熱力学 例題 3 解答 略解

3.

ヘルムホルツの自由エネルギーの変化を ΔF とすると、温度一定より

$$\begin{aligned}\Delta F &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right)dV \\ &= RT\ln\left(\frac{V_1-b}{V_2-b}\right)+a\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right)\end{aligned} \tag{1}$$

5.

マクスウェルの関係式の導出はシケプリ (Thermodynamics.pdf) 参照.

$dU = TdS - pdV$ より $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T - p$
マクスウェルの関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{2}$$

同様に $dH = TdS + Vdp$ より $(\partial H/\partial p)_T = T(\partial S/\partial p)_T + V$
マクスウェルの関係式 $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \tag{3}$$

12.

クラペイロン・クラウジウスの式において $v_A \gg v_B$ であるから、この式は $dp/dT = l/Tv_A$ となる. 状態方程式 $pv_A = RT$ より

$$\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2} \tag{4}$$

$p_1 = 1atm, p_2 = 0.9atm, T_1 = 373K$, 変化後の水の沸点 T_2 とする.
$l = 540cal/g = 540 \times 4.2 \times 18 = 4.1 \times 10^4 J/mol$ より

$$\begin{aligned}\int_{p_1}^{p_2}\frac{dp}{p} &= \frac{l}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} \\ \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) &= -\frac{l}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\end{aligned} \tag{5}$$

よって T_2 は

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{l}\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} = 370.05K \tag{6}$$

$\ln 0.9 = -0.1053$ である. (関数電卓でも使ってください)

よって、沸点変化 ΔT は

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -2.94K \tag{7}$$

16.

$U = TS - pV$ より $u = Ts - p$

$p = u/3$ より $4u/3 = Ts$ すなわち $s = 4u/3T$

ギブズ・デュエムの関係式より $sdT = dp = \frac{1}{3}du$ であるから

$$\begin{aligned} \frac{4u}{3T}dT &= \frac{1}{3}du \\ \int 4\frac{dT}{T} &= \int \frac{du}{u} \\ 4\ln T &= \ln u + C \\ T^4 &= ue^C \end{aligned} \tag{8}$$

C は任意定数. ここで、 $e^C = 1/\sigma$ とすると

$$u = \sigma T^4 \tag{9}$$

$s = dp/dT$ より

$$s = \frac{1}{3}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3}\sigma T^3 \tag{10}$$

16. のステファン・ボルツマンの法則はシケプリで取り上げなかったので、以下で説明します.

補足：ステファン・ボルツマンの法則

・・・なんて前のページで言ってはいるものの、On Campus に飽きてきたのでここで気分転換 (うさ晴らし？) にこーいうの書きたかっただけです．ええもぉ自己満足の塊のなので興味のある人だけ読んでみてください．

なお、此処から先はシケプリの付録 B まで読んである前提で書いてあります．お手数ですが (本当に) シケプリの『統計力学入門』の方をまずはざっと読んでおいてください．

では、始まります (早川の暴走が)

$1/k_BT=\beta$ とすると、分配関数 $z(\beta)$ は、

$$\begin{aligned} z(\beta) &= \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \\ &= \int_0^\infty dE\delta(E-H(\Gamma))\int d\Gamma e^{-\beta E} \\ &= \int_0^\infty dEW(E)e^{-\beta E} \end{aligned} \tag{11}$$

ここで $W(E)$ は状態密度である．エネルギーの平均は、

$$\begin{aligned} \langle E\rangle &= \frac{1}{z}\int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}E \\ &= \frac{1}{z}\int_0^\infty dEW(E)e^{-\beta E}E \\ &= -\frac{1}{z(\beta)}\frac{\partial z(\beta)}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln z(\beta)\right) \end{aligned} \tag{12}$$

量子論的には、エネルギー固有値に関して状態が l 重に縮退しているとき,

$$z(\beta)=\sum_{i=1}^{l}e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (E=\varepsilon_1+\cdots+\varepsilon_l) \tag{13}$$

今、容器内の粒子数が 0、つまり壁からの熱輻射によって容器が満たされている場合、

$$z(\beta)=\prod_i\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon_i}} \tag{14}$$

となるから、

$$\ln z(\beta)=-\sum_i\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon_i}\right) \tag{15}$$

運動量 $\boldsymbol{p}$ をもつ光子のエネルギーは $\varepsilon=c|\boldsymbol{p}|$ だから、光が横波で 2 通りの偏りがあることも考慮すると、

$$\ln z(\beta)=-2\frac{V}{h^3}\int d^3\boldsymbol{p}\ln\left(1-e^{-\beta c|\boldsymbol{p}|}\right) \tag{16}$$

よって、

$$\begin{aligned} \langle E\rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln z(\beta)) \\ &= 2\frac{V}{h^3}\int d^3\boldsymbol{p}\frac{c|\boldsymbol{p}|}{e^{\beta c|\boldsymbol{p}|}-1} \end{aligned} \tag{17}$$

$\boldsymbol{p}$ の角度の積分をすると、

$$d^3p = 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi}{c^3}\varepsilon^2 d\varepsilon \tag{18}$$

より、上式は、

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \frac{8\pi}{c^3}\frac{V}{h^3}\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon}-1} \\ &= \frac{8\pi}{c^3}\frac{V}{h^3}\frac{1}{\beta^4}\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x-1} \qquad (x=\beta\varepsilon\text{とした}) \\ &= V\frac{8\pi^5}{15}\frac{{k_B}^4}{c^3h^3}T^4 \end{aligned} \tag{19}$$

ここで、積分公式

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^{ax}-1} = \frac{1}{15}\left(\frac{\pi}{a}\right)^4 \tag{20}$$

を用いた.

ここで、エネルギー ε をもった輻射の密度を

$$u(\varepsilon,\beta) \equiv \frac{8\pi}{c^3}\frac{1}{h^3}\frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon}-1} \tag{21}$$

とする.

角度 θ の方向の立体角[*1] $d\Omega$ に出て行く輻射の流れは、単位面積、単位時間あたり、

$$dJ(\varepsilon,\beta,\theta) = cu(\varepsilon,\beta)\cos\theta d\Omega/4\pi \tag{22}$$

全輻射 J は、

$$\begin{aligned} J &= \int dJ(\varepsilon,\beta,\theta) = \int_0^\infty d\varepsilon cu(\varepsilon,\beta)\underbrace{\int \cos\theta d\Omega/4\pi}_{1/4} \\ &= \frac{c}{4}\frac{\langle E\rangle}{V} = \frac{2\pi^5}{15}\frac{{k_B}^4}{c^2h^3}T^4 \end{aligned} \tag{23}$$

ここで、

$$\sigma \equiv \frac{2\pi^5}{15}\frac{{k_B}^4}{c^2h^3} \tag{24}$$

とすると、

$$J = \sigma T^4 \tag{25}$$

これは、黒体の単位面積から単位時間あたりに放出される輻射のエネルギーは T^4 に比例するということを示す. これを **ステファン・ボルツマンの法則** という. また σ を **ステファン・ボルツマン定数** という.

u を振動数 ν の分布で表すと、

$$u(\nu,\beta)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\frac{h\nu^3}{e^{h\nu\beta}-1}d\nu \tag{26}$$

これを **プランクの放射式** という.

[*1] 錐体面が頂点において有する広がりのこと. 単位はステラジアン [sr] である. 錐体面の頂点を中心とする半径 r の球面上に面積 S の面分を切り取るような錐体面の立体角は $\Omega = S/r^2$ で与えられる. 中心まわりの全立体角は 4π [sr]