5

熱力学

第 5 部では，熱力学を扱う．高校の熱力学では，新しい物理量として温度（この PDF では，特に断り書きのない場合は絶対温度（より正しくは理想気体温度）を指す）と熱を定義し，それらを中心に理論を展開していく．第 1 章では，熱の関与する準静的な過程を扱う．高校範囲の熱力学において，状態方程式が温度の定義式という位置付けにあること，熱を求めるには間接的に計算する他ないことを，定石を通じて学習する．第 2 章では，熱の関与しない準静的な過程と，非平衡過程の 2 つを扱う．準静的断熱過程は，気体の状態決定をポアソンの公式と状態方程式から，熱力学第 1 法則は仕事の決定式となる．非平衡過程においては，気体の圧力や温度が一意に定まらないことからその過程において圧力などを定義できない．すなわち，PV 図も描けず，仕事も定義されない．そのため，始状態と終状態のエネルギー収支に注目する他ない．第 3 章では，熱力学に関する周辺知識などについてまとめる．モル比熱，熱効率に関しては定義を押さえ，分子運動論については直方体容器と球形容器の 2 種類を押さえる．熱量計算については核物理量の定義とその単位を読めるようにし，算数的な計算になれれば十分である．

§5.1 熱の関与する準静的過程

第 1 章では，熱の関与する準静的過程を扱う．状態方程式は温度 T の定義式，熱力学第 1 法則は熱 Q の定義式であると認識するのがよい．化学とは異なり物理では力学的考察が可能なため，圧力 P は通常可動部のつりあいによって決定する．すると，状態方程式は温度 T の決定式という位置付けとなる（問題によってはモル数 n や体積 V の決定式となることも）．可動部のつりあいから圧力 P を求めれば $P-V$ 図が描けるため，仕事 W が計算できる．また，状態方程式から温度 T が求まれば，内部エネルギー U は公式から計算できる．これら 2 つを計算することで熱量 Q が間接的に決定される．

■簡単なまとめ

- 気体の状態決定：

$$PV = nRT \quad \to \quad \begin{cases} \text{圧力 } P & \to \quad \text{可動部分のつりあい}, \\ \text{体積 } V & \to \quad \text{図・状況から判断（容器の容積）} \end{cases}$$

状態方程式は，（基本的には）温度の決定式として認識するとよい．

- 熱力学第 1 法則：

$$Q = \Delta U + W \quad \to \quad \begin{cases} \text{内部エネルギー変化} \Delta U & \to \quad \text{公式：} U = nC_V T, \\ \text{仕事 } W & \to \quad P-V \text{ 図の面積} \end{cases}$$

ここで，定積モル比熱 C_V は，以下の 2 つを覚える．

$$C_V = \begin{cases} \dfrac{3}{2}R & \text{（単原子分子理想気体）}, \\ \dfrac{5}{2}R & \text{（二原子分子理想気体）} \end{cases}$$

1. 導入問題

　圧力 P，体積 V の状態（状態 1）にあるモル数 n の単原子分子理想気体をゆっくりと加熱することで，圧力を一定に保ったまま体積を $2V$ の状態（状態 2）に変化させた．以下の手順に従い，気体が吸収した熱量 Q を求めよ．

①　状態 1 の温度 T_1，および状態 2 の温度 T_2 を求める．気体定数 R を用いてよい．

②　公式を用いて，気体の内部エネルギー変化 ΔU を求める．

③　$P-V$ 図の面積を評価することで，気体が外部へした仕事 W を求める．

④　熱力学第 1 法則を利用して，気体が吸収した熱量 Q を求めよ．

【解答】

　各状態での温度は，状態方程式より[*1]，

$$T_1 = \frac{PV}{nR}\,,\quad T_2 = \frac{2PV}{nR}\,.$$

よって，内部エネルギー変化 ΔU は公式より，

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR\left(\frac{2PV}{nR} - \frac{PV}{nR}\right) = \frac{3}{2}PV\,.$$

　また，気体が外部へした仕事 W は，圧力一定より[*2]，

$$W = P\Delta V = PV\,.$$

　以上から，熱力学第 1 法則より，

$$Q = \Delta U + W = \underset{\sim\sim\sim}{\frac{5}{2}PV}\,.$$

[*1] これより前に，可動部のつりあいを利用して圧力の決定を行うことが多い．

[*2] 各自 $P-V$ 図を描く．

2. 熱あり過程①

図のように，シリンダ（断面積 S）が水平面上で鉛直に立てて固定され，ピストン（質量 m）がはめ込まれている．シリンダ内には物質量（モル数）n の単原子分子理想気体が封入されており，はじめ，シリンダの底面からピストンまでの距離は h であった．この状態を状態 1 とする．大気圧を P_0，気体定数を R，重力加速度の大きさを g とする．

状態 1 から，シリンダ内に取り付けたヒーターを作動させ，シリンダ内部の気体をゆっくりと加熱したところ，ピストンは状態 1 と比べ，h だけ上へ移動した．この状態を状態 2 とする．

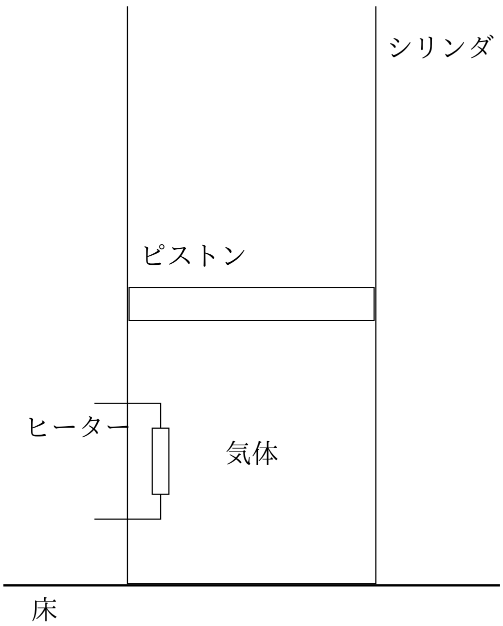
(1)　状態 1 からピストンが上方に $x\,(0 \leq x \leq h)$ だけ移動した状態における気体の圧力を P とする．ピストンが位置 x にあるときの P を求めよ．また，縦軸に圧力 P を，横軸に気体の体積 V をとったグラフを描け．

(2)　状態 1 における気体の温度 T_1，および状態 2 における気体の温度 T_2 をそれぞれ求めよ．

(3)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間の気体の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ．

(4)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部へした仕事 W を求めよ．

(5)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体がヒーターから吸収した熱量 Q を求めよ．



【メモ】

「つりあいから気体の圧力 P を決定」→「状態方程式より温度 T の決定」[*3]→「公式より内部エネルギー変化 ΔU の計算」→「$P-V$ グラフより気体が外部にした仕事 W を計算」→「熱力学第 1 法則より熱量 Q を決定」の流れで解くのが基本となる．

【解答】

(1)　ピストンのつりあいより，

$$0=PS-P_0S-mg\,,\qquad \therefore P=P_0+\frac{mg}{S}\,.$$

グラフは圧力一定のものを描けばよい（グラフ略）．

(2)　状態方程式より，

$$T_1=\frac{(P_0S+mg)h}{nR}\,,\quad T_2=\frac{2(P_0S+mg)h}{nR}\,.$$

(3)　公式より，

$$\Delta U=\frac{3}{2}nR(T_2-T_1)=\frac{3}{2}(P_0S+mg)h\,.$$

(4)　$P-V$ グラフの面積を計算して，

$$W=\left(P_0+\frac{mg}{S}\right)\cdot Sh=(P_0S+mg)h\,.$$

(5)　熱力学第 1 法則より，

$$Q=\Delta U+W=\frac{5}{2}(P_0S+mg)h\,.$$

[*3] 問題文でモル数が与えられた場合の話．問題文で温度が与えられた場合，状態方程式はモル数を決定する方程式となる．

3. 熱あり過程②

図のように，シリンダ（断面積 S）が水平面上で水平横向きに固定され，ピストンがはめ込まれている．ピストンは右方の壁とばね（ばね定数 k）でつながれている．シリンダ内には物質量（モル数）n の単原子分子理想気体が封入されており，はじめ，シリンダの底面からピストンまでの距離は ℓ で，ばねはちょうど自然長であった．この状態を状態 1 とする．大気圧を P_0，気体定数を R とする．

状態 1 からヒーターを作動させ，シリンダ内部の気体をゆっくりと加熱したところ，ピストンは状態 1 と比べ，h だけ右へ移動した．この状態を状態 2 とする．

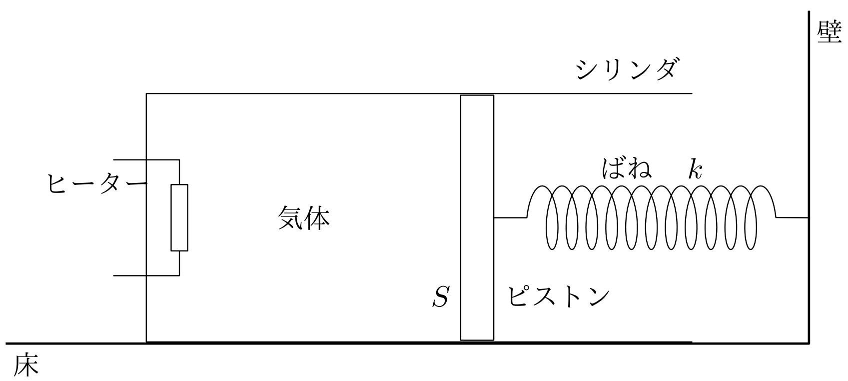
(1) 状態 1 からピストンが右方に $x\,(0 \leq x \leq h)$ だけ移動した状態における気体の圧力を P とする．P を x を含む式で表せ．また，縦軸に圧力 P を，横軸に気体の体積 V をとったグラフを描け．

(2) 状態 1 における気体の温度 T_1，および状態 2 における気体の温度 T_2 をそれぞれ求めよ．

(3) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間の気体の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ．

(4) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部へした仕事 W を求めよ．

(5) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体がヒーターから吸収した熱量 Q を求めよ．



【解答】

(1)　ピストンのつりあいより，

$$0 = PS - P_0S - kx\,, \qquad \therefore P = P_0 + \frac{kx}{S}\,.$$

（グラフ略）.

(2)　状態方程式より，

$$T_1 = \frac{P_0S\ell}{nR}\,,\quad T_2 = \frac{(P_0S + kh)(\ell + h)}{nR}\,.$$

(3)　公式より，

$$\varDelta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(P_0Sh + kh\ell + kh^2)\,.$$

(4)　$P - V$ グラフの面積を計算して[*4*5]，

$$W = \int_0^h (P_0S + kx)\,dx = P_0Sh + \frac{1}{2}kh^2\,.$$

(5)　熱力学第 1 法則より，

$$Q = \varDelta U + W = \frac{5}{2}P_0Sh + \frac{3}{2}kh\ell + 2kh^2\,.$$

[*4] 台形の面積を計算すればよい.

[*5] 積分の式は $V = Sx + S\ell$ と表されることから置換積分を行って，

$$W = \int_{S\ell}^{S(h+\ell)} P\,dV = \int_{x=0}^{x=h} P\frac{dV}{dx}\,dx = \int_0^h PS\,dx\,.$$

4. 熱あり過程③

図のように，シリンダ（断面積 S）が水平面上で鉛直に立てて固定され，ピストン（質量 m）がはめ込まれている．ピストンは天井とばね（ばね定数 $\dfrac{P_0S+mg}{h}$）でつながれている．シリンダ内には温度 T_0 の 2 原子分子理想気体が封入されており，はじめ，シリンダの底面からピストンまでの距離は h で，ばねはちょうど自然長であった．この状態を状態 1 とする．大気圧を P_0，気体定数を R とする．

状態 1 からヒーターを作動させ，シリンダ内部の気体をゆっくりと加熱したところ，シリンダ内部の気体は膨張し，温度は $\alpha^2T_0\,(\alpha>1)$ となった．この状態を状態 2 とする．

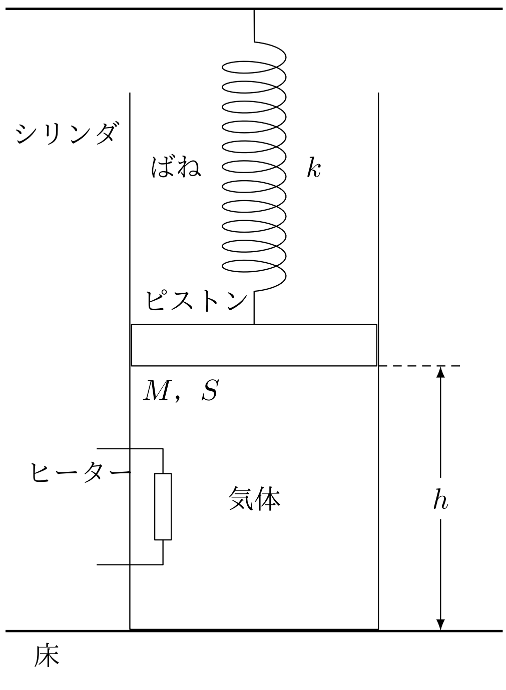
(1)　状態 1 からピストンが上方に x だけ移動した状態における気体の圧力を P とする．P を x を含む式で表せ．また，縦軸に圧力 P を，横軸に気体の体積 V をとったグラフを描け．

(2)　シリンダ内の気体のモル数 n，および状態 1 から状態 2 までのピストンの上昇した距離 h^* をそれぞれ求めよ．

(3)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間の気体の内部エネルギー変化 $\varDelta U$ を求めよ．

(4)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部へした仕事 W を求めよ．

(5)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体がヒーターから吸収した熱量 Q を求めよ．



【解答】

(1)　ピストンのつりあいより，

$$0 = PS - P_0S - \frac{P_0S + mg}{h}x - mg\,, \qquad \therefore P = \underset{\sim\sim\sim}{\left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)\left(1 + \frac{x}{h}\right)}\,.$$

（グラフ略）．

(2)　ピストンのつりあいより $P = P_0 + \dfrac{mg}{S}$ である．状態方程式より，

$$n = \underset{\sim\sim\sim}{\frac{(P_0S + mg)h}{RT_0}}\,.$$

(3)　ピストンのつりあい，および状態方程式より，

$$\left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)\left(1 + \frac{x}{h}\right)S(h + x) = \frac{(P_0S + mg)h}{RT_0}R \cdot \alpha^2 T_0$$

$$\left(1 + \frac{x}{h}\right)^2 = \alpha^2\,, \qquad \therefore x = \underset{\sim\sim\sim}{(\alpha - 1)h}\,.$$

(4)　公式より，

$$\Delta U = \frac{5}{2}\frac{(P_0S + mg)h}{RT_0}R(\alpha^2 T_0 - T_0) = \underset{\sim\sim\sim}{\frac{5}{2}(\alpha^2 - 1)(P_0S + mg)h}\,.$$

(5)　$P - V$ グラフの面積を計算して，

$$W = \int_0^{(\alpha-1)h}(P_0S + mg)\left(1 + \frac{x}{h}\right)dx = \underset{\sim\sim\sim}{\frac{1}{2}(\alpha^2 - 1)(P_0S + mg)h}\,.$$

(6)　熱力学第 1 法則より，

$$Q = \Delta U + W = \underset{\sim\sim\sim}{3(\alpha^2 - 1)(P_0S + mg)h}\,.$$

5. 熱あり過程④

図のように，鉛直に立てられたばね（ばね定数 k）にピストン（質量 m）が取り付けられ，シリンダ（断面積 S，質量 M）が覆いかぶさるように接地されている．シリンダ内には物質量（モル数）n の単原子分子理想気体が封入されており，はじめ，気体の温度は T_0 であった．この状態を状態 1 とする．大気圧を P_0，気体定数を R，重力加速度の大きさを g とする．

状態 1 から，シリンダ内に取り付けたヒーターを作動させ，シリンダ内部の気体をゆっくりと加熱したところ，気体の温度は $2T_0$ となった．この状態を状態 2 とする．

(1) 状態 1 における気体の圧力 P_1，およびばねの縮み x_1 を求めよ[*6]．

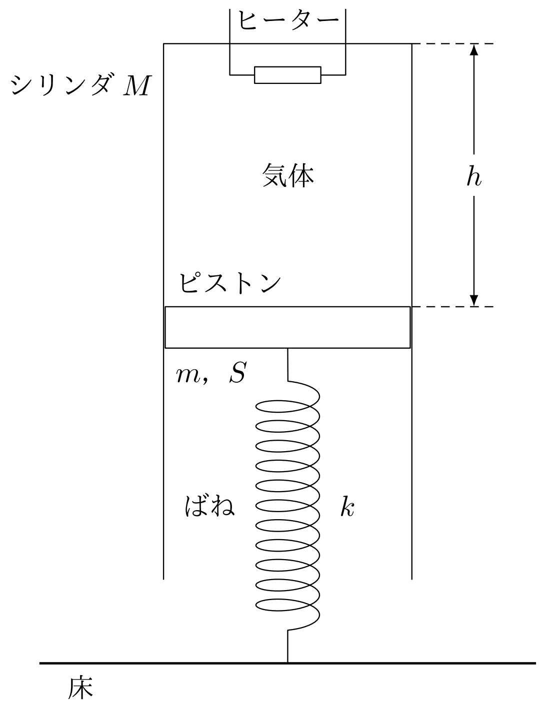
(2) 状態 2 における気体の圧力 P_2，およびばねの縮み x_2 を求めよ．

(3) 状態 1，状態 2 における気体の体積 V_1，V_2 をそれぞれ求めよ．

(4) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間の気体の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ．

(5) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部へした仕事 W を求めよ．

(6) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体がヒーターーから吸収した熱量 Q を求めよ．



[*6] シリンダとピストン，2 つの可動部分があることに留意せよ．

【解答】

(1)　ピストン，およびシリンダのつりあいより，

$$\begin{cases} 0 = P_1 S + mg - P_0 S - kx_1 \,, \\ 0 = P_1 S - P_0 S - Mg \,, \end{cases} \qquad \therefore P_1 = \underset{\sim\sim\sim\sim}{P_0 + \frac{Mg}{S}} \,, \quad x_1 = \underset{\sim\sim\sim\sim}{\frac{(M+m)g}{k}} \,.$$

(2)　ピストン，およびシリンダのつりあいより，

$$\begin{cases} 0 = P_2 S + mg - P_0 S - kx_2 \,, \\ 0 = P_1 S - P_0 S - Mg \,, \end{cases} \qquad \therefore P_2 = \underset{\sim\sim\sim\sim}{P_0 + \frac{Mg}{S}} \,, \quad x_2 = \underset{\sim\sim\sim\sim}{\frac{(M+m)g}{k}} \,.$$

(3)　状態方程式より，

$$V_1 = \underset{\sim\sim\sim\sim}{\frac{SnRT_0}{P_0 S + Mg}} \,, \quad V_2 = \underset{\sim\sim\sim\sim}{\frac{2SnRT_0}{P_0 S + Mg}} \,.$$

(4)　公式より，

$$\mathit{\Delta} U = \frac{3}{2} nR(2T_0 - T_0) = \underset{\sim\sim\sim\sim}{\frac{3}{2} nRT_0} \,.$$

(5)　$P - V$ グラフの面積を計算して[*7]，

$$W = \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_1) = \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) V_1 = \underset{\sim\sim\sim}{nRT_0} \,.$$

(6)　熱力学第 1 法則より，

$$Q = \mathit{\Delta} U + W = \underset{\sim\sim\sim\sim}{\frac{5}{2} nRT_0} \,.$$

[*7] (1)，(2) の結果から，定圧変化であることに留意せよ（ばねの長さ，ピストンの位置がそれぞれ変わらないままシリンダだけが上昇し，体積が膨張している）．

6. 熱あり過程⑤

図のように，シリンダ（断面積 S）が水平面上で鉛直に立てて固定され，ピストン（質量 m）がはめ込まれている．ピストンより下のシリンダ内には物質量（モル数）n の単原子分子理想気体が封入されており，ピストンの上の空間には液体（密度 ρ）が貯められている．はじめ，気体と液体の高さはいずれも h であった．この状態を状態 1 とする．大気圧を P_0，気体定数を R とする．

状態 1 からヒーターを作動させ，シリンダ内部の気体をゆっくりと加熱したところ，ピストンは状態 1 と比べ，$\dfrac{1}{2}h$ だけ上へ移動しところでヒーターを止めた．この状態を状態 2 とする．この間，液体はシリンダ外部へこぼれ出ていき，状態 2 においてピストンの上の空間に残っている液体の体積は $\dfrac{1}{2}Sh$ であった．

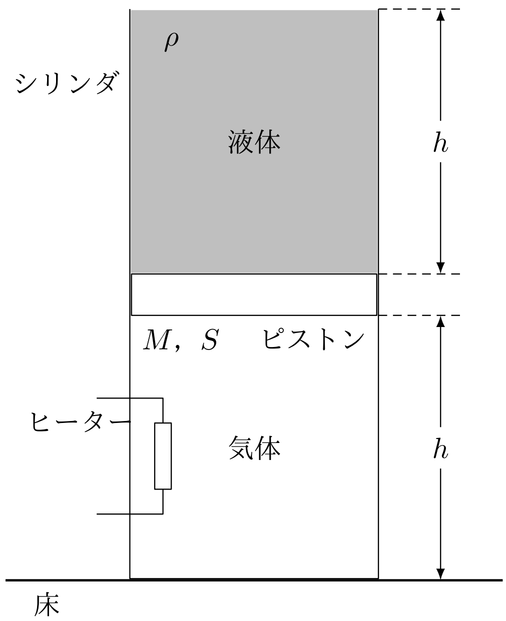
(1) 状態 1 からピストンが上方に $x\,(0 \leq x \leq h/2)$ だけ移動した状態における気体の圧力を P とする．P を x を含む式で表せ．また，縦軸に圧力 P を，横軸に気体の体積 V をとったグラフを描け．

(2) 状態 1 における気体の温度 T_1，および状態 2 における気体の温度 T_2 をそれぞれ求めよ．

(3) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間の気体の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ．

(4) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部へした仕事 W を求めよ．

(5) 状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体がヒーターから吸収した熱量 Q を求めよ．



【解答】

(1)　ピストンのつりあいより，

$$P = P_0 + \frac{mg}{S} + \rho g(h - x)\,.$$

（グラフ略）.

(2)　状態方程式より，

$$T_1 = \frac{(P_0S + \rho gSh + mg)h}{nR}\,,\quad T_2 = \frac{3(2P_0S + \rho gSh + 2mg)h}{4nR}\,.$$

(3)　公式より，

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{8}h(2P_0S + 2mg - \rho gSh)\,.$$

(4)　$P - V$ グラフの面積を計算して，

$$W = \frac{h}{2}(P_0S + mg) + \frac{3}{8}\rho gSh^2\,.$$

(5)　熱力学第 1 法則より，

$$Q = \frac{5}{4}(P_0S + mg)h\,.$$

§5.2 準静的断熱過程・非平衡過程

第 2 章では，熱の関与する準静的過程とは解法の異なる 2 つの過程①（ゆっくりとした）断熱過程[*8]，②非平衡過程（気体にむらが生じる過程）の 2 つを扱う．

■簡単なまとめ

❶（ゆっくりとした）断熱過程：

- 気体の状態決定：

$$\begin{cases} \text{ポアソンの公式：} PV^{\gamma} = P'V'^{\gamma} \quad \leftarrow \quad P \text{ または } V \text{ の決定} \\ \text{状態方程式：} PV = nRT \quad \leftarrow \quad T \text{ の決定} \end{cases}$$

- 熱力学第 1 法則：

$$W = -\varDelta U \quad \leftarrow W \text{ の決定方程式}$$

本来ならば熱力学第 1 法則は目には見えないエネルギーの流れ（熱）を求める方法だが，断熱過程の場合 $Q = 0$ であることから W，$\varDelta U$ のどちらか一方を計算すれば他方が求まる式となる．基本的には，$\varDelta U$ は公式で求めることができるので，ゆっくりとした断熱過程において熱力学第 1 法則は W の決定方程式となるという認識をもつことが大事となる．

❷ 非平衡過程：

$$\begin{cases} \text{全体のエネルギー保存則（収支）} \quad \leftarrow \quad T \text{ の決定} \\ \text{状態方程式：} PV = nRT \quad \leftarrow \quad P \text{ の決定} \end{cases}$$

気体にむらが生じている場合，圧力や温度が一意に定まらないために仕事や内部エネルギーが定義されない．したがって，途中過程は考えることができず，始状態と終状態だけに注目する他ない．

[*8] 気体にむらが生じないように行う（準静的な）断熱過程．

1. 断熱過程①

シリンダにピストンがはめ込まれており，その内部には単原子分子理想気体が封入されている．はじめ，圧力が P_1，体積が V_1，温度が T_1 の状態にある．この状態を状態 1 とする．状態 1 から，気体を断熱的にゆっくり[*9]と膨張させ，体積を $kV_1\ (k > 0)$ にした．この状態を状態 2 とする．気体定数を R とする．

(1)　気体の物質量（モル数）n を求めよ．

(2)　状態 2 の圧力を P_2 とする．P_2 は P_1 の何倍か．

(3)　状態 2 の温度を T_2 とする．T_2 は T_1 の何倍か．

(4)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間の気体の内部エネルギー変化 $\varDelta U$ を求めよ．

(5)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部へした仕事 W を求めよ．

[*9] 熱力学における「ゆっくり」とは，気体にむらが生じないような状態変化の操作を指す．

【解答】

(1)　状態方程式より，

$$n = \underset{\sim\sim}{\frac{P_1V_1}{RT_1}}\,.$$

(2)　ポアソンの公式より，

$$P_2(kV_1)^{\frac{5}{3}} = P_1{V_1}^{\frac{5}{3}}\,, \qquad \therefore \frac{P_2}{P_1} = k^{-\frac{5}{3}}\,.$$

(3)　状態方程式，およびポアソンの公式より，

$$\begin{cases} P_1V_1 = nRT_1\,, \\ P_2kV_1 = nRT_2\,, \end{cases} \qquad \therefore \frac{T_2}{T_1} = k\frac{P_2}{P_1} = k^{-\frac{2}{3}}\,.$$

(4)　公式より，

$$\varDelta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}\left(k^{-\frac{2}{3}} - 1\right)P_1V_1\,.$$

(5)　熱力学第 1 法則より，

$$W = -\varDelta U = -\frac{3}{2}\left(k^{-\frac{2}{3}} - 1\right)P_1V_1\,.$$

【補足】$P-V$ グラフの面積による仕事の計算

ここでは，ポアソンの公式の定数を γ として計算する[*10].

状態 $1(P_1, V_1, T_1)$ から状態 $2(P_2, kV_1, T_2)$ への変化の途中過程における状態を，状態 P と呼び (P, V, T) と記す．状態 P では各変数は独立ではなく，ポアソンの公式[*11]によって

$$PV^\gamma = P_1{V_1}^\gamma$$

の関係を満たす[*12]．したがって，状態 1 から状態 2 の過程で気体が外部にする仕事 W は，

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{kV_1} P\,dV = \int_{V_1}^{kV_1} P_1\left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma dV = \left[\frac{1}{1-\gamma}P_1{V_1}^\gamma V^{1-\gamma}\right]_{V_1}^{kV_1} \\ &= \frac{1}{1-\gamma}\left(k^{1-\gamma} - 1\right)P_1V_1\,. \end{aligned}$$

*10 上記の結果と一致していることは $\gamma = \dfrac{5}{3}$ を代入すれば確認できる

*11 断熱過程における状態方程式・熱力学第 1 法則の結果.

*12 T は，状態方程式によって一意に定まる.

2. 断熱過程②

シリンダにピストンがはめ込まれており，その内部には単原子分子理想気体（モル数 n）が封入されている．はじめ，圧力が P，体積が V の状態にある．この状態を状態 1 とする．状態 1 から，熱を断ちながらゆっくりと圧縮していき，温度が 4 倍となるまで圧縮した．この状態を状態 2 とする．気体定数を R とする．

(1)　状態 1 における気体の温度 T を求めよ．

(2)　状態 2 の圧力を P'，体積を V' とする．P'，V' を求めよ．

(3)　状態 1 から状態 2 に至るまでの間に気体が外部からされた仕事 W' を求めよ．

【解答】

(1)　状態方程式より，

$$T = \frac{PV}{nR}\,.$$

(2)　状態方程式，およびポアソンの公式より，

$$\begin{cases} PV = nRT\,, \\ P'V' = nR\cdot 4T\,, \\ P'V'^{\frac{5}{3}} = PV^{\frac{5}{3}}\,, \end{cases} \qquad \therefore V' = \frac{1}{8}V\,,\quad P' = 32P\,.$$

(3)　熱力学第 1 法則より，

$$W' = -W = \varDelta U = \frac{9}{2}PV\,.$$

3. ポアソンの公式の導出

モル数 n の理想気体の断熱的な変化について考える．理想気体は，はじめ圧力 P，体積 V，温度 T の状態にあり，この状態からゆっくりと微小に断熱的な変化によって圧力 $P+\Delta P$，体積 $V+\Delta V$，温度 $T+\Delta T$ の状態まで変化させた．理想気体の内部エネルギーは温度のみに依存し，C を定数として $U=nCT$ と与えられる．気体定数を R とする．以下では，2 次の微小量は無視せよ．

(1)　状態方程式より，$\dfrac{\Delta P}{P}$，$\dfrac{\Delta V}{V}$，$\dfrac{\Delta T}{T}$ の間に成り立つ関係式を求めよ．

(2)　熱力学第 1 法則より，$\dfrac{\Delta V}{V}$，$\dfrac{\Delta T}{T}$ の間に成り立つ関係式を求めよ．

(3)　$\dfrac{\Delta P}{P}$ を，$\dfrac{\Delta T}{T}$ を用いて表せ．

【解答】

(1)　状態方程式より，

$$\begin{cases} PV = nRT\,, \\ (P+\Delta P)(V+\Delta V) = nR(T+\Delta T)\,, \end{cases} \qquad \therefore\ \underset{\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim}{\frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}}\,.$$

(2)　熱力学第 1 法則・状態方程式より，

$$0 = P\Delta V + nC\Delta T\,, \qquad \underset{\sim\sim\sim\sim\sim\sim}{\frac{\Delta V}{V} = -\frac{C}{R}\frac{\Delta T}{T}}\,.$$

(3)　(1)，(2) より，

$$\frac{\Delta P}{P} = \underset{\sim\sim\sim\sim\sim\sim}{\left(1 + \frac{C}{R}\right)\frac{\Delta T}{T}}\,.$$

【補足】比熱についての諸々（後でもう少し掘り下げてやります）

比熱[*13]についての詳細はこの後のセクションで見るため，ここでは簡単に紹介する．

モル数 n の物体が Q の熱を吸熱したときの物体の温度変化を ΔT としたとき，モル比熱 c は次のように定義される．

$$c = \frac{1}{n}\frac{Q}{\Delta T}\,.$$

一般に，モル比熱の値は系の変化の仕方に応じて異なる値を取る．体積を一定に保った過程で計算したモル比熱を定積モル比熱と呼び，c_{v} と記すことが多い．また，圧力を一定に保った過程で計算したモル比熱を定圧モル比熱と呼び，c_{p} と記すことが多い．

理想気体の内部エネルギーの公式の比例定数 C と定積モル比熱は一致し，理想気体の内部エネルギーの公式は次のように書くことができる．

$$U = nc_{\mathrm{v}}T$$

理想気体の定圧モル比熱と定積モル比熱の間には次の関係式[*14]が成り立つ．

$$c_{\mathrm{v}} + R = c_{\mathrm{p}}\,.$$

ポアソンの公式に現れる定数 γ は比熱比と呼び，次のように定義される．

$$\gamma = \frac{c_{\mathrm{p}}}{c_{\mathrm{v}}}\,.$$

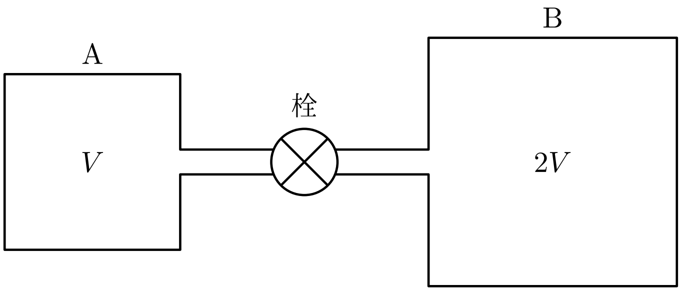
[*13] ここでの比熱は，モル比熱を指す．
[*14] マイヤーの関係式と呼ぶ（覚える必要はない）．

4. 非平衡過程

図のように，それぞれ V，$2V$ の体積を持つ断熱容器 A，B が，栓のついた細管でつながれている．はじめ，栓は閉まっており，容器 A には温度 T，物質量（モル数）$2n$ の単原子分子理想気体が，容器 B には温度 $3T$，物質量（モル数）n の二原子分子理想気体が封入されている．細管の体積は無視できるものとする．気体定数を R とする．

(1)　容器 A，B 内の気体の圧力 P_{A}，P_{B} を求めよ．

(2)　栓を開けて十分に時間が経過し，全体が一様になった状態（容器 A，B 内の気体の圧力，温度がともに等しい状態）について考える．一様になった気体の圧力 P'，および温度 T' を求めよ．



【メモ】

気体にむらが生じるような過程[*15]では，全体のエネルギー保存則とモル数が保存されることを利用して処理する他ない[*16].

【解答】

(1)　状態方程式より，

$$\begin{cases} P_{\mathrm{A}}V = 2nRT\,, \\ P_{\mathrm{B}}\cdot 2V = nR\cdot 3T\,, \end{cases} \qquad \therefore\ P_{\mathrm{A}} = \frac{2nRT}{V}\,,\quad P_{\mathrm{B}} = \frac{3nRT}{2V}\,.$$

(2)　全体のエネルギー保存則より，

$$\frac{3}{2}\cdot 2nRT' + \frac{5}{2}nRT' = \frac{3}{2}\cdot 2nRT + \frac{5}{2}nR\cdot 3T\,, \qquad T' = \frac{21}{11}T\,.$$

また，状態方程式より，

$$P'\cdot 3V = (n+2n)RT'\,, \qquad \therefore\ P' = \frac{21nRT}{11V}\,.$$

[*15] 気体の混合，真空領域への気体の拡散（断熱自由膨張），ピストンが内部気体から抵抗を受けるように動く過程など.

[*16] 化学反応などのモル数が変化するような過程は範囲外.

§5.3 熱力学に関連する知識・その他

第 3 章では，熱力学に関する周辺知識，および分子運動論，熱量計算を扱う（要するに余り物をここで総まとめするわけである）．周辺知識では，①モル比熱，②熱機関を扱う．モル比熱はその定義を抑え，比熱比の定義も押さえたい．熱機関については熱効率の定義さえ覚えてしまえば，あとはこれまでの熱力学の知識を使うだけである．分子運動論は，直方体（立方体）容器と球形容器についてその誘導に乗れるようにする[*17][*18]．

■簡単なまとめ（熱力学の周辺知識）

❶ 熱力学の周辺知識：

- モル比熱：

$$\begin{cases} \text{定義}：C = \dfrac{1}{n}\dfrac{Q}{\Delta T}\,, \\ \text{比熱比}：\gamma = \dfrac{(\text{定圧モル比熱})}{(\text{定積モル比熱})} = \dfrac{C_\mathrm{p}}{C_\mathrm{v}} = 1 + \frac{R}{C_\mathrm{v}}\,, \\ \text{マイヤーの関係式}：C_\mathrm{p} = C_\mathrm{v} + R\,. \end{cases}$$

- 熱機関：

$$\text{熱効率の定義}：e = \frac{(\text{サイクル 1 周でした仕事})}{(\text{吸収熱})} = \frac{W_\mathrm{cyc}}{Q_\mathrm{in}} = 1 - \frac{Q_\mathrm{out}}{Q_\mathrm{in}}$$

ここで，Q_out は放出熱を指し，熱力学第 1 法則で計算した熱が負の場合に，その絶対値を取った（マイナス倍をした）量である．

❷ 分子運動論：

→　誘導に乗れる用にする．

❸ 熱量計算：

→　物理量の定義を抑え（単位を読めるようにし），エネルギー保存則を計算するだけ．

[*17] 難関大受験生は，誘導がなくても結論（運動エネルギーと温度の関係，内部エネルギーのミクロな描像）を導けるようにしておく必要がある．

[*18] 円筒形容器については，円柱の軸方向が直方体容器，円柱の断面方向が球形容器と同じ計算に帰着する．

1. 熱機関①

図のように，単原子分子理想気体を状態 A（圧力 $3P$，体積 V，温度 $3T$）から，温度を一定に保ちながら状態 B（体積 $3V$）へと変化させ，状態 B から圧力を一定に保ちながら体積が αV $(1 < \alpha < 3)$ となる状態 C まで圧縮し，状態 C からゆっくりとした断熱圧縮によって状態 A まで戻る熱機関を考える．気体定数を R とする．

(1)　気体の物質量（モル数）n を求めよ．

(2)　状態 B の圧力 P_{B} を求めよ．

(3)　状態 A から状態 B に至るまでの間に，気体が外部にした仕事 $W_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$，および気体が吸収した熱量 $Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$ を求めよ．なお，必要であれば以下の積分公式を用いてよい．

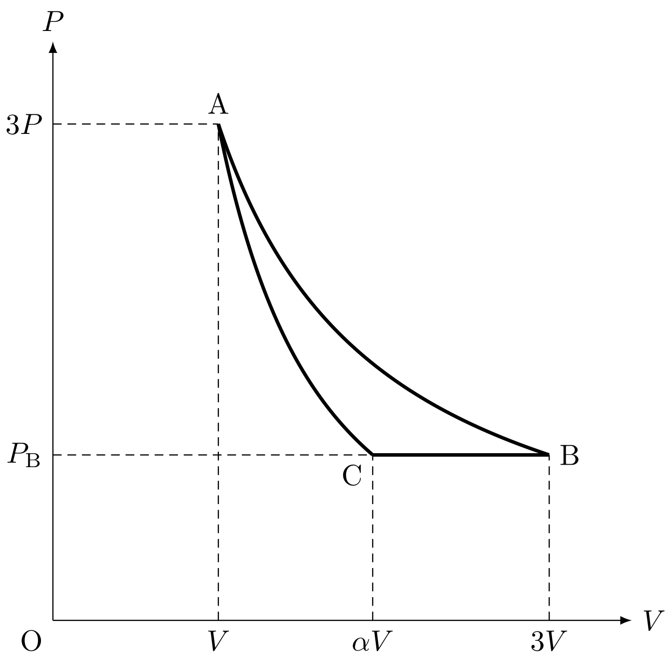
$$\int \frac{dx}{x} = \log x + \text{const}\,.$$

(4)　サイクルが閉じるために，α がとるべき値を求めよ．

(5)　状態 B から状態 C に至るまでの間に，気体が外部からされた仕事 $\widetilde{W}_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}$，および気体が放出した熱量 $\widetilde{Q}_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}$ を求めよ．

(6)　状態 C から状態 A に至るまでの間に，気体が外部からされた仕事 $\widetilde{W}_{\mathrm{C}\to\mathrm{A}}$ を求めよ．

(7)　この熱機関の熱効率を求めよ．ただし，$\log 3 \fallingdotseq 1.1$，$\alpha \fallingdotseq 1.9$ として，小数第 2 位まで計算せよ．



【解答】

(1)　状態方程式より，

$$n=\frac{PV}{RT}\,.$$

(2)　状態方程式より，

$$P_{\mathrm{B}}\cdot 3V=nR\cdot 3T\,,\qquad \therefore P_{\mathrm{B}}=P\,.$$

(3)　$P-V$ 図の面積より，

$$W_{\mathrm{A\to B}}=\int_V^{3V}\frac{3nRT}{V}\,dV=3\log 3PV\,.$$

温度一定より内部エネルギー変化 $\mathit{\Delta} U_{A\to B}=0$ ゆえ，熱力学第 1 法則より，

$$Q_{\mathrm{A\to B}}=0+W_{\mathrm{A\to B}}=3\log 3PV\,.$$

(4)　ポアソンの公式より，

$$P(\alpha V)^{\frac{5}{3}}=3PV^{\frac{5}{3}}\,,\qquad \therefore \alpha=3^{\frac{3}{5}}\,.$$

(5)　気体が外部にした仕事は $P-V$ 図の面積より，

$$W_{\mathrm{B\to C}}=P\mathit{\Delta} V=(3^{\frac{3}{5}}-3)PV\,.$$

よって，気体が外部からされた仕事は，

$$\widetilde{W}_{\mathrm{B\to C}}=-W_{\mathrm{B\to C}}=(3-3^{\frac{3}{5}})PV\,.$$

気体の内部エネルギー変化は公式より[*19]，

$$\mathit{\Delta} U_{\mathrm{B\to C}}=\frac{3}{2}nR(T_{\mathrm{C}}-T_{\mathrm{B}})=\frac{3}{2}(3^{\frac{3}{5}}-3)PV\,.$$

熱力学第 1 法則より，気体の吸熱量は，

$$Q_{\mathrm{B\to C}}=\mathit{\Delta} U_{\mathrm{B\to C}}+W_{\mathrm{B\to C}}=\frac{5}{2}(3^{\frac{3}{5}}-3)PV\,.$$

よって，放熱量は，

$$\widetilde{Q}_{\mathrm{B\to C}}=-Q_{\mathrm{B\to C}}=\frac{5}{2}(3-3^{\frac{3}{5}})PV\,.$$

[*19] T_{C} は，状態方程式より $T_{\mathrm{C}}=\alpha T$ と求まる．

(6)　断熱過程ゆえ，仕事は内部エネルギー変化から逆算して，

$$\widetilde{W}_{\mathrm{C}\to\mathrm{A}} = -W_{\mathrm{C}\to\mathrm{A}} = \mathit{\Delta} U_{\mathrm{C}\to\mathrm{A}} = \underset{\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim}{\frac{3}{2}(3-3^{\frac{3}{5}})PV}\,.$$

(7)　熱効率の定義より[*20]，

$$e = 1 - \frac{Q_{放出}}{Q_{吸収}} = 1 - \frac{\widetilde{Q}_{\mathrm{B}\to\mathrm{C}}}{Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}} \fallingdotseq 1 - \frac{5\times(3-1.9)}{6\times 1.1} \fallingdotseq \underset{\sim\sim\sim}{0.17}\,.$$

[*20] この熱機関がサイクル 1 周で外部にした正味の仕事 W_{cyc} は，

$$W_{\mathrm{cyc}} = \left\{3\log 3 - \frac{5}{2}(3-3^{\frac{3}{5}})\right\}PV\,.$$

2. 熱機関②（難しめ）

図のように，n モルの単原子分子理想気体を，状態 A（圧力 P_0，体積 V_0）から体積を一定に保ちながら状態 B（圧力 $3P_0$）へと変化させ，状態 B から状態 C（圧力 P_0，体積 $3V_0$）まで $P-V$ 図上で 1 次関数的に圧縮し，状態 C から圧力を一定に保ちながら状態 A まで戻る熱機関を考える．気体定数を R とする．

(1)　状態 A，B，C における温度 T_A，T_B，T_C をそれぞれ求めよ．

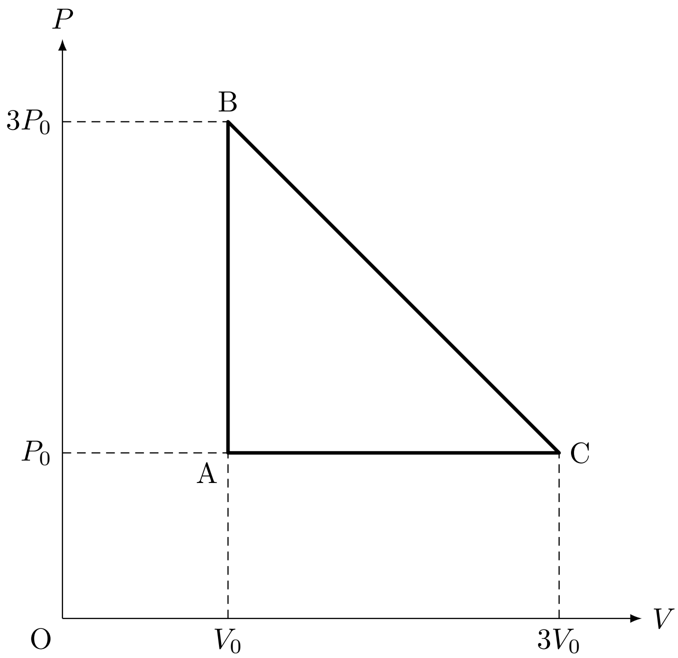
(2)　状態 A から状態 B に至るまでの間に，気体が吸収した熱量 $Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$ を求めよ．

(3)　状態 B から状態 C に至るまでの間の状態 X を考える．状態 X における気体の体積を $V\,(V_0 \leq V \leq 3V_0)$，圧力を $P\,(P_0 \leq P \leq 3P_0)$ とする．P を，V を用いて表せ．

(4)　状態 B から状態 X に至るまでの間に，気体が吸収した熱量 Q を求め，$Q-V$ 図を図示せよ．

(5)　前問の結果から，状態 B から状態 C への変化におけるある体積 V_1 において，気体が外界とやりとりする熱量は吸熱から放熱へと切り替わる．V_1 を求めよ．

(6)　この熱機関の熱効率を求めよ．



P
V
O
B
A
C
$3P_0$
P_0
V_0
$3V_0$

【解答】

(1)　状態方程式より，

$$T_{\mathrm{A}} = \frac{P_0V_0}{nR}\,.$$

(2)　状態方程式より，B における気体の温度は，

$$T_{\mathrm{B}} = \frac{3PV}{nR}\,.$$

よって，熱力学第 1 法則より，

$$Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} = \varDelta U_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} + 0 = 3P_0V_0\,.$$

(3)　$P-V$ 図より，

$$P = -\frac{P_0}{V_0}(V-V_0) + 3P_0 = -\frac{P_0}{V_0}V + 4P_0\,.$$

(4)　状態 B から状態 X までに気体がした仕事 W は $P-V$ 図より，

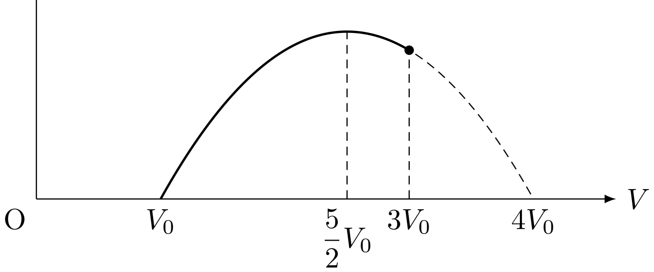
$$W = \frac{1}{2}\left\{3P_0 + \left(-\frac{P_0}{V_0}V + 4P_0\right)\right\}(V-V_0) = -\frac{1}{2}\frac{P_0}{V_0}V^2 + 4P_0V - \frac{7}{2}P_0V_0\,.$$

また，この間の内部エネルギー変化 $\varDelta U$ は，

$$\begin{aligned}
\varDelta U &= \frac{3}{2}nR\varDelta T \\
&= \frac{3}{2}nR\left\{\frac{1}{nR}\left(-\frac{P_0}{V_0}V + 4P_0\right) - \frac{3P_0V_0}{nR}\right\} \\
&= -\frac{3}{2}\frac{P_0}{V_0}V^2 + 6P_0V - \frac{9}{2}P_0V_0\,.
\end{aligned}$$

よって，熱力学第 1 法則より，

$$Q = \varDelta U + W = -2\frac{P_0}{V_0}V^2 + 10P_0V - 8P_0V_0\,.$$



(5)　Q を V について平方完成すれば，

$$Q = -\frac{2P_0}{V_0}\left(V - \frac{5}{2}V_0\right)^2 + \frac{9}{2}P_0V_0$$

となり，Q は $V = \dfrac{5}{2}V_0$ で極大値を取ることがわかる．すなわち，$V = \dfrac{5}{2}V_0$ までは吸収熱は増加するが，$V = \dfrac{5}{2}V_0$ を境に Q は減少し始める，つまり熱を放出し始めるわけである．したがって，$V_1 = \dfrac{5}{2}V_0$ を境に，吸熱から放熱へと変わる．

(6)　サイクル 1 周での吸熱量は，AB 間での吸収熱と BC 間のうち $V = \dfrac{5}{2}V_0$ までの吸収熱の合計であり，

$$Q_{\mathrm{in}} = Q_{\mathrm{A\to B}} + Q_{\mathrm{B\to C}} = 3P_0V_0 + \frac{9}{2}P_0V_0 = \frac{15}{2}P_0V_0\,.$$

また，1 周での仕事 $P-V$ 図の面積より，

$$W_{\mathrm{cyc}} = 2P_0V_0\,.$$

よって，

$$e = \frac{W_{\mathrm{cyc}}}{Q_{\mathrm{in}}} = \frac{4}{15}\,.$$

3. 分子運動論①

図のような直方体容器（体積 $V = L_x L_y L_z$）に質量 m の単原子分子 N 個からなる理想気体を入れる．分子は容器の内壁と弾性衝突をするが，分子どうしの衝突，相互作用および，分子への重力の影響は無視できるものとする．図のように x，y，z 軸をとり，x 軸に垂直な右側の壁を S とし，ボルツマン定数を k_{B} とする．また，N 個の分子の運動は等方的で，速度成分の 2 乗の平均は全て等しいものとする．

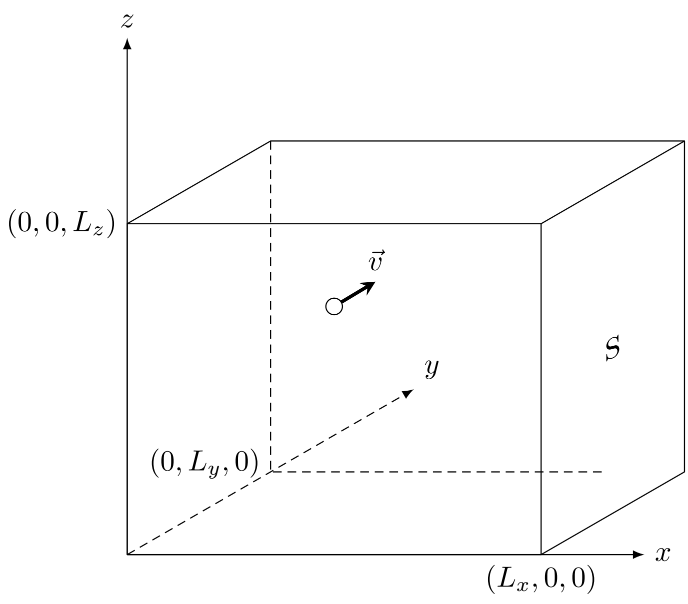
(1)　ある 1 つの分子の速度を $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ とする．この分子と壁 S との衝突において，壁 S が受ける力積の大きさを求めよ．

(2)　この分子が時間 Δt の間に衝突する回数 n を求めよ．

(3)　N 個の分子の速さ v の 2 乗の平均を $\langle v^2 \rangle$ とする．壁 S が N 個の分子から受ける圧力 P を，L_x，L_y，L_z，N，m，$\langle v^2 \rangle$ を用いて表せ．

(4)　この理想気体の絶対温度を T とする．T を，$\langle v^2 \rangle$，m，k_{B} を用いて表せ．

(5)　この理想気体の内部エネルギーを U とする．U を，T，N，k_{B} を用いて表せ．



【解答】

(1)　気体分子の運動量収支から逆算して，

$$I=-I_{分子}=-\Delta p=-(-mv_x-mv_x)=\underline{2mv_x}\,.$$

(2)　$2L_x$ 進むごとに 1 回衝突するので，

$$n=\underline{\frac{v_x}{2L_x}\Delta t}\,.$$

(3)　壁 S が Δt 間に N 個の分子から受ける力積の総和は[*21]，

$$I_{\mathrm{tot}}=\sum_{i=1}^{N}2m(v_x)_i\cdot\frac{(v_x)_i}{2L_x}\Delta t=\frac{m\Delta t}{L_x}\sum_{i=1}^{N}{(v_x)_i}^2=\frac{Nm\langle v^2\rangle}{3L_x}\Delta t\,.$$

一方，壁 S が内部気体から受ける力積は，気体の圧力を P とすれば，

$$I_{\mathrm{gas}}=PL_yL_z\Delta t\,.$$

両者が等しいとすれば，

$$PL_yL_z\Delta t=\frac{Nm\langle v^2\rangle}{3L_x}\Delta t\,,\qquad\therefore P=\underline{\frac{Nm\langle v^2\rangle}{3L_xL_yL_z}}\,.$$

(4)　理想気体の状態方程式より，

$$PL_xL_yL_z=nRT=\frac{N}{N_{\mathrm{A}}}RT=Nk_{\mathrm{B}}T\,,\qquad\therefore P=\frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{L_xL_yL_z}\,.$$

前問の結果と合わせて，

$$T=\underline{\frac{1}{3}\frac{m\langle v^2\rangle}{k_{\mathrm{B}}}}\,.$$

(5)　この系の内部エネルギーは気体分子の運動エネルギーの総和ゆえ[*22]，

$$U=\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle\cdot N=\underline{\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T}\,.$$

[*21] 内部気体が壁 S に及ぼす平均の力の大きさが聞かれることもあるので一応言及しておくと，単に力積の計算から $\overline{f}=\dfrac{Nm\langle v^2\rangle}{3L_x}$ と求まる．

[*22] 位置エネルギーを考慮していないため．

4. 分子運動論②

球形容器（半径 r）に質量 m の単原子分子 N 個からなる理想気体を入れる．分子は容器の内壁と弾性衝突をするが，分子どうしの衝突，相互作用および，分子への重力の影響は無視できるものとする．図のように，ある 1 つの分子が存在する球形容器の中心 O を通る断面に注目すると，この分子は容器内壁の点 A に速さ v，入射角 θ で衝突した後，容器内壁の点 B で再び衝突した．ボルツマン定数を k_{B} とする．また，N 個の分子の運動は等方的で，速度成分の 2 乗の平均はすべて等しいものとする．

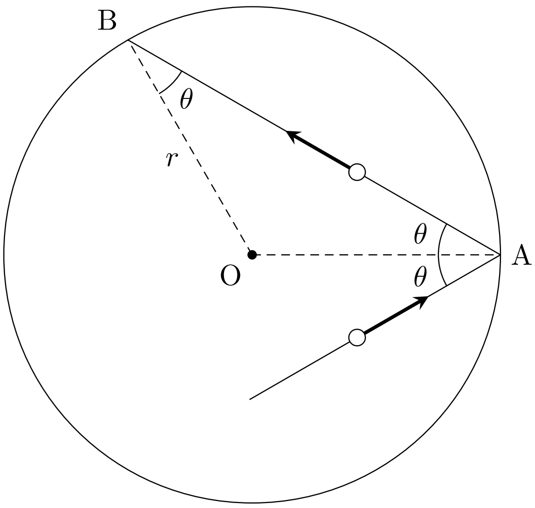
(1)　点 A での衝突において，分子 1 個が容器に与える力積の大きさ I を求めよ．

(2)　この分子が時間 Δt の間に衝突する回数 n を求めよ．

(3)　N 個の分子の速さ v の 2 乗の平均を $\langle v^2 \rangle$ とする．壁 S が N 個の分子から受ける圧力 P を，r，N，m，$\langle v^2 \rangle$ を用いて表せ．

(4)　この理想気体の絶対温度を T とする．T を，$\langle v^2 \rangle$，m，k_{B} を用いて表せ．

(5)　この理想気体の内部エネルギーを U とする．U を，T，N，k_{B} を用いて表せ．



【解答】

(1)　気体分子の運動量収支から逆算して，

$$I = 2mv\cos\theta\,.$$

(2)　$2r\cos\theta$ 進むごとに 1 回衝突するので，

$$n = \frac{v}{2r\cos\theta}\Delta t\,.$$

(3)　壁 S が Δt 間に N 個の分子から受ける力積の総和は，

$$I_{\mathrm{tot}} = \sum_{i=1}^{N} 2mv_i\cos\theta\cdot\frac{v_i\cos\theta}{2r}\Delta t = \frac{m\Delta t}{r}\sum_{i=1}^{N}{v_i}^2 = \frac{Nm\langle v^2\rangle}{r}\Delta t\,.$$

一方，壁 S が内部気体から受ける力積は，気体の圧力を P とすれば，

$$I_{\mathrm{gas}} = P\cdot 4\pi r^2\Delta t\,.$$

両者が等しいとすれば，

$$P\cdot 4\pi r^2\Delta t = \frac{Nm\langle v^2\rangle}{r}\Delta t\,,\qquad \therefore P = \frac{Nm\langle v^2\rangle}{4\pi r^3}\,.$$

(4)　理想気体の状態方程式より，

$$P\cdot\frac{4}{3}\pi r^3 = nRT = \frac{N}{N_{\mathrm{A}}}RT = Nk_{\mathrm{B}}T\,,\qquad \therefore P = \frac{3Nk_{\mathrm{B}}T}{4\pi r^3}\,.$$

前問の結果と合わせて，

$$T = \frac{1}{3}\frac{m\langle v^2\rangle}{k_{\mathrm{B}}}\,.$$

(5)　この系の内部エネルギーは気体分子の運動エネルギーの総和ゆえ，

$$U = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle\cdot N = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T\,.$$

5. 分子運動論③物好き以外やらなくてよい

図 1 のような円筒容器（半径 R，高さ L）に，質量 m の N 個の分子からなる単原子分子理想気体を封入する．容器内壁はなめらかであり，分子の運動は等方的とし，分子と容器の衝突は弾性的とする．また，分子間の相互作用，および重力の影響は無視できるものとする．z 軸を円筒の軸に沿って定め，円筒の水平な切り口に沿って xy 平面を定める．ボルツマン定数を k_{B} とする．

I　円筒の上面にかかる気体の圧力を考える．

(1)　分子の速度の z 成分を v_z とする．分子 1 個が上面との衝突で壁に与える力積 I_z を求めよ．

(2)　分子が，上面と衝突してから次に衝突するまでの時間 T を求めよ．

(3)　分子が Δt 間に上面と衝突する回数 n を求めよ．

(4)　上面が N 個の分子から受ける圧力 P を，N，m，$\langle {v_z}^2 \rangle$，L，R を用いて表せ．なお，$\langle {v_z}^2 \rangle$ は分子の速度の z 成分の 2 乗平均であり，i 番目の分子の速度の z 成分 $v_{i,z}$ に対し $\langle {v_z}^2 \rangle = \dfrac{1}{N}\displaystyle\sum_{i=i}^{N}(v_{i,z})^2$ と定義される．

II　円筒の側面にかかる気体の圧力を考える．このとき，図 2 のように，円筒を水平に切った断面内を動く分子の運動を考える．円筒断面の中心を O とする．分子は容器内壁の点 A に速さ u，入射角 θ で衝突した後，容器内壁の点 B で再び衝突した．

(1)　点 A での衝突において，分子 1 個が容器に与える力積の大きさ I を求めよ．

(2)　この分子が時間 Δt の間に衝突する回数 n を求めよ．

(3)　この断面内を動く N 個の分子の速度成分 u の 2 乗平均を $\langle u^2 \rangle$ とする．壁 S が N 個の分子から受ける圧力 P を，N，m，$\langle u^2 \rangle$，L，R を用いて表せ．

III　この理想気体の絶対温度 T を，$\langle v^2 \rangle$，m，k_{B} を用いて表せ．なお，$\langle v^2 \rangle$ は分子の速さの 2 乗平均であり，分子運動の等方性から $\langle u^2 \rangle = \dfrac{2}{3}\langle v^2 \rangle$，$\langle {v_z}^2 \rangle = \dfrac{1}{3}\langle v^2 \rangle$ が成り立つ．

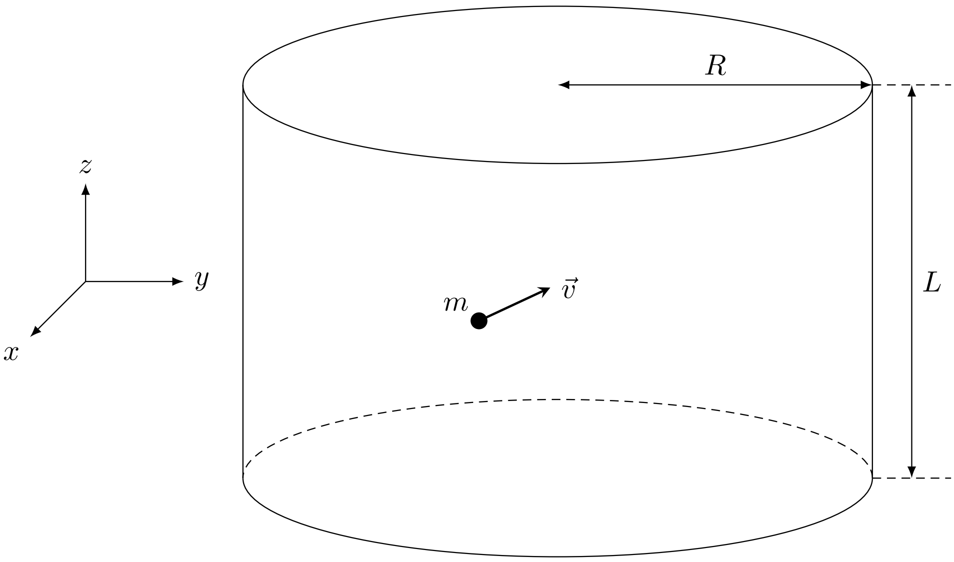


図 1

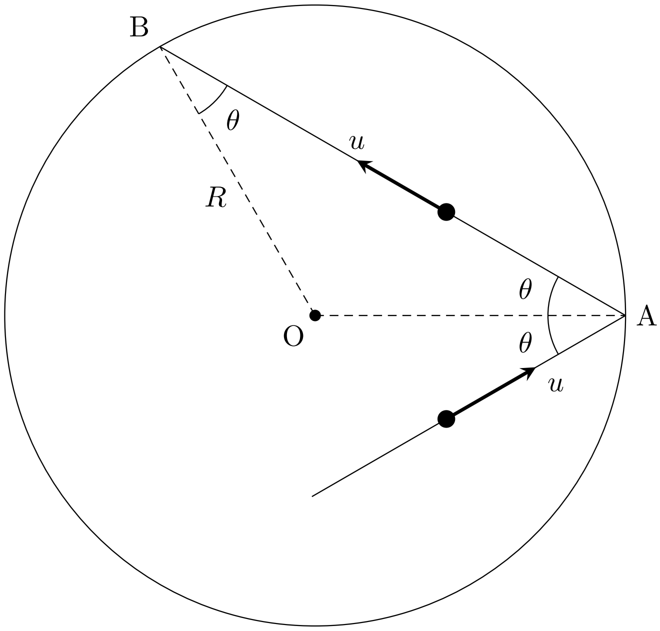


図 2

【解答】

I (1)　分子の運動量収支より，

$$I_z = -\Delta p_z = -\{m(-v_z) - mv_z\} = 2mv_z\,.$$

(2)　$2L$ 進むごとに 1 回衝突するので，

$$T = \frac{2L}{v_z}\,.$$

(3)　単位時間には $1/T$ 回の衝突をするので，

$$n = \frac{v_z}{2L}\Delta t\,.$$

(4)　上面が Δt 間に N 個の分子から受ける力積の総和は，

$$I_{\mathrm{tot}} = \sum_{i=1}^{N} 2m(v_z)_i \frac{(v_z)_i}{2L}\Delta t = \frac{Nm\langle {v_z}^2\rangle}{L}\Delta t\,.$$

一方，壁 S が内部気体から受ける力積は，気体の圧力を P とすれば，

$$I_{\mathrm{gas}} = P\cdot \pi R^2\Delta t\,.$$

両者が等しいとすれば，

$$P\cdot \pi R^2 \Delta t = \frac{Nm\langle {v_z}^2\rangle}{L}\Delta t\,, \qquad \therefore P = \frac{Nm\langle {v_z}^2\rangle}{\pi R^2 L}\,.$$

II (1)　気体分子の運動量収支から逆算して，

$$I = 2mu\cos\theta\,.$$

(2)　$2R\cos\theta$ 進むごとに 1 回衝突するので，衝突の時間間隔は $\dfrac{2R\cos\theta}{u}$ である．よって，

$$n = \frac{u}{2R\cos\theta}\Delta t\,.$$

(3)　側面が Δt 間に N 個の分子から受ける力積の総和は，

$$I_{\mathrm{tot}} = \sum_{i=1}^{N} 2mu_i\cos\theta\cdot\frac{u_i\cos\theta}{2R}\Delta t = \frac{m\Delta t}{R}\sum_{i=1}^{N} {u_i}^2 = \frac{Nm\langle u^2\rangle}{R}\Delta t\,.$$

一方，壁 S が内部気体から受ける力積は，気体の圧力を P とすれば，

$$I_{\mathrm{gas}} = P\cdot 2\pi RL\Delta t\,.$$

両者が等しいとすれば，

$$P\cdot 2\pi RL\Delta t = \frac{Nm\langle u^2\rangle}{R}\Delta t\,, \qquad \therefore P = \frac{Nm\langle u^2\rangle}{2\pi R^2 L}\,.$$

III　理想気体の状態方程式より，

$$P \cdot \pi R^2 L = nRT = \frac{N}{N_{\mathrm{A}}} RT = N k_{\mathrm{B}} T\,, \qquad \therefore P = \frac{N k_{\mathrm{B}} T}{\pi R^2 L}\,.$$

前問の結果に $\langle u^2 \rangle = \dfrac{2}{3} \langle v^2 \rangle$ を代入して，

$$\frac{N m \langle v^2 \rangle}{3 \pi R^2 L} = \frac{N k_{\mathrm{B}} T}{\pi R^2 L}\,, \qquad \therefore T = \underline{\frac{1}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{k_{\mathrm{B}}}}\,.$$

6. モル比熱

圧力 P_0，体積 V_0，モル数 n の理想気体がある．理想気体の内部エネルギーは，モル数 n，温度 T，および定数 A を用いて，

$$U = nAT$$

と与えられるものとする．気体定数を R とする．

以下の各状態変化におけるモル比熱を計算し，R，A のうち，必要なものを用いて表せ．

(1)　体積を一定に保ったまま，温度を 2 倍にする．

(2)　圧力を一定に保ったまま，温度を 2 倍にする．

(3)　気体の圧力 P，および体積 V に関して，$\dfrac{P}{V}$ を一定に保ったまま圧力を $2P_0$，体積を $2V_0$ とする．

【解答】

(1)　この過程では体積一定ゆえ $W = 0$ である．始状態の温度を T とすると，この状態間での内部エネルギー変化 $\varDelta U$ は，

$$\varDelta U = nA\varDelta T = nAT\,.$$

よって，モル比熱の定義より，

$$C = \frac{1}{n}\frac{Q}{\varDelta T} = \frac{1}{n}\varDelta U\varDelta T = A\,.$$

(2)　始状態の温度を T とする．この過程における仕事 W は，

$$W = P_0\varDelta V = P_0V_0 = nRT\,.$$

この状態間での内部エネルギー変化 $\varDelta U$ は，

$$\varDelta U = nA\varDelta T = nAT\,.$$

よって，モル比熱の定義より[*23]，

$$C = \frac{1}{n}\frac{Q}{\varDelta T} = \frac{1}{n}\varDelta U + W\varDelta T = A + R\,.$$

(3)　始状態の温度を T とする．この過程における仕事 W は，$P - V$ 図上の台形の面積を計算して[*24]，

$$W = \frac{1}{2}(P_0 + 2P_0)(2V_0 - V_0) = \frac{3}{2}P_0V_0\,.$$

この状態間での内部エネルギー変化 $\varDelta U$ は[*25]，

$$\varDelta U = nA\varDelta T = 3nAT\,.$$

よって，モル比熱の定義より，

$$C = \frac{1}{n}\frac{Q}{\varDelta T} = \frac{1}{n}\varDelta U + W\varDelta T = A + \frac{1}{2}R\,.$$

[*23] 定積モル比熱を C_{V}，定圧モル比熱を C_{P} とすると，理想気体では，これらの間に $C_{\mathrm{P}} = C_{\mathrm{V}} + R$ の関係（マイヤーの関係式）が成り立つ．

[*24] $P - V$ 図上での変化が $P = \dfrac{P_0}{V_0}V$ と与えられることから，

$$W = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{P_0}{V_0}V\,dV = \frac{3}{2}P_0V_0$$

と計算してもよい．

[*25] 状態方程式より，温度は 4 倍になる．

7. 熱量計算

以下の計算をせよ．なお，以下で考えている物質との熱の流出入は考えない．

I　$20\,°\mathrm{C}$ の $800\,\mathrm{g}$ の鉄製容器に，$60\,°\mathrm{C}$ の水 $200\,\mathrm{g}$ を入れる．鉄の比熱を $0.45\,\mathrm{J/(g\cdot K)}$，水の比熱を $4.2\,\mathrm{J/(g\cdot K)}$ とする．

(1)　鉄製容器の熱容量．

(2)　温度平衡時の温度（有効数字 2 桁）．

II　前問の鉄製容器と水 $500\,\mathrm{g}$ を合わせて $45\,°\mathrm{C}$ の状態で保った．ここに，温度 $-10\,°\mathrm{C}$，$100\,\mathrm{g}$ の氷を入れると，氷は全て融けた．氷の比熱 $2.1\,\mathrm{J/(g\cdot K)}$，氷の融解熱を $3.3\times10^2\,\mathrm{J/g}$ とする．温度平衡時の温度を求めよ．

III　水（質量 m_1，比熱 c_1，温度 T_1），氷（質量 m_2，比熱 c_2，温度 $T_2<0$，融解熱 L），容器（熱容量 C，温度 T）を合わせると，氷は解け切らず $km_2\,(0<k<1)$ だけ融けた．氷が融けきらないような m_2 の範囲を求めよ．

【解答】

I (1)　熱容量の定義より，

$$C = 0.45\,\mathrm{J/g\cdot K} \times 800\,\mathrm{g} = \underline{360\,\mathrm{J/K}}\,.$$

(2)　全体のエネルギー収支を計算して，

$$0 = 0.45\,\mathrm{J/g\cdot K} \times 800\,\mathrm{g} \times (t-20)\,\mathrm{K} + 4.2\,\mathrm{J/g\cdot K} \times 200\,\mathrm{g} \times (t-60)\,\mathrm{K}$$
$$\therefore t = \frac{2\times 6^2 \times 8 \times 10^2}{2\times 6\times 10^2} = \underline{48\,^\circ\mathrm{C}}\,.$$

II　全体のエネルギー収支を計算して[*26]，

$$\begin{aligned} 0 &= 360\,\mathrm{J/K} \times (t-45)\,\mathrm{K} + 500\,\mathrm{g} \times 4.2\,\mathrm{J/g\cdot K} \times (t-45)\,\mathrm{K} \\ &\quad + 100\,\mathrm{g} \times 2.1\,\mathrm{J/g\cdot K} \times \{0-(-10)\}\,\mathrm{K} + 3.3\times 10^2\,\mathrm{J/g} \times 100\,\mathrm{g} \\ &\quad + 100\,\mathrm{g} \times 4.2\,\mathrm{J/g\cdot K} \times (t-0)\,\mathrm{K} \end{aligned}$$
$$\therefore t = \frac{105}{4} \fallingdotseq \underline{26\,^\circ\mathrm{C}}\,.$$

III　全体のエネルギー収支を計算して，

$$0 = m_1c_1(0-T_1) + m_2c_2(0-T_2) + L\cdot km_2 + C(0-T)$$
$$\therefore k = \frac{m_1c_1T_1 + m_2c_2T_2 + CT}{m_2L}\,.$$

ここで，$0<k<1$ ならば融けきらないので[*27]，

$$0 < \frac{m_1c_1T_1 + m_2c_2T_2 + CT}{m_2L} < 1\,, \qquad \therefore \underline{\frac{m_1c_1T_1 + CT}{L - c_2T_2} < m_2 < \frac{m_1c_1T_1 + CT}{-c_2T_2}}\,.$$

[*26] 氷については，氷の温度上昇（第 3 項），氷の融解（第 4 項），とけて水になった後の水の温度上昇（第 5 項）まで考慮する．

[*27] $k=1$ ならばちょうど全て融けきる．対偶を考えて，融けきるならば $k>1$ または $k<0$ であり，物理的意味を持つのは $k>1$ であるので，融けきるならば $k>1$ である．このとき，終状態の温度は $0\,^\circ\mathrm{C}$ ではなくなり，全体のエネルギー収支の式が変わる（容器と水の終状態での温度を T_{fin} のようにすればよい）．