熱物理学演義 No.6 (2025 年 11 月 12 日)

特に断らぬ限り，T は系の温度，p は系の圧力，V は系の体積を表す．

小テスト問題： 外界から仕事 W を受け取り、温度 T_- の低温熱源から熱 $Q_- > 0$ を奪い，温度 T_+ の高温熱源に熱 $\bar{Q}_+$ を放出する（熱 $Q_+ = -\bar{Q}_+$ をもらう）サイクルを考える．このようなサイクルをヒートポンプと呼ぶ．Clausius の不等式を用いて以下の問いに答えよ．

(1) $W > 0$ かつ $\bar{Q}_+ > 0$ を示せ．

(2) 室内を低温熱源，室外を高温熱源としてヒートポンプを動作させると，$Q_- > 0$ なので，これは冷房機になる．この冷房機の（省エネ）性能指標である成績係数 $\omega_{冷} = Q_-/W$ の上限値を求め，これが T_+ と T_- だけで決まることを示せ．また，この上限値を与える理想的冷房機がどんなものか述べよ．

(3) 室内を高温熱源，室外を低温熱源としてヒートポンプを動作させると，$\bar{Q}_+ > 0$ なので，これは暖房機になる．この暖房機の（省エネ）性能指標である成績係数 $\omega_{暖} = \bar{Q}_+/W$ の上限値を求め，これが T_+ と T_- だけで決まることを示せ．また，この上限値を与える理想的暖房機がどんなものか述べよ．

(4) 室外温度が摂氏 27 度，室内温度が摂氏 22 度であるとき，消費電力 1kW の理想的冷房機は、室内から毎秒どれだけの熱を奪えるか．有効数字 2 桁で求めよ．

———————————- ここまで小テスト ———————————-

問題 1: 温度 T_i の熱源 R_i $(i = 1, 2, \cdots, n)$ から熱 Q_i を受け取って動作する準静的サイクルでは，Clausius の不等式の等号が成立し，$\sum_{i=1}^{n} Q_i/T_i = 0$ が成り立つ．このとき，接触している熱源と系の温度が等しいから，T_i は系の温度に等しい．変化が連続的である場合に話を拡張すれば，任意の準静的サイクルに対し，$\oint \dfrac{\delta Q}{T} = 0$ が言える．ここで，T は系の温度，δQ は無限小準静的過程で系が熱源から受け取る熱で，周回線積分は状態空間上でサイクルが描く閉径路に沿って実行する．具体的に閉じた一成分流体を考え，その状態方程式を $p = p(T, V)$，内部エネルギーの表式を $U = U(T, V)$ とし，以下の問いに答えよ．

(1) Pfaff 形式として $\delta Q/T = XdT + YdV$ と書いたときの $X(T, V)$ と $Y(T, V)$ を，$p(T, V)$，$U(T, V)$ およびそれらの偏微分のうち必要なものを用いて書き下せ．No.4 小テスト (1) の結果をもとに考えよ．

(2) Green の定理（二次元版 Stokes の定理）により，

$$0 = \oint XdT + YdV = \pm \int_{\text{閉曲線が囲む領域}} \left(\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_T \right) dTdV$$

だが（右辺の符号は閉曲線が反時計回りなら正，時計回りなら負），閉曲線は任意に選べるので，恒等的に $(\partial Y/\partial T)_V = (\partial X/\partial V)_T$ が成り立つ．このことから，以下のエネルギー方程式を導け．

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

(3) これまで安易に使ってきた，1 mol の van der Waals 気体（特に $a = b = 0$ のときは理想気体）に対する状態方程式および内部エネルギーの表式,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad U = cT - \frac{a}{V}$$

がエネルギー方程式を満たしていること（熱力学第二法則が課す制限を破らないこと）を確認せよ．

———————————- 裏へ———————————-

問題 2: ともに始状態が (T_1, V_1) と終状態が (T_2, V_2) である閉じた一成分流体系の二つの過程,

(A) (T_1, V_1) から（準静的とは限らない）断熱過程で (T^*, V_2) に達し，さらにそこから温度 T_2 の熱源と接触させる定積過程で (T_2, V_2) に達する過程

(B) (T_1, V_1) から準静的断熱過程で (T_2, V^*) に達し，さらにそこから準静的等温過程で (T_2, V_2) に達する過程

を考える，過程 (A) および (B) を通じて系が外界になす仕事をそれぞれ $\bar{W}_{\mathrm{A}}$，$\bar{W}_{\mathrm{B}}$ とするとき，$\bar{W}_{\mathrm{A}} \leq \bar{W}_{\mathrm{B}}$ が成り立つことを Kelvin の原理から示せ.

ヒント：まず過程 (A) と (B) をもとにサイクルを構成せよ.

問題 3: 閉じた一成分流体系に，温度 T の高熱源と温度 $T - \Delta T$（$\Delta T > 0$）の低熱源の間で，(a) 準静的等温過程 $(T, V_1) \to (T, V_2)$, (b) 準静的断熱過程 $(T, V_2) \to (T - \Delta T, V_3)$, (c) 準静的等温過程 $(T - \Delta T, V_3) \to (T - \Delta T, V_4)$, (d) 準静的断熱過程 $(T - \Delta T, V_4) \to (T, V_1)$ を順におこなわせる Carnot サイクルを考えよう.

(1) 系が高熱源から吸収する熱が，次式で与えられることを示せ（U は流体の内部エネルギー）.

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV$$

(2) ΔT が微小であるとき，サイクルで系が外界になす仕事を，ΔT の一次近似で,

$$\bar{W} = \Delta T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

と評価できることを示せ．ここでは評価の際に $V_1 = V_4$，$V_2 = V_3$ としてよいことに注意せよ.

(3) Carnot の定理から,

$$\frac{\bar{W}}{Q} = 1 - \frac{T - \Delta T}{T} = \frac{\Delta T}{T}$$

であることに注意し，再び問題 1(2) のエネルギー方程式を導け.

(4) f をある関数として，状態方程式が $p = T f(V)$ の形に書けているとき，内部エネルギー U が V に依存しないことを示せ.

[アドバンストクラス追加問題]

問題 4: ファンデルワールス状態方程式

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

に従う気体を考える。a, b は正の定数である。

(a) 内部エネルギーが温度 T のみの関数 $f(T)$ を用いて

$$U(T, V) = f(T) - \frac{n^2 a}{V},$$

と書けることを示せ。

(b) 定積熱容量 C_V は体積に依存しないことを示せ。

(c) 断熱自由膨張の際の温度変化は気体が低密度ほど小さいことを説明せよ。

(d) 準静的断熱過程における温度 T と体積 V の関係を求めよ。ただし定積熱容量 C_V の温度依存性は無視できるものとする。