2$$

$$= N \ln \left[\left(\frac{\cancel{e}}{\cancel{N}}\right)^2 V_1 V_2 \cdot \frac{4\cancel{N}^2}{\cancel{e}^2 (V_1 + V_2)^2} \right]$$

$$= N \ln \left[\frac{4 V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right].$$

$\ln\frac{T_1}{T_0} = \frac{1}{2C_v}\ln\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}$ ∴ $\frac{T_1}{T_0} = \left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{1}{2C_v}}$

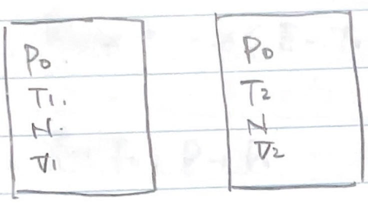
∴ $T = T_0\left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}$

連結前後のエネルギー差は

$$\Delta E = 2NC_v(T-T_0) = 2NC_vT_0\left(\left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}-1\right)$$

最大仕事は $R_{max} = -R = \underline{-\Delta E}$

13.



連結前のエントロピーは

$$S_0 = N\ln\frac{e^2V_1V_2}{N^2} + NC_v\ln T_1T_2$$

連結後は

$$S = 2N\ln\frac{e(V_1+V_2)}{2N} + 2NC_v\ln T$$

$S = S_0$ より. $NC_v\ln\frac{T^2}{T_1T_2} = N\ln\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}$

$$\frac{T^2}{T_1T_2} = \left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{1}{C_v}} = \left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\gamma-1}$$

$T = 2^{\gamma-1}\sqrt{T_1T_2}\left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}$

状態方程式より. $T = \sqrt{T_1T_2}\left[\frac{4T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}$

$4^{\frac{\gamma-1}{2}} = 2^{\gamma-1}$

よって. $R_{max} = E_0 - E = NC_v\left[T_1+T_2 - 2^{\gamma}\sqrt{T_1T_2}\left(\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\right]$.

(環境体の圧力をP_0とする)

14. $T = T_0$で$P_1 \to P_2$まで圧縮するのに必要な最小仕事は?

(20.2)より $R_{min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$
(P_0:環境体の圧力)

いま、$T = \mathrm{const.}$より $E_1 = E_2$,
(43.6)より $S_2 - S_1 = -N \ln \frac{P_2}{P_1} = N \ln \frac{P_1}{P_2}$
体積変化は状態方程式から $V_2 - V_1 = NT_0\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$

よって、$\underline{R_{min} = T_0 N \ln \frac{P_2}{P_1} + P_0 N T_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)}$ //

$V = \mathrm{const.}$

15. 理想気体を$T \to T_0$までに冷却するときにえられる最大仕事は?

$R_{max} = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V) = \underline{-NC_v(T_0 - T_1) + T_0 N C_v \ln \frac{T_0}{T}}$ //

16. $T \to T_0$, $P \to P_0$のときの最大仕事は?

$PV_1 = NT$
$P_0 V_2 = NT_0$

$$\begin{cases} \Delta E = NC_v(T_0 - T_1) \\ \Delta(T_0 S) = T_0(S_2 - S_1) = T_0\left[-N \ln \frac{P_0}{P} + NC_p \ln \frac{T_0}{T}\right] \\ \Delta(P_0 V) = P_0 \Delta V = P_0 N\left(\frac{T_0}{P_0} - \frac{T}{P}\right) \end{cases}$$

より

$$R_{max} = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V) = NC_v(T_1 - T_0) + T_0\left[N \ln \frac{P}{P_0} + NC_p \ln \frac{T_0}{T}\right] + P_0 N\left(\frac{T}{P} - \frac{T_0}{P_0}\right)$$ //

17. ガス溜からT_0の気体が真空容器に流れ出る。このときの温度は?
(ただし$P = \mathrm{const.}$)

容器中での気体のエネルギーは $\underbrace{(\text{もとのエネルギー})}_{E_0} + \underbrace{(\text{出されたときの仕事})}_{=PV}$
である。圧力一定より、エンタルピーが一定。$W_0 = E$.
(43.4)より、$NC_p T_0 = NC_v T$ $\therefore T = \gamma T_0$ ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$)

§44. 等分配の法則.

・分子のP.E. ← 分子の振動の自由度

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{vib}} a_{ik} q_i q_k \quad (\varepsilon_0: \text{原子が平衡にあるときのP.E.})$$

(q_i は平衡の位置からのズレ)

・分子の自由度について.

n原子分子：3nの自由度, 分子全体の並進と回転で −6 される.
⇝ 3n−6 が非線状な分子のときの自由度
線状なら回転の自由度が1へる ⇝ 3n−5 が自由度.

・分子の全エネルギー ε について.

$$\varepsilon = (P.E.) + (K.E.) = \varepsilon_0 + f_{II}(p, q)$$ ← p,qの2次関数.

f_{II} が l 変数関数とする.

(41.5)より $F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon_0 + f_{II}}{T}} d\tau$

f_{II} の変数すべてに対して $p = p'\sqrt{T}$, $q = q'\sqrt{T}$ と変換する.
f_{II} は p, q が2次で入ってくるから, $f_{II}(p, q) = T f_{II}(p', q')$

$$d\tau = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^r} = T^{\frac{l}{2}} \frac{dp'\,dq'}{(2\pi\hbar)^r}$$ より.

(q'については中心からはなれると急に0)

$$\int e^{-\frac{f_{II}}{T}} d\tau = T^{\frac{l}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-f_{II}(p', q')} \frac{dp'\,dq'}{(2\pi\hbar)^r} = T^{\frac{l}{2}} V \underset{T\text{に関係ない}}{A}$$ (たぶんGauss積分)

よって.

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} T^{\frac{l}{2}}}{N} = -NT \ln \frac{AV}{N} + N\varepsilon_0 - \frac{l}{2} T \ln T.$$

(43.1)とみくらべると. $c_v = \frac{l}{2}$ であることがわかる.

よって. $c_p = c_v + 1 = \frac{l+2}{2}$

すなわち, 純古典的理想気体は定熱容量をもつ.
また $c_v = \frac{l}{2}$ より, 各自由度に $\frac{1}{2}$ ずつ K.E. がわりあてられている.

・気体分子のエネルギー分布をみちびく。

分子のエネルギーをε_0からはかることにする。
あたえられたε以下のp, qをもつ分子のPhase Sp.の体積を考える。
∴ $\varepsilon(p,q) \leq \varepsilon$ に対して $\tau(\varepsilon) = \int_{\varepsilon(p,q)\leq\varepsilon} d\tau$ を考える。

εの(p,q)次数をlコとする。それぞれに対して $p' = \frac{p}{\sqrt{\varepsilon}}$, $q' = \frac{q}{\sqrt{\varepsilon}}$ と変換すると、

$\varepsilon(p,q) = \varepsilon \cdot \varepsilon(p',q')$ より、 $\varepsilon(p,q) \leq \varepsilon \Leftrightarrow \varepsilon(p',q') \leq 1$.

$$\tau = \int_{\varepsilon(p',q')\leq 1} d\tau = \int_{\varepsilon(p',q')\leq} \varepsilon^{\frac{l}{2}} d\tau' = \varepsilon^{\frac{l}{2}} \cdot \underbrace{\text{const.}}_{\varepsilon\text{に関係しない}}$$

よって、$d\tau = \text{const.}\ \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon$ となる。

エネルギーについてのカノニカル分布は

$$dw_\varepsilon = Ae^{-\frac{\varepsilon}{T}} d\tau = Ae^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon.$$

規格化を行う
∴ $(右辺) = \int_0^\infty Ae^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon.$

$\frac{\varepsilon}{T} = k$ とおくと、$\int_0^\infty A e^{-k} (kT)^{\frac{l}{2}-1} T dk$

$$= \int_0^\infty A e^{-k} \cdot k^{\frac{l}{2}-1} dk \cdot T^{\frac{l}{2}}$$

$$= A\Gamma\left(\frac{l}{2}\right) \cdot T^{\frac{l}{2}}$$

$(左辺) = 1$
より、$A = \frac{1}{\Gamma(\frac{l}{2}) T^{l/2}}$ だから、$dw_\varepsilon = \frac{1}{\Gamma(\frac{l}{2}) T^{l/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon.$ □

(ここで、ガンマ関数の定義 $\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt$ を用いた。)

§45. 単原子理想気体.

・縮退度を g_k とおく.
内部運動, 回転の
・分配関数は $Z = \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}$ と書ける. よって自由Eは (42.3) より

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right]$$ である.

Rmk ① 温度が電離E I_{ion} 程度になると事実上完全に電離する.
から, $T \ll I_{ion}$ のときのみを考える. (§104).
② 原子のスペクトル項の分布は, (1st excited E) − (G.S. E) ≒ I_{ion}
であるから, $T \ll I_{ion}$ では励起原子も事実上存在しない.
(よくしられている)

Ground state

◉ G.S. で $L = S = 0$ のとき (ex. 希ガス)

このとき $g_k = 1$. $Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}$.
$\varepsilon_0 = 0$ として, 基底準位からEをはかると, $Z = 1$.

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] = -NT \ln\frac{eV}{N} - \frac{3}{2}NT\ln\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)$$

$$= -NT\ln\frac{eV}{N} - \frac{3}{2}NT\ln T - \frac{3}{2}NT\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right).$$

を (43.1) とみくらべて, $C_v = \frac{3}{2}$, $\zeta = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$ である.

◉ Boltzmann 統計がつかえる条件.
$\bar{n}_k = e^{(\mu - \varepsilon_k)/T} \ll 1$ が仮定されている. ⇝ $e^{\mu/T} \ll 1$ であればよい?
($e^{-\varepsilon_k/T} \ll 1$ はあたりまえ?)
(43.3) より. $\mu = \frac{G}{N} = T\ln P - \frac{5}{2}T\ln T - \frac{3T}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$

$$= T\ln\left[\frac{P}{T^{5/2}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\right] = T\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right]$$

よって. $\frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \ll 1$ であればよい.

§46. 単原子分子，電子の角運動量のえいきょう.

⑪ G.S. で

?(・「L, S, のどちらが 0 でない」 ⇒「基底準位は微細構造をもたない」
・「$L = 0$」 ⇐「 〃 」

・スピン S をもつ準位は $2S+1$ 重に縮退.
⇝ $Z_1 = 2S+1$，よって. $\zeta = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \zeta_S = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \ln(2S+1)$

・全角運動量を J とすると，この J をもつ準位は $(2J+1)$ 重に縮退
⇝ $Z_1 = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_J}{T}}$ （ε_J：準位 J のエネルギーを最低準位からはかった値）

・ $T \gg \varepsilon_J$ のとき. $Z_1 = (2S+1)(2J+1)$，$\zeta = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \underbrace{\zeta_{LS}}_{= \ln(2S+1)(2L+1)}$

・ $\varepsilon_J \gg T$ のとき，$\varepsilon_J = 0$ 以外をむしして，$\zeta_J = \ln(2J+1)$ のみを考えればよい.

⑪ 核スピン i があるとき，準位に超微細分裂が生じる.
∵ 間かく小さい ⇒ 縮退 $(2i+1)$ 重とみればよい.
自由 E は $F_{nuc} = -NT\ln(2i+1)$ が加わる.