熱物理学演義 No.11 (2025 年 12 月 24 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，U は内部エネルギー，S はエントロピーを表す.

小テスト問題: 等温過程における最小仕事の原理 $\Delta F \leq W$ をエントロピー増大則から示したい．ここで ΔF は系の Helmholtz 自由エネルギーの変化，W は系に与えられた仕事である．そのために，考えている系と熱源（温度 T の非常に大きな系）を合わせた複合系を考える．複合系全体は断熱環境に置かれていると考えることができるので，エントロピー増大則を適用できる.

(1) 熱源から系が受け取る熱を Q とするとき，熱浴のエントロピー変化 ΔS_{res} を求めよ（熱源は十分大きくて，熱が移動しても温度 T の平衡状態に保たれることに注意).

(2) 系のエントロピー変化を ΔS とすると複合系のエントロピー変化は $\Delta S + \Delta S_{\mathrm{res}}$ である．複合系に対するエントロピー増大側から，

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \leq W$$

を導け．ただし ΔU は系の内部エネルギーの変化である.

——————————————————- ここまで小テスト ——————————————————-

問題 1： 状態方程式が $\left(p + a/V^2\right)(V - b) = RT$（$a, b$ は正の定数)，定積比熱が定数 c_V の気体（1mol の van der Waals 気体）を考えよう.

(1) 第一 TdS 方程式 $TdS = c_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$ から，気体のエントロピー $S(T,V)$ を求めよ．結果に一つ未知定数を含んでいてよい.

(2) Helmholtz の自由エネルギー $F(T,V)$ の完全微分 $dF = -SdT - pdV$ から，気体の $F(T,V)$ の表式を求めよ．結果には，(1) の未知定数以外にもう一つ未知定数を含んでいてよい.
コメント：$U(T,V)$ を求めることなく，一気に $F(T,V)$ を求めよ.

問題 2： 温度 T の熱浴に浸したシリンダーの開口部を上側にして，中に気体を入れてピストン（断面積 A，質量 M）で蓋をする．ピストンの外側は真空とし，気体にかかる力はピストンの重量に由来する Mg（g は重力加速度）のみとする．気体の Helmholtz 自由エネルギーを $F(T,V)$ とすれば，気体とピストンを合わせた複合系の Helmholtz 自由エネルギーは，$F_{\mathrm{tot}}(T,V) = F(T,V) + MgV/A$ である.

(1) 複合系の Helmholtz 自由エネルギーが極値を取るという条件が，気体がピストンに及ぼす力と重力がピストンに及ぼす力が釣り合う条件に一致することを示せ.

(2) (1) の $F_{\mathrm{tot}}(T,V)$ の極値が Gibbs の自由エネルギー $G(T, p = Mg/A)$ に等しいことを示せ.

(3) (1) の釣り合いが安定であるという条件から，以下の不等式を導け.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leq 0$$

——————————————————- 裏面へ続く ——————————————————-

問題 3：磁性体の内部エネルギー U を，エントロピー S と磁化 M の関数と見ると，それは下に凸な関数で，完全微分は $dU = TdS + HdM$ である．ここで，H は磁場である．

注：ここでは M を磁化密度ではなく，系全体の磁化（磁気モーメント）の意味で使っており，磁化は示量変数．

(1) Gibbs の自由エネルギー $G(T,H)$ を Legendre 変換 $G = U - TS - HM$ により定める．G の完全微分を書き下せ．

(2) $G(T,H)$ の凸性がどうなるか考えて，磁場 H 一定の下での比熱 C_H が $C_H \geq 0$ を満たすことを示せ．

(3) $G(T,H)$ の二階偏微分が微分の順序によらないことに注意して，以下の Maxwell の関係式を導け．

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

さらに，No.10 小テスト (3) で TdS 方程式を導いたときと同じように考えて，次式を導け．

$$TdS = C_H dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad \cdots (\text{あ})$$

(4) 常磁性体に対しては，経験的に Curie-Weiss の法則 $M = CH/(T-\theta)$ が成り立つことが知られている．ただし，$C > 0$，θ は定数で，温度は $T > \theta$ の範囲にあるとする．この経験則と式 (あ) から次式を導け．

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CHT}{C_H(T-\theta)^2}$$

コメント：上式によれば，準静的かつ断熱的に磁場を減じると系の温度が下がる（断熱消磁法）．

[アドバンストクラス追加問題]

問題 4： 温度 T_0 において、あるゴムひもの自然の長さを L_0 とする。このゴムの張力をいろいろな長さ L, 温度 T で測定した結果、

$$f(L,T) = AT\left[\frac{L}{L_0} - \{1 + \alpha(T - T_0)\}\frac{L_0^2}{L^2}\right]$$

でよく近似できることがわかった。ここで熱膨張係数 α は $7 \times 10^{-4} K^{-1}$ 程度の定数で A も定数である。温度 T_0, 長さ L_0 のゴムを断熱準静的に L に引き伸ばしたときの温度の変化を求めよう。

（a）エントロピー一定の過程における $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S$ を $T_0, T, L_0, L, \alpha, A$　および長さ L を一定に保ったときの比熱 C_L の中から必要なものを用いて表せ。以下、C_L は定数とする。

（b）前問で得られた微分方程式を解き、温度変化 ΔT を $T_0, L_0, L, \alpha, A, C_L$ の中から必要なものを用いて表せ。ただし、温度変化 ΔT は T_0 に比べて微小とする。