

様子を理想気体を用いて考えてみる．気球の内部の体積を  $V$ ，温度  $T$  として，そのときの圧力を  $P$  とする．気体定数を  $R$  として，圧力は，

$$P = \frac{n}{V}RT = \rho RT$$

となる．ここで密度  $\rho$  は，圧力一定のもとでは  $1/T$  に比例する．気球の外側の気体の温度を  $T_0$  とすると，圧力がつり合っていることから，外の密度  $\rho_0$  は， $\rho_0 T_0 = \rho T$  を満たす．

熱気球に働く力の一つは，重力である．荷台と熱気球の袋部分の総質量を  $M$  とすると，熱気球に働く全重力は， $(M + \rho V)g$  となる．ここで  $g$  は重力加速度である．一方，これに打ち勝って熱気球を飛ばせる力は，浮力である．これはアルキメデスの原理<sup>2</sup>より， $\rho_0 V g$  となる．

これより，熱気球が浮かぶ条件は，

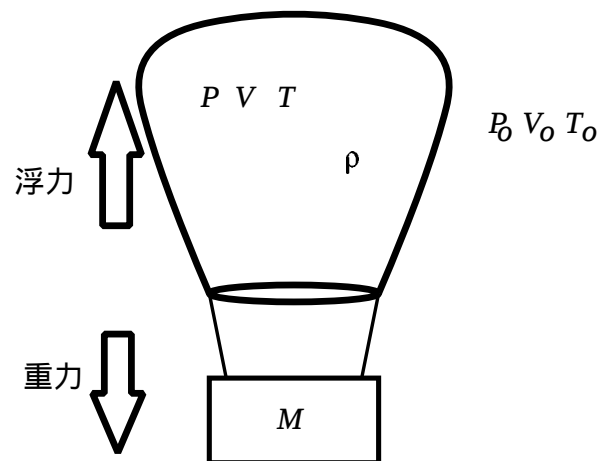
$$\rho_0 V g > (M + \rho V)g$$

である．ここから，

$$\frac{\rho_0 T_0 V}{\rho_0 V - M} < T$$

が導かれる．ここで調整可能な量は  $V, T$  であり，条件は， $\rho_0 V > M$  かつ高い温度  $T$  になる．つまり，大きな体積の熱気球とその中を高温に温めるというわけである．

具体的に数値を見積もってみる．熱気球の体積を  $500\text{m}^3$  気球には2人くらい乗るとして，その質量を  $180\text{Kg}$  とする．地表の温度  $T_0 = 280\text{K}$  で，1気圧のときの密度は前問よりおよそ  $\rho_0 = 1.20\text{Kg m}^{-3}$  となる．これらから浮かびあがる条件を満たす熱気球内の温度は， $400\text{K} \simeq 127^\circ\text{C}$  となる．



1-16 [圧力-体積曲線]: 1モルのファン・デル・ワールス気体の状態方程式を書き直すと，

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

となる．これをグラフに描くことが問題であった．体積  $V$  のとりうる範囲は  $V > b$  である．温度は一定であるとして，一次微係数を求めておくと，

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

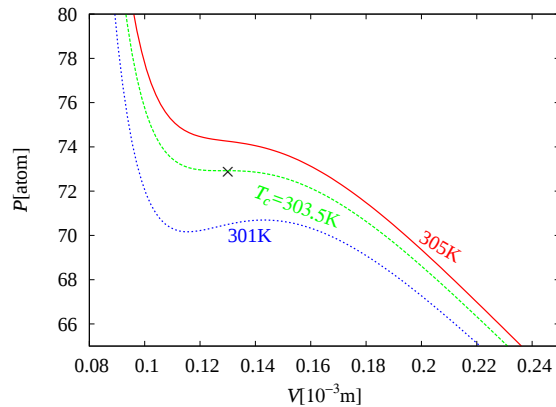
<sup>2</sup>流体中の物体には，その物体が押し退けた流体の重さに等しい大きさの浮力を受ける．暖かい物は軽くなるわけではない．

である．P-V 曲線の傾きは，温度が十分に高いと負でありつづけるので  $P(V)$  は  $V$  の単調減少関数であることが分かる．一方で，低温では非単調になることが予想される．その境界の温度を臨界温度  $T_c$  とすると，その条件は，

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT_c}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT_c}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

である．これらを解いて， $V = 3b$ ,  $T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$  となる． $T > T_c$  では  $P(V)$  は単調減少だが， $T < T_c$  になると， $P(V)$  は非単調になり，一次の微係数がゼロになる点が2つ現れる．この意味は気体が液化する相転移に関係しているのだが，詳しくは講義の後半に触れることになるだろう．

図 1: 二酸化炭素の van der Waals 気体の等温  $P - V$  曲線: 二酸化炭素に対する van der Waals 定数はそれぞれ， $a = 3.59 \times 10^{-6} [\text{m}^2 \text{atom}]$ ,  $b = 0.0427 \times 10^{-3} [\text{m}^3]$  である．ここから決まる臨界温度は， $T_c = 303.5 [\text{K}]$  となる．実際の臨界点とは少しずれている．



1-17 [van der Waals 気体の状態方程式]: 後回し．

## 2 熱力学第1法則

2-1 [サイクルの仕事]: 熱力学第一法則より，ある過程で系が外からされた仕事  $W$  と系が外から受け取った熱  $Q$  の合計が系の始状態と終状態の内部エネルギーの差  $\Delta U$  と等しい:  $\Delta U = W + Q$ ．一方，サイクル過程では始状態と終状態が同じであるので， $\Delta U = 0$  であり，したがって  $W + Q = 0$ ，すなわち  $W = -Q$  である．

2-2 [理想気体の仕事]:  $n$  モルの理想気体の状態方程式から，温度  $T$  一定のときの圧力は， $P = \frac{nRT}{V}$  であるので，気体が外にする仕事  $W$  は，

$$W = + \int_{V_A}^{V_B} P dv = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dv = nRT \log \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

である．

2-3 [圧力一定の仕事]: 圧力  $P$  が一定なので，

$$W = + \int_{V_A}^{V_B} P dv = P \int_{V_A}^{V_B} dv = P(V_B - V_A)$$

である．

2-4 [実在気体の等温過程での仕事]: 同様に計算すると，

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} dV \frac{nRT}{V} \left( 1 + B \left( \frac{N}{V} \right) + C \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) \\ &= nRT \left( \log \left( \frac{V_B}{V_A} \right) - BN \left( \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) - \frac{CN^2}{2} \left( \frac{1}{V_B^2} - \frac{1}{V_A^2} \right) \right). \quad (5) \end{aligned}$$

となる．

2-5 [定圧比熱]: ゆっくり示すことにする．まず，熱力学第一法則は，

$$dU = d'Q - PdV$$

である．ここでは圧力一定の条件での比熱を議論するので，変数を  $T$  と  $P$  で考えたい． $U(T, P)$ ， $V(T, P)$  として，それぞれ全微分は

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP, \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP,$$

である．第一法則を  $T, P$  で書き直すと，

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + P \left( \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right) \\ &= \left( \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dT + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) dP \end{aligned}$$

定圧比熱の定義は、 $C_p = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_P$  であるので， $P$  を一定 ( $dP = 0$ ) として，上の式から，

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

が示される．この式はまた  $H = U + PV$  として， $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  とも表すことが出来る．このときの  $H$  はエンタルピーと呼ばれる量である．両辺を  $T_A$  から  $T_B$  まで積分して得られる式は，等圧過程での外からの熱  $Q \left( = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT \right)$  は始状態と終状態のエンタルピー差に等しいことを表す．

2-6 [マイヤーの関係式]: これもゆっくりやるとする．今度は  $T, V$  を変数として考える．

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

を用いると，第一法則は

$$d'Q = dU + PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV \quad (6)$$

と書ける．この式から，

$$C_p = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

となる．ここまでは一般的な気体 (流体) で成り立つ関係式である．

ここで，理想気体の性質として，内部エネルギーが体積に依存しないことと理想気体の状態方程式を用いて，右辺の第二項を求める．

$$\left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \frac{R}{P} = R$$

これでマイヤーの関係式が示された．

2-7 [ポアソンの公式]: 断熱過程では，式 (6) は  $d'Q = 0$  として，

$$0 = C_V dT + P dV = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \implies \frac{C_V}{T} dT = -\frac{R}{V} dV$$

この微分方程式を解いて，

$$C_V \log T = -R \log V + \text{定数} \implies TV^{R/C_V} = TV^{\gamma-1} = \text{定数}$$

であることがわかる．状態方程式を用いて， $TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \frac{PV^\gamma}{R}$  が定数である．

2-8 [van der Waals 気体の比熱]: 定義より，

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c$$

また，

$$C_P = C_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

であるが，状態方程式  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  から， $V = V(P, T)$  と考えて，両辺を  $T$  で偏微分して，

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{R}{V-b} + \frac{-RT}{(V-b)^2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{2a}{V^3} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &\downarrow \\ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{R}{V-b} \frac{1}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{(V-b)} - \frac{2a(V-b)}{V^3}} = \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} \end{aligned}$$

となり，

$$C_P - C_V = \left( \frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R^2 T}{(V-b) \left( P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)}$$

と求まる．