

# 「熱力学～現代的な視点から」

(第8章まで)

## 攻略チャート

【要請2.1】 等温環境での平衡状態  
示量変数を固定して十分時間が経過すると、  
系は平衡状態に達する。平衡状態は示量変数の  
組の値だけで完全に決定される。 (29P)

式を覚えるのではなく、「流れ」を  
理解しよう。

【要請2.4】 断熱系の平衡状態  
断熱状態で十分時間が経過すると  
系はある平衡状態(T;X)に達する。  
Tは最初の状態だけで決まる。 (33P)

【要請2.2】 環境と温度  
環境を特徴できる温度  
という実数の量がある。  
平衡状態を左右するのは  
環境の温度だけである。 (30P)

【結果2.3】 平衡状態の記述  
系の平衡状態は、  
温度Tと示量変数Xの組  
の値で完全に区別できる。 (31P)

【要請3.1】 Kelvinの原理  
等温サイクルのする仕事  
は0以下である。 (38P)

【結果3.3】 最大仕事の原理  
最大仕事は等温準静操作の間に  
系が外部に行なう仕事に等しい。 (45P)

【結果3.2】  
等温準静サイクルの  
行なう仕事は0である。 (40P)

【要請4.1】  
示量変数の値を変えず  
に温度を上昇させる  
断熱操作が存在する  
(この際外界から正の仕事が必要) (57P)

【結果4.2】 (58P)  
(T;X) → (T';X') と (T';X') → (T;X)  
の断熱操作のうち少なくとも  
一方が実現できる。

ヘルムホルツ自由エネルギーの定義  
 $F(T; X) = W_{\max}(T; X \rightarrow X_0(T))$  (47P)

【要請4.3】  
断熱操作の間に系が外界に  
する仕事は始めと終わりの  
平衡状態だけで決まる。 (59P)

内部エネルギーの定義  
 $U(T; X) = W_{\text{ad}}((T; X) \rightarrow (T^*; X^*))$  (61P)

$X_0(T)$  は、  
後で決める  
Fの基準点

【定義5.1】 (72P)  
等温操作での吸熱量の定義  
 $Q = W + U(T; X') - U(T; X)$

【結果4.4】 (63P)  
示量変数Xを固定した時、  
エネルギーは温度の増加関数  
である。

【結果5.2】 (75P)  
カルノーの定理  
 $\frac{Q_{\text{in}}}{T_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{out}}}{T_{\text{out}}}$

【結果5.3】 (87P)  
熱機関の効率  
の上限

エントロピーの定義  
 $\frac{U-F}{T} = S$  (92P)

【結果6.1&6.2】 (95P)  
断熱準静操作なら、  
エントロピーの変化は0  
および、その逆

エントロピーが断熱準静操作で  
変化しないようにする  
↓  
 $X_0(T)$  の決定 (94P)

【結果6.3】 (96P)  
エントロピーは温度の増加関数  
かつ  
 $\frac{\partial U(T; X)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T; X)}{\partial T}$

エントロピー増大則 (110P)

【結果6.4】 Planckの原理 (100P)  
示量変数を固定したまま  
温度を上げる操作は  
不可逆である。

【要請3.1】

Eulerの関係式 (121P)  
 $F = -Vp + N\mu$

内部エネルギーの全微分  
 $dU = TdS - PdV + \mu dN$

ヘルムホルツ自由エネルギーの全微分  
 $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  (122P)

$$\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V} = -\frac{\partial P(S, V, N)}{\partial S}$$

$$\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(S, V, N)}{\partial S}$$

$$\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial P(T, V, N)}{\partial T}$$

$$-\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial T}$$

$$-\frac{\partial P(S, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(S, V, N)}{\partial V}$$

$$-\frac{\partial P(T, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial V}$$

エネルギー方程式 (125P)

エンタルピーの全微分 (143P)  
 $dH = TdS + VdP + \mu dN$

ギブス自由エネルギーの全微分 (153P)  
 $dG = -SdT + VdP + \mu dN$

ルジャンドル変換 (270P)

変分原理と変化の向き (128P)

相転移と相の共存 (134P)

その他  
Maxwell関係式

ヘルムホルツ自由エネルギーの凸性 (129P)

つりあいの条件 (131P)

Clapeyronの関係 (139P)

詳細は教科書を  
確認すること!