

例題 7B (van der Waals 気体の内部エネルギー , エントロピーの導出)

1. N モルの van der Waals 気体の場合に , $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ および $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ を求めよ .
2. 定積比熱 c_V が温度に依存しないものとして , N モルの van der Waals 気体の内部エネルギー U が ,

$$U(T, V, N) = Nc_V T - a \frac{N^2}{V} + Nu_0$$

で与えられることを示せ . ただし , u_0 は T, V, N に依存しない定数とする .

3. 同様にして , N モルの van der Waals 気体のエントロピー S が ,

$$S(T, V, N) = Nc_V \ln T + NR \ln\{(V - Nb)/N\} + Na_0.$$

で与えられることを示せ . ただし , a_0 は T, V, N に依存しない定数とする .

(解答例)

- 1.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ &= T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \right) \right\}_V - p \\ &= \frac{NRT}{V - Nb} - p \\ &= \frac{aN^2}{V^2} \quad (\neq 0). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \right) \right\}_V \\ &= \frac{NR}{V - Nb} \quad (\neq 0). \end{aligned}$$

2. $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = Nc_V$ であるから , U の全微分 dU は次の様に得られる :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = Nc_V dT + \frac{aN^2}{V^2} dV.$$

定積比熱 c_V を定数として , 例えば , 図 1 のような経路にそって線積分すれば ,

$$U(T, V, N) = \int_{(V_0, T_0)}^{(V, T)} Nc_V dT + \int_{(V_0, T)}^{(V, T)} \frac{aN^2}{V^2} dV = Nc_V(T - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right).$$

ここで , $u_0 = -c_V T_0 + a \frac{N}{V_0}$ とおけば , T, V, N によらない定数となる .

3. $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = Nc_V$ であるから, S の全微分 dS は次の様に得られる:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{Nc_V}{T} dT + \frac{NR}{V - Nb} dV \end{aligned}$$

c_V を定数として, U と同様に, 図1のような経路にそって線積分すれば,

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= \int_{(V_0, T_0)}^{(V_0, T)} \frac{Nc_V}{T} dT + \int_{(V_0, T)}^{(V, T)} \frac{NR}{V - Nb} dV \\ &= Nc_V \ln(T/T_0) + NR \ln\{(V - Nb)/(V_0 - Nb)\} + S_0. \end{aligned}$$

ここで, $a_0 = -c_V \ln T_0 - R \ln\{(V_0 - Nb)/N\}$ とおけば, a_0 は T, V, N によらない定数になる.

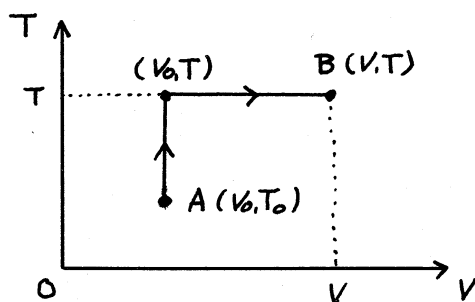


図 1: 積分経路