例題 A-3

理想気体の定圧比熱 c_p と定積比熱 c_v との差は気体定数 R に等しいことを示せ．すなわち，

$$c_p - c_v = R \tag{1}$$

[解答]

物質の温度を $\mathrm{d}T$ [K] だけ上げるのに必要な熱量が $\mathrm{d}Q$ [J] であるとき，それらの比 $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T$ は物体の温度を１度上げるのに必要な熱量であり，**熱容量**とよばれる．

$$\text{熱容量：}\quad C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\ [\mathrm{J/K}] \tag{2}$$

しかし熱力学では，単位質量当たりの熱容量を**比熱**[1]とよぶのが普通である．

$$\text{比熱：}\quad c = \frac{\mathrm{d}Q}{m\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\ [\mathrm{J/(kg{\cdot}K)}] \tag{3}$$

固体や液体は，非圧縮性で体積は温度によりほとんど一義的に決まるので，比熱も一義的に決まるといってよい．しかし気体の場合は，圧縮性が大きく，同じ１度温めるにしても圧力と体積をどのように変えるかにより何通りもの温め方があり，それに応じて何通りもの比熱が定義できる．つまり，図１で温度 $T = T_0$ の状態 A から温度 $T = T_0 + \mathrm{d}T$ の等温線上にいく任意の変化はすべて $\mathrm{d}T$ だけ温めたことになるが，そのすべての変化に応じてそれぞれの比熱が定義される．

そこで，典型的な場合として，気体を体積を一定にして温める場合（図１の A→B）と，圧力を一定に保って温める場合（図１の A→C）について考える．

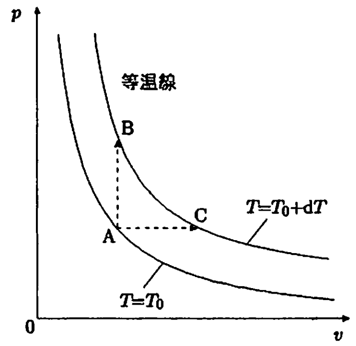

図 1: 定積比熱 c_v と定圧比熱 c_p

体積を一定にしたときの比熱を**定積比熱**といい，これを c_v [2] で表せば，

$$\text{定積比熱：}\quad c_v = \left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_v \tag{4}$$

---

[1]比熱の "比" は 1 [kg] 当たりという意味と考えればよい．

[2]熱力学では，下付き文字は一定にする変数を意味する．この c_v の場合は，体積 v を一定にしたときの比熱 c という意味である．

ここで，体積が一定（$\mathrm{d}v=0$）のとき（図1の変化 A→B），仕事 $\mathrm{d}w=p\mathrm{d}v=0$ であるので，熱力学の第一法則（式(??)）は $\mathrm{d}q=\mathrm{d}u$ となる．したがって，式(4)は次式のようになる．

$$c_v=\left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_v=\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\right) \tag{5}$$

一方，圧力を一定（$\mathrm{d}p=0$）にした場合（図1の変化 A→C）の比熱は**定圧比熱**といい，これを c_p で表す．

$$\text{定圧比熱：}\quad c_p=\left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_p \tag{6}$$

このような圧力が一定の変化は自由膨張（例題??参照）で起こるが，熱力学の第一法則（式(??)）から，

$$c_p=\left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_p=\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}+p\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_p \tag{7}$$

となるが[3]，分子運動論の観点から，理想気体に対しては，内部エネルギー u は温度 T のみの関数（$u=u(T)$）であるので，同じ温度の状態 B と C では内部エネルギーは等しく，式(5)の右辺と式(7)の右辺第一項の $(\mathrm{d}u/\mathrm{d}T)$ は互いに等しい[4]．したがって，

$$c_p=c_v+\underbrace{p\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_p}_{\text{自由膨張による仕事}} \tag{9}$$

ここで，理想気体の状態方程式(??)より，

$$v=\frac{RT}{p} \tag{10}$$

であるが，これを式(9)の右辺第二項に代入して，

$$c_p=c_v+p\left(\frac{R}{p}\right)=c_v+R \tag{11}$$

を得る．この式(11)を理想気体に対する**マイヤーの式**とよぶ[5]．

[3]詳細には，式(7)の右辺第二項は，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(pv)=v\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}+p\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}$ であるが，定圧（$\mathrm{d}p=0$）であるので，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(pv)=p\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_p$ となる．

[4]理想気体のとき，内部エネルギーは温度のみの関数であるので，

$$c_v=\frac{\mathrm{d}u(T)}{\mathrm{d}T}\quad\Leftrightarrow\quad u(T)=\int c_v\mathrm{d}T \tag{8}$$

[5]内部エネルギーは温度のみの関数であるから，温度 T_0 の A 点から温度 $T_0+\mathrm{d}T$ の等温線上のどの点にいく変化に対しても，内部エネルギーの変化はつねに

$$\mathrm{d}u=c_v\mathrm{d}T \tag{12}$$

で与えられる．つまり，理想気体 1 [kg] を 1 度温める熱のうち内部エネルギーの変化に使われる部分は体積が一定であろうとなかろうと常に c_v で，比熱の違いはもっぱら外にする仕事の違いによる．

覚えておこう（比熱とマイヤーの式）

定積比熱： $c_v = \left(\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_v = \left(\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\right)_v$ [J/(kg·K)] $\underset{\text{理想気体のとき}}{\Rightarrow}$ $\mathrm{d}u(T) = c_v \mathrm{d}T$ (13)

定圧比熱： $c_p = \left(\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_p$ [J/(kg·K)] (14)

マイヤーの式： $c_p = c_v + R$ （理想気体のとき） (15)

例題 A-13

理想気体のエントロピーを求めよ．

[解答]

まず，エントロピーと熱力学の第 1 法則について復習しておく．状態 0 から状態 1 まで変化するとき，エントロピー（$\mathrm{d}s = \mathrm{d}q/T$）は，

$$
\begin{cases}
s_1 - s_0 = \displaystyle\int_0^1 \underbrace{\frac{\mathrm{d}q}{T}}_{\text{自分の温度 } T = \text{ 相手の温度 } T} & \text{（可逆変化のとき）} \\[2ex]
s_1 - s_0 > \displaystyle\int_0^1 \frac{\mathrm{d}q}{T} & \text{（不可逆変化のとき）}
\end{cases}
\tag{16}
$$

であり [6]，熱力学の第 1 法則（式 (??)）

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v \tag{17}$$

は理想気体のとき，内部エネルギーが $\mathrm{d}u = c_v\,\mathrm{d}T$ であるので，

$$\mathrm{d}q = c_v\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}v \tag{18}$$

であった．したがって，理想気体の可逆変化のとき，式 (18) を式 (16) の第 1 式に代入して，

$$s_1 - s_0 = \int_0^1 \frac{c_v\,\mathrm{d}T}{T} + \int_0^1 \frac{p\,\mathrm{d}v}{T} \tag{19}$$

となるが，式 (19) の右辺第二項には，理想気体の状態方程式 (??)

$$pv = RT \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v} \tag{20}$$

[6] 気体分子運動論によれば，$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T$ より，作業物質の温度 T は気体分子の運動速度に比例する（$v \propto T$）．ただし，m は気体分子 1 個の質量，v はその運動速度，$\frac{R}{N_A} = k$ は気体分子 1 個あたりの気体定数である．

を用い，さらに状態 0 での温度を T_0，体積を v_0 とし，状態 1 での温度を T_1，体積を v_1 とすると，式 (19) は積分でき，次式のようになる．

$$s_1 - s_0 = \underbrace{c_v \ln \frac{T_1}{T_0}}_{T\text{ が上がれば } s \text{ は増大する}} + \underbrace{R \ln \frac{v_1}{v_0}}_{v\text{ が増えれば } s \text{ は増大する}} \tag{21}$$

さらに，可逆断熱変化（$\mathrm{d}q = 0$）である場合，エントロピーの変化もゼロとなり（$\mathrm{d}s = \mathrm{d}q/T = 0$），理想気体に対するマイヤーの式 (15) と比熱比 κ（式 (??)）の関係

$$\left.\begin{aligned} c_p - c_v &= R \\ \kappa &= \frac{c_p}{c_v} \end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \tag{22}$$

から得られる $c_v = R/(\kappa - 1)$ を，式 (21) に代入して，

$$\underbrace{s_1 - s_0}_{=0} = \frac{R}{\kappa - 1} \ln \frac{T_1}{T_0} + R \ln \frac{v_1}{v_0} \quad \Leftrightarrow \quad \ln \frac{T_1}{T_0} + (\kappa - 1) \ln \frac{v_1}{v_0} = 0 \tag{23}$$

したがって，式 (23) から，ポアソンの公式 (??)：

$$T_0 v_0^{\kappa - 1} = T_1 v_1^{\kappa - 1} = \text{一定} \tag{24}$$

が得られる．

次に，式 (21) より温度 T の項（T_1/T_0）を消去してみよう．そのために，状態 0 と状態 1 における理想気体の状態方程式 (??) より得られる関係

$$\left.\begin{aligned} p_0 v_0 = R T_0 \quad &\Leftrightarrow \quad T_0 = \frac{p_0 v_0}{R} \\ p_1 v_1 = R T_1 \quad &\Leftrightarrow \quad T_1 = \frac{p_1 v_1}{R} \end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{p_1 v_1}{R} \times \frac{R}{p_0 v_0} = \frac{p_1}{p_0} \times \frac{v_1}{v_0} \tag{25}$$

を式 (21) に代入して，

$$\begin{aligned} s_1 - s_0 &= c_v \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \times \frac{v_1}{v_0} \right) + R \ln \frac{v_1}{v_0} = c_v \ln \frac{p_1}{p_0} + c_v \ln \frac{v_1}{v_0} + R \ln \frac{v_1}{v_0} \\ &= c_v \ln \frac{p_1}{p_0} + \underbrace{(c_v + R)}_{=c_p} \ln \frac{v_1}{v_0} = c_v \ln \frac{p_1}{p_0} + c_p \ln \frac{v_1}{v_0} \end{aligned} \tag{26}$$

を得る．ただし，上式では，最後にマイヤーの式 (15) を用いている．さらに，断熱変化 ($\mathrm{d}q = 0$) のとき，エントロピーの変化（$\mathrm{d}s = s_1 - s_0$）もゼロであるので，式 (26) は

$$0 = c_v \ln \frac{p_1}{p_0} + c_p \ln \frac{v_1}{v_0} \tag{27}$$

となり，両辺を c_v で割って，比熱比 $\kappa = c_p/c_v$ に注意すると，

$$0 = \ln \frac{p_1}{p_0} + \underbrace{\frac{c_p}{c_v}}_{=\kappa} \ln \frac{v_1}{v_0} = \ln \frac{p_1}{p_0} + \kappa \ln \frac{v_1}{v_0} \tag{28}$$

同様にして，式 (21) より体積 v の項（v_1/v_0）を消去すれば，次式の関係が得られる．各自で試してみよ．

$$s_1 - s_0 = c_p \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{p_1}{p_0} \tag{29}$$

理想気体のエントロピー

$$s_1 - s_0 = \underbrace{c_v \ln \frac{T_1}{T_0}}_{T\text{が上がれば}s\text{は増大する}} + \underbrace{R \ln \frac{v_1}{v_0}}_{v\text{が増えれば}s\text{は増大する}} \tag{30}$$

$$s_1 - s_0 = c_v \ln \frac{p_1}{p_0} + c_p \ln \frac{v_1}{v_0} \tag{31}$$

$$s_1 - s_0 = \underbrace{c_p \ln \frac{T_1}{T_0}}_{T\text{が上がれば}s\text{は増大する}} - \underbrace{R \ln \frac{p_1}{p_0}}_{p\text{が上がれば}s\text{は減少する}} \tag{32}$$

例題 A-15

図 2 のように，圧力 p_0，絶対温度 T_0 の環境と平衡状態にある質量 m の物体を，絶対温度 T_1 ($> T_0$) の熱源に接触させて絶対温度 T_1 の新しい平衡状態になるまで放置する．そのとき，次の問に答えよ．ただし，この物体の定圧比熱 c_p は一定とする．

(1) この物体が熱源から吸収した熱量 Q およびその過程で増加した物体のエントロピー ΔS を求めよ．

(2) 問 (1) で求めた物体のエントロピーの増加量 ΔS は熱源が失ったエントロピー $\Delta S'$ よりも大きいことを確かめよ．

(3) この物体を高温熱源，環境を低温熱源として可逆機関を運転する．物体の絶対温度が再び T_0 になるまでに可逆機関で得られる仕事 W は次式で与えられることを示せ．

$$W = Q - T_0 \Delta S \tag{33}$$

(4) 問 (3) で得られる仕事 W は，物体の内部エネルギー U，エントロピー S，体積 V を用いて

$$W = U_1 + p_0 V_1 - T_0 S_1 - (U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0) \tag{34}$$

と表されることを示せ．ただし，添え字 0 と 1 はそれぞれ絶対温度が T_0，T_1 と対応する量を表す．

[解答]

(1) 定圧比熱の定義（$c_p = \mathrm{d}Q/(m\,\mathrm{d}T)$）より，物体が熱源から吸収した熱量 Q は，

$$Q = mc_p (T_1 - T_0) \tag{35}$$

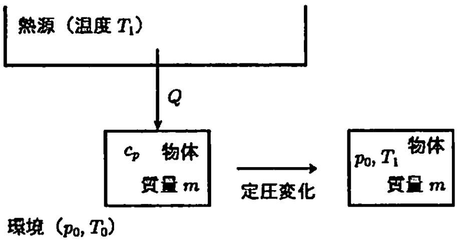

図 2: 問題 A-15

また，この間のエントロピーの増加量は，$\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q/T$ より，

$$\Delta S = \int_0^1 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_0^1 \frac{\overbrace{mc_p\,\mathrm{d}T}^{\mathrm{d}Q=mc_p\,\mathrm{d}T}}{T} = mc_p \ln \frac{T_1}{T_0} \tag{36}$$

ここで，状態 0 から状態 1 に変化する途中過程について調べてみよう．過程 $0 \to 1$ の途中のエントロピーを S，温度を T とすると，式 (36) より，

$$S - S_0 = mc_p \ln \frac{T}{T_0} \quad \Leftrightarrow \quad T = T_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{mc_p}\right) \tag{37}$$

つまり，状態 0 から状態 1 への変化は，図 3 の T-S 線図上で，指数関数的に増加することが分かる．このことは，また後ほど検討するので，頭にとどめておいて頂きたい．

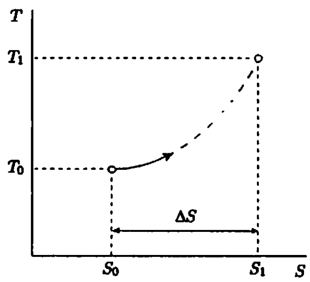

図 3: 過程 $1 \to 2$ の T-S 線図

(2) 熱源のエントロピーの変化量（減少量）$\Delta S'$ は，

$$|\Delta S'| = \int_0^1 \frac{\mathrm{d}Q}{T_1} = \frac{mc_p(T_1 - T_0)}{T_1} \tag{38}$$

であるので（ただし，上式では式 (35) を用いている），$\Delta S - \Delta S'$ は

$$\Delta S - |\Delta S'| = \underbrace{mc_p \ln \frac{T_1}{T_0}}_{\text{物体のエントロピーの増加量}} - \underbrace{mc_p \frac{T_1 - T_0}{T_1}}_{\text{熱源のエントロピーの減少量}} \tag{39}$$

となるが，$\ln(T_1/T_0) = -\ln(T_0/T_1)$ であることに注意すると，式 (39) は次式のように整理される．

$$\Delta S - |\Delta S'| = mc_p \left[\left(\frac{T_0}{T_1} - 1\right) - \ln \frac{T_0}{T_1}\right] \tag{40}$$

題意を証明するには，式 (40) が正になることを示せばよいので，簡単のため，$x \equiv T_0/T_1$ とおき，$f(x) = \Delta S - |\Delta S'|$ とすると，式 (40) は

$$f(x) = x - 1 - \ln x \tag{41}$$

のように簡単に記述される．この式 (41) がつねに正であることを示すために，式 (41) を x で微分し，その導関数について調べてみよう．そのとき，

$$f'(x) = 1 - \frac{1}{x} = \frac{x-1}{x} \tag{42}$$

上式の導関数は，表 1 のように，$x > 1$ で $f'(x) > 0$，$x < 1$ で $f'(x) < 0$ となるので，$x = 1$（つまり，$T_0 = T_1$）のとき極小値をとり，$f(1) = 0$ である．つまり，

$$f(x) = \Delta S - |\Delta S'| \geqslant 0 \tag{43}$$

が証明された．

表 1: 導関数 $f'(x)$ の増減表

x	0		1	
$f'(x) =$ 熱源		↘		↗
$f(x)$		+	0	+

(3) 題意を図示すると図 4 のようになる．ここで注意しなければならないことは，図 4 の系全体で考えると，その中には不可逆過程が存在しないので，この系全体ではエントロピーは一定でなければならない．つまり，

$$\underbrace{-\Delta S}_{\text{物体が失ったエントロピー}} + \underbrace{\frac{Q'}{T_0}}_{\text{環境が得たエントロピー}} = 0 \tag{44}$$

ここで，可逆機関がする仕事 W は $W = Q - Q'$ であるので（式 (??) 参照），式 (44) は

$$W = Q - T_0\Delta S \tag{45}$$

となり，与えた熱量 Q が $T_0\Delta S$ だけ仕事に変われないことが分かる．この $W = Q - T_0\Delta S$ を**有効エネルギー**またはエクセル・エネルギー（**エクセルギー**）という．この関係を図 3 で示した T-S 線図の面積で表すと，図 5 のようになる．

別解： 質量 m の物体が，可逆機関に熱量を与え，温度 T_1 から T_0 になる途中の状態について考える．その途中における，物体の温度を T，可逆機関に与える熱量を $\mathrm{d}Q$ とし，可逆機関が環境に放出する熱量を $\mathrm{d}Q'$ とする．そのとき，カルノー・サイクルがする仕事 $\mathrm{d}W$ と熱効率 η は，

$$\text{物体} \to \text{可逆機関：} \quad \eta = \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}Q} = 1 - \frac{T_0}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}W}{T - T_0} = \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{46}$$

$$\text{可逆機関} \to \text{環境：} \quad \eta = \frac{-\mathrm{d}W}{\mathrm{d}Q'} = 1 - \frac{T}{T_0} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}W}{T - T_0} = \frac{\mathrm{d}Q'}{T_0} \tag{47}$$

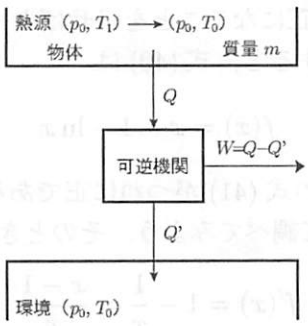

図 4: 例題 A-15 (3)

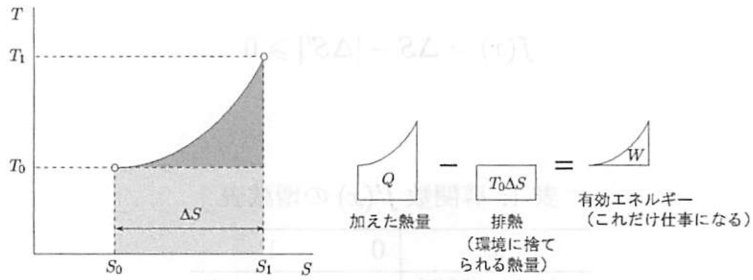

図 5: 有効エネルギー（エクセルギー）

であったので，式 (46) と式 (48) から，

$$\frac{\mathrm{d}W}{T-T_0}=\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\frac{\mathrm{d}Q'}{T_0} \tag{48}$$

ここで，$\mathrm{d}W=\mathrm{d}Q-\mathrm{d}Q'$ であるので，式 (48) の第 2，第 3 項を用いて，

$$\mathrm{d}W=\mathrm{d}Q-\mathrm{d}Q'=\mathrm{d}Q-T_0\frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{49}$$

となる．最後に，式 (49) を積分して，

$$W=Q-T_0\underbrace{\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}}_{=\Delta S} \tag{50}$$

となり，このようにしても式 (45) が得られることが分かる．

(4) 問 (3) の過程 $0\to 1$ に対して，熱力学の第 1 法則（$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}U+p_0\,\mathrm{d}V$）を適用すると，

$$Q=U_1-U_0+p_0\,(V_1-V_0) \tag{51}$$

となる．他方，式 (45) より，有効エネルギーは

$$W=Q-T_0\underbrace{\Delta S}_{=S_1-S_0} \tag{52}$$

であるので，式 (52) の Q に式 (51) を代入して，

$$\begin{aligned} W &= U_1 - U_0 + p_0 (V_1 - V_0) - T_0 (S_1 - S_0) \\ &= (U_1 + p_0 V_1 - T_0 S_1) - (U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0) \end{aligned} \tag{53}$$

を得る．

なお，式 (53) に関連して，エンタルピー H，ヘルムホルツの自由エネルギー F，ギブスの自由エネルギー G はそれぞれ次のように定義される．

$$\text{エンタルピー：} \quad H = U + PV \tag{54}$$

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー：} \quad F = U - TS \tag{55}$$

$$\text{ギブスの自由エネルギー：} \quad G = U + PV - TS \tag{56}$$

覚えておこう（エンタルピーと，ギブスとヘルムホルツの自由エネルギー）

$$\text{エンタルピー：} \quad H = U + PV \tag{57}$$

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー：} \quad F = U - TS \tag{58}$$

$$\text{ギブスの自由エネルギー：} \quad G = U + PV - TS \tag{59}$$

覚えておこう（エクセルギー）

エクセルギー（exergy = ex- + energy）とは，周囲（環境）と非平衡にある系が周囲と接触し平衡状態に達するまでに発生可能な最大仕事のことである．

たとえば，ピストン・シリンダのように体積が可変の系が外部にする仕事は，可逆過程では次のように表すことができる（ここでは体積変化による仕事だけを分離して考えているので，体積変化させるための熱の出入りは考えていないことに注意せよ）．

$$\mathrm{d}w = p\,\mathrm{d}v \tag{60}$$

あるいは，状態 $1 \to 2$ に対して，

$$w = \int_1^2 p\,\mathrm{d}v \tag{61}$$

この場合 w は，外部に対しての**絶対仕事**である（真空に対しての）．それに対し，図 6（左図）に示したように，圧力 p_1（状態 1）から大気圧 p_a（状態 2）まで可逆的に膨張させたときに外部にする正味の仕事 w_{net} は次のようになる．

$$w_{\mathrm{net}} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}v - p_a(v_2 - v_1) = \int_1^2 (p - p_a)\mathrm{d}v \equiv E_V \tag{62}$$

微分形で表現すれば，

$$\mathrm{d}E_V = \mathrm{d}w_{\mathrm{net}} = \mathrm{d}w - p_a\,\mathrm{d}v = (p - p_a)\mathrm{d}v \tag{63}$$

となる．この正味の最大仕事が，体積変化によるエクセルギー E_V に対応する．式 (63) は絶対仕事の式 (61) から，$p_a(v_2 - v_1)$ の項を引いている．この項は，ピストンが内外の圧力差無しに大気を排除するだけで有効な仕事として利用できず，正味の最大仕事に含めることはできない．このことを示したのが図 6（左図）であり，系の圧力が大気圧より低い場合も同様に扱う必要がある．

サイクルで発生する仕事を計算する場合には絶対仕事を用いているが，サイクルではもとの状態に戻る過程があり，$p_a(v_2 - v_1)$ の項はつねにキャンセルされるため，真空に対してなす仕事分は問題にならない．これに対して，エクセルギーの場合には，必ずしもサイクルを前提としない 1 回の過程を対象にしているため，この項を差し引く必要がある（図 6（右図）参照）．したがって，大気圧との力学的非平衡（圧力差）を利用する系のエクセルギーは，式 (62) および式 (63) で表され，周囲圧力 p_a の影響を受ける．pv 仕事のエクセルギーは常に圧力を $p - p_a$ の差で考えればよい．

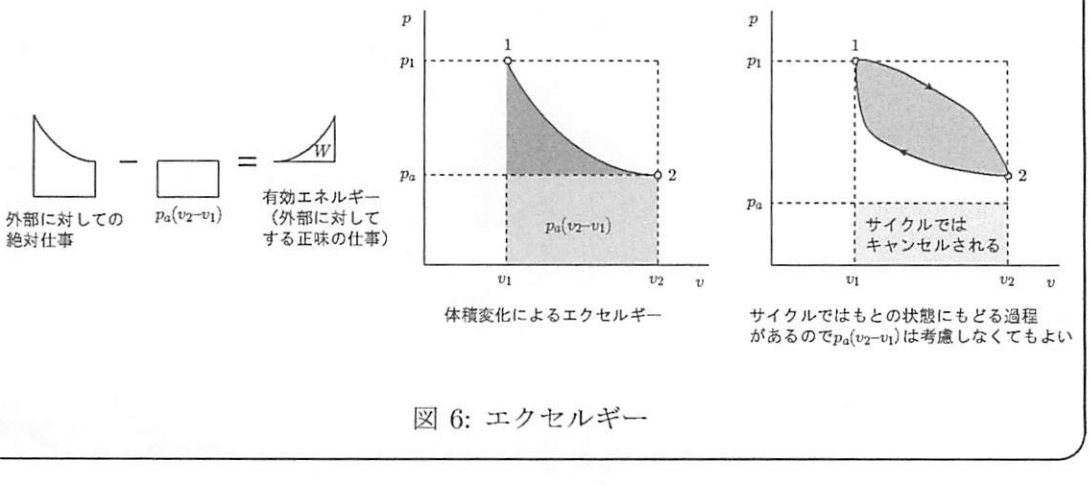

図 6: エクセルギー