熱物理学演義 No.10 (2025 年 12 月 17 日)

特に断らぬ限り，T は系の温度，p は系の圧力，V は系の体積，U は内部エネルギー，S はエントロピーを表す．

小テスト問題：閉じた一成分系の Helmholtz の自由エネルギーを $F(T,V)$ とするとその完全微分は $dF = -SdT - pdV$ である．また，Gibbs の自由エネルギー $G(T,p)$ は，$F(T,V)$ を $G = F + pV$ と Legendre 変換することで得られる．

(1) G の完全微分の表式を書き下せ．

(2) F や G の二階偏微分が微分順序によらないことから次式を示せ．

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

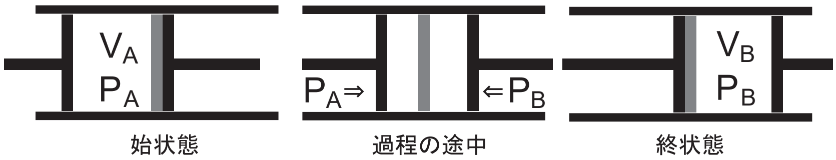
(3) (2) の結果と定積および定圧比熱に対する公式 $C_V = T(\partial S/\partial T)_V, C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ に注意して，以下の TdS 方程式を導け．

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

——————————————- ここまで小テスト ——————————————-

全問共通の説明

図のように断熱材でできた管が多孔質の栓（スロットルバルブ）で二つの部分に隔てられており，栓の左右には断熱材でできたピストンがついている．はじめ二つのピストンは両方とも固定され，栓の左側のピストンと栓の間には体積 V_A，圧力 p_A の平衡状態にある一成分気体が入っており，栓の右側のピストンは栓に密着している（状態 A）．つぎに，ピストンの固定を解除して，栓の左側にあるピストンに一定外圧 p_A，栓の右側にあるピストンに一定外圧 p_B を加える． $p_\mathrm{B} < p_\mathrm{A}$ であると，気体は最終的にすべて栓の右側へ押し出されて，体積 V_B，圧力 p_B の平衡状態に達する（状態 B）．この断熱過程を Joule-Thomson 過程と呼ぶ．



問題 1

(1) 状態 A および B における気体のエンタルピーをそれぞれ H_A，H_B とするとき，$H_\mathrm{A} = H_\mathrm{B}$ を示せ．
ヒント：熱力学第一法則をもとに考えよ．

(2) エンタルピー $H(S,p)$ の完全微分が $dH = TdS + Vdp$ であることに注意し，$(\partial S/\partial p)_H$ を T と V を用いて表せ．

(3) Joule-Thomson 過程が不可逆であること，すなわち状態 B の気体のエントロピーが，状態 A のエントロピーより大きいことを示せ．

——————— 裏へ ———————

問題 2：外圧差 $p_{\rm A} - p_{\rm B}$ が小さければ，Joule-Thomson 過程による気体の温度変化を，

$$T_{\rm B} - T_{\rm A} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H (p_{\rm B} - p_{\rm A})$$

と評価できる．ここで現れる係数 $\mu_{\rm JT} = (\partial T/\partial p)_H$ を Joule-Thomson 係数と呼ぶ.

(1) $\mu_{\rm JT} = -\dfrac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$ を示せ.

(2) $dH = TdS + Vdp$ から，$(\partial H/\partial p)_T = T(\partial S/\partial p)_T + V$ を導け.

(3) 小テスト (2) の結果と定圧比熱 C_p に対する公式 $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ に注意して，

$$\mu_{\rm JT} = \frac{TV}{C_p}\left(\alpha - \frac{1}{T}\right)$$

を導け．ただし $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ は体膨張率である.

問題 3：具体的に，状態方程式

$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT$$

に従う van der Walls 気体 (a, b は微小な正の定数，n は物質量，R は気体定数) に Joule-Thomson 過程をおこなわせる.

(1) 気体が希薄であるとして，気体の体膨張率 $\alpha(T, V)$ を密度 n/V の一次近似で求めよ.

(2) Joule-Thomson 係数 $\mu_{\rm JT}$ がゼロになる温度を逆転温度と呼ぶ．(1) で考えた希薄な van der Walls 気体に対し，逆転温度を n/V の最低次の近似で求めよ．問題 2(3) の結果を基に考えよ.

(3) 逆転温度より高温および低温における $\mu_{\rm JT}$ の正負を判定せよ.

[アドバンストクラス追加問題]

問題 4： 外部との粒子数 N の移動を許した場合、第一法則は

$$TdS = dU + pdV - \mu dN$$

と変更を受ける。これを見ると、1 粒子あたりの化学ポテンシャル μ は粒子の移動によってなされる化学的な仕事と解釈できる。以下の問題を解き、n モルの理想気体の化学ポテンシャルを求めよう。　なお、 n モルの気体の粒子数 N は、気体定数 R、ボルツマン定数 k_B を用いて $nR = Nk_B$ の関係にあることが知られている。

(a) 理想気体の内部エネルギーは $U = Nc_vT$ と書ける。c_v は 1 粒子あたりの定積熱容量である。μ/T を T の関数として表せ。ただし T によらない関数を $f(V, N)$ として足しておくこと。

(b) N を用いた理想気体の状態方程式は $pV = Nk_BT$ である。μ/T を V の関数として求めよ。ただし V によらない関数を $g(T, N)$ として足しておくこと。

(c) 上記二つの結果から $f(V, N)$, $g(T, N)$ を求めよ。ただし、条件だけでは決まらない共通部分を $f_0(N)$ とおくこと。

(d) 得られた μ を p, T の関数として現そう。ギブス自由エネルギーの示量性より $\mu(p, T)$ は示強変数であることが知られている。このことから $f_0(N)$ を決定せよ。ただし、$f_0(N = 1) = 0$ となるようにとること。