統計力学演習解答 (1)

[1]

$$\frac{2400 \times 10^3 \mathrm{cal} \times 4.18 \mathrm{J/cal}}{24 \times 60 \times 60 \mathrm{s}} \simeq 116 \mathrm{W}$$

[2]

熱力学第一法則
系の内部エネルギー変化 dU は系が吸収した熱量 $d'Q$ と系に加えられた仕事 $d'W$ を用いて

$$dU = d'Q + d'W$$

と表すことができる．

熱力学第二法則
T を絶対温度，S をエントロピーとして

$$d'Q \leq TdS$$

と表される．

[3]

内部エネルギーの全微分は，可逆 $d'Q = TdS$ かつ準静的 $d'W = -pdV$ を仮定すると，熱力学第一法則，第二法則より

$$dU = TdS - pdV$$

と表される．この表式は状態量のみで表されていることから，経路によらず一般的に成り立つ．これを用いて Helmholtz の自由エネルギー $F \equiv U - TS$ の全微分は

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV$$

のようにかける．よって，

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \ , \ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

である．また，F は状態量なので，

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}{\partial V}\right)_T$$

が成り立つ．以上の２式から，Maxwell の関係式を得る．

[4]

内部エネルギーの全微分は

$$dU = TdS - pdV$$

と表される．また，エントロピーを $S = S(V, T)$ として

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

とかくと，

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

となる．よって，

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

なお，最後の等号には [3] の結果を用いた．

[5]

(1) [4] の結果に理想気体の状態方程式 $p = nRT/V$ を代入する．

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ &= T\frac{nR}{V} - p \\ &= 0\end{aligned}$$

(2) 以下の計算

$$\begin{aligned}(d'Q)_V &= (dU)_V \quad \text{体積一定より } (d'W)_V = 0 \\ (d'Q)_p &= (dU)_p - (d'W)_p \\ &= (dU)_p - (d'W)_p \quad \text{準静的過程 } d'W = -pdV \\ &= (dU)_p + p(dV)_p\end{aligned}$$

により，C_V，C_p は

$$\begin{aligned}C_V &\equiv \frac{1}{n}\frac{(d'Q)_V}{(dT)_V} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ C_p &\equiv \frac{1}{n}\frac{(d'Q)_p}{(dT)_p} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \frac{p}{n}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

とかける．また，(1) より，理想気体の内部エネルギーは温度にしか依存せず，

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \\ U &= nC_V T \quad U(T=0) = 0\end{aligned}$$

となる．よって，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nC_V$$

とかける．したがって

$$C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \frac{p}{n}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + R$$

が示せた．

(3) $dU = TdS - pdV$ と $dU = nC_V dT$，また 1 モルの理想気体の状態方程式から

$$dS = nC_V\frac{dT}{T} + \frac{p}{T}dV = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

とかける．準静的断熱過程では $dS = 0$ であるから

$$\begin{aligned}
&nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = 0\\
&nC_V \ln T + nR\ln V = (\text{定数}) \quad \text{積分した}\\
&TV^{R/C_V} = (\text{定数})\\
&pV^{\gamma} = (\text{一定}) \quad \text{状態方程式を用いた}
\end{aligned}$$

と計算することができる．

(4) $n = 1\mathrm{mol}$ のとき，

$$dS = C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

の両辺を積分して

$$S = C_V \ln T + R\ln V + S_0$$

を得る．

(5) $n\mathrm{mol}$ のとき，

$$dS = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

であるから，

$$S = nC_V \ln T + nR\ln V + S_0'$$

となる．よって，エントロピーは示量変数である．

(6) 真空への自然膨張では内部エネルギー変化 (温度変化) はないので，(5) の結果から

$$\Delta S = nR(\ln V_2 - \ln V_1) = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

(7) ポアソンの関係式 $pV^{\gamma} = (\text{一定})$ から $d(pV^{\gamma}) = V^{\gamma}dp + \gamma pV^{\gamma-1}dV = 0$. これより

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\gamma p}$$

気体の密度 $\rho = nM/V$ であるので

$$u = \sqrt{\frac{1}{\rho\kappa_S}} = \sqrt{\frac{V\gamma p}{nM}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\frac{\gamma R}{M}\times 273\left(1+\frac{t}{273}\right)}$$

なお，t は摂氏温度である. 以上に各定数を代入し

$$u \simeq 332\left(1+\frac{t}{273}\right)^{1/2} \simeq 332\left(1+\frac{1}{2}\frac{t}{273}\right) \simeq 332 + 0.61t$$

最後の等式には，$x \ll 1$ の場合の近似 $\sqrt{1+x} \simeq 1 + x/2$ を用いた.
よって 0 ℃での音速 332[m/s]，1 ℃との音速の差 0.61[m/s]