例題 9 (理想気体の内部エネルギー, エントロピー, 化学ポテンシャル)

1. 理想気体の内部エネルギー U を，エントロピー S，体積 V，モル数 N の関数 $U(S,V,N)$ として表せ.
2. 熱力学的関係式
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p$$
が成り立つことを確かめよ.
3. 理想気体の化学ポテンシャル
$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$
を求めよ.

(解答例)

1. 理想気体の定積モル比熱を c_V とすれば，内部エネルギーは
$$U = Nc_V T + Nu_0.$$
一方，エントロピーは
$$S = Nc_V \ln T + NR\ln V + a = Nc_V \ln(TV^{R/c_V}) + a.$$
[ここで S が示量変数であることを考慮すると, 定数 a の N 依存性は次のようになるべき:
$$a = Na_0 - NR\ln N.$$
]
これより，T を S, V, N の関数として表すことができる:
$$T = \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}}. \tag{1}$$
これを内部エネルギーの表式に代入すれば，次を得る:
$$U = Nc_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} + Nu_0.$$

2.
$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} &= \frac{1}{Nc_V}\cdot Nc_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} = \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} = T. \\
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} &= -\frac{R}{c_V} V^{-\frac{R}{c_V}-1}\cdot Nc_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} \\
&= -\frac{R}{c_V}\frac{1}{V}\cdot Nc_V \cdot \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} = -\frac{NRT}{V} = -p.
\end{aligned}$$
ここで，式 (1) を用いた.

3.

$$
\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \\
&= c_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} + u_0 - \frac{(S-a)}{N^2 c_V} \cdot N c_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} - \frac{1}{Nc_V}\frac{\partial a}{\partial N} \cdot N c_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} \\
&= c_V \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} + u_0 - \frac{(S-a)}{N} \cdot \mathrm{e}^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} - T\frac{\partial a}{\partial N} \\
&= c_V T + u_0 - T(c_V \ln T + R \ln V) - T\frac{\partial a}{\partial N} \\
&= (c_V + R)T + u_0 - T(c_V \ln T + R\ln(V/N) + a_0).
\end{aligned}
$$

ここで，定数 a の N 依存性を考慮した．

※ Gibbs の自由エネルギー $\Phi(T,p,N) \equiv U + PV - TS$ は次の関係を満たす:

$$\Phi(T,p,N) = N\mu(T,p,N).$$

[なぜなら，Φ, N は示量変数, T, p は示強変数であることを考慮すると，任意の正の実数 λ について，次が成り立つ:

$$\Phi(T,p,\lambda N) = \lambda\Phi(T,p,N).$$

両辺を λ で微分して，$\lambda = 1$ とおけば次を得る:

$$N\frac{\partial\Phi(T,p,N)}{\partial N} = \Phi(T,p,N).$$

]

上記の結果はこれと矛盾しない．