例題 9B (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，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ および $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ を求めよ.
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. 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.
4. 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.
$$\frac{\partial}{\partial V}c_V = \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} = \frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{aN^2}{V^2}\right) = 0.$$
従って，定積モル比熱は体積に依存しない.

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

4. $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = Nc_V$ 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．

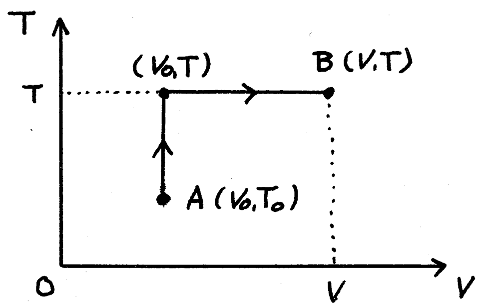

図 1: 積分経路