エネルギー方程式

状態方程式が $P = P(T, V)$ と与えられる一般の流体について，エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

をもちいて以下のことを示せ.

(i) 断熱曲線 $T = T(V)$ を定める微分方程式は

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

となる．ただし,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2}$$

は（一般には定数とは限らない）定積熱容量である.

(ii) 定積熱容量の（温度一定のもとでの）体積依存性は以下の式で定められる.

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

(iii) ファンデルワールス状態方程式

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

に従う流体について，エントロピー S を求めよ．ただし内部エネルギーは $U = NcT - aN^2/V$ で与えられるとする.

(iv) ファンデルワールス状態方程式に従う流体について，断熱曲線を求めよ．同じ断熱曲線上にある状態のエントロピーは等しいことを確認せよ.

解答例

(i) 第一法則 $dU = TdS - PdV$ は，断熱過程では $dS = 0$ としてよい．そこで，dU の完全微分の形をもちいて書くと

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

これにエネルギー方程式を代入すれば

$$C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = 0.$$

移項して全体を $C_V dV$ でわれば，求める微分方程式を得る．
(ii) 独立変数を T, V とし，そのどちらかで偏微分するときには常にもう一方の変数をとめておく．この了解のもとでは，たとえば $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ を $\frac{\partial U}{\partial T}$ と略記しても問題ない．ここでは記号の簡略化のためそのように記す．(独立変数を V, T 以外のものに取りかえない限り，この略記は不備にならない.）偏微分の可換性をもちいて

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$$

ここでエネルギー方程式を代入し，微分を実行すれば

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P\right) = \frac{\partial P}{\partial T} + T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) - \frac{\partial P}{\partial T} = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right).$$

(iii)$dU = NcdT + aN^2dV/V^2$. 従ってエントロピーの完全微分は

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{NcdT}{T} + \frac{aN^2dV}{TV^2} + \left(\frac{NR}{V-bN} - \frac{aN^2}{TV^2}\right)dV \\ &= \frac{NcdT}{T} + \frac{NRdV}{V-bN}. \end{aligned} \tag{3}$$

これは確かに完全微分．積分して (S が示量的になるように積分定数を適当に選んで）

$$S = S(T,V) = N\left(c\log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{V-bN}{Nv_0} + s_0\right) \tag{4}$$

(iv) (2) は $C_V = Nc$ (定数) となる．従って (1) をあらわに書き下すと

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{RT}{c(V-bN)}. \tag{5}$$

これは変数分離型なので解ける．解として，断熱曲線の式は

$$\log T + \frac{R}{c}\log(V-bN) = constant. \tag{6}$$

曲線 (6) 上で エントロピー (4) は一定値をとっている．
注：(6) のように解けなくても（積分できなくても），(5) のもとでは (3) の $dS = 0$ であることは判る．従って，断熱曲線 (5) 上でエントロピーは一定値であることも判る．