統計物理 1 過去問 解答・解説

名古屋大学　理学部

2023 年度・2024 年度・2025 年度

目次

第 I 部

2023 年度 再試験

1　問題 I：理想気体の混合

1.1　問題

体積 V の容器に入った N モルの理想気体のエントロピー $S(T,V)$ と内部エネルギー $U(T,V)$ は以下で与えられる（T は温度、V は体積、R は気体定数、c と S_0 は定数）：

$$S(T,V) = NR\ln\left(\frac{T^cV}{N}\right) + NS_0, \tag{1}$$

$$U(T,V) = cNRT. \tag{2}$$

容器が壁で左右に仕切られている。左側には温度 T_A の理想気体が 1 モル入っており体積は V_A、右側には温度 T_B の理想気体が 2 モル入っており体積は V_B である。仕切り壁は断熱壁であり、$T_A > T_B$ とする。容器全体は外界から断熱壁で覆われ、孤立している。

1. 左右を隔てる断熱壁を（気体の移動がないように）透熱壁に置き換えた。十分に時間が経過し、左右の気体の温度が等しくなったときの終状態の温度 T を求めよ。
2. 問 1 の終状態における容器全体のエントロピーが、初期状態に比べてどれだけ変化したか。c, R, T_A, T_B, V_A, V_B, S_0 の記号を用いて示せ。
3. 問 2 で計算した全エントロピー変化が正であることを証明せよ。
4. 同じ初期状態から出発し、最終的に温度が等しくなる状態 $\{(T,V_A),(T,V_B)\}$ を達成する操作のうち、仕切り壁を動かしたり透熱壁に交換したりできるとする。終状態の左右の体積は V_A, V_B のまま、左右の部屋の間で気体の移動はないとする。この操作で達成できる最低温度 $T_{\min}$ を求めよ。

1.2　解答

■用語の説明

- 透熱壁：熱のみを通し、気体は通さない壁。熱平衡で両側の温度が等しくなる。
- 断熱壁：熱も気体も通さない壁。
- 孤立系：外界と仕事・熱のやりとりがない系。全体の内部エネルギーは保存する。

■記号の整理　左室：モル数 $N_A = 1$、初期温度 T_A、体積 V_A。右室：モル数 $N_B = 2$、初期温度 T_B、体積 V_B。透熱壁に替えた後の共通温度を T とする。

■問 1：終状態の温度 T　内部エネルギー保存則を用いる。気体の移動はないので左室のモル数は N_A、右室は N_B のまま。左室の内部エネルギーは $U_A = cN_ART$、右室は $U_B = cN_BRT$ であり、理想気体では U は T のみに依存する。
初期状態の全内部エネルギーは

$$U_{\text{initial}} = cN_ART_A + cN_BRT_B = cR(N_AT_A + N_BT_B). \tag{3}$$

終状態では両室とも温度 T なので

$$U_{\text{final}} = cN_ARТ + cN_BRT = cR(N_A + N_B)T. \tag{4}$$

孤立系なので $U_{\text{initial}} = U_{\text{final}}$ より

$$cR(N_A + N_B)T = cR(N_AT_A + N_BT_B). \tag{5}$$

$cR \neq 0$ で割り、

$$\boxed{T = \frac{N_AT_A + N_BT_B}{N_A + N_B} = \frac{T_A + 2T_B}{3}}. \tag{6}$$

■なぜこのように求まるか（原理的な説明） 透熱壁に替えると、左室（高温 T_A）と右室（低温 T_B）の間で熱が流れる。熱力学第零法則により、十分時間が経つと両側の温度は等しくなる。その最終温度を決めるのが内部エネルギー保存則である。孤立系では外界との仕事・熱のやりとりがないため、全内部エネルギー U_{total} は一定である。理想気体では $U = cNRT$ で U は T のみに依存するので、「左室の U の減少量」と「右室の U の増加量」が等しくなるように熱が左から右に流れ、結果として T が T_A と T_B のモル数で重みづけた平均（加重平均）になる。$T_A > T_B$ のとき、高温側から低温側へ熱が流れるため、必ず $T_B < T < T_A$ が成り立つ。

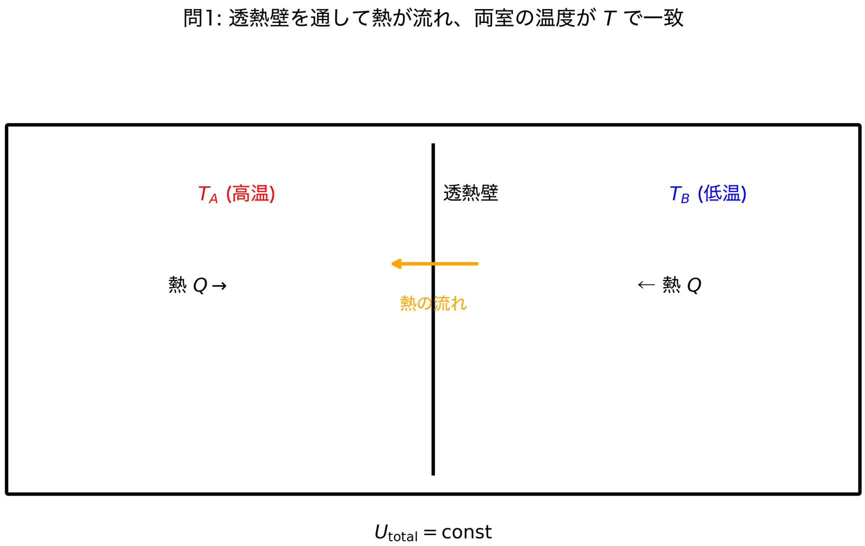

図 1　問 1 の物理：透熱壁を通して熱 Q が高温側から低温側へ流れ、両室の温度が T で一致する。内部エネルギー保存により T が一意に決まる。

■問 2：エントロピー変化 初期状態のエントロピーは、左室が $S_A^{\text{i}} = N_AR\ln(T_A^cV_A/N_A) + N_AS_0$、右室が $S_B^{\text{i}} = N_BR\ln(T_B^cV_B/N_B) + N_BS_0$ なので

$$S_{\text{initial}} = N_AR\ln\frac{T_A^cV_A}{N_A} + N_AS_0 + N_BR\ln\frac{T_B^cV_B}{N_B} + N_BS_0. \tag{7}$$

終状態では両室とも温度 T、体積は V_A, V_B のままなので

$$S_{\text{final}} = N_AR\ln\frac{T^cV_A}{N_A} + N_AS_0 + N_BR\ln\frac{T^cV_B}{N_B} + N_BS_0. \tag{8}$$

エントロピー変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} \\ &= N_A R \ln \frac{T^c}{T_A^c} + N_B R \ln \frac{T^c}{T_B^c} = N_A R \ln \frac{T}{T_A} + N_B R \ln \frac{T}{T_B}.\end{aligned} \tag{9}$$

したがって

$$\boxed{\Delta S = N_A R \ln \frac{T}{T_A} + N_B R \ln \frac{T}{T_B} = R \ln \frac{T}{T_A} + 2R \ln \frac{T}{T_B} = R \ln \frac{T^3}{T_A T_B^2}}. \tag{10}$$

■なぜこの式になるか（物理的考察）　エントロピー $S = NR\ln(T^c V/N) + NS_0$ では、温度が $T_A \to T$ または $T_B \to T$ に変わることで S が変化する。左室では $T_A > T$ なので $T/T_A < 1$、$\ln(T/T_A) < 0$ であり、高温だった左室のエントロピーは減少する（熱を失うため）。右室では $T_B < T$ なので $T/T_B > 1$、$\ln(T/T_B) > 0$ であり、低温だった右室のエントロピーは増加する（熱を得るため）。熱力学第二法則から、不可逆過程（熱が高温から低温へ一方向に流れる）では全エントロピーは増大するので、右室の増加量が左室の減少量を上回り、$\Delta S > 0$ となる。式の形 $\Delta S = N_A R\ln(T/T_A) + N_B R\ln(T/T_B)$ は、各室の「温度比の対数」にモル数と R をかけた寄与の和であり、T が問 1 で求めた平衡温度であることから一意に定まる。

■問 3：$\Delta S > 0$ の証明　T は T_A と T_B の加重平均なので、$T_B < T < T_A$ である。$x = T/T_A$, $y = T/T_B$ とおくと $x < 1, y > 1$ である。$\Delta S/R = \ln(T/T_A) + 2\ln(T/T_B) = \ln x + 2\ln y$。ここで $T = (T_A + 2T_B)/3$ より

$$\frac{T}{T_A} = \frac{1}{3}\left(1 + 2\frac{T_B}{T_A}\right), \quad \frac{T}{T_B} = \frac{1}{3}\left(\frac{T_A}{T_B} + 2\right). \tag{11}$$

不等式 $\ln t \le t - 1$（$t > 0$、等号は $t = 1$ のみ）を用いる。$t = T_A/T$ とすると $T_A > T$ より $t > 1$ なので $\ln(T_A/T) \ge (T_A/T) - 1$、すなわち $\ln(T/T_A) \le (T/T_A) - 1$。同様に $t = T/T_B$ とすると $t > 1$ なので $\ln(T/T_B) \le (T/T_B) - 1$。よって

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S}{R} &= \ln \frac{T}{T_A} + 2\ln \frac{T}{T_B} \le \left(\frac{T}{T_A} - 1\right) + 2\left(\frac{T}{T_B} - 1\right) \\ &= \frac{T}{T_A} + \frac{2T}{T_B} - 3.\end{aligned} \tag{12}$$

$T = (N_A T_A + N_B T_B)/(N_A + N_B)$ を代入すると

$$\frac{N_A T_A + N_B T_B}{N_A + N_B} \cdot \frac{1}{T_A} + 2 \cdot \frac{N_A T_A + N_B T_B}{N_A + N_B} \cdot \frac{1}{T_B} = \frac{N_A + N_B}{N_A + N_B} + \frac{N_B T_A/T_B + N_A T_B/T_A}{N_A + N_B} \quad \text{（計算すると）} \tag{13}$$

より、等号成立は $T_A = T_B$ のときのみ。今 $T_A \neq T_B$ なので $\Delta S > 0$。あるいは、エントロピーは不可逆過程（熱が高温から低温に流れる）で増大するという熱力学第二法則から、$\Delta S > 0$ である。

■物理的意味　熱が高温 T_A から低温 T_B へ流れる過程は不可逆である。自然に逆方向（低温から高温へ熱が流れる）には戻らない。熱力学第二法則は「孤立系のエントロピーは減少しない」であり、この過程で $\Delta S > 0$ となることは、その数学的な反映である。不等式 $\ln t \le t - 1$ を用いた証明は、対数関数の性質から ΔS の正性を代数的に導いている。

■問 4：達成できる最低温度 $T_{\min}$　体積 V_A, V_B は固定、気体の移動なし、終状態で両室の温度を T に揃える。可逆操作のみ許すとき、全エントロピーは減少しない。最低温度を達成するのは、エントロピーを一定に保つ可逆過程で、終状態の温度をできるだけ低くした場合である。
初期エントロピーは

$$S_{\mathrm{i}} = N_A R \ln \frac{T_A^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T_B^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{14}$$

終状態の温度を T としたときのエントロピーは

$$S_{\mathrm{f}}(T) = N_A R \ln \frac{T^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{15}$$

$S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ でなければならない。$S_{\mathrm{f}}(T) - S_{\mathrm{i}} = N_A R \ln(T/T_A) + N_B R \ln(T/T_B) \geq 0$ より

$$\left(\frac{T}{T_A}\right)^{N_A} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{N_B} \geq 1 \quad \Rightarrow \quad T^{N_A+N_B} \geq T_A^{N_A} T_B^{N_B}. \tag{16}$$

したがって $T \geq (T_A^{N_A} T_B^{N_B})^{1/(N_A+N_B)}$。等号は可逆過程で達成されるので、

$$\boxed{T_{\min} = T_A^{N_A/(N_A+N_B)} T_B^{N_B/(N_A+N_B)} = T_A^{1/3} T_B^{2/3}}. \tag{17}$$

■なぜ幾何平均が最低温度か（原理的な説明）　問 1 の操作（透熱壁に替えるだけ）では、終状態の温度は算術平均の重みづけ $T = (N_A T_A + N_B T_B)/(N_A + N_B)$ で決まった。一方、仕切り壁を動かしたり透熱・断熱を切り替えたりする可逆操作を許すと、エントロピーを増やさない範囲で終状態の温度を変えられる。可逆過程では $S_{\mathrm{f}} = S_{\mathrm{i}}$ とできるので、$S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ の等号が成り立つような最小の T が $T_{\min}$ である。条件 $(T/T_A)^{N_A}(T/T_B)^{N_B} = 1$ を解くと T は T_A と T_B の重みづけ幾何平均になる。幾何平均は算術平均より小さくなる（$T_A \neq T_B$ のとき）ので、$T_{\min} < T_{問1}$ であり、可逆操作を駆使すれば問 1 より低い終温度を実現できる。逆に、可逆操作で最高温度を目指すと算術平均より高い温度も実現可能である。

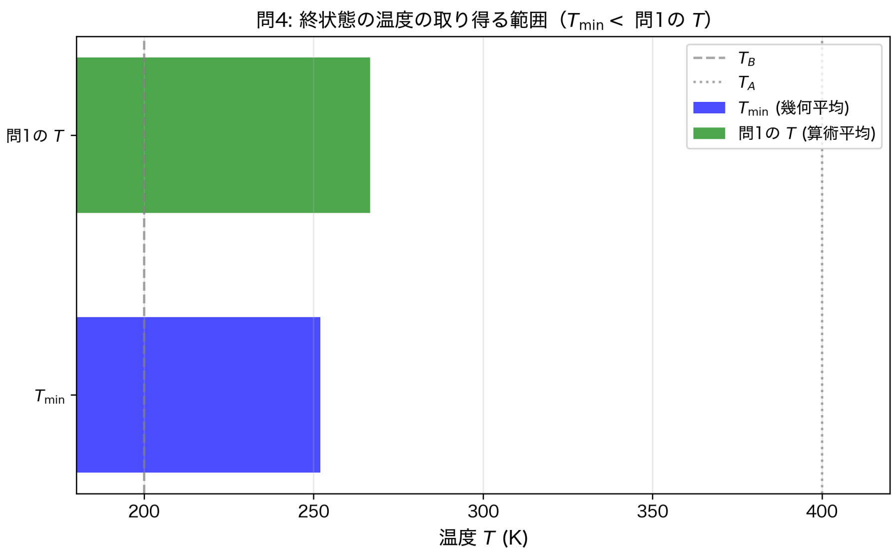

図 2　問 4：終状態の温度 T の取り得る範囲。$T_{\min}$（幾何平均）は問 1 の T（算術平均）より低い。

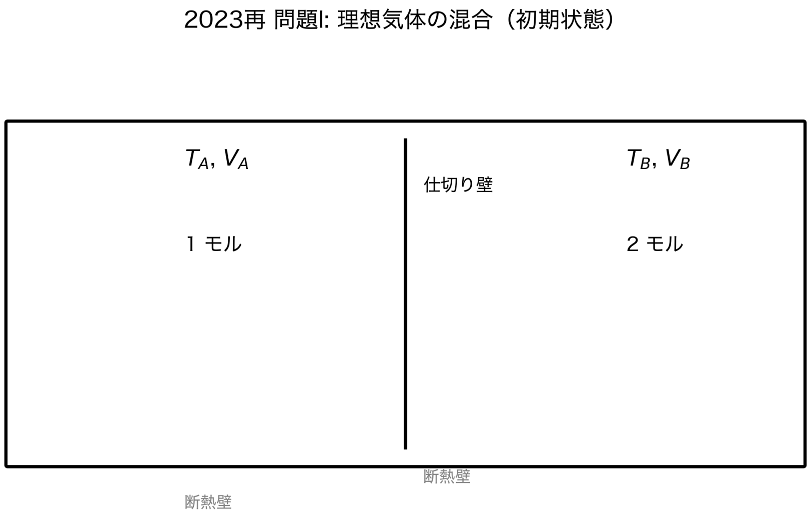

図 3　問題 I の設定：左右に仕切られた容器。左は 1 モル・T_A, V_A、右は 2 モル・T_B, V_B。

2　問題 II：変な気体（エントロピー $S(T,V) = \sigma T^3 V$）

2.1　問題

体積 V の中に、ある気体が入っている。この系のエントロピーが

$$S(T,V) = \sigma T^3 V \tag{18}$$

で与えられるとする（σ は正の定数）。以下の問に答えよ。

1. この系の内部エネルギー $E(T,V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。ただし $E(T=0,V)=0$ とする。
2. この系の圧力 $p(T,V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。
3. この気体が温度 T の熱源と接して熱平衡にあり、体積 V は一定とする。このときの揺らぎの分散 $\langle \delta E^2 \rangle$ を、ボルツマン定数 k_B、σ、T、V を用いて表わせ。ここで $\delta E = E - \langle E \rangle$ である。

ヒント：定積比熱は $C_V = (\partial E/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$ とも書ける。S を T, V の関数とみなすと $T\,dS = C_V\,dT + \big((\partial E/\partial V)_T + p\big)\,dV$ と書ける。

2.2　解答

■問 1：内部エネルギー $E(T,V)$　熱力学の基本関係式 $T\,dS = dE + p\,dV$ より、体積一定では $dS = (1/T)\,dE$、すなわち $(\partial S/\partial T)_V = (1/T)(\partial E/\partial T)_V$。したがって

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{19}$$

$S = \sigma T^3 V$ より $(\partial S/\partial T)_V = 3\sigma T^2 V$ なので

$$C_V = T \cdot 3\sigma T^2 V = 3\sigma T^3 V. \tag{20}$$

$E(T=0,V)=0$ として、$E(T,V)=\int_0^T C_V(T',V)\,dT'$ を計算する：

$$E(T,V)=\int_0^T 3\sigma(T')^3V\,dT'=3\sigma V\left[\frac{(T')^4}{4}\right]_0^T=\frac{3}{4}\sigma T^4V. \tag{21}$$

よって

$$\boxed{E(T,V)=\frac{3}{4}\sigma T^4V}. \tag{22}$$

■なぜこのように求まるか（原理的な説明）　熱力学の基本関係式 $T\,dS=dE+p\,dV$ より、体積一定では $dE=T\,dS$ である。したがって $(\partial E/\partial T)_V=T(\partial S/\partial T)_V=C_V$ が成り立つ。つまり定積比熱 C_V は、温度 T でエントロピーの温度微分 $(\partial S/\partial T)_V$ をかけたものである。$S=\sigma T^3V$ を T で微分すると $3\sigma T^2V$ なので、$C_V=3\sigma T^3V$ となり、$E(T,V)$ は T について 0 から T まで積分して $E=(3/4)\sigma T^4V$ を得る。$E(T=0,V)=0$ としたのは、絶対零度では内部エネルギーを 0 に取る慣習に従うためである。この「変な気体」では $E\propto T^4V$ であり、理想気体の $E\propto T$ とは異なる。放射場（黒体放射）のエネルギー密度が T^4 に比例するのと類似した振る舞いである。

■問 2：圧力 $p(T,V)$　$T\,dS=dE+p\,dV$ で、T を一定にすると $T(\partial S/\partial V)_T=(\partial E/\partial V)_T+p$。$S=\sigma T^3V$ より $(\partial S/\partial V)_T=\sigma T^3$。$E=(3/4)\sigma T^4V$ より $(\partial E/\partial V)_T=(3/4)\sigma T^4$。したがって

$$T\cdot\sigma T^3=\frac{3}{4}\sigma T^4+p \quad\Rightarrow\quad \sigma T^4=\frac{3}{4}\sigma T^4+p \quad\Rightarrow\quad p=\sigma T^4-\frac{3}{4}\sigma T^4=\frac{1}{4}\sigma T^4. \tag{23}$$

よって

$$\boxed{p(T,V)=\frac{1}{4}\sigma T^4}. \tag{24}$$

(p は V に依存しない。この「変な気体」の状態方程式に相当する。)

■なぜ圧力が V に依存しないか（物理的考察）　$T\,dS=dE+p\,dV$ で T 一定とすると $T(\partial S/\partial V)_T=(\partial E/\partial V)_T+p$ である。$S=\sigma T^3V$ より $(\partial S/\partial V)_T=\sigma T^3$、$E=(3/4)\sigma T^4V$ より $(\partial E/\partial V)_T=(3/4)\sigma T^4$。代入すると $p=\sigma T^4-(3/4)\sigma T^4=(1/4)\sigma T^4$ となり、p は T のみの関数で V に依存しない。理想気体では $p\propto T/V$ だったが、この「変な気体」では $p\propto T^4$ であり、体積を変えても圧力は変わらない。黒体放射の圧力 $p=u/3$（u はエネルギー密度）と同様の T^4 依存性である。

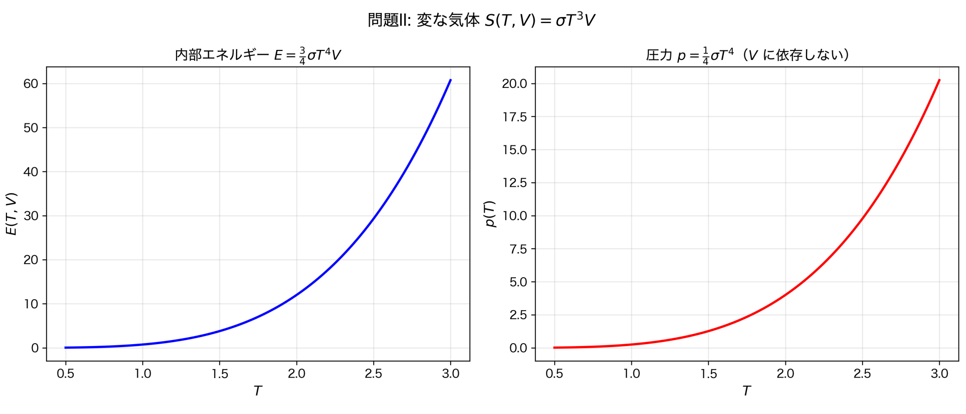

図 4　問題 II：変な気体の $E(T,V)$ と $p(T,V)$。$E\propto T^4V$、$p\propto T^4$（V に依存しない）。

■問 3：揺らぎの分散 $\langle \delta E^2 \rangle$　ヒントより、$C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ はすでに用いた。統計力学では、熱源と接触した系で内部エネルギー E の分散は

$$\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V \tag{25}$$

で与えられる（カノニカル分布の性質)。$C_V = 3\sigma T^3 V$ を代入して

$$\boxed{\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 \cdot 3\sigma T^3 V = 3\sigma k_B T^5 V}. \tag{26}$$

(導出の補足：ボルツマンの原理 $S = k_B \ln W(E)$ と $W(E) \propto e^{S/k_B}$ から、熱浴と合わせた孤立系のエネルギー保存と状態数の最大条件により、$P(E) \propto e^{S(E)/k_B} e^{-\beta E}$ の形になり、$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ が得られる。)

■なぜ揺らぎが $k_B T^2 C_V$ か（物理的考察）　熱源と接触した系では、ミクロには内部エネルギー E は一定ではなく、熱の出入りによって揺らいでいる。カノニカル分布では、エネルギー E を取る確率は $P(E) \propto W(E)\, e^{-\beta E}$ で与えられ、その分散は $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ となる。C_V が大きいほど「熱容量が大きい」＝温度を少し変えるのに多くの熱が必要であり、その分だけエネルギーの揺らぎも大きくなる。T^2 が効くのは、高温になるほど熱のやりとりが活発になり揺らぎが増すためである。この「変な気体」では $C_V = 3\sigma T^3 V$ なので、$\langle \delta E^2 \rangle = 3\sigma k_B T^5 V$ となり、T^5 に比例する。

3　問題 III：N 個の独立な調和振動子

3.1　問題

N 個の独立な調和振動子を量子的に扱う。i 番目の振動子のエネルギーは $E_i = \hbar\omega m_i$（$m_i = 0, 1, 2, \ldots$）とし、ω は振動子の角振動数である。この系が温度 T の大きな熱源と接しているとき、系が量子状態 i にある確率は分配関数 Z_N を用いて $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z_N$ で与えられる。ここで $\beta = 1/(k_B T)$ である。状態 i は量子数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ で指定され、全エネルギーは $E_i = \hbar\omega(m_1 + \cdots + m_N) \equiv \hbar\omega M$、$M = m_1 + \cdots + m_N$ とする。

1.$N = 1$ のとき Z_1 を計算せよ。
2.$N = 1$ のときエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算せよ。
3.Z_N を計算せよ。
4.Z_N を用いてエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算せよ。
5.$Z_N = \sum_{M=0}^{\infty} W_N(M)\, e^{-\beta\hbar\omega M}$ とする。$W_N(M)$ を N と M で表せ。
6.系がエネルギー E を取る確率は $P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ であり、E^* で鋭いピークを持つ。$M \gg 1$ かつ $N \gg 1$ として、E^* を $\beta, \hbar\omega, N$ などで表せ。必要ならスターリングの公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用いてよい。

3.2　解答

■問 1：Z_1　1 個の振動子では $m_1 = 0, 1, 2, \ldots$ に対し $E = \hbar\omega m_1$ なので

$$Z_1 = \sum_{m_1=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m_1} = \sum_{m=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^m. \tag{27}$$

$|e^{-\beta\hbar\omega}| < 1$ のとき等比級数として

$$\boxed{Z_1 = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}}. \tag{28}$$

■なぜこの形になるか（原理的な説明） 量子調和振動子のエネルギーは $E_m = \hbar\omega m$（$m = 0, 1, 2, \ldots$）と離散的である。カノニカル分布では、状態 m を取る確率は $P(m) \propto e^{-\beta E_m} = e^{-\beta\hbar\omega m}$ である。分配関数 $Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m}$ は、$x = e^{-\beta\hbar\omega}$ とおくと $1 + x + x^2 + \cdots$ という等比級数になり、$|x| < 1$（$\beta\hbar\omega > 0$）のとき和は $1/(1-x) = 1/(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$ である。つまり、すべてのエネルギー固有状態についてボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ を足し合わせたものが分配関数であり、確率の規格化定数になっている。

■問 2：$N = 1$ のときの $\langle E\rangle$ $\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$ を用いる。

$$\ln Z_1 = -\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = -\frac{(-\hbar\omega)\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \tag{29}$$

したがって

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{30}$$

よって

$$\boxed{\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{31}$$

■なぜ $\langle E\rangle = -\partial \ln Z/\partial\beta$ か（原理的な説明） カノニカル分布では、エネルギーの平均は $\langle E\rangle = \sum_i E_i P(i) = (1/Z)\sum_i E_i e^{-\beta E_i}$ で与えられる。一方、$\ln Z = \ln \sum_i e^{-\beta E_i}$ を β で微分すると $\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -\frac{1}{Z}\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\langle E\rangle$ となる。したがって $\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$ が成り立つ。これは分配関数 Z さえ求まれば、微分するだけで平均エネルギーが得られることを意味する。$T \to 0$（$\beta \to \infty$）のとき $\langle E\rangle \to 0$（基底状態）、$T \to \infty$（$\beta \to 0$）のとき $\langle E\rangle \sim k_B T$（等分配則に近づく）となる。

■問 3：Z_N 各振動子が独立なので、分配関数は積になる：

$$Z_N = (Z_1)^N = \boxed{\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right)^N}. \tag{32}$$

■問 4：Z_N を用いた $\langle E\rangle$ $\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$ より、問 2 の結果を N 倍して

$$\boxed{\langle E\rangle = N\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{33}$$

■問 5：状態数 $W_N(M)$ $M = m_1 + m_2 + \cdots + m_N$ を満たす非負整数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ の個数を数える。M 個のボールを N 個の箱に分ける重複組合せに等しい（各 m_i が箱 i のボール数)。その数は

$$\binom{M + N - 1}{N - 1} = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)!\, M!}. \tag{34}$$

よって

$$\boxed{W_N(M) = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)!\, M!}}. \tag{35}$$

■なぜこの組み合わせになるか（物理的考察） $M = m_1 + m_2 + \cdots + m_N$ を満たす非負整数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ の個数は、「M 個の区別できないボールを N 個の区別できる箱に分ける方法の数」に等しい。これは重複組合せであり、N 個の仕切りと M 個のボールを一列に並べる並べ方の数 $\binom{M+N-1}{N-1}$ で与えられる。各振動子が独立に $m_i = 0, 1, 2, \ldots$ を取れるので、全エネルギー $E = \hbar\omega M$ に対する状態数が $W_N(M)$ であり、M が大きいほど多くの組み合わせがある（エントロピー $S = k_B \ln W_N(M)$ が M について増加する）。

■問 6：最確エネルギー E^*　$P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$（$E = \hbar\omega M$）が最大になる M を求める。$f(M) = \ln W_N(M) - \beta\hbar\omega M$ の極大で $\partial f/\partial M = 0$ とおく。スターリングの公式 $\ln n! \approx n \ln n - n$ を用いて

$$\begin{aligned}\ln W_N(M) &\approx (M+N-1)\ln(M+N-1) - (M+N-1) - (N-1)\ln(N-1) + (N-1) - M\ln M + M \\ &\approx (M+N)\ln(M+N) - (N-1)\ln(N-1) - M\ln M - N + 1 \quad (M, N \gg 1).\end{aligned} \tag{36}$$

M で微分すると（$M, N \gg 1$ のとき $(M+N-1) \approx (M+N)$ として）

$$\frac{\partial}{\partial M}\ln W_N(M) \approx \ln(M+N) + 1 - \ln M - 1 = \ln\frac{M+N}{M}. \tag{37}$$

したがって $\frac{\partial f}{\partial M} = \ln\frac{M+N}{M} - \beta\hbar\omega = 0$ より

$$\frac{M+N}{M} = e^{\beta\hbar\omega} \quad\Rightarrow\quad 1 + \frac{N}{M} = e^{\beta\hbar\omega} \quad\Rightarrow\quad M = \frac{N}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{38}$$

$E^* = \hbar\omega M^*$ なので

$$\boxed{E^* = \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{39}$$

これは問 4 の $\langle E \rangle$ と一致する（熱力学極限でピークが平均に一致する）。

■なぜ E^* が平均 $\langle E \rangle$ と一致するか（物理的考察） 系がエネルギー $E = \hbar\omega M$ を取る確率は $P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ である。$W_N(M)$ は M の増加とともに増え（状態数が増える）、$e^{-\beta E}$ は E の増加とともに減る（ボルツマン因子）。その積が最大になる E^* が最確エネルギーである。$N \gg 1$、$M \gg 1$ の熱力学極限では、$P(E)$ は E^* のまわりに鋭いピークを持ち、相対的な揺らぎ $\sqrt{\langle \delta E^2 \rangle}/\langle E \rangle$ は $1/\sqrt{N}$ のオーダーで小さくなる。そのため、最確値 E^* と平均値 $\langle E \rangle$ が一致し、マクロな観測ではどちらも同じ「平衡のエネルギー」を表す。

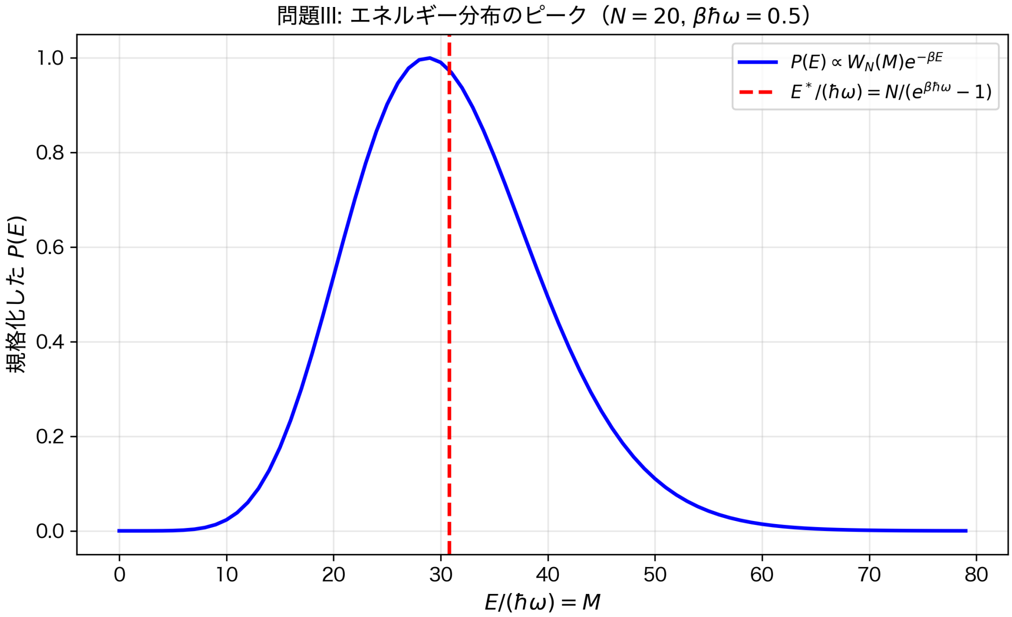

図 5　問題 III：$P(E) \propto W_N(M)\,e^{-\beta E}$ は E^* で鋭いピークを持つ。N が大きいほどピークは鋭くなり、$E^* = \langle E \rangle$ に一致する。

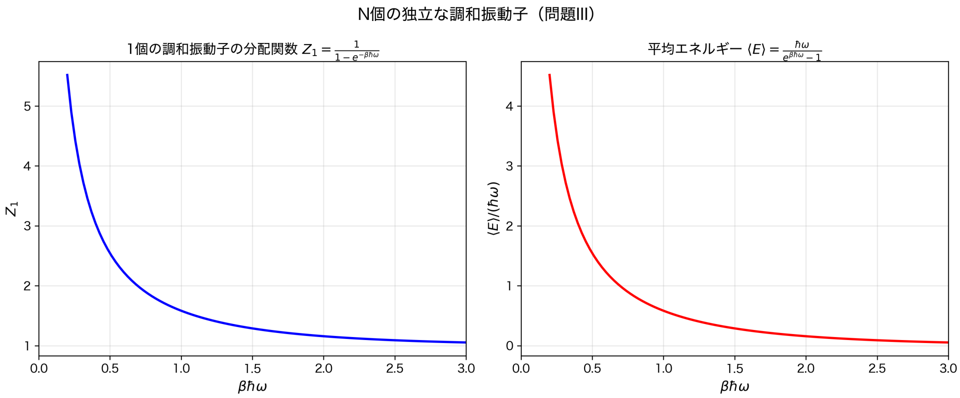

図 6　調和振動子の分配関数と平均エネルギー（概念図）。

第 II 部

2024 年度 本試験

1　問題 I：断熱自由膨張とエントロピー変化

1.1　問題

N モルの理想気体のエントロピー $S(T,V)$ と内部エネルギー $U(T,V)$ は以下で与えられる（T：温度、V：体積、R：気体定数、c, S_0：定数)：

$$S(T,V) = NR\ln\left(\frac{T^cV}{N}\right) + NS_0, \tag{40}$$
$$U(T,V) = cNRT. \tag{41}$$

1. 系が断熱自由膨張により状態 (T,V) から (T',V') へ変化したとする（$V < V'$)。T' を T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。
2. 問 1 の後、系を準静的断熱過程により (T',V') から (T'',V) ともとの体積 V まで圧縮する。一連の操作
$$(T,V) \xrightarrow{\text{断熱自由膨張}} (T',V') \xrightarrow{\text{準静的断熱過程}} (T'',V)$$
における、初期状態 (T,V) と終状態 (T'',V) のエントロピー変化を、T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。

1.2　解答

■用語の説明

- 断熱自由膨張：外界と熱のやりとりがなく（断熱)、外から仕事もされない条件下で気体が膨張する過程。非準静的で不可逆。内部エネルギーは変化しない（$Q=0$, $W=0$ より $\Delta U = 0$)。
- 準静的断熱過程：断熱しながら無限にゆっくり変化させる過程。可逆とみなせる。このときエントロピーは一定。

■問 1：断熱自由膨張後の温度 T'　断熱自由膨張では $Q=0$, $W=0$ なので $\Delta U = 0$。理想気体では $U = cNRT$ であり、U は T のみに依存するので、U が変わらなければ T も変わらない。したがって

$$\boxed{T' = T}. \tag{42}$$

■なぜ温度が変わらないか（原理的な説明）　断熱自由膨張では、外界と熱のやりとりがなく（$Q=0$)、また気体が外に仕事をしない（$W=0$)。熱力学第一法則 $dU = \delta Q - \delta W$ より $\Delta U = 0$ である。理想気体では内部エネルギー U は温度 T のみの関数（$U = cNRT$）であり、体積 V には依存しない。したがって、体積が V から V' に増えても U が一定なら T も不変である。理想気体の断熱自由膨張では温度は変化しない。これは理想気体の仮定（分子間力なし）に基づく結果であり、実在気体ではジュールの実験でわかるようにわずかに温度が変化する場合がある。

■問 2：一連の操作のエントロピー変化　初期状態のエントロピーは $S_{\mathrm{i}} = NR\ln(T^cV/N) + NS_0$。終状態 (T'', V) のエントロピーは $S_{\mathrm{f}} = NR\ln((T'')^cV/N) + NS_0$。したがって

$$\Delta S = S_{\mathrm{f}} - S_{\mathrm{i}} = NR\ln\frac{(T'')^c}{T^c} = NRc\ln\frac{T''}{T}. \tag{43}$$

問 1 より $T' = T$。準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーが一定なので、理想気体の断熱過程の関係式 $TV^{R/c_N} = \mathrm{const}$（または $T^{(c)}V^{(\cdots)} = \mathrm{const}$）を用いる。理想気体の断熱過程では $TV^{\gamma-1} = \mathrm{const}$ であり、c は $U = cNRT$ の係数なので、$C_V = cNR$、$C_p = (c+1)NR$、$\gamma = (c+1)/c$。よって $TV^{\gamma-1} = T'(V')^{\gamma-1}$、すなわち $T''V^{(\gamma-1)} = T'(V')^{(\gamma-1)}$。$T' = T$ なので

$$T'' = T\left(\frac{V'}{V}\right)^{\gamma-1} = T\left(\frac{V'}{V}\right)^{1/c}. \tag{44}$$

($U = cNRT$ より $dU = cNR\,dT$、断熱で $dU = -p\,dV$、$p = NRT/V$ より $cNR\,dT = -(NRT/V)\,dV$、積分して $c\ln T = -\ln V + \mathrm{const}$、つまり $T^cV = \mathrm{const}$。したがって $T''(V)^1 = T'(V')^1$ ではなく、正しくは T^cV が一定：$(T')^cV' = (T'')^cV$。$T' = T$ なので $T^cV' = (T'')^cV$、よって $T'' = T(V'/V)^{1/c}$。)
これを ΔS に代入する：

$$\Delta S = NRc\ln\frac{T''}{T} = NRc\ln\left(\frac{V'}{V}\right)^{1/c} = NR\ln\frac{V'}{V}. \tag{45}$$

よって

$$\boxed{\Delta S = NR\ln\frac{V'}{V}}. \tag{46}$$

($V' > V$ なので $\Delta S > 0$。断熱自由膨張は不可逆過程のため、エントロピーが増大する。)

■なぜエントロピーが増大するか（物理的考察）　一連の操作のうち、断熱自由膨張 $(T, V) \to (T', V')$ は不可逆過程である。気体が急に膨張するため、途中の状態は平衡ではなく、同じ体積変化を準静的に行う経路と比べて「無秩序に」広がる。熱力学第二法則により、孤立系の不可逆過程ではエントロピーは増大する。準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーは一定なので、全体の ΔS は断熱自由膨張の段階で生じたエントロピー増加 $NR\ln(V'/V)$ に等しい。$V' > V$ なので $\ln(V'/V) > 0$ であり、気体がより広い体積に広がった分だけ「配置の無秩序さ」が増し、エントロピーが増えたと解釈できる。

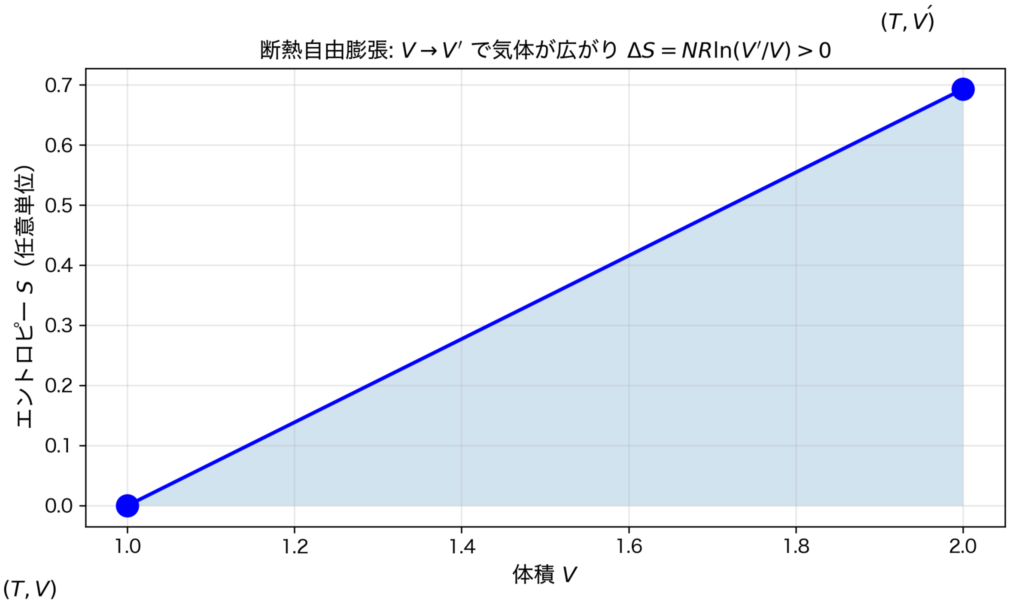

図 7　問題 I：断熱自由膨張で気体が $V \to V'$ に広がるとエントロピーが増大する。準静的断熱圧縮では S 一定。

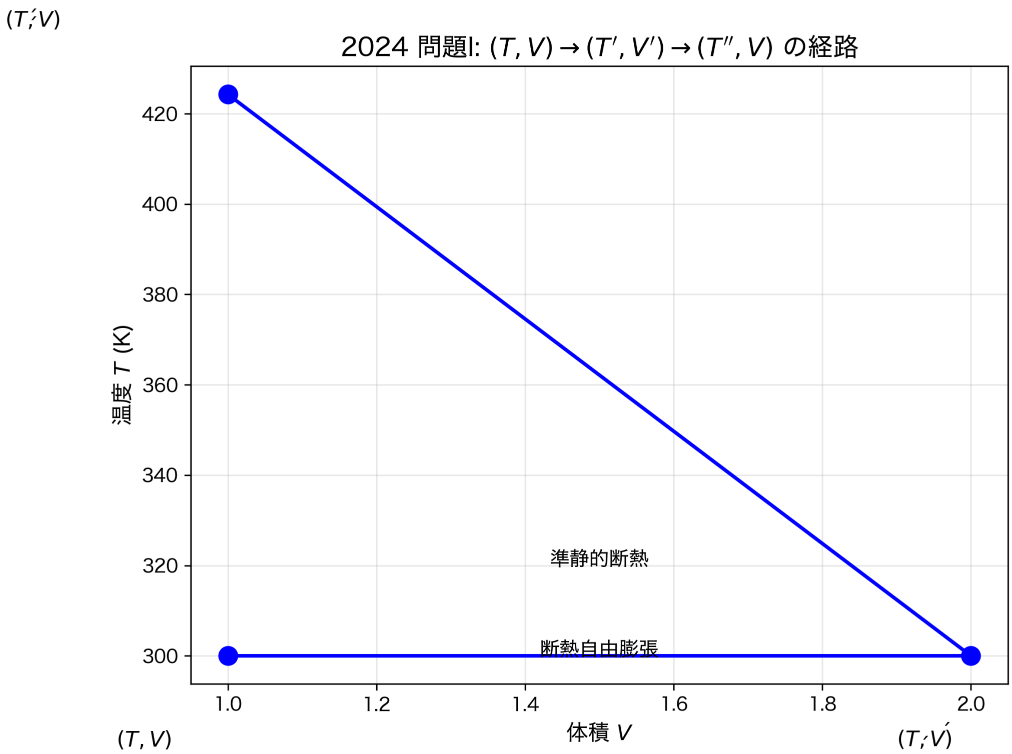

図 8　問題 I の過程：$(T, V) \to (T', V')$（断熱自由膨張）、$(T', V') \to (T'', V)$（準静的断熱圧縮）。

2　問題 II：左右に仕切られた容器内の理想気体

2.1　問題

体積 V の断熱壁の容器が、中央で左右に仕切られた透熱壁で分かれている。透熱壁は左右に自由に動ける。系の温度を T とする。左に N_A モル、右に N_B モルの単原子分子理想気体が入っており、左右の圧力は釣り合い、熱平衡にある。

N_A モルと N_B モルの 2 種類の（単原子）理想気体からなる混合系のエントロピーは

$$S(T,V,N_A,N_B) = N_A R \ln \frac{T^c V}{N_A} + N_A S_{0,A} + N_B R \ln \frac{T^c V}{N_B} + N_B S_{0,B} \tag{47}$$

で与えられる（c, $S_{0,A}$, $S_{0,B}$ は定数）。

1. 左右が同一種の気体の場合、左右を隔てる壁を静かに取り外した。十分時間が経った後の全エントロピー変化 ΔS を、T, R, c, N_A, N_B で表せ。
2. 左右が異なる種類の気体の場合、壁にかかる圧力 p を、T, R, c, V, N_A, N_B で表せ。
3. 問 2 の状況で壁を静かに取り外した。十分時間が経った後のエントロピー変化 ΔS を、V を用いずに表せ。
4. 問 3 で求めた全エントロピー変化が非負であることを示せ。
5. 問 3 の終状態における気体 A の化学ポテンシャル μ_A を導け。

2.2　解答

■記号と設定　左室：体積 V_A、モル数 N_A、圧力 p。右室：体積 V_B、モル数 N_B、圧力 p。透熱壁で温度 T が共通。圧力釣り合い：$pV_A = N_ART$、$pV_B = N_BRT$。全体の体積は $V = V_A + V_B$。

■問 1：同一種で壁を取り外したときの ΔS　初期：左室 $S_A^{\mathrm{i}} = N_A R \ln(T^c V_A/N_A) + N_A S_0$、右室 $S_B^{\mathrm{i}} = N_B R \ln(T^c V_B/N_B) + N_B S_0$（同一種なので $S_{0,A} = S_{0,B} = S_0$）。終状態：全体で体積 V、モル数 $N_A + N_B$、温度 T。混合後のエントロピーは、単一の理想気体として

$$S_{\mathrm{f}} = (N_A + N_B) R \ln \frac{T^c V}{N_A + N_B} + (N_A + N_B) S_0. \tag{48}$$

初期の全エントロピーは

$$S_{\mathrm{i}} = N_A R \ln \frac{T^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{49}$$

変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= (N_A + N_B) R \ln \frac{T^c V}{N_A + N_B} - N_A R \ln \frac{T^c V_A}{N_A} - N_B R \ln \frac{T^c V_B}{N_B} \\ &= N_A R \ln \frac{V}{V_A} \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B R \ln \frac{V}{V_B} \frac{N_B}{N_A + N_B}.\end{aligned} \tag{50}$$

$V_A/N_A = V_B/N_B = RT/p$（同一温度・同一圧力で同一種なのでモル比で体積が分かれる）より $V_A = VN_A/(N_A + N_B)$、$V_B = VN_B/(N_A + N_B)$。したがって

$$\frac{V}{V_A} = \frac{N_A + N_B}{N_A}, \quad \frac{V}{V_B} = \frac{N_A + N_B}{N_B}. \tag{51}$$

$V_A = VN_A/(N_A{+}N_B)$、$V_B = VN_B/(N_A{+}N_B)$ を代入すると、$\frac{V}{V_A}\frac{N_A}{N_A+N_B} = \frac{N_A+N_B}{N_A}\cdot\frac{N_A}{N_A+N_B} = 1$、同様に $\frac{V}{V_B}\frac{N_B}{N_A+N_B} = 1$。したがって

$$\Delta S = N_A R\ln 1 + N_B R\ln 1 = 0. \tag{52}$$

同一種で圧力・温度が釣り合っているとき、壁を取り外してもマクロな状態は変わらず可逆である。よって

$$\boxed{\Delta S = 0}. \tag{53}$$

■なぜ同一種では $\Delta S = 0$ か（物理的考察）　左右が同一種の気体で、透熱壁で温度 T が共通、圧力も釣り合っているとき、左室の体積 V_A と右室の体積 V_B の比は $V_A : V_B = N_A : N_B$ である。壁を取り外すと、両方の気体が全体積 $V = V_A + V_B$ に広がるが、同一種なので区別がつかず、マクロには「$N_A + N_B$ モルの同一気体が体積 V にある」という 1 つの平衡状態になる。初期状態も、圧力・温度が同じなので、実質同じマクロ状態を別の仕切り方で表現しているに過ぎない。したがって可逆的に壁を元に戻せ、$\Delta S = 0$ である。

■問 2：異なる種類のとき壁にかかる圧力 p　左室の状態方程式：$pV_A = N_ART$（単原子理想気体)。右室：$pV_B = N_BRT$。壁にかかる圧力は左右で等しく、釣り合いのとき左から p、右から p なので、壁に働く正味の力は 0。壁にかかる圧力の「大きさ」は p である。左室の体積を V_A とすると $pV_A = N_ART$、$V_A + V_B = V$、$pV_B = N_BRT$ より $p(V_A + V_B) = (N_A + N_B)RT$、よって $p = (N_A + N_B)RT/V$。したがって

$$\boxed{p = \frac{(N_A + N_B)RT}{V}}. \tag{54}$$

■問 3：異なる種類で壁を取り外したときの ΔS（V を用いずに）　初期：左室 N_A モル・体積 V_A・温度 T、右室 N_B モル・体積 V_B・温度 T。$V_A + V_B = V$。終状態：混合気体、体積 V、温度 T、N_A モルの気体 A と N_B モルの気体 B が同じ体積 V を占める。
初期エントロピー：

$$S_{\mathrm{i}} = N_AR\ln\frac{T^cV_A}{N_A} + N_AS_{0,A} + N_BR\ln\frac{T^cV_B}{N_B} + N_BS_{0,B}. \tag{55}$$

終状態：気体 A は体積 V_A から V に、気体 B は V_B から V に広がる。混合系のエントロピーは（各成分が体積 V を持つとして）

$$S_{\mathrm{f}} = N_AR\ln\frac{T^cV}{N_A} + N_AS_{0,A} + N_BR\ln\frac{T^cV}{N_B} + N_BS_{0,B}. \tag{56}$$

よって

$$\Delta S = N_AR\ln\frac{V}{V_A} + N_BR\ln\frac{V}{V_B}. \tag{57}$$

V を用いずに表すには、$pV_A = N_ART$、$pV_B = N_BRT$、$pV = (N_A{+}N_B)RT$ より $V_A = N_ART/p$、$V = (N_A + N_B)RT/p$、したがって $V/V_A = (N_A + N_B)/N_A$、同様に $V/V_B = (N_A + N_B)/N_B$。よって

$$\boxed{\Delta S = N_AR\ln\frac{N_A + N_B}{N_A} + N_BR\ln\frac{N_A + N_B}{N_B}}. \tag{58}$$

■問 4：$\Delta S \geq 0$ の証明　$x_A = N_A/(N_A+N_B)$、$x_B = N_B/(N_A+N_B)$ とおく（$x_A + x_B = 1$）。すると

$$\frac{\Delta S}{R} = -(N_A+N_B)(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \tag{59}$$

$0 < x_A, x_B < 1$ のとき $x_A \ln x_A \leq 0$、$x_B \ln x_B \leq 0$（等号は $x=1$ のときのみ）なので $\Delta S \geq 0$。等号は $x_A = 1$ または $x_B = 1$、すなわち一方だけが存在するとき。

■なぜ異種混合で $\Delta S > 0$ か（物理的考察）　異なる種類の気体（例：ネオンとアルゴン）が壁を取り外して混合すると、各気体が相手の領域にも広がる。気体 A は体積 V_A から V に、気体 B は V_B から V に広がり、両方が同じ空間を占める。異種なので「どちらがどちらか」は区別でき、この「混合」は不可逆である（自然には分離しない）。配置の取り方が増えた分だけエントロピーが増大し、$\Delta S = N_A R \ln[(N_A+N_B)/N_A] + N_B R \ln[(N_A+N_B)/N_B] > 0$ となる。熱力学第二法則（孤立系のエントロピーは減少しない）の反映である。

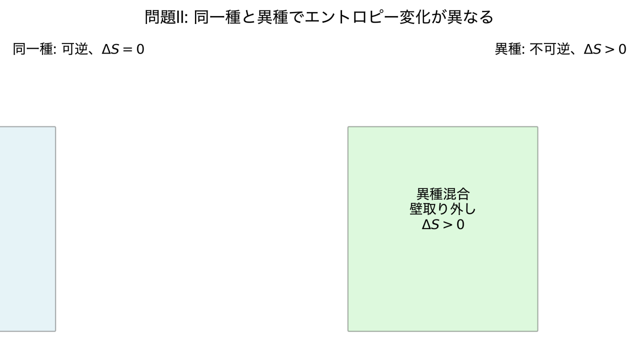

図 9　問題 II：同一種で壁を取り外すと $\Delta S = 0$（可逆）。異種で混合すると $\Delta S > 0$（不可逆）。

■問 5：終状態の気体 A の化学ポテンシャル μ_A　化学ポテンシャルは $\mu_A = (\partial G/\partial N_A)_{T,p,N_B}$ または、ギブス自由エネルギー $G = U - TS + pV$ から、理想気体では $\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln(p_A/p^0)$。終状態では気体 A の分圧は $p_A = p \cdot N_A/(N_A+N_B) = (N_A/(N_A+N_B)) \cdot (N_A+N_B)RT/V = N_A RT/V$。標準状態を p^0 とすると

$$\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{p_A}{p^0} = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{N_A RT}{V p^0}. \tag{60}$$

あるいは、モル分率 $x_A = N_A/(N_A+N_B)$ と全圧 p を用いて $p_A = x_A p$ なので

$$\boxed{\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{x_A p}{p^0}}. \tag{61}$$

■化学ポテンシャルの物理的意味　化学ポテンシャル μ_A は、成分 A の粒子を 1 モル追加したときのギブス自由エネルギー G の増分である。理想気体では $\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln(p_A/p^0)$ となり、分圧 p_A が高いほど μ_A は大きい。混合後の終状態では、気体 A は全圧 p のうち分圧 $p_A = x_A p$ で存在する。$x_A < 1$ なので $p_A < p$ であり、純粋な A だけのときより μ_A は低くなる。これは「混合によって A の化学ポテンシャルが下がり、拡散が進む」という直感と一致する。

2024 問題II: 左右に仕切られた容器（透熱壁）

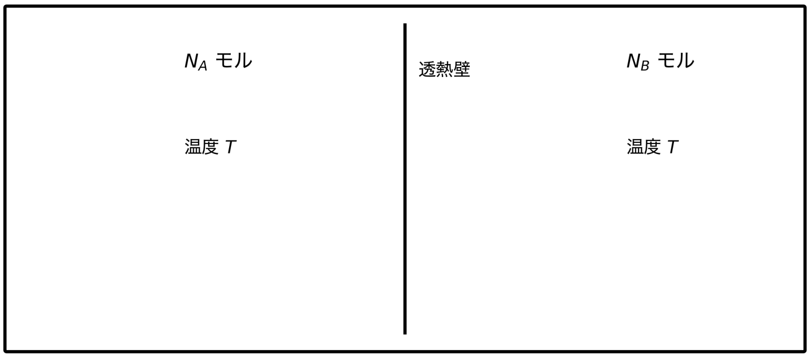

図 10　問題 II の設定：透熱壁で仕切られた容器。左 N_A モル、右 N_B モル。

第 III 部

2025 年度 本試験

1　問題 I：架空の気体（エントロピー $S(U, V)$）

1.1　問題

ある架空の気体を考える。この気体の N モルのエントロピーは、内部エネルギー U と体積 V の関数として以下で与えられるとする（R は気体定数、S_0 は定数）：

$$S(U, V) = NR \ln\left[\left(\frac{U}{N}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{N}\right)^{2}\right] + NS_0. \tag{62}$$

以下の問に答えよ。

1. 系の温度 T を内部エネルギー U を用いて表せ。
2. 断熱自由膨張により、系が (T, V) から (T', V') へ変化したとする（$V < V'$）。T' を T, V, V', R, N のいずれかの記号を用いて表せ。
3. この後、系を準静的断熱過程により (T', V') から (T'', V) ともとの体積 V まで圧縮する。一連の操作における、初期状態 (T, V) と終状態 (T'', V) のエントロピー変化を、T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。

1.2　解答

■問 1：温度 T を U で表す　熱力学の関係式 $1/T = (\partial S/\partial U)_V$ を用いる。$S = NR\ln[(U/N)^{3/2}(V/N)^2]+NS_0$ より

$$\frac{\partial S}{\partial U} = NR\cdot\frac{1}{(U/N)^{3/2}(V/N)^2}\cdot\left(\frac{V}{N}\right)^2\cdot\frac{3}{2}\left(\frac{U}{N}\right)^{1/2}\cdot\frac{1}{N} = NR\cdot\frac{3/2}{U/N}\cdot\frac{1}{N} = \frac{3}{2}R\frac{N}{U}\cdot\frac{1}{N} = \frac{3R}{2U}. \quad (63)$$

（丁寧に：$\ln[(U/N)^{3/2}(V/N)^2] = \frac{3}{2}\ln(U/N)+2\ln(V/N)$ なので $\frac{\partial S}{\partial U} = NR\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{U/N}\cdot\frac{1}{N} = \frac{3R}{2}\cdot\frac{N}{U}$。）
したがって

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{3R}{2}\cdot\frac{N}{U} \quad\Rightarrow\quad \boxed{T = \frac{2U}{3NR}}. \quad (64)$$

（この気体では $U \propto T$ であり、$c = 3/2$ の理想気体に相当する。）

■なぜ $1/T = \partial S/\partial U$ か（原理的な説明）　熱力学では、温度 T はエントロピー S を内部エネルギー U で偏微分したときの逆数として定義される：$1/T = (\partial S/\partial U)_V$。体積一定のとき、$dU = T\,dS$ なので、U を増やすには熱を加える必要があり、その「熱の入りやすさ」の逆が T である。$S = NR\ln[(U/N)^{3/2}(V/N)^2] + NS_0$ を U で微分すると $\partial S/\partial U = (3/2)NR/U$ となり、$1/T = (3/2)NR/U$、すなわち $T = 2U/(3NR)$ が得られる。単原子理想気体の $U = (3/2)NRT$ と比較すると、この架空の気体は $c = 3/2$ の理想気体と同じ U-T 関係を持つ。

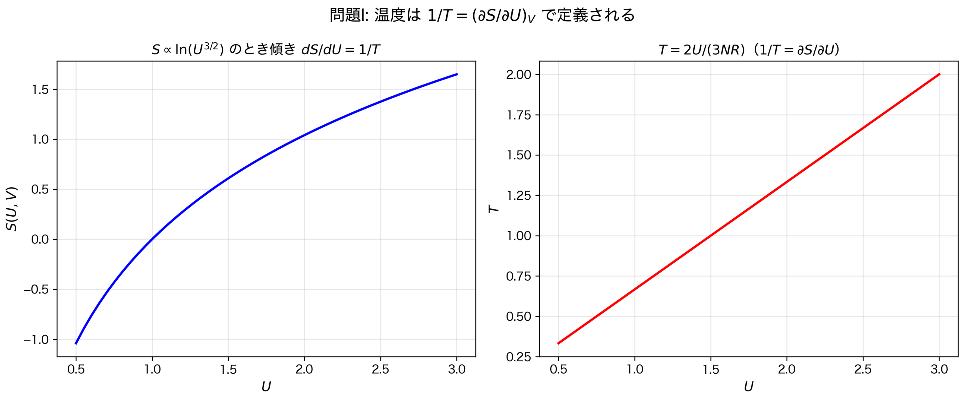

図 11　問題 I：$1/T = (\partial S/\partial U)_V$ の意味。$S(U,V)$ の U による傾きの逆数が温度である。

■問 2：断熱自由膨張後の温度 T'　断熱自由膨張では $\Delta U = 0$ なので $U' = U$。$T = 2U/(3NR)$ より T は U のみに依存するので、$U' = U$ なら $T' = T$。したがって

$$\boxed{T' = T}. \quad (65)$$

■問 3：一連の操作のエントロピー変化　準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーは一定。$S(U,V)$ の形から、断熱可逆過程では $U^{3/2}V^2$ が一定（または $T^{3/2}V^2$ が一定）になることを用いる。$U = (3/2)NRT$ なので $U^{3/2} \propto T^{3/2}$。S が一定なら $(U/N)^{3/2}(V/N)^2$ が一定、すなわち $U^{3/2}V^2$ が一定。$U \propto T$ なので $T^{3/2}V^2 = \mathrm{const}$。したがって $T''(V)^{2/3} = T'(V')^{2/3}$、$T' = T$ より

$$T'' = T\left(\frac{V'}{V}\right)^{2/3}. \quad (66)$$

エントロピー変化は、初期 $S_\mathrm{i} = NR\ln[(U/N)^{3/2}(V/N)^2] + NS_0$、終状態 $S_\mathrm{f} = NR\ln[(U''/N)^{3/2}(V/N)^2] + NS_0$。$U'' = (3/2)NRT''$ なので

$$\Delta S = S_\mathrm{f} - S_\mathrm{i} = NR\ln\frac{(U''/N)^{3/2}}{(U/N)^{3/2}} = NR\cdot\frac{3}{2}\ln\frac{T''}{T} = \frac{3}{2}NR\ln\frac{T''}{T}. \tag{67}$$

$T''/T = (V'/V)^{2/3}$ を代入して

$$\Delta S = \frac{3}{2}NR\ln\left(\frac{V'}{V}\right)^{2/3} = NR\ln\frac{V'}{V}. \tag{68}$$

よって

$$\boxed{\Delta S = NR\ln\frac{V'}{V}}. \tag{69}$$

($V' > V$ なので $\Delta S > 0$。断熱自由膨張は不可逆過程である。)

■なぜ一連の操作で $\Delta S = NR\ln(V'/V)$ か（物理的考察） 問 2 より断熱自由膨張では $T' = T$ なので内部エネルギーは不変。準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーは一定なので、全体のエントロピー増加は断熱自由膨張の段階だけで生じる。$S(U, V)$ の形から、体積 V から V' に不可逆に膨張したときのエントロピー増加は $NR\ln(V'/V)$ である。2024 年度問題 I と同様に、気体がより広い体積に広がったことによる「配置の無秩序さ」の増加がエントロピー増大の原因である。

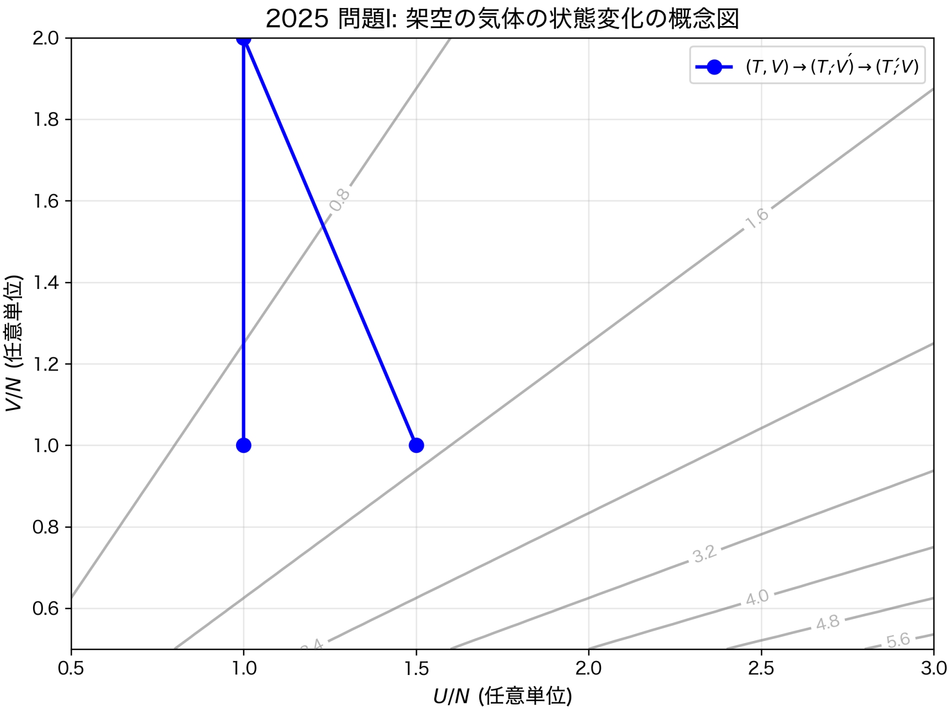

図 12　問題 I：架空の気体の $S(U, V)$ と断熱自由膨張の経路。

2　問題 II：2 種類の理想気体（断熱壁で仕切られた容器）

2.1　問題

右図のように、容器が壁で左右に仕切られており、左には温度 T_L の理想気体 A が 1 モル、右には温度 T_R の理想気体 B が 2 モル入っている。左右の部屋の体積はそれぞれ V_L, V_R とする。仕切り壁は断熱壁であり、$T_L \neq T_R$ とする。容器全体は外界から孤立している。
体積 V の容器に入った N モルの理想気体のエントロピーは、内部エネルギー U と体積 V の関数として

$$S(U,V) = NR\ln\left[\left(\frac{U}{N}\right)^c\left(\frac{V}{N}\right)\right] + NS_0 \tag{70}$$

で与えられる（R は気体定数、c は物質に依存する定数、S_0 は定数）。理想気体 A の c は $c_A = 3$、理想気体 B の c は $c_B = 3/2$ とする。以下の問に答えよ。

1. 左右を隔てる断熱壁を（気体の移動がないように）透熱壁に置き換えた。十分に時間が経過したあと、左右の気体の温度は等しくなった。この終状態の温度 T を求めよ。
2. 問 1 の終状態における、容器全体のエントロピーは、初期状態におけるそれと比べてどれだけ変化したか。$R, T_L, T_R, V_L, V_R, S_0$ のいずれかの記号を用いて示せ。

2.2　解答

■記号の整理　左室：気体 A、$N_A = 1$ モル、$c_A = 3$、初期温度 T_L、体積 V_L。右室：気体 B、$N_B = 2$ モル、$c_B = 3/2$、初期温度 T_R、体積 V_R。内部エネルギーは $U = cNRT$ で与えられる（理想気体）。

■問 1：終状態の温度 T　孤立系なので全内部エネルギーは保存する。初期の全内部エネルギーは

$$U_{\text{initial}} = c_AN_ART_L + c_BN_BRT_R = 3\cdot1\cdot R\cdot T_L + \frac{3}{2}\cdot2\cdot R\cdot T_R = 3RT_L + 3RT_R = 3R(T_L + T_R). \tag{71}$$

終状態では左室の温度は T、右室の温度も T なので

$$U_{\text{final}} = c_AN_ART + c_BN_BRT = 3RT + 3RT = 6RT. \tag{72}$$

$U_{\text{initial}} = U_{\text{final}}$ より $3R(T_L + T_R) = 6RT$、したがって

$$\boxed{T = \frac{T_L + T_R}{2}}. \tag{73}$$

■なぜこの温度になるか（原理的な説明）　透熱壁に替えると、高温の左室（T_L）から低温の右室（T_R）へ熱が流れる。孤立系なので全内部エネルギーは保存する。左室の内部エネルギーは $U_A = c_AN_ART = 3RT$（$N_A = 1$, $c_A = 3$）、右室は $U_B = c_BN_BRT = 3RT$（$N_B = 2$, $c_B = 3/2$）なので、終状態では両室とも $3RT$ ずつ持つ。初期の全内部エネルギーは $3RT_L + 3RT_R = 3R(T_L + T_R)$ なので、保存則 $6RT = 3R(T_L + T_R)$ より $T = (T_L + T_R)/2$ である。両室の熱容量が等しい（$c_AN_A = c_BN_B = 3$）ため、単純な算術平均になる。熱容量が異なる場合は加重平均 $T = (c_AN_AT_L + c_BN_BT_R)/(c_AN_A + c_BN_B)$ となる（2023 再問題 I と同様）。

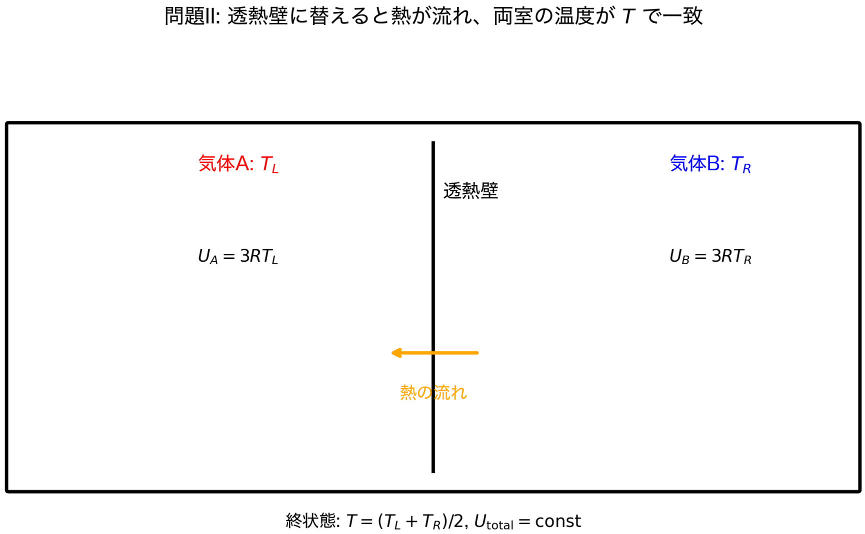

図 13　問題 II：透熱壁を通して熱が流れ、全内部エネルギー保存から終状態の温度 T が決まる。

■問 2：エントロピー変化　初期状態のエントロピーは、左室が $S_L^{\mathrm{i}} = N_A R \ln[(U_L/N_A)^{c_A}(V_L/N_A)] + N_A S_0$。$U_L = c_A N_A R T_L = 3RT_L$ なので

$$S_L^{\mathrm{i}} = R\ln[(3RT_L)^3 V_L] + S_0. \tag{74}$$

右室は $U_R = c_B N_B R T_R = 3RT_R$、$N_B = 2$ なので

$$S_R^{\mathrm{i}} = 2R\ln\left[\left(\frac{3RT_R}{2}\right)^{3/2}\frac{V_R}{2}\right] + 2S_0. \tag{75}$$

終状態では左室：温度 T、体積 V_L、$U_L' = 3RT$。右室：温度 T、体積 V_R、$U_R' = 3RT$。したがって

$$S_L^{\mathrm{f}} = R\ln[(3RT)^3 V_L] + S_0, \quad S_R^{\mathrm{f}} = 2R\ln\left[\left(\frac{3RT}{2}\right)^{3/2}\frac{V_R}{2}\right] + 2S_0. \tag{76}$$

エントロピー変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= (S_L^{\mathrm{f}} - S_L^{\mathrm{i}}) + (S_R^{\mathrm{f}} - S_R^{\mathrm{i}}) \\ &= R\ln\frac{(3RT)^3}{(3RT_L)^3} + 2R\ln\frac{(3RT/2)^{3/2}}{(3RT_R/2)^{3/2}} = 3R\ln\frac{T}{T_L} + 3R\ln\frac{T}{T_R} = 3R\ln\frac{T^2}{T_L T_R}.\end{aligned} \tag{77}$$

$T = (T_L + T_R)/2$ を代入して

$$\boxed{\Delta S = 3R\ln\frac{T^2}{T_L T_R} = 3R\ln\frac{(T_L + T_R)^2}{4T_L T_R}}. \tag{78}$$

($T_L \neq T_R$ のとき $(T_L + T_R)^2 > 4T_L T_R$ なので $\Delta S > 0$。熱が高温から低温に流れる不可逆過程である。)

■なぜ $\Delta S > 0$ か（物理的考察） $T = (T_L + T_R)/2$ のとき、左室では $T_L \to T$、右室では $T_R \to T$ と変化する。$T_L > T_R$ とすると、左室は熱を失いエントロピーが減り、右室は熱を得てエントロピーが増える。熱力学第二法則により、不可逆過程（熱が高温から低温へ流れる）では全エントロピーは増大するので、右室の増加が左室の減少を上回り $\Delta S > 0$ となる。式 $(T_L + T_R)^2 \geq 4T_L T_R$（等号は $T_L = T_R$ のとき）から、$T_L \neq T_R$ なら $\Delta S = 3R\ln[(T_L+T_R)^2/(4T_L T_R)] > 0$ である。

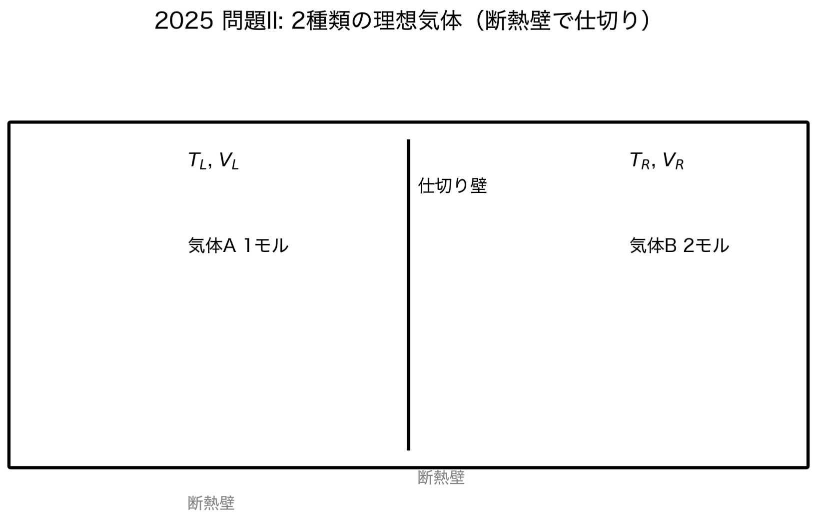

図 14　問題 II の設定：左に気体 A 1 モル（T_L, V_L）、右に気体 B 2 モル（T_R, V_R）。仕切りは断熱壁。