問題 2-1 (熱の仕事当量)

1 g の水の温度を 1°K 上昇させるために要する熱量 (1 cal) は, 1 g の水を重力 (地表付近) に抗して何 m 持ち上げるエネルギーに対応するか.

問題 2-2 (van der Waals 気体の内部エネルギーと断熱自由膨張)

van der Waals の状態方程式 (問題 1-1) に従う N モルの気体の内部エネルギー U は, 定積比熱 c_V が温度に依存しないと仮定すると，次式で与えられる (導出は問題 2-3 参照)：

$$U(T,V,N) = Nc_VT - a\frac{N^2}{V} + U_0. \tag{1}$$

1. 温度 T, 体積 V, N モルの van der Waals 気体が断熱自由膨張して，体積が $V+V'$ になったとする．このときの温度変化 ΔT はどのように与えられるか.

2. 0°C, 1atm, 1 モルの窒素気体が断熱自由膨張して，体積が 2 倍になったとする．このときの温度変化 ΔT を求めよ．ただし，窒素気体の状態方程式は van der Waals 方程式で与えられると仮定し，van der Waals 定数の値は表 1 を参照せよ．また，定積比熱は 2 原子分子の値 $\frac{5}{2}R$ を用いよ.

表 1: van der Waals 定数

	a (atm cm^6/ mol^2)	b (cm^3/ mol)
He	0.03415×10^6	23.71
Ne	0.2121×10^6	17.10
H_2	0.2446×10^6	26.61
N_2	1.346×10^6	38.52
O_2	1.361×10^6	32.58
CO_2	3.959×10^6	42.69
H_2O	5.468×10^6	30.52

問題 2-3 (van der Waals 気体の内部エネルギーの導出)

内部エネルギーの体積依存性について，次の関係式が成り立つ (第 3 章参照):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{2}$$

1. N モルの van der Waals 気体の場合に，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を求めよ.

2. 定積比熱 c_V が温度に依存しないものとして，N モルの van der Waals 気体の内部エネルギー U が，問題 2-2 (1) 式で与えられることを示せ.

問題 2-4 (微分形式の積分可能性)

微分形式 $\alpha(x,y)dx + \beta(x,y)dy$ が (ある関数の) 全微分であるための必要十分条件は

$$\frac{\partial}{\partial y}\alpha(x,y) = \frac{\partial}{\partial x}\beta(x,y)$$

が成り立つことである．これを示せ.

問題 2-1 (熱の仕事当量)

(解答例)

$$Q = Jq = mgl, \qquad \therefore \quad l = \frac{Jq}{mg} = \frac{4.18 \cdot 1.0}{1.0 \times 10^{-3} \cdot 9.8} = 426\text{m}.$$

問題 2-2 (van der Waals 気体の内部エネルギーと断熱自由膨張)

(解答例)

1. 気体の断熱自由膨張では，内部エネルギーの変化はゼロである．気体の状態が $(T, V, N) \to (T + \Delta T, V + V', N)$ と変化したものとすると

$$\Delta U = N c_V \Delta T - a\, N^2 \left(\frac{1}{V + V'} - \frac{1}{V} \right) = 0.$$

これより

$$\Delta T = -\frac{aN}{c_V} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V + V'} \right).$$

2. 窒素気体では

$$a = 1.35 \times 10^6 \text{ atm cm}^6/\text{mol}^2 = 1.35 \times 10^6 \cdot 1.01 \times 10^5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2.$$

これより

$$\Delta T = -\frac{aN}{c_V} \frac{1}{2V} = -\frac{1.35 \cdot 1.01 \times 10^{-1} \cdot 1}{5 \cdot 8.31 \cdot 22.4 \times 10^{-3}} = -0.147 \text{ K}.$$

問題 2-3 (van der Waals 気体の内部エネルギーの導出)

(解答例)

1.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \\
&= T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \right) \right\}_V - p \\
&= \frac{NRT}{V - Nb} - p \\
&= \frac{aN^2}{V^2} \quad (\neq 0).
\end{aligned}$$

2.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = N c_V \, dT + \frac{aN^2}{V^2} \, dV.$$

定積比熱 c_V を定数として，図 1 のような経路にそって線積分すれば，

$$U(T, V) = \int_{(V_0, T_0)}^{(V_0, T)} N c_V dT + \int_{(V_0, T)}^{(V, T)} \frac{aN^2}{V^2} dV = N c_V T - \frac{aN^2}{V} + U_0.$$

ただし U_0 は積分定数であり，この場合，$U_0 = N c_V T_0 - \frac{aN^2}{V_0}$ である．

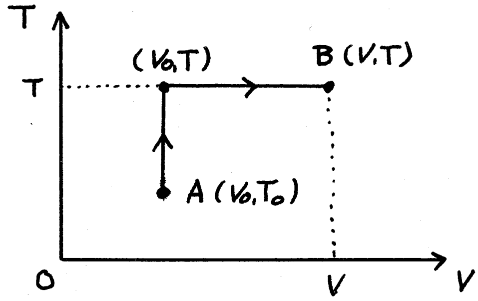

図 1: 積分経路

問題 2-4 (微分形式の積分可能性)

(解答例)
[必要条件] $\alpha(x,y)dx+\beta(x,y)dy$ がある関数 $u=u(x,y)$ の全微分であるとすると

$$du=\frac{\partial u}{\partial x}dx+\frac{\partial u}{\partial y}dy=\alpha(x,y)dx+\beta(x,y)dy.$$

これより

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}-\alpha(x,y)\right)dx+\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\beta(x,y)\right)dy=0.$$

ここで微小量 dx, dy は勝手にとれるので，その係数はそれぞれゼロになるべき．したがって

$$\frac{\partial u}{\partial x}-\alpha(x,y)=0,\quad \frac{\partial u}{\partial y}-\beta(x,y)=0.$$

ここで $\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 u}{\partial y\partial x}$ であるから，

$$\frac{\partial}{\partial y}\alpha(x,y)=\frac{\partial}{\partial x}\beta(x,y)$$

が成り立つ．

[十分条件] $\frac{\partial}{\partial y}\alpha(x,y)=\frac{\partial}{\partial x}\beta(x,y)$ とする．このとき $F(x,y)=\int^x\alpha(x',y)dx'$ とおくと，$\alpha(x,y)=\frac{\partial F}{\partial x}$. これより

$$\frac{\partial\beta}{\partial x}=\frac{\partial\alpha}{\partial y}=\frac{\partial^2 F}{\partial y\partial x}=\frac{\partial^2 F}{\partial x\partial y},\qquad \therefore\quad \frac{\partial}{\partial x}\left(\beta-\frac{\partial F}{\partial y}\right)=0.$$

すなわち $\beta-\frac{\partial F}{\partial y}$ は x に依存しない．そこで $G(y)=\beta-\frac{\partial F}{\partial y}$ とおき，$u(x,y)$ を次のように定義する:

$$u(x,y)\equiv\int^y\beta(x,y')dy'=F(x,y)+\int^y G(y')dy'.$$

このとき

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial F}{\partial x}=\alpha(x,y),\quad \frac{\partial u}{\partial y}=\beta(x,y).$$

したがって

$$\alpha(x,y)dx+\beta(x,y)dy=\frac{\partial u}{\partial x}dx+\frac{\partial u}{\partial y}dy=du.$$

すなわち $\alpha(x,y)dx+\beta(x,y)dy$ は関数 $u=u(x,y)$ の全微分になっている．