問題 7-1 (理想気体の内部エネルギー，比熱の体積依存性)

理想気体の状態方程式

$$pV = NRT$$

に従う気体について以下の問いに答えよ．

1. この気体の内部エネルギーは温度のみの関数であり，体積には依存しないことを示せ．(ヒント: 関係式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ を用いよ)
2. 定積モル比熱 $c_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V / N$ は温度のみの関数であり，体積には依存しないことを示せ．

問題 7-2 (van der Waals 気体のエントロピー，内部エネルギー，比熱の体積依存性)

ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = RT$$

に従う N モルの気体について以下の問いに答えよ．

1. この気体の内部エネルギーは温度のみの関数ではなく，体積にも依存することを示せ．(ヒント: 関係式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ を用いよ)
2. 定積モル比熱 $c_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V / N$ は温度のみの関数であり，体積には依存しないことを示せ．
3. c_V を定数として，この気体のエントロピー S を温度 T，体積 V，モル数 N の関数として与えよ．
4. 準静的な断熱過程では次の関係式が成り立つことを示せ．

$$T(V - Nb)^{\frac{R}{c_V}} = 一定, \qquad \left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb)^{\frac{R}{c_V}+1} = 一定.$$

※ (注)　今の場合，$c_p = c_V + R$ が成立しないので，第一式，第二式の $(V - Nb)$ の指数は，$\gamma - 1$，γ でなく，それぞれ $\frac{R}{c_V}$，$\frac{R}{c_V} + 1$ が正しい。

問題 7-1 (理想気体の内部エネルギー，比熱の体積依存性)

(解答例)

1. $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{NRT}{V}\right)\right\} - p = T\left(\frac{NR}{V}\right) - p = 0.$$
   従って，内部エネルギーは体積に依存しない．

2. $$\frac{\partial}{\partial V}c_V = \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} = \frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial T}(0) = 0.$$
   従って，定積モル比熱は体積に依存しない．

問題 7-2 (van der Waals 気体のエントロピー，内部エネルギー，比熱の体積依存性)

(解答例)

1. $$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ &= T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{NRT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\right\}_V - p \\ &= \frac{NRT}{V-Nb} - p \\ &= \frac{aN^2}{V^2} \quad (\neq 0)\end{aligned}$$
   従って，内部エネルギーは体積にも依存する．

2. $$\begin{aligned}\left\{\frac{\partial}{\partial V}c_V\right\}_T &= \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T \\ &= \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}_V \\ &= \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{aN^2}{V^2}\right)\right\}_V = 0\end{aligned}$$
   従って，比熱は体積に依存しない．

3. $S = S(T, V, N)$ として
   $$\begin{aligned}dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV \\ &= \frac{Nc_V}{T}dT + \frac{NR}{V-Nb}dV\end{aligned}$$

c_V を定数として，例えば，例題 7 の図 1 のような経路にそって線積分すれば，

$$S(T,V) = \int_{(V_0,T_0)}^{(V_0,T)} \frac{Nc_V}{T} dT + \int_{(V_0,T)}^{(V,T)} \frac{NR}{V-Nb} dV = Nc_V \log T + NR\log(V-Nb) + a.$$

ただし a は積分定数であり，この場合，$a = -Nc_V \log T_0 - NR\log(V_0 - Nb)$ である．

4. 断熱過程では $dS = \frac{1}{T} d'Q = 0$，すなわち，エントロピー一定．

$$S(T,V) = Nc_V \log T + NR\log(V-Nb) + a = Nc_V \log\left(T(V-Nb)^{R/c_V}\right) + a$$

が一定であるから，

$$T(V-Nb)^{\frac{R}{c_V}} = 一定$$

が従う．状態方程式を用いて，T を p，V で表せば，

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V-Nb)^{\frac{R}{c_V}+1} = 一定$$

※ (注意) 今の場合，$c_p = c_V + R$ が成立しないので，第一式，第二式の $(V-Nb)$ の指数は，$\gamma - 1$，γ とは表せない。