

1. 物体 A, B があり、それぞれ質量が  $m_A, m_B$ 、比熱が  $C_A, C_B$ 、温度が  $T_A, T_B$  であり、2つの物体は離れている。これを接触させたところ、同じ温度となった。この時の温度を求めよ。なお、熱は、この2物体以外には移らないものとする。

[解答例] たとえば  $T_A$  の温度を持つ物体から  $T_B$  の温度を持つ物体へ  $Q$  の熱が移動したとすると、

$$\begin{aligned} -Q &= m_A C_A (T - T_A) \\ Q &= m_B C_B (T - T_B) \end{aligned}$$

これを解いて、

$$T = \frac{m_A C_A T_A - m_B C_B T_B}{m_A C_A + m_B C_B}$$

を得る。

2. ファン・デル・ワールス状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

の形から考えて、 $n$  モルの気体の体積を  $V$  としたとき、 $n$  モルの気体に関する状態方程式の形を求めよ。

[解答例] 係数  $a$  は、気体分子の密度の自乗にかかる係数であったから、体積  $V$  中に  $n$  モルある場合は、 $p + (n/V)^2 a$  という形の項になるだろう。一方、係数  $b$  は、気体分子の体積を表すような因子だから、ここは、 $V - nb$  という形になるだろう。したがって、状態方程式は、

$$\left\{ p + \left(\frac{n}{V}\right)^2 a \right\} (V - nb) = nRT$$

となると考えられる。

3. ファン・デル・ワールス状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

に従う気体について、臨界温度、臨界圧力、臨界体積を求めよ。

[解答例] 講義でやったから答えだけ書くと、

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{8a}{27Rb} \\ v_c &= 3b \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned}$$

4. 気体の膨張率  $\alpha$  を

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

と定義する。理想気体について膨張率を  $T$  で表せ。

[解答例] 講義でやったから答えだけを書くと、

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

5. 気体の圧力係数  $\beta$  を

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

気体の等温圧縮率  $\kappa_T$  を

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

とすると、次の関係が理想気体で成り立っていることを確かめよ。

$$\beta = \frac{1}{p} \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

[ 解答例 ] 講義でやったので省略

6. 熱力学第 1 法則を、 $\Delta U = Q + W$  もしくは、その微分形  $dU = d'Q + d'W$  であることを使って、気体の定積熱容量および定圧熱容量がおのこの、

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$
$$C_p = C_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

であることを示せ。また、理想気体の内部エネルギーが体積によらずに、温度だけの関数であるとしたとき、定積熱容量と定圧熱容量の関係はどうか？

[ 解答例 ] 講義でやったので導出は省略

$$c_p = c_v + nR$$

7. ある理想気体の両比熱比を  $\gamma$  とする。この気体の体積膨張率を求めよ。

( ヒント ) 体積膨張率  $\alpha_T$  は、

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

である。

[ 解答例 ] 問題のままやると、

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

となる。

\* この問題は、「断熱変化における」が抜けていた。ちなみに、 $\alpha_{ad}$  を計算するために、体積が  $dV$  変化したときに、 $dT$  だけ温度が変化したとすると、断熱変化により、

$$(T + dT)(V + dV)^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}$$

これを展開して、1 次までとると、

$$V^{\gamma-1} dT = -(\gamma-1)TV^{\gamma-2}dV$$
$$\frac{dT}{T} = -(\gamma-1)\frac{dV}{V}$$
$$\therefore \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{ad} = -\frac{V}{(\gamma-1)T}$$

したがって、

$$\alpha = -\frac{1}{(\gamma-1)T}$$

8. 熱力学の第1法則  $dU = d'Q - pdV$  を出発点として、1モルの理想気体に対するマイヤーの関係を導け。ただし、 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$  つまり、理想気体の内部エネルギー  $U$  は、体積によらず温度のみの関数であるとする。

[解答例] これも講義中にやっているはずなので、大筋だけを示すと、内部エネルギーを  $U = U(T, V)$  として、全微分をとると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

これを第1法則の式に代入して、定積熱容量は  $dV = 0$  として導ける。定圧熱容量は、さらに  $V = V(T, p)$  として全微分をとり、 $dp = 0$  とすることで、 $dV$  と  $dT$  の関係を得ることができて、それを代入することで、得られる。(テキスト24ページ) \*問題の6番と基本的に同じです。

9. 波動力学の教えるところでは、波は媒質の弾性的な性質、つまり簡単に言えば固いほど、あるいは媒質を結び付けている力を弾性力とみなしたときのバネ定数が大きいほど、媒質中を速く伝播する。その伝播する速さ  $c$  は、

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho \kappa_{ad}}}$$

と表されるという。両比熱比が、 $\gamma$  の理想気体中を伝播する音速を求めよ。ただし、 $\kappa_{ad}$  は断熱過程における体積弾性率で、

$$\kappa_{ad} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad}$$

である。

(ヒント) 理想気体の断熱圧縮・膨張における体積弾性率は、理想気体の圧力  $p$  を  $p + dp$  にしたとき、体積  $V$  が  $V - dV$  となるとすると、

$$pV^\gamma = (p + dp)(V - dV)^\gamma$$

となるが、1次の微量だけ残した近似式より得られる。

[解答例] ヒントより、(これも講義でやった)

$$\kappa_{ad} = \frac{1}{\gamma p}$$

となる。\*上の問題中の断熱過程の体積弾性率の定義で負符合をつけていたので、ヒントの  $V - dV$  は(もともと、 $-dV$  の負符合は弾性率を正にするためにつけたので)  $V + dV$  のままで計算できます。あるいは、体積弾性率の定義式の負符合をとるかどちらかです。

一方、体積  $V$  中に  $n$  モルの気体があると、密度は分子量を  $M$  として、 $\rho = nM/V$  であるから、これらを代入して、

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

となる。適当な数値を選べば、たとえば、空気の平均分子量  $28.9g$ 、温度が  $0^\circ C = 300K$ 、両比熱比  $1.4$  の気体の音速は、 $331m/s$  である。

10. Poisson の法則 (断熱圧縮・断熱膨張における、圧力と体積の関係) を、熱力学の第1法則を出発点として導け。

[解答例] これも講義でやった。方針は、断熱変化だから  $d'Q = 0$  で、内部エネルギーの変化が  $dU = nc_V dT$  だから、第1法則より

$$0 = nc_V dT - pdV$$

より導出できる。

11. 理想気体を作業物質とするカルノーサイクルの各過程において、作業物質が外部に対して行う仕事と作業物質が吸収する熱量を求めよ。

[解答例] 講義でやったので、一例だけについて書くと、  
等温過程において、作業物質が外部に対して行う仕事は、(温度が  $T$  で、1 から 2 への変化であるとする)

$$W_{12} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{12} = W_{12} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

一方、断熱過程 (2 から 3 への変化であるとする) では、

$$W_{23} = nc_V(T_2 - T_3)$$

$$Q_{23} = 0$$

12. 理想気体のエントロピーを、温度と圧力で表せ。(比熱などは使っても良いとする。)

[解答例] まず、初期状態のエントロピーを  $S_0(T_0, V_0)$  としておき、 $S(T, V)$  のエントロピーを求める。熱力学第 1 の法則より、

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

一方、 $dU = nc_V dT$  であり、比熱は温度によらないとし、理想気体の状態方程式をもちいて、

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

これを 2 つの状態の間で積分して、

$$S - S_0 = nc_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

また、状態方程式を用いて、体積を圧力に変換すると、

$$S - S_0 = nc_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0}$$

\* エントロピーを温度と体積の関数として求めるところまでは、講義でやったように、道筋を 2 つに分割しても良いし、または、いったん断熱変化で、 $T, V_1$  まで変化させ、その後等温過程で求める状態に変化させても良い。いうまでもなく、 $V_1$  は、Poisson の法則で決まる。

13. 次のサイクルでの効率がそれぞれ示したようになることを示せ。

(a) ジュール・サイクル:  $A \rightarrow B$  断熱圧縮、 $B \rightarrow C$  定圧変化 (膨張)、 $C \rightarrow D$  断熱膨張、 $D \rightarrow A$  定圧変化 (圧縮) において

$$\eta = 1 - \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

[解答例] この過程で仕事は、断熱過程と定圧過程の両方で行われるから、

$$W = nc_V \{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\} + p_2(V_C - V_B) - p_1(V_D - V_A)$$

すべて温度で表すために、後半の項を状態方程式を用いて、

$$p_2(V_C - V_B) = nR(T_C - T_B)$$

などと書き直すと、

$$W = nc_p \{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\}$$

となる。一方、熱を受け取るのは  $BC$  の過程であって、これは定圧変化だから、熱量  $Q$  は、

$$Q = nc_p(T_C - T_B)$$

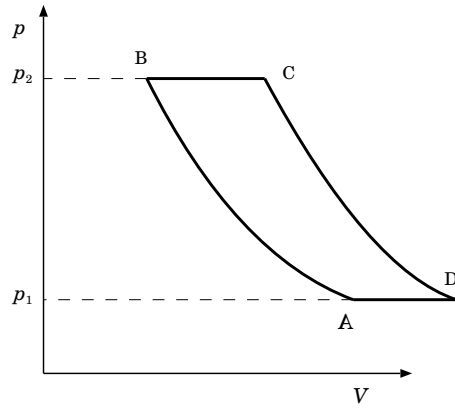


図 1: ジュールサイクル

である。よって、効率は

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{1 - T_A/T_D}{1 - T_B/T_C} \frac{T_D}{T_C}$$

さらに、2つの等温変化の関係から、

$$\begin{aligned} \frac{V_B}{T_B} &= \frac{V_C}{T_C} \\ \frac{V_A}{T_A} &= \frac{V_D}{T_D} \end{aligned}$$

また、2つの断熱変化から

$$\begin{aligned} p_1 V_A^\gamma &= p_2 V_B^\gamma \\ p_2 V_C^\gamma &= p_1 V_D^\gamma \end{aligned}$$

これより、

$$\begin{aligned} \frac{V_B}{V_C} &= \frac{V_A}{V_D} \\ \frac{p_1}{p_2} \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma &= \frac{p_2}{p_1} \left( \frac{V_B}{V_D} \right)^\gamma \end{aligned}$$

の関係を得る。さらに、これらをもちいて、

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{T_A}{T_D}$$

も得る。またまた、状態方程式を用いてたとえば、

$$\frac{V_A}{V_C} = \frac{T_A p_2}{T_C p_1}$$

などを作って、3つ前の式に代入することで

$$\frac{T_D}{T_C} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

を得る。したがって、効率は

$$\eta = 1 - \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

となる。

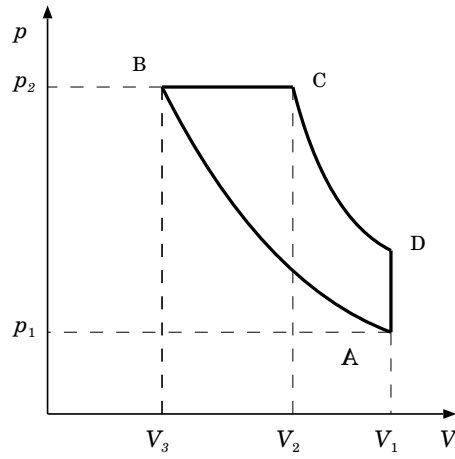


図 2: ディーゼルサイクル

- (b) ディーゼル・サイクル: A → B 断熱圧縮、B → C 定圧変化 (膨張)、C → D 断熱膨張、D → A 等積変化 (降圧) において

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_2/V_1)^\gamma - (V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}$$

[ 解答例 ] 仕事をするとこは、定積変化以外のところである。よって、外部に対してする仕事は、

$$\begin{aligned} W &= nc_V \{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\} + p_2(V_2 - V_3) \\ &= nc_V \{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\} + nR(T_C - T_B) \\ &= nc_V \{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\} + n(c_p - c_V)(T_C - T_B) \\ &= nc_p(T_C - T_B) + nc_V(T_A - T_D) \end{aligned}$$

一方吸収する熱量は、やはり BC の間だけだから、

$$Q = nc_p(T_C - T_B)$$

よって効率は、

$$\begin{aligned} \eta = \frac{W}{Q} &= \frac{nc_p(T_C - T_B) + nc_V(T_A - T_D)}{nc_p(T_C - T_B)} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \end{aligned}$$

一方、断熱変化の関係と定圧の変化より、

$$\begin{aligned} \frac{T_C}{T_B} &= \frac{V_2}{V_3} \\ T_A V_1^{\gamma-1} &= T_B V_3^{\gamma-1} \\ T_C V_2^{\gamma-1} &= T_D V_1^{\gamma-1} \end{aligned}$$

これより、

$$\begin{aligned} \frac{T_D}{T_A} &= \frac{V_2^\gamma}{V_3^\gamma} \\ \frac{T_C}{T_B} &= \frac{V_2}{V_3} \\ \frac{T_D}{T_C} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

これらを効率の式に代入して、証明すべき式を得る。

14. エントロピーの微量  $dS$  が完全微分であることを利用して、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

を示せ。

[ 解答例 ] エンタルピーは  $H = U + pV$  だから、

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

これを第 1 法則に代入して、

$$dH = Vdp + TdS$$

一方、エントロピーの全微分をとって、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

これより、

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left\{ T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \right\} dp$$

これは、 $H$  を圧力と温度の関数と見なしたときの全微分

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

と比較すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right\} \end{aligned}$$

これと、偏微分の順序についての法則  $\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  を使って、問題の関係を導く。