例題 11 (ゴムの熱力学的性質)

あるゴムひもの張力 X は，幅一定で長さ L に引き伸されたとき，状態方程式

$$X(T,L)=a(L)\,T$$

を満たす．ここで T は絶対温度，$a(L)$ は長さ L のみに依存する関数である．また，ゴムひもの長さが ΔL だけ変化するときに，ゴムひもが外界にする仕事 W は $W\simeq -X\Delta L$ で与えられる．このとき，ゴムひもの内部エネルギー $U(T,L)$ とエントロピー $S(T,L)$ の間には熱力学の基本方程式

$$dU=TdS+XdL$$

が成り立つ．以下の問に答えよ．

1. このゴムひもの系では，次のマックスウェルの関係式が成り立つことを示せ．
$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T=-\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_L,\qquad \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T=-T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_L+X$$
2. 内部エネルギー U は L に依存しないことを示せ．
3. 長さ L を一定に保った熱容量，$C_L=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L$，は L に依存しないことを示せ．
4. ゴムひもを断熱的に引き伸すときの温度変化の割合 $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S$ は次式で与えられることを示せ．
$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S=\frac{a(L)T}{C_L}\quad (>0\text{：断熱的に引き伸すと温度が上がる})$$
ただし，準静的な断熱過程の条件 (エントロピー S は一定)
$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L dT+\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL=0$$
から得られる関係式
$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L}$$
を用いてよい．

(解答例)

1. $d'W=pdV$ が $d'W=-XdL$ になる事から，状態量の組 $\{V,p\}$ が $\{L,-X\}$ に置き換わると考えれば，自明．

2.
$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_L+X\\ &= -T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(a(L)T\right)\right\}_L+X\\ &= -a(L)T+a(L)T\\ &= 0.\end{aligned}$$
したがって，U は L に依存しない．

3.

$$\frac{\partial}{\partial L}C_L = \left\{\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L\right\} = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T\right\} = \frac{\partial}{\partial T}(0) = 0.$$

従って，長さ L を一定に保った熱容量 C_L は体積に依存しない．

4.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \quad = \quad -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_L}{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L} = \frac{a(L)}{\frac{1}{T}C_L} = \frac{a(L)T}{C_L}$$