物理学演習 B [発展コース] 問題 解答例

担当 栗本 (krmt@sci.u-toyama.ac.jp)

熱力学関数，気体分子運動論

1. 熱力学第二法則は，考えている系に外部の系も含めてエントロピーが $\boxed{\text{1. 増大}}$ することを示している．系のエントロピーを S，外部の系のエントロピーを S_{out} とすると，微小変化で

$$dS + dS_{out} \geq 0\ .$$

第一法則から $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$．このとき外部は $\boxed{\text{2. } -\delta Q}$ の熱量の変化があるので $dS_{out} = \boxed{\text{3. } -\delta Q/T}$．よって

$$\boxed{\text{4. } dS - \frac{(dU + pdV)}{T}} \geq 0$$

これが成立する方向に変化は進み，どの量に注目するかによってその変化を特徴づける関数 (熱力学関数) がわかる．

注目する量	条件式	熱力学関数
V, U	$dS \geq 0$	$S(V,U)$
V, T	$d(S - \frac{U}{T}) \geq 0 \ \to\ d(U - TS) \leq 0$	$F(V,T) = U - TS$
p, T	$d(S - \frac{U + pV}{T}) \geq 0 \ \to\ d(U - TS + pV) \leq 0$	$G(p,T) = U - TS + pV$

$\boxed{\text{5. 熱平衡}}$ では，これらの熱力学関数が極値をとる．

2. 熱力学第一法則から $dU = TdS - pdV$ これを用いて

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \\ dF &= d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \\ dG &= d(U - TS + pV) = d(F + pV) = -SdT - pdV + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \end{aligned}$$

これらの全微分を用いると

(a) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \dfrac{1}{T}$

(b) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \dfrac{p}{T}$

(c) $\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

(d)

$$-T^2\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -T^2\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V + F\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right] = -T^2\left[-\frac{S}{T} - F\frac{1}{T^2}\right] = TS + F = U$$

(e) $\left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

(f)

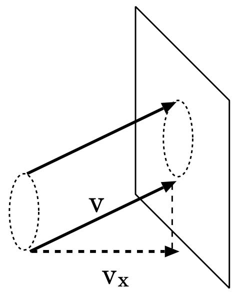
$$
\begin{aligned}
-T^2\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p &= -T^2\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right] = -T^2\left[-\frac{S}{T} - G\frac{1}{T^2}\right] \\
&= TS + G = U + pV
\end{aligned}
$$

3. $dU = TdS - pdV + \mu dN$ より

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

4.

ある質量 m の分子の x 軸方向の速度を v_x と記す．これが x 軸に垂直な壁にあたって完全反射すると壁には $2mv_x$ の力積が加わる．単位時間，単位体積に壁に衝突する分子の数は，速度 v_x を持つ分子の数密度を $n(v_x)$ として nv_x となる．それによって壁には $2mv_xn(v_x)v_x = 2mn(v_x)v_x^2$ の力積が与えられるので，壁の受ける圧力 P は $P = 2mn(v_x)v_x^2$ となる．全ての分子について和をとれば



$$P = \sum 2mn(v_x)v_x^2 = m\bar{n}\langle v_x^2\rangle$$

ここで $\bar{n}$ は系全体での分子数密度であり，壁に衝突するのは $v_x > 0$ の粒子だけであることを考慮して 1/2 をかけた．空間の対称性から $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle = \langle v^2\rangle/3$．よって

$$P = mn\frac{\langle v^2\rangle}{3} = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle\frac{mv^2}{2}\rangle$$

N は分子の総数，V は気体の体積である．エネルギー等分配則 $\langle\frac{mv^2}{2}\rangle = \frac{3}{2}kT$ より

$$P = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\frac{3}{2}kT = kN\frac{T}{V} \ \rightarrow\ PV = NkT$$

アボガドロ数を N_A とし，$kN_A = R$ (気体定数) とおけば，気体のモル数が n のとき，以下が成立する．

$$PV = nN_AkT = nRT$$

5. 問 4 と同様に考えるが，壁が受ける圧力は運動量の x 成分を p_x として

$$P = \sum 2p_xn(v_x)v_x = \bar{n}\langle p_xv_x\rangle = \bar{n}\frac{1}{3}\langle\vec{p}\cdot\vec{v}\rangle = \bar{n}\frac{1}{3}\langle E\rangle = \frac{1}{3}\langle\frac{NE}{V}\rangle = \frac{1}{3}u$$

6. $P = \frac{u}{3} = \frac{U}{3V}$ から $U = 3PV$ を第一法則 $dU = \delta Q - PdV$ に代入し，断熱過程なので $\delta Q = 0$ とおいて

$$
\begin{aligned}
dU = d(3PV) &= -PdV \\
3dPV + 3PdV &= -PdV \\
dPV &= -\frac{4}{3}PdV \\
\int\frac{1}{P}dP &= -\int\frac{4}{3V}dV \\
\ln P &= \ln V^{-4/3} + (\text{定数}) \\
PV^{4/3} &= (\text{一定})
\end{aligned}
$$