

## (参考18) 弾性の熱力学的性質

第一法則  $dU = TdS - pdV$  から等温過程で得られる以下の関係は、弾性の熱力学的性質を表す。

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  がエネルギー弾性,  $T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  がエントロピー弾性と呼ばれる項である。

$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \propto T$  であり, エントロピー弾性は温度に比例する係数をもつバネの作用をする。

理想気体は  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  なので純エントロピー弾性である。

通常金属の変形は主にエネルギー弾性による。

(A) エントロピー弾性について,

(1) 等温過程では, 弾性変形で外部に行う仕事  $-w_r = pdV = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$  に必要なエネルギー移動のため, 熱源との間に伝熱  $q_r = TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$  が生じる。

(2) 断熱過程では,  $q_r = TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV = C_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$  より, 断熱下  $q_r = 0$  の可逆変化 ( $S$  一定) により, 膨張して外に仕事を行う際の温度変化については, 以下の関係が成り立ち, 等温下の  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  に比例する。  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{C_V} T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

(3)  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = [-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T] \left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = \frac{\alpha}{\kappa_T}$  の関係があり,

さらに常に  $\kappa_T, C_V > 0$  なので, 定圧昇温により熱膨張し  $\alpha > 0$  となる一般の物質であれば,

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$  および(2)から  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0$  となる。

そこで, 体積を圧縮  $dV < 0$  すると, 等温過程では,  $q_r = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV < 0$  となり, 発熱する。

断熱過程では,  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV > 0$  となり, 昇温する。

ゴム(参考3 参照)では, 伸張  $dL > 0$  に伴い, 発熱  $q_r = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL < 0$ ,

昇温  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S dL > 0$  する。

(B) 純エネルギー弾性  $T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$  について,

$q_r = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = 0$ ,  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV = 0$  なので, 体積変化に伴う伝熱や温度変化は生じない。

すなわち, 等温伝熱による体積変化は起こらず, また断熱変形で温度変化しない。

変形時の仕事に必要なエネルギーは全て内部エネルギーの増減による。