演習問題:

熱力学の第一法則

$$dE = TdS - pdV$$

に、理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

と定積比熱の関係式

$$dE = C_V dT$$

を代入して、理想気体のエントロピーを求めよ。

演習問題:

理想気体のエントロピーを求めよ。

（解答）

エネルギー保存則$dE=TdS+pdV$に$dE=C_V dT$及び$pV=nRT$を代入すると、

$$TdS = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\therefore dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\therefore S(T,V) = C_V \ln(T) + nR\ln(V) + S_0$$

ただしS_0は定数。

演習問題:

理想気体のエントロピーの表式

$$S = C_v \ln(T) + nR\ln(V) + S_0$$

から、理想気体の自由膨張（等温過程）で、体積Vが2倍になったとしたとき、実際にエントロピーが増加していることを確かめよ。

演習問題：

理想気体の自由膨張（等温過程）で、実際にエントロピーが増加していることを確かめよ。

（解答）

体積Vが2倍になったとすると、

$$dS = nR\ln(2V) - nR\ln(V) = nR\ln\left(\frac{2V}{V}\right) = nR\ln(2) > 0$$

演習問題:

内部エネルギーEを別の独立変数、例えば、温度Tと体積Vで表してみよ。そしてそれが複雑(不自然)な形をしていることを確かめよ。

(ヒント)

第一法則dE=TdS-pdVにSのVとTによる全微分表現、

$$\mathrm{dS} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{V}} \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{dV}$$

を代入する。

演習問題:

内部エネルギーEを別の独立変数、例えば、温度Tと体積Vで表してみよ。そしてそれが複雑（不自然）な形をしていることを確かめよ。

（解答）

第一法則dE=TdS-pdVに

$$\mathrm{dS} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{V}} \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{dV}$$

を代入すると、

$$\mathrm{dE} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathrm{V}} \mathrm{dT} + \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T}} - p\right\} \mathrm{dV}$$

となる。これは、dE=TdS-pdVに比べると複雑（不自然）な形になっている。

演習問題:

$$\mathrm{T} = \left(\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial \mathrm{S}}\right)_{\mathrm{V}} \quad (3) \qquad \mathrm{p} = -\left(\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{S}} \quad (4)$$

から、マクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{S}} = -\left(\frac{\partial \mathrm{p}}{\partial \mathrm{S}}\right)_{\mathrm{V}} \quad (5)$$

を求めよ。

演習問題:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (3) \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (4)$$

から、マクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5)$$

を求めよ。

(解答)

(3)の両辺を、Sを一定にしてVで微分し、右辺の微分の順序を入れ替える

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right)_V$$

これは、(4)の両辺をVを一定にしてSで微分したものに等しい。