2007 後期第4回

1 (a)

$$dU = dQ - PdV$$
$$= TdS - PdV$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

ここで $\dfrac{\partial U}{\partial V \partial S} = \dfrac{\partial U}{\partial S \partial V}$ （独立なので交換可能！）

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

(b)

$$F = U - TS$$
$$dF = dU - TdS - SdT$$
$$= TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

また、 $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$ より、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \cdots (*)$$

(c) (*)をTで偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T$$

ここで、 $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

V=const で、

また、 $dQ - PdV = dU = nC_V dT \Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = nC_V$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nC_V}{T}\right)_T = \frac{n}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

(d) van der Waalsの状態方程式： $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

$$\rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad \cdots (**)$$

(c) より，$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$.

∴ 定積モル比熱 C_V は，vanderWaals気体の体積によらない

(e) $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

仮定より const.

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = nC_V$ （定義より）
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{TdS - PdV}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

(b) より

$$= T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

より，

$$dU = nC_V dT + \left\{ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right\} dV$$

$$= nC_V dT + \left(T \cdot \underbrace{\frac{nR}{V - nb}}_{(**)\text{より}} - P \right) dV$$

$$= nC_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

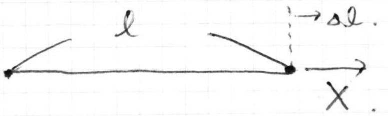
積分して，

$$U = nC_V T - \frac{n^2 a}{V} + U_0$$

U_0：積分定数

2 ゴムひも = エントロピー弾性体

(a)



$dU = TdS + Xdl$. Xに逆らって引っ張ると内部エネルギー⇑.

Tとlで表すと… $= T\left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl \right\} + X dl$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left\{ \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + X}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T} \right\} dl$$

(b) $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$
$$= (T\cancel{dS} + Xdl) - T\cancel{dS} - SdT$$
$$= X\,dl - S\,dT$$
$$= \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T dl + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l dT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial l}\left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T\right)_l$$
$$= -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l .$$

(c) $l = \mathrm{const.}$ で $X = AT$. 温度↑ ⇒ 張力↑.

(c-1) (a)(b)より、 $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + X = T\cdot\left(-\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l + AT$
$= -AT + AT = 0.$

∴内部エネルギー U は温度だけの関数

(c-2) $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l = -A < 0.$

∴ゴムの長さ l ↑ ⇒ エントロピー S ↓

3 (a). 断熱：$\Delta Q = 0$.

系がされる仕事： $V_1 \to 0$, $0 \to V_2$ で $P_1V_1 - P_2V_2$.

内部エネルギー変化： $U_2 - U_1$.

$\Delta Q = 0$ より $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$

$\therefore P_1V_1 + U_1 = P_2V_2 + U_2$.

エンタルピー $H = U + PV$ より $H_1 = H_2$.

$\therefore$ 断熱過程において エンタルピーは保存される.

(b) $H = U + PV$

$$
\begin{aligned}
dH &= dU + PdV + VdP \\
&= TdS - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP \\
&= TdS + VdP \\
&= 0 \quad (\text{エンタルピーは保存されるので}).
\end{aligned}
$$

$\rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H + V = 0$.　$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$

$P\downarrow$ (つまり自由拡散) で $S\uparrow$

(c) $dH = 0$ で $(P_1, V_1) \to (P_2, V_2)$ を準静的に行なう。

この過程において. エントロピーの変化量は.

(b) より, $\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H}_{<0、さらに P_1 > P_2 より} dP > 0$

$P_1 \to P_2$ で $\Delta S > 0$.

$\therefore$ Joule-Thomson 過程は不可逆

自由拡散は不可逆.