付録 C

章末演習問題のヒントと解答

★【演習問題 2-1】のヒント .... （問題 p42、解答 p7w）

(1) これは公式の通り。

(2) $\mathrm{d}U$ の $\mathrm{d}x$ の係数と grad U の x 成分を比較する（y, z 成分も同様）。

(3) $\boxed{r^2 = x^2 + y^2 + z^2}$ を使えば U の極座標の表現はすぐわかる。

grad の計算には $\boxed{\mathrm{grad}\ f = \vec{\mathbf{e}}_r \frac{\partial f}{\partial r} + \vec{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta} + \vec{\mathbf{e}}_\phi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \phi}}$ を使う。直交座標と極座標の $-\mathrm{grad}\ U$ を比較するには、$\boxed{r\vec{\mathbf{e}}_r = x\vec{\mathbf{e}}_x + y\vec{\mathbf{e}}_y + z\vec{\mathbf{e}}_z}$（この二つはそれぞれの座標系での位置ベクトルの表現である）を使う。$\mathrm{d}U$ を比較するには、$\boxed{r^2 = x^2 + y^2 + z^2}$ の両辺を微分して $\boxed{2r\,\mathrm{d}r = \cdots}$ という式を作り、それと見比べる。

★【演習問題 2-7】のヒント .... （問題 p44、解答 p9w）

(1) $\boxed{p_x = \frac{\partial(x^2 y)}{\partial x} = 2xy}$ より、$\boxed{x = \frac{p_x}{2y}}$ となる。

(2) $\boxed{p_x = \frac{\partial(\mathrm{e}^x y)}{\partial x} = \mathrm{e}^x y}$ より、$\boxed{\mathrm{e}^x = \frac{p_x}{y}}$ すなわち、$\boxed{x = \log\left(\frac{p_x}{y}\right)}$ となる。

$\tilde{f}$ は p_x と y で書かなくてはいけない（x は使えない）ことに注意。

★【演習問題 2-8】のヒント .... （問題 p44、解答 p9w）

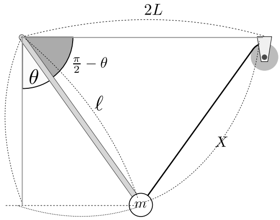
$\boxed{\tilde{f}(p_x(x)) = f(x) - xp_x(x)}$ の両辺を、x で二階微分する。$\boxed{p_x(x) = \frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}}$ を微分すると $\boxed{\frac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2}}$ であることと、$\boxed{\underbrace{\frac{\mathrm{d}\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x}}_{p_x = p_x(x)} = -x}$ であることに注意。

★【演習問題 2-2】のヒント .... （問題 p43、解答 p8w）

$\boxed{U = -mg\ell\cos\theta}$ である。これを微分して一般化力を求める。

★【演習問題 2-3】のヒント .... （問題 p43、解答 p8w）

二つの物体（m, M）の位置エネルギーを足す。m の方は図に示した通り、天井から測って $\ell\cos\theta$ だけ下にいる。M の方は、糸全体の長さ L_0 から図の X を引いた位置にいると思えばよい。



X の長さは余弦定理の式 $\boxed{X^2 = (2L)^2 + \ell^2 - 2\times 2L\ell\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)}$ から $\sqrt{(2L)^2+\ell^2-4L\ell\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)}$ となる。

★【演習問題 2-4】のヒント .... （問題 p43、解答 p8w）

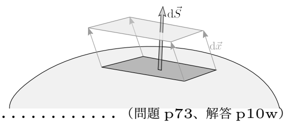
$\boxed{K = \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2}$ から、$\boxed{\mathrm{d}K = m\vec{v}\cdot\mathrm{d}\vec{v}}$ である。$\boxed{\vec{v} = \frac{\mathrm{d}\vec{x}}{\mathrm{d}t}}$ だから？

★【演習問題 2-5】のヒント .... （問題 p44、解答 p8w）

$Q_2 = Q_{全} - Q_1$ として $\boxed{U = \frac{(Q_1)^2}{2C_1} + \frac{(Q_{全}-Q_1)^2}{2C_2}}$ を Q_1 で微分する。

★【演習問題 3-1】のヒント .... （問題 p73、解答 p10w）

右の図のような状況。仕事は力と $\mathrm{d}\vec{x}$ の内積である。力は圧力に面積ベクトルを掛けると計算できる。



★【演習問題 3-2】のヒント .... （問題 p73、解答 p10w）

熱が伝わるのは伝導だけだろうか？

★【演習問題 4-1】のヒント .... （問題 p89、解答 p10w）

こういう人を論破するのはとても難しいのだが、このおっさんの場合、「永久機関みたいな詐欺じゃありませんよ」と言っているのが論破可能ポイント。おっさんが売っている機械は永久機関であることを示せ。

★【演習問題 5-1】のヒント .... （問題 p119、解答 p10w）

$\frac{PV}{NRT}$ を求めたいから、まず(5.20) → p109 を

$$PV\left(1-b\frac{N}{V}\right) = NRT - \frac{aN^2}{V^2}(V-bN) \tag{C.1}$$

と変形。

★【演習問題 5-2】のヒント .... （問題 p119、解答 p10w）

内部エネルギーの微分は $\boxed{\mathrm{d}U = \alpha c' N\mathcal{R}T^{\alpha-1}\,\mathrm{d}T}$ であり、このときにする仕事は $\boxed{đW = \frac{N\mathcal{R}T^{\beta}}{V}\,\mathrm{d}V}$ である。

★【演習問題 5-3】のヒント .... （問題 p119、解答 p10w）

$\boxed{\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V}$ に U と P の式を代入し、両辺を $T; V$ の関数として表す。後は積分。

★【演習問題 5-8】のヒント .... （問題 p121、解答 p12w）

全体の系 $\boxed{T; V_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{A}}, V_{\mathrm{E}}, N_{\mathrm{E}}}$ に対して Planck の原理を使うと、終状態を示量変数が元に戻った

$\boxed{T'; V_\mathrm{A}, N_\mathrm{A}, V_\mathrm{E}, N_\mathrm{E}}$だとすれば、$\boxed{T \le T'}$。この間の仕事について

$$U(T; V_\mathrm{A}, N_\mathrm{A}, V_\mathrm{E}, N_\mathrm{E}) = W + U\left(T'; V_\mathrm{A}, N_\mathrm{A}, V_\mathrm{E}, N_\mathrm{E}\right) \tag{C.2}$$

が成り立つ。

$$U(T; V_\mathrm{A}, N_\mathrm{A}, V_\mathrm{E}, N_\mathrm{E}) = U_\mathrm{A}(T; V_\mathrm{A}, N_\mathrm{A}) + cN_\mathrm{E}RT \tag{C.3}$$

を使ったのち、$\boxed{N_\mathrm{E} \to \infty}$の極限を考える。

★【演習問題6-1】のヒント .... (問題 p134、解答 p12w)

始状態の Helmholtz 自由エネルギーは

$$-N_1RT\log\left(\frac{V_1}{N_1}\right) + N_1f(T) - N_2RT\log\left(\frac{V_2}{N_2}\right) + N_2f(T) \tag{C.4}$$

終状態の Helmholtz 自由エネルギーは

$$-(N_1+N_2)RT\log\left(\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}\right) + (N_1+N_2)f(T) \tag{C.5}$$

★【演習問題6-3】のヒント .... (問題 p134、解答 p13w)

Euler の関係式 $\boxed{F = V\frac{\partial F}{\partial V} + N\frac{\partial F}{\partial N}}$ を V, N で微分する。

→ p50

★【演習問題7-2】のヒント .... (問題 p147、解答 p13w)

等温で$\boxed{PV = 一定}$、断熱で$\boxed{PV^\gamma = 一定}$が成立することから dV と dP の比を作る。

★【演習問題8-1】のヒント .... (問題 p167、解答 p14w)

「また別の Carnot サイクル」を動かすためには何が必要かを考えよう。

★【演習問題8-6】のヒント .... (問題 p168、解答 p15w)

熱を吸収するのは $a \to b$ と $b \to c$ なのでこの二つを計算して足せば Q_in が出る。体積一定では仕事をしないので、$\boxed{Q = \Delta U = cNR\Delta T}$ が成り立ち、圧力一定では仕事を含めて

$\boxed{Q = \Delta U + P\Delta V = cNR\Delta T + P\Delta V}$ が成り立つ。

★【演習問題9-1】のヒント .... (問題 p196、解答 p15w)

最後の $\xrightarrow[T\text{ になるのを待つ}]{\text{断熱をやめ温度が}}$ の過程では系は仕事をしないから、系のした全仕事は

$$\overbrace{\overbrace{U_\mathrm{A} - TS_\mathrm{A}}^{F_\mathrm{A}} - (\overbrace{U_\mathrm{B} - TS_\mathrm{B}}^{F_\mathrm{B}})}^{A\to B\text{ での最大仕事}} + \overbrace{U_\mathrm{B} - U_\mathrm{C}}^{B\to C\text{ での断熱仕事}} = U_\mathrm{A} - U_\mathrm{C} - T(S_\mathrm{A} - S_\mathrm{B}) \tag{C.6}$$

である。Kelvin の原理により、これは 0 以下。後は断熱準静的操作ではエントロピーが変化しないことを用いて、A と C での量で成り立つ不等式を作る。

★【演習問題9-3】のヒント .... (問題 p196、解答 p16w)

理想気体なので$\boxed{PV = NRT}$と、$\boxed{S = NR\log\left(\frac{T^cV}{\xi N}\right)}$が成り立つ。この二つの式から V を消去すると、$\boxed{S = NR\log\left(\frac{RT^{c+1}}{\xi P}\right)}$になる。

$$\begin{cases} \text{体積一定の操作中は } \boxed{S = NR\log\left(\frac{T^cV}{\xi N}\right)} \\ \text{圧力一定の操作中は } \boxed{S = NR\log\left(\frac{RT^{c+1}}{\xi P}\right)} \end{cases}$$
が成り立つとしてグラフにする。

★【演習問題 9-4】のヒント .... （問題 p196、解答 p17w）

まず、(1) と (3) はそれぞれの区画での理想気体の断熱準静的操作なので、

$$(T_1)^c V_1 = T^c x_1 V_1,\quad (T_2)^c V_2 = T^c x_2 V_2,\quad (T_1')^c V_1 = T^c x_1' V_1,\quad (T_2')^c V_2 = T^c x_2' V_2 \tag{C.7}$$

という 4 式が成り立つ。

(2) では、系 1→系 2 と熱が移動した（外には出てない）ということから、$\boxed{\Delta(U-F)=0}$ になることが条件になる。理想気体で温度が変化しなかったことから、$\boxed{\Delta U = 0}$ であるから、F が変わらない条件を見つけるとよい。

★【演習問題 10-1】のヒント .... （問題 p224、解答 p18w）

$U[S,V,N]$ から P,T を求めるにはそれぞれ V,S で微分すればよい。

★【演習問題 10-2】のヒント .... （問題 p224、解答 p18w）

定積比熱の定義は $\boxed{NC_V = \left(\frac{\partial U(T;V)}{\partial T}\right)_V}$ だが、(9.45) → p188 より $\boxed{\left(\frac{\partial U(T;V)}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S(T;V)}{\partial T}\right)_V}$ である。

★【演習問題 10-3】のヒント .... （問題 p224、解答 p18w）

$g(T;V,N)$ という関数の定義は「断熱準静的操作において $\boxed{\mathrm{d}T = g(T;V,N)\,\mathrm{d}V}$ が成り立つ」だった。断熱準静的操作ではエントロピーが一定（もちろん物質量も一定）だから、これは

$\boxed{g(T;V,N) = \underbrace{\left(\frac{\partial T(S,V,N)}{\partial V}\right)_{S,N}}_{S=S(T;V,N)}}$ を意味する。後は偏微分の関係を使う。

★【演習問題 10-5】のヒント .... （問題 p224、解答 p19w）

まず、この場合のエネルギー方程式は $\boxed{\left(\frac{\partial U(T;\ell)}{\partial \ell}\right)_T = -T\left(\frac{\partial K(T)}{\partial T}\right)_\ell + K(T) = b(\ell)}$ であるから、これで内部エネルギーの $u(\ell)$ が決まる。Helmholtz 自由エネルギーの方は二つの微分方程式

$$\left(\frac{\partial F[T;\ell]}{\partial \ell}\right)_T = \overbrace{a(\ell)T + b(\ell)}^{K},\qquad -T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{F[T;\ell]}{T}\right)}{\partial T}\right)_\ell = \overbrace{\alpha T + u(\ell)}^{U} \tag{C.8}$$

で決めていく。U と F が決まれば、吸熱は $\Delta(U-F)$ で計算できる。

★【演習問題 10-6】のヒント .... （問題 p225、解答 p20w）

Maxwell 関係式は(10.56)→ p225の他に

$$\left(\frac{\partial K_x(T;L_x,L_y)}{\partial T}\right)_{L_x,L_y} + \left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_x}\right)_{T;L_y} = 0 \tag{C.9}$$

$$\left(\frac{\partial K_y(T;L_x,L_y)}{\partial T}\right)_{L_x,L_y} + \left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_y}\right)_{T;L_x} = 0 \tag{C.10}$$

の二つがある。(A) でも (B) でも、これらの式がエントロピーの形が制約を与える。

★【演習問題 10-8】のヒント .... （問題 p225、解答 p21w）

「全エネルギーは一定」と「全物質量は一定」という条件をラグランジュ未定乗数 λ_1,λ_2 を使って取り入れて、

$$\tilde{S} = L^2\int_0^H \mathrm{d}z\,\rho(z)R\log\left(\frac{T^c}{\xi\rho(z)}\right)$$

$$+\lambda_1\left(cNRT+L^2M\int_0^H \mathrm{d}z\,\rho(z)gz-U\right)+\lambda_2\left(\int_0^H \mathrm{d}z\,\rho(z)-N\right) \tag{C.11}$$

が極値となる条件を見つければよい。

★【演習問題 11-1】のヒント .... （問題 p248、解答 p22w）

平衡条件は、Helmholtz 自由エネルギー

$$-N_1RT\log\left(\frac{T^cV_1}{\xi N_1}\right)-(N-N_1)RT\log\left(\frac{T^c(V-V_1)}{\xi(N-N_1)}\right) \tag{C.12}$$

が極小となること。

★【演習問題 11-2】のヒント .... （問題 p248、解答 p22w）

エントロピーは最初の状態で $\boxed{S_0=NR\log\left(\frac{T^cV}{\xi N}\right)}$ で、分離させた後では

$$S_1=(1-x)NR\log\left(\frac{T^c(1-x)V}{\xi(1-x)N}\right) \tag{C.13}$$

となる（log の引数内の $(1-x)$ は約分して消してもいい）である。このあと自由膨張させると、温度は変わらずに体積が V になる。

★【演習問題 12-1】のヒント .... （問題 p267、解答 p22w）

H を $P;S,N$ の関数だと考える（つまり完全な熱力学関数として考える）ときは

$$\mathrm{d}H=T\,\mathrm{d}S+V\,\mathrm{d}P+\mu\,\mathrm{d}N \tag{C.14}$$

であるが、ここでは（あえて完全な熱力学関数の形をとらずに）$T,P;N$ の関数だと考える。エントロピー S も同様に $T,P;N$ の関数だとして、$\boxed{\mathrm{d}S=\frac{\partial S}{\partial T}\mathrm{d}T+\frac{\partial S}{\partial P}\mathrm{d}P+\frac{\partial S}{\partial N}\mathrm{d}N}$ として代入すると、

$$\begin{aligned}\mathrm{d}H=&T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\mathrm{d}T+\frac{\partial S}{\partial P}\mathrm{d}P+\frac{\partial S}{\partial N}\mathrm{d}N\right)+V\,\mathrm{d}P+\mu\,\mathrm{d}N\\ =&T\frac{\partial S}{\partial T}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial P}+V\right)\mathrm{d}P+\left(\frac{\partial S}{\partial N}+\mu\right)\mathrm{d}N\end{aligned} \tag{C.15}$$

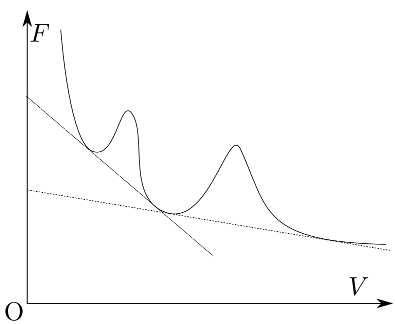
となり、これから $\left(\frac{\partial H(T,P;N)}{\partial P}\right)_{T;N}$ を読み取る。後はMaxwell の関係式を使って変形。→ p264

★【演習問題 12-2】のヒント .... （問題 p268、解答 p23w）

$\boxed{\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\mathrm{d}P}$ から出発。

★【演習問題 13-1】のヒント .... （問題 p291、解答 p24w）

下のグラフのように、共通接線が 2 本引ける。



★【演習問題 13-2】のヒント .... （問題 p291、解答 p24w）

p177 の「U, F を決定知る手順」の (1) が終わった状態なので、まず (2)、続けて (3) を実行する。(2) は、(13.34)→ p291の仕事が $-\mathrm{d}F$ だとして積分すれば、F（ただしまだ T 依存性は完全に決まってない）が得られる。何も考えずに積分をやると、F が□でない部分が出現するので、その部分は□になるように処理する（p218 の方法を使う）。

★【演習問題 13-3】のヒント .... （問題 p292、解答 p25w）

(1)　平衡の条件は、Gibbs 自由エネルギーを $\boxed{N_{\mathrm{AG}} + N_{\mathrm{AL}} = 一定}$ という条件を起きつつ N_{AG} で微分すると 0 になるということである。$\boxed{\dfrac{\partial N_{\mathrm{AL}}}{\partial N_{\mathrm{AG}}} = -1}$ を使って微分する。

(2)　まず(13.37)→ p292の右辺を $-\log(1-x)$ と書き換える。さらに $\log(1-x) \simeq -x$ と近似すると

$$-\frac{\mu_{\mathrm{AG}}[T_v, P; N_{\mathrm{AG}}] - \mu_{\mathrm{AL}}[T_v, P; N_{\mathrm{AL}}]}{RT_v} = x \tag{C.16}$$

である。この式の両辺を T_v で微分するのだが、Gibbs-Helmholtz の式(12.16)→ p257を使う。

★【演習問題 14-1】のヒント .... （問題 p313、解答 p26w）

(14.30)→ p304は

$$\mu_i(T, P; \{N\}) - \mu_i(T, P_0; \{N\}) = RT \log\left(\frac{f_i(T, P; \{N\})}{P_0}\right) \tag{C.17}$$

と直せるが、この式の左辺は $\displaystyle\int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial \mu_i(T, p; \{N\})}{\partial p}\right)_{T;\{N\}} \mathrm{d}p$ である。

★【演習問題 14-2】のヒント .... （問題 p313、解答 p26w）

物質量 xN の $\mathrm{NH_3}$ が生じた結果、窒素は $\dfrac{1}{2}xN_0$、水素は $\dfrac{3}{2}xN_0$ 減っているのは【問い 14-3】→ p304と同じ。

以下、解答

★【演習問題 1-1】の解答 .... （問題 p10）

(1)　「風邪を引いて熱がある」というのは「体温が高い」という意味で、物理用語の熱ではない。
(2)　温度を上げると増加するのは stock であるところのエネルギー（内部エネルギー）。
(3)　「保持」されているものは stock。この場合は「高いエネルギー（またはエネルギー密度）」が正しい。

★【演習問題 1-2】の解答 .... （問題 p10）

(1)　「回転のエネルギー」は stock であって「発し続ける」のように時間的に連続に放射しているものではない。「発し続ける」ではなく「持っている」のように表現すべき。
(2)　寝るだけで回復するのは保存量であるところのエネルギーではない。
(3)　言葉が（物理量としての）エネルギーを持っていて、「あなた」から「私」に移動したわけではない。勇気づけられた結果として湧いてきた元気のもとであるエネルギーは、最初からその人の中にあった。
(4)　このような言葉は「光子から電子・陽電子ペアが生成される」ような状況で使われるが、このときは「光子のエネルギー」が「電子・陽電子のエネルギー」に、とエネルギーのありようが形態変化しているだけで、エネルギー→物質という転換が行われたわけではない。

★【演習問題 2-1】の解答 .... （問題 p42、ヒント p1w）

(1)

$$\vec{F} = -\mathrm{grad}\ \left(\frac{1}{2}k\left(x^2+y^2+z^2\right)\right) = -kx\vec{\mathbf{e}}_x - ky\vec{\mathbf{e}}_y - kz\vec{\mathbf{e}}_z \tag{C.18}$$

(2) $\boxed{U(x,y,z) = \frac{1}{2}k\left(x^2+y^2+z^2\right)}$ を微分すると

$$\mathrm{d}U = kx\,\mathrm{d}x + ky\,\mathrm{d}y + kz\,\mathrm{d}z = -\underbrace{(-kx)}_{F_x}\,\mathrm{d}x - \underbrace{(-ky)}_{F_y}\,\mathrm{d}y - \underbrace{(-kz)}_{F_z}\,\mathrm{d}z \tag{C.19}$$

となる。F_x と $-\mathrm{grad}\ U$ の x 成分が一致する（y, z 成分も同様)。

(3) 同じ位置エネルギーを極座標を用いて書くと $\boxed{U(r) = \frac{1}{2}kr^2}$ であり[†1]、

$$\vec{F} = -\mathrm{grad}\ \left(\frac{1}{2}kr^2\right) = -kr\vec{\mathbf{e}}_r \tag{C.20}$$

$$\mathrm{d}U = kr\,\mathrm{d}r = -\underbrace{(-kr)}_{F_r}\,\mathrm{d}r \tag{C.21}$$

となる。(C.18) と (C.20) が同じ式であることを確認する。
$\boxed{r\vec{\mathbf{e}}_r = x\vec{\mathbf{e}}_x + y\vec{\mathbf{e}}_y + z\vec{\mathbf{e}}_z}$ であるので、

$$-kr\vec{\mathbf{e}}_r = -kx\vec{\mathbf{e}}_x - ky\vec{\mathbf{e}}_y - kz\vec{\mathbf{e}}_z \tag{C.22}$$

はすぐにわかる。$\boxed{r^2 = x^2+y^2+z^2}$ の両辺を微分して

$$2r\,\mathrm{d}r = 2x\,\mathrm{d}x + 2y\,\mathrm{d}y + 2z\,\mathrm{d}z \tag{C.23}$$

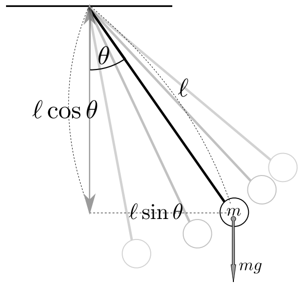
とした後に両辺に $\frac{k}{2}$ を掛ければ、

$$kr\,\mathrm{d}r = kx\,\mathrm{d}x + ky\,\mathrm{d}y + kz\,\mathrm{d}z \tag{C.24}$$

となって、(C.19) と (C.21) の二つの dU は同じものを表現していることがわかる。

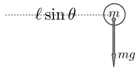
[†1] $\boxed{U(r,\theta,\phi) = \frac{1}{2}kr^2}$ と書いても同じこと。

★【演習問題2-2】の解答 （問題 p43、ヒント p1w）



微分すると

$$\mathrm{d}U = mg\ell\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{C.25}$$

となる。$\mathrm{d}\theta$ の係数である $mg\ell\sin\theta$ にマイナス符号をつけた $-mg\ell\sin\theta$ が一般化力である。この場合、変数 θ は角度であるので、それに対応する一般化力は力のモーメント（トルク）になっている。力のモーメントを計算してみよう。図の 

の部分を取り出してみれば、力 mg でテコの腕の長さにあたる部分[†2]が $\ell\sin\theta$ であることがわかるので、確かに $mg\ell\sin\theta$ となる（マイナス符号は、θ を減らす向きへの力であることを示している）。

この質点の糸が固定された点を中心とした慣性モーメントは $m\ell^2$ だから、

$$m\ell^2\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}t^2} = -mg\ell\sin\theta \tag{C.26}$$

というのが運動方程式となる。

★【演習問題2-3】の解答 （問題 p43、ヒント p2w）

このときの物体の位置エネルギーは

$$U = -mg\ell\cos\theta - Mg\left(L_0 - a - \sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)}\right) \tag{C.27}$$

である。つりあい点を求めるにはこれを微分して、

$$\mathrm{d}U = mg\ell\sin\theta\,\mathrm{d}\theta - Mg\times\frac{2L\ell\sin\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)\mathrm{d}\theta}{\sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)}} \tag{C.28}$$

であるから、つりあいの条件は（上の式を $\mathrm{d}\theta$ で割って）

$$mg\ell\sin\theta - Mg\times\frac{2L\ell\sin\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)}{\sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)}} = 0 \tag{C.29}$$

となる。この式の第１項と第２項はそれぞれ重力と糸の張力のモーメントであるが、それをモーメントの式に従って求めようとすると結構面倒である。エネルギーの微分がかなり問題を楽にしてくれる。

★【演習問題2-4】の解答 （問題 p43、ヒント p2w）

$\boxed{\mathrm{d}K = m\vec{v}\cdot\mathrm{d}\vec{v}}$ である。$\boxed{\vec{v} = \frac{\mathrm{d}\vec{x}}{\mathrm{d}t}}$ を代入すれば以下が導ける。

$$\mathrm{d}K = m\frac{\mathrm{d}\vec{x}}{\mathrm{d}t}\cdot\mathrm{d}\vec{v} = m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}\cdot\mathrm{d}\vec{x} = \vec{F}\cdot\mathrm{d}\vec{x} \tag{C.30}$$

★【演習問題2-5】の解答 （問題 p44、ヒント p2w）

ヒントに書いた微分を実行すれば

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}Q_1} = \frac{Q_1}{C_1} - \frac{Q_{全} - Q_1}{C_2} = 0 \tag{C.31}$$

[†2] テコの支点にあたるのは天井の糸が固定された場所である。

より、$\boxed{\dfrac{Q_1}{C_1}=\dfrac{Q_2}{C_2}}$ という式が導かれるが、これは二つのコンデンサにかかる電圧が等しいこと。このときコンデンサのエネルギーは極値（実際のところ、最小値）になっている。エネルギーが最小値になったところで電荷の移動が止まる（つまり電圧が等しいところが平衡点）ことを示している[†3]。

★【演習問題 2-6】の解答 .... （問題 p44）

(A)　U の全微分は

$$\mathrm{d}U = \sigma L_x \,\mathrm{d}L_y + \sigma L_y \,\mathrm{d}L_x = \sigma \mathrm{d}(L_x L_y) \tag{C.32}$$

とまとめることができるので、長方形の面積 $\boxed{\Sigma = L_x L_y}$ を変数として、$U(\Sigma)$ と考えればよい。なお、この係数 σ は「表面張力」と呼ばれる、面積という一般座標に対する一般化力である。

(B)　U の全微分は

$$\mathrm{d}U = f(L_x)\,\mathrm{d}L_x + g(L_y)\,\mathrm{d}L_y \tag{C.33}$$

となって、完全に L_x の関数部分と L_y の関数部分に分離する。

★【演習問題 2-7】の解答 .... （問題 p44、ヒント p1w）

(1)　$\boxed{\tilde{f}(p_x, y) = x^2 y - p_x x = \dfrac{(p_x)^2 y}{4y^2} - \dfrac{(p_x)^2}{2y} = -\dfrac{(p_x)^2}{4y}}$ となるが、これを y で偏微分すると、$\dfrac{(p_x)^2}{4y^2}$ で、元々の $\boxed{\dfrac{\partial(x^2 y)}{\partial y} = x^2}$ と一致する。次に p_x で偏微分すると $-\dfrac{p_x}{2y}$ となって $-x$ となる。

(2)　$\boxed{\tilde{f}(p_x, y) = \mathrm{e}^x y - p_x x = p_x - p_x \log\left(\dfrac{p_x}{y}\right)}$ となるが、これを y で偏微分すると（y に関係する部分 $p_x \log y$ を微分して）$p_x \times \dfrac{1}{y}$ となって、元々の $\boxed{\dfrac{\partial(\mathrm{e}^x y)}{\partial y} = \mathrm{e}^x}$ に一致する。p_x で偏微分すると、$\boxed{1 - \log\left(\dfrac{p_x}{y}\right) - p_x \dfrac{1}{\frac{p_x}{y}} \times \dfrac{1}{y} = -\log\left(\dfrac{p_x}{y}\right)}$ となって、これは確かに $-x$ である。

★【演習問題 2-8】の解答 .... （問題 p44、ヒント p1w）

$$\tilde{f}(p_x(x)) = f(x) - x p_x(x)$$

（x で微分）

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x}}_{p_x=p_x(x)} \frac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} - p_x(x) - x\frac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x}$$

（微分）

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}^2\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x^2}}_{p_x=p_x(x)} \left(\frac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \underbrace{\frac{\mathrm{d}\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x}}_{p_x=p_x(x)} \frac{\mathrm{d}^2 p_x(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} - 2\frac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x} - x\frac{\mathrm{d}^2 p_x(x)}{\mathrm{d}x^2} \tag{C.34}$$

[†3] ここでは抵抗などは考えずに考察したが、現実ではコンデンサをつなぐ導線にも抵抗があり、電荷が移動することによって電流が流れれば（つまり Q_1 が変化すれば）Joule 熱の形でエネルギーの損失が起こる。エネルギーが最低の状態に落ち着くとそれ以上エネルギーが低い状態には変われないから、そこが終状態となる。

ここで、$\boxed{\dfrac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x}=\dfrac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2}}$ と $\boxed{\underbrace{\dfrac{\mathrm{d}\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x}}_{p_x=p_x(x)}=-x}$ を代入して、

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}^2\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x^2}}_{p_x=p_x(x)}\left(\frac{\mathrm{d}p_x(x)}{\mathrm{d}x}\right)^2=-\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} \tag{C.35}$$

となるので、$\boxed{\dfrac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2}\geq 0}$ ならば $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}^2\tilde{f}(p_x)}{\mathrm{d}p_x^2}\leq 0}$ である。

★【演習問題 3-1】の解答 .... (問題 p73、ヒント p2w)

力は $P\,\mathrm{d}\vec{S}$ であるから、仕事は $P\,\mathrm{d}\vec{S}\cdot\mathrm{d}\vec{x}$ だが、この $\mathrm{d}\vec{S}\cdot\mathrm{d}\vec{x}$ は底面積が $\mathrm{d}\vec{S}$ な斜めになった直方体の体積であるから、$\mathrm{d}V$ と書ける。

★【演習問題 3-2】の解答 .... (問題 p73、ヒント p2w)

熱は「放射」でも伝わる。放射は電磁波であり、真空中でも伝わる。よって放射によって温度は一定になっていくので、「いつまでも冷めない」は間違いであり、要請は破れていない。

放射も伝わらないのならば、箱と物体の温度は同じにならない。この場合は箱は箱だけで、物体は物体だけで独自に「周囲の環境の影響を受けない状態」に置かれていると考えるべきである。放射さえ遮る真空（実在の真空ではない）が存在するなら、それは「系を均一でなくするメカニズム」として動作するので、この系は単純系ではない。

★【演習問題 4-1】の解答 .... (問題 p89、ヒント p2w)

3 K という低温熱源だけからエネルギーを得る機械は、熱力学第二法則に反する紛れもない永久機関である。おっさんは「永久機関じゃありませんよ」と言いつつ永久機関を売っている。このおっさんが「常温と 3K の温度差を使ってエネルギーを得ています」と言っていたならまだよかったのだが、(3 K の) 輻射の方からエネルギーを取り出すと言っているのでアウトである。

「エネルギーがある」ことと「エネルギーを取り出せる」ことは全く別物であることに注意しよう。

★【演習問題 5-1】の解答 .... (問題 p119、ヒント p2w)

ヒントの続きから、

$$\begin{aligned}
PV\left(1-b\frac{N}{V}\right)=&NRT-\frac{aN^2}{V}\left(1-b\frac{N}{V}\right)\\
\frac{PV}{NRT}=&\frac{1}{(1-b\frac{N}{V})}-\frac{aN}{VRT}\\
\frac{PV}{NRT}=&1+b\frac{N}{V}+b^2\frac{N^2}{V^2}+\cdots-\frac{a}{RT}\times\frac{N}{V}
\end{aligned} \tag{C.36}$$

となる。1 次の係数は $b-\dfrac{a}{RT}$、2 次以上の n 次の係数は b^n である。

★【演習問題 5-2】の解答．(問題 p119、ヒント p2w)

ヒントに書いた $\mathrm{d}U$ と仕事 $đW$ の間に $\boxed{\mathrm{d}U=-đW}$ が成り立つとして、

$$\begin{aligned}
\alpha c' T^{\alpha-1}\,\mathrm{d}T&=-\frac{T^\beta}{V}\,\mathrm{d}V\\
\alpha c' T^{\alpha-\beta-1}\,\mathrm{d}T+\frac{1}{V}\,\mathrm{d}V&=0\\
\frac{\alpha c'}{\alpha-\beta}T^{\alpha-\beta}+\log V&=C
\end{aligned} \tag{C.37}$$

となる。$\boxed{\alpha\neq\beta}$ なので、$\dfrac{\alpha c'}{\alpha-\beta}T^{\alpha-\beta}+\log V$ が一定になる。

★【演習問題 5-3】の解答．(問題 p119、ヒント p2w)

$\boxed{\alpha\neq 1}$ に注意して積分すると

$$\overbrace{cNR\,\mathrm{d}T}^{\mathrm{d}U}=-\frac{\overbrace{NRT}^{P}}{V^\alpha}\,\mathrm{d}V$$

$$c\frac{\mathrm{d}T}{T} = -V^{-\alpha}\,\mathrm{d}V$$
$$c\log T = \frac{1}{\alpha-1}V^{-\alpha+1} + C \qquad \text{(C.38)}$$

$\boxed{c\log T + \frac{1}{1-\alpha}V^{-\alpha+1} = \text{一定}}$という結果になる。

★【演習問題 5-4】の解答 .... (問題 p120)

断熱準静的操作では温度は体積の変化に応じて変化する従属変数である。したがって V で積分を行うときに定数扱いできない。断熱準静的操作で一定になるのは $\mathcal{S}$（後で S になる）なので、$\boxed{P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathcal{S}}}$ と計算すべきである。

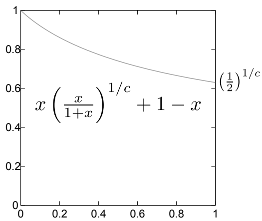
★【演習問題 5-5】の解答 .... (問題 p120)

(1) 最後の温度を T' とすると、$\boxed{T^cV = \text{一定}}$ だから、$\boxed{T^cV = (T')^c(2V)}$ なので、$\boxed{T' = \frac{T}{2^{1/c}}}$ である。

(2) $xV \to (x+1)V$ と膨張後の温度 T_1 は、$\boxed{T^c(xV) = (T_1)^c\,((x+1)V)}$ を満たすので、$\boxed{T_1 = T\left(\frac{x}{1+x}\right)^{1/c}}$ となる。

このあと、物質量 xN で温度 T_1 の気体と物質量 $(1-x)N$ で温度 T の理想気体を混ぜるから、その後平衡に達したときの温度を T_2 とすると、

$$\begin{aligned} T_2 =& xT\left(\frac{x}{1+x}\right)^{1/c} + (1-x)T \\ =& T\left(x\left(\frac{x}{1+x}\right)^{1/c} + 1 - x\right) \end{aligned} \qquad \text{(C.39)}$$



となる。この関数 $\left(x\left(\frac{x}{1+x}\right)^{1/c} + 1 - x\right)$ のグラフは上のようなもので、x が増加するにしたがって温度は下がる。始状態が温度も体積も等しく、終状態の体積が同じでも、途中経過が違えば終状態の温度が変化する例である（当然、仕事も違う）。

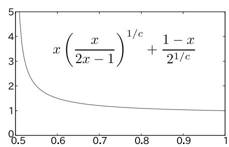
★【演習問題 5-6】の解答 .... (問題 p120)

(1) をやってから (2) の逆操作：前問の温度 $\boxed{T' = \frac{T}{2^{1/c}}}$ の状態から、体積 $2xV$ の方を $(2x-1)V$ に圧縮すると、温度が $\boxed{T_3 = T'\left(\frac{2xV}{(2x-1)V}\right)^{1/c} = T\left(\frac{x}{2x-1}\right)^{1/c}}$ となる。これで、温度 T_3 で物質量 xN の気体と、温度 T' で物質量 $(1-x)N$ の気体ができた。この二つを混ぜた結果温度が T_4 になるとすると、

$$T_4 = xT\left(\frac{x}{2x-1}\right)^{1/c} + (1-x)\frac{T}{2^{1/c}} = T\left(x\left(\frac{x}{2x-1}\right)^{1/c} + \frac{1-x}{2^{1/c}}\right) \qquad \text{(C.40)}$$

となる。

この関数 $x\left(\frac{x}{2x-1}\right)^{1/c} + \frac{1-x}{2^{1/c}}$ のグラフは右のようなもので、$\boxed{x = 1}$ のとき以外は 1 より大きい。$\boxed{x = 1}$ は行き帰り準静的操作を行った場合に対応するので温度は変化しないので、これはもっともな結果である。



(2) をやってから (1) の逆操作：温度 $\boxed{T_2 = T\left(x\left(\frac{x}{1+x}\right)^{1/c} + 1 - x\right)}$ から体積を V に圧縮するので、温度は $\boxed{T_4 = T_2 \times 2^{1/c} = T\left(x\left(\frac{x}{1+x}\right)^{1/c} + 1 - x\right) \times 2^{1/c}}$ となる。これも T より大きい（この関数のグラフは演習問題【5-5】の解答に描いたグラフの $2^{1/c}$ 倍である)。

★【演習問題 5-7】の解答 .... （問題 p121）

断熱されているので、気体が正の仕事をするなら温度が下がり、負の仕事をするなら温度が上がる。（い）では仕事をしないので温度は変化しない（気体が理想気体であることに注意)。（あ）では気体の圧力と運動方向が同じだから仕事は正、（う）では逆に仕事が負。よって温度は、（あ）では下がり、（う）では上がる。

「断熱膨張だから温度は下がる」などと短絡的に考えないように。

★【演習問題 5-8】の解答 .... （問題 p121、ヒント p2w）

ヒントから、

$$U_{\mathrm{A}}(T; V_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{A}}) + cN_{\mathrm{E}}RT = W + U_{\mathrm{A}}\left(T'; V_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{A}}\right) + cN_{\mathrm{E}}RT' \tag{C.41}$$

が成り立つが、$\boxed{N_{\mathrm{E}} \to \infty}$ の極限では N_{E} が増えても変わらない W や U_{A} の変化の部分は無視してよいから、$\boxed{T = T'}$ となる。N_{E} が大きくなると、仕事 W 程度では系 E の温度を上げることはできない。よって、系 E は温度 T が一定の環境（すなわち熱浴）の役割を担うことになる。こうして、系 A は $\boxed{T; V_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{A}}}$ から始まって温度 T の熱浴に接触しつつ元の状態に戻ってきて、その間に負の仕事をする。すなわち系 A に関して Kelvin の原理が成り立つ。

★【演習問題 6-1】の解答 .... （問題 p134、ヒント p3w）

ヒントの二つの Helmholtz 自由エネルギーの差 (C.4)−(C.5) を計算すると

$$\begin{aligned}
&-N_1RT\log\left(\frac{V_1}{N_1}\right) + N_1f(T) - N_2RT\log\left(\frac{V_2}{N_2}\right) + N_2f(T)\\
&+ (N_1+N_1)RT\log\left(\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}\right) - (N_1+N_2)f(T)\\
=&-N_1RT\log\left(\frac{V_1}{N_1}\times\frac{N_1+N_2}{V_1+V_1}\right) - N_2RT\log\left(\frac{V_2}{N_2}\times\frac{N_1+N_2}{V_1+V_1}\right)
\end{aligned} \tag{C.42}$$

になる。ただしこれは「最大仕事」であり、実際の仕事はこれより小さいだろう。F はポテンシャルエネルギーのようなものだが、その変化量が正しく仕事になるのは等温準静的操作のときのみである。

最大仕事が 0 になる（つまり、どうやっても正の仕事ができない）のは log の中身が 1 になるとき、つまり $\boxed{\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}}$ のとき。このときは最初から圧力が等しいため気体の移動が起こらない。

★【演習問題 6-2】の解答 .... （問題 p134）

$\boxed{P = -\frac{\partial F}{\partial V}}$ を解いて

$$F = -\int f\left(\frac{V}{N}\right)T\,\mathrm{d}V + Ng(T) = -N\mathcal{F}\left(\frac{V}{N}\right)T + Ng(T) \tag{C.43}$$

となる。ただし、$g(T)$ は任意の温度の関数（ここでは未定)。示量性から、g を含む項は N の 1 次式でなくてはいけない。

★【演習問題6-3】の解答 (問題 p134、ヒント p3w)

ヒントにあるように $\boxed{F = V\frac{\partial F}{\partial V} + N\frac{\partial F}{\partial N}}$ を V で微分すると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial V} =& \frac{\partial F}{\partial V} + V\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} + N\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}\\ 0 =& V\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} + N\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}\end{aligned}$$

となる。同様に $\boxed{0 = N\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} + V\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V}}$ も出るので、

$$\frac{V}{N}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{N}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \tag{C.44}$$

とわかる。N, V は正なので、式 $\boxed{\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0}$ と $\boxed{\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} > 0}$ は同値である。

★【演習問題7-1】の解答 (問題 p147)

この場合も気体のする仕事は（あ）は正、（い）は0、（う）は負である。終状態は同じなので、（あ）では正の熱を吸収し、（い）では熱の移動がなく、（う）は負の熱を吸収する。

★【演習問題7-2】の解答 (問題 p147、ヒント p3w)

等温の場合、$\boxed{PV = 一定}$ から

$$\begin{aligned}\mathrm{d}P\,V + P\,\mathrm{d}V =& 0\\ \mathrm{d}P\,V =& -P\,\mathrm{d}V\\ \frac{V}{P} =& -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P}\\ \frac{1}{P} =& -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P}\end{aligned} \tag{C.45}$$

同様に断熱の場合、$\boxed{PV^\gamma = 一定}$ より、

$$\begin{aligned}\mathrm{d}P\,V^\gamma + \gamma P V^{\gamma-1}\,\mathrm{d}V =& 0\\ -\gamma P V^{\gamma-1}\,\mathrm{d}V =& \mathrm{d}P\,V^\gamma\\ -\gamma\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} =& \frac{V}{P}\\ -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} =& \frac{1}{\gamma P}\end{aligned} \tag{C.46}$$

等温の場合と断熱の場合で圧縮率は γ 倍違う。

★【演習問題7-3】の解答 (問題 p147)

$\boxed{Q = \Delta U - \Delta F}$ である。ΔU と ΔF を計算するとき、V に依存しない量は省いていい。

$$Q = \overbrace{\alpha T^4(V' - V)}^{\Delta U} + \overbrace{\frac{\alpha}{3}T^4(V' - V)}^{-\Delta F} = \frac{4\alpha}{3}T^4(V' - V) \tag{C.47}$$

となる。

★【演習問題7-4】の解答 (問題 p147)

この系の場合、温度が変わらないなら $\boxed{\Delta U = 0}$ なので、計算すべきは $-\Delta F$ であり、(C.43) を → p12w 使って

$$Q = \overbrace{-N\mathcal{F}\left(\frac{V}{N}\right)T + N\mathcal{F}\left(\frac{V'}{N}\right)T}^{-\Delta F} = NT\left(\mathcal{F}\left(\frac{V'}{N}\right) - \mathcal{F}\left(\frac{V}{N}\right)\right) \tag{C.48}$$

となる。

★【演習問題8-1】の解答 （問題 p167、ヒント p3w）

$T_{低}$ で捨てられる熱を再利用する、もう一つのCarnotサイクルを運転するために、さらに低い温度 $T_{低低}$ の熱源（もう一つのCarnotサイクルが熱を捨てる先）が必要となる。だから、「いくらでもエネルギーを取り出せる」ためには「いくらでも低い温度の熱源」が必要。その低い温度の熱源が用意できないからみんな苦労している。

★【演習問題8-2】の解答 （問題 p167）

【問い】7-1の答えである (B.69) を使って、→ p143

$$Q_{高小\to高大} = NRT_{高}\log\left(\frac{V_{高大}-bN}{V_{高小}-bN}\right) \tag{C.49}$$

$$Q_{低大\to低小} = NRT_{低}\log\left(\frac{V_{低小}-bN}{V_{低大}-bN}\right) \tag{C.50}$$

とわかる。吸熱比は

$$\frac{-Q_{低大\to低小}}{Q_{高小\to高大}} = \frac{NRT_{低}\log\left(\frac{V_{低大}-bN}{V_{低小}-bN}\right)}{NRT_{高}\log\left(\frac{V_{高大}-bN}{V_{高小}-bN}\right)} \tag{C.51}$$

である。ここで、van der Waals気体の断熱準静的操作では(5.25) で求めたPoissonの関係式に似た式 $\boxed{T^c(V-bN)=一定}$ から→ p109　→ p108

$$(T_{低})^c(V_{低大}-bN) = (T_{高})^c(V_{高大}-bN) \tag{C.52}$$

$$(T_{低})^c(V_{低小}-bN) = (T_{高})^c(V_{高小}-bN) \tag{C.53}$$

が得られるから、

$$\frac{V_{低大}-bN}{V_{低小}-bN} = \frac{V_{高大}-bN}{V_{高小}-bN} \tag{C.54}$$

が導かれ、これから吸熱比は $\dfrac{T_{低}}{T_{高}}$ になる。

★【演習問題8-3】の解答 （問題 p168）

(C.47) を使うと、$\boxed{T_{低};V_{低大}} \xrightarrow{等温準静} \boxed{T_{低};V_{低小}}$ と $\boxed{T_{高};V_{高小}} \xrightarrow{等温準静} \boxed{T_{高};V_{高大}}$ との吸熱比は

$$\frac{-Q_{低大\to低小}}{Q_{高小\to高大}} = \frac{\frac{4\alpha}{3}(T_{低})^4\left(V_{低大}-V_{低小}\right)}{\frac{4\alpha}{3}(T_{高})^4\left(V_{高大}-V_{高小}\right)} = \frac{(T_{低})^4\left(V_{低大}-V_{低小}\right)}{(T_{高})^4\left(V_{高大}-V_{高小}\right)} \tag{C.55}$$

である。一方、光子気体の断熱準静的操作では T^3V が一定なので、

$$(T_{高})^3V_{高大} = (T_{低})^3V_{低大} \tag{C.56}$$

$$(T_{高})^3V_{高小} = (T_{低})^3V_{低小} \tag{C.57}$$

から、

$$(T_{高})^3\left(V_{高大}-V_{高小}\right) = (T_{低})^3\left(V_{低大}-V_{低小}\right) \tag{C.58}$$

が成り立つので、吸熱比は $\dfrac{T_{低}}{T_{高}}$ になる。

★【演習問題 8-4】の解答 …… (問題 p168)

(C.48) を使うと、

$$\frac{-Q_{低大\to低小}}{Q_{高小\to高大}}=\frac{NT_{低}\left(\mathcal{F}\left(\frac{V_{低大}}{N}\right)-\mathcal{F}\left(\frac{V_{低小}}{N}\right)\right)}{NT_{高}\left(\mathcal{F}\left(\frac{V_{高大}}{N}\right)-\mathcal{F}\left(\frac{V_{高小}}{N}\right)\right)}=\frac{T_{低}}{T_{高}}\times\frac{\left(\mathcal{F}\left(\frac{V_{低大}}{N}\right)-\mathcal{F}\left(\frac{V_{低小}}{N}\right)\right)}{\left(\mathcal{F}\left(\frac{V_{高大}}{N}\right)-\mathcal{F}\left(\frac{V_{高小}}{N}\right)\right)} \tag{C.59}$$

である。一方、断熱準静的操作では $cR\log T+\mathcal{F}\left(\frac{V}{N}\right)$ が一定なので、

$$cR\log T_{低}+\mathcal{F}\left(\frac{V_{低大}}{N}\right)=cR\log T_{高}+\mathcal{F}\left(\frac{V_{高大}}{N}\right) \tag{C.60}$$

$$cR\log T_{低}+\mathcal{F}\left(\frac{V_{低小}}{N}\right)=cR\log T_{高}+\mathcal{F}\left(\frac{V_{高小}}{N}\right) \tag{C.61}$$

で辺々引くことにより、

$$\mathcal{F}\left(\frac{V_{低大}}{N}\right)-\mathcal{F}\left(\frac{V_{低小}}{N}\right)=\mathcal{F}\left(\frac{V_{高大}}{N}\right)-\mathcal{F}\left(\frac{V_{高小}}{N}\right) \tag{C.62}$$

が成り立つので、吸熱比は $\frac{T_{低}}{T_{高}}$ になる。

★【演習問題 8-5】の解答 …… (問題 p168)

もし $\boxed{f(T_1)=f(T_2)}$ となるような温度 T_1,T_2 となる温度があったとすると、これらの温度の熱浴を用いて Carnot サイクルを回すと、吸熱比 $\frac{Q_{\rm out}}{Q_{\rm in}}$ が 1 になる。このとき、$\boxed{Q_{\rm in}=Q_{\rm out}}$ だから Carnot サイクルがする仕事は 0 である。逆回転させると、仕事をまったくせずに低温から高温へ熱を移動させることができてしまい、Clausius の原理に反する。

★【演習問題 8-6】の解答 …… (問題 p168、ヒント p3w)

ヒントの計算を実行すると、

$$Q_{\rm in(a\to b)}=cNR\left(\frac{P_2V_1-P_1V_1}{NR}\right)=c(P_2-P_1)V_1 \tag{C.63}$$

$$Q_{\rm in(b\to c)}=cNR\left(\frac{P_2V_2-P_2V_1}{NR}\right)+P_2(V_2-V_1)=(c+1)P_2(V_2-V_1) \tag{C.64}$$

となる。これから、

$$Q_{\rm in}=c(P_2-P_1)V_1+(c+1)P_2(V_2-V_1) \tag{C.65}$$

である。仕事はグラフの面積から $\boxed{W=(P_2-P_1)(V_2-V_1)}$ [†4] なので、効率は

$$\frac{(P_2-P_1)(V_2-V_1)}{c(P_2-P_1)V_1+(c+1)P_2(V_2-V_1)} \tag{C.66}$$

★【演習問題 9-1】の解答 …… (問題 p196、ヒント p3w)

断熱準静的操作ではエントロピーは変化しないので $\boxed{S_{\rm A}=S_{\rm B}}$ を使うとヒントの(C.6) から → p3w

$$U_{\rm A}-U_{\rm C}-T(S_{\rm A}-\overbrace{S_{\rm C}}^{S_{\rm B}})\le 0$$

$$U_{\rm A}-U_{\rm C}\le T\left(S_{\rm A}-S_{\rm C}\right) \tag{C.67}$$

が言える。「C→A で内部エネルギーが増える」が仮定されていたから、$\boxed{U_{\rm A}-U_{\rm C}>0}$ であり、これから $\boxed{S_{\rm A}-S_{\rm C}>0}$ がわかる（つまり C→A でエントロピーも増える）。

[†4] これは $Q_{\rm in}-Q_{\rm out}$ を計算して検算できる。

★【演習問題 9-2】の解答 （問題 p196）

(1)

$$S = -\frac{\partial F[T;V,N]}{\partial T} = 2NkT\sqrt{R^2-(V-V_0)^2} \tag{C.68}$$

(2)

$$P = -\frac{\partial F[T;V,N]}{\partial V} = NkT^2\frac{-2(V-V_0)}{2\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}} = -\frac{NkT^2(V-V_0)}{\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}} \tag{C.69}$$

(3)　圧力は正でなくてはいけないから、$\boxed{V<V_0}$。また、$\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}$ のルートの中身が 0 以下になってはいけないから、$\boxed{V_0-R<V}$。よって、$\boxed{V_0-R<V<V_0}$

(4)　$\boxed{U=F+TS}$ だから

$$\begin{aligned}U =& -NkT^2\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}+T\times 2NkT\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}\\ =& NkT^2\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}\end{aligned} \tag{C.70}$$

となるが、S,V,N で表さなくてはいけない。

(C.68) から $\boxed{T=\frac{S}{2Nk\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}}}$ という式を作って代入して、

$$U = \frac{S^2}{4Nk\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}} \tag{C.71}$$

(5)

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{2}\frac{S^2\times(-2(V-V_0))}{4Nk\left(R^2-(V-V_0)^2\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{S^2(V-V_0)}{4Nk\left(R^2-(V-V_0)^2\right)^{\frac{3}{2}}} \tag{C.72}$$

であるが、(C.68) を使うと、

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{NkT^2(V-V_0)}{\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}} \tag{C.73}$$

となって (C.69) の P に -1 を掛けたものになる。

(6)　$\boxed{\frac{\partial U}{\partial S}=T}$ となって温度が出てくるはず。微分すると

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{S}{2Nk\sqrt{R^2-(V-V_0)^2}} \tag{C.74}$$

となって、温度が出てくることが確認できる。

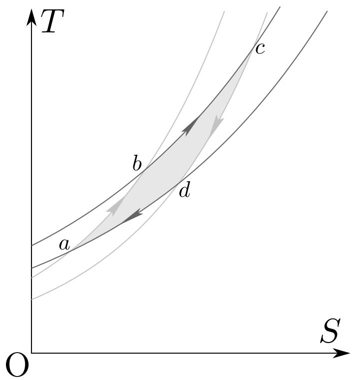
★【演習問題 9-3】の解答 （問題 p196、ヒント p3w）

S を横軸にするので $T=$ の形に書き直すと、

$$\begin{cases}\text{体積一定の操作中は}\ \boxed{T=\left(\frac{\xi N}{V}\right)^{1/c}\exp\left(\frac{S}{cNR}\right)}\\ \text{圧力一定の操作中は}\ \boxed{T=\left(\frac{\xi P}{R}\right)^{1/(c+1)}\exp\left(\frac{S}{(c+1)NR}\right)}\end{cases}$$

が成り立つ。係数が違うが、どちらも指数関数となる。

グラフにすると以下のようになる（傾きが大きい方が体積一定の曲線）



★【演習問題 9-4】の解答 (問題 p196、ヒント p4w)

ヒントに書いたように (2) において Helmholtz 自由エネルギーが変化しないことから、

$$
\begin{aligned}
-NRT\log\left(\frac{T^c x_1 V_1}{N}\right) - NRT\log\left(\frac{T^c x_2 V_2}{N}\right)&\\
= -NRT\log\left(\frac{T^c x_1' V_1}{N}\right) - NRT\log\left(\frac{T^c x_2' V_2}{N}\right)&\\
-N\log x_1 - N\log x_2 =& -N\log x_1' - N\log x_2'\\
x_1 x_2 =& x_1' x_2'\\
\frac{x_1}{x_1'} =& \frac{x_2'}{x_2} \qquad \text{(C.75)}
\end{aligned}
$$

が (2) からくる条件である。

ヒントの(C.7) から、
→ p4w

$$
\frac{x_1}{x_1'} = \left(\frac{T_1}{T_1'}\right)^c,\quad \frac{x_2}{x_2'} = \left(\frac{T_2}{T_2'}\right)^c \qquad \text{(C.76)}
$$

もわかる。内部エネルギーは $\boxed{U = cNRT_1 + cNRT_2}$ から

$$
\begin{aligned}
U' = cNRT_1' + cNRT_2' =& cNRT_1\left(\frac{x_1'}{x_1}\right)^{\frac{1}{c}} + cNRT_2\left(\frac{x_2'}{x_2}\right)^{\frac{1}{c}}\\
=& cNRT_1\left(\frac{x_1'}{x_1}\right)^{\frac{1}{c}} + cNRT_2\left(\frac{x_1}{x_1'}\right)^{\frac{1}{c}} \qquad \text{(C.77)}
\end{aligned}
$$

となる。これからわかるのは、一連の操作を使って、系 1 の内部エネルギーを $\left(\frac{x_1'}{x_1}\right)^{\frac{1}{c}}$ 倍して、系 2 の内部エネルギーをその逆数 $\left(\frac{x_1}{x_1'}\right)^{\frac{1}{c}}$ 倍することができる、ということである。この操作は温度の積 T_1T_2 を変えないが、和 $T_1 + T_2$ は変える。相加平均と相乗平均の関係により $\frac{T_1+T_2}{2} \geq \sqrt{T_1T_2}$ であり、$T_1 + T_2$ が最小になるのは $\boxed{T_1 = T_2}$ のときであるから、こうなるともう内部エネルギーは下げられない。

★【演習問題 10-1】の解答 .... （問題 p224、ヒント p4w）

$$-P=\left(\frac{\partial U[S,V,N]}{\partial V}\right)_{S,N}=-\,NR\left(\frac{\xi N}{V}\right)^{(1/c)}\times\frac{1}{V}\exp\left(\frac{S}{cNR}\right) \tag{C.78}$$

$$T=\left(\frac{\partial U[S,V,N]}{\partial S}\right)_{V,N}=\left(\frac{\xi N}{V}\right)^{(1/c)}\exp\left(\frac{S}{cNR}\right) \tag{C.79}$$

辺々割り算して、

$$-\frac{P}{T}=-\,\frac{NR}{V} \tag{C.80}$$

となって $\boxed{PV=NRT}$ が出てくる。

★【演習問題 10-2】の解答 .... （問題 p224、ヒント p4w）

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V \tag{C.81}$$

で、$\boxed{NC_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$ と Maxwell の関係式 $\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$ を代入すれば、

$$\mathrm{d}S=\frac{NC_V}{T}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V \tag{C.82}$$

となる。

★【演習問題 10-3】の解答 .... （問題 p224、ヒント p4w）

ヒントより、問題の式は

$$\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N}=-P(T;V,N)-\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N}\underbrace{\left(\frac{\partial T(S,V,N)}{\partial V}\right)_{S,N}}_{S=S(T;V,N)} \tag{C.83}$$

となる。(9.45) → p188 すなわち $\boxed{\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N}=T\left(\frac{\partial S(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N}}$ を代入して

$$\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N}=-P(T;V,N)-T\left(\frac{\partial S(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N}\underbrace{\left(\frac{\partial T(S,V,N)}{\partial V}\right)_{S,N}}_{S=S(T;V,N)} \tag{C.84}$$

となるが、偏微分の関係 $\boxed{\left(\frac{\partial S(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N}\underbrace{\left(\frac{\partial T(S,V,N)}{\partial V}\right)_{S,N}}_{S=S(T;V,N)}=-\left(\frac{\partial S(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N}}$ を用いて

$$\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N}=-P(T;V,N)+T\left(\frac{\partial S(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N} \tag{C.85}$$

となる。後は Maxwell の関係式を使えばエネルギー方程式(10.30) → p212 になる。

★【演習問題 10-4】の解答 . . . . (問題 p224)

(1) エネルギー方程式を導いたのと同様に、$\boxed{K = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_\ell + \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T}$ を導くことができる。ところが K は T に比例するから、$\boxed{K = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_\ell}$ となって $\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T = 0}$ である。張力の式 $\boxed{K = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_\ell + \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T}$ の第 2 項が 0 なのだから、張力は全てエントロピー的な力であると言ってよい。

(2) 断熱的に伸ばすのだから、そのときには $\boxed{\mathrm{d}U = K\,\mathrm{d}\ell}$ より、内部エネルギーが増える。ということは温度が上がる。

★【演習問題 10-5】の解答 . . . . (問題 p224、ヒント p4w)

ヒントのエネルギー方程式から、内部エネルギーは $\boxed{U(T;\ell) = \alpha T + B(\ell)}$ と決まる（$B(\ell)$ は $b(\ell)$ の原始関数)。Helmholtz 自由エネルギーはヒントの(C.8) を解いて決める。一つめの式から
→ p4w

$$F[T;\ell] = A(\ell)T + B(\ell) + f(T) \tag{C.86}$$

となる（$A(\ell)$ は $a(\ell)$ の原始関数で、$f(T)$ は任意の T の関数)。これを(C.8) の二つめの微分方程式に入れて、
→ p4w

$$-T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{A(\ell)T+B(\ell)+f(T)}{T}\right)}{\partial T}\right)_\ell = \alpha T + B(\ell)$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{B(\ell)+f(T)}{T}\right)}{\partial T}\right)_\ell = -\frac{\alpha}{T} - \frac{B(\ell)}{T^2}$$

$$\frac{B(\ell)+f(T)}{T} = -\alpha\log T + \frac{B(\ell)}{T} + C \quad (C\text{ は積分定数})$$

$$f(T) = -\alpha T\log T + CT \tag{C.87}$$

よって、

$$F[T;\ell] = A(\ell)T + B(\ell) - \alpha T\log T + CT \tag{C.88}$$

と決まる。

(1) での吸熱は $\Delta(U-F)$ だから、

$$\begin{aligned} Q_{\text{in 高}} =& \overbrace{B(\ell_{高短}) - B(\ell_{高長})}^{\Delta U} - \overbrace{\left(A(\ell_{高短})T_{高} + B(\ell_{高短})\right) - \left(A(\ell_{高長})T_{高} + B(\ell_{高長})\right)}^{\Delta F} \\ =& T_{高}\left(A(\ell_{高長}) - A(\ell_{高短})\right) \end{aligned} \tag{C.89}$$

となり、(3) での吸熱も同様に、

$$Q_{\text{out 低}} = T_{低}\left(A(\ell_{低長}) - A(\ell_{低短})\right) \tag{C.90}$$

である。

断熱準静的操作では

$$S(T;\ell) = -\left(\frac{\partial F[T;\ell]}{\partial T}\right)_\ell = -A(\ell) + \alpha + \alpha\log T - C \tag{C.91}$$

が一定になるから

$$\begin{aligned}-A(\ell_{高短})+\alpha+\alpha\log T_{高}-C=&-A(\ell_{低短})+\alpha+\alpha\log T_{低}-C\\ -A(\ell_{高短})+A(\ell_{低短})=&\alpha\log T_{低}-\alpha\log T_{高}\end{aligned}\tag{C.92}$$

が成り立つ。同様に、

$$-A(\ell_{高長})+A(\ell_{低長})=\alpha\log T_{低}-\alpha\log T_{高}\tag{C.93}$$

が成り立つから、

$$\begin{aligned}-A(\ell_{高短})+A(\ell_{低短})=&-A(\ell_{高長})+A(\ell_{低長})\\ A(\ell_{高長})-A(\ell_{高短})=&A(\ell_{低長})-A(\ell_{低短})\end{aligned}\tag{C.94}$$

が言える。これから

$$\frac{Q_{\mathrm{out}\,低}}{Q_{\mathrm{in}\,高}}=\frac{T_{低}}{T_{高}}\tag{C.95}$$

が言えた。

★【演習問題 10-6】の解答 .... （問題 p225、ヒント p4w）

(1)　F の全微分が

$$\mathrm{d}F=-S(T;L_x,L_y)\,\mathrm{d}T+\underbrace{\sigma(T)L_x\,\mathrm{d}L_y+\sigma(T)L_y\,\mathrm{d}L_x}_{=\sigma(T)\mathrm{d}(L_xL_y)}\tag{C.96}$$

となるが、後ろの 2 項は面積を $\boxed{\Sigma=L_xL_y}$ とすると $\sigma(T)\,\mathrm{d}\Sigma$ とまとめることができる（【演習問題 2-6】の解答を参照）→ p9 ので、

$$\mathrm{d}F=-S(T;L_x,L_y)\,\mathrm{d}T+\sigma(T)\,\mathrm{d}\Sigma\tag{C.97}$$

となる。よって S が $T;\Sigma$ の関数になっていれば、変数は $T;\Sigma$ の二つになる。

ヒントの(C.9) → p4w と(C.10) → p4w から

$$\sigma'(T)L_y+\left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_x}\right)_{T;L_y}=0,\qquad \sigma'(T)L_x+\left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_y}\right)_{T;L_y}=0\tag{C.98}$$

となるから、

$$L_x\left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_x}\right)_{T;L_y}=L_y\left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_y}\right)_{T;L_y}\tag{C.99}$$

が結論できる。これは S が T と Σ の関数であること（縦横比 $\boxed{R=\frac{L_y}{L_x}}$ の関数ではないこと）を意味する [†5]。よって $S(T;\Sigma)$ となり、系は $T;\Sigma$ の二つの変数を独立変数とする系となる。

---

†5 $\boxed{S(T;L_x(\Sigma,R),L_y(\Sigma,R))}$ を R で微分して 0 という式を作ると (C.99) になる。

(2)　上と同様に(C.9) と(C.10)から
→ p4w　→ p4w

$$\left(\frac{\partial f(T,L_x)}{\partial T}\right)_{L_x}+\left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_x}\right)_{T;L_y}=0,\qquad \left(\frac{\partial g(T,L_y)}{\partial T}\right)_{L_y}+\left(\frac{\partial S(T;L_x,L_y)}{\partial L_y}\right)_{T;L_y}=0 \tag{C.100}$$

が成り立たなくてはいけない。これは $S(T;L_x,L_y)$ が「L_x で微分すると L_y 依存性がなくなり、L_y で微分すると L_x 依存性がなくなる」関数であるということだから、F の全微分が

$$\mathrm{d}F=-\overbrace{(S_x(T;L_x)+S_y(T;L_y))}^{S(T;L_x,L_y)}\mathrm{d}T+f(T,L_x)\,\mathrm{d}L_x+g(T,L_y)\,\mathrm{d}L_y \tag{C.101}$$

となり、$T;L_x$ の関数の部分と $T;L_y$ の関数の部分にきれいに分離してしまう。

★【演習問題 10-7】の解答 .... (問題 p225)

Helmholtz 自由エネルギーの微分は

$$A_1\,\mathrm{d}x\underbrace{\frac{\partial F_1[T;V_1,N_1]}{\partial V_1}}_{-P_1}-A_2\,\mathrm{d}x\underbrace{\frac{\partial F_2[T;V_2,N_2]}{\partial V_2}}_{-P_2}-Mg\,\mathrm{d}x=0 \tag{C.102}$$

となるので、平衡条件は $\boxed{P_2A_2=P_1A_1+Mg}$ となる。

★【演習問題 10-8】の解答 .... (問題 p225、ヒント p4w)

まず T で微分して 0 と置くと、

$$cL^2\int_0^H \mathrm{d}z\,\rho(z)R\frac{1}{T}+\lambda_1 cNR=0 \tag{C.103}$$

で $\displaystyle\int_0^H \mathrm{d}z\,\rho(z)=N$ なので、

$$\frac{cL^2NR}{T}=-\lambda_1 cNR \tag{C.104}$$

となって $\lambda_1=-\dfrac{L^2}{T}$ がまずわかる。

$\rho(z)$ に関する Euler-Lagrange 方程式を作ると、

$$L^2R\log\left(\frac{T^c}{\xi\rho(z)}\right)-L^2R+\lambda_1Mgz+\lambda_2=0 \tag{C.105}$$

より、

$$\begin{aligned}\log\left(\frac{T^c}{\xi\rho(z)}\right)-1-\frac{Mgz}{RT}+\frac{\lambda_2}{L^2R}&=0\\ \log\left(\frac{T^c}{\xi\rho(z)}\right)&=1+\frac{Mgz}{RT}-\frac{\lambda_2}{L^2R}\\ \frac{T^c}{\xi\rho(z)}&=\exp\left(1+\frac{Mgz}{RT}-\frac{\lambda_2}{L^2R}\right)\\ \rho(z)&=\underbrace{\frac{\xi}{T^c}\exp\left(-1+\frac{\lambda_2}{L^2R}\right)}_{\rho_0}\exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)\end{aligned} \tag{C.106}$$

これから答えは

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \tag{C.107}$$

の形になることがわかった。λ_2 の値は条件 $\boxed{N = \rho_0 \int_0^H \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)}$ を満たすように決まる。

エネルギー最小という条件を求めると、気体が全て $z=0$ に集まった状態になってしまうが、それはむしろエントロピーが小さい状態である。

★【演習問題 11-1】の解答 .... （問題 p248、ヒント p5w）

ヒントの(C.12)を N_1 で微分して、
→ p5w

$$\begin{aligned} &-RT\log\left(\frac{T^cV_1}{\xi N_1}\right) - N_1RT\times\left(-\frac{1}{N_1}\right)\\ &+RT\log\left(\frac{T^c(V-V_1)}{\xi(N-N_1)}\right) - (N-N_1)RT\times\frac{1}{N-N_1}\\ =&RT\log\left(\frac{N_1}{V_1}\times\frac{V-V_1}{N-N_1}\right) = 0 \end{aligned} \tag{C.108}$$

を、(C.12)を V_1 で微分して
→ p5w

$$-N_1RT\times\frac{1}{V_1} - (N-N_1)RT\times\left(-\frac{1}{V-V_1}\right) = 0 \tag{C.109}$$

を得る。この二つはどちらも $\boxed{\frac{N_1}{V_1} = \frac{N-N_1}{V-V_1}}$ なら満たされてしまう、同値な式である。よって答えは一つに決まらない。

★【演習問題 11-2】の解答 .... （問題 p248、ヒント p5w）

自由膨張すると温度は変わらずに体積が $(1-x)V \rightarrow V$ と変化するから、エントロピーは $\boxed{S_2 = (1-x)NR\log\left(\frac{T^cV}{\xi(1-x)N}\right)}$ である。これと元のエントロピーの差は

$$\begin{aligned} S_2 - S_0 =&(1-x)NR\log\left(\frac{T^cV}{\xi(1-x)N}\right) - NR\log\left(\frac{T^cV}{\xi N}\right)\\ =&-xNR\log\left(\frac{T^cV}{\xi N}\right) - (1-x)NR\log(1-x) \end{aligned} \tag{C.110}$$

であるから、$xNR\log\left(\frac{T^cV}{\xi N}\right) + (1-x)NR\log(1-x)$ だけエントロピーを増大させればよい。

★【演習問題 12-1】の解答 .... （問題 p267、ヒント p5w）

ヒントの計算により、

$$\left(\frac{\partial H(T,P;N)}{\partial P}\right)_{T;N} = T\left(\frac{\partial S(T,P;N)}{\partial P}\right)_{T;N} + V(T,P;N) \tag{C.111}$$

という式が作られる。

Maxwell の関係式 $\boxed{\left(\frac{\partial S(T,P;N)}{\partial P}\right)_{T;N} = -\left(\frac{\partial V(T,P;N)}{\partial T}\right)_{P;N}}$ を使って、
→ p264

$$\left(\frac{\partial H(T,P;N)}{\partial P}\right)_{T;N} = -T\left(\frac{\partial V(T,P;N)}{\partial T}\right)_{P;N} + V(T,P;N) = -T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{V(T,P;N)}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P;N} \tag{C.112}$$

★【演習問題 12-2】の解答 . . . . (問題 p268、ヒント p5w)

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \tag{C.113}$$

で、$\boxed{NC_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}$ と Maxwell の関係式 $\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$ を代入すれば、

$$\mathrm{d}S = \frac{NC_P}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \tag{C.114}$$

となる。

★【演習問題 12-3】の解答 . . . . (問題 p268)

(1) $$\left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial P}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial H[P;S]}{\partial P}\right)_S}_{S=S(T,P)} + \underbrace{\left(\frac{\partial H[P;S]}{\partial S}\right)_P}_{S=S(T,P)} \left(\frac{\partial S(T,P)}{\partial P}\right)_T$$

(2) (1) の答えに、$\boxed{\left(\frac{\partial H[P;S]}{\partial P}\right)_S = V}$ と $\boxed{\left(\frac{\partial H(P;S)}{\partial S}\right)_P = T}$ を使い、さらに Maxwell の関係式から $\boxed{-\left(\frac{\partial S(T,P)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial T}\right)_P}$ であることを使うと、

$$V - T\left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial T}\right)_P = 0$$

であれば右辺が 0 になることがわかる。

★【演習問題 12-4】の解答 . . . . (問題 p268)

何を独立変数と考えているかが大事である。$T;V,N$ を独立変数と考えているなら、$\boxed{\frac{\partial F}{\partial N} = \mu}$ は正しい。しかしその場合右辺は $P(T;V,N)V + \mu(T;V,N)N$ と考えなくてはいけない。

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial(P(T;V,N)V + \mu(T;V,N)N)}{\partial N}\right)_{T;V}\\ &= \left(\frac{\partial P(T;V,N)}{\partial N}\right)_{T;V} V + \left(\frac{\partial \mu(T;V,N)}{\partial N}\right)_{T;V} N + \mu(T;V,N)\end{aligned} \tag{C.115}$$

となるが、Maxwell の関係式から $\boxed{\left(\frac{\partial P(T;V,N)}{\partial N}\right)_{T;V} = \left(\frac{\partial \mu(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N}}$ なので、右辺は

$$= \left(\frac{\partial \mu(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N} V + \left(\frac{\partial \mu(T;V,N)}{\partial N}\right)_{T;V} N + \mu(T;V,N) \tag{C.116}$$

となる。ところで μ は示強変数なので、示強変数に対する Euler の関係式(B.32)→ p344が成り立つ。すなわち、

$$\left(\frac{\partial \mu(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T;N} V + \left(\frac{\partial \mu(T;V,N)}{\partial N}\right)_{T;V} N = 0 \tag{C.117}$$

である。この結果右辺の微分は $\mu(T;V,N)$ のみが残る。問題文の思考過程は、右辺の微分が μ になることは正しいが、それは P, V, μ が定数だからではなく、その部分の微分が相殺するからである。

★【演習問題 12-5】の解答 .... （問題 p268）

$$\left(\frac{\partial T(P;H)}{\partial P}\right)_H\left(\frac{\partial P(T;H)}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial T}\right)_P=-1 \tag{C.118}$$

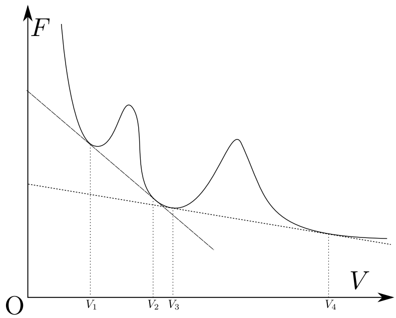
より、

$$\left(\frac{\partial T(P;H)}{\partial P}\right)_H\left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial P}\right)_T \tag{C.119}$$

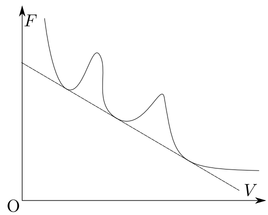
となる。$\left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial T}\right)_P$ は定圧熱容量であり0ではないから、$\boxed{\left(\frac{\partial T(P;H)}{\partial P}\right)_H=0}$ なら（H が一定で P を変えたときに温度が変わらないなら）、$\boxed{\left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial P}\right)_T=0}$ である。

★【演習問題 13-1】の解答 （問題 p291、ヒント p5w）

次のグラフのように V_1,V_2,V_3,V_4 を取ると、体積が V_1 より小さいところでは相A、V_1 から V_2 では相Aと相Bの共存、V_2 から V_3 までは相Bのみ、V_3 から V_4 までは相Bと相Cの共存、最後に V_4 より大きいところでは相Cのみが現れる。



三重点では、三点の共通接線が存在する（二つの接線が一つになる）。



★【演習問題 13-2】の解答 .... （問題 p291、ヒント p6w）

$$\mathrm{d}F=N\left(2a(T^2-\alpha)X+4bX^3\right)\mathrm{d}X \tag{C.120}$$

を積分して、

$$F=N\left(a(T^2-\alpha)X^2+bX^4+f(T)\right) \tag{C.121}$$

となる（積分定数にあたる最後の項が N の1次なのは示量性から）。

$$-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\overbrace{N\left(a\left(T-\frac{\alpha}{T}\right)X^2+\frac{b}{T}X^4+\frac{f(T)}{T}\right)}^{\frac{F}{T}}\right)=\overbrace{N\left(-a(T^2+\alpha)X^2+bX^4\right)}^{U}$$

$$
\begin{aligned}
-T^2\left(a\left(1+\frac{\alpha}{T^2}\right)X^2-\frac{b}{T^2}X^4-\frac{f(T)}{T^2}+\frac{f'(T)}{T}\right)=&-a(T^2+\alpha)X^2+bX^4\\
f(T)-Tf'(T)=&0
\end{aligned}
\tag{C.122}
$$

となり、解は$\boxed{f(T)=cT\text{（}c\text{は積分定数）}}$。ゆえに、

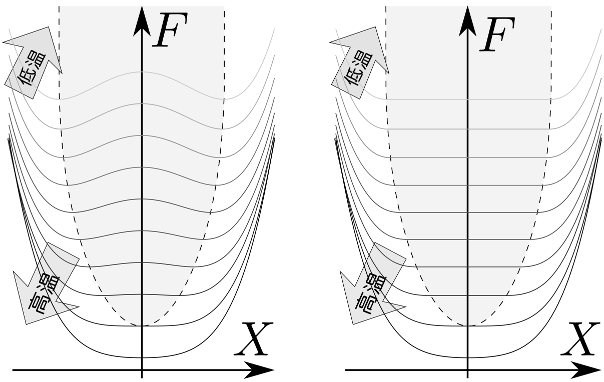
$$
F=N(a(T^2-\alpha)X^2+bX^4+cT) \tag{C.123}
$$

となる。

エントロピーは

$$
S=-\frac{\partial F}{\partial T}=-2NaTX^2-c \tag{C.124}
$$

になるので、Sが正になるようにcを負の数にして描いたグラフが下左の図である。灰色で塗った部分はFが凸でないから、これは擬似的なHelmholtz自由エネルギーであり、凸関数になるように処理すると下右の図になる。



★【演習問題13-3】の解答 ……………………………………… （問題 p292、ヒント p6w）

(1)　ヒントに書いたように、Gibbs自由エネルギーを$N_{\rm AG}$で微分すると

$$
\mu_{\rm AG}[T_v,P;N_{\rm AG}]-\mu_{\rm AL}[T_v,P;N_{\rm AL}]-RT_v\log\left(\frac{N_{\rm AL}}{N_{\rm AL}+N_{\rm BL}}\right)=0 \tag{C.125}
$$

となる。両辺をRT_vで割って(13.37)→ p292を得る。$\mu_{\rm AL}[T_v,P;N_{\rm AL}]+RT_v\log\left(\frac{N_{\rm AL}}{N_{\rm AL}+N_{\rm BL}}\right)$が「液体内のAの化学ポテンシャル」を表すが、この式の意味するところは、Bの存在によりその「液体内のAの化学ポテンシャル」が小さくなるということである。

(2)　ヒントに書いたように、Gibbs-Helmholtzの式(12.16)→ p257から

$$
-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G[T,P;N]}{T}\right)=H(T,P;N)
$$

(両辺をNで微分)

$$
-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu(T,P;N)}{T}\right)=\underbrace{\left(\frac{\partial H(T,P;N)}{\partial N}\right)_{T,P}}_{h(T,P)} \tag{C.126}
$$

という式が作れるので、

$$\frac{h_{\mathrm{AG}}(T_v, P) - h_{\mathrm{AL}}(T_v, P)}{R(T_v)^2} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}T_{\mathrm{v}}} \tag{C.127}$$

となる。両辺の逆数を取れば(13.38)である。
→ p292

★【演習問題 14-1】の解答 . . . .（問題 p313、ヒント p6w）

ヒントより、

$$\int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial \mu_i(T, p; \{N\})}{\partial p}\right)_{T;\{N\}} \mathrm{d}p = RT \log\left(\frac{f_i(T, P; \{N\})}{P_0}\right) \tag{C.128}$$

である。Maxwell の関係式（あるいは G に関する積分可能条件）から、

$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_i(T, p; \{N\})}{\partial p}\right)_{T;\{N\}} = \left(\frac{\partial V(T, p; \{N\})}{\partial N_i}\right)_{T,p;N_i\text{以外の}\{N\}}}$ がわかる。これを代入して、

$$\int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial V(T, p; \{N\})}{\partial N_i}\right)_{T,p;N_i\text{以外の}\{N\}} \mathrm{d}p = RT \log\left(\frac{f_i(T, P; \{N\})}{P_0}\right) \tag{C.129}$$

となり、この式から(14.50)を得る。
→ p313

★【演習問題 14-2】の解答 . . . .（問題 p313、ヒント p6w）

$$\frac{x^2\left(1 + y + \frac{1}{6}x\right)^2}{\left(1 - \frac{1}{2}x\right)\left(y - \frac{1}{3}x\right)^3} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 K(T) \tag{C.130}$$