

(参考3)いろいろな状態方程式と仕事

(式の展開は第7章内のマクスウェルの関係式以降を参照)

A. 理想気体の圧力 p と体積 V

$$pV = nRT \quad dU = TdS - pdV$$

$$1. \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p \quad \because \text{マクスウェルの関係式} \quad \text{エントロピー弾性(参考18参照)}$$

$$2. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = 0 \quad \therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$$

$$3. \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = p\left(-\frac{V}{p}\right) = -V < 0 \quad \text{等温減圧で吸熱}$$

$$4. \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = TdS - pdV$$

$$dS = 0 \text{ で, } C_V dT = -pdV \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{p}{C_V} < 0 \quad \text{断熱膨張で降温}$$

$$5. \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} \text{ より, } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{C_V}{C_p} \frac{V}{p}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{C_p} > 0 \quad \text{断熱減圧で降温}$$

B. (理想) 常磁性体の磁化 M と磁場 H

例えば, 一様な磁場をつくるソレノイドの内部が磁性体で満たされていたとき,

磁束密度 $B = \mu_0 H + M$ の単位体積当たりのエネルギー E は $B^2/2\mu$ であり,

$$dE = (B/\mu)dB = Hd(\mu_0 H + M) = \mu_0 HdH + HdM$$

から, 磁化 dM を新たにつくるのに要する単位体積あたりの仕事は $w_f = HdM$ と表される。

理想常磁性体では, 磁化, 磁場, 温度の間に以下の状態方程式が成り立つ(キュリーの法則)。

$$M = \frac{C}{T} H \quad dU = TdS + HdM$$

$$1. \quad -T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = H \quad \because \text{マクスウェルの関係式} \quad \text{エントロピーと常磁性}$$

$$2. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + H = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H = 0 \quad \therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT = C_M dT$$

$$3. \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -H \frac{M}{H} = -M < 0 \quad \text{等温減磁場で吸熱}$$

$$4. \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM = TdS + HdM$$

$$dS = 0 \text{ で, } C_M dT = HdM \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S = \frac{H}{C_M} > 0 \quad \text{断熱減磁化で降温}$$

$$5. \quad \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{C_M}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{C_M}{C_H} \frac{M}{H}$$

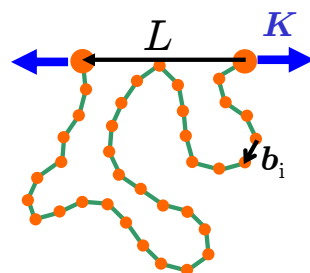
$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{M}{C_H} > 0 \quad \text{断熱減磁場で降温}$$

C. 理想鎖の張力 K と両末端間の伸び L

1本の高分子を N 個の長さ b のボン드가自由に連結している鎖であるとし、ゴムの弾性を説明するモデル。

ボンダ同士の重なりを許し、相互作用は考慮しない。

張力 K , 伸び L , 温度 T の間に以下の状態方程式が成り立つ。



$$K = \frac{3k_B T}{Nb^2} L \quad dU = TdS + KdL$$

$$1. -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = K \quad \because \text{マクスウェルの関係式} \quad \text{エントロピー弾性(参考18参照)}$$

$$2. \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + K = 0 \quad \therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT = C_L dT$$

$$3. T\left(\frac{\partial S}{\partial K}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial K}\right)_T = -K \frac{L}{K} = -L < 0 \quad \text{等温除荷で吸熱}$$

$$4. dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL = TdS + KdL \text{ から,}$$

$$dS = 0 \text{ で, } C_L dT = KdL \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{K}{C_L} > 0 \quad \text{断熱収縮で降温}$$

$$\text{また, 断熱過程では, } \frac{2C_L Nb^2}{3k_B} \ln T - L^2 = (\text{一定})$$

$$5. \left(\frac{\partial L}{\partial K}\right)_S = \frac{C_L}{C_K} \left(\frac{\partial L}{\partial K}\right)_T = \frac{C_L}{C_K} \frac{L}{K} \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial K}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \left(\frac{\partial L}{\partial K}\right)_S = \frac{L}{C_K} > 0 \quad \text{断熱除荷で降温}$$

6. 理想鎖の可逆カルノーサイクル

$$\text{等温過程では, 高温加熱で収縮 } Q_2 = W_{AB} = -\int_{L_A}^{L_B} K dL = \frac{3k_B}{2Nb^2} T_2 (L_A^2 - L_B^2)$$

$$\text{低温排熱で伸長 } Q_1 = W_{CD} = \int_{L_C}^{L_D} K dL = \frac{3k_B}{2Nb^2} T_1 (L_D^2 - L_C^2)$$

$$\text{断熱過程では, } \frac{2C_L Nb^2}{3k_B} \ln \frac{T_2}{T_1} = L_B^2 - L_C^2 \quad \frac{2C_L Nb^2}{3k_B} \ln \frac{T_1}{T_2} = L_D^2 - L_A^2$$

$$\therefore \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{L_D^2 - L_C^2}{L_A^2 - L_B^2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ が成立する。}$$

D. 電場の仕事

電場 E の中に誘電体が置かれると電気分極 P が生じる。例えば、体積 V の直方体形状の誘電体が電場内に置かれたとき、新たな表面電荷(密度 $\pm dP$)をつくるのに要する仕事は、電場に垂直方向の表面積を A 、厚さを d とするとき、単位体積あたりで、

$$w_r = \frac{1}{V} (AdP) E \cdot d = EdP$$

E. ずり(せん断)による仕事

単位面積あたり τ のせん断応力で体積 V の固体をずらして変形させるとき、表面積を A 、高さを h 、上面のずれを dx とすると、要する仕事量は、

$$w_r = \tau A dx = \tau V \frac{dx}{h} \cong V \tau d\theta$$

