統計物理学 1 演習　　No.5　　97/11/6

1. **(1)** 4.2(2) では平衡状態にある閉じた系について温度を定義した。ここでは、さらに体積が変化し得る場合について考える。4.2(2) では系の体積は与えられた外的な変数であったから、より正確には、

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

となる。今、圧力 P を次の式で定義する。

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

これらはまとめて$\underline{dE = TdS - PdV}$と書ける。

平衡状態にある閉じた系を 2 つの部分系に分け、全体の体積が一定であるとしたとき、エントロピー極大の条件から 2 つの部分系の圧力が等しいことを示せ。

(2) 系が平衡にあるとき、体積の変化によって系になされる単位時間あたりの仕事は

$$\frac{dL}{dt} = -P\frac{dV}{dt}$$

また、系の単位時間あたりのエネルギーの変化は、系になされた仕事と系が受け取った熱量の和である。(熱力学の第一法則)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dL}{dt} + \frac{dQ}{dt}$$

系が各瞬間に平衡状態にあるとみなせるとき (可逆過程)、

$$\frac{dQ}{dt} = T\frac{dS}{dt}$$

と書けることを示せ。

(3) 定積熱容量と定圧熱容量が

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

と書けることを示せ。

(4) 次の表を完成させよ。

熱力学ポテンシャル	独立変数	微分	従属変数
E	S, V	$dE = TdS - PdV$	$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$, $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$
$W = E + PV$			
$F = E - TS$			
$\Phi = E - TS + PV$			

W は熱関数 (またはエンタルピー)、F は (ヘルムホルツの) 自由エネルギー、Φはギブスの自由エネルギーと呼ばれる。

2. **(1)** 3 個の変数 x, y, z の間に $f(x, y, z) = 0$ の関係があるとき

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}, \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

を証明せよ。

(2) 次の式を示せ。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(ヒント：独立変数は T、P であるから S、V をΦの導関数で表した式を用いよ。)

(3) $1.(3)$ の C_vの式で独立変数を T、V から T、P へ変換することにより、

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

を示せ。また、 1 モルの理想気体について $C_p - C_v$を求めよ。