熱力学問題略解；平成１５年度理学科物理コース

Y. Kondo
Department of Physics, Kinki University, Kowakae 3-4-1, Higashi Osaka, Japan[*]
(Dated: January 26, 2007)

自ら問題を解くことよって理解は深まります。。

PACS numbers:

I. 練習問題略解

A. EX. 1

1.

1.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{x+y} &= \frac{1}{2}\,(x+y)^{-1/2} \\
\frac{\partial}{\partial y}\sqrt{x+y} &= \frac{1}{2}\,(x+y)^{-1/2} \\
\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sqrt{x+y} &= \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})\,(x+y)^{-3/2} \\
&= -\frac{1}{4}\,(x+y)^{-3/2} \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2}\sqrt{x+y} &= -\frac{1}{4}\,(x+y)^{-3/2} \\
\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\sqrt{x+y} &= -\frac{1}{4}\,(x+y)^{-3/2} \\
\frac{\partial^2}{\partial y\partial x}\sqrt{x+y} &= -\frac{1}{4}\,(x+y)^{-3/2}
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x}\,\log(x^2+y^2) &= \frac{2x}{x^2+y^2} \\
\frac{\partial}{\partial y}\,\log(x^2+y^2) &= \frac{2y}{x^2+y^2} \\
\frac{\partial^2}{\partial x^2}\,\log(x^2+y^2) &= \frac{2(x^2+y^2)-2x2x}{(x^2+y^2)^2} \\
&= \frac{2(y^2-x^2)}{(x^2+y^2)^2} \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2}\,\log(x^2+y^2) &= \frac{2(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\
\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\,\log(x^2+y^2) &= \frac{-4xy}{(x^2+y^2)^2} \\
\frac{\partial^2}{\partial y\partial x}\,\log(x^2+y^2) &= \frac{-4xy}{(x^2+y^2)^2}
\end{aligned}
$$

3.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x}\,e^{x/y} &= \frac{1}{y}\,e^{x/y} \\
\frac{\partial}{\partial y}\,e^{x/y} &= x(-y^{-2})\,e^{x/y} \\
&= -\frac{x}{y^2}\,e^{x/y} \\
\frac{\partial^2}{\partial x^2}\,e^{x/y} &= \frac{1}{y^2}\,e^{x/y} \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2}\,e^{x/y} &= -x(-2y^{-3})\,e^{x/y} - \frac{x}{y^2}\left(-\frac{x}{y^2}\,e^{x/y}\right) \\
&= \frac{x(x+2y)}{y^4}\,e^{x/y} \\
\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\,e^{x/y} &= -\frac{1}{y^2}\,e^{x/y} - \frac{x}{y^2}\frac{1}{y}\,e^{x/y} \\
&= -\frac{x+y}{y^3}\,e^{x/y} \\
\frac{\partial^2}{\partial y\partial x}\,e^{x/y} &= -\frac{x+y}{y^3}\,e^{x/y}
\end{aligned}
$$

[*]URL: `http://www.phys.kindai.ac.jp/kondo`; Electronic address: `kondo@phys.kindai.ac.jp`

4.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} e^{2x}\cos(3y) &= 2e^{2x}\cos(3y) \\
\frac{\partial}{\partial y} e^{2x}\cos(3y) &= -3e^{2x}\sin(3y) \\
\frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{2x}\cos(3y) &= 4e^{2x}\cos(3y) \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2} e^{2x}\cos(3y) &= -9e^{2x}\cos(3y) \\
\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} e^{2x}\cos(3y) &= -6e^{2x}\sin(3y) \\
\frac{\partial^2}{\partial y \partial x} e^{2x}\cos(3y) &= -6e^{2x}\sin(3y)
\end{aligned}
$$

2.

1.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial z}{\partial x} &= \frac{1}{1+(y/x)^2}\left(-\frac{y}{x^2}\right) \\
&= \frac{-y}{x^2+y^2} \\
\frac{\partial z}{\partial y} &= \frac{1}{1+(y/x)^2}\frac{1}{x} \\
&= \frac{x}{x^2+y^2} \\
\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} &= \frac{-1}{x^2+y^2} - (-1)\frac{y2y}{(x^2+y^2)^2} \\
&= \frac{-(x^2+y^2)+2y^2}{(x^2+y^2)^2} \\
&= \frac{y^2-x^2}{(x^2+y^2)^2} \\
\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} &= \frac{(x^2+y^2)-x2x}{(x^2+y^2)^2} \\
&= \frac{y^2-x^2}{(x^2+y^2)^2}
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial z}{\partial x} &= \frac{1/2\cdot(1+x^2+y^2)^{-1/2}2x}{(1+x^2+y^2)^{1/2}} \\
&= \frac{x}{1+x^2+y^2} \\
\frac{\partial z}{\partial y} &= \frac{y}{1+x^2+y^2} \\
\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} &= \frac{0}{1+x^2+y^2} - \frac{x2y}{(1+x^2+y^2)^2} \\
&= -\frac{2xy}{(1+x^2+y^2)^2} \\
\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} &= -\frac{2xy}{(1+x^2+y^2)^2}
\end{aligned}
$$

3.

1.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial y}(\cos x + \cos y) &= -\sin y \\
\frac{\partial}{\partial x}(e^y - x\sin y) &= -\sin y \\
z &= e^y + x\cos y + \sin x
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial y}(2xye^{xy} + x^2y^2e^{xy}) \\
&= 2xe^{xy} + 2xyxe^{xy} + 2x^2ye^{xy} + x^2y^2xe^{xy} \\
&= 2xe^{xy} + 4x^2ye^{xy} + x^3y^2e^{xy}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial x}(x^2e^{xy} + x^3ye^{xy}) \\
&= 2xe^{xy} + x^2ye^{xy} + 3x^2ye^{xy} + x^3y^2e^{xy} \\
&= 2xe^{xy} + 4x^2ye^{xy} + x^3y^2e^{xy}
\end{aligned}
$$

$$
z = x^2ye^{xy}
$$

4.

1.

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial u} f(u\cos\alpha - \nu\sin\alpha, u\sin\alpha + \nu\cos\alpha) \\
&= \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial u} \\
&= \frac{\partial f}{\partial x}\cos\alpha + \frac{\partial f}{\partial y}\sin\alpha
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial f}{\partial \nu} = -\frac{\partial f}{\partial x}\sin\alpha + \frac{\partial f}{\partial y}\cos\alpha$$

2.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 f}{\partial \nu^2} &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\sin^2\alpha + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\cos^2\alpha - 2\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\cos\alpha\sin\alpha \\
\frac{\partial^2 f}{\partial u^2} &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\cos^2\alpha + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\sin^2\alpha + 2\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\cos\alpha\sin\alpha
\end{aligned}$$

従って、

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \nu^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

B. EX. 2

1.

1. 省略。
2. 省略。
3. 省略。
4.

$$d'q = du + pdv$$

ここで pdv の正の符号は「気体が行う仕事」を考えているからである。

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

を代入すると、

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right) dv$$

となる。次に、$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x dT$ を導入すると、

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x dT$$

となる。よって、x を一定に保ちながら温度を変化させた時の比熱 c_x は、

$$\begin{aligned}
c_x &= \left(\frac{d'q}{dT}\right)_x \\
&= \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x
\end{aligned}$$

となる。

このような式変形に「慣れる」ことが必要！そのためには、自分で計算すること。

C. EX. 3

1.

$pV = RT$ だから、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{R}{p}\right) = -\frac{R}{p^2} \\
\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{RT}{p^2}\right) = -\frac{R}{p^2}
\end{aligned}$$

となり、証明終り。

2.

$pV^\gamma = c$ （c は一定の意味）だから、仕事の定義を用いて、

$$\begin{aligned}
W &= \int_{V_i}^{V_f} pdV \\
&= \int_{V_i}^{V_f} \frac{c}{V^\gamma} dV \\
&= [-\frac{c}{\gamma - 1}\cdot\frac{1}{V^{\gamma-1}}]_{V_i}^{V_f} \\
&= \frac{1}{\gamma - 1}\left[\frac{p_i V_i^\gamma}{V_i^{\gamma-1}} - \frac{p_f V_f^\gamma}{V_f^{\gamma-1}}\right] \\
&= \frac{1}{\gamma - 1}\left[p_i V_i - p_f V_f\right]
\end{aligned}$$

次に理想気体（$pV = RT$）であることを用いると、$[\cdots]$ 内を簡単にすることができて、

$$\begin{aligned}
W &= \frac{R}{\gamma - 1}\left[T_i - T_f\right] \\
&= C_v\left[T_i - T_f\right]
\end{aligned}$$

となる。ただし、最後の式変形で

$$C_v(\gamma - 1) = C_p - C_v = R$$

を用いた。

3.

1.

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V &= \frac{1}{R}(V-b) \\
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= \frac{1}{R}\left((-2aV^{-3})(V-b)+(p+\frac{a}{V^2})\right) \\
&= \frac{1}{R}\left(p-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}\right)
\end{aligned}
$$

2. $p=\dfrac{RT}{V-b}-\dfrac{a}{V^2}$ だから、

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3} \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}
\end{aligned}
$$

3.

$$
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}
$$

$\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ を計算するために、

$$
\left(\frac{\partial}{\partial p}RT\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left((p+\frac{a}{V^2})(V-b)\right)\right)_T
$$

を計算する。左辺は 0 である。一方右辺は、

$$
\begin{aligned}
&\left(1-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)(V-b)+(p+\frac{a}{V^2})\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\
=\ &(V-b)+\left(p+\frac{a}{V^2}-\frac{2a}{V^3}(V-b)\right)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\
=\ &(V-b)+\left(p-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T
\end{aligned}
$$

したがって、

$$
\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V-b}{p-aV^{-2}+2abV^{-3}}
$$

となる。以上により、

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\
=\ &\frac{R}{V-b}\cdot\frac{1}{R}\left(p-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}\right)\cdot\left(\frac{-(V-b)}{p-aV^{-2}+2abV^{-3}}\right) \\
=\ &-1
\end{aligned}
$$

が証明される。

4.

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=0 \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}=0
\end{aligned}
$$

の連立方程式を解けば良い。最初の式より、

$$
T=\frac{2a}{R}\frac{(V-b)^2}{V^3}
$$

になる。これを、2 番目の式に代入すれば、

$$
\frac{2R\frac{2a}{R}\frac{(V-b)^2}{V^3}}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}=0
$$

となる。簡単にすると、

$$
\frac{2a}{V^4}\left(\frac{2V}{V-b}-3\right)=0
$$

となる。この式より、

$$
V=3b
$$

が得られる。T の表式に代入すると、そのときの T は、

$$
T=\frac{8}{27}\frac{a}{Rb}
$$

となる。最後に、このようにして求めた T,V を状態方程式に代入して、

$$
p=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}
$$

が最終的に得られる。

4.

$$
\begin{aligned}
dU &= d'Q-pdV \\
dU &= \sigma T^4 dV+\sigma 4VT^3 dT \\
d'Q &= 0 \\
pdV &= \frac{1}{3}\sigma T^4 dV
\end{aligned}
$$

より、

$$
\sigma T^4 dV+\sigma 4VT^3 dT=-\frac{1}{3}\sigma T^4 dV
$$

となる。整理すると、

$$
\frac{4}{3}VT^4\left(3\frac{dT}{T}+\frac{dV}{V}\right)=0
$$

となる。V, T はゼロではないから、

$$3\frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

となる。ここで、積分を行うと、

$$3\log T + \log V = 0$$

が得られる。すなわち、

$$VT^3 = const.$$

となる。

D. EX. 4

1.

1.

$$dU = d'Q + HdM$$

2. FIG. 1 を参照。

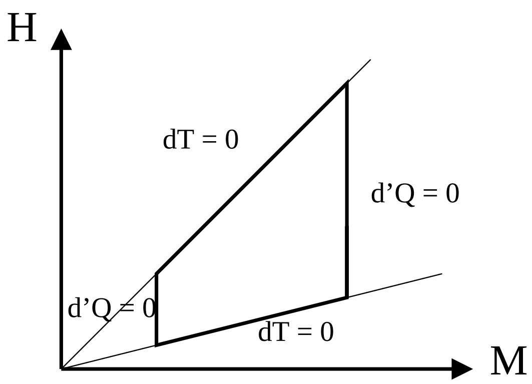

FIG. 1: 常磁性体の MH 図。

2.

1. I C 4 より、$p = const.V^{-4/3}$ だから、カルノーサイクルを表す図は、FIG. 2 になる。同温過程では、p が一定であることに注意すること。

2. (a) $1 \to 2$

$$\begin{aligned} W_{1\to 2} &= \int_1^2 pdV \\ &= \int_1^2 \frac{1}{3}\sigma T_1^4 dV \\ &= \frac{1}{3}\sigma T_1^4 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{1\to 2} &= \int_1^2 (dU + pdV) \\ &= \sigma(V_2 - V_1)T_1^4 + \frac{1}{3}\sigma T_1^4 (V_2 - V_1) \\ &= \frac{4}{3}\sigma T_1^4 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

(b) $2 \to 3$

$$\begin{aligned} W_{2\to 3} &= \int_2^3 pdV \\ &= \int_2^3 CV^{-4/3} dV \\ &= \frac{C}{1 - 4/3}[V^{(1-4/3)}]_2^3 \\ &= -3C\left(V_3^{-1/3} - V_2^{-1/3}\right) \\ &= -3\left(p_3 V_3^{4/3} V_3^{-1/3} - p_2 V_2^{4/3} V_2^{-1/3}\right) \\ &= 3\,(p_2 V_2 - p_3 V_3) \\ &= \sigma T_1^4 V_2 - \sigma T_2^4 V_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{2\to 3} &= \int_1^2 (dU + pdV) \\ &= \sigma T_2^4 V_3 - \sigma T_1^4 V_2 + \int_1^2 pdV \\ &= 0 \end{aligned}$$

$Q_{2\to 3} = 0$ は断熱過程という仮定と合致することに注意。

(c) $3 \to 4$
計算は $1 \to 2$ の場合と同様に行う。

$$\begin{aligned} W_{3\to 4} &= \int_3^4 pdV \\ &= \int_3^4 \frac{1}{3}\sigma T_2^4 dV \\ &= \frac{1}{3}\sigma T_2^4 (V_4 - V_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{3\to 4} &= \int_3^4 (dU + pdV) \\ &= \sigma(V_4 - V_3)T_2^4 + \frac{1}{3}\sigma T_2^4 (V_4 - V_3) \\ &= \frac{4}{3}\sigma T_2^4 (V_4 - V_3) \end{aligned}$$

(d) $4 \to 1$
計算は $2 \to 3$ の場合と同様に行う。

$$\begin{aligned} W_{4\to 1} &= \int_4^1 pdV \\ &= \int_4^1 CV^{-4/3}dV \\ &= \frac{C}{1-4/3}[V^{(1-4/3)}]_4^1 \\ &= -3C\left(V_1^{-1/3} - V_4^{-1/3}\right) \\ &= -3\left(p_1V_1^{4/3}V_1^{-1/3} - p_4V_4^{4/3}V_4^{-1/3}\right) \\ &= 3\left(p_4V_4 - p_1V_1\right) \\ &= \sigma T_2^4V_4 - \sigma T_1^4V_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{4\to 1} &= \int_4^1 (dU + pdV) \\ &= \sigma T_1^4V_1 - \sigma T_2^4V_4 + \int_1^2 pdV \\ &= 0 \end{aligned}$$

$Q_{4\to 1} = 0$ は断熱過程という仮定と合致することに注意。

3.

$$\begin{aligned} &\frac{Q_{1\to 2}}{T_1} + \frac{Q_{3\to 4}}{T_2} \\ =\ & \frac{\frac{4}{3}\sigma T_1^4(V_2 - V_1)}{T_1} + \frac{\frac{4}{3}\sigma T_2^4(V_4 - V_3)}{T_2} \\ =\ & \frac{4}{3}\sigma\left(T_1^3(V_2 - V_1) + T_2^3(V_4 - V_3)\right) \\ =\ & \frac{4}{3}\sigma\left(\underbrace{T_1^3V_2 - T_2^3V_3}_{=0} + \underbrace{T_2^3V_4 - T_1^3V_1}_{=0}\right) \\ =\ & 0 \end{aligned}$$

最後の式変形では、$VT^3 = const.$（断熱過程）を使っている。

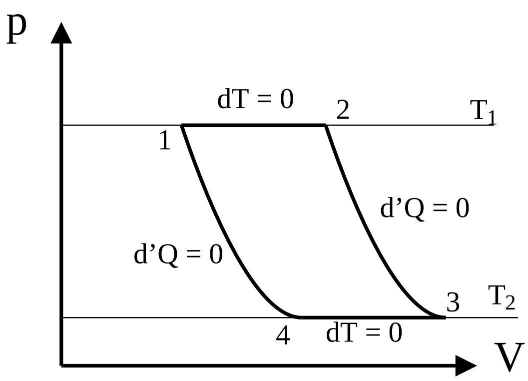

FIG. 2: 熱輻射を作業物質としたカルノーサイクル図。

3.

背理法を用いて証明を行う。

1. Clausius の原理の否定は

    正の熱量 Q_1 が低温の熱源 R_1 から高温の熱源 R_2 に自然に移動することがある。

    ことである。FIG. ??のような二つのサイクルを組み合わせると、Thomson の原理の否定

    熱 Q_2 がすべて外部にする仕事になる。

    が成り立ってしまう。従って、Thomson の原理から Clausius の原理が証明できたことになる。

2. 同様に FIG. Thomson を用いて、証明する。

3. $p \to q$ かつ $q \to p$ ならば、p, q は等価である。従って、Thomson の原理と Clausius の原理が等価であることがわかる。

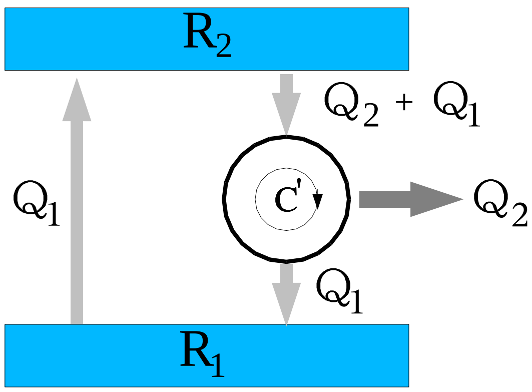

FIG. 3: 左側の矢印が「Clausius の原理の否定」を表している。そこに、右側に表されるカルノーサイクル（熱 $Q_1 + Q_2$ を高温の熱源から取り、仕事 Q_2 を行い、熱 Q_1 を低温の熱源に排出する。）付加する。全体を見ると、熱 Q_2 が全て仕事に変わったことになり、Thomson の原理に反することになる。

4.

背理法によって証明しよう。まず、FIG. 5 のように 2 本の断熱線が交わると仮定しよう。また、これらに交わる等温線が存在する。

A→B→C→A のサイクルにおいて、系が受け取る熱は同温過程 A→B の熱 Q のみである。一方、このサイクルが外部に行う仕事は図の線で囲まれた面積に等しい。よって、第一法則より $Q = A$ となり、$Q > 0$ である。

従って、このサイクルはひとつの熱源から正の熱を取り、それを全て仕事に変えることのできるサイクルになっ

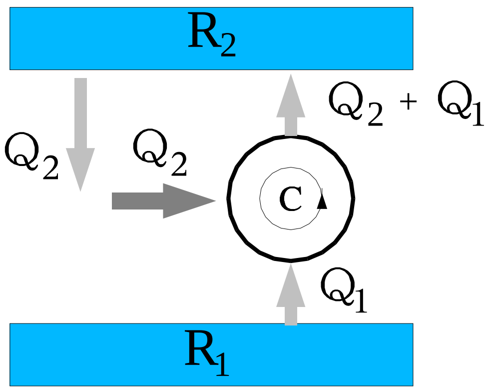

FIG. 4: 左側の矢印が「Thomson の原理の否定」を表している。そこに、右側に表されるカルノーサイクル（熱 Q_1 を低温の熱源から取り、仕事 Q_2 を得てい、熱 Q_1+Q_2 を高温の熱源に排出する。）付加する。全体を見ると、熱 Q_1 が自然に低温の熱源から高温の熱源に移動したことになり、Clausius の原理に反することになる。

ている。これは、明らかに第二法則に反している。よって、背理法により 2 本の断熱線が交わることはないことがわかる。

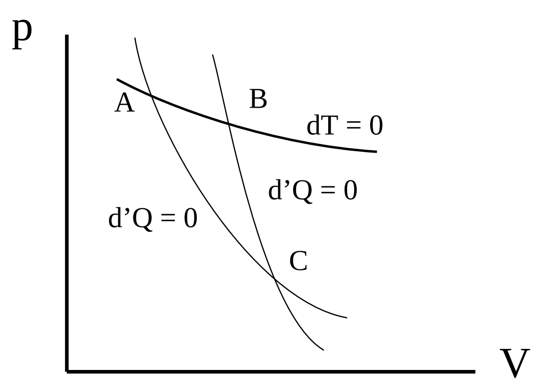

FIG. 5: 断熱線が交わっている場合を模式的に示している。

E. EX. 5

1.

1. 正味の仕事は、

$$W = C_V\left((T_c - T_d) - (T_b - T_a)\right)$$

である。一方気体が熱を受け取るのは、$b \to c$ の過程でその熱量は、

$$Q = C_V(T_c - T_b)$$

である。よって、効率 η は、定義にしたがって、

$$\begin{aligned}\eta &= W/Q \\ &= \left((T_c - T_d) - (T_b - T_a)\right)/(T_c - T_b) \\ &= 1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1}\end{aligned}$$

ただし、最後の式変形には、

$$T_c V_1^{\gamma-1} = T_d V_2^{\gamma-1}, T_b V_1^{\gamma-1} = T_a V_2^{\gamma-1}$$

を用いている。

2. 正味の仕事は、

$$\begin{aligned}W &= C_V\left((T_c - T_d) - (T_b - T_a)\right) \\ &\quad + p_2(V_c - V_b) - p_1(V_d - V_a) \\ &= C_V\left((T_c - T_d) - (T_b - T_a)\right) \\ &\quad + C_V(\gamma - 1)\left((T_c - T_b) - (T_d - T_a)\right) \\ &= C_V\gamma\left(T_c - T_d - T_b + T_a\right)\end{aligned}$$

ただし、最後の式変形には、

$$pV = nRT = C_V(\gamma - 1)T$$

を用いた。一方気体が熱を受け取るのは、$b \to c$ の過程でその熱量は、

$$\begin{aligned}Q &= C_p(T_c - T_b) \\ &= \gamma C_V(T_c - T_b)\end{aligned}$$

である。よって、効率 η は、定義にしたがって、

$$\begin{aligned}\eta &= W/Q \\ &= C_V\gamma\left(T_c - T_d - T_b + T_a\right)/\gamma C_V(T_c - T_d) \\ &= 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} \\ &= 1 - (p_1/p_2)^{(\gamma-1)/\gamma}\end{aligned}$$

ただし、最後の式変形には、

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = const.$$

を用いている。

3. 正味の仕事は、

$$\begin{aligned}W &= C_V\left((T_c - T_d) - (T_b - T_a)\right) \\ &\quad + p_2(V_c - V_b) \\ &= C_V\left((T_c - T_d) - (T_b - T_a)\right) \\ &\quad + C_V(\gamma - 1)(T_c - T_b) \\ &= C_V\left(\gamma(T_c - T_b) - T_d + T_a\right)\end{aligned}$$

ただし、最後の式変形には、

$$pV = nRT = C_V(\gamma - 1)T$$

を用いた。一方気体が熱を受け取るのは、$b \to c$ の過程でその熱量は、

$$\begin{aligned}Q &= C_p(T_c - T_b) \\ &= \gamma C_V(T_c - T_b)\end{aligned}$$

である。よって、効率 η は、定義にしたがって、

$$\begin{aligned}\eta &= W/Q \\ &= C_V\left(\gamma(T_c - T_b) - T_d + T_a\right)/\gamma C_V(T_c - T_b) \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}\end{aligned}$$

最後に、

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = const.$$
$$pV^{\gamma} = const.$$

を用いれば、体積を用いて効率を表すことができる。

2.

解答ID2より、正味の仕事は、

$$\begin{aligned}W &= \frac{1}{3}\sigma T_1^4(V_2 - V_1) + \sigma T_1^4 V_2 - \sigma T_2^4 V_3 \\ &\quad + \frac{1}{3}\sigma T_2^4(V_4 - V_3) + \sigma T_2^4 V_4 - \sigma T_1^4 V_1 \\ &= \frac{4}{3}\sigma\left(T_1^4(V_2 - V_1) + T_2^4(V_4 - V_3)\right)\end{aligned}$$

一方気体が熱を受け取る熱量は、

$$Q = \frac{4}{3}\sigma T_1^4(V_2 - V_1)$$

である。よって、効率 η は、定義にしたがって、

$$\begin{aligned}\eta &= W/Q \\ &= \left(T_1^4(V_2 - V_1) + T_2^4(V_4 - V_3)\right)/T_1^4(V_2 - V_1) \\ &= 1 + \frac{T_2^4(V_4 - V_3)}{T_1^4(V_2 - V_1)}\end{aligned}$$

となる。最後に、断熱過程では、

$$VT^3 = const.$$
$$V_2T_1^3 = V_3T_2^3 \quad , \quad V_1T_1^3 = V_4T_2^3$$

となることをを用いれば、

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

が得られる。

3.

状態方程式に現れる温度を効率によって定義される温度と区別するために、θ で表すことにする。すなわち、$pV = R\theta$ が理想気体の状態方程式になる。

カルノーサイクルにおいて外界に行う仕事と取り込む熱量はそれぞれ、

$$R\theta_1\log(V_2/V_1) + R\theta_2\log(V_4/V_3)$$
$$R\theta_1\log(V_2/V_1)$$

である。したがって、効率 $\eta(\theta_2, \theta_1)$ によって定義される絶対温度は、

$$\begin{aligned}\frac{T_2}{T_1} &= 1 - \eta(\theta_2, \theta_1) \\ &= 1 - \frac{R\theta_1\log(V_2/V_1) + R\theta_2\log(V_4/V_3)}{R\theta_1\log(V_2/V_1)} \\ &= -\frac{\theta_2}{\theta_1}\frac{\log(V_4/V_3)}{\log(V_2/V_1)} \\ &= \frac{\theta_2}{\theta_1}\end{aligned}$$

である。ただし、最後の式変形で $V_2/V_1 = V_3/V_4$ を用いた。

F. EX. 6

1.

1.

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

より、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\end{aligned}$$

dS は完全微分であるはずだから、

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

でないといけない。この式を具体的に書けば、

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)\right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)\right)_T\end{aligned}$$

となる。 計算を丁寧に行うと、

$$\begin{aligned}&-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right)_V \\ &= -\frac{1}{T}\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T}_{=0}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V\end{aligned}$$

となる。左辺の第2項と右辺の第2項は同じなので、キャンセルする。また、右辺の第1項も温度一定の条件で温度を体積で微分しているので、ゼロになる。したがって、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right)_V \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\end{aligned}$$

となる。ここで、$p = f(V)T$ を代入すると、

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

になる。

2. 依存する。

2.

$U = Vu(T), p = \frac{1}{3}u(T)$ であることを思い出すこと。

1. ひとつ前の問題より、

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

が成り立つ。ここで、$U = Vu(T), p = \frac{1}{3}u(T)$ を代入すると、

$$u(T) = T\frac{1}{3}\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u(T)$$

となる。p は V の関数ではないので、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial u(T)/3}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{1}{3}\frac{du}{dT}\end{aligned}$$

と、偏微分が全微分で書けることを用いた。したがって、

$$4u(T)dT = Tdu$$

となる。これを積分すると、

$$4\log T = \log u$$

すなわち、

$$u \propto T^4$$

であることが分かる。

2.

$$\begin{aligned}dS &= \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \frac{d(\sigma T^4 V) + \frac{1}{3}\sigma T^4 dV}{T} \\ &= \frac{\sigma 4T^3 V + \sigma T^4 dV + \frac{1}{3}\sigma T^4 dV}{T} \\ &= d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right)\end{aligned}$$

したがって、

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V + const.$$

となる。エントロピー密度 s は、V で割って

$$s = \frac{4}{3}\sigma T^3 + const.$$

となる。

3.

1.

$$\begin{aligned}dS &= \frac{dU + HdM}{T} \\ & \quad dU = 4aT^3 dT \\ & \quad dM = \frac{C}{T}\underbrace{dH}_{=0} - \frac{CH}{T^2}dT \\ &= \frac{4aT^3 - \frac{CH^2}{T^2}}{T}dT \\ &= (4aT^2 - \frac{CH^2}{T^3})dT\end{aligned}$$

この式を積分して、

$$S = \frac{4}{3}aT^3 - \frac{C}{2}\left(\frac{H}{T}\right)^2 + const.$$

となる。

2. 断熱、すなわち、$d'Q = TdS = 0$ であるから、エントロピーは変化しない。

$$Si = S_f$$

である。ここで、i, f の添字はそれぞれ、initial, final を表している。すなわち、

$$\frac{4}{3}aT_i^3 - \frac{C}{2}\left(\frac{H_i}{T_i}\right)^2 = \frac{4}{3}aT_f^3 - \frac{C}{2}\left(\frac{H_f}{T_f}\right)^2$$

問題より、$H_f = 0$ であるから、式変形を行って、

$$T_f^3 = T_i^3 - \frac{3C}{8a}\left(\frac{H_i}{T_i}\right)^2$$

となる。

3. $a = 0$ だから、

$$-\frac{C}{2}\left(\frac{H_i}{T_i}\right)^2 = -\frac{C}{2}\left(\frac{H_f}{T_f}\right)^2$$

である。変形すると、

$$T_f = \frac{H_f}{H_i}T_i$$

となる。

4. 定義より、

$$\begin{aligned}C_H &= \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_H \\ &= \left(\frac{dU - HdM}{dT}\right)_H \\ C_M &= \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_M \\ &= \left(\frac{dU}{dT}\right)_M\end{aligned}$$

となる。ただし、内部エネルギーは温度のみの関数なので、$\left(\frac{dU}{dT}\right)_H = \left(\frac{dU}{dT}\right)_M$ である。したがって、

$$\begin{aligned} C_H - C_M &= -H\left(\frac{dM}{dT}\right)_H \\ &= -H\left(-\frac{CH}{T^2}\right) \\ &= C\left(\frac{H}{T}\right)^2 \end{aligned}$$

となる。

G. EX. 7

1.

1. $dH = TdS + Vdp$ より、$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ となる。
2. $dF = -SdT - pdV$ より、$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$ となる。
3. $dG = -SdT + Vdp$ より、$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ となる。
4. $dS = dU/T + p/TdV$ より、

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

簡単にすると、

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V - \frac{p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V$$

となる。最終的には、

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

となる。

2.

1. $dx\,dy\,dz = r\,d\theta\,dr\,dz$
2. $dx\,dy\,dz = r^2\sin\theta\,d\theta\,d\phi\,dr$
3.

$$\begin{aligned} dx\,dy &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} du\,dt \\ &= \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ t & u \end{vmatrix} du\,dt \\ &= (u-t)\,du\,dt \end{aligned}$$

3.

1.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial(U,T)}{\partial(p,T)} \\ &= \frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)}\cdot\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

ここで、$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \neq 0$ だから、$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ ならば、$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ でなければ、ならない。

2.

$$\begin{aligned} C_p &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ &= T\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \\ &= T\frac{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)}} \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{vmatrix} \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\ &= T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\ &= C_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

ヘルムホルツの自由エネルギーに関する Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ を用いて、式を簡単にすると、

$$C_p = C_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

となる。エントロピーの測定は困難であるが、体積や圧力の測定は比較的容易であることに注意。

3.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \frac{\partial(S,p)}{\partial(V,p)} \\ &= \frac{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(V,p)}{\partial(T,p)}} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \\ &= \frac{C_p}{T}\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

H. EX. 8

1.

1. 圧力が一定ならば第一法則より、

   $$U_2 - U_1 = Q - A = Q - p^{(e)}(V_2 - V_1)$$

   式変形を行うと、

   $$U_2 + p^{(e)}V_2 - (U_1 - p^{(e)}V_1) = Q$$

   よって、証明された。

2. $dF = -pdV - SdT$ で、温度一定 $(dT = 0)$ で圧力一定の下では $dF = -pdV$ となる。

2.

1. $dF = -SdT + Xdx$ である。ここで、$X = kx$ であることを用いると、

   $$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = X = kx$$

   となる。したがって、

   $$F(T,x) = F(T,0) + \frac{1}{2}kx^2$$

   となる。$k = \alpha T$ でここでは定数であることに注意。

2.

$$\begin{aligned}S(T,x) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x \\ &= -\frac{dF(T,0)}{dT} - \frac{1}{2}\alpha x^2 \\ &= S(T,0) - \frac{1}{2}\alpha x^2\end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}U(T,x) &= F + TS \\ &= F(T,0) + \frac{1}{2}kx^2 + TS(T,0) - \frac{1}{2}\alpha T x^2 \\ &= F(T,0) + TS(T,0) \\ &= U(T,0)\end{aligned}$$

3.

1. $dF = -SdT - pdV$ だから、

   $$\begin{aligned}-T^2\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right) &= -T^2\left(\frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial T} - F\frac{1}{T^2}\right) \\ &= TS + F \\ &= U\end{aligned}$$

2. $dG = -SdT + Vdp$ だから、

   $$\begin{aligned}-T^2\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right) &= -T^2\left(\frac{1}{T}\frac{\partial G}{\partial T} - G\frac{1}{T^2}\right) \\ &= TS + G \\ &= H\end{aligned}$$

   となる。ただし、$G = F + pV = U - TS + pV$ すなわち、$G + TS = U + pV = H$ を用いた。

4.

$$C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x$$

であることを思い出すこと。ここで、エントロピーに関して絶対温度をゼロに近づける場合を考えると、

$$\begin{aligned}\lim_{T\to 0} S &= \lim_{T\to 0}\frac{ST}{T} \\ &= \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(ST)}{\partial T}\right)_x\Big/\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x \\ &= \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(ST)}{\partial T}\right)_x \\ &= \lim_{T\to 0}\left(S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x\right) \\ &= \lim_{T\to 0} S + \lim_{T\to 0} C_x\end{aligned}$$

以上により、証明終り。

I. EX. 9

1.

1. エンタルピーの微分形は、$dH = TdS + Vdp$ だから、$dH = 0$ ならば $0 = TdS + Vdp$ である。したがって、

   $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$$

   となる。

2. 内部エネルギーの微分形は、$dU = TdS - pdV$ だから、$dU = 0$ ならば $0 = TdS - pdV$ である。したがって、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$$

となる。

3. 断熱的に膨張するとき、内部エネルギーは一定である。一方体積は増加するから、上の問題からから分かるようにエントロピーは増加する。エントロピーの変化を伴うので、不可逆である。

2.

1. T, V を独立変数にとると、

$$\begin{aligned}\delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V \\ \delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V\end{aligned}$$

である。これらを、U の 2 次の変分の式に代入すると、

$$\begin{aligned}&\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V\right)\delta T \\ - &\left(\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V\right)\delta V \geq 0\end{aligned}$$

となる。整理すると、

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\delta T)^2 + \left(\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)\delta T \delta V \\ - &\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \geq 0\end{aligned}$$

となる。

2. ヘルムホルツの自由エネルギーから導かれる Maxwell の関係式は、

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

である。よって、$\delta T \delta V$ の項はなくなる。また、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

であることを用いると、

$$\frac{C_V}{T}(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \geq 0$$

と簡単にできる。

3. $\delta V = 0$ のとき、

$$\frac{C_V}{T}(\delta T)^2 \geq 0$$

であるから、$\frac{C_V}{T} \geq 0$ は明らかである。同様に、$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq 0$、すなわち、$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leq 0$ も明らかである。

4. 省略。

J. EX. 10

1.

気体の体積を半分にしても、共存しているので圧力は変化しない。したがって、気体の圧力を一定に保つために、気体から液体へ物質の移動がなければならない。

Le Chatelier の原理の観点からこの現象を見ると、体積変化による圧力増加を減らすように気体から液体に物質の移動が移動したと考えることができる。

2.

2 相が共存するためには、(1) 圧力と (2)Gibbs の自由エネルギーが等しくなければならない。図を検討すると、$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ であるから、圧力はこの等温線に引いた接線の傾きから求めることができる。言い替えると、共存するための条件 (1) は

$$p = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_{V_A} = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_{V_B}$$

のように、接線の傾きが同じになるになることである。

条件 (2) は、$G = F + pV$ より、$F_A + p_A V_A = F_B + p_B V_B$ となることである。ただし、圧力は等しくないといけないので、$p_A = p_B = p$ である。上の式を変形すると、

$$p = -\frac{F_A - F_B}{V_A - V_B}$$

となる。条件 (1) と (2) は図のように共通接線を引くことによって満たすことができる。

3.

1.

$$\frac{dp}{dT} = -T_0(-\frac{1}{T^2})p = \frac{q}{T\Delta V}$$

である。ここで、液体の体積を無視するという近似を式で表すと、$\Delta V = V_{gas} - V_{liquid} = V_{gas}$ となる。以下では、$V_{gas} = V$ と書くことにする。

$$q = \frac{T_0}{T^2}pTV = \frac{T_0}{T^2}RT^2 = RT_0$$

となる。

2.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{S-G} = \frac{S_G - S_S}{V_G - V_S}$$
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{L-G} = \frac{S_G - S_L}{V_G - V_L}$$

となる。ここで、気体の体積は液体や固体の体積より十分大きいという近似を用いると、

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{S-G} = \frac{S_G - S_S}{V_G}$$
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{L-G} = \frac{S_G - S_L}{V_G}$$

となる。通常 $S_G > S_L > S_S$ であるから、

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{S-G} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{L-G}$$

となる。

3.

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{q}{T\Delta V} \\ &= \frac{2.52 \times 10^4}{194.7 \cdot 22.4 \times 10^{-3}\frac{194.7}{273}} \\ &= 8.1 \times 10^3 \ [\mathrm{Pa/K}]\end{aligned}$$

K. EX. 11

1.

1. 系を二つに分けて、それぞれの体積 V、中に含まれる粒子数 N をを添字 $1, 2$ を用いて区別する。また、境界面の表面積を σ で表すことにする。

$$\begin{aligned}&F(T, V_1, V_2, \sigma, N_1, N_2) \\ \equiv\ &U - TS\end{aligned}$$

$$F_\sigma = F - (F_1 + F_2)$$

$$\begin{aligned}dF &= -SdT - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma d\sigma \\ &+ \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2\end{aligned}$$

$$dF_1 = -S_1 dT - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1$$

$$dF_2 = -S_2 dT - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2$$

これらの式より、

$$\begin{aligned}dF_\sigma &= -(S - S_1 - S_2)dT + \gamma d\sigma \\ &= -S_\sigma dT + \gamma d\sigma\end{aligned}$$

となる。ただし、$S - S_1 - S_2 = S_\sigma$ とおいた。F_σ は境界面の面積に比例するはずであるから、

$$F_\sigma(T, \alpha\sigma) = \alpha F_\sigma(T, \sigma)$$

でないといけない。α で微分すると、左辺は

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \alpha} F_\sigma(T, \alpha\sigma) &= \sigma \frac{\partial}{\partial(\alpha\sigma)} F_\sigma(T, \alpha\sigma) \\ &= \sigma \frac{\partial}{\partial \sigma} F_\sigma(T, \sigma)\end{aligned}$$

となる。一方、右辺は

$$F_\sigma(T, \sigma)$$

であるから、

$$F_\sigma(T, \sigma) = \sigma \frac{\partial}{\partial \sigma} F_\sigma(T, \sigma) = \gamma\sigma$$

となる。以上により、証明終り。

2.

$$\begin{aligned}dF_\sigma &= -S_\sigma dT + \gamma d\sigma \\ S_\sigma &= -\left(\frac{\partial F_\sigma}{\partial T}\right)_\sigma = -\sigma \frac{d\gamma}{dT}\end{aligned}$$

であるから、内部エネルギーは、

$$\begin{aligned}U_\sigma &= F_\sigma + TS_\sigma \\ &= \sigma\gamma - T\sigma \frac{d\gamma}{dT}\end{aligned}$$

となる。単位表面積当たりに直すと、

$$U_\sigma / \sigma = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

となる。

2.

1. $S_\sigma = -\sigma \frac{d\gamma}{dT}$ だから、等温の条件の下で準静的に表面積が増えるならば、

$$\begin{aligned}Q &= T\left(S_\sigma(T, \sigma_2) - S_\sigma(T, \sigma_1)\right) \\ &= -T \frac{d\gamma}{dT}(\sigma_2 - \sigma_1)\end{aligned}$$

となる。

2.

$$dS_\sigma = -\sigma\frac{d^2\gamma}{dT^2}dT - \frac{d\gamma}{dT}d\sigma$$

であるから、断熱 $dS = 0$ という条件より、

$$-\sigma\frac{d^2\gamma}{dT^2}dT - \frac{d\gamma}{dT}d\sigma = 0$$

が成立する。ここで、$\frac{d\gamma}{dT} = X$ とおくと、

$$-\sigma\frac{dX}{dT}dT - Xd\sigma = 0$$

となる。ここで、積分を行うと、$\log(\sigma X) = const.$、すなわち、$\sigma X = const.$ が得られる。以上により、証明された。

3.

1. 水滴内の圧力を p' とすると、

$$p' - p = 2\frac{\gamma}{r}$$

である。一方、化学ポテンシャルが等しいという条件は、

$$\mu_L(T, p_r + 2\frac{\gamma}{r}) = \mu_G(T, p_r)$$

である。無限に大きい水滴の場合は、そのときの圧力を p_∞ として、

$$\mu_L(T, p_\infty) = \mu_G(T, p_\infty)$$

になるから、

$$\begin{aligned}
&\mu_L(T, p_r + 2\frac{\gamma}{r}) - \mu_L(T, p_\infty) \\
=\ &\mu_G(T, p_r) - \mu_G(T, p_\infty) \\
=\ &k_B T \log(p_r/p_\infty)
\end{aligned}$$

となる。ただし、問題文で与えられた式を用いていることに注意。

μ_L について別の観点から考察しよう。

$$\begin{aligned}
&\mu_L(T, p_r + 2\frac{\gamma}{r}) - \mu_L(T, p_\infty) \\
=\ &\mu_L(T, p_\infty + (p_r + 2\frac{\gamma}{r} - p_\infty)) - \mu_L(T, p_\infty) \\
=\ &\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial p}\right)_T (p_r + 2\frac{\gamma}{r} - p_\infty) \\
=\ &v_L(p_r + 2\frac{\gamma}{r} - p_\infty)
\end{aligned}$$

となる。よって、問題文で与えられている近似を用いると、

$$\mu_L(T, p_r + 2\frac{\gamma}{r}) - \mu_L(T, p_\infty) = v_L 2\frac{\gamma}{r}$$

となる。以上により、

$$\log(p_r/p_\infty) = \frac{2\gamma v_L}{k_B T r}$$

が得られる。

2. 上の結果を書き直すと、

$$p_r = p_\infty e^{\frac{2\gamma v_L}{k_B T r}}$$

となる。ここで、$p_r > p$ となる最小の半径を r_c とおくと、それが答になる。この半径より小さい水滴は蒸気圧が外界より、高いので蒸発する。

4.

Gibbs の相律は $f = c - r + 2$ である。今、$c = 1, r = 3$ だから、自由度 $f = 1 - 3 + 2$ となり、自由度の大きさはゼロになる。すなわち、温度、圧力、体積は一意的に決まってしまう。