

### 熱物理学演義 No.3 (2025 年 10 月 15 日)

以下断らぬ限り,  $T$  は系の温度,  $p$  は系の圧力,  $V$  は系の体積を表す.

**小テスト:** ピストンに 1mol の理想気体を入れ, 圧力  $p_1$ , 体積  $V_1$ , 温度  $T_1$  を保つようにシリンダーを手で押さえている (状態 A). ピストン外部は真空だと仮定する. 理想気体の定積 mol 比熱を気体定数で割ったものを  $c$  として, 以下の問い合わせよ.

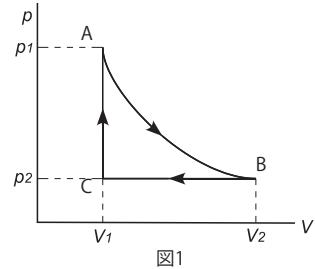


図1

- (1) 状態 A から気体の温度を  $T_1$  に保ったまま, ゆっくりシリンダーを動かし, 圧力を  $p_2 (< p_1)$  に, 体積を  $V_2 (> V_1)$  に変化させた (状態 B). この準静的等温過程で気体が外界にした仕事  $\bar{W}_1$  と, 気体に与えられた熱  $Q_1$  を求めよ.
- (2) 状態 B から気体の圧力を  $p_2$  に保ったまま, ゆっくりシリンダーを動かし, 体積を  $V_1$  に変化させた (状態 C). この準静的定圧過程で気体が外界にした仕事  $\bar{W}_2$  と気体に与えられた熱  $Q_2$  を求めよ.
- (3) 定積過程により状態 C から状態 A に戻した. この過程で気体が外界にした仕事  $\bar{W}_3$  と気体に与えられた熱  $Q_3$  を求めよ.
- (4) 状態 A → B → C → A のサイクルで気体が外界にした仕事は, 図のどの部分の面積に相当するか.

ここまで小テスト

**問題 1:** 理想気体の状態方程式  $pV = nRT$  を修正した van der Waals の方程式,

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

を満たす気体がある.  $a$ ,  $b$  は正の定数である. 気体の温度を  $T$  に保ったまま, 気体を体積  $V_1$  から  $V_0 (< V_1)$  に準静的に圧縮するのに要する仕事  $W$  を求めよ.

**問題 2:** 弾性を持った固体を, 図のように状態 A から状態 B まで変化させることを考える. 単純化されたモデルでは, この系の無限小準静的過程に対し,

$$dV = -\kappa_T V_A dp + \alpha V_A dT$$

が成り立つ. ここで  $\kappa_T$  は等温圧縮率,  $\alpha$  は体膨張率,  $V_A$  は状態 A における固体の体積であり, これらはいずれも定数である. 図に示した三つの準静的過程により固体の状態を変化させると, 系に与えられる仕事  $W$  を求め,  $W$  が大きいものから順に過程を並べよ.

ヒント:  $W = - \int_{V_A}^{V_B} pdV = V_A \int_{(T, p)} \text{平面上の経路} \kappa_T p dp - \alpha p dT$  に注意し, (1), (2), (3) の経路それぞれに対し線積分を計算せよ.

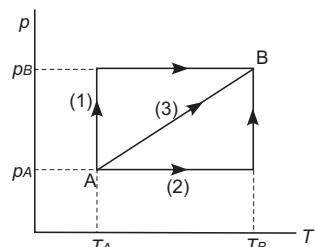


図3

裏に続く

**問題3:** ある一成分気体 1mol を測定したところ、以下の二点が明らかになった。このとき、 $n$  mol の気体の内部エネルギー  $U(T, V, n)$  の関数形を定めよ。

- (1) 1mol の気体の定積比熱  $c_V$  は  $T$  にも  $V$  にもよらない正の定数。
- (2) 断熱自由膨張によって 1mol の気体の体積を  $V_0$  から  $V_1 (> V_0)$  へ変化させると、気体の温度が、

$$\Delta T = -\frac{a}{c_V} \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right)$$

だけ変化する（ただし  $a$  は正の定数）。

注：体積  $V_1$  の容器を仕切壁で体積  $V_0$  の部分と体積  $V_1 - V_0$  の部分に分割し、前者の部分に気体を封入し、後者の部分を真空中にしておく。容器全体を断熱材で覆ったのち、仕切壁を除去すると、気体の体積が  $V_0$  から体積  $V_1$  に増大する。この過程を断熱自由膨張と呼ぶ。

**問題4:** 講義ノートの式 (3.12) によると、一成分流体の定積比熱  $C_V$  と定圧比熱  $C_p$  の間には、内部エネルギーを  $U$  として、

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

の関係がある。エンタルピーを  $H = U + pV$  として、上の関係式から、

- (1)  $C_p = C_V + \left( \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$  を示せ。
- (2)  $C_p = C_V + \left( V - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right) \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  を示せ。

ヒント： $T$  を固定している間、 $H(T, V)$  は  $V$  の一変数関数、 $H(T, p)$  は  $p$  の一変数関数だから、一変数関数の合成関数の微分公式を用いて  $(\partial H / \partial V)_T$  と  $(\partial H / \partial p)_T$  を結び付けることができる。

**問題5:** [アドバンストクラス追加問題]

あるシリンダーの中が、熱は通すが、気体を通さないピストンによって二つの領域 L と R に分割されている。シリンダーの断面積は  $S$ 、長さを  $l$  とし、シリンダー全体は断熱壁で囲まれているとする。ピストンの厚みは無視できるものとする。以下の問題では状態方程式  $pV = nRT$  および  $n$  モルの理想気体の得る熱量  $Q$  と温度変化  $\Delta T$  の関係は  $C$  を定数として  $Q = nC\Delta T$  であることを用いてよい。

1. L に温度  $T_L$  の理想気体、R に温度  $T_R (> T_L)$  の同種の理想気体を入れたところ、両者の圧力  $p_0$  は等しく、ピストンはちょうど真ん中の位置で釣り合った。このとき L, R の物質量の比はいくらか？
2. その後、R から L に熱が移動し、L と R は熱平衡状態となった。このときの気体の温度を求めよ。
3. 1 から 2 の状態変化におけるピストンの移動距離を求めよ。
4. はじめの圧力  $p_0$  と終状態の圧力  $p$  の比を求めよ。

