

熱物理学演義 No.7 (2025 年 11 月 19 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.

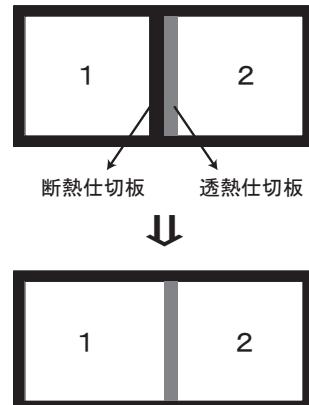
小テスト：断熱壁で囲まれた箱が断熱壁で左右に仕切られている。左右それぞれの部分にはそれぞれ温度が T_1 , T_2 ($T_1 > T_2$) の流体 1 と 2 が入っているものとする。断熱仕切り壁のすぐ横に透熱仕切り壁をいれ、断熱仕切り壁を除去したところ、それぞれの流体の温度は変化し、別の平衡状態に達した。この新しい平衡状態では 2 つの流体の温度は等しく、 T_f で与えられる。流体 1 と 2 の定積比熱が定数 C_1 , C_2 であるとして以下の問いに答えよ。

- (1) 热力学第一法則から温度 T_f を求めよ。
- (2) 次に、流体 1 のみに注目する。流体 1 の体積を保ったまま、温度を T_1 から T_f までゆっくり変化させる仮想的な準静的過程を考え、これに対応する経路 L に沿って線積分

$$\Delta S_1 = \int_L \frac{\delta Q_1}{T}$$

を実行せよ (δQ_1 は無限小準静的過程で流体 1 が吸収する熱)。このとき、 ΔS_1 は流体 1 のエントロピーの変化を与える。流体 2 についても同様の計算を行い、流体 2 に対するエントロピーの変化 ΔS_2 を求めよ。また、 $\Delta S_1 < 0$, $\Delta S_2 > 0$ を示せ。

- (3) 热接触による全エントロピー変化は $\Delta S_1 + \Delta S_2$ で与えられる。この量が正であることを示せ。



ここまで小テスト

問題 1：状態方程式が $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, 内部エネルギーが $U(T, V) = cT - \frac{a}{V}$ で与えられる 1 mol の van der Waals 気体を考える (p : 圧力, V : 体積, R : 気体定数, T : 温度, a, b, c は定数)。

- (1) この気体のエントロピー $S(T, V)$ を求めよ (結果に未定の定数を一つ含んでいてよい)。
- (2) この気体の断熱曲線を表す方程式を導け。

ヒント：まず、 $dS = \delta Q/T = (dU - \delta W)/T = T^{-1} (\partial U/\partial T)_V dT + T^{-1} ((\partial U/\partial V)_T + p) dV$ もしくは、授業で習った第一 TdS 方程式を使って dS を具体的に書き下せ。そのあと、No.2 小テストと同じやり方で原始関数 S を求めればよい。

問題 2：ある気体の単位体積当たりの内部エネルギー u は温度 T のみの関数で、その状態方程式は $p = u(T)/3$ であることが知られている。

- (1) No.6 問題 1 で導いたエネルギー方程式に注意し、内部エネルギー $U(T, V) = Vu(T)$ の関数形を求めよ (結果に未定の定数を一つ含んでいてよい)。
- (2) エントロピー $S(T, V)$ の関数形を求めよ (結果に未定の定数を二つ含んでいてよい)。
- (3) この気体の断熱曲線の方程式を導け。

ヒント：問題 1 のヒントはここでも有効。

裏面に続く

問題 3：温度によらない比熱 C を持つ固体（体積変化のない物体）を二つ用意し、それらの温度を T_+ , T_- ($T_+ > T_-$) とする。これらは全体として断熱環境（断熱材で囲まれた環境）に置かれているとする。

I. 二つの固体を接触させてしばらく待つと、二つの固体は共通の温度 T_1 に達した（非準静的な熱接触）。

(1) 温度 T_1 を求めよ。

II. 再び温度 T_+ , T_- の固体を用意し、非常に小さな物質量の気体に、Carnot サイクルをおこなわせて、温度の高い固体から熱を奪い、温度の低い固体へ熱を捨てさせて、外界に正の仕事をさせる。このサイクルを非常に大きな回数繰り返すと、温度が T_+ であった固体はゆっくりと（準静的に）温度を下げ、温度が T_- であった固体はゆっくりと（準静的に）温度を上げて、最終的に両者は共通の温度 T_2 に達した（準静的な熱接触）。

(2) はじめ温度が T_+ だった固体のエントロピー変化、はじめ温度が T_- だった固体のエントロピー変化をそれぞれ C , T_+ , T_- , T_2 のうち必要なものを用いて表せ。

ヒント：問題設定は違うけれど、固体のエントロピー変化の計算は小テストと同じ。

(3) 二つの固体および Carnot サイクルをおこなう気体を合わせた「大きな系」は断熱環境下にある。しかも上記の過程は準静的だから、「大きな系」のエントロピーは変化しない。この点に注意して、 T_2 を求めよ。なお、Carnot サイクルを構成する気体の量が小さいので、この気体のエントロピー変化を無視して、「大きな系」のエントロピーを、二つの固体のエントロピーの総和だと考えてよい。

(4) 上記の過程で、Carnot サイクルが外界にした仕事の総量 \bar{W} を C , T_1 , T_2 を用いて表し、実際に $\bar{W} > 0$ であることを確かめよ。

[アドバンストクラス追加問題]

問題 4：温度 T_1 の液体と、温度が T_2 の同量、同じ液体を混合した。 $T_1 \neq T_2$ とする。この液体は一定の大気圧下にあり、系全体は常に外界と断熱されているとする。液体の等圧比熱 C_p は定数とする。

(a) 混合後の温度 T_f を求めよ。

(b) 混合前後の全系のエントロピーの変化 ΔS を C_p, T_1, T_2 で表せ。

(c) ΔS が正であることを示せ（注 第二法則を使うのではなく確認する問題）。