温度依存のバネのエントロピーを考える。

伊藤潤成

2023 年 2 月 22 日

概要

ここでは温度依存のバネのエントロピーを考えていく。本稿の流れとしては、熱力学の基本的な公理を確認することから始め、バネのエントロピーを考える上で必要な定理、性質等を確認した後、最後に具体的な計算をしていくことで当初の目的である温度依存のバネのエントロピーを求めていく。ストーリ性のある内容となっている。

0.1 エネルギーが温度の増加関数であることを示す.

まず, エネルギーが温度の増加関数であることを示す。その前にいくつか準備を行う. 前提として以下の原理を認めることとする.

原理 1.1 【温度上げる断熱操作の存在】
(T;X) を任意の平衡状態とした時に, $T' > T$ を満たす任意の温度 T' について示量変数の組を変えない断熱操作

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X) \tag{1}$$

が存在する. この操作の際, 外界から系に正の仕事を行う必要がある.

さて, この基本的な原理を認めた上で断熱操作の性質について考えたい.
基準点 $(T^*;X^*)$ と二つの状態 $(T;X)$, $(T;X')$ に対して断熱操作が可能な向きで場合分けすると,

$$(T^*;X^*) \xrightarrow{a} (T;X) \xrightarrow{a} (T';X') \tag{2}$$

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T^*;X^*) \xrightarrow{a} (T';X') \tag{3}$$

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X') \xrightarrow{a} (T^*;X^*) \tag{4}$$

の三つの場合が考えられる.
ここで, 断熱操作について以下の定理が成り立つことが知られている.

定理 1.2 【断熱操作の存在】
示量変数の組 X から X' へ何らかの操作が可能であるとすると, T,T' を任意の温度とするときに, 以下の二つの断熱操作のうちどちらか一方は可能である.

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X'), \qquad (T';X') \xrightarrow{a} (T;X) \tag{5}$$

この断熱操作の存在に基けば, 先の 3 つの場合のうち少なくとも 1 つが成立する. 例えば, 一つ目の場合について考えると, エネルギーの定義より,

$$
\begin{aligned}
&U(T;X) - U(T';X') && (6)\\
&= -W_{ad}((T^*;X^*) \to (T;X)) - (-W_{ad}((T^*;X^*) \to (T';X'))) && (7)\\
&= -W_{ad}((T^*;X^*) \to (T;X)) + W_{ad}((T^*;X^*) \to (T;X)) + W_{ad}((T;X) \to (T';X')) && (8)\\
&= W_{ad}((T;X) \to (T';X')) && (9)
\end{aligned}
$$

とエネルギーの差と断熱仕事との間に成り立つ関係式が得られた. 残りの二つの場合も同様にして示すことができる.

さて, それではここからエネルギーが温度の関数であることを示していく.
温度を上げる操作についての断熱操作では系が外界にする仕事は必ず負である. よって先の断熱仕事とエネルギーの関係式より, 任意の X と $T < T'$ において,

$$U(T;X) - U(T';X') = W_{ad}((T;X) \to (T';X')) < 0 \tag{10}$$

$$\therefore U(T;X) < U(T';X) \tag{11}$$

とエネルギーが温度の増加関数であることを示すことができた.

0.2 Planck の原理.

Plank の原理とは以下のようなものである.

> 定理 1.3 【Plank の原理】
> 原理 1.1 によって保証される, 任意の X と $T < T'$ について, 示量変数を固定したまま温度を上げる操作
>
> $$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X) \tag{12}$$
>
> は不可逆である.

問題 1 と同様に導出に必要な準備をした上で Plank の原理を証明していく.
Plank の原理を考える上で以下の原理を認めることとする.

> 原理 1.4 【Kelvin の原理】
> 任意の温度における任意の等温サイクルについて,
>
> $$W_{cys} \leq 0 \tag{13}$$
>
> が成立する.

Kelvin の原理は等温サイクルが外界に対して正の仕事をすることはあり得ないことを示している. つまり, 第二種永久機関の存在否定を示している.
さて, ここからは Plank の原理の導出に移っていく.

仮に断熱操作

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X) \tag{14}$$

が可逆であると仮定して, 断熱操作

$$(T';X) \xrightarrow{a} (T;X) \tag{15}$$

が可能だとすると, 温度 T' の環境における等温サイクル

$$(T';X) \xrightarrow{a} (T;X) \xrightarrow{i'} (T';X) \tag{16}$$

を作ることができる. なお, 二つ目の操作は広義の等温操作と呼ばれる操作で, 系を温度 T' の環境に接触させるというものである.

サイクルの間に外界にする仕事 W_{cyc} は

$$W_{cyc} = U(T';X) - U(T;X) \tag{17}$$

となる. なお, 広義等温操作は仕事をしないことを用いた.

さて, 問題 1 よりエネルギーは温度の増加関数であることがわかっているので,

$$W_{cyc} = U(T';X) - U(T;X) > 0 \tag{18}$$

となるがこれは原理 1.3 Kelvin の原理に矛盾する.

よって, 先に示した断熱操作が可逆であるという仮定が誤りであり, これにより Plank の原理が導出された.

0.3 一般気体の断熱自由膨張の不可逆性.

以下のように一般気体の断熱自由膨張は不可逆であることが知られている. ここでは以下の定理を導出することとする。

定理 1.5 【一般気体の断熱自由膨張の不可逆性】

Gay-Lussac の実験を考える.

$V' < V$ として, 流体の体積が V' から断熱操作を経て V に変化するものとする. この時,

$$(T;V',N) \xrightarrow{a} (T';V,N) \tag{19}$$

が実現される. このとき, 一般に

$$S(T;V',N) < S(T';V,N) \tag{20}$$

が成立する.

前問までと同様に, 導出に必要な準備をいくつかしておく.

定理 1.6【エントロピーの温度依存性】

エントロピーは温度 T の増加関数である。つまり, 任意の $T < T'$ と任意の X について

$$S(T;X) < S(T';X) \tag{21}$$

が成り立つ.

エントロピーの温度増加性を導出していく.
T と T' を $T' > T$ を満たす任意の温度とする. 今, 何らかの操作で結ばれている X_1, X_2, X_3 について, 断熱準静操作

$$(T; X_2) \stackrel{aq}{\longleftrightarrow} (T'; X_1), \quad (T; X_1) \stackrel{aq}{\longleftrightarrow} (T'; X_3) \tag{22}$$

が可能とする. 次に一連の操作

$$(T'; X_1) \xrightarrow{iq} (T'; X_3) \xrightarrow{aq} (T; X_1) \xrightarrow{i'} (T'; X_1) \tag{23}$$

を考える. なお最後の操作は広義等温操作である. 広義等温操作とはそれまで形を囲んでいた断熱壁を取り除き, 再び温度 T' の環境と接触させる操作である. なお、この間に系が外界に行う仕事は 0 である.
先の一連の操作に注目すれば,　これがでは等温サイクルであることはわかるので, このサイクルが一周する間に系が外界に行う仕事をエントロピーで表すと,

$$\begin{aligned} W_{cyc} &= W_{max}(T'; X_1 \to X_3) + W_{ad}((T'; X_3) \to (T; X_1)) + 0 && (24) \\ &= F[T'; X_1] - F[T'; X_3] + U(T'; X_3) - U(T; X_1) && (25) \\ &= -T'S(T'; X_1) - S(T'; X_3) + U(T'; X_1) - U(T; X_1) && (26) \end{aligned}$$

ここで断熱準静操作のエントロピーは不変であることに注意すると,

$$S(T'; X_3) = S(T; X_1) \tag{27}$$

に注意して先に認めた Kelvin の原理を用いれば,

$$S(T'; X_1) - S(T; X_1) \geq \frac{U(T'; X_1) - U(T; X_1)}{T'} \tag{28}$$

となる.
先の問題で内部エネルギーは温度の増加関数である, すなわち

$$U(T'; X_1) - U(T; X_1) > 0 \tag{29}$$

であることがわかっているので, 先の不等式により

$$S(T'; X_1) - S(T; X_1) > 0 \tag{30}$$

となり, エントロピーは温度の増加関数であることがわかった. 同様にして, 膨張した流体をピストンでゆっくりともとの体積まで押し縮める断熱準静操作

$$(T'; V, N) \xrightarrow{aq} (T''; V', N) \tag{31}$$

を行うと, 流体の圧力は正であるので, この操作の間に系は外界から正の力を受ける. すなわち,

$$(T; V', N) \xrightarrow{a} (T'; V, N) \xrightarrow{aq} (T''; V', N) \tag{32}$$

は外界から仕事を受ける.
エネルギー保存則より,

$$U(T; V', N) < U(T''; V', N) \tag{33}$$

であり, 課題 1.1 より, エネルギーは温度の増加関数であるので,

$$T < T'' \tag{34}$$

となる. 先に示したようにエントロピーも温度の増加関数なので

$$S(T; V', N) < S(T''; V, N) \tag{35}$$

断熱準静操作ではエントロピーが不変であることを用いると,

$$S(T; V', N) < S(T'; V, N) \tag{36}$$

が成り立つ.
これにより, 一般気体の断熱自由膨張の不可逆性を示すことができた.

0.4 理想気体と固体からなる系において, 固体の示量変数を固定したまま系の温度を下げることが可能である.

ここでは固体の示量変数を固定したまま系の温度を下げることが可能であることを示す. ここでもいくつかの準備を行う.
本来であればエントロピーを導入した際に説明するべきものであるが, エントロピーの重要な性質を示すエントロピー原理を導入する.

【エントロピー原理】示量変数の組 X で記述される任意の熱力学的な系を考える.X, X' を互いに何らかの操作で移り合える任意の示量変数の組とし, T, T' を任意の温度とする. このとき,

$$S(T; X) \leq S(T'; X') \tag{37}$$

が成立することが,

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X') \tag{38}$$

という断熱操作が可能なための必要十分条件である.

すなわちこれはエントロピーの大小関係によって, 断熱操作が可能かどうかが完全に決定されることを表している.

【理想気体のエントロピー】基準状態を $(T^*; V^*, N)$ とすると, 理想気体のエントロピーは

$$S(T; V, N) = cNR + NR \log \left(\frac{T}{T^*}\right)^c \frac{V}{v^* N} \tag{39}$$

で表される.

これはエントロピーの定義に理想気体の Helmholtz の自由エネルギーおよびエネルギーを代入することによって求めることができる. ここではこの導出は省略する.
今, 示量変数の組が一定値 X_0 に固定されていて, 熱容量 C_v が温度に依存しない一定値 C_0 であるような系を考える. 先に導出したエントロピーが温度の増加関数であることの帰結よりこの系のエントロピーは次のようにして表すことができる.

$$S(T; X_0) = S_0 + C_0 \log T \tag{40}$$

これはエントロピーの温度依存性を直接的に示す表現である．また, エントロピーの定義より最大級熱量の示量性と相加性があることから

$$S(T;X,Y) = S(T;X) + S(T;Y) \tag{41}$$

と等しい温度についてエントロピーも相加性を示すことがわかる。(もちろん, 示量性も示す。)
次に不可逆性の打ち消しという概念を導入する．

【不可逆性の打ち消し】エントロピーの相加性を用いることでひとつの系の不可逆性を別の系の可逆性を用いることで打ち消すことが可能である．
具体的には

$$S(T;X) > S(T';X') \tag{42}$$

であれば, 状態 $(T;X)$ から断熱操作 $(T';X')$ に至ることはできない．しかし, このとき示量変数の組 Y で記述される系の状態 $(T;Y),(T';Y')$ について

$$S(T;X) + S(T;Y) \leq S(T';X') + S(T';Y') \tag{43}$$

が成立するならば, 先に示したエントロピーの相加性より

$$S(T;X,Y) \leq S(T';X',Y') \tag{44}$$

が成立する. エントロピー原理より,

$$(T;X,Y) \xrightarrow{a} (T';X',Y') \tag{45}$$

という断熱操作が可能であるということになる.

さて, ここでこれらの準備を用いて今回の問題を考えていく.
先に考えた 示量変数の組が一定値 X_0 に固定されていて, 熱容量 C_v が温度に依存しない一定値 C_0 の系と示量変数の組 (V,N) の系を組み合わせた系、すなわち理想化した固体と理想気体を組み合わせた系でのエントロピーは

$$\begin{aligned} S(T;X_0,V,N) &= S(T;X_0) + S(T;V,N) && (46)\\ &= S_0' + C_0 \log T + NR\log(T^c V N^{-1}) && (47)\\ &= S_0' + NR\log(T^{c+c'} V N^{-1}) && (48) \end{aligned}$$

となる. なお,

$$c' = \frac{C_0}{NR} \tag{49}$$

とした.
ここで例えば,

$$V' \geq \frac{T}{T'}^{c+c'} V \tag{50}$$

のように体積 V を取ってやれば, 対数関数の増加性に気をつければ,

$$S(T;X_0,V,N) \leq S(T';X_0,V',N) \tag{51}$$

が成立する. これよりエントロピー原理から, 断熱操作

$$(T; X_0, V, N) \xrightarrow{a} (T'; X_0, V', N) \tag{52}$$

が可能となることがわかる.
このようにして, 複数の系を組み合わせることによって単独の系では実現できないような断熱操作を可能にすることができる.
なお, 先のエントロピーの不等式で等号成立の時, 操作としては断熱準静操作が可能である.

0.5 熱的接触の不可逆性.

一般に熱的接触は不可逆である。ここではこのことを示す.
それに際していくつか準備を行う.
まず, 複合状態について考える. 系の内部に断熱壁による仕切りを作れば, 系の部分によって温度が異なる平衡状態を作ることができ, これを複合状態といい, n 個の熱力学的な系を用いる場合は,

$$(T_1; X_1)|(T_2; X_2)|...|(T_n; X_n) \tag{53}$$

で表す. この複合状態に対するエントロピーは相加性を用いると,

$$S((T_1; X_1)|(T_2; X_2)|...|(T_n; X_n)) = \sum_{i=1}^{n} S(T_i; X_i) \tag{54}$$

と定義することとする.
さて, 平衡状態において, エントロピーはエントロピー原理を満たすのであった. これより複合状態になってもそのエントロピーはエントロピー原理を満たすことがそれとなく予想できるであろう. 実際, 複合状態においても以下のエントロピー原理を満たすことがわかっている.

【複合状態についてのエントロピー原理】
示量変数の組 $(X_1, ..., X_N)$ から $(X'_1, ..., X'_l)$ に何らかの操作で到達できるとする. また,$T_1, ..T_n, T'_1, ..., T'_l$ を任意の温度とすれば, このとき,

$$S((T_1; X_1)|(T_2; X_2)|...|(T_n; X_n)) \le S((T'_1; X'_1)|(T'_2; X'_2)|...|(T'_n; X'_n)) \tag{55}$$

が成立することが,

$$(T_1; X_1)|(T_2; X_2)|...|(T_n; X_n) \xrightarrow{a} (T'_1; X'_1)|(T'_2; X'_2)|...|(T'_n; X'_n) \tag{56}$$

という断熱操作が可能なため必要十分条件となる.

この複合状態の導出は詳しくは明記しないが, それぞれの系に断熱準静操作を加えることで単一の温度状態を作り, 先に述べた単一温度のエントロピー原理を適用することで導出することができる.
さて, ここで熱的接触の不可逆性を示していく.
今までと同様な理想化された固体の系 (示量変数の組が一定値 X_0 に固定されていて, 熱容量 C_v が温度に依存しない一定値 C_0 の系) が二つある状況を考える. それぞれが, 平衡状態 $(T_1; X_0), (T_2; X_0)$ にあるとする. これ

らを断熱壁で仕切ったものを並べ, 断熱壁を透熱壁に置き換えれば, 断熱操作

$$(T_1; X_0)|(T_2; X_0) \xrightarrow{a} (T_3; X_0)|(T_3; X_0) \tag{57}$$

が得られる. なお, 　この操作は外界に対して仕事をしないことに注意する.
この断熱操作の前後でのエントロピーの変化を求めると,

$$S(T_3; X_0) + S(T_3; X_0) - S(T_1; X_0) + S(T_2; X_0) \tag{58}$$

$$= 2S_0 + 2C_0 \log(\frac{T_3}{T^*}) - C_0 \log(\frac{T_1}{T^*}) - C_0 \log(\frac{T_2}{T^*}) \tag{59}$$

$$= C_0 \log \frac{{T_3}^2}{T_1 T_2} > 0 \tag{60}$$

となり, 熱的接触による変化の前後ではエントロピーが増大することがわかった.
エントロピーを不可逆性の方向を決める指標という立場に基づけば, 熱的接触はその前後でエントロピーが増大するので, 不可逆な操作であることがわかる.

また, 一般に

$$T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2} \tag{61}$$

となることが知られている.

0.6 示量変数のみが変化するような断熱準静操作の存在証明.

ここでは Carnot の定理の証明の際に重要となる, 示量変数のみが変化するような断熱準静操作が必ず存在することを示す.
すなわち, 以下のことを示す.

【示量変数のみが変化するような断熱準静操作の存在】
任意の熱力学系において, 等温準静操作

$$(T; X) \xrightarrow{iq} (T; X') \tag{62}$$

が可能であり, また対応する最大級熱量が

$$Q_{max}(T; X \to \quad X') = 0 \tag{63}$$

を満たすとする. このとき, 断熱準静操作

$$(T; X) \xrightarrow{aq} (T; X') \tag{64}$$

が必ず存在する.

証明に移る.
さて, 定理 1.2 より

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X'), \qquad (T'; X') \xrightarrow{a} (T; X) \tag{65}$$

という断熱操作の少なくとも片方は実現できるのであった. 今回は前者が可能であった場合を考える.
系を断熱壁で囲み, 示量変数を X から X' までゆっくり変化させることで, 断熱準静操作

$$(T;X) \xrightarrow{aq} (T';X') \tag{66}$$

が実現できる.

ここで T' は未知であるので, T との大小関係を場合分けして考えることとする.
(1) $T' > T$ のとき (と仮定する.)
先の断熱準静操作の逆操作 $(T';X') \xrightarrow{aq} (T;X)$ と, 断熱操作 $(T;X) \xrightarrow{a} (T;X')$ を組み合わせることにより,

$$(T';X') \xrightarrow{aq} (T;X) \xrightarrow{a} (T;X') \tag{67}$$

という断熱操作が得られる. しかしこれはよく見てみると, 全体としては示量変数を変化させずに系の温度を下げる操作となっている. これは先に示した Planck の原理に矛盾するので, 仮定である $T' > T$ が誤りであり, これにより不等式

$$T' \leq T \tag{68}$$

が導かれる.
(2) $T' < T$ のとき
元の等温準静操作の逆操作 $(T;X') \xrightarrow{iq} (T;X)$ と断熱操作 $(T;X) \xrightarrow{aq} (T';X')$ を組み合わせれば

$$(T;X') \xrightarrow{iq} (T;X) \xrightarrow{aq} (T';X') \tag{69}$$

が実現でき, さらに最後に広義等温操作 (断熱壁を取り除き環境と接触させる) を行えば

$$(T;X') \xrightarrow{iq} (T;X) \xrightarrow{aq} (T';X') \xrightarrow{i'} (T;X') \tag{70}$$

というサイクルが実現でき, この系は常に温度 T の環境の中にあるので, さらにこれは等温サイクルとみなすことができる. これより,

$$\begin{aligned}
W_{cyc} &= W_{max}(T;X' \to X) + W_{ad}((T;X) \to (T';X')) && (71)\\
&= Q_{mac}(T;X' \to X) + U(T;X') - U(T;X) + U(T;X) - U(T';X') && (72)\\
&= U(T;X') - U(T';X') && (73)
\end{aligned}$$

ここで, 最大吸熱量が 0 であること,　および広義等温操作が仕事をしないことを用いた.
さて, この式において $T' < T$ およびエネルギーが温度の増加関数であることに注意すると,

$$W_{cyc} > 0 \tag{74}$$

となり, これは Kelvin の原理に矛盾する. よって仮定 $T' < T$　が誤りであり不等式

$$T' \geq T \tag{75}$$

が得られる.
以上の結果より,$T' \leq T$ かつ $T' \geq T$ なので

$$T = T' \tag{76}$$

であり, これは先の断熱準静操作 $(T;X) \xrightarrow{aq} (T';X')$ で示量変数のみが変化するような断熱準静操作

$$(T;X) \xrightarrow{aq} (T;X') \tag{77}$$

が存在することを示す.
また, 今回の導出では断熱準静操作 $(T;X) \xrightarrow{aq} (T';X')$ の場合を考えたが, 別に断熱準静操作 $(T';X') \xrightarrow{aq} (T;X)$ で考えても同様な結論が得られることは明らかである.
このようにして示量変数のみが変化するような断熱準静操作が必ず存在することを示すことができた.

0.7 温度依存のバネのエントロピーを求める.

ここからはようやく当初の目的であった温度依存のバネのエントロピーを求めていく。
自然長を 0 としてバネの伸びが L の時の弾性力は一般に

$$F = -kL \tag{78}$$

と表すことができる. 今, バネが温度依存である場合を考えているので,

$$k(T) = k_0 + k_1 T \tag{79}$$

とバネ定数を温度依存の関数として考えることになる.
また, 今はバネを理想化された固体と考えて良いのでその熱容量 (定積熱容量) は

$$\frac{\partial U(T;L)}{\partial T} = C_0 \tag{80}$$

を満たすものとする.
今, このバネの系に対して等温準静操作を行い, バネの伸びを L から $L + \Delta L$ まで変化させることを考える.
これは

$$(T;L) \xrightarrow{iq} (T;L+\Delta L) \tag{81}$$

で表される. Helmholtz の自由エネルギーの定義より,

$$\begin{aligned} F[T;L] - F[T;L+\Delta L] &= W_{max}(T;L \to L+\Delta L) & (82)\\ &= F\Delta L & (83)\\ &= -k(T)L\Delta L + O(\Delta L^2) & (84) \end{aligned}$$

となる. これより,$\Delta L \to 0$ の極限操作を行えば,

$$\frac{\partial F[T;L]}{\partial L} = k(T)L \tag{85}$$

が得られる.
ここでエントロピーの定義より,

$$\begin{aligned} U(T;L) &= TS(T;L) + F[T;L] \\ \frac{\partial U(T;L)}{\partial L} &= T\frac{\partial S(T;L)}{\partial L} + \frac{\partial F[T;L]}{\partial L} & (86) \end{aligned}$$

が成立する.
ここでエントロピーの温度依存性の別の帰結より, エントロピーとエネルギーがある T, X において共に T について微分可能なら

$$\frac{\partial U(T;X)}{\partial T} = T\frac{\partial S(T;X)}{\partial T} \tag{87}$$

が成り立つことを用いると,Helmholtz の自由エネルギーの温度微分について

$$\begin{aligned}\frac{\partial F[T;X]}{\partial T} &= \frac{\partial U(T;X)}{\partial T} - S(T;X) - T\frac{\partial S(T;X)}{\partial T} \\ &= -S(T;X) \end{aligned} \tag{88}$$

の関係が成り立つことがわかる. これより, 今回の場合では

$$S(T;L) = -\frac{\partial F[T;L]}{\partial T} \tag{89}$$

となる. これより,

$$\begin{aligned}\frac{\partial U(T;L)}{\partial L} &= T\frac{\partial S(T;L)}{\partial L} + \frac{\partial F[T;L]}{\partial L} \\ &= -T\frac{\partial^2 F[T;L]}{\partial L \partial T} + \frac{\partial F[T;L]}{\partial L} \\ &= -T\frac{\partial k(T)L}{\partial T} + k(T)L \\ &= -k_1 LT + k(T)L \\ &= k_0 L \end{aligned} \tag{90}$$

とエネルギーの L 依存性がわかった. これと熱容量の式を積分することにより,

$$U(T;L) = \frac{1}{2}k_0 L^2 + C_0 T + u \tag{91}$$

ただし, u は任意定数とする.
これより次に T と L の関係を求めていけばよいことがわかる. そこで T と L が独立に変化しない次のような断熱準静操作を考える.

$$(T;L) \xrightarrow{aq} (T+\Delta T; L+\Delta L) \tag{92}$$

このとき,

$$W_{ad}((T;L) \to (T+\Delta T; L+\Delta L)) = U(T;L) - U(T+\Delta T; L+\Delta L) \tag{93}$$

であり,

$$\begin{aligned} U(T;L) - U(T+\Delta T; L+\Delta L) &= \frac{1}{2}k_0 L^2 + C_0 T + u - \left(\frac{1}{2}k_0 (L+\Delta L)^2 + C_0 (T+\Delta T) + u\right) \\ &= -k_0 L \Delta L - C_0 \Delta T + O(\Delta L^2) \end{aligned} \tag{94}$$

また,

$$\begin{aligned} W_{ad}((T;L) \to (T+\Delta T; L+\Delta L)) &= -k(T) L\Delta L + O(\Delta L^2, \Delta T \Delta L) \\ &= -(k_0 + k_1 T) L \Delta L + O(\Delta L^2, \Delta T \Delta L) \end{aligned} \tag{95}$$

これより,

$$-(k_0 + k_1 T) L \Delta L + O(\Delta L^2, \Delta T \Delta L) = -k_0 L \Delta L - C_0 \Delta T + O(\Delta L^2) \tag{96}$$

整理すると,

$$\frac{\Delta T}{\Delta L} = \frac{k_1 LT}{C_0} + O(\Delta L, \Delta T) \tag{97}$$

となり, $\Delta L \to 0$ の極限を考えると,

$$\frac{dT}{dL} = \frac{k_1 LT}{C_0} \tag{98}$$

変数分離によってこれを解いていくと,

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}dT &= \frac{k_1 L}{C_0}dL \\ \int_0^L \frac{1}{T}dT &= \int_0^L \frac{k_1 L}{C_0}dL \\ \log\frac{T(L)}{T(0)} &= \frac{k_1}{2C_0}L^2 \end{aligned} \tag{99}$$

よって,

$$T(L) = T(0)e^{\frac{k_1}{2C_0}L^2} \tag{100}$$

と, T と L の関係式 (理想気体でいうとこのポアソンの関係) が得られた. ここで, 最大級熱量は

$$\begin{aligned} Q_{max}(T;L_0(T)\to L) &= W_{max}(T;L_0(T)\to L) + U(T;L) - U(T;L_0(T)) \\ &= \int_{L_0(T)}^{L} -k(T)L'dL' \quad + \left(\frac{1}{2}k_0L^2 + C_0T + u\right) - \left(\frac{1}{2}k_0L_0(T)^2 + C_0T + u\right) \\ &= \frac{1}{2}k_1T\left(L_0(T)^2 - L^2\right) \end{aligned} \tag{101}$$

と求めることができる.
また, 最大吸熱量を用いてエントロピーを書き表せば,

$$\begin{aligned} S(T;L) &= S_0 + \frac{Q_{max}(T;L_0(T)\to L)}{T} \\ &= S_0 + \frac{1}{2}k_1\left(L_0(T)^2 - L^2\right) \end{aligned} \tag{102}$$

である.
先に求めた T と L の関係式より, 基準の温度 T^* を用いれば,

$$T = T^* e^{\frac{k_1}{2C_0}L_0(T)^2} \tag{103}$$

これにより,

$$L_0(T)^2 = \frac{2C_0}{k_1}\log\frac{T}{T^*} \tag{104}$$

と表すことができる. これによりエントロピーは

$$S(T;L) = S_0 + \frac{1}{2}k_1\left(\frac{2C_0}{k_1}\log\frac{T}{T^*} - L^2\right) \tag{105}$$

と求めることができた.

参考文献

[1] 田崎晴明, 熱力学：現代的な視点から. 新物理学シリーズ (培風館, 2000), vol. 32, pp. x, 302p.

[2] 久保亮五, 大学演習熱学・統計力学. (裳華房, ed. 修訂版, 1998), pp. xiii, 516p