熱容量の関係式（偏微分の計算例）

[1] 定圧熱容量 C_P と 定積熱容量 C_V の間に成立する次の関係式を導け.

$$C_P - C_V = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

[2] 現実の気体の状態方程式として, 理想気体のものを改良したもの

$$P = \frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

がよい近似を与える場合があることが知られている．これはファンデルワールス状態方程式と呼ばれる．(a, b は定数)

(i) $P-V$ 平面にいろいろな温度の等温曲線を描いてみよ.

(ii) 内部エネルギーが

$$U = NcT - \frac{aN^2}{V}$$

で与えられるとする．(c は定数) このとき，1 モルの気体 ($N=1$) の場合に以下の関係を示せ.

$$c_P - c_V = \frac{R}{1-\frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}.$$

解答例

[1]

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

の差をとる．その際，恒等式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (0)$$

を用いればよい．これは「偏微分 （その１）」の (7) 式で,

$$z \to U,\ x \to T,\ w \to P,\ y \to V \quad (1)$$

とすれば得られるが，念のため，独立変数の取替え $(T, V) \to (T, P)$ から以下のように導かれることを思い出しておこう.（公式を覚えなくても以下の手順を理解すれば自分でいつでも再現できるはず）

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left\{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right\} \end{aligned}$$

これを (T,P) を独立変数にとった U の完全微分の式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

と比較して dT の係数を等しくおけば (0) がでる．

[2]
(i) の解は略．以下では $N=1$ とする．[1] の右辺を [2] の状況において計算しよう．まず

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \qquad (2)$$

である．次に $(\partial V/\partial T)_P$ を求めたい．偏微分を実行すべく，状態方程式から V を T,P を独立変数としてあらわそうとすると V についての 3 次方程式を解かねばならなくなるが，これは以下のように迂回できる．

状態方程式の $P=P(T,V)$ で P の T,V を独立変数とする完全微分は容易に書き下せて

$$dP = \left(\frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right) dV + \frac{R}{V-b} dT$$

となる．P を一定にした偏微分係数 $(\partial V/\partial T)_P$ とは，ここで $dP=0$ のもとでの比 dV/dT のことであるから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \qquad (3)$$

と求まる．(2), (3) を [1] の式に代入すれば求める結果を得る．

注意．上の (3) の導出は新たなトリックではない．やったことは本質的に

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

という恒等式を（導きながら）利用しただけである．これは「偏微分 （その１）」の 公式 (10) で，$x \to T$, $w \to P$, $y \to V$ と置いたものに他ならない.「公式 (10)」は見てるだけで目がチラチラしてくるが，上の (3) の導出は意味が見通せてスッキリしている．このように，偏微分の性質に習熟すれば，細かい公式は覚える必要なく，用途に応じていつでも再現できるようになる．