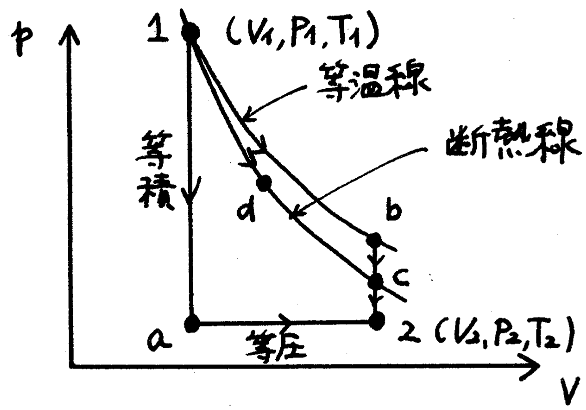
問題 3-1 (準静的断熱過程における仕事と内部エネルギー変化)

準静的断熱過程で理想気体を状態 1 : (T_1, V_1, N) から状態 2 : (T_2, V_2, N) へ変化させる．このとき気体がする仕事を適当な方法で熱に変え，状態 2 にある気体に体積を一定に保って与えると，気体の温度は，はじめの温度 T_1 にもどることを示せ．(久保，１章 A[6] 参照)

問題 3-2 (いろいろな準静的過程における W, Q)

１モルの理想気体の状態を，状態 (V_1, p_1, T_1) から状態 (V_2, p_2, T_2) へ，図のような３通りの準静的過程 (1) $1 \to a \to 2$，(2) $1 \to b \to c \to 2$，(3) $1 \to d \to c \to 2$ で変化させる．各過程について，系が外界にする仕事 W，系が吸収する熱量 Q を求めよ．



問題 3-3 (大気圧，大気温の高度変化)

空気は平均分子量 m の２原子分子の理想気体であると仮定して，以下の問に答えよ．
(久保，１章 A[8] 参照)

1. 大気圧の高度変化が次の式で与えられることを示せ．ただし，z は地表からの高度を表すものとする．
$$\frac{dp(z)}{dz} = -mgp(z)/(RT(z)). \tag{1}$$
2. 大気温の高度変化が次の式で与えられることを示せ．ただし，空気が上昇するとき，準静的に断熱膨張すると仮定してよい．
$$\frac{dT(z)}{dz} = -(\gamma - 1)mg/(\gamma R), \qquad (\gamma = c_p/c_V). \tag{2}$$
3. 高度 1 km での大気温の低下はいくらになるか，評価せよ．

問題 3-4 (van der Waals 気体の断熱変化)

van der Waals 気体の準静的断熱過程では次の関係式が成り立つことを示せ．ただし，定積比熱 c_v は定数とする．

$$T\,(V - Nb)^{\frac{R}{cv}} = (\text{一定}), \qquad \left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb)^{\frac{R}{cv}+1} = (\text{一定}).$$

問題 3-1 (準静的断熱過程における仕事と内部エネルギー変化)

(解答例)
　理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるから,

$$U = U(T).$$

$U(T)$ は T に関して単調増加関数であるとする.（これは定積比熱 c_V が正であると仮定することに等しい.）このとき, 内部エネルギーの値が決まれば, 温度が一意的に決まる.
　状態 1 から状態 2 への準静的断熱過程で理想気体がする仕事は, 熱力学第一法則から内部エネルギーの変化の逆符号に等しい. この仕事 W は

$$W = -(U(T_2) - U(T_1)).$$

この仕事をすべて熱に変換して, 状態 2 に, 体積を一定に保って与えると, 理想気体の内部エネルギーは

$$U = U(T_2) + Q = U(T_2) - (U(T_2) - U(T_1)) = U(T_1)$$

となる. 従って, 理想気体の温度は T_1 に戻っている.

問題 3-2 (いろいろな準静的過程における W, Q : ΔU の経路依存性)

(解答例)

(1) $1 \to \mathrm{a} \to 2$:

　$\mathrm{a} \to 2$ は等圧過程であるから

$$p_2 = \frac{RT_a}{V_1} = \frac{RT_2}{V_2}, \qquad \therefore T_a = \frac{V_1}{V_2}T_2$$

　$1 \to \mathrm{a} \to 2$ における W と Q はそれぞれ

$$\begin{aligned} W &= 0 + p_2(V_2 - V_1) = +RT_2\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \\ Q &= c_V\left(\frac{V_1}{V_2}T_2 - T_1\right) + (c_V + R)\left(T_2 - \frac{V_1}{V_2}T_2\right) \\ &= c_V(T_2 - T_1) + RT_2\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \end{aligned}$$

(2) $1 \to \mathrm{b} \to \mathrm{c} \to 2$:

　$1 \to \mathrm{b}$ は等温過程であるから

$$T_b = T_1.$$

　$1 \to \mathrm{b} \to \mathrm{c} \to 2$ における W と Q はそれぞれ

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V}dV + 0 = RT_1\log(V_2/V_1) \\ Q &= \{\Delta U + W\}_{1\to b} + c_V(T_2 - T_1) = RT_1\log(V_2/V_1) + c_V(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

(3) $1 \to \mathrm{d} \to \mathrm{c} \to 2$:

$1 \to \mathrm{d} \to \mathrm{c}$ は断熱過程であるから

$$T_1 V_1^{R/c_V} = TV^{R/c_V} = T_c V_2^{R/c_V}, \qquad \therefore\ T = T_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{R/c_V}, \quad T_c = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/c_V}$$

$1 \to \mathrm{d} \to \mathrm{c} \to 2$ における W と Q はそれぞれ

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV + 0 \\ &= RT_1 V_1^{R/c_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V \cdot V^{R/c_V}} dV = RT_1 V_1^{R/c_V} \left[-\frac{1}{R/c_V} V^{-R/c_V} \right]_{V_1}^{V_2} = c_V T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/c_V} \right] \\ Q &= 0 + c_V \left[T_2 - T_c \right] = c_V \left[T_2 - T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/c_V} \right] \end{aligned}$$

注) (1), (2), (3) いずれの場合も $Q - W = c_V(T_2 - T_1)$ となっており，1 モルの理想気体の内部エネルギーの変化 $\Delta U = c_V T_2 - c_V T_1$ に等しくなっている．

問題 3-3 (大気圧，大気温の高度変化)

(解答例)

1. 地表から z の高度にある厚さ Δz, 断面積 S の空気柱を考える．この空気柱に働く鉛直方向の力の釣り合いを表す式は以下の通り:

$$p(z)S - p(z + \Delta z)S - \rho(z)(S\Delta z)g = 0. \tag{3}$$

ただし，$\rho(z)$ は高さ z に於ける空気の密度とする．これより

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z)g. \tag{4}$$

高さ z に於ける空気の温度を $T(z)$ とすれば，$\rho(z) = mN/V = mp(z)/RT(z)$ が成り立つ．したがて

$$\frac{dp(z)}{dz} = -mg\frac{p(z)}{RT(z)}. \tag{5}$$

2. 理想気体の断熱過程では次が成り立つ:

$$pV^{R/c_V + 1} = 一定, \quad TV^{R/c_V} = 一定. \tag{6}$$

これより

$$p = C\,\frac{1}{T^{1+c_V/R}} \qquad (C\ は定数), \tag{7}$$

$$dp = -(1 + c_V/R)C\,\frac{1}{T^{2+c_V/R}} dT = -(1 + c_V/R)\frac{p}{T} dT. \tag{8}$$

これを用いて 問 (1) の結果を書き直すと，

$$\frac{dT(z)}{dz} = -mg\frac{1}{1 + c_V/R}\frac{1}{R} = -mg\frac{R}{c_p}\frac{1}{R} = -mg\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{1}{R}. \tag{9}$$

3. 高度差 Δz における大気温の差 ΔT は

$$\Delta T = -mg\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{1}{R}\Delta z. \tag{10}$$

2 原子分子理想気体の比熱比は $c_p/c_V = 1 + R/c_V = 1 + 2/5 = 1.4$. 空気は O_2 と N_2 が混合比 23 : 77 の割合で混合している気体であることから，その平均分子量は $m = 32 \times 0.23 + 28 \times 0.77 = 28.86$ となる．これらを用いると，

$$\Delta T = -mg\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{1}{R}\Delta z = -29 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 10^3 \times \frac{0.4}{1.4} \times \frac{1}{8.3} = -9.8\ [\mathrm{deg/km}]. \tag{11}$$

したがって，1 km 高度が上がるごとに気温は約 10° 下がることになる．

問題 3-4 (van der Waals 気体の断熱変化)

(解答例)

準静的な断熱過程では次が成り立つ:

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + d'W \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV = 0. \end{aligned} \tag{12}$$

定積比熱 c_V が定数であるような van der Waals 気体では

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= Nc_V. \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (\text{問題 2-3 参照}) \\ &= T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{NRT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\right\}_V - p \\ &= \frac{NRT}{V-Nb} - p. \end{aligned}$$

であるから，したがって

$$Nc_V\,dT + \frac{NRT}{V-Nb}\,dV = 0. \tag{13}$$

両辺を N, T で割って，積分すれば

$$\ln T + \frac{R}{c_V}\ln(V-Nb) = \ln(T(V-Nb)^{R/c_V}) = (\text{定数}). \tag{14}$$

したがって，温度 T と体積 V の関係として次を得る:

$$T(V-Nb)^{R/c_V} = (\text{定数}). \tag{15}$$

さらに，状態方程式 より $T = (p + \frac{aN^2}{V^2})(V-Nb)/NR$ を用いれば，圧力 p と体積 V の関係として次を得る:

$$(p + \frac{aN^2}{V^2})(V-Nb)^{R/c_V+1} = (\text{定数}). \tag{16}$$