

熱力レポート答え 8/3 提出分

simpleton
e-mail:sclass4@gmail.com

1 2 の解答

Helmholtz の自由エネルギーの微小変化量は、定義より

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (1)$$

また、第一法則

$$d'Q = dU + pdV \quad (2)$$

エントロピーの定義

$$TdS = d'Q \quad (3)$$

(1)~(3) を用いてヒントにある式

$$dF = -SdT - pdV \quad (4)$$

を導けます。さらにこの問題では等温過程を考えているので、 $dT = 0$ となり、よってこのとき

$$dF = -pdV \quad (5)$$

すなわち、等温で気体の Helmholtz の自由エネルギーの変化と気体のした仕事は逆符号になります。^{*1}よって、体積が V_1 から V_2 まで変化したときの Helmholtz の自由エネルギーの変化は van der Waals の状態方程式より

$$\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} \right) dV \quad (6)$$

となりますね。あとは自分で計算しろ (* ^ ^ *)

2 Legendre 変換の補足の補足

第 4 問の解説の前に Legendre 変換について少し説明しておきます。

2.1 1 変数関数の場合

xy 平面上に $y = f(x)$ というグラフの接線を考える時、今までだったらある点 $(t, f(t))$ における接線 $y - f(t) = f'(t)(x - t)$ を考えていたと思います。これはまず接線を引く x 座標を決めてやれば、接線について

^{*1} 似たようなものとして定圧過程の時の $d'Q$ が dH に等しくなる事を勉強しました。同様に 4 つの代表変化の時の W や Q の変化はどのような状態量で表せるか考えて見ましょう。

の情報は全てわかってしまうといった具合です。

雰囲気としては曲線を上下から親指と人差し指で割り箸と一緒につまんでやると割り箸が接線になってるみたいなイメージです。そしてこの時 y 切片は

$$y = f(t) - f'(t)t \quad (7)$$

となっています。

これに対して Legendre 変換は接線の y 切片を接線の傾き $v = f'(t)$ で表そうというちょっと変なやり方です。

雰囲気としては傾きの決まった直線を上下にいろいろ動かしてみて曲線とぴったりいく場所をさがしてみるって感じです。

もちろん、直線の傾きを 1 つに決めてもそれがぴったりいくような場所は 1 つとは限りませんので、これは多価関数^{*2}となります。

そして、これは、単に (7) の式の t を以下の関係に従って全部 v に直すだけです。

$$v = f'(t) \quad (8)$$

授業で貰ったプリントの例題の解答を載せておきます。

$$f(x) = -\frac{1}{2}x^2 + x + 1 \quad (9)$$

のとき

$$v = f'(x) = -x + 1 \iff x = 1 - v \quad (10)$$

であるから

$$\psi(v) = f(x) - vx = f(1 - v) - v(1 - v) = \frac{1}{2}v^2 - v + \frac{3}{2} \quad (11)$$

v にいろんな値を代入してみれば正しい事が実感できるでしょう。

2.2 熱力学では・・・

ちょっと書き始めるときりがなさそうなと自分の勉強不足で上手くまとまらないんで一旦飛ばして次の問題を解きます。あとできっと書きます。

3 4 の解答

3.1 Maxwell の関係式の導出

第一法則微分形

$$d'Q = dU + pdV \quad (12)$$

これに、エントロピーの定義

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (13)$$

^{*2} 一つの入力に複数の出力を返すような対応規則を関数の仲間として捉えるとき多価関数 (multi-valued function) といいます。

を代入して

$$dU = TdS - pdV \quad (14)$$

を得ます。さらに、Legendre 変換 (Legendre 変換についてよく分からなければ取りあえずは単に F,G,H の定義と考えて良いと思います)

$$F = U - TS \quad (15)$$

$$G = H - TS \quad (16)$$

$$H = U + pV \quad (17)$$

これら (14)~(17) の 4 式より以下の Maxwell の関係式を導きます。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (21)$$

を導きます。まず、(14) 式的全微分条件^{*3}より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (22)$$

が導かれます。(15)~(17) 式より、F,G,H の微小変化量は

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (23)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (24)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (25)$$

とかけますので、(14) 式を代入してからこれらの全微分条件を考えれば (19)~(21) 式も同様に導出されます。

3.2 エネルギー方程式の導出

$$dU = TdS - pdV \quad (26)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad (27)$$

より

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad (28)$$

^{*3} x と y の関数 f の微小変化が $df = adx + bdy$ と表されているとき、は $\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$ となっていれば df は全微分であるといえるのでした。これは熱力学で言う所の f が状態量であることと対応します。もちろん U, F, G, H は全て状態量です。

U の微小変化量は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (29)$$

とかけたので、(28) 式と (29) 式の係数を比較して、さらに、(20) 式を代入すれば、エネルギー方程式と呼ばれる式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (30)$$

を導けます。もう一つの式も同じようにできますのでやってみてください。

エントロピーの定義から H の微小変化量を表現 (14) 式を用いて S と p の関数に S を p と T の関数で表して・・・といった具合です。

4 11 の解答

10 で導いた Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{AB}}{T(v_A - v_B)} \quad (31)$$

において、 l_{AB} は A → B に変化する時の 1 粒子当りの潜熱なので、A を液相、B を気相とすれば、これは 1 粒子当りの気化熱の逆符号に等しくなります。^{*4} 問い 11 での l は 1mol あたりの気化熱なので、Clausius-Clapeyron の式を問い 11 での l を使って書き直せば

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{l}{TN_A(v_{液} - v_{気})} \quad (32)$$

となり、また、液相の 1 粒子の締める体積は気相のそれに対して無視できるので

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{TN_A v_{気} \left(1 - \frac{v_{液}}{v_{気}}\right)} = \frac{l}{TN_A v_{気}} \quad (33)$$

$N_A v_{気}$ は気体 1mol の体積なので状態方程式より $\frac{RT}{p}$ に等しくなります。したがって

$$\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2} \quad (34)$$

となります。さらに、この式を

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{l} \frac{dp}{p} \quad (35)$$

と変形して、両辺を $p=1 \sim p=0.7$ まで積分すれば^{*5}

$$\ln(0.7) = \frac{R}{l} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_{0.7 \text{ 気圧}}} \right) \quad (36)$$

となります。これを計算すると 0.7 気圧での水の沸点は 90 度くらいになります ♡

^{*4} 気化熱とは物質を気体にするときに必要なエネルギーの事です

^{*5} この時、T と p は気相と液相が平衡を保つような制約の下でどのような関係にあるか。なので T は沸点を表します