
物理学 (熱力学) 解答例編

1 熱力学の基本:熱と熱量 (解答編)

1-1 [熱量 1]:

$$500 \times 5 \times 1 = 2500\text{cal}$$

風呂を沸かそうとするとそれなりの熱量が必要である。

1-2 [熱量 2]:

比熱は温度に依存しないとすると、失われた熱量は

$$0.094 \times 5 \times 12 = 5.64\text{cal}$$

である。銅の比熱は水と比べると一桁小さい。暖まりやすく冷めやすいのである。

1-3 [比熱の測定方法]:

断熱壁で囲まれているので、物体から出ていった熱量と水が受け取った熱量が等しい。水と物体のそれぞれ $C_{\text{水}}, C_{\text{物体}}$ とすると、

$$m \int_{T'}^t C_{\text{水}}(T) dT = M \int_T^{T'} C_{\text{物体}}(T) dT$$

簡単のために比熱は温度に依存しないとき、あるいは温度変化が微小のときは、特に

$$C_{\text{物体}} = \frac{m}{M} \frac{(T' - t') C_{\text{水}}}{T - T'}$$

となる。

1-4 [熱の仕事当量]:

この教室までに階段を登ってくる仕事を考えてみる。高さは大体 10m 位だろうか。登ってくるまでには最低必要な仕事は、 $60[\text{Kg}] \times 9.8[\text{m/sec}^2] \times 10[\text{m}] \simeq 5880[\text{J}] \simeq 1.4 \times 10^3 \text{cal}^2$ である。その仕事を全て水に注ぐと、 $1.4 \times 10^3 / 200 = 7.0[\text{K}]$ となる。体の中の水が 200g ぐらいでなくてよかった。

1-5 [熱容量の正值性]:

レポート問題なので、解答は後回し。

²1cal = 4.19J である。

1-6 [偏微分の練習 1]:

やってみる.

- (a) この問題は, 万有引力やクーロン力の $1/r$ 型のポテンシャルから力を出す計算である.

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = -\frac{1}{2} 2x \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{-x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}$$

y, z についても同様である.

- (b) そのポテンシャルがラプラス方程式を満たすことを示す問題である.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{-1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} - \frac{3}{2} 2x \frac{-x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} = \frac{-1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} &= \frac{-3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \\ &\quad + \frac{3y^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} + \frac{3z^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \\ &= 0 \end{aligned}$$

1-7 [偏微分の練習 2]:

$$(a) \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = ae^{ax} (\cos by + \sin by), \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = be^{ax} (\cos by - \sin by).$$

$$(b) \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = yx^{y-1}, \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = x^y \log(x).$$

1-8 [偏微分 1]:

全微分であることの必要十分条件を示してみる.

- (1) $P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ が $f(x, y)$ の全微分であるとき,

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

より,

$$P(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, Q(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}$$

であることが分かり,

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (2)$$

であることが示される.

(2) 式 (2) が成り立つときに, 「 $P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ が $f(x, y)$ の全微分である」ことを示す. $F(x, y) = \int P(x, y)dx$ とおくと, $P(x, y) = \frac{\partial}{\partial x}F(x, y)$ であり, $\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}F(x, y)$ だから, $\frac{\partial}{\partial x}\left(Q - \frac{\partial}{\partial y}F(x, y)\right) = 0$ であることが分かる. ここから, $Q - \frac{\partial}{\partial y}F(x, y)$ は y だけの関数であるので, これを $G(y)$ とおく.

$$f(x, y) \equiv \int dy Q(x, y) = \int dy \left(\frac{\partial}{\partial y}F + G(y) \right) = F(x, y) + \int dy G(y)$$

とすると,

$$\frac{\partial f}{\partial y} = Q(x, y), \quad \frac{\partial f}{\partial x} = \int dy \frac{\partial Q}{\partial x} = P(x, y)$$

であることが分かり,

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

が示された.

1-9 [偏微分 2]:

前問の具体的な例題と, 全微分に慣れる練習.

$$P(x, y) = 3x^2 + 2xy - 2y^2, Q(x, y) = x^2 - 4xy$$

と置くと,

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 2x - 4y, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 2x - 4y$$

となり, 上の条件を満たしているので, 全微分が存在する.

$$\begin{aligned} (3x^2 + 2xy - 2y^2)dx + (x^2 - 4xy)dy &= d(x^3) + d(x^2y) - x^2dy - d(2xy^2) + 4xydy + \\ &\quad (x^2 - 4xy)dy \\ &= d(x^3 + x^2y - 2xy^2) \end{aligned} \tag{3}$$

となり, $f(x, y) = x^3 + x^2y - 2xy^2 + (\text{定数})$ である.

1-10 [偏微分 3]:

式が P, T, V で書かれているが, 物理とはまったく関係ない数学の性質として示される式ばかりである.

(a) T, V を独立変数として, $P(T, V)$ の全微分 dP は

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

である。ここで $dP=0$ としたときに、 $\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ となるから、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (4)$$

が示される。

(b) 今度は $dV=0$ とすると、 $\frac{dT}{dP} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ となるから、

$$1 = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad (5)$$

が分かる。

(c) 式 (5) より、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1 / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

であり、式 (4) より、

$$-1 = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

が成り立つ。

これは $P = P(T, V)$ と表せるときの一般的な性質である。 P, T, V を圧力、温度、体積とすると、最後の式の右辺を観測することで $P(T, V)$ の検証が出来る。

1-11 [偏微分 4]:

四角形の場合: ここでは簡単に平行四辺形に限定したので、とても単純である。底辺の長さを x 、側辺とのなす角を y とすると、面積は、 $S(x, y) = x(\frac{t}{2} - x) \sin y$ となる。四角形を作る条件の角度の範囲のときには $\sin y$ は正であるので、問題は簡単である。極値の条件から、 $\frac{\partial S}{\partial x} = (\frac{1}{2} - 2x) \sin y = 0$ より、 $x = t/4$ であり、 $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$ より、 $y = \pi/2$ となり、正方形であることがわかる。また、これが極大であることも確かめられる。

1-12 [理想気体の状態方程式]:

示量変数をよく考えて、1モルの状態方程式から、 n モルに変更したい。

1モルの気体の分子数を M 、体積を V とし、 n モルの気体の分子数を M' 、その体積を V' とする。密度 ρ はどちらも一定であるとする、 $\rho = M/V = M'/V'$ であることから、 $V' = \frac{M'}{M}V = nV$ であることがわかる。これを使って、 P は示強変数であって分子量に依らないことに注意して、 n モルの状態方程式を導くと、

$$PV' = P(nV) = n(PV) = nRT$$

となる。

1-13 [気体定数]:

1 気圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ であることに注意すると,

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{273.15 \text{ K}} \simeq 8.307 \text{ J/K}$$

1-14 [気体の体積]:

理想気体の状態方程式から, 体積を求めてみる.

$$V = n \frac{RT}{P} = \frac{10 \cdot 8.314 \times (28 + 273)}{28 \cdot 2 \times 1.013 \times 10^5} \simeq 4.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

ちなみにそのときの密度は, $\rho = 10/4.41 \times 10^{-3} \simeq 2.3 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3 = 2.3 \text{ Kg/m}^3$ である. 水の場合は, 1 m^3 の体積での質量は約 1ton だから, 気体との比は 10^{-3} くらいである.

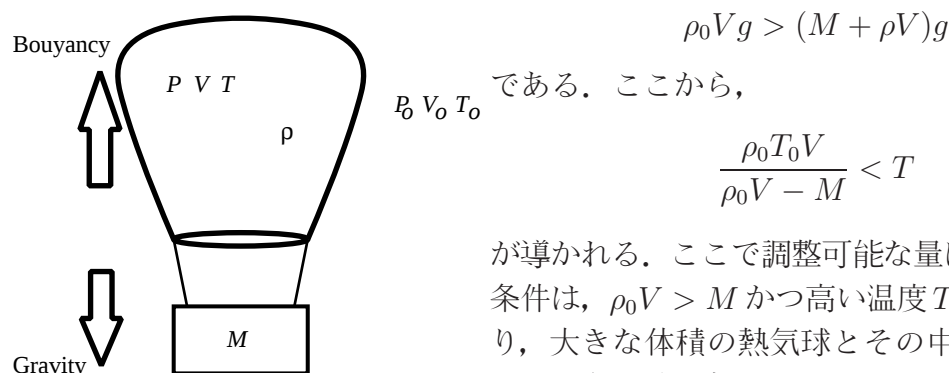
1-15 [状態方程式]:

熱気球が浮かぶ理由を理想気体の状態方程式から考えてみる. まず, 熱気球がつかぬ条件は, 気球の内外での圧力が釣り合うことである. 気球の内部の気体はボイラーで温められていて, 外部と熱力学的状態は異なっている. この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 ρ 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, 圧力が釣り合っていることから, 外の密度 ρ_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³より, $\rho_0 V g$ となる. これより, 熱気球が浮かぶ条件は,



³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.

具体的に数値を見積もってみる．熱気球の体積を 500m^3 気球には2人くらい乗るとして，その質量を 180Kg 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，

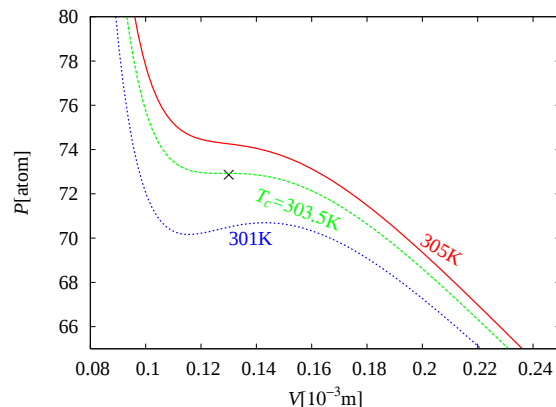
$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

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 熱力学第一法則 (解答編)

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 ΔU 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,

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} dV \frac{nRT}{V} \left(1 + B \left(\frac{N}{V} \right) + C \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) \\ &= nRT \left(\log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - BN \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) - \frac{CN^2}{2} \left(\frac{1}{V_B^2} - \frac{1}{V_A^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (6)$$

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

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

と書ける。この式から、

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

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 (7) は $d'Q = 0$ として、

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