

問題 3-1 (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 3-2 (気体の自由膨張の不可逆性: Q, W の値)

等温環境下で自由膨張した理想気体の状態を, 準静的定圧過程により元の体積まで収縮させ, さらに, 準静的定積過程によって始めの温度まで加熱して, 元の状態に戻す. (問題 2-1 解答例の [方法 2] 参照のこと) 各過程で理想気体が吸収した熱量 Q と外界にした仕事 W を求め, このサイクルにおいて, 外界にどのような変化が生じているか, 述べよ.

問題 2-1 解答例 [方法 1], [方法 3] の場合について, 同様の考察をせよ.

問題 3-3 (気体の圧縮による発火)

断面積 1 cm^2 の細いガラス管に封入された温度 27°C , 圧力 1 atm, 高さ 30 cm の空気柱を急激に圧縮して高さ 3cm にしたとする. 気体を理想気体とみなし, この過程が準静的断熱過程であるとして, ガラス管中の空気の温度変化を求めよ. また, この操作に必要な仕事を求めよ.

問題 3-5 (内部エネルギー: 混合理想気体)

混合理想気体について “ジュールの実験 2” の結果が厳密に成り立つとする. 2 種類の理想気体の定積モル比熱をそれぞれ $c_V^{(1)}, c_V^{(2)}$ とするとき, これらの混合系の内部エネルギー $U(T, V, N_1, N_2)$ を求めよ.

問題 3-6 (内部エネルギーと熱量: 定積熱容量と定圧熱容量の関係)

1. 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_p の間の関係式

$$C_p - C_V = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (1)$$

を導出せよ.

2. 理想気体の状態方程式と内部エネルギー (例題 4 の結果) が与えられているとして, 前問の結果より, マイヤーの関係式を導け.

問題 3-7 (体積弾性率の比と比熱比)

与えられた過程における体積弾性率 $k_{[\text{過程}]}$ を次式で定義する:

$$k_{[\text{過程}]} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{[\text{過程}]}$$

このとき, 次の関係式が成り立つことを示せ.

$$k_{\text{断熱}} = \frac{C_p}{C_V} k_{\text{等温}} = \gamma k_{\text{等温}} \quad (2)$$

問題 3-8 (内部エネルギーと熱量：ファン・デル・ワールス気体)

ある気体は次の二つの熱力学的特性をもつと仮定する：

- ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (3)$$

- 内部エネルギー

$$U = NcT - aN \left(\frac{N}{V} \right) + Nu_0 \quad (4)$$

ただし、 c 、 u_0 は温度 T 、体積 V によらない定数とする。

このとき、次の問に答えよ。

1. この気体の定積熱容量 C_V を求めよ。
2. この気体が準静的等温過程で吸収する熱量 Q を求めよ。
3. この気体の準静的断熱過程における温度 T と体積 V の関係 (断熱曲線) を求めよ。
4. この気体を用いて例題 3 の“ジュールの実験 2”を行った場合、気体の温度変化 ΔT はどうか。 ΔT を容器 A, B の体積 V , V' および熱量計内の水の熱容量 $C_{\text{水}}$ を用いて与えよ。
5. 断熱自由膨張によって、この気体の体積が V から $V + V'$ になるとき、温度変化 ΔT を求めよ。
6. 気体は 2 原子分子であると仮定し、気体と水の比熱の違いに注目して、前問 2 題の結果を比較せよ。

問題 3-9 (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。

$$\frac{dp(z)}{dz} = -m g p(z) / (RT(z)). \quad (5)$$

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。

$$\frac{dT(z)}{dz} = -(\gamma - 1)mg / (\gamma R), \quad (\gamma = c_p / c_v). \quad (6)$$

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。

[解答例] 問題 3-1 (熱の仕事当量)

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

[解答例] 問題 3-2 (気体の自由膨張の不可逆性: Q, W の値)

問題 2-1 [方法 2] : (f) $\rightarrow$ (a) $\rightarrow$ (i) の過程を考える。 $V_1 = V, V_2 = V + V'$ とする。

(f) $\rightarrow$ (a) は定圧過程であるから

$$p = \frac{RT}{V_2} = \frac{RT'}{V_1}, \quad \therefore T' = \frac{V_1}{V_2}T$$

(f) $\rightarrow$ (a) $\rightarrow$ (i) における W と Q はそれぞれ

$$\begin{aligned} W &= p(V_1 - V_2) + 0 = -RT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \\ Q &= (c_V + R) \left(\frac{V_1}{V_2}T - T\right) + c_V \left(T - \frac{V_1}{V_2}T\right) \\ &= -RT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \end{aligned}$$

したがって、外界は正の熱量 $+RT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$ を吸収して、正の仕事 $+RT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$ をしたことになっている。また、気体の封入された容器の体積は $V + V'$ から V に変化していると考えるべき。

問題 2-1 [方法 1] : (f) $\rightarrow$ (i) の準静的等温過程では、 W と Q はそれぞれ

$$\begin{aligned} W &= RT \ln(V_1/V_2) = -RT \ln(V_1/V_2) \quad (< 0) \\ Q &= RT \ln(V_1/V_2) = -RT \ln(V_1/V_2) \quad (< 0) \end{aligned}$$

したがって、外界は正の熱量 $+RT \ln(V_1/V_2)$ を吸収して、正の仕事 $+RT \ln(V_1/V_2)$ をしたことになっている。

問題 2-1 [方法 3] : (f) $\rightarrow$ (b) $\rightarrow$ (i) の準静的断熱過程+準静的定積過程では、 W と Q はそれぞれ

$$\begin{aligned} W &= -c_V(T'' - T) + 0 = -c_V T \left((V_2/V_1)^{R/c_V} - 1\right) \quad (< 0) \\ Q &= 0 + c_V(T - T'') = -c_V T \left((V_2/V_1)^{R/c_V} - 1\right) \quad (< 0) \end{aligned}$$

したがって、外界は正の熱量 $+c_V T \left((V_2/V_1)^{R/c_V} - 1\right)$ を吸収して、正の仕事 $+c_V T \left((V_2/V_1)^{R/c_V} - 1\right)$ をしたことになっている。

自由膨張した理想気体の状態が元にもどるとき、どのような準静的な過程を経由しても、外界には熱力学的な変化が生じていることになる。

問題 3-3 (気体の圧縮による発火)

(解答例)

圧縮前の空気の温度を T_0 、体積を V_0 とし、圧縮後の温度を T 、体積を V とすれば、理想気体の準静的断熱変化の関係式より

$$T_0 V_0^{R/c_V} = T V^{R/c_V}. \quad (7)$$

したがって

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/c_V}. \quad (8)$$

また、この過程で気体が行う仕事 W は次の積分で与えられる:

$$W = \int_{V_0}^V p dV = \int_{V_0}^V \frac{NRT}{V} dV = \frac{NRT_0}{V_0} \int_{V_0}^V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/c_V+1} dV \quad (9)$$

ここで式 (8) を用いた。積分を実行すると

$$W = \frac{NRT_0}{V_0} \left[-\frac{c_V}{R} V_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/c_V} \right]_{V_0}^V = -Nc_V T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/c_V} - 1 \right]. \quad (10)$$

この結果は、再び式 (8) を用いて、次のように書き直すことができる:

$$W = -Nc_V(T - T_0) = -U(T, V, N) + U(T_0, V_0, N). \quad (11)$$

すなわち、結果は第一法則 ($Q = 0$) と矛盾しないことが確かめられる。

空気は2原子分子の理想気体であるとする。このとき $c_V = 5/2R$ であるから、 $R/c_V = 2/5 = 0.4$ となる。式 (8) および (10) より、空気の温度変化および操作に必要な仕事は以下のように求まる:

$$\Delta T = T - 300 = 300 \times \left(\frac{0.30}{0.03} \right)^{0.4} - 300 = 753.6 - 300 = 453.6^\circ\text{C} \quad (12)$$

$$W_{\text{操作}} = -W = \frac{273}{300} \frac{30}{22.4 \times 10^3} \times \frac{5}{2} \cdot 8.31 \times (753.6 - 300) = 11.5\text{J}. \quad (13)$$

問題 3-5 (内部エネルギー：混合理想気体)

(解答例) $N = N_1 + N_2$ とする。混合理想気体の圧力は、分圧の法則より、

$$p = p_1 + p_2 = \frac{N_1 RT}{V} + \frac{N_2 RT}{V} = \frac{(N_1 + N_2) RT}{V} = \frac{NRT}{V}$$

となって、理想気体の状態方程式を満たす。また、定積熱容量は、成分気体の定積モル比熱より

$$C_V = N_1 c_V^{(1)} + N_2 c_V^{(2)}$$

となり、温度 T や体積 V に依存しない定数である。混合理想気体はそれ自体がジュールの実験2の結果が厳密に成り立つと仮定すれば、理想気体の熱力学的特性をすべて満足している。その内部エネルギーは、したがって、例題4の結果を用いて次式で与えられる:

$$U(T, V, N_1, N_2) = C_V T + N u_0 = (N_1 c_V^{(1)} + N_2 c_V^{(2)}) T + (N_1 + N_2) u_0.$$

ただし、 $u_0 = -\frac{N_1 c_V^{(1)} + N_2 c_V^{(2)}}{N_1 + N_2} T_0$ とおいた。

問題 3-6 (内部エネルギーと熱量：定積熱容量と定圧熱容量の関係)

(解答例)

- 無限小の準静的過程 $\{T, V, N\} \rightarrow \{T + dT, V + dV, N\}$ において系が吸収する熱量 $d'Q$ は、系の内部エネルギー $U(T, V, N)$ が全微分可能であるとすれば、第一法則より次式で与えられる：

$$d'Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p \right\} dV$$

定圧熱容量は、特に準静的定圧過程をとって、

$$C_p \equiv \left. \frac{d'Q}{dT} \right|_{p=\text{一定}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p \right\} \left. \frac{dV}{dT} \right|_{p=\text{一定}}$$

となる。 V を $\{T, p, N\}$ の関数とみて、 $V = V(T, p, N)$ とすれば、

$$\left. \frac{dV}{dT} \right|_{p=\text{一定}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

である。また、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

あるから、したがって、(1) 式が得られる。

- 理想気体では、状態方程式と内部エネルギー (例題 4 の結果) より、次が成り立つ：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} &= Nc_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} &= 0 \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} &= \frac{NR}{p} \end{aligned}$$

したがって、

$$C_p = Nc_v + NR$$

となる。 $C_p = Nc_p$ とすれば、 $c_p = c_v + R$ となり、マイヤーの関係式が得られる。

問題 3-9 (大気圧、大気温の高度変化)

(解答例)

- 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：

$$p(z)S - p(z + \Delta z)S - \rho(z)(S\Delta z)g = 0. \quad (14)$$

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

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z)g. \quad (15)$$

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

$$\frac{dp(z)}{dz} = -mg \frac{p(z)}{RT(z)}. \quad (16)$$

2. 理想気体の断熱過程では次が成り立つ:

$$pV^{R/c_V+1} = \text{一定}, \quad TV^{R/c_V} = \text{一定}. \quad (17)$$

これより

$$p = C \frac{1}{T^{1+c_V/R}} \quad (C \text{ は定数}), \quad (18)$$

$$dp = -(1 + c_V/R)C \frac{1}{T^{2+c_V/R}} dT = -(1 + c_V/R) \frac{p}{T} dT. \quad (19)$$

これを用いて 問 (1) の結果を書き直すと,

$$\frac{dT(z)}{dz} = -mg \frac{1}{1 + c_V/R} \frac{1}{R} = -mg \frac{R}{c_p} \frac{1}{R} = -mg \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{R}. \quad (20)$$

3. 高度差 Δz における大気温の差 ΔT は

$$\Delta T = -mg \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{R} \Delta z. \quad (21)$$

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,

$$\Delta T = -mg \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{R} \Delta z = -29 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 10^3 \times \frac{0.4}{1.4} \times \frac{1}{8.3} = -9.8 \text{ [deg/km]}. \quad (22)$$

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 3-7 (体積弾性率の比と比熱比)

(解答例)

まず，状態方程式 $p = p(T, V, N)$ から T を $\{p, V, N\}$ の関数に見直せば，

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV \quad (N = \text{一定})$$

を得る．これを第一法則

$$d'Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right\} dV$$

に代入すれば，

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right\} dV$$

となる．

これより，断熱過程の体積圧縮率における因子 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{[\text{断熱}]}$ は次のように表すことができる：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{[\text{断熱}]} &\equiv \left. \frac{dp}{dV} \right|_{[\text{断熱}]} = - \frac{\left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right\}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N}} \\ &= - \frac{C_p}{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}} \end{aligned}$$

ところが，ここで

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = -1$$

が成り立つから，さらに次式が成立する：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{[\text{断熱}]} = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N}$$

これは

$$k_{\text{断熱}} = \frac{C_p}{C_V} k_{\text{等温}}$$

を意味している．

(解答例)

1. 定積熱容量
- C_V
- と内部エネルギー
- U
- の偏導関数との関係より

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = Nc$$

2. 準静的等温過程
- $\{T, V_1, N\} \rightarrow \{T, V_2, N\}$
- における吸熱
- Q
- は、第一法則より、

$$\begin{aligned} Q &= U(T, V_2, N) - U(T, V_1, N) + \int_{V_1}^{V_2} p(T, V', N) dV' \\ &= -aN \left\{ \left(\frac{N}{V_2} \right) - \left(\frac{N}{V_1} \right) \right\} + \left[NRT \ln(V' - Nb) + aN \left(\frac{N}{V'} \right) \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= NRT \ln \left\{ \frac{(V_2 - Nb)}{(V_1 - Nb)} \right\} \end{aligned}$$

3. 第一法則より

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right\} dV \\ &= NcdT + \left\{ a \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \frac{NRT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right\} dV \\ &= NcdT + \frac{NRT}{V - Nb} dV \end{aligned}$$

したがって、断熱過程 ($d'Q = 0$) における dT , dV の関係は

$$Nc \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V - Nb} = 0$$

あるいは

$$d \ln(T) = -\frac{R}{c} d \ln(V - Nb)$$

となる。これを、 $\ln(T)$ を $\ln(V - Nb)$ の関数として積分すれば

$$\ln(T) = -\frac{R}{c} \ln(V - Nb) + K \quad (K : \text{積分定数})$$

すなわち

$$T(V - Nb)^{\frac{R}{c}} = e^K = \text{一定}$$

4. 仮に、自由膨張後、(平衡状態にある) 気体と水の温度が
- ΔT
- だけ変化していたとすれば、自由膨張による気体の内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = Nc\Delta T - aN \left(\frac{N}{V + V'} - \frac{N}{V} \right)$$

この間、気体が外部にする仕事 W はゼロであるから、吸収した熱量 Q は第一法則より

$$Q = \Delta U + W = Nc\Delta T - aN \left(\frac{N}{V + V'} - \frac{N}{V} \right)$$

この熱量は水が放出した熱量に等しいから

$$-Q = C_{\text{水}}\Delta T$$

したがって、次式が成り立つ：

$$Nc\Delta T - aN\left(\frac{N}{V+V'} - \frac{N}{V}\right) = -C_{\text{水}}\Delta T$$

これより、 ΔT は次式で与えられる：

$$\Delta T = \frac{aN}{Nc + C_{\text{水}}}\left(\frac{N}{V+V'} - \frac{N}{V}\right) < 0$$

5. 仮に、自由膨張後、気体の温度が ΔT だけ変化したとすれば、自由膨張による気体の内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = Nc\Delta T - aN\left(\frac{N}{V+V'} - \frac{N}{V}\right)$$

この間、気体が吸収した熱量 Q および外界にする仕事 W はともにゼロであるから、第一法則より内部エネルギーの変化はゼロである：

$$\Delta U = Q - W = 0$$

したがって、次式が成り立つ：

$$Nc\Delta T - aN\left(\frac{N}{V+V'} - \frac{N}{V}\right) = 0$$

これより、 ΔT は次式で与えられる：

$$\Delta T = \frac{aN}{Nc}\left(\frac{N}{V+V'} - \frac{N}{V}\right) < 0$$

6. 体積の変化が同じ場合、ジュールの実験 2 における温度変化と断熱自由膨張による温度変化の比は

$$\frac{Nc}{Nc + C_{\text{水}}}$$

となっている．概算として、気体のモル数を $N = 1 \text{ mol}$ ，定積モル比熱を $c = 5R/2$ (2 原子分子) とし、水の量を 5 L とすれば、

$$\frac{Nc}{Nc + C_{\text{水}}} = \frac{5 \times 8.31/2}{5 \times 8.31/2 + 5 \times 1000 \times 4.186}$$

(参考：一辺 30 cm の直方体の容器の体積は 27 L，その周囲を 1 cm 程度の厚さの水で覆うと水の体積は約 5.4 L.)

したがって、ジュールの実験 2 による気体および水の温度変化は、断熱自由膨張による気体の温度変化に比べて、かなり小さくなることが分かる．これは、水の比熱が他の物質に比べて大きいことにも因っている．