

熱力学～佐々さんとの熱いひととき～

中村飛鳥

2009年8月16日

1 はじめに

佐々真一先生の熱力学授業のシケプリです。主に教科書の要約と練習問題解答を載せていきます。要点解説なので、細かい点は省きます。大筋をつかむために使ってください。正直真面目に理解して演習するしかないと思うのでその手伝いになれば幸いです。あと、テスト対策というより理解補助のためのプリントなので書いてないことが出ても恨まないで下さい。最後のほうにテスト対策を書きます。(たぶん)

2 記号まとめ

わかりにくい記号のまとめ。全部暗記したほうが良い。ここで記す記号は断りなく文章中で使用する。

$(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)$ ・・・温度 T_0 圧力 V_0 の状態から温度 T_1 圧力 V_1 の状態への変化の過程

$(T, V_0) \xrightarrow{i} (T, V_1)$ ・・・温度 T 圧力 V_0 の状態から温度 T 圧力 V_1 の状態への等温過程

$(T_0, V_0) \xrightarrow{a} (T_1, V_1)$ ・・・温度 T_0 圧力 V_0 の状態から温度 T_1 圧力 V_1 の状態への断熱過程

$(T_0, V_0) \xrightarrow{qs} (T_1, V_1)$ ・・・温度 T_0 圧力 V_0 の状態から温度 T_1 圧力 V_1 の状態への準静的過程

$(T, V_0) \xrightarrow{iqs} (T, V_1)$ ・・・温度 T 圧力 V_0 の状態から温度 T 圧力 V_1 の状態への等温準静的過程

$(T_0, V_0) \xrightarrow{aqs} (T_1, V_1)$ ・・・温度 T_0 圧力 V_0 の状態から温度 T_1 圧力 V_1 の状態への断熱準静的過程

$W[(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)]$ ・・・温度 T_0 圧力 V_0 の状態から温度 T_1 圧力 V_1 の状態への変化の過程で流体が外界にされる仕事。始状態と終状態が同じでも過程が違えば変わる。

$Q[(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)]$ ・・・温度 T_0 圧力 V_0 の状態から温度 T_1 圧力 V_1 の状態への変化の過程で流体が外界から受け取る熱。始状態と終状態が同じでも過程が違えば変わる。

$W = W[(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)]$ ・・・略記する。

$Q = Q[(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)]$ ・・・同上

3 第一章 序論

別にたいしたことは書いてない。問題提起。

解説

略。1.3のみ軽く読めばよい。

4 第二章 設定

設定。設定だと思って読まないといけない。厳密さのためだけの章。

解説

操作、温度、壁、等温環境、断熱環境、状態方程式、熱容量、仕事、熱とは何か？が2.3節までで説明される。

読まな

くても言葉の意味がわかれば大丈夫。熱容量は温度依存 $C(T)$ と表されることのみ注意。以下少し大事な言葉の説明

。

状態と状態変数

この本では物質の状態は T (温度), V (体積), N (物質質量), A (物質の種類) で決定できるとする。(実際には電荷とかもありうるけど考えない) また、普通は N, A は変化しないので状態は (T, V) で表す。

相加性・示量性・示強性

相加性・・・足し合わせれる性質(エネルギーとか)

示量性・・・相加性を持つものうち同じものを二つ足すと二倍になる性質(同じボール二個のエネルギーは一個の

ときの二倍)

示強性・・・足しても変わらないもの(温度とか)

基本的に示量性が示強性がわかれば大丈夫。物質量は示量性、圧力は示強性。

準静的過程・・・色々書いてあるけど要するに高校範囲の「ゆっくりと」。大事なことは可逆過程(変化前の状態に

戻せる)であること。

演習問題解答

2.1 略

ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = nRT \quad (1)$$

は覚えたほうがいいかも

2.2

$T_1 \simeq T_2 \simeq T_*$ より C_1, C_2 は一定とみなせるので、

$$C_1T_1 + C_2T_2 = (C_1 + C_2)T_* \text{ となり } T_* = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}$$

2.3

略。今後のために変位が x 、ばね定数が $k(T) = k_0 + k_1T$ 、復元力が σ と表記されていることだけ押さえる。

5 第三章

やっと新しいことが出てくる。内部エネルギーの決定が大半。最後のほうに断熱曲線が出てくる。

解説

3.1 節は仕事・熱の単位が J になるよう熱量を定義したりしてるだけ。熱力学第一法則を導く準備。

3.2 節はいわゆる熱力学第一法則。

$$U(T_1, V_1) - U(T_0, V_0) = Q[(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)] + W[(T_0, V_0) \rightarrow (T_1, V_1)] \quad (2)$$

となるような関数 $U(T, V)$ が必ず存在する。この $U(T, V)$ は Q, W と違い (T, V) の値が同じなら同じ値を持つ。

(Q, W は変化の過程が違えば値も異なる。教科書ではかなり強調されてる。) 高校範囲を難しく行っただけ。

$$\Delta U = Q + W。$$

こっからが大切で、内部エネルギー $U(T, V)$ を熱容量と状態方程式 (理想気体のとは限らない) から決定するための

方程式が登場する。なぜなら、練習問題をやるとわかるがこれができると後述のエントロピーが求めたりするため

。内部エネルギーは (T, V) の関数なので、温度依存性、体積依存性の 2 つの微分方程式が現れる。この章はこの 2 つ

の方程式がすべて。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4)$$

定義より (3) は熱量そのものであり、(4) はエネルギー方程式と呼ばれる。今は (4) は受け入れるしかない。

ここで、3.3 断熱曲線の求め方が登場する。後々エントロピーを計算するときの布石。

$(T, V) \xrightarrow{qs} (T + \Delta T, V + \Delta V)$ という過程 (もちろん $\Delta T, \Delta V$ は微小)

について、熱力学第一法則を適用して求める。(理想気体の場合) 断熱過程なので $Q = 0, \Delta U = W$ であり、 $\Delta U = cnR\Delta T, W = -P\Delta V$ なので $\Delta U = W$ に代入し

て極限をとると (計算略) $c \frac{dT}{dT} = -\frac{T}{V}$ これを解いて $T^c V = const$ が解。熱力学第一法則、状態方程式、熱容量の定義のみから断熱曲線が求まった。断熱曲線は断熱準静的過程でのみ成り立ち、他の操作をすると $const$ の値が変化してしまうことに注意。特に五章

のエントロピーの話のときにこのことを頭に入れておかないとわけわかんなくなる。

演習問題解答

3.1

理想気体と同様に

$$\Delta U = W = -P\Delta V$$

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V = C \Delta T - P \Delta V + T \Delta P$$

$$P \frac{\partial U}{\partial T \Delta V}$$

なので、

$$C \Delta T + T \frac{\partial P}{\partial T} \Delta V = 0$$

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{C} \frac{\partial P}{\partial T}$$

この式は覚える (or 導けるようにする) ことを推奨。

3.2

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ より}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

∂V_T であり、エネルギー方程式 (4) より

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} [-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T]$$

$$P \frac{\partial}{\partial T V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)}$$

3.3

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C \text{ より}$$

$U(T, V) = CT + U_0(V)$ であり、エネルギー方程式にこの式とファンデルワールスの状態方程式を代入して

$$U(T, V) = CT - \frac{aN^2}{V} \text{ (積分定数は 0 に選んだ)}$$

3.4

$$P = \frac{u(T)}{3}, U(T, V) = Vu(T) \text{ をエネルギー方程式に代入して解くだけ。}$$

3.5

$$\sigma = k_0 x + k_1 T x \text{ をばねのエネルギー方程式に代入して解くだけ。結果は } U = \frac{1}{2} k_0 x^2 + \int C(T) dx$$

第二項は積分定数。 $\frac{\partial U}{\partial T} = C(T)$ に合わせた表示にした。

3.6

$T^c V = \text{const}$ から理想気体の状態方程式を使って V を消去すると $\frac{T^{c+1}}{P} = \text{const}$ という挙動をする。ちなみに断熱準静的という条件は $T^c V = \text{const}$ の条件。なお厳密には、圧力の高度依存性を求めなければならないが、きっとそんなことまでは求められていない。

6 第四章

要するに絶対温度を定義した。終わり。この章を読むと熱力学で歴史的に重要だったことがわかる。絶対温度とエン

トロピーがわかれば知らなくても熱力学としては別に困らない。でもみんな知ってることだから知らないと恥ずかし

い。テストにも出るから困る。後回しでもいいと思う。でもテストにはきつと出る。地味に内容は難しい。流れとしては熱力学第二法則 色んな言い換え カルノーの原理 カルノー効率の普遍性 絶対温度定義。

解説

演習問題解答

4.1 略

4.2 略。火薬がないのに爆発する爆弾とか。

4.3

ファンデルワールス状態方程式と 3.3 ファンデルワールス気体の内部エネルギーより

$$Q[T, V_0 \xrightarrow{igs} V_1] = \Delta U - W = aN^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right) - \int_{V_0}^{V_1} \left[\frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right] dV = NRT \log \frac{V_1-bN}{V_0-bN}$$

4.4

P を $\sigma = -k(T)x$ に、 V を x に対応させるので、

$$Q[T, x_0 \xrightarrow{igs} x_1] = \Delta U + \int_{x_0}^{x_1} \sigma dx = \frac{1}{2} k_0 x_1^2 - \frac{1}{2k_0 x_0^2 - \int_{x_0}^{x_1} [k_0 x + k_1 T x] dx = \frac{1}{2} k_1 T (x_0^2 - x_1^2)}$$

7 第五章

ついにエントロピー。これさえわかれば状態方程式も熱容量も求まる。よって内部エネルギーも断熱曲線も求まる。

ほとんどの熱力学的性質を含んでいる。この本の流儀は違うと思うが、うまくやれば熱力学第一法則さえ含めれる。

たぶん。

解説

5.1 は可逆過程、不可逆過程の存在を言っているだけ。あまり大事じゃない。

5.2 と 5.3 は熱力学第二法則。エントロピー増大則。平衡状態に対して一意的に定まる (T, V) の関数、エントロピー

という量が存在する。すべての反応はこのエントロピーの値が増える方向にしか進まない。また、エントロピーは相

加性（足しあわせれる性質）を持つ。例えば、気体 のエントロピーが 10、気体 のエントロピーが 20 なら、合計し

たエントロピーは 30 なので、気体 のエントロピーを 5、気体 のエントロピーを 22 というようなエントロピーの合

計を小さくする反応は自然には起こらない。もちろん外力を与えたり外から冷やしたりすればこういう反応も起こる

。この場合、外のエントロピーが増える。エネルギー保存則の保存が増大になったようなもの。 (T, V) のときのエントロピーの定義は

$$S(T, V) = a_0 N + \frac{Q[(T, V_0(T)) \xrightarrow{igs} (T, V)]}{T} \quad (5)$$

とする。この式からわかるように、エントロピーは $(T, V_0(T))$ （これが値でなく曲線であることに注意！）の断熱

曲線上でのエントロピー $S_0 = a_0 N$ を基準として（同一断熱曲線上ではエントロピーは一定）、 (T, V) のときのエ

ントロピーを基準状態からの等温準静的過程での熱を使って定義する。たぶん例を見たほうがわかりやすい。以下いくつか実用上大事な定理。

断熱準静的過程ではエントロピーは変化しない。つまり、同一断熱曲線上ではエントロピーの値は同一。

$S(T, V)$ は温度 T の単調増加関数。つまり、 T の代わりに S を使える。（後述）

使用例

理想気体のエントロピーを求める。流れは基本的に

状態方程式、熱容量 断熱曲線を求める 基準を決定 Q を計算 代入。

断熱曲線は三章で $T^c V = const$ と求めていたので、 $V_0(T) = a_0 T^{-c} N$ を基準の断熱曲線とする。等温過程では

$\Delta U = 0$ なので

$$Q[(T, V_0(T)) \xrightarrow{iqs} (T, V)] = W = \int_{V_0(T)}^V P dV = \int_{V_0(T)}^V \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \frac{V}{V_0(T)} = nRT \log \frac{T^c V}{N} - nRT \log a_0$$

であり、

$$S(T, V) = S_1 + nR \log T^c V \quad (6)$$

がエントロピーとなる（定数は S_1 としてまとめた）

5.5 完全な熱力学関数ここまでだけでは、エントロピーのありがたみがわからないが、この後の完全な熱力学関数が便利である内部エネルギー、エントロピーはそれぞれ $U(T, V), S(T, V)$ だったが、 S, U は温度 T の単調増加関数なので、 T の

代わりに S, U を使って関数を書くことができる。例えば、理想気体ならば $U = cnRT$ なので、

$$S(U, V) = S_2 + nR \log(U^c V) \quad (7)$$

が理想期待のエントロピー $S(U, V)$ である。これの何が便利なのか？実は、この関数を偏微分することを考えると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = cnR \frac{1}{U} = \frac{1}{T}$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -nR \frac{1}{V} = -\frac{P}{T}$$

であり、熱容量、状態方程式になっている。実は、このことは一般の気体にも成立し、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = B \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -\frac{P}{T} = -BP \quad (9)$$

が一般に成立する。（ B は逆温度と呼ばれ $B = \frac{1}{T}$ ）これにより、改めて圧力、熱容量を定義すれば、エントロピーのみから熱容量、状態方程式、ひいては断熱曲線、内部エネルギーも求まる。つまり、物質の熱力学的性質

のすべてが $S(U, V)$ から求まるのである。これは、 $S(T, V)$ にはない性質であり、エントロピー $S(U, V)$ の完全性と呼ばれ

る。同様に、 $U(S, V)$ （引数に注意）も

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (11)$$

であり、エントロピーと同じく完全性を持つ。ただし、実用上は $U(S, V)$ よりも $S(U, V)$ の方が増大側により変化を

決定できるので、よく登場する。また、(9)(10)より定積変化では $\Delta U = Q = T\Delta U$ 、断熱準静的過程では $\Delta U = W = P\Delta V$ であることも

大切である。完全な熱力学関数の便利さはしっかりと認識しておくべきである。事実、 $U(S, V)$ の全微分を考えると、 $dU = SdT - PdV = Q + W$ であり、(この本では第一法則が先に出てきているが、エントロピーを先に定

義すれば)熱力学第一法則すら内包していると考えられる。また、この式から「熱」とは $Q = \int TdS$ 、「仕事」とは $W = \int -PdV$ であると再定義することができる。さらに、 S, U, V のすべてが示量変数であり、編微

分である T, P が示強変数であるという事実も(発展的には)大事である。(エントロピーの引数が増える場合など

)発展しないときは気にしなくて良い。

5.6 可逆熱接触

一章で提起された問題。要するに、理想気体で $(T_1, V)(T_2, V) \xrightarrow{a} (T_3, V)$ という過程における T_3 の値域を求める。エントロピー増大則より、 $S(T_1, V) + S(T_2, V) \leq 2S(T_3, V)$ 理想気体のエントロピー

$$\text{—の式 (6) を代入して (もちろん (7) でも OK) } T_3 \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

演習問題解答

5.1

問題 4.3 より Q はもとまっているので、基準となる断熱曲線 $V_0(T)$ を求めればよい。(ここでは細かくやるが実際

には演習 3.1 の方程式に代入すればよい。)断熱過程で $(T, V) \rightarrow (T + \Delta T, V + \Delta V)$ を考えて、熱力学第一法則より $\Delta U = W = -P\Delta V$

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V = C\Delta T + \frac{aN^2}{V^2} \Delta V$$

V

この式とファンデルワールス状態方程式を $\Delta U = -P\Delta V$ へ代入して

$$C\Delta T = -\frac{NRT}{V-bN} \Delta V$$

$T^c(V - bN) = \text{const}$ (理想気体の V を $V - bN$ に置き換えたもの)なので、基準の断熱曲線を

$V_0(T) = a_0 NT^{-c} + bN$ とする。4.3 の Q とこの断熱曲線をエントロピーの式 (5) へ代入して計算すると

$$S(T, V) = S_1 + NR \log T^c (V - bN)$$

5.2

ファンデルワールス気体と同様に Q はもとまっているので、断熱曲線 $x_0(T)$ を求める。面倒なので演習 3.1 の方程式

へ代入。ただし、 $\Delta U = W = \sigma \Delta x$ なので符号の変化に注意。

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T}{C} \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{Tk_1 x}{C}$$

$$C \frac{dT}{T} = -k_1 x dx$$

$$\frac{1}{2} k_1 x_0^2(T) = -C \log T - a_1 N$$

この式を 4.4 の結果に代入してさらにエントロピーの式 (5) に代入すると

$$S(T, x) = S_1 + \frac{1}{2}k_1x^2 + C \log T$$

5.3

まず、理想気体について示す。エントロピーを用いれば容易に示せる。断熱自由収縮を考え、断熱自由膨張で内部エネルギーは変化しないので、エントロピー $S(U, V)$ は収縮の場合も

体積変化の影響のみを受ける。 $V_0 \rightarrow V_1$ を考えると、 $(V_0 \geq V_1)$ $S(U, V_1) - S(U, V_0) = NR \log \frac{V_1}{V_0}$ だが、エントロピー増大側より $S(U, V_1) \geq S(U, V_0)$ なので \log

$\frac{V_1}{V_0} \geq 1$ だが、これは $V_0 \leq V_1$ に反する。よって断熱自由膨張は不可逆過程である。

一般の場合、 $\Delta U = T\Delta S - P\Delta V = 0$ なので、 $\Delta S = \frac{P}{T}\Delta V \geq 0$ であり、 Δ

$V \geq 0$ となり証明される。

5.4

理想気体は $S(T_1, V_1) + S(T_2, V_2) - S(T_*, V_1) - S(T_*, V_2)$ を考えて終わり。面倒なので省略。一般の場合
合・・・？わかりませーん、誰か助けてー

5.5

$$\left(\frac{\partial^2(U-TS)}{\partial V \partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

で偏微分が微分方程式になっているので任意性が残り完全性を持たない。ちなみに $U - TS$ というのは六章の自由エネ

ルギーであり、いきなり閃いたとかじゃないのでご安心を。六章のマクスウェル関係式も参照。

5.6

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

$S_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ を積分形に直しただけ。あんまり問題になってない気が・・・

5.7

省略。

8 第六章

ヘルムホルツの自由エネルギー。 $F(T, V) = U - TS$ 。これだけ。おわり。

6.1

この $F(T, V)$ の差 $F(T, V + \Delta V) - F(T, V)$ は等温準静的過程における W に一致する。なぜなら、 $\Delta U = T\Delta S$

$S+W$ なので、 $W = \Delta U - T\Delta S$ 、右辺は $F(T, V + \Delta V) - F(T, V)$ に等しい。これは、直感的には、物質がもつ内部エネルギーのうち、仕事として取り出せるエネルギーは自由エネルギーと同じかそれより小さいことを意味

する。さらに、 $F(T, V)$ は完全性を持つ。(証明略)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (12)$$

6.2

別に知らなくてもよい。要するに全微分の式をいじくと色々できる。

クラウジウスの公式

$$S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0) = \int \frac{d'Q}{T} \quad (13)$$

は有名だが、要するに $TdS = Q$ を言い直しているに過ぎない。他の本でよくエントロピーの定義に使われる。

6.3

ヘルムホルツの自由エネルギーを利用してエネルギー方程式を導ける。が、その前にマクスウェル関係式の説明。

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) \text{ より}$$

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

というように、微分の順序を変えると二つの量の間の関係式が得られる。これをマクスウェル方程式という。覚えな

くてもいいが、 $\frac{\partial S}{\partial V}$ とかを見たら $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ なのでマクスウェル方程式を使って式変形を考えたりはできたほうがいい。一見無関係な(偏微分の)量の関係を知るのに便利。

これを利用して自由エネルギーを微分してみる。 $\left(\frac{\partial(U-TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ だが、

$$\left(\frac{\partial(U-TS)}{\partial V}\right)_T = P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ なので}$$

エネルギー方程式

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

が導かれる。

以上で、ほぼすべての熱力学現象が扱える(変数が U, V の場合)。この後出てくるのは、基本的にここまでの法則

の言い換え、有名・基本的な例である。

6.4, 6.5 は例。きっとテストには出る。でも例だからここには教科書と同じことしか書けない。

ここでちょっと余談だが、大事な過程についてまとめ。考えているのが何過程なのかをしっかりとつかみ、その過程

で何を固定して微分しているかなど考えて関係式を思い浮かべられると良い。断熱過程 $\dots Q = 0 \rightarrow \Delta U = W$ 断熱準静的過程 $\dots \Delta S = 0 \rightarrow Q = 0 \rightarrow \Delta U = W = -P\Delta V$ 等温過程 $\dots \Delta T = 0$ 等温準静的過程 $\dots \Delta T = 0 \rightarrow \Delta Q = T\Delta S = \Delta F = P\Delta V$ 断熱自由膨張 $\dots \Delta U = Q = W = 0 \Delta S \leq 0$ 定積変化 $\dots W = 0 \Delta U = Q$

6.4

断熱材で囲んだばねを伸ばしたときのばねの温度変化を考える。

断熱材で囲む $\rightarrow \Delta S = 0$ を踏まえて、 $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S$ を求める。

演習 5.2 より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = \frac{k_1 T x}{C_0}$$

これを解いて $T(x) = T_0 e^{\frac{k_1}{2C_0} x^2}$

後半は $\sigma(x) = -\frac{\partial F}{\partial x} = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T$

∂x_T と表され、弾性とはエネルギー弾性とエントロピー弾性に線形分離して考えることができ、普通のばねはエネルギー弾性、ゴムはエントロピー弾性を示すと理解すれば十分。

6.5.1

読みましょう。

6.5.2

要するに $Q = L = T\Delta S, W = \Delta F = -P\Delta V$ という典型的な等温準静的過程の式からクラロペインの式 (飽和

圧力の温度依存性) が導けることを押さえればよい。

演習問題解答 6.1

注: 右辺の T は T^2 です。誤植。結構致命的。 $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} - FT^{-2} \right)$
 $= -(+ST - (U - ST)) = U$

6.2,6.3

略。ぐちゃぐちゃやればできる。

6.4,6.5

略。微分するだけ。このギブスの自由エネルギーとエンタルピーについては後述。ルジャンドル変換という手法

によるエントロピーと等価な関数群。