平成 29 年 7 月 31 日 (月)
担当教員 森篤史

平成29年度 熱力学 目標2 演習 解説·略解

演習問題と教科書の略解

(問題) 次式を証明せよ。ただし、α は体膨張率、κ は等温圧縮率である。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}. \tag{0.1}$$

(略解) 式 (4.33) および p.118 注の式 (a) より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa}.$$

(コメント) 「略解を丸写し」と等価なものを書かないことは、当然のことである。

1　解説

1.1　「あたりを付ける」その 1

定義 (2.5) および (2.6) により、式 (0.1) の右辺を計算する。次式を示せばよいことがわかる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{1.1}$$

1.2　「あたりを付ける」その 2

式 (1.1) の左辺に実験では測定困難なエントロピー S が入っている。右辺は全て実測可能な量である。このような場合に有用なのがマクスウェル関係式であった。式 (1.1) の左辺では、T を一定に保って V で偏微分を行っている。つまり、独立な状態変数は T と V である。T と V が自然な変数となる熱力学ポテンシャル（自由エネルギー）はヘルムホルツエネルギー $A = U - TS$ であった。熱力学関係式[1,2] $dA = -SdT - PdV$ から、マクスウェル関係式[3](2.1) が出て来る。

1.3　「あたりを付ける」その 3

式 (2.1) と式 (1.1) から、次式を示せばよいことになる。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{1.2}$$

略解の「p.118 注の式 (a) より」に従ってしまってもいいが、式 (1.2) を変形して

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{1.3}$$

[1] 熱力学基本式と呼ばれたりギブス関係式と呼ばれたりする
[2] 基本式はその都度ルジャンドル変換を行って書き換えれば良い
[3] 符号まで含めて正確に暗記するよりも、熱力学関係式からその都度導出することを薦める

を示せばよい、としておくのが教育的。式 (1.3) の左辺は、次式 (1.4) の形[4]ではないので公式 (2.2)[5]を使う[6]。

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y, \tag{1.4}$$

2　標準的解答

次のマクスウェル関係式からスタートする。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{2.1}$$

右辺を公式

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{2.2}$$

を使って変形すると、次のようになる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -1/\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

更に公式

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1/\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tag{2.3}$$

を用いて変形すると、次のように答に至る。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa}. \tag{2.4}$$

α と κ は体膨張率および等圧縮率である。

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.5}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2.6}$$

3　コメント

偏微分についての「熱力学独特」の公式をまとめておく。p.42 の式 (2.35) が第一のもの。

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w. \tag{3.1}$$

公式 (3.1) で $w = z$ の場合を考えると、式 (2.2)[p.118 注の式 (c)]

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

が得られる。つまり、この場合は $(\partial z/\partial x)_z = 0$ なので、式 (3.1) は、$0 = (\partial z/\partial x)_y + (\partial z/\partial y)_z(\partial y/\partial x)_z$ となり、これを変形して式 (2.2) となる。途中、公式 (2.3) を用いたが、公式 (1.4) とともに、通常の微分の公式である。

---

[4] この形なら、論述を省略してもいいでしょう

[5] 式 (1.3) は p.118 注の式 (a) そのものであるが、式 (2.2) を「公式」として使うのが標準

[6] 式 (1.4) を使う別解もありますね (別解は配布しませんのでホームページを参照して下さい)

4　別解

問 4.3 の 2 番目の式を使う形として記述する。マクスウェル関係式[7]と定義 (2.5)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha. \tag{4.1}$$

公式 (1.4) を使って

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{4.2}$$

式 (4.1) と公式 (2.3)（と定義 (2.6)）を使って答に至ることができる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -V\alpha / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}. \tag{4.3}$$

(補足) self-contained に書くべきであるから、解答例としては、定義 (2.5) と定義 (2.6) は書き下すべきである。式 (4.1) を先に得ていれば、ここで示した別解への導入が自然になる。ところが、式 (4.2) の計算を先に行う場合には、式 (1.1) の右辺を更に $-(\partial V/\partial T)_P(\partial P/\partial V)_T$ と変形しておかないと、自然なものとはならない。答案として記す場合は、そのような点に留意して欲しい。

[7] $dG = -SdT + VdP$ より