マクスウェル関係式の応用

[1] 状態方程式が

$$P = AT^3/V$$

で与えられる物体があるとする．ここで P は圧力，V は体積 T （絶対）温度であり， A は定数である．またこの物体の内部エネルギー U は

$$U = BT^n \log(V/V_0) + f(T)$$

で与えられる．ここで B, n, V_0 は定数で， $f(T)$ は T のみの関数である．B と n を求めよ．

[2] マクスウエルの関係式を用いて

熱膨張率 $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, 等温圧縮率 $\kappa_T = \dfrac{-1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, 断熱圧縮率 $\kappa_S = \dfrac{-1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_S$

の間に以下の関係式が成立することを示せ。

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}, \quad \kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\alpha^2}{C_P}$$

いづれも右辺は測定しやすい量で書かれている。特にこの二式から興味深い関係式

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

が導かれる。

解答例

無限小過程に関する第一法則のエントロピーによる表現 $dU = TdS - PdV$ から

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}, \\ = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right] dV$$

これに P, U の表式を代入すると

$$dS = \left[\frac{f'(T)}{T} + nBT^{n-2}\log\frac{V}{V_0}\right] dT + \frac{BT^{n-1} + AT^2}{V} dV$$

T, V を独立変数として，これが完全微分でなければならないので

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{f'(T)}{T} + nBT^{n-2}\log\frac{V}{V_0}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\frac{BT^{n-1} + AT^2}{V}$$

これは $2AT = BT^{n-2}$ と同値．これが恒等的に成立するためには $B = 2A$, $n = 3$.

[2]

$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ であった。これを第一式に代入すると、示すべき等式は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

Web「偏微分（その１）」の (7) により、左辺は $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ に等しい。この第一の因子は、$dF = -SdT - PdV$ から従うマクスウェル関係式 により、$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ と書き換えられる。結局示すべき等式は $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ となるが、これは Web「偏微分（その１）」の (10) によりＯＫ．以上で第一式が示された。

第二式をあらわにかくと

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P .$$

Web「偏微分（その１）」の (7) により、左辺は $-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ に等しい。この第二の因子は、$dG = -SdT + VdP$ から従うマクスウェル関係式 により、$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ と書き換えられる。結局示すべき等式は $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ となるが、これは Web「偏微分（その１）」の (8) によりＯＫ．以上で第二式が示された。

以上のような計算は慣れないうちは戸惑うだろう。実際、証明の手順は一意的ではなく、上に紹介したのはその一例に過ぎない。しかし操作としてはマクスウェル関係式と偏微分係数の関係式を組み合わせることにつきている。そうして様々な関係式が導かれることは微積分学の有効性を示すものだが、その算術自体には熱力学的に本質的な意味はない。それでも系統的な計算法に習熟したいという意欲的な人はキャレンの教科書の解説を参照されるとよい。