第四回熱力学レポート補足

今回もざっくりやります。こんな時期にレポートを出すとはなかなか良いセンスしていますが、それは放っておきましょう。解けば良いのです。

1　エントロピー

まず全体をざっくり解説します。

ファンデルワールス気体のエントロピーを求めよということです。ファンデルワールス気体とは、名前の通り「ファンデルワールスの状態方程式 $\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$（1 モルの気体）」に従う気体のことです。ではエントロピーを求めるにはどうするか？授業では理想気体についてそのエントロピーを求めましたが、その際には熱力学の第一法則と第二法則を組み合わせてエントロピー $S(T,V)$ の全微分式を導き（T と V だけの式にして）、それを積分しました。

ではここでも同じようにできるかというと、さすがに無理ですね。第一と第二法則から導かれる関係式 $dS=\frac{1}{T}dU+\frac{P}{T}dV$　において、右辺第一項は定積熱容量の定義式「$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$」を使って変形することができますが、第二項のほうは、P が簡単な式で表せないことから全微分の式を作れないのです。

全微分式である必要十分条件は、例えば $dU=Adx+Bdy$ と表したときに、$\frac{\partial A}{\partial y}=\frac{\partial B}{\partial x}$ となることでした[1]。上では「簡単な式で表せないから」と書きましたが、実際に P を表して、全微分式の条件を満たすか試してみると、上手くいかないはずです。

そこでどうするかというと、dU を変形する際に定積熱容量の定義式を使うのではなく、これも全微分式で表してしまいます。そうすると余計面倒になるような気もしますが、上手い具合に第二項の余分な項と打ち消し合って、dS の全微分式になってしまうのです。

前置きが長くなりました。実際に計算してみましょう。

まず、dS を式で表さなければいけませんが、これは授業ノートにも載っているはずです。熱力学の第一法則に、エントロピーの定義式を代入します

$$\begin{aligned}
d'Q &= dU-dW=dU-pdV \quad \text{より} \\
dU &= pdV+d'Q=pdV+TdS \qquad \left(dS=\frac{1}{T}dS \text{ を用いました}\right) \\
dS &= \frac{1}{T}dU+\frac{P}{T}dV \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{①}
\end{aligned}$$

となります。これは物質の種類に関係なく成り立ちます。（$dW=pdV$ が成り立つのは流体の時だけですが）

一方、U の全微分式を表しておきましょう。その際に使うのが、エネルギー方程式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P$ です。この証明はノートでやってるはずなので省略させてください。ヘルムホルツの自由エネルギーを上手くいじって導きます。

$$\begin{aligned}
dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV \\
&= C_VdT+\left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right)dV \\
&= C_VdT+\left\{T\cdot\frac{R}{V-b}-\left(\frac{R}{V-b}T-\frac{a}{V^2}\right)\right\}dV \\
&= C_VdT+\frac{a}{V^2}dV \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{②}
\end{aligned}$$

[1] 詳しくは熱力学の演習問題 1-8 か、数学 I の教科書を見てください

となります。ではこれが本当に全微分式になっているか確かめてみましょう。a/V^2を T で微分すれば 0 になります。では C_Vを V で微分したら本当に 0 になるでしょうか。これも少し面倒で、またエネルギー方程式にお世話になります。

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) && \text{（偏微分の順序を交換）} \\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P\right\} && \text{（エネルギー方程式）} \\
&= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) + T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) && \text{（微分の連鎖律）} \\
&= T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)
\end{aligned}
$$

ここで、$P = \dfrac{R}{V-b}T - \dfrac{a}{V^2}$であるので、$\dfrac{\partial^2 P}{\partial T^2} = 0$ です。これで先ほどの式②が全微分の式であることが示せました。これを①の式に代入しましょう。

$$
\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T}\left(C_V dT + \frac{a}{V^2}dV\right) + \frac{P}{T}dV \\
&= C_V\frac{dT}{T} + \left(\frac{a}{TV^2} + \frac{P}{T}\right)dV
\end{aligned}
$$

さらに、P/T も数行上の関係式から変形できるので

$$
\begin{aligned}
dS &= C_V\frac{dT}{T} + \left\{\frac{a}{TV^2} + \left(\frac{R}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)\right\}dV \\
&= C_V\frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b}dV
\end{aligned}
$$

となります。これが S の全微分式であることは明らかですね[2]。後はこれを積分して

$$
\begin{aligned}
S &= C_V\int\frac{dT}{T} + R\int\frac{dV}{V-b} \\
&= C_V\log T + R\log(V-b) + S_0
\end{aligned}
$$

と求まります。理想気体の場合とほとんど変わりませんね。

2 エンタルピーが完全であることの説明+Maxwell 関係式

これは…ノートにある $U(S,V)$ の例を参考にやってみればできてしまいます。状態方程式が微分形式を使わずに求まることと、熱容量が導けることを示せばよいです。

ただ熱容量は、連鎖律を使って $C_V\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right) = \left(\dfrac{\partial U}{\partial H}\right)\left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)$ などと表せることを使えば便利だと思います。特に $\left(\dfrac{\partial U}{\partial H}\right)$ はエンタルピーの定義式から 1 になります。

また、Maxwell 関係式は $\left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ のようになります。

3 エントロピー増大則

授業でやった気が…。例を挙げる問題ですかね？それともノートを取っているかどうかの問題ですか。

とは言っても、エントロピー増大の例というのはどのようなものがあるか。素直に答えて良いのか迷うところです…。

[2] $\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R}{V-b}\right) = 0$ であるからです。