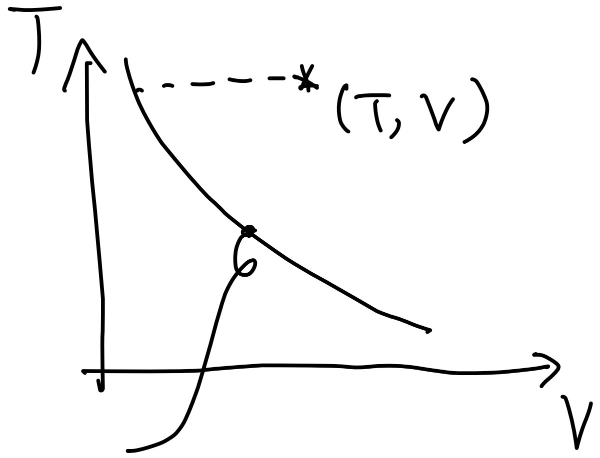
熱力学講義VIII

2010/07/01

§ 復習 I



標準 断熱曲線

$V = V_0(T)$

断熱準静的過程で

一定の値をとる示量変数

$S(T,V)$: エントロピー

$\Updownarrow$

$$S(T,V) = aN + b\,\frac{Q\left[(T, V_0(T)) \xrightarrow{\text{準}} (T,V)\right]}{T}$$

$b=1$

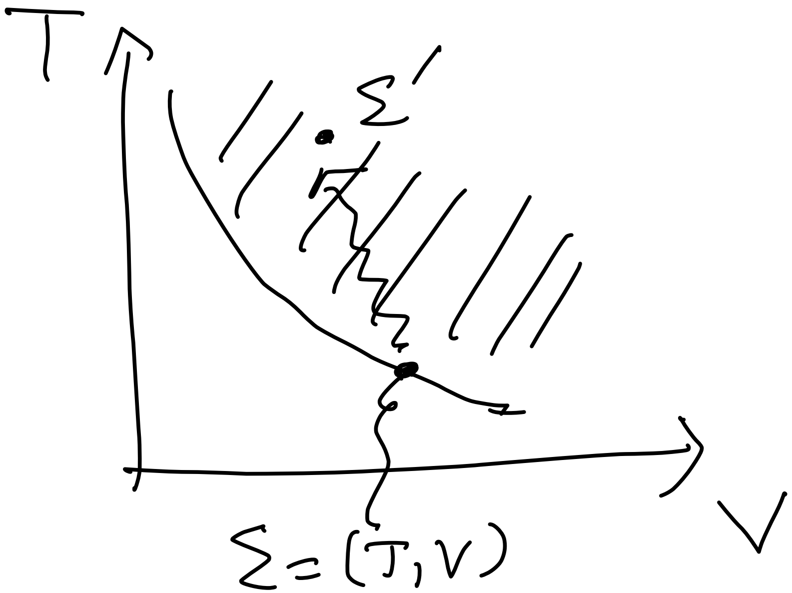
クラウジウスの公式

§ 復習Ⅱ：問題

「平衡状態 Σ, Σ' に対し

$\Sigma \xrightarrow{a} \Sigma'$ が実現可能

$\Longleftrightarrow S(\Sigma') \geq S(\Sigma)$」



$\Downarrow$ ($\Uparrow$ cf 教科書 etc)

$$\boxed{S(T', V) \geq S(T, V) \quad \text{for } T' \geq T}$$

§ 示すこと

$$T\frac{\partial S(T,V)}{\partial T} = \frac{\partial U(T,V)}{\partial T} \qquad \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]$$

$$= C \geq 0$$ （要請）

$\Longrightarrow$ ・「定理」の基本部分 done

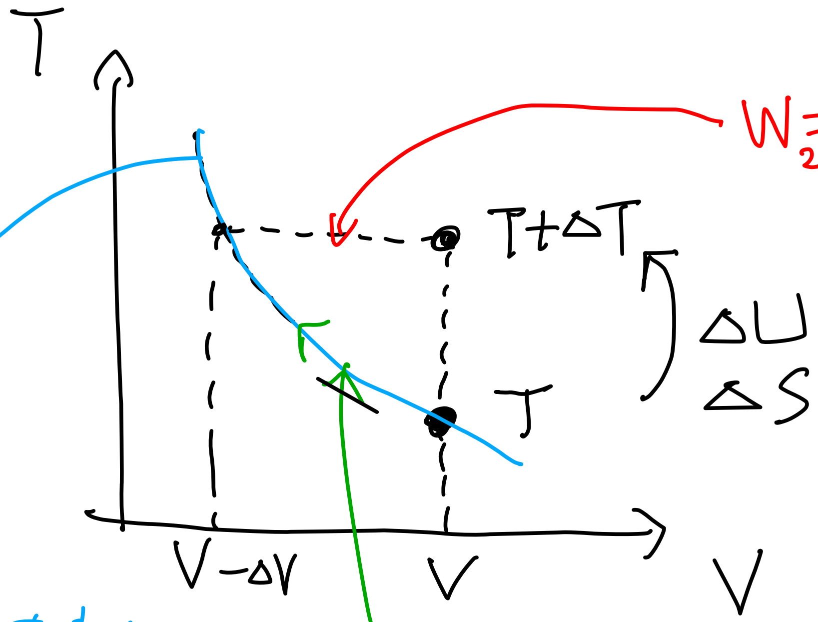
・関係式 の制御

~ Intermission ~

§ 導出

ΔT：微小量

$\Delta T / T \ll 1$



断熱曲線

$W_2 = -P(T,V)\Delta V + O((\Delta V)^2)$

$$\Delta U = Q[(T+\Delta T, V-\Delta V) \xrightarrow{\text{等温}} (T+\Delta T, V)] + \cancel{W_1 + W_2} + O((\Delta V)^2)$$

$$= (T+\Delta T)\Delta S + O((\Delta V)^2)$$

$$= T\Delta S + O((\Delta V)^2)$$

for V 固定

$Q = 0$

$$W_1 = P(T+\Delta T, V-\Delta V)\Delta V + O((\Delta V)^2)$$

$$= P(T,V)\Delta V + \underline{O((\Delta V)^2)}$$

$$O((\Delta V)^2) = O((\Delta T)^2)$$

§ 関係式

$$\Delta U = T\Delta S + O((\Delta T)^2) \quad \text{for } V \text{ 固定}$$

- $$\lim_{\Delta T \downarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \downarrow 0} T \frac{\Delta S}{\Delta T} \quad \text{for } V \text{ 固定}$$

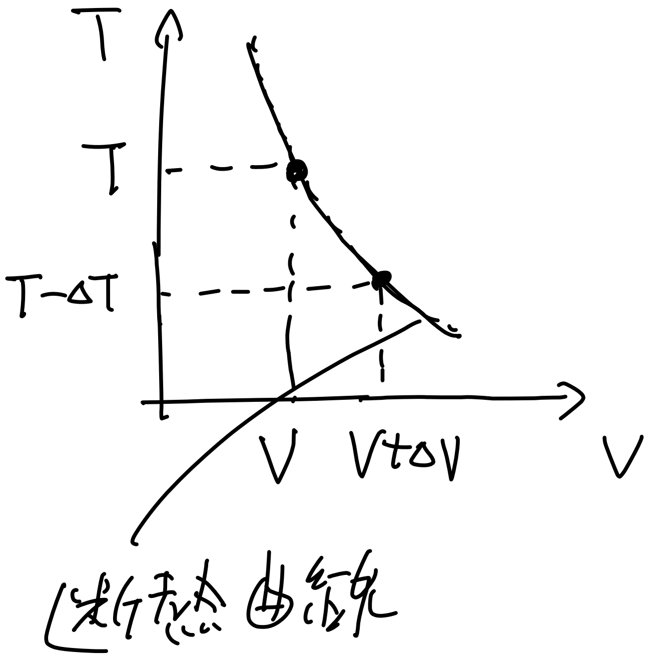
$$\Longleftrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

✓ 示すこと done

- $$\lim_{\Delta T \downarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta S} = T \quad \text{for } V \text{ 固定}$$

$$\Longleftrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

§圧力



$$U(T-\Delta T, V+\Delta V) - U(T, V)$$

$$= -p(T, V)\Delta V + O((\Delta V)^2)$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta U = -p\Delta V + O((\Delta V)^2)$$

for S 固定

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

§ 基本関係式

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \\ \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \end{cases} \iff dU = TdS - pdV$$

cf：微分形式

$U = U(S, V)$ という関数は

"キレイ" なようだ。$\Rightarrow$ 特別な性質

$\Rightarrow$ Part III

§ 注釈

$$dU = TdS - pdV$$
$$= đQ + đW$$

$đW = -pdV$：準静的微少仕事

$đQ = TdS$：準静的微少熱
(← クラウジウスの公式)

▷ Qの変化 dQではない。
微少量だが、関数の微分で書けない
"1-form"

~ Intermission ~

§ U(S, V) の特別さ

状態方程式

$$p = p(T, V)$$

熱容量

$$C = C(T, V)$$

$$\left.\begin{matrix} p = p(T, V) \\ C = C(T, V) \end{matrix}\right\} \underset{\not\Longleftarrow}{\Longrightarrow} \left\{\begin{matrix} \cdot\ U(T, V) \\ \cdot\ S(T, V) \\ \vdots \end{matrix}\right.$$

不完全な熱力学関数

$$U(S, V)$$

完全な熱力学関数

§ 説明：$U(S,V) \to p(T,V)$

$U(S,V)$ があるとせよ。

$$\left\{\begin{array}{ll} p = -\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S & \to \quad p = p(S,V) \\ T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V & \to \quad T = T(S,V) \end{array}\right.$$

$\Downarrow$ S を消去

$$p = p(T,V)$$

§ 説明: $U(S,V) \longrightarrow C(T,V)$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \implies \left.\begin{array}{l} T = T(S,V) \\ U = U(S,V) \end{array}\right\}$$

Sを消去

$$\underline{U = U(T,V)}$$

$$\underline{C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$$

§ 注: $S(U,V)$

$U=U(S,V) \Longleftrightarrow S=S(U,V)$

$\therefore$ $S(U,V)$ は 完全な 熱力学関数

＊ 補足: 次頁

$$dU = TdS - pdV$$

$$\Longrightarrow \boxed{dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV}$$ 基本関係

$$\Longleftrightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

§ 補足

$S = S(U, V)$

$$\begin{cases} \dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_V & T = T(U, V) \\ \dfrac{p}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_U & p = p(U, V) \end{cases} \xRightarrow{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V > 0} p = p(T, V) \quad //$$

$$T = T(U, V) \xRightarrow{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V > 0} U = U(T, V)$$

$$\Rightarrow C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad //$$

$\therefore$ $S = S(U, V)$ は完全な熱力学関数

例：理想気体

$$\begin{cases} U(T,V) = \frac{3}{2}NRT \\ S(T,V) = \mathrm{const} + NR\log\frac{T^{3/2}V}{N} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad S(U,V) = \mathrm{const} + NR\log\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}$$

$$U(S,V) = \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} e^{\frac{2}{3NR}(S(U,V)+\mathrm{const})}$$

§レポート

1. ファンデルワールス気体に対して $S(U, V)$ を計算せよ。

2. $U(T, V)$ が不完全であることを説明せよ。

3. $V(S, U)$ は完全な熱力学関数といってよいのか？（$P>0$ とする）