統計物理学第一演習　　No.12　　98/1/8

1. Joule-Thomson の実験においては、断熱壁をもつ管の中につめた綿栓の両側の気体の圧力を一定に保ったまま、高圧側から低圧側に気体を徐々に流出させる。この実験について以下の問いに答えよ。

   (1) Joule-Thomson の実験では、気体のエンタルピーが一定に保たれることを示せ。

   (2) Joule-Thomson の実験では、気体のエントロピーが増大することを示せ。

   (3) Joule-Thomoson の実験では、流出する気体の温度に一般には変化が生じる。その効果の大きさは Joule-Thomson 係数 $(\partial T/\partial P)_H$ によって表される (T は絶対温度、P は圧力、H はエンタルピーとする)。Joule-Thomson 係数を定圧熱容量 C_P と膨張率 β を用いて書け。 β の定義は、V を体積として、

   $$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

   とする。

   (4) 理想気体の Joule-Thomson 係数を計算せよ。

2. 同一の粒子 N 個からなる系について考える。

(1) 系のエネルギーがエントロピー、体積、および粒子数の関数として

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)$$

と書けることを説明せよ。

(2) W、F、Φについて同様な式を示せ。

(3) N も (熱力学的な) 独立変数とみなして、$dE = TdS - PdV + \mu dN$ と書くことにする。μは化学ポテンシャルで、

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}$$

である。dW、dF、$d\Phi$をμを用いて表せ。さらにμを W、F、Φの導関数で表せ。

(4) $\Phi = N\mu$を導け。

(5) $d\mu = -(S/N)dT + (V/N)dP$ を示せ。

(6) T, V, μが独立変数であるような熱力学ポテンシャルは$\Omega = -PV$ であることを示し、

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

を導け。

(7) 定積熱容量 $C_v = T(\partial S/\partial T)_{V,N}$を T、V、μで表せ。

(8) 系を 2 つの部分に分け、平衡状態では 2 つの部分の化学ポテンシャルが等しいことを示せ。