Web 付録

Web 付録 1.1 原子･分子からみた熱の移動と熱平衡

熱は,原子や分子というようなミクロのレベルで,人知れずこっそり伝わる.例えば,激しく振動している水分子が,その隣の少しおとなしく振動している水分子に振動のエネルギーを分け与える,というようなミクロな過程が次々と起こることにより,エネルギーが伝わる(我々は,その過程を直に観測することはできない).熱が伝わったかどうかは,力学的な仕事のような他の形態で移動したよりも多くのエネルギーが結果として移動したかどうかによってのみ知ることができる.

微視的に見れば物質粒子(原子や分子など)は熱平衡状態でも複雑な運動を続けているが,巨視的に見れば,熱平衡状態は少数の変数(例えば,温度と圧力)のみで表現可能な状態である.

巨視的な系はミクロな粒子(分子,原子など)の集合体であり,そのミクロな粒子の各々は様々なエネルギー状態にある.例えば,2 原子分子の振動運動のエネルギーを考えてみると,個々の分子の振動エネルギーがどれだけか,ということについては何も言えないが,平均的に見て ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ の間の振動エネルギーを持つ分子が全体のどれだけの割合か(これを分布関数という),ということは考察し得る.ある系に大きな擾乱が急激に与えられると,この分布関数が一時的に乱れてしまう.乱れてしまった分布関数は,時間の経過とともに落ち着いていき,最終的に,ある決まった形の関数になる.2 原子分子の振動エネルギーの分布関数がある決まった形の関数に落ち着くと,その振動運動の状態に対して振動温度と呼ばれる温度が定義できるようになる.このようにして,分子の並進運動の状態に対しては並進温度が,回転運動の状態に対しては回転温度が,束縛電子の励起状態に対しては電子励起温度が,それぞれ定義される.つまり,温度というのは,ミクロな粒子のエネルギー状態の分布を特徴づけるパラメータなのである.こうして種々のモードに対して各々の温度が定義できる状態を広義の局所熱平衡状態という.この広義の局所熱平衡状態は温度非平

衡状態と呼ばれることもある．さらに時間が経過すると，モード間で相互作用が起こり，種々の温度がある一つの温度に落ち着いてくる．こうして全てのモードのエネルギー状態の分布がただ一つの温度で特徴づけられるようになった状態を狭義の局所熱平衡状態という．狭義の局所熱平衡状態では，系全体を微小な部分系の集まりとして見たときに，各部分系は熱平衡状態にあると見なせるが, 系全体を見ると, 場所ごとに状態の異なる不均一な状態である. そして, 今度は部分系間で相互作用が起こり, 不均一性が小さくなっていき, 最終的に, 全ての部分系が同じ状態になる．これが熱平衡状態である．

Web 付録1.2 原子・分子からみた内部エネルギー

熱平衡状態にある系が有する全エネルギーは，一般に，その系が剛体的に持つ力学的なエネルギー（質量中心の並進運動による運動エネルギー，質量中心周りの剛体的な回転による回転運動のエネルギー，質量中心の位置によって決まるポテンシャルエネルギー）と「それ以外のエネルギー」に分けて考えることができる．この「それ以外のエネルギー」を「内部エネルギー」と呼ぶ．内部エネルギーの実体は，系を構成している個々の粒子の（規則正しくない）運動の運動エネルギーと系を構成している粒子間の相互作用のポテンシャルエネルギーとである．熱力学では，通常，系のエネルギーとして内部エネルギーのみを考える．そして，系が剛体的に持つ力学的なエネルギーについては，力学を用いて解析する．例えば，流体について熱力学と力学を組み合わせて解析するのが圧縮性流体力学である．内部エネルギーも熱平衡状態にある系の状態を表す状態量の一つである．

Web 付録1.3 示量性状態量と示強性状態量の厳密な議論

熱平衡状態にある系に仕切りを入れて分割しても，それぞれの部分（系）は熱平衡状態を保つ．したがって，熱平衡という状態は系全体の分量に関係しない状態量で指定される．このような，系全体の分量に関係しない状態量を示強性の状態量という(示強性状態量を表す変数を示強変数という:例えば,圧力Pや温度Tなど)．これに対し，熱平衡状態を変えずに系を分割したり，倍加したりするときに，全体の分量に比例して大きさが変わる状態量を示量性の状態量という（示量性状態量を表す変数を示量変数という：例えば，体積Vや内部エネルギーUなど)．簡単に言えば，系の大きさに依存しない状態変数が示強変数であり,系を構成する粒子の数に比例する状態変数が示量変数である.また，ある着目系が複数の部分系からなっているとき，個々の部分系に対する状態量の和がその着目系の状態量になっているとき，そのような状態量は相加的な状態量と呼ばれる（相加的な状態量を表す変数を相加変数という)．相加変数は，着目系が均一であるとき，示量変数でもある（熱力学では，相加変数も示量変数と呼ぶことが多い)．示量性状態量の密度を表す状態変数(単位体積あたりの質量や単位体積あたりの内部エネルギーなど)も示強変数と呼ぶ流儀もあるが，本来，示強変数とは「何かの強さ」を表す変数であって（例えば，圧力Pは膨張しようとする強さを表し，温度Tは熱移動によってエネルギーを減らそうとする強さを表す)，示量性状態量の密度を表す状態変数とは質的に異なる．少し高度な話をすれば，同一物質の気体と液体が共存して熱平衡状態にあるような系（例えば，1 気圧・100 ℃の水からなる系：均質ではない）では，示強変数の値は系内のいたるところで同じになるが，示量性状態量の密度である質量密度の値は液体部分と気体部分で異なる値をとる．示強変数と示量性状態量の密度を表す状態変数とには，このような違いがある．また，局所熱平衡状態では，示強変数と示量性状態量の密度を表す状態変数とは一般に部分系ごとに異なった値をとるので全系に対する値というものは定義できないが，示量変数の全系に対する値は各部分系の示量変数の（代数的な）総和として定義することができる．

示強変数について，もう少しだけ述べておこう．局所熱平衡状態にある系の

中の隣り合う部分系で温度Tが違っていると，温度Tは熱移動によってエネルギーを減らそうとする強さを表す示強変数であるから,（内部束縛がオフされていれば）高温の部分系から低温の部分系に向かって熱が自発的に移動する．つまり，隣り合う部分系の温度差ΔTは熱移動を引き起こす力のようなものなのである．また，局所熱平衡状態にある系の中の隣り合う部分系で圧力Pが違っていると，圧力Pは膨張しようとする強さを表す示強変数であるから，（内部束縛がオフされていれば）高圧の部分系が低圧の部分系を押し退けることになり，自発的に部分系の運動が生ずる．つまり，隣り合う部分系の圧力差ΔPは部分系の運動を引き起こす力のようなものなのである．こうして引き起こされた部分系の運動は，通常，部分系間の摩擦によって徐々に消えていく．このような部分系間の熱移動や部分系の運動は，局所熱平衡状態にある系の中の示強変数が一様になるまで続くことになる．そして，最終的に系の中の示強変数が一様になった状態が熱平衡状態なのである．

Web 付録 5.1　$\mathrm{d}w = g(x,y)\mathrm{d}x + h(x,y)\mathrm{d}y$ (5.31)が完全微分であるための必要十分条件

まず，$\mathrm{d}w$が完全微分（5.27）の形に書けると仮定する．このとき，

$$\mathrm{d}w = g(x,y)\mathrm{d}x + h(x,y)\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

と書けるから，$g(x,y) = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y$ および $h(x,y) = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x$ であるような関数 $w(x,y)$が存在する．したがって，$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial x}$ および $\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y}$ と書ける．ここで，$\frac{\partial^2 w}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y}$ であるから，結局，$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$ となる．すなわち，関係式$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$ は，微小量 $\mathrm{d}w = g(x,y)\mathrm{d}x + h(x,y)\mathrm{d}y$ が完全微分であるための必要条件である．

次に，十分性を証明する．まず，yを固定しておいて，$g(x,y)$をxについて積分する．そうすると，$\int_a^x g(x,y)\mathrm{d}x + C(y)$（$a$は任意の実数，$C(y)$は$y$のみの任意関数）と書けるから，これを$F(x,y)$とおいて，

$$F(x,y) = \int_a^x g(x,y)\mathrm{d}x + C(y)$$

と書く．上式をyで偏微分すると，

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}\int_a^x g(x,y)\mathrm{d}x\right]_x + \frac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y} = \int_a^x \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}x + \frac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y}$$

と書けるが，もし$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$ であるなら，さらに，

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \int_a^x \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \frac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y} = h(x,y) - h(a,y) + \frac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y}$$

と書ける．ここで，$C(y)$はyのみの任意関数であったから，$\frac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y} = h(a,y)$となるように$C(y)$を選ぶと，すなわち，$C(y) = \int_b^y h(a,y)\mathrm{d}y$（$b$は任意の実数）とすると，

$$F(x,y)=\int_a^x g(x,y)\mathrm{d}x+\int_b^y h(a,y)\mathrm{d}y \quad （a,b\text{は任意の実数}）$$

と書ける．すなわち，上式のように関数$F(x,y)$を与えると，

$$F(x,y)=\int_a^x g(x,y)\mathrm{d}x+C(y)\Rightarrow\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y=g(x,y)$$

$$\left.\begin{array}{l}\left(\dfrac{\partial F}{\partial y}\right)_x=h(x,y)-h(a,y)+\dfrac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y}\\ \dfrac{\mathrm{d}C(y)}{\mathrm{d}y}=h(a,y)\end{array}\right\}\Rightarrow\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x=h(x,y)$$

であるから，

$$\mathrm{d}F=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y=g(x,y)\mathrm{d}x+h(x,y)\mathrm{d}y$$

と書ける．したがって，もし$\left(\dfrac{\partial g}{\partial y}\right)_x=\left(\dfrac{\partial h}{\partial x}\right)_y$であるなら，$\mathrm{d}F=g(x,y)\mathrm{d}x+h(x,y)\mathrm{d}y$と書けるような関数$F(x,y)$が存在する．すなわち，関係式$\left(\dfrac{\partial g}{\partial y}\right)_x=\left(\dfrac{\partial h}{\partial x}\right)_y$は，微小量$\mathrm{d}w=g(x,y)\mathrm{d}x+h(x,y)\mathrm{d}y$が完全微分であるための十分条件である．

Web 付録 5.2 式(5.41)の証明

関係 $f(x,y,z)=0$ を $z=z(x,y)$ と書く（左辺の z は変数の名前であり，右辺の $z(x,y)$ の z は関数の名前である）．$z=z(x,y)$ を微分すると，$\mathrm{d}z=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$ と書ける．ここで，z を固定すると，$\mathrm{d}z=0$ であり，また，$\mathrm{d}x$ および $\mathrm{d}y$ は関係 $f(x,y,z)=0$ により勝手な値をとれなくなり，互いにある関係を持つことになる．そのような $\mathrm{d}x$ および $\mathrm{d}y$ を，各々，$(\mathrm{d}x)_z$ および $(\mathrm{d}y)_z$ と書くことにする．このとき，$0=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (\mathrm{d}x)_z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (\mathrm{d}y)_z$ と書ける．この式を次のように変形する．

$$0=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (\mathrm{d}x)_z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (\mathrm{d}y)_z \Rightarrow \frac{(\mathrm{d}x)_z}{(\mathrm{d}y)_z}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

ここで，$\frac{(\mathrm{d}x)_z}{(\mathrm{d}y)_z}$ は z を固定したときの $\mathrm{d}x$ と $\mathrm{d}y$ の比であるから，$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ にほかならない．したがって，次のようになる．

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1$$

Web 付録 5.3　式(5.68)(5.69)(5.70)の導出

比エントロピー s を温度 T と比体積 υ の関数と見ると，$\mathrm{d}s=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\upsilon}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_{T}\mathrm{d}\upsilon$ と書ける．ここで，式(5.64)より $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\upsilon}=\frac{c_{\upsilon}}{T}$ であり，式(5.39)より $\left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_{T}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}$ であるから，$\mathrm{d}s=\frac{c_{\upsilon}}{T}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\mathrm{d}\upsilon$ と書ける．この式は完全微分であるから，次の関係が成り立つ．

$$\left[\frac{\partial}{\partial \upsilon}\left(\frac{c_{\upsilon}}{T}\right)\right]_{T}=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\right]_{\upsilon}\Rightarrow\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_{\upsilon}}{\partial \upsilon}\right)_{T}=\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\upsilon}\Leftrightarrow\left(\frac{\partial c_{\upsilon}}{\partial \upsilon}\right)_{T}=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\upsilon} \tag{5.68}$$

同様に，比エントロピー s を温度 T と圧力 P の関数と見ると，$\mathrm{d}s=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T}\mathrm{d}P$ と書ける．ここで，式（5.67）より $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P}=\frac{c_{P}}{T}$ であり，式（5.40）より $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T}=-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}$ であるから，$\mathrm{d}s=\frac{c_{P}}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}\mathrm{d}P$ と書ける．この式は完全微分であるから，次の関係が成り立つ．

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{c_{P}}{T}\right)\right]_{T}=-\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}\right]_{P}\Rightarrow\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_{P}}{\partial P}\right)_{T}=-\left(\frac{\partial^2 \upsilon}{\partial T^2}\right)_{P}\Leftrightarrow\left(\frac{\partial c_{P}}{\partial P}\right)_{T}=-T\left(\frac{\partial^2 \upsilon}{\partial T^2}\right)_{P} \tag{5.69}$$

また，上記の計算過程より，$\mathrm{d}s=\frac{c_{\upsilon}}{T}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\mathrm{d}\upsilon=\frac{c_{P}}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}\mathrm{d}P$ であるから，$\frac{c_P-c_{\upsilon}}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}\mathrm{d}P-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\mathrm{d}\upsilon=0$ である．ここで，$\mathrm{d}P=0$ の場合を考えると，$\frac{c_P-c_{\upsilon}}{T}(\mathrm{d}T)_P-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}(\mathrm{d}\upsilon)_P=0\Rightarrow c_P-c_{\upsilon}=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\frac{(\mathrm{d}\upsilon)_P}{(\mathrm{d}T)_P}=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}$ と書ける．さらに，$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial P}\right)_{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_{P}=-1\Rightarrow\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\upsilon}=-\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_{T}\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}$ であるから，

$$c_P-c_{\upsilon}=-T\left[\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_{P}\right]^2\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_{T} \tag{5.70a}$$

と書ける．ここで，式（5.51）より$\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \upsilon^2}\right)_T$と書けるが，比ヘルムホルツ自由エネルギー$f(T,\upsilon)$は，$\upsilon$について「下に凸」であるから（これは，熱力学第2法則から導かれる性質であるが，その導出過程はかなり長くなるのでここには示さない：もっと詳しく知りたい場合は，『遠藤琢磨：デトネーションの熱流体力学2　関連事項編，第13章，理工図書，2011.』などの教科書でじっくりと勉強すると良い），$\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \upsilon^2}\right)_T \le 0$と書ける．したがって，次のように書ける．

$$c_P - c_\upsilon = -T\left[\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P\right]^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_T \ge 0 \tag{5.70}$$

Web 付録 5.4　式(5.72)の導出

比エントロピー s を温度 T と比体積 υ の関数と見れば，$\mathrm{d}s=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\upsilon \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_T \mathrm{d}\upsilon$ と書ける．ここで，式（5.64）より $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\upsilon=\frac{c_\upsilon}{T}$ であり，式（5.39）より $\left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon$ であるから，$\mathrm{d}s=\frac{c_\upsilon}{T}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon \mathrm{d}\upsilon$ と書ける．また，比エントロピー s を温度 T と圧力 P の関数と見ると，$\mathrm{d}s=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$ と書ける．ここで，式（5.67）より $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P=\frac{c_P}{T}$ であり，式（5.40）より $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P$ であるから，$\mathrm{d}s=\frac{c_P}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P$ と書ける．したがって，$\mathrm{d}s=0$ のとき，

$0=\frac{c_\upsilon}{T}(\mathrm{d}T)_s+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon (\mathrm{d}\upsilon)_s \Rightarrow \frac{c_\upsilon}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_s=-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon$ および

$0=\frac{c_P}{T}(\mathrm{d}T)_s-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P (\mathrm{d}P)_s \Rightarrow \frac{c_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s=\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P$ と書ける．これらの式について，辺々割り算すると，次のように書ける．

$$\frac{\frac{c_\upsilon}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_s}{\frac{c_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s}=\frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon}{\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P}\Rightarrow \frac{c_\upsilon}{T}\frac{T}{c_P}\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_s\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s=-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_P\Rightarrow \frac{c_\upsilon}{c_P}\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_s=\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_T$$

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_P=-1\Rightarrow -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_P=\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_T\right]$$

$$\Rightarrow\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_s=\kappa\left(\frac{\partial P}{\partial \upsilon}\right)_T \qquad \left(\kappa=\frac{c_P}{c_\upsilon}\right) \tag{5.72}$$

Web 付録 5.5　式(5.73)の導出

比ヘルムホルツ自由エネルギー f について $u=f+Ts$ と書ける．したがって，$\left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T=\left(\frac{\partial f}{\partial \upsilon}\right)_T+T\left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_T$ と書ける．ここで，式（5.51）より $\left(\frac{\partial f}{\partial \upsilon}\right)_T=-P$ であり，式（5.39）より $\left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon$ であるから，$\left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon-P$ と書ける．また，$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_\upsilon=\frac{1}{T^2}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon-P\right]$ であるから，結局，次のように書ける．

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon-P=T^2\left[\frac{\partial\left(P/T\right)}{\partial T}\right]_\upsilon \tag{5.73}$$

Web 付録 5.6　式(5.74)の導出

比ギブズ自由エネルギー g について $h=g+Ts$ と書ける．したがって，$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T=\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T+T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$ と書ける．ここで，式（5.52）より $\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T=\upsilon$ であり，式（5.40）より $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P$ であるから，$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P+\upsilon$ と書ける．また，$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\upsilon}{T}\right)\right]_P=-\frac{1}{T^2}\left[-T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P+\upsilon\right]$ であるから，結局，次のように書ける．

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P+\upsilon=-T^2\left[\frac{\partial\left(\upsilon/T\right)}{\partial T}\right]_P \tag{5.74}$$

Web 付録 5.7　式(5.75)の導出

まず，$\left[\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{f}{T}\right)\right]_{\upsilon}=-\dfrac{1}{T^2}\left[f-T\left(\dfrac{\partial f}{\partial T}\right)_{\upsilon}\right]$と書ける．ここで，式 (5.53) より $-\left(\dfrac{\partial f}{\partial T}\right)_{\upsilon}=s$ だから，$\left[\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{f}{T}\right)\right]_{\upsilon}=-\dfrac{f+Ts}{T^2}$ と書ける．最後に，式 (5.25) より $f+Ts=u$ だから，次式を得る．

$$\left[\frac{\partial\left(f/T\right)}{\partial T}\right]_{\upsilon}=-\frac{u}{T^2} \tag{5.63}$$

Web 付録 5.8　式(5.76)の導出

まず，$\left[\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{g}{T}\right)\right]_{P}=-\dfrac{1}{T^2}\left[g-T\left(\dfrac{\partial g}{\partial T}\right)_{P}\right]$と書ける．ここで，式 (5.53) より $-\left(\dfrac{\partial g}{\partial T}\right)_{P}=s$ だから，$\left[\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{g}{T}\right)\right]_{P}=-\dfrac{g+Ts}{T^2}$ と書ける．最後に，式 (5.22) より $g+Ts=h$ だから，次式を得る．

$$\left[\frac{\partial\left(g/T\right)}{\partial T}\right]_{P}=-\frac{h}{T^2} \tag{5.76}$$

Web 付録 9.1　式(9.25)の導出

式（5.41）より $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = -1$ と書け，$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{1}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{c_P}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$

と書ける．また，式（5.22）より $h = g + Ts$ であり，$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$ と書け，

$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = \upsilon$（5.52）であるから，$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \upsilon + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$ と書ける．さらに，式（5.39）

を使うと，$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \upsilon - T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P$ と書ける．これより，次式を得る．

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P - \upsilon\right] \tag{9.25}$$