

5. 熱力学第一法則の理想気体への適用

5-1 内部エネルギー

ジュールの実験 開閉コックのついた管で二つの容器 A, B を連結. 初め A に気体を満たす. もう一方の B は真空にしておく. 熱平衡の状態にしたのちコックを開いて気体を A, B 双方にゆき渡らせる. 一様な状態になった時点で温度を計測すると, コックの開閉の前後で温度変化はほとんど見られない.

この過程に第一法則を適用.

$$\Delta U = -W + Q$$

2室とガス管からなる系にこの式を当てはめる. 外界へは全く仕事をしていない(系の体積変化はゼロである)ので $W = 0$. また温度変化がほとんどないことから系と外界との熱のやりとりは $Q \approx 0$. ゆえに

$$\Delta U \approx 0.$$

理想気体でこの実験を行った場合, 熱のやりとりは 0 と仮定する. すなわち

$$\Delta U = 0.$$

初め気体は容器 A のみを満たしており, コックを開いた後は容器 A, B 双方を満たしている. したがって温度一定の条件下で体積を膨張させても内部エネルギーは変化しない.

$$U = U(T).$$

つまり理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数で体積には依存しない.

これは気体分子の分子間力を無視したことに相当. もしも分子間力があれば, 気体分子同士の平均距離に応じて, ポテンシャルエネルギーが変化する. したがって実在気体では内部エネルギーは温度だけでなく体積にも依存する. しかし分子間力は分子同士がごく近接しないと働かないので, 希薄な(分子間距離の大きな)気体は, 理想気体の法則に良く従う.

内部エネルギーの温度依存性 定積比熱を与える式

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

は理想気体に対しては

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

と書ける。したがって C_V の温度依存性が分かっている場合には

$$U(T) = \int_0^T C_V(T') dT' + U_0$$

から内部エネルギーが求められる。ここで積分定数 U_0 は絶対零度における内部エネルギーを表す。もしも C_V が温度に依らず一定なら

$$U(T) = C_V T + U_0.$$

5-2 比熱間の関係

マイヤーの関係式 理想気体の定積モル比熱と定圧モル比熱の間には次の関係式が成立する

$$C_P = C_V + R.$$

これをマイヤーの関係式という。

証明は以下の通り。まず微小変化に対する熱力学第一法則は

$$C_V dT = -PdV + dQ$$

一方 1 mol の理想気体の状態方程式 $PV = RT$ の微分をとると

$$PdV + VdP = RdT$$

これを用いて PdV の項を消去して整理

$$(C_V + R)dT - VdP = dQ$$

圧力一定の過程に対しては $dP = 0$ なので

$$C_P \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{定圧変化}} = C_V + R.$$

問 定圧比熱を与える式 (4-4 節)

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

からマイヤーの関係式を導け。

比熱比 定圧比熱と定積比熱の比を比熱比という

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$$

これは断熱変化する理想気体の温度変化を記述する際に重要。

問 単原子分子からなる理想気体と 2 原子分子からなる理想気体のそれぞれについて比熱比を求めなさい。

5-3 断熱過程

断熱系 (復習) 閉じた系で外界と熱交換はしない。ただし仕事によるエネルギー交換は許す。

可逆的断熱過程 外界とは熱の交換はせずに、十分ゆっくりと膨張ないし圧縮させる。熱を通さない物質でできたピストン付きシリンダー内に気体を詰めてゆっくり外向きまたは内向きに動かすことで実現。大気における空気塊の浮力上昇(下降)も近似的に可逆的断熱過程。

断熱過程に伴う温度変化 気体からなる断熱系。膨張時は外界に仕事をする ($W > 0$)。一方、熱は受け取らない ($Q=0$) ので気体の内部エネルギーは減少。温度も減少する。これを以下で定式化。

1 mol の理想気体の断熱的な微小変化についての熱力学第一法則は

$$C_V dT = -PdV.$$

状態方程式から P を消去して

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV.$$

よって

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}.$$

これを積分して

$$\log \frac{T}{T_0} = -\frac{R}{C_V} \log \frac{V}{V_0}$$

ゆえに

$$TV^{R/C_V} = \text{一定}.$$

比熱比を用いると

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}.$$

状態方程式を用いてこれを P と V の関係式にすれば

$$PV^\gamma = \text{一定}.$$

この式をポアソンの式という。等温過程の場合 $PV = \text{一定}$ と比較すると、体積が同じ割合で増加した場合、断熱過程の方が圧力減少の割合が大きい。体積が減少する場合は、断熱過程の方が圧力増加の割合が大きい。

問 定積熱容量が一定の理想気体を、状態 (P_0, V_0, T_0) から (P_1, V_1, T_1) まで可逆的に断熱膨張させた。このとき気体が外部へなす仕事は

$$C_V(T_0 - T_1)$$

で表されることを示せ。ここで C_V は気体の定積熱容量である。

付録 微分方程式入門

微分方程式とは y を x の関数とする. このとき y の微係数を y' として

$$f(y', y, x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

の関係が恒等的に成り立つとき, これを 1 階常微分方程式と言う. $y = \phi(x)$ あるいは $\psi(x, y) = 0$ が成り立つときに (A.1) が満たされれば, これらは微分方程式 (A.1) の解と呼ばれる.

解法 微分方程式の形によって解の求め方 (求積法) に定石がある.

1. 最も単純な場合

$$y' = f(x) \quad (\text{A.2})$$

この場合 $f(x)$ の原始関数 $\int_{x_0}^x f(x')dx' + C$ (C は積分定数) が解であることは容易に分かるであろう.

2. 変数分離形

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x)}{g(y)} \text{ あるいは } f(x)dx = g(y)dy \quad (\text{A.3})$$

と書ける場合, これを変数分離形という.

この形の微分方程式の一般解は, (A.2) 後式の辺々を積分して

$$\int f(x)dx = \int g(y)dy + C$$

ここで C は積分定数. 前節のポアッソンの式を求めた方法はこの変数分離形の 1 例.

3. 完全微分形

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0 \quad (\text{A.4})$$

において

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (\text{A.5})$$

が成り立つとき, これを完全微分形という. この場合, (A.4) 式左辺はある関数 $f(x, y)$ の全微分 df になっておりこれを用いて (A.4) を書き直すと $df(x, y) = 0$. よって $f(x, y) = C$ (C は積分定数) が解となる. 関数 f は次のように求められる.

$$f(x, y) = \int_{x_0}^x P(x', y_0)dx' + \int_{y_0}^y Q(x, y')dy' \quad (\text{A.6})$$

(A.6) で $f(x, y)$ が求められることは次のように確認できる. それには df を計算して (A.4) の左辺に一致することを示せばよい. 前回の全微分の説明を思い出せば

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

を示すことに他ならない.

y 偏微分は簡単に計算できる.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f}{\partial y} &\equiv \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \delta y) - f(x, y)}{\delta y} \\
 &= \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{\int_{x_0}^x P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^{y+\delta y} Q(x, y') dy' - \left(\int_{x_0}^x P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y Q(x, y') dy' \right)}{\delta y} \\
 &= \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{\int_y^{y+\delta y} Q(x, y') dy'}{\delta y} \\
 &= \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{Q(x, y)\delta y + O(|\delta y|^2)}{\delta y} \\
 &= Q(x, y)
 \end{aligned}$$

ここで $O(|\delta y|^2)$ は大きさが高々 $|\delta y|^2$ のオーダーの量 (2 次以上の微小量) を示す. x 偏微分は被積分関数 Q の x の値が変化していることに注意して計算

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f}{\partial x} &\equiv \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x, y) - f(x, y)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{\int_{x_0}^{x+\delta x} P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y Q(x + \delta x, y') dy' - \left(\int_{x_0}^x P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y Q(x, y') dy' \right)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{\int_x^{x+\delta x} P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y \{Q(x + \delta x, y') - Q(x, y')\} dy'}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P(x, y_0)\delta x + \int_{y_0}^y \frac{\partial Q(x, y')}{\partial x} \delta x dy' + O(|\delta x|^2)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P(x, y_0)\delta x + \int_{y_0}^y \frac{\partial P(x, y')}{\partial y'} \delta x dy' + O(|\delta x|^2)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P(x, y_0)\delta x + \{P(x, y) - P(x, y_0)\}\delta x + O(|\delta x|^2)}{\delta x} \\
 &= P(x, y)
 \end{aligned}$$

変形の途中, 全微分の条件式 (A.5) を用いていることに注意.