熱物理学演義 No.12 (2026 年 1 月 7 日)

特に断らぬ限り，T は系の温度，S はエントロピー，p は系の圧力，V は系の体積，μ は化学ポテンシャル，n は物質量，U は内部エネルギーを表す．

小テスト：断熱壁でできた体積 V 容器が不動の断熱壁で体積 V_1, V_2 の部分に仕切られ，各部分にそれぞれ内部エネルギー U_1，U_2 の平衡状態に達した一成分流体が封じ込められている．以下，各部分に封じられた流体のエントロピーを内部エネルギーと体積の関数として表したものを $S_1(U,V)$，$S_2(U,V)$ とする．

(1) 仕切り壁を透熱壁に置き換えると同時に壁の固定を解くと，二つの部分の流体はそれぞれ内部エネルギーと体積が (U_1^*, V_1^*)，(U_2^*, V_2^*) の平衡状態に達した．熱力学第一法則とエントロピー最大の原理をもとに (U_1^*, V_1^*) と (U_2^*, V_2^*) を決定する四つの方程式を導け．

(2) 具体的に $S_i(U,V) = n_i cR \ln \dfrac{U}{n_i} + n_i R \ln \dfrac{V}{n_i} + n_i s_i^*$（$i = 1, 2$，$c$，$s_i^*$，$n_i$ は定数）として，(1) の (U_1^*, V_1^*)，(U_2^*, V_2^*) を求めよ．

———————————————————- ここまで小テスト ———————————————————-

問題 1：開いた一成分流体系を考え，その Helmholtz の自由エネルギーを F とする．その自然な変数の組（完全な熱力学関数になる変数の組）は T，V，n で，$F(T,V,n)$ の完全微分は $dF = -SdT - pdV + \mu dn$ である．

(1) Legendre 変換 $\Omega = F - \mu n$ により大正準ポテンシャル Ω を定める．Ω の自然な変数の組は何か．

(2) Ω を自然な変数の組の関数として表したときの完全微分 $d\Omega$ の表式を書き下せ．

(3) (1) で得た $d\Omega$ の表式から導かれる三つの Maxwell の関係式をすべて書き下せ．

(4) Ω に対する Euler の関係式を導け．

(5) 圧力 p を Ω の自然な変数の組の関数として表すと，三つの変数のうち一つに依存しないことを示せ．
ヒント：p が示強変数であることに注意し，講義ノートの式 (6.65) 前後の議論を参考に考えよ．

(6) 自然な変数の組の関数として表した Ω は，各変数について，上に凸，下に凸，線形のいずれか．

問題 2： 開いた一成分流体系を考える．

(1) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu(T,V,n) - T\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$ を示せ．
ヒント：左辺に $U = F + TS = F - T\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n}$ を代入せよ（F：Helmholtz の自由エネルギー）．

(2) $\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\dfrac{\partial n}{\partial T}\right)_{V,\mu} \Big/ \left(\dfrac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ を示せ．
ヒント：V と n を固定しているとき，$0 = dn = \left(\dfrac{\partial n}{\partial T}\right)_{T,\mu} dT + \left(\dfrac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu$．

(3) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} - \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\dfrac{\partial n}{\partial T}\right)_{V,\mu}^2 \Big/ \left(\dfrac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ を導き，右辺が正であることを示せ．
ヒント：$dS = \dfrac{dU}{T} + \dfrac{pdV}{T} - \dfrac{\mu dn}{T}$ に $dU = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\dfrac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} dn$ を代入してから，両辺を V と μ 固定の条件下で dT で割れ．次に，$C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n}$ と (1), (2) の結果を使え．問題 1(6) の結果にも注意せよ．

————— 裏へ —————

問題 3： ゴム糸の長さが L のとき働く張力を f とする．L を dL だけ準静的に変化させると，ゴム糸に $\delta W = fdL$ の仕事が与えられるから，内部エネルギーの完全微分は $dU = \delta Q + \delta W = TdS + fdL$ である．$U(S, L)$ は (S, L) の関数として下に凸である．

(1) U の凸性から，$C_L = T\left(\partial S/\partial T\right)_L$ で定義される比熱が正であることを示せ．

(2) Helmholtz の自由エネルギー $F(T, L)$ を Legendre 変換 $F = U - TS$ により定める．F の完全微分を書き下だすことにより，$f(T, L) = (\partial F/\partial L)_T$ を導け．

(3) (2) の完全微分の表式から導かれる Maxwell の関係式を書き下だせ．

(4) $(\partial U/\partial L)_T = f - T\left(\partial f/\partial T\right)_L$ を導け．
ヒント：左辺に $U = F + TS = F - T(\partial F/\partial T)_L$ を代入してもよいし，$dU = TdS + fdL$ の両辺を T 固定の条件下で dL で割ってから (2) の Maxwell 関係式を適用してもよい．

以下では，ゴム糸について，ある温度 T と長さ L の範囲で経験的に，

(a) $f(T, L)$ が L の増加関数であること：$(\partial f/\partial L)_T > 0$

(b) 温度に比例すること：$\alpha(L) > 0$ を L のみの関数として $f = \alpha T$

が成り立つとする．このとき (4) から $(\partial U/\partial L)_T = 0$．張力を $f = (\partial F/\partial L)_T = (\partial U/\partial L)_T + T\left(\partial S/\partial L\right)_T$ と書いたとき，通常の力学ばねの張力が第一項のみで決まるのに対して，このゴム糸の張力は第二項（エントロピー力）のみで決まっている．

(5) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial L}\right)_f = -\left(\dfrac{\partial f}{\partial L}\right)_T \Bigg/ \left(\dfrac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -\dfrac{1}{\alpha}\left(\dfrac{\partial f}{\partial L}\right)_T$ を示せ．右辺は負だから，張力一定で伸ばすと，ゴム糸の温度が下がる．

(6) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial L}\right)_T \Bigg/ \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_L = \dfrac{\alpha T}{C_L}$ を示せ．右辺は正だから急に伸ばすとゴム糸の温度が上がる．
ヒント：二番目の等号を示すとき (3) の結果を使え．なお，ここでの「急」は熱の移動が起こらない程速いことを指す．日常の時間尺度で「急」でも，ゴム糸にとっては準静的断熱変化になると考えている．

[アドバンストクラス追加問題]

問題 4： 体積が一定の常磁性体があり、z 方向に磁場 H をかけると、磁化 M が生じている。温度 T の常磁性体の内部エネルギー U は S, M の関数として、その全微分は $dU = TdS + HdM$ を満たし、その磁化率 $\chi_T = (\partial M/\partial H)_T$ は T のみの関数とする。このとき、

（a）Helmholz の自由エネルギー $F(T, M)$ が

$$F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2}\frac{M^2}{\chi_T},$$

と書けることを示せ。

（b）エントロピーが T, M の関数として

$$S(T, M) = S(T, 0) - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dT}\chi_T^{-1}\right)M^2,$$

と書けることを示せ。

（c）内部エネルギーが T, M の関数として

$$U(T, M) = U(T, 0) + \frac{1}{2}\left(\chi_T^{-1} - T\frac{d}{dT}\chi_T^{-1}\right)M^2,$$

と書けることを示せ。