

例題 7B (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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p$$

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:

$$T = e^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}}. \quad (1)$$

これを内部エネルギーの表式に代入すれば, 次を得る:

$$U = Nc_V e^{\frac{(S-a)}{Nc_V}} V^{-\frac{R}{c_V}} + Nu_0.$$

- 2.

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

ここで, 式 (1) を用いた.

3.

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

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.