問題 2-1 (理想気体における偏導関数の計算)

1. 理想気体の場合に，$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$，$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$ を求めよ。

2. 理想気体の場合に，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$ をもとめ，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}} \tag{1}$$

が成り立つことを示せ。

3. $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \equiv \lim_{\Delta T \to 0} \left.\frac{\Delta V}{\Delta T}\right|_{\Delta p=0, N=\text{一定}} \tag{2}$$

と考えて，式 (1) が一般に成り立つことを示せ。

(解答例)

1. 理想気体の状態方程式は，$p(T,V,N) = \frac{NRT}{V}$ で与えられるから，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} &= \lim_{\Delta T \to 0} \frac{p(T+\Delta T, V, N) - p(T,V,N)}{\Delta T} = \frac{NR}{V}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} &= \lim_{\Delta V \to 0} \frac{p(T, V+\Delta V, N) - p(T,V,N)}{\Delta V} = -\frac{NRT}{V^2}.\end{aligned} \tag{3}$$

2. 理想気体の状態方程式から，$V(T,p,N) = \frac{NRT}{p}$ となるから，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{V(T+\Delta T, p, N) - V(T,p,N)}{\Delta T} = \frac{NR}{p} = \frac{V}{T}. \tag{4}$$

一方，前問 1 の結果から，

$$-\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}} = \frac{V}{T}. \tag{5}$$

したがって，式 (1) が成り立っている。

3. 一般の系の場合，

$$\Delta p \simeq \frac{\partial p}{\partial T}(T_*, V_*, N)\Delta T + \frac{\partial p}{\partial V}(T_*, V_*, N)\Delta V. \tag{6}$$

より，$\Delta p = 0$ のとき，

$$\left.\frac{\Delta V}{\Delta T}\right|_{\Delta p=0, N=\text{一定}} \simeq -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}}. \tag{7}$$

ΔT, ΔV が無限小になるとき，この式は限りなく良い精度で成り立つと考えられるから，

$$\lim_{\Delta T \to 0} \left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{\Delta p = 0, N = \text{一定}} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}}. \tag{8}$$

したがって，式 (1) が成り立つ。