

19 歳の熱力学

野口 駿

2025

はじめに

人間が五感で感じ取れないことを信じるのは、本来勇気がいることでした。肉眼で見るできない原子の存在，地球が球体である事実，導線中を運動する電子，例を挙げればきりがありません。

ただ，時計の針を正の向きに回してみると，これらが事実である証拠を少しずつ自然界から拾い集め，自然の持つ輪郭を浮かび上がらせた人間がいました。人間は，過去に人間が正しいと信じたことを自ら否定し，時を刻み，そして私たちの遺伝子の中に正しさを遺していったのです。

いつの間にか，人間の周りは『当たり前』の事実で埋め尽くされるようになりました。それら1つ1つの中に眠る時間に，みなさんは価値を付ける自由があります。ただ，忘れてほしくない唯一のことは，眼で見えないものを見ようと試みたのは，紛れもなく人間だったことです。

『芸術とは，眼に見えるものを再現するのではなく，眼に見えるようにすることだ』

—「想像の信条告白」，パウル・クレー—

テキストの内容と表記上の注意

このテキストでは、受験における古典物理学の基礎の内容を、高校生が習う数学を用いて真正面から記述していきます。ベクトル表示は、 \vec{a} ではなく、 \boldsymbol{a} とボールドイタリック体で表記しています。

目次

1	熱量保存則	1
1.1	熱の定量的記述と温度の関係	1
1.2	熱量保存則の立式	3
2	気体分子運動論	5
2.1	理想気体	5
2.2	理想気体の記述	5
2.3	気体の特殊性と状態方程式の洞察	6
2.4	気体分子運動論	9
3	熱力学第 1 法則	15
3.1	熱力学第 1 法則の意味	15
3.2	熱力学的な系の状態変化	16
3.3	熱サイクル	28

1 熱量保存則

温かい物体と冷たい物体を接触させると、両者はやがて均一な温度になります。この均一な温度状態を、熱平衡状態 (Thermal equilibrium) と呼びます。熱平衡状態になるまでの、熱の移動を記述できるようになります。

1.1 熱の定量的記述と温度の関係

熱 (Heat) とは、日常の中で直感的なものかもしれませんが、よく考えると熱の正体とは何なのでしょう。その数式表現はどのようにすれば良いのでしょうか。

物体を触って『熱い』というのは、物体を構成する分子の熱運動が激しいことを意味します。より正確には、分子の運動の秩序が乱れているということです*1。第2節で議論しますが、**この熱運動の程度の大きさを表すものが温度 (Temperature) です**。温度には絶対温度 (単位 [K]) と摂氏温度 (単位 [°C]) がありますが、自然科学で用いられるのは絶対温度です。絶対温度 T [K] と摂氏温度 t [°C] の間には次の関係があります。

$$t[°C] = T[K] - 273[K]. \quad (1.1)$$

絶対温度と摂氏温度は $-273[K]$ のだけの違いなので、温度の上がり幅は両者で共通です。

熱とは、熱運動の『秩序』と熱運動の尺度である温度を用いて、定量的に表すことができます。定量的に表した熱のことを熱量 (Amount of heat) と呼びます。これは受験範囲外なのでここでは述べません。また後に述べますが、熱は仕事と同等です。つまり、熱量の単位は仕事とエネルギーと同じ [J] ということです。

1.1.1 顕熱

受験物理において、熱量は比熱 (Specific heat) や熱容量 (Heat capacity) を用いて定量的に表現します。比熱または熱容量を用いて表現される熱量は温度変化に伴う熱量で、この熱を顕熱 (Sensible heat) と呼びます。

比熱・熱容量を用いた顕熱の表現

- 比熱 $c[J/(g \cdot K)]$ とは、その物体 $1[g]$ の温度を $1[K]$ (または $1[°C]$) 上昇させるときに必要な熱量を指す。物体の質量を $m[g]$ 、温度変化を $\Delta T[K]$ とすると、加えられた熱量 $\Delta Q[J]$ は、

$$\Delta Q = cm\Delta T. \quad (1.2)$$

- 熱容量 $C[J/K]$ とは、その物体の温度を $1[K]$ (または $1[°C]$) 上昇させるときに必要な熱量を指す。温度変化を $\Delta T[K]$ とすると、加えられた熱量 $\Delta Q[J]$ は、

$$\Delta Q = C\Delta T. \quad (1.3)$$

- $\Delta T < 0$ の場合は、熱量変化が負である。これは、物体から熱が放出されたことを意味する。

比熱と熱容量の違いは、単位質量あたりであるか否かだけですが、比熱は実験によって決定される物質固有

*1 この秩序を、熱力学ではエントロピー S (Entropy) と呼び、大学で学ぶ熱力学・統計力学の主役となる物理量です。熱力学には様々な記述の方法がありますが、このエントロピー S を公理にして、議論を進める手法もあります。

の定数です．例えば水の比熱は約 $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ であることが知られています．比熱が大きいほど， $1[\text{K}]$ 上げるのに必要な熱量が多いため，**比熱が大きいものは温度が上がりにくい特徴を持ちます**^{*2}．

1.1.2 潜熱

物質の相変化（Phase Transition）（状態変化）に必要とされる熱量を潜熱（Latent heat）と呼びます．固体（Solid）から液体（Liquid）へ，液体から気体（Gas）へ，など分子の並び方が変化することでした．つまり，物質は同じ温度でも，その状態を変えるだけでも熱量が必要であるということです．この相変化の際に温度変化は伴いません．

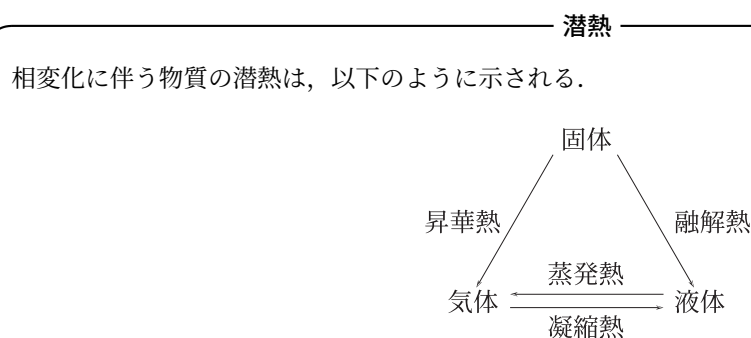


Fig.1 相変化に伴う潜熱

潜熱は温度変化を伴わないので，単位は $[\text{J}/\text{g}]$ で表される．

日常において相変化を起こす身近な物質水の場合，融解熱が約 334 J/g ，蒸発熱が約 2260 J/g ，昇華熱が約 2830 J/g です．昇華熱は，液体を通さずに固体が気体になることを指すので注意してください．

身近な物質である，水を例にして相変化を見てみます． -10°C の水から水蒸気への相変化を，単位時間あたり一定の熱を加えながら相変化させたときの，温度 $T[^\circ\text{C}]$ と加熱時間 $t[\text{s}]$ のグラフにして以下に示します．

e.g. 水の相変化の時間変化

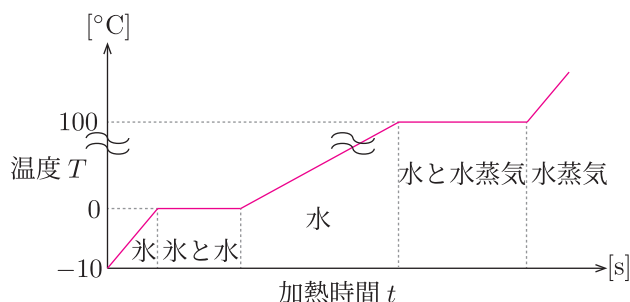


Fig.2 水の相変化の時間追跡

^{*2} 例えば鉄の比熱は約 $0.45 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ であることが知られています．鉄と水では，温まるのが速そうなのは鉄であるのは，直感的ではないでしょうか．

加えた熱量が時間に比例するとありますから、加えた熱量を ΔQ とすると比例定数を α として、加熱時間 t と ΔQ には、

$$\Delta Q = \alpha t, \quad (1.4)$$

の関係が成立します。これを (1.2) に代入し、温度変化 ΔT で解くと、

$$\Delta T = \frac{\alpha t}{mc}, \quad (1.5)$$

となり、温度変化は加熱時間 t に比例します。(1.2) は顕熱の式であったため、グラフ中の比例区間は単一相であることが分かります。また比例定数に比熱の逆数が入り込むため、比熱が大きいほど温度が上昇しづらいです。氷、水蒸気の比熱は液体の水の比熱の約半分ですから、氷と水蒸気の方が傾きが急勾配になっています。

一方、温度変化がない領域は混合相領域です。既に決まっている潜熱の分だけ物体に熱量が加えられないと完全な状態変化が起きないためです。先述したように水から水蒸気の潜熱の方が融解熱よりも大きいため、水と水蒸気の混合エリアの方が加熱時間が長くなります。

1.2 熱量保存則の立式

異なる温度である物体同士が接触して熱平衡状態になるとき、熱量の移動は物体同士でのみ行われなければなりません。これを熱量保存則 (Conservation of amount of heat) と呼びます。

熱量保存則

高温の物体と低温の物体を接触させ熱平衡状態になったとき、物体間での熱量変化の総和はゼロなければならない。つまり、高温側の物体の熱量変化を ΔQ_0 、低温側の熱量変化を ΔQ_1 とすると、熱量保存則は以下の式で表現される。

$$0 = \Delta Q_0 + \Delta Q_1. \quad (1.6)$$

噛み砕いた表現では、熱量保存則は以下のように示される。

$$(\text{高温物体が失った熱量}) = (\text{低温物体が得た熱量}). \quad (1.7)$$

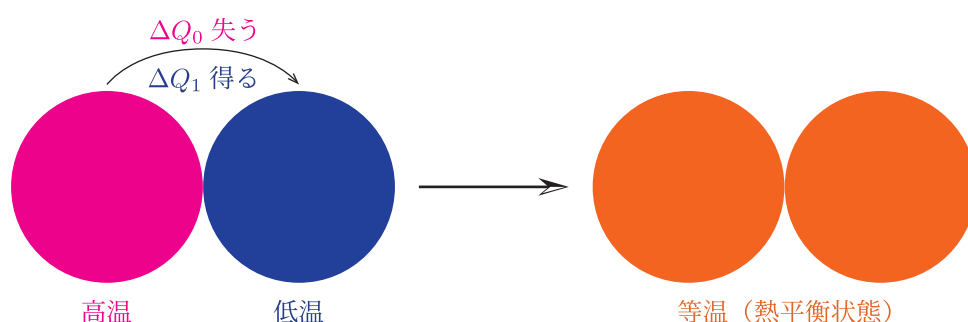


Fig.3 熱平衡状態までの概念図

(1.6) は熱量に正負の符号が入り込む立式方法で、(1.7) は熱量の大きさ (つまり絶対値) で比較する立式です。どちらでも構いません。

立式のコツは、温められた物体と冷えた物体がどちらかをしっかり区別することです。具体例で確認してみましょう。

e.g. 容器に入れた冷水と熱せられた鉄の熱平衡

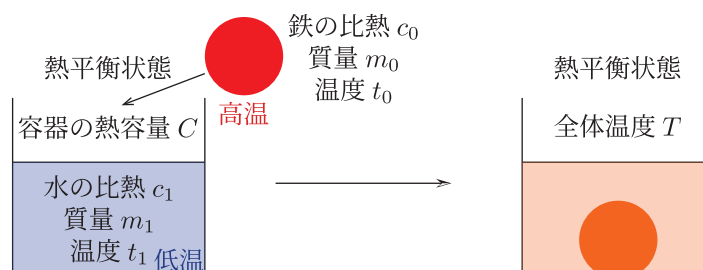


Fig.4 冷水と鉄の熱平衡状態

最初の状態も、熱平衡状態であるため、容器の温度も水の温度と同じ t_1 です。最終的な熱平衡状態に至るまでの、熱量保存則を立式しましょう。

鉄の投入で温められたのは、水と容器。それぞれの熱量変化を ΔQ_1 , ΔQ とすると、

$$\Delta Q_1 = c_1 m_1 (T - t_1), \quad (1.8)$$

$$\Delta Q = C(T - t_1). \quad (1.9)$$

$$(1.10)$$

冷たくなったのは鉄。鉄の熱量変化を ΔQ_0 とすると、

$$\Delta Q_0 = m_0 c_0 (T - t_0). \quad (1.11)$$

熱量保存則より、

$$0 = \Delta Q_1 + \Delta Q + \Delta Q_0, \quad (1.12)$$

$$0 = c_1 m_1 (T - t_1) + C(T - t_1) + m_0 c_0 (T - t_0). \quad (1.13)$$

(1.7) のように立式すると以下ようになります。大きさになるので、温度変化は正になるように立式します。

熱量保存則より、

$$m_0 c_0 (t_0 - T) = c_1 m_1 (T - t_1) + C(T - t_1). \quad (1.14)$$

どちらの立式でも同じ結果です。

2 気体分子運動論

バスケットボールの中に詰められた気体分子の運動エネルギーを見積もって欲しい、と言われたらどうすれば良いでしょうか。ボールの中の分子数は約 10^{23} 個のオーダーで存在するため、1 つ 1 つの分子の運動エネルギーを求めて平均するのは不可能でしょう。このセクションではミクロな気体分子の運動から、箱の中全体のマクロな気体のエネルギーを求める理論について議論します。

2.1 理想気体

空気を構成する窒素や酸素、二酸化炭素は、それぞれ分子の形で存在します。それぞれの物理的な性質（物性）は異なります。この物性を決める 1 つの影響が、分子同士に作用するファン・デル・ワールス力（van der Waals force）です。気体分子というミクロな物理を考える時、このファン・デル・ワールス力の影響を考えるのは困難なので、この分子間力を無視した理想的な気体を考えます。これが、理想気体（Ideal gas）です*³。理想気体として気体の物理を考えるときは、その気体同士の相互作用は考える必要がないということです*⁴。

もちろん先述した窒素などは理想気体ではないですが、高温・低圧の条件では分子間距離が広がることでファン・デル・ワールス力の影響が小さくなり、理想気体に近い振る舞いをすることが知られています。

これ以降の議論では、気体は理想気体として考えます。

2.2 理想気体の記述

気体をミクロな目線で観察すれば、それぞれの気体分子は運動していますが、実際に気体の充満した箱を眺めていてもその分子の運動が見えるわけではありません。むしろ私たちが気体の性質として興味を持つのはよりマクロな物性で、特に気体の圧力、温度、体積といった性質でしょう。気体がファン・デル・ワールス力を無視した理想気体であると仮定すると、それらの物性を結びつける重要な 2 つの関係式が成立します。

2.2.1 状態方程式

理想気体の物性は、以下に示す理想気体の状態方程式（Equation of state of ideal gas）に従います*⁵。

理想気体の状態方程式

体積 V の箱の中に物質質量 n の理想気体が満たされているとする。このとき、圧力 P 、絶対温度 T は、気体定数を R として、以下の関係式を満たす。

$$PV = nRT. \quad (2.1)$$

気体定数 R は物質質量を用いて定義される場合、 $R \sim 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

温度として絶対温度を用いることに注意しましょう。気体定数は気体の量を表す単位によって異なります

*³ ファン・デル・ワールス力は分子間の距離の依存性を持ちます。したがって、この力を無視する理想気体とは、分子の大きさを無視した気体と言い換えても良いです。

*⁴ 気体同士の衝突による速度変化といったことも、まずは無視して考えることができる、ということです

*⁵ 今回は天下りの状態方程式を導入しましたが、この式は気体の体積膨張率や気体の標準状態（0 °C, 1 気圧）において、体積が気体の種類に依らず約 22.4 L になることなどを用いて導くことができます。また、ファン・デル・ワールス力の影響を取り込んだ現実の気体にも使える状態方程式の形も存在します。

が、一般的には（受験においても）物質量を用いるのが普通です。

2.2.2 ボイル・シャルルの法則

密閉された空間では気体の物性を変化させても物質量は一定です。この事実と先述した状態方程式を用いると、気体の物性変化を記述する法則を得ることができます。それが、ボイル・シャルルの法則（Combined gas law）です。

ボイル・シャルルの法則

密閉空間において、気体の流入が無ければ気体の物質量は変化しない。気体の圧力が $P \rightarrow P'$ 、体積が $V \rightarrow V'$ 、温度が $T \rightarrow T'$ と変化したとき、理想気体の状態方程式から、以下の関係式が導かれる。

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}. \quad (2.2)$$

気体の流入が無いという条件は当たり前ですが大切です。

状態方程式とボイル・シャルルの法則は等価なものですが、**気体のある状態そのものを記述するときは状態方程式、機体の変化を記述するときにはボイル・シャルルの法則**、と使い分けると良いでしょう。

2.3 気体の特殊性と状態方程式の洞察

以下の議論では、状態方程式を気体に関する経験的事実から洞察的に導いてみます*⁶。ここから先は発展事項なので、飛ばしても構いませんが興味のある人は読んで手を動かしてみてください。*⁷

2.3.1 気体の特殊性

議論の出発点は、気体のもつ特殊性です。気相というのは、他の相に比べて特徴的な性質を持ちます。

*⁶ 最終的な結論は、演繹的に導かれるものではないということです。つまり、どのような洞察があって理想気体の状態方程式が考えられるのかを議論していきます。

*⁷ 以下の議論は（名前を出すのも畏れ多いですが）「新・物理入門」（山本義隆 著）を参考にしています。私が尊敬する物理学者・科学史家の 1 人です。

— 気体の特殊性 —

実験的事実として、常温・常圧であるとき、以下の2つの式が気体の種類に依らず極めて正確に成立することが知られている。

1. 一定温度下において、気体の圧力を P 、体積を V とすると、

$$PV = \text{Const.} \quad (2.3)$$

これをボイルの法則 (Boyle's law) という。

2. 大気圧下、かつ 273 K の標準状態から、1 mol の気体の温度を 100 K 上昇させることを考える。温度変化前の体積を V_0 、100 K のときの体積を V_{100} 、体積変化を $V_{100} - V_0 := \Delta V$ とする。もとの体積 V_0 に対する、100 K 変化の体積膨張率 A を以下の式で定義する。

$$A := \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (2.4)$$

この A が、どの気体でも約 0.366 に近い値を示す。つまり、

$$A = \frac{\Delta V}{V_0} \sim 0.366 = \frac{100}{273}. \quad (2.5)$$

これを、ゲイ＝リュサックの法則 (Gay-Lussacs's law) と呼ぶ。

3. 標準状態において、1 mol の気体の体積 V_0 が、気体の種類によらず、次の値に近くなる。

$$V_0 \sim 22.4 \text{ L}. \quad (2.6)$$

最初に天下り的に導入した理想気体とは、(2.3)、(2.5)、(2.6) が厳密に成立する気体のことを指すのです。

2.3.2 摂氏温度の定義

先述したゲイ＝リュサックの法則を用いると、新しい温度の温度計を作ることができます。体積膨張率とは、その定義から 100 K 温度を上昇させたときの、体積の増える割合です。つまり、100 K の温度上昇で膨張した体積を 100 等分して、その目盛りを新しい温度として読めばよいのです。膨張前の体積を、新しい温度のゼロと定めましょう。膨張後の温度を 100 と定めます。もう分かったかもしれませんが、このとき用いる単位が $^{\circ}\text{C}$ です。つまり、理想気体の体積膨張率で定義された温度が、摂氏温度なのです。

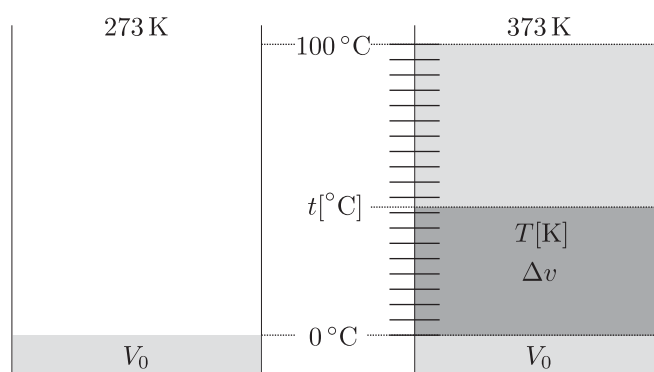


Fig.5 理想気体の体積膨張で定義された摂氏温度計。図では目盛りを 20 等分で振っている。

上図における任意の摂氏温度 $t[^\circ\text{C}]$ を数式表現しましょう.

ゲイ＝リュサックの法則より, 1 K あたりの体積増加率は $\frac{1}{273}$. 上図において任意の目盛り t と, 体積変化 Δv は比の関係より,

$$\begin{aligned}\Delta v : \frac{t}{273} &= \Delta V : \frac{100}{273}, \\ t &= 100 \frac{\Delta v}{\Delta V}.\end{aligned}\tag{2.7}$$

(2.5) に (2.7) を代入します. 絶対温度 T (摂氏温度 t) のときの気体の体積を $V_0 + \Delta v := V$ として式変形します.

(2.5), (2.7) より,

$$\begin{aligned}\frac{100}{273} &= \frac{1}{V_0} \frac{100}{t} (V - V_0), \\ V &= \frac{V_0}{273} (273 + t).\end{aligned}\tag{2.8}$$

(2.8) の右辺, $273 + t$ は 1.1 節で述べた絶対温度と摂氏温度の関係そのものです. これを T として (2.8) を書き換えます.

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{273} = \text{Const}.\tag{2.9}$$

体積と絶対温度が比例関係にあることが示されます. これを, シャルルの法則 (Charles's law) と呼びます.

2.3.3 理想気体の状態方程式の洞察

温度一定下の (2.3) のボイルの法則, 定圧条件の (2.9) のシャルルの法則は, 現段階で式を統合することはできません. しかし, 気体に関するマクロ変数 P , V , T はそれぞれ連動して何かしらの関数関係にあるのではないかと洞察することができます. 様々な洞察はできますが, 例えば 1 つとして,

$$PV = kT. \quad (k: \text{比例定数})\tag{2.10}$$

のような関係を考えることはできそうです. **この式が正しいか否かは, 自然科学なので実験で決める以外ありません.** 今回はこの式が成立すると仮定して, 比例定数 k を求めてみましょう.

(2.10) の関数関係が成立すると仮定すると, 比例定数 k は, 以下の関係式を満たす.

$$k = \frac{PV}{T} = \text{Const}.\tag{2.11}$$

ここで標準状態を用いると, $P = P_0 \sim 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T = T_0 = 273 \text{ K}$. 体積は (2.6) より, びっ質量に比例するので, 物質量を $n \text{ mol}$ として $V = 22.4 \times n \text{ L} = 22.4 \times 10^{-3} \times n \text{ m}^3$ とすると,

$$k = \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273} \sim 8.31 \times n \text{ J} \cdot \text{mol/K}.\tag{2.12}$$

$8.31 \text{ J} \cdot \text{mol/K} := R$ とおくと, (2.10) は,

$$PV = nRT.\tag{2.13}$$

いうまでもなく、 R は 2.2.1 節で天下りの導入した気体定数で、(2.13) が気体の状態方程式です。この式の正しさは、実験によって確認されることとなり、実際に確かめられる様になったのは 19 世紀の頃です。一般に、熱力学の理論体系から、具体的な系の状態方程式を決定することは不可能であると現在では言われていますが*⁸、人類は少しずつ経験的な事実を探り出し、気体の状態を記述する法則を見出したのです*⁹。

2.4 気体分子運動論

導入でも述べた、バスケットボールに密閉された気体の運動エネルギーを見積もってみましょう。ここではボールの半径を r とし、分子の総数が N 個の単原子分子理想気体が密閉されているとします*¹⁰。単原子というのは、文字通り分子が原子 1 つで構成される物質のことです。分子 1 つの質量を m としましょう。

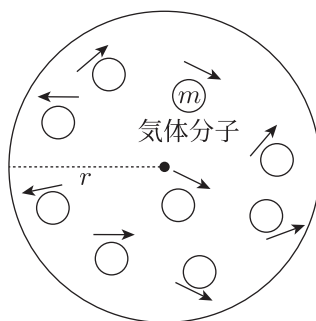


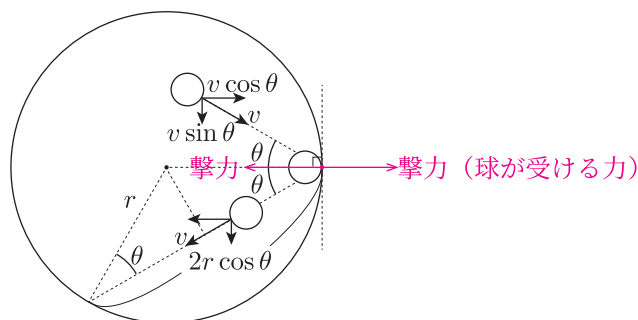
Fig.6 球体の中に密閉された気体分子

まずは球体内の気体分子 1 つに注目します。ある気体分子が速さ v で球の内壁に衝突して跳ね返ることを考えましょう。この衝突は弾性衝突と仮定します。内壁への衝突の角度を θ とします。衝突の際の撃力作用線を考えると、角度 θ で跳ね返ります。右向きを正として、気体分子の運動量と力積の関係を立式してみましょう。そして、そこから気体分子 1 つから球が受ける力積を求めます。

*⁸ 「熱力学—現代的な視点から」(田崎晴明 著)より。現代物理学の熱力学の参考書として、これよりも評価の高い本はないと思われます。恐れ多くもまた名前を出させてもらいまいた。

*⁹ 貪欲な学生さんは、『絶対温度の定義はどうなんだろう』と疑問を持つかもしれません。もちろんこれも熱力学の枠組みの中で定義されるものです。様々な手法はありますがカルノーの定理 (Carnot's theorem) のカルノー関数によって意味付けされるのが現代の主流ではないでしょうか (私はこの議論しか知らないです)。先述した「熱力学—現代的な視点から」でも議論されています。

*¹⁰ まずは立方体で議論することが多いと思いますが、ここでは球体で議論します。球体での気体分子運動論は、入試においてもよく聞かれる題材の 1 つです。

Fig.7 角度 θ で球の内面に衝突する気体分子

弾性衝突なので、衝突の前後で速さ v は不変。衝突のしたときの撃力作用線は、衝突点における接線と直角。この方向と同じ向きの速さは $v \cos \theta$ 。衝突後の速さも $v \cos \theta$ より、この衝突における運動量と力積の関係は、受けた力積を I_0 とすると、

$$mv \cos \theta + I_0 = -mv \cos \theta, \quad (2.14)$$

$$I_0 = -2mv \cos \theta. \quad (2.15)$$

球が受ける力積 I_1 は、作用・反作用の法則より、

$$I_1 = -I_0 = 2mv \cos \theta. \quad (2.16)$$

次に、この気体分子が時間 Δt だけ経過したとき、壁に何回衝突するかを考えます。球の内壁への入射角は θ で変化はありません。

入射角 θ は変わらないので、次の衝突までに気体分子が動く距離は、上図より $2r \cos \theta$ 。時間 Δt で気体分子が動く距離は $v\Delta t$ なので、この時間内の衝突回数 A は、

$$A = \frac{v\Delta t}{2r \cos \theta}. \quad (2.17)$$

この式のイメージが持てない人は、 $v\Delta t$ がかなり大きい値になると想像してみてください。 $v\Delta t = A \times 2r \cos \theta$ と考えるとスッキリするのではないのでしょうか。

次は時間 Δt の間に球が受けた力積の大きさの総和と、その間に受けた撃力の平均値を考えます。そこから N 個の気体分子から、球の内壁が受ける圧力 P を求めましょう。

時間 Δt の間に球が受けた力積の大きさの総和 I は、衝突回数を 1 回の衝突で受ける力積の大きさにかけたらいいので、

$$I = AI_1 = \frac{mv^2}{r} \Delta t. \quad (2.18)$$

時間 Δt の間に受けた力の大きさの平均 \bar{f} は、

$$I = \bar{f} \Delta t = \frac{mv^2}{r} \Delta t, \quad (2.19)$$

$$\bar{f} = \frac{mv^2}{r}. \quad (2.20)$$

以降では N 個の気体分子で議論します。 N 個の気体分子から球の内壁が受ける力は、(2.20) を N 倍すればよいですが、分子の速さは各々異なった値でしょう。つまり速さの 2 乗である v^2 も気体分子毎で異なるはずです。したがって、以降では速さの 2 乗は平均をとって $v^2 \rightarrow \overline{v^2}$ とします。 $\overline{v^2}$ は 2 乗平均速度と呼ばれます。^{*11}。

N 個の気体分子から受ける力の平均の総和 \overline{F} は、

$$\overline{F} = N\overline{f} = \frac{Nm\overline{v^2}}{r}. \quad (2.21)$$

内壁の表面積は $4\pi r^2$ であるため、内壁が受ける圧力 P は、

$$P = \frac{\overline{F}}{4\pi r^2} = \frac{Nm\overline{v^2}}{4\pi r^3}. \quad (2.22)$$

気体分子のミクロな運動から、圧力が求まりました。この気体は理想気体を仮定していますから、(2.22) に理想気体の状態方程式を用いてさらに式変形を進めます。アボガドロ定数を N_A 、気体定数を R 、球内の温度を T としましょう。

気体分子の物質量は $\frac{N}{N_A}$ 。球の体積は $\frac{4}{3}\pi r^3$ 。これらと (2.22) より、状態方程式は、

$$P \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{Nm\overline{v^2}}{3} = \frac{N}{N_A}RT. \quad (2.23)$$

今求めたいのは、この球内の気体分子の運動エネルギーでした。これは、各々の速さはバラバラであることを鑑みると、 N 個の気体分子の平均の運動エネルギーを求めることと等価です。(2.12) を眺めると、求めたい平均運動エネルギーの表式が隠れていそうです。

球内の N 個の平均運動エネルギー \overline{K} は、

$$\overline{K} = N \times \frac{1}{2}m\overline{v^2}. \quad (2.24)$$

(2.23) より、

$$\overline{K} = N \times \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A}RT. \quad (2.25)$$

物質量を $\frac{N}{N_A} = n$ とすると、

$$\overline{K} = \frac{3}{2}nRT := U(T). \quad (2.26)$$

求めたい答えを得ることができました。球内に閉じ込められた気体分子の平均運動エネルギーは、**温度と閉じ込められた気体の物質量だけで決まるということです**。またこの結果は容器の形状に依存しません。立方体でも同じ結果が得られます。この気体分子の平均運動エネルギーを、内部エネルギー (Internal energy) と呼び、よく文字 U が与えられます。物質量が変わることはあまりありませんから、**内部エネルギーは絶対温度 T の関数であるという認識を持っておきましょう**。

^{*11} 速さの平均の 2 乗 $\overline{v^2}$ とは異なるので注意しましょう。この速さの平均をとる議論は、受験物理だと少々粗い議論です。正確には、気体分子が従う温度と速さの依存性をしめた分布関数、マクスウェル—ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann distribution) を用いて議論します。多数の気体分子の運動を考えるので統計学的手法を用いるのです。

(2.26) の $\frac{3}{2}R$ は、次の節で述べる単原子分子の定積モル比熱 (molar specific heat at constant volume) と呼ばれ、よく C_V という文字で表されます。この内部エネルギーが絶対温度の関数になるという性質は、単原子分子以外の理想気体^{*12}でも成立します。したがって、より一般的な内部エネルギーは以下の表式となります。

一般に、理想気体の定積モル比熱を C_V とすると、内部エネルギー $U(T)$ は、

$$U(T) = nC_V T. \quad (2.27)$$

(2.26) は N 個の気体分子の平均運動エネルギーですが、1 個あたりの表式も重要です。(2.26) を N で割りましょう。

気体分子 1 個の平均運動エネルギーを $\overline{K_0}$ とすると、

$$\overline{K_0} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T := \frac{3}{2} kT. \quad (2.28)$$

(2.28) の $\frac{R}{N_A}$ は定数なので、これをよく k と置き換えます。この定数 k をボルツマン定数 (Boltzmann constant) と呼びます。

一連の議論から、1.1 節で述べた『エネルギーの尺度が温度である』ということを分子のミクロな運動から確かめることができました。分子のミクロな運動は絶対温度で評価されるということです。これは、分子というミクロな運動の結果を、私たちが実感できるマクロな物理量と結びつけたことを意味します。^{*13}

ここまでの議論の結果をまとめます。

^{*12} 後述しますが、2 原子分子や、3 原子分子といった理想気体です。水素や二酸化炭素のような物質を思い浮かべるとよいでしょう。

^{*13} 一連の議論は理想気体であることを前提に行いましたが、実在の気体でもこのモデルに近い振る舞いとなることが知られています。

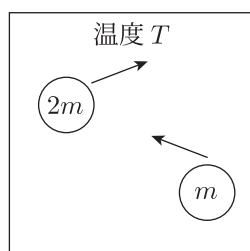
— 気体の内部エネルギー —

- 物質量 n の理想気体が絶対温度 T の中に閉じ込められているときに有する内部エネルギー U は以下の式を満たす.

$$U = nC_V T. \quad (2.29)$$

ここで C_V は理想気体の定積モル比熱である. 単原子分子理想気体の場合, $C_V = \frac{3}{2}R$ となる.

- 内部エネルギーは物質量が一定であれば温度にしか依存しない. したがって, **質量が異なる気体でも, 分子構造が同じであれば内部エネルギーは等しい.**



両者の平均運動エネルギーは等しい

Fig.8 同じ温度中を運動する質量が異なる単原子分子理想気体

もちろん, 単原子分子と 2 原子分子のように, 分子構造が異なれば理想気体の内部エネルギーの値は異なります. これは次節で議論しましょう.

2.4.1 エネルギー等分配則

前節で議論した単原子分子の運動は 3 次元の運動で, デカルト座標 (xyz 直交座標) を設定すると, 速度は x , y , z 方向の 3 方向に分けることができます. 改めて単原子理想気体の分子 1 つがもつ平均運動エネルギーは, ボルツマン定数 k を用いて次の様に表されるのでした.

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT. \quad (2.30)$$

ここで, 気体分子の x , y , z 方向の速度を v_x , v_y , v_z とします. 多数の分子がいるとき, これらの 2 乗平均速度は, $\overline{v_x^2}$, $\overline{v_y^2}$, $\overline{v_z^2}$ となりますが, これらは等しくなると仮定しましょう. つまり, $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, ということです*14. $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ より, 各方向の 2 乗平均速度は次の式を満たします.

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}. \quad (2.31)$$

これを (2.19) に用いると, 各軸方向の運動エネルギーについて, 次の結果を得ます.

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT. \quad (2.32)$$

つまり, **各軸方向の平均運動エネルギーは, $\frac{1}{2}kT$ ずつに等分配されていることが分かります.** これをエネ

*14 ここも粗い議論ですが, 各分子の衝突も考えない理想気体で, かつ気体分子よりもはるかに大きい容器の中を運動する気体分子の 2 乗平均速度が各軸ごとで変化することはありません. 正確な議論をするためには, やはりマクスウェル—ボルツマン分布を用いる必要があります.

ルギー等分配則 (Equipartition theorem) と呼びます。この結果から、温度の上昇で各軸の熱運動が、どの方向でも同じ様に活発になることを示唆しています。

実はこの法則は、各軸方向の並進運動エネルギーだけが等分配されるだけではなく、理想気体の分子運動の全エネルギーが $\frac{1}{2}kT$ に分配されることを主張します。単原子分子は 3 次元の並進運動しかないため^{*15}、以降では 2 原子分子理想気体を具体例にします。

e.g. 2 原子分子理想気体の運動

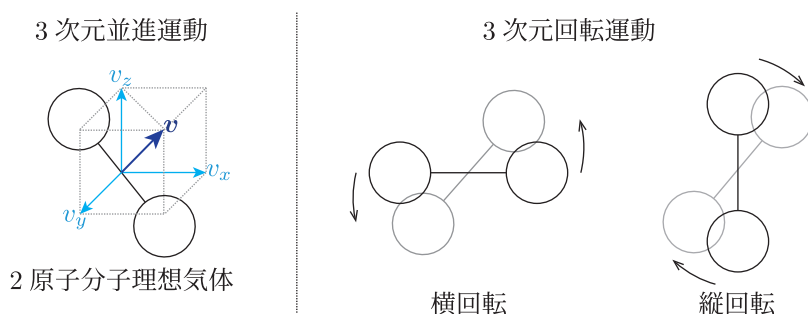


Fig.9 二原子分子理想気体の運動

2 原子分子理想気体は、鉄アレイのような構造をしています。3 次元空間における運動は、もちろんこれまで議論してきた並進運動もありますが、分子構造から 2 種類の回転運動も生じます。この回転運動ももちろんエネルギーを持つのですが^{*16}、実は、**エネルギー等分配則はこの回転運動にも等しく適用でき、2 つの回転運動にもそれぞれ $\frac{1}{2}kT$ ずつエネルギーが分配されます。** 詳細は受験の範疇を大きく超えるので立ち入りませんが、この結果を認めると 2 原子分子理想気体の内部エネルギーを簡単に導くことができます。

運動は 3 軸方向の並進運動、そして 2 種類の回転運動の 5 種類。よって、2 原子分子理想気体 1 つが有する平均運動エネルギー $\overline{K_2}$ は、エネルギー等分配則より、

$$\overline{K_2} = \frac{5}{2}kT. \quad (2.33)$$

2 原子分子理想気体の分子数が N であるとする、 $k = \frac{R}{N_A}$ より、2 原子分子理想気体の内部エネルギー U_2 は、

$$U_2 = \frac{5}{2}nRT. \quad (2.34)$$

定積モル比熱を用いた内部エネルギーの表式 (2.29) と比較すると、2 原子分子理想気体の定積モル比熱は、 $C_V = \frac{5}{2}R$ と導くことができます。

^{*15} 理想気体は大きさを考えないため、分子自体の回転は考えられません

^{*16} 古典力学におけるモーメントを考えることで、この回転運動のエネルギーを導出することができます。

3 熱力学第 1 法則

気体分子運動論の結果、気体の有する平均運動エネルギーは、内部エネルギーとして絶対温度の関数で記述されることが分かりました。この節では、これまで古典力学で学んだエネルギーの議論を用いて、熱力学第 1 法則の主張を捉え、熱力学的な系の記述について議論します。

3.1 熱力学第 1 法則の意味

古典力学において、エネルギーの変化の記述について学んだことを思い出しましょう。エネルギーは仕事で変化するのです。これは、そのまま気体についても応用できます。つまり、容器に入れられた気体の内部エネルギーは、力を加えて仕事をするにより変化させることができます。ただし、気体分子に直接力を加えることはできないので、可動するピストンや容器に取り付けた羽根車を回すことで、気体に仕事をすることができます。

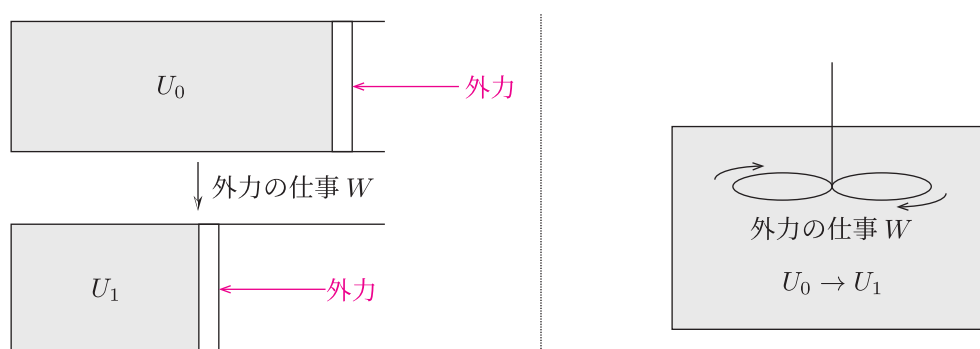


Fig.10 気体にされる仕事。左が可動式ピストンによる圧縮，右が羽根車の回転。

気体が最初の状態の有する内部エネルギーを U_0 としましょう。この状態に、外部から仕事 W を気体はされ、内部エネルギーが U_1 となったとします。これはエネルギーと仕事の関係でエネルギーの変化を記述できます。

$$U_0 + W = U_1. \quad (3.1)$$

ここまでは古典力学の内容と何も変わりありませんが、注目する系が熱力学的な系であるとき、エネルギーを変化させる物理量があります^{*17}。それが、1 節で議論した熱です。1.1 節で述べましたが、熱は仕事と同等であり、それがジェームズ・プレスコット・ジュール (James Prescott Joule) により、1845 年に確かめられました^{*18}。

^{*17} 熱力学的な系とは、熱の出入りがあり、温度変化がある熱的自由度を持つ系を指します。受験物理では、気体や液体から構成される系である、という認識で十分でしょう。

^{*18} ジュールは水に入れた羽根車を回すことで、その回転運動の仕事が熱となり、水温が上昇することを実験で確かめました。

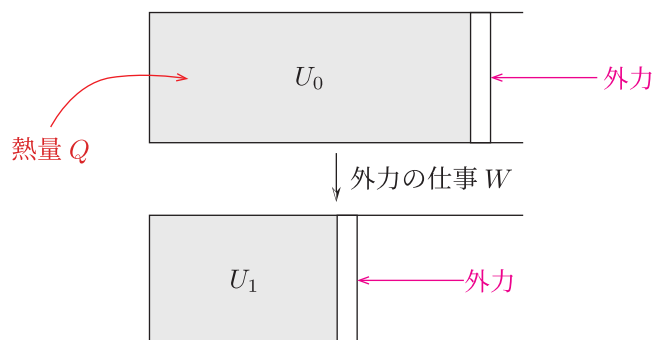


Fig.11 熱量と仕事によるエネルギーの変化

気体に加えられる熱量も加味して、エネルギーの変化を記述してみます。

$$U_0 + W + Q = U_1. \quad (3.2)$$

(3.2) を、熱力学第 1 法則 (The first law of thermodynamics) と呼びます。第 1 法則は経験則で、何かから導かれるものではありません。経験的に成立する法則であり、広い意味でのエネルギー保存則とも言えるでしょう。

(3.2) の形がエネルギーの変化が一番分かりやすいですが、内部エネルギー変化を $U_1 - U_0 = \Delta U$ と書くことが多いです^{*19}。それを踏まえて、以下にまとめます。

熱力学第 1 法則

熱力学的な系に、外部から仕事 W と、熱量 Q が加えられた時、系の内部エネルギー変化 ΔU との関係は、以下の熱力学第 1 法則を満たす。

$$W + Q = \Delta U. \quad (3.3)$$

ここで内部エネルギーは絶対温度 T の関数であったため、仕事と熱量により系の温度変化が ΔT であったとすると、定積モル比熱 C_V 、系の物質質量 n を用いて、(3.3) は以下の式で書き換えられる。

$$W + Q = nC_V\Delta T. \quad (3.4)$$

外部からの仕事 W 、熱量 Q は系の変化に応じて正負どちらの符号も取りうる。とくに、 $Q > 0$ は吸熱過程で、 $Q < 0$ なら放熱 (発熱) 過程である。

(3.3), (3.4) で書かれている仕事 W は、外部からの仕事、つまり外力による仕事である認識をよく持っていてください。次の節で、この仕事の表現が変化する例を議論します。

3.2 熱力学的な系の状態変化

外部からの仕事と熱量で内部エネルギーが変化することを前述しましたが、この変化は一般に外部からの操作の仕方や環境で変化します。以下では、ピストンを動かす設定で、熱力学的な系の変化を考えましょう。

^{*19} 変化量は (あと) - (まえ) であることを意識してください。

3.2.1 準静過程

準静過程 (Quasistatic process) とは、ピストンを極限までゆっくり動かし、ピストンが各瞬間で釣り合いを保ちながら動く過程です。準静過程は、気体の状態がピストンが動いている最中でも各瞬間で熱平衡状態となります。したがって、準静過程は逆再生が可能であり、これを可逆変化 (Reversible process) と呼びます。

この準静過程では、ピストンが釣り合いを保つことから、ピストンには圧力と外力 (大気圧などを含む) が必ずかかっています。これらを踏まえると、外部からの仕事の表式に自由度が出てきます。外力を F 、気体の圧力を P 、ピストンの段面積を S 、外力のする仕事を W 、圧力がする仕事を w とします。

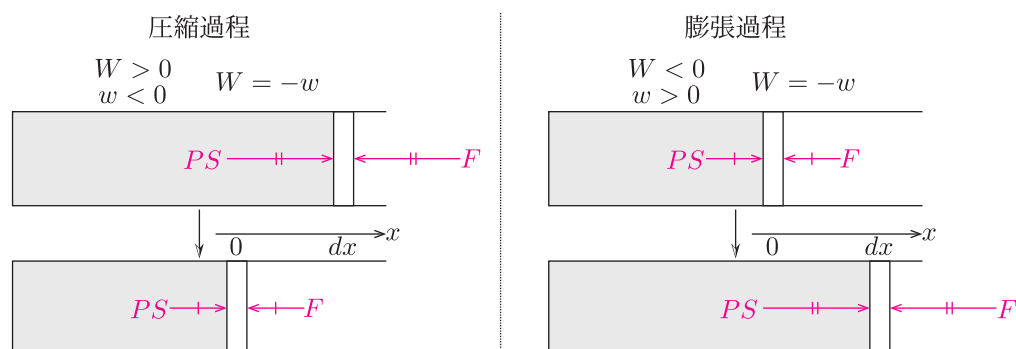


Fig.12 準静過程における圧縮過程と膨張過程

極限までピストンがゆっくり動くのが準静過程なので、 PS と F は常に一定である必要はありません (変化してもよいです)。瞬間瞬間でつりあいが成立していればよいだけです。

各々の力がする仕事は、古典力学の仕事の定義に従い、ピストンが動く向きと力の方向で正負が決まります。上図において、それぞれの仕事の表式は以下のようになります。

— 準静過程における仕事 —

- 仕事の符号は、古典力学と同様に、それぞれの力の向きとピストンの移動方向で決まる。外力のする仕事 W と圧力のする仕事 w は、大きさが同じで必ず逆符号。
- それぞれの仕事の大きさは、仕事の定義から以下の様に表される。

$$|W| = |w| = \int F dx = \int P S dx. \quad (3.5)$$

$S dx$ は変化した体積の大きさなので、 $S dx := dV$ と表され、これを (3.5) に代入すると、

$$|W| = |w| = \int F dx = \int P dV. \quad (3.6)$$

仕事の大きさは、 $P - V$ グラフの囲む面積である。膨張か圧縮なのか、どの力の仕事なのかを判断して正負の符号をつける。

- 外力のする仕事 W は『外部からなされた仕事』、圧力のする仕事 w は『気体が行う仕事』と表現される。
- $W = -w$ の関係より、(3.3) の熱力学第 1 法則は以下の式の形でも表せる。

$$-w + Q = \Delta U. \quad (3.7)$$

(3.7) は圧力が行う仕事の立場である。圧力が行う仕事を右边にもってくると、

$$Q = w + \Delta U. \quad (3.8)$$

(3.8) は加えた熱が圧力による仕事と内部エネルギー変化に使われた、と解釈することができる。この形も、熱力学第 1 法則である。

熱力学第 1 法則の表式は (3.3) でも (3.7) の形でも、どちらの立場で考えても問題ありません。各々使いやすいと思う立場で計算すれば良いですが、いつも使う形は決めておいた方がよいでしょう。

3.2.2 ピストンと気体の 2 体系からの観点

準静過程を考えていると、圧力と外力が逆向きなので、系にされている仕事は結局ゼロではないか、と考える人がいます。こうした疑問は、熱力学的な系をピストンと気体（流体）の 2 体系であるという観点があると、解決できます。特にこの観点は、後述する力学との融合において重要になります。

Fig.12 の圧縮過程を例に取りましょう。ピストンに働く力は示されている通りですが、気体に働く力を考えてみましょう。ピストンが PS で押されているので、作用・反作用の法則により接触する気体も PS で押されています。

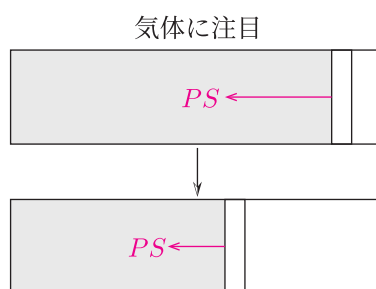


Fig.13 気体が受ける力。壁からも力を受けるが、この力は仕事をしないので省略している。

上図における前後の状態、気体には熱量 Q のやりとりもあったとしましょう。ピストンと気体、それぞれでエネルギーの関係を立式してみます。準静過程なのでピストンの運動エネルギーは無視できます。気体のエネルギーは内部エネルギーで記述され、 U_0 から U_1 に変化したとしましょう。先ほどと同様に、外力の仕事を W 、圧力の仕事を w とします。気体が受ける圧力の仕事は、ピストンが受ける圧力の向きと逆なので、 $-w$ となることに注意してください。

$$\text{ピストン} : 0 + W + w = 0, \quad (3.9)$$

$$\text{気体} : U_0 - w + Q = U_1. \quad (3.10)$$

(3.9) と (3.10) を足します。

$$U_0 + W + Q = U_1. \quad (3.11)$$

(3.11) はいいうまでもなく、熱力学第 1 法則です。毎回このように 2 体系に分けて議論する必要はありませんが、複雑な系の考察ではこういった観点も重要になります。また (3.9) より、

$$W = -w. \quad (3.12)$$

が自然と現れます。したがって、第 1 法則の表現が、(3.3) と (3.8) の 2 通りあることが自然と導かれるのです。どちらの表現でも問題ありませんが、このテキストでは外部からされる仕事 W の立場で熱力学第 1 法則を立式します。

この議論は、決して準静過程を仮定していません。あくまでピストンの最初と最後が静止した状態であることだけを仮定しているので、どのようなピストンの動かし方をしても熱力学第 1 法則である (3.3), (3.8) が成立することを主張します。

3.2.3 等圧過程

シリンダー内部に閉じ込められた気体の圧力が常に一定になるようにピストンを動かす過程を、等圧過程 (Isobaric process) と呼びます^{*20}。気体の圧力が一定ですから、必ず外からも何かしらの力がかかって、ピストンは釣り合いの状態を保ちながら膨張・圧縮します。

^{*20} ピストンが釣り合いを保ちながら移動するので、定圧過程は実質的に準静過程です。

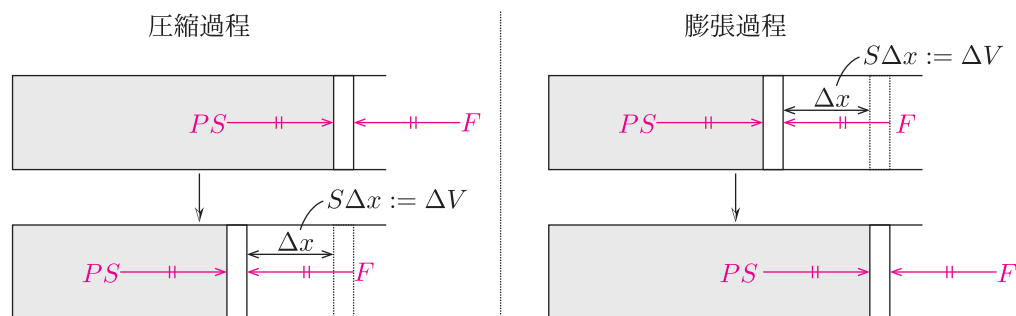


Fig.14 等圧過程における気体の圧縮・膨張

外部からなされた仕事，気体が行う仕事，今回は準静過程なので (3.5)，(3.6) のように表現されますが，等圧なのでもう少し簡単に表現されます。

等圧過程における仕事

- 等圧過程における外部からなされる仕事 W は，

$$W = \pm F \Delta x = \pm PS \Delta x = \pm P \Delta V. \quad (3.13)$$

外力の向きとピストンの移動方向から，圧縮なら符号は正，膨張なら符号は負。

- 気体が行う仕事 w は，

$$w = \pm PS \Delta x = \pm P \Delta V. \quad (3.14)$$

圧力の向きとピストンの移動方向から，圧縮なら符号は負，膨張なら符号は正。

- W と w は符号だけ異なる。つまり，

$$W = -w. \quad (3.15)$$

仕事の符号は，自分が求めたい力と，ピストンが移動した方向を見ればすぐに判断できます。もちろん仕事の定義どおり，内積をとって計算しても構いません。

膨張過程において，熱力学第 1 法則を立式してみます。系へ加えた熱量を Q としましょう。気体の物質量を n ，気体定数を R ，膨張に伴う温度変化を ΔT とします。

熱力学第 1 法則より，

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W, \\ nC_V \Delta T &= Q - P \Delta V. \end{aligned} \quad (3.16)$$

等圧過程で，温度変化と体積変化だけが起きたため，気体の状態方程式を，以下のように表すことができる^{*21}。

$$P \Delta V = n R \Delta T. \quad (3.17)$$

^{*21} 膨張の前後で気体の状態方程式をそれぞれ立式し，差をとればよいです。

(3.17) を (3.16) に代入すると,

$$Q = n(C_V + R)\Delta T > 0. \quad (3.18)$$

状態方程式を用いて, 熱力学第 1 法則を書き換えることができました. (3.18) は後のモル比熱の節で登場します.

3.2.4 等温準静過程

等温準静過程 (Isothermal quasistatic process) は, シリンダー内部に閉じ込められた気体の温度が常に一定になるようにピストンを動かす過程です^{*22}. 準静過程なので, もちろんピストンの動きは極限までゆっくりで, 気体の熱平衡状態が常に保たれています.

等温過程での仕事も, これまでと同様に議論できますが, 状態方程式を用いることで, 新しい結果を得ることができます. 膨張過程を考えましょう. 温度 T のまま, 体積が V_0 から V_1 に膨張し, 気体の物質量は n , 気体定数は R とします. 準静過程なので, ある瞬間の気体の状態が決定されるため, 状態方程式が立式できます^{*23}.

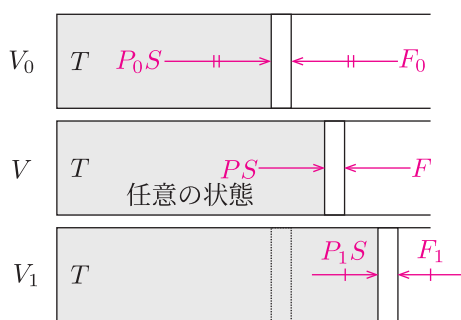


Fig.15 等温準静過程における体積膨張

気体をする仕事 w を考えます.

圧力は膨張過程において変化する. 膨張における微小な体積変化を dV とする. 圧力とピストンが動く方向は同じなので, 気体をする仕事は正なので,

$$w = + \int_{V_0}^{V_1} P dV. \quad (3.19)$$

任意の状態における状態方程式は,

$$\begin{aligned} PV &= nRT, \\ P &= \frac{nRT}{V}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

^{*22} 厳密には, 温度一定の熱浴 (Bath) に気体が触れている状態での過程を一般的な等温過程と呼びます.

^{*23} 逆に, 準静過程でない変化の途中では, 熱力学の状態量が決まらないので, 状態方程式を立式することができません.

(3.16) に代入すると,

$$\begin{aligned}
 w &= nRT \int_{V_0}^{V_1} \frac{1}{V} dV, \\
 &= nRT [\ln V]_{V_0}^{V_1}, \\
 &= nRT \ln \frac{V_1}{V_0}.
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

(3.17) から, 等温準静過程は $P-V$ グラフにおいて反比例のグラフになるということです. 準静過程の仕事の大きさは $P-V$ グラフで囲まれた面積ですから, 反比例の曲線が囲む領域が今求めた仕事の大きさに相当します.

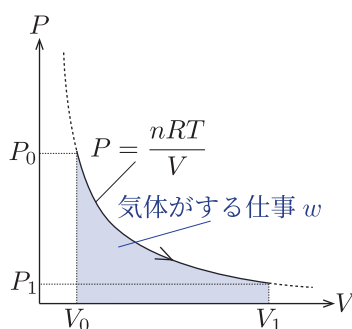


Fig.16 等温準静過程の $P-V$ グラフ

等圧過程のときと同様に, 等温準静過程の膨張における, 熱力学第 1 法則を立式してみましょう. 温度が常に一定なので, 内部エネルギー変化はゼロです.

熱力学第 1 法則より,

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= 0 = Q + W, \\
 Q &= -W = w = nRT \ln \frac{V_1}{V_0} > 0.
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

等温準静過程では, 加えた熱量がそのまま気体のする仕事になります.

3.2.5 定積過程

気体の体積を一定に保ったまま, 熱量の変化がある過程を定積過程 (Isochoric process) と呼びます. ピストンが動かないので, 外部からされる仕事, 気体が行う仕事の両方はゼロです.

熱力学第 1 法則を立式してみましょう.

定積過程における熱力学第 1 法則より,

$$\Delta U = Q + 0 = nC_V \Delta T. \tag{3.23}$$

(3.23) は, やはり後のモル比熱の節で用います. またこの式から, 温度変化の符号で, 吸熱か放熱かが決まります.

3.2.6 断熱準静過程

系に加える、もしくは系から出る熱量がゼロで、ピストンが極限までゆっくり動く変化を断熱準静過程 (Adiabatic quasistatic process) と呼びます。熱力学第 1 法則における、 $Q = 0$ となる過程を指します。熱力学第 1 法則を立式してみると、

$$\Delta U = 0 + W, \quad (3.24)$$

となり、内部エネルギーの変化が外部からの仕事で変化するということを意味します。

ここで、等温準静過程の時と同様体積が V_0 から V_1 への膨張過程をより詳細に考えましょう。3.2.4 節と同様、準静過程なので状態方程式が立式できますが、**断熱過程は温度も圧力も変化します**。従って、この過程の微小な変化に注目し、熱力学第 1 法則を考えます。**微小変化において圧力は一定とみなし、温度と体積が微小に変化したとします**。内部エネルギーの微小変化を dU 、外力の微小な仕事を dW とします。

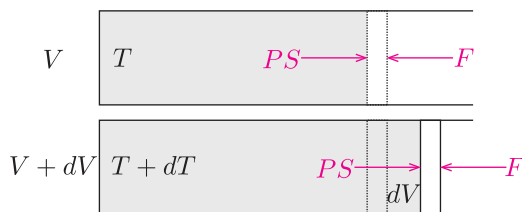


Fig.17 断熱準静過程における微小変化

上図における、断熱準静過程の微小変化における熱力学第 1 法則は、

$$dU = dW. \quad (3.25)$$

微小な内部エネルギー変化は温度に依存するため、 $dU = nC_V dT$ 。外力の微小な仕事は、 $dW = -F dx = -P dV$ 。(3.24) に代入すると、

$$nC_V dT = -P dV. \quad (3.26)$$

準静過程より、状態方程式を用いると、

$$\begin{aligned} PV &= nRT, \\ P &= \frac{nRT}{V}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

(3.26) に代入すると、

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV. \quad (3.28)$$

左辺を T に、右辺を V に分離すると、

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}. \quad (3.29)$$

(3.29) は空気抵抗の節でも登場した変数分離型の微分方程式です。右辺は温度 T 、左辺は体積 V の積分になります。膨張において温度が $T_0 \rightarrow T_1$ になったとしましょう。両辺の積分を取ります。

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V}, \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_1}{T_0} &= -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_0}, \\ \frac{T_1}{T_0} &= \frac{V_1^{-\frac{R}{C_V}}}{V_0^{-\frac{R}{C_V}}}, \\ T_0 V_0^{\frac{R}{C_V}} &= T_1 V_1^{\frac{R}{C_V}}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

ここで、状態方程式を用いると、

$$T_0 = \frac{P_0 V_0}{nR}, \quad T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}. \quad (3.32)$$

(3.32) に代入すると、

$$P_0 V_0^{1+\frac{R}{C_V}} = P_1 V_1^{1+\frac{R}{C_V}}. \quad (3.33)$$

$1 + \frac{R}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} := \gamma$ とおくと、(3.31), (3.33) は、

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = P_1 V_1^{\gamma-1}, \quad (3.34)$$

$$P_0 V_0^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}. \quad (3.35)$$

ここで新しく定義した定数 γ を、比熱比 (Heat capacity ratio) と呼びます。 (3.34), (3.35) をポアソンの法則 (Poisson's law) と呼び、断熱準静過程のみで立式できる関係式です。

ポアソンの法則

断熱準静過程において、比熱比を γ とすると、体積 V 、温度 T 、圧力 P には、以下の関係式が成立する。

$$TV^{\gamma-1} = \text{Const.} \quad (3.36)$$

$$PV^{\gamma} = \text{Const.} \quad (3.37)$$

(3.37) は (3.36) を状態方程式によって温度 T を圧力 P に変換しただけである。

ポアソンの法則から、 P と V の関数関係が分かるので、体積 $V_0 \rightarrow V_1$ の、膨張過程における気体をする仕事 w を計算できます。

断熱準静過程より、任意の圧力 P と V の間には、ポアソンの法則より、

$$PV^{\gamma} = P_0 V_0^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}, \quad (3.38)$$

$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma}. \quad (3.39)$$

気体をする仕事 w は、

$$w = \int_{V_0}^{V_1} P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma} dV = P_0 V_0^{\gamma} \int_{V_0}^{V_1} V^{-\gamma} dV. \quad (3.40)$$

積分をすると,

$$\begin{aligned} w &= P_0 V_0^\gamma \left[\frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_0}^{V_1} \\ &= \frac{P_0 V_0^\gamma}{1-\gamma} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}). \end{aligned} \quad (3.41)$$

等温準静過程における仕事と, その大きさを比較してみましょう. (3.21) と (3.41) を比較するのは大変なので, グラフで比較します. 等温準静過程における P と V の関係は,

$$P = P_0 V_0 V^{-1}. \quad (3.42)$$

ここで, $P_0 V_0 = nRT$ を用いました. 断熱準静過程における任意の圧力 P と体積 V の関係は,

$$P = P_0 V_0^\gamma V^{-\gamma}. \quad (3.43)$$

ここで理想気体を単原子分子であると仮定しましょう. 単原子分子理想気体は $C_V = \frac{3}{2}R$ なので, 比熱比は, $\gamma = \frac{3}{2}$ です. (3.42) と (3.43) の大きさを比較するため, 比を取ります.

$$\frac{P_0 V_0^{-\frac{3}{2}} V^{-\frac{3}{2}}}{P_0 V_0 V^{-1}} = V_0^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.44)$$

$V > V_0$ なら, $\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{2}} < 1$ となり, $V_0 \rightarrow V_1$ の堆積膨張では, 等温準静過程での気体の仕事の方が大きいことが分かります. 一方で, $V < V_0$ では $\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{2}} > 1$ となり, 同じ体積では, 断熱準静過程での圧力の方が高いことが分かります*24.

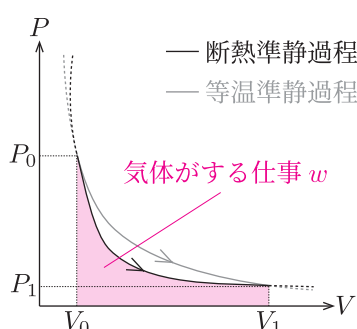


Fig.18 断熱準静過程の $P-V$ グラフ. 等温準静過程との比較.

このように, 等温準静過程と断熱準静過程の仕事の大きさを比較する議論は入試でも頻出で, 比熱比 $\gamma > 1$ が, 議論の上で重要となります.

*24 $V > V_0$ での議論は, 等温準静過程の P と V の関係を $P = P_1 V_1 V^{-1}$, 断熱準静過程での関係を $P_1 V_1^\gamma V^{-\gamma}$ として, 同様に比をとれば良いです.

3.2.7 断熱自由膨張

前節では断熱準静過程を考えていましたが、外部との熱のやりとりがなく、かつ外からの仕事为零で体積だけ増加する過程があります。これを断熱自由膨張 (Adiabatic free expansion) と呼びます。

よくある例は、2 種類の気体が封入された空間を 2 部屋にしきる壁を取り払い、1 部屋にする状況です。断熱過程なので、部屋は断熱壁で覆われていて、外部と熱のやりとりをしないことを仮定します。気体 A, B は理想気体で物質量は n 、定積モル比熱は C_V としましょう。膨張後の前後での温度変化を考えます。



Fig.19 断熱壁中に封入された気体の自由膨張

自由膨張は外部からの仕事为零の過程です。断熱過程であることも鑑みて、気体 A, B それぞれで熱力学第 1 法則を立式します。

熱の出入りがないので、 $Q = 0$ 。外部からの仕事もゼロなので $W = 0$ 。気体 A, B の熱力学第 1 法則は、

$$A : nC_V(T_2 - T_0) = 0 + 0, \quad (3.45)$$

$$B : nC_V(T_2 - T_1) = 0 + 0. \quad (3.46)$$

(3.45), (3.46) の和をとることにより、

$$nC_V T_0 + nC_V T_1 = 2 \times nC_V T_2. \quad (3.47)$$

(3.47) は、気体混合の前後で、気体の内部エネルギーの総和が等しくなることを意味します。

断熱自由膨張と内部エネルギー保存則

- 断熱過程でかつ、外部からの仕事为零でありながら、体積が増加することを断熱自由膨張と呼ぶ。
- 断熱自由膨張では、変化の前後における内部エネルギーの総和が等しくなる。

断熱自由膨張の例は、断熱材でできた容器のコックを開いて混合する、といった設定もよくあります。『コックを開く』、という操作は気体に対して仕事をしません。また断熱自由膨張は、準静過程ではありません。壁をとりはらった瞬間、気体同士は激しく運動した結果、最終的に落ち着いて、熱平衡状態になることが想像できると思います。

3.2.8 モル比熱

モル比熱 (Molar specific heat) とは、1 mol の気体を、1 K だけ温度上昇させるのに必要な熱量を指します。1.1.1 節で述べた、『比熱』と内容的には全く同じですが、単位が $[J/mol \cdot K]$ と、 $[g]$ が $[mol]$ へ変化しています。

ここで、定圧過程と定積過程（それぞれ膨張過程）の熱力学第 1 法則，(3.18)，(3.23) を再掲します。

$$\text{定圧：} Q = n(C_V + R)\Delta T, \quad (3.48)$$

$$\text{定積：} Q = nC_V\Delta T. \quad (3.49)$$

この 2 つの過程で、モル比熱を定義通り求めましょう。

モル比熱とは、1 mol の気体を、1 K だけ温度上昇させるのに必要な熱量なので、(3.50)，(3.51) より、

$$\text{定圧：} \frac{Q}{n\Delta T} = C_V + R, \quad (3.50)$$

$$\text{定積：} \frac{Q}{n\Delta T} = C_V. \quad (3.51)$$

つまり、定圧過程のモル比熱が $C_V + R$ で、定積過程のモル比熱が C_V であることが分かります。 $C_V + R := C_P$ と文字をおき、これを定圧モル比熱 (Molar specific heat at constant pressure)， C_V を既に導入していましたが、定積モル比熱 (Molar specific heat at constant volume) と呼びます。定積過程において、気体の内部エネルギー変化が等積過程における熱量のやりとりと等しいために、 C_V を定積モル比熱と呼んでいたのです。

C_P と C_V の差分が R であるのは、全ての理想気体で成立する関係です。これを、マイヤーの関係式 (Mayer's relation) と呼びます。

モル比熱を用いると、それぞれの過程における熱量のやりとりを、簡便に表現できます。

モル比熱

- モル比熱とは、1 mol の気体を、1 K だけ温度上昇させるのに必要な熱量を指す。
- 定圧過程のモル比熱を C_P 、定積過程のモル比熱を C_V とおくと、定圧・定積過程での熱量のやり取りは、それぞれのモル比熱を用いて以下のように表現できる。

$$\text{定圧：} Q = nC_P\Delta T, \quad (3.52)$$

$$\text{定積：} Q = nC_V\Delta T. \quad (3.53)$$

理想気体である限り、 C_P と C_V の間には、以下の関係式が成立する。

$$C_P = C_V + R. \quad (3.54)$$

- (3.54) より、単原子分子理想気体では $C_V = \frac{3}{2}R$ より、 C_P は、

$$C_P = \frac{5}{2}R. \quad (3.55)$$

2 原子分子では $C_V = \frac{5}{2}R$ より、

$$C_P = \frac{7}{2}R. \quad (3.56)$$

定圧過程においては、定圧モル比熱を知識として使うことで熱量は簡単に計算できますが、無理に使わなくても普通に熱力学第 1 法則を立式すれば問題ありません。ただし、概念としては重要なので理解しておきましょう。

ここまで議論してきたように、熱力学的な状態の変化のさせ方を指定された上で気体がやりとりする熱量を、エンタルピー (Enthalpy) と呼びます*25。

3.3 熱サイクル

封入された気体が熱力学的な変化を通して、最終的に始状態に戻ってくるまでの一連の過程を熱サイクル (Heat cycle) と呼びます。熱サイクルは、自動車のエンジンといった熱機関の基本的な動作原理で、外部からエネルギー源となる熱量を加えることで、熱機関から仕事を取り出すことができます。

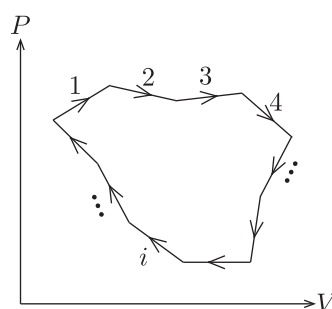


Fig.20 任意の熱サイクル

3.3.1 熱力学第 1 法則の総和と正味の仕事

上図の熱サイクルにおいて、始めの状態を A としましょう。P-V グラフが書かれているということは、任意の状態変化における圧力が決まっているということなので、全ての過程で準静過程であることが前提になります。任意の i 番目の過程における、熱力学第 1 法則を立式してみます。

i 番目の過程における熱量を Q_i 、外部からの仕事を W_i 、内部エネルギー変化を ΔU_i とする。熱力学第 1 法則は、

$$\Delta U_i = Q_i + W_i. \quad (3.57)$$

気体をする仕事を w_i とすると、 $W_i = -w_i$ 。(3.57) は、

$$Q_i = \Delta U_i + w_i. \quad (3.58)$$

(3.58) の 1 サイクルでの和を取ります。1 サイクルにおいて、気体は最初の状態に戻るため、内部エネルギーの総和はゼロです。

(3.58) の総和をとると、

$$\sum_i Q_i = \sum_i \Delta U_i + \sum_i w_i = 0 + \sum_i w_i. \quad (3.59)$$

(3.59) の右辺である各過程での気体をする仕事の総和を、正味の仕事 (Net work) と呼びます。『正味』という言葉の意味通り、1 サイクルで気体をした仕事の正負を含めた総量です。今回のように、初期状態から

*25 もちろんこれは正確な定義ではありませんが、結果として皆さんが計算する熱量は、エンタルピーと呼ばれます。

まず膨張過程に回るサイクル（順サイクル）では正味の仕事は必ず正となり、 $P - V$ グラフで囲まれる領域の面積になります。この正味の仕事を w_n とおきます。

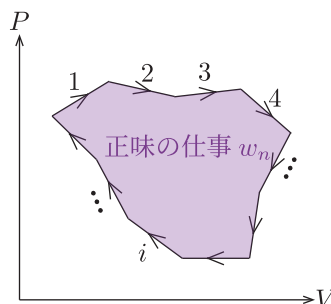


Fig.21 順サイクルにおける正味の仕事

(3.59) より、正味の仕事は熱量の総和に等しいことが分かります。1 サイクルにおいては、吸熱過程 ($Q_i > 0$) と放熱過程 ($Q_i < 0$) が必ず混在するため、吸熱過程の総和を Q_+ 、放熱過程の熱量の総和を $-Q_-$ ($Q_- > 0$) と書きます。

(3.59) を正味の仕事 w_n 、吸熱量の総和 Q_+ 、放熱量の総和 $-Q_-$ ($Q_- > 0$) で書き換えると、

$$Q_+ - Q_- = w_n. \quad (3.60)$$

(3.60) の $-Q_-$ は、放熱過程における無駄な排熱を意味します。次の節で述べますが、1 サイクルにおいてこの放熱過程は必ず生じるものであり、加えた熱量の全てを気体が行う仕事として取り出せないことを意味します^{*26}。

ここまで順サイクルで議論をしましたが、準静過程が前提なので、このサイクルを逆に回すことができ、それを逆サイクルと呼びます。逆サイクルにおいては、正味の仕事は $w_n < 0$ となり、逆に外部からの正味の仕事が正ということが出来ます。逆サイクルでは、外からの仕事により始状態と同じ状態にすることが出来ます。

3.3.2 熱効率と熱力学第 2 法則

熱効率 (Thermal efficiency) とは、熱機関に加えた熱量に対する正味の仕事の割合を指します^{*27}。

^{*26} 1 サイクルで放熱過程が必ず生じるということは、必ず低温熱源が熱機関の中で必要になるということを示します。これは、1.2 節で議論したように、熱の移動は高温物体から低温物体の間でしか起こらないためです。気体がまた外部に仕事をするためには始状態に戻る必要があります。低温熱源で気体が冷やされる過程が必要なのです。

^{*27} イメージとしては車の燃費と同じです。加えたガソリン（エネルギー源）で、どれくらい実際に走ったのかと考えは同じです。車の燃費は、加えたガソリンの体積に対する値であることに注意してください。

熱効率

熱機関の熱効率 e とは、順サイクルにおいて吸熱量 Q_+ （外部から熱機関に加えた熱量）に対して、正味の仕事 w_n の割合であり、以下の式で定義される。

$$e := \frac{w_n}{Q_+} = \frac{Q_+ - Q_-}{Q_+} = 1 - \frac{Q_-}{Q_+} (0 < e < 1). \quad (3.61)$$

1 サイクルにおいては、必ず放熱過程 ($-Q_- < 0$) が存在するため、熱効率 e は必ず 1 よりも小さくなる。

放熱過程が必ず存在する、というのは熱力学における重要な経験的事実です。もし $-Q_- = 0$ にできるのであれば、たとえば海水や大気から熱を受け取って、永遠に外部に仕事を取り出せる熱機関（このような架空の熱機関を第二種永久機関（Perpetual motion machine of the second kind）と呼びます^{*28}）を作り出せてしまいます。しかし、熱機関が再び外部へ仕事をするためには始状態に戻らなくてはならず、そのためには必ず低温熱源への放熱過程が必要です。したがって、海水や大気といった単一の熱源だけでは熱機関を作ることができません。低温熱源への放熱過程なしに、熱サイクルを回すことができないという主張を、熱力学第 2 法則（The second law of thermodynamics）と呼びます^{*29}。

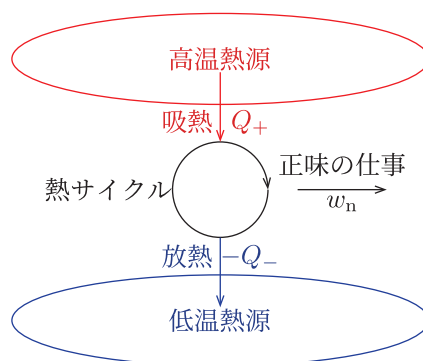


Fig.22 熱機関の概念図

^{*28} 外部からのエネルギーなしに永遠に仕事を取り出せる機関を第一種永久機関（Perpetual motion machine of the first kind）と呼びます。第一種永久機関はエネルギー保存則に反する機関です。

^{*29} 熱力学第 2 法則は様々な表現があり、今回はいわゆるケルビン表現（Kelvin statement）を用いました。その他『熱は、他に変化を伴わずに低温熱源から高温熱源に熱が移ることはない』という、クラウジウス表現（Clausius statement）もありますが、どちらも物理的に等価な内容です。『他に変化を伴わずに』、というのは『外部からの仕事なしに』という意味です。冷蔵庫などに付けられているコンプレッサーを用いれば、低温熱源（冷蔵庫）から高温熱源（室温空間）に熱を移動させることができますが、そういったものなしに熱が低温から高温に流れることはないということを主張しています。