例題 A-2

図 1 のように，質量 m の理理想気体をなめらかに動くピストンでシリンダに閉じ込める．そして，温度を一定に保ちながら準静的に[1]その体積を V_1 から V_2 まで膨張させるときに得られる仕事 W を求めよ．

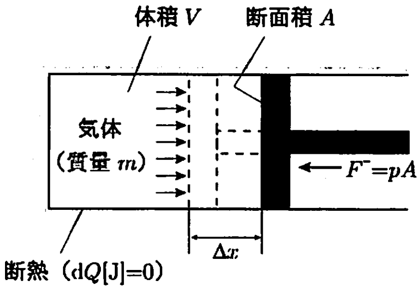

図 1: ピストンの準静的過程における仕事

[解答]

シリンダ内の気体が，準静的にその体積を V_1 から V_2 まで膨張させるときに得られる仕 W は

$$W = F\Delta x = pA\Delta x = p\Delta V = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = (\text{図 2 の影の部分の面積}) \tag{1}$$

であるが[2]，圧力 p は気体の状態方程式 (??) から，

$$p = \frac{mRT}{V} \tag{2}$$

のように記述されるので，式 (2) を式 (1) に代入して，仕事 W は次式のように求められる．

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT}{V}\mathrm{d}V = mRT\Big[\ln V\Big]_{V_1}^{V_2} = mRT\,(\ln V_2 - \ln V_1) \\ &= mRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

状態量： 系が熱力学的に平衡である場合，その系の状態は圧力や温度などによって表すことができる．このような状態を表す量を状態量という．状態量には，示量変数と示強変数の 2 種類がある．

- **示量変数：** 物体の分量に比例する状態量（たとえば，体積，質量，エントロピー，エンタルピー，内部エネルギー）

[1]「準静的に」とは，ピストンが各瞬間事実上つりあいを保ちながら，ジリジリとゆっくり膨張する状態をいう．

[2] このことから，同じ V_1 から V_2 への変化に対しても，仕事は圧力の大きい状態を通るほど大きく，一般に変化の経路（V_1 と V_2 をつなぐ曲線）が異なれば仕事量も異なることが分かる（経路積分という）．

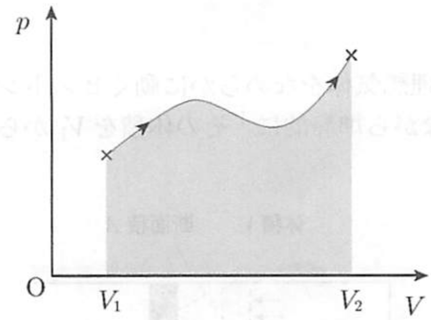

図 2: p-V 線図での仕事：$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$

- **示強変数：** 物体の分量に関係のない状態量（たとえば，圧力，温度）

熱力学の第一法則： 「熱と仕事は交換可能であり，熱はエネルギーの一つの形態である.（分子運動論的に）熱が熱運動のエネルギーの流れであるとみれば，系に加えられたエネルギーの一部が，外にする仕事に使われ，残りが系自体のもつエネルギー（内部エネルギー）の変化に使われる」この熱力学の第一法則は次式のように表される.

$$\underbrace{\mathrm{d}Q}_{\text{外から加える熱量}} = \underbrace{\mathrm{d}U}_{\text{内部に蓄える内部エネルギー}} + \overbrace{\underbrace{\mathrm{d}W}_{\text{外へ出す仕事}}}^{=p\mathrm{d}V} \tag{4}$$

式 (4) を単位質量（1 [kg]）当たりで記述すると，それぞれの変数（熱量 Q [J]，内部エネルギー U [J]，体積 V [m^3]，仕事 W [J]）を小文字にして[3]

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + \underbrace{\mathrm{d}w}_{=p\mathrm{d}v} \tag{5}$$

例えば，図 1 のように，シリンダ壁面が外からの熱を遮断されている（断熱（$dQ = 0$）という）場合，式 (4) より，シリンダ内の気体の内部エネルギーの増分 $\mathrm{d}U$ は

$$\mathrm{d}U = -\mathrm{d}W \tag{6}$$

となり，シリンダ内の気体は，外部にする仕事の分だけ，内部エネルギーを失うことになる.

[3] それぞれの変数の大文字と小文字の関係は，気体の質量を m [kg] として，q [J/kg] $= Q/m$，u [J/kg] $= U/m$，v [m^3/kg] $= V/m$，w [J/kg] $= W/m$ である．このように単位質量当たりにするのは，後述する比熱（単位質量あたりの熱容量で，単位は [J/(kg·K)]）を扱うときに便利だからである．なお，比熱の "比" は「単位質量あたり」の意味と考えれば理解しやすい．したがって，単位質量あたりの気体体積 $v = V/m$ [m^3/kg] は**比体積**といわれる.

覚えておこう（熱力学の第一法則）

熱力学の第一法則（単位質量当たり）：

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\underbrace{\mathrm{d}q}_{\underline{\text{外から加える}}\ \text{熱量 [J/kg]}} = \underbrace{\mathrm{d}u}_{\underline{\text{内部に蓄える}}\ \text{内部エネルギー [J/kg]}} + \overbrace{\underbrace{\mathrm{d}w}_{\underline{\text{外へ出す}}\ \text{仕事 [J/kg]}}}^{=p\mathrm{d}v} \\
&\underset{\text{理想気体のとき}}{\Rightarrow} \quad \mathrm{d}q = \underbrace{c_v\mathrm{d}T}_{\text{内部エネルギー}} + \underbrace{\mathrm{d}w}_{=p\mathrm{d}v}
\end{aligned}
\right. \tag{7}
$$

式 (7) の第二式は，理想気体のとき，内部エネルギーは $\mathrm{d}u = c_v\mathrm{d}T$ となることによる（式 (??) 参照）．ただし，c_v は定積比熱，T は絶対温度である．

$$
\text{仕事：}\quad w = \oint_C p\,\mathrm{d}v = \text{（図 3 の影の部分の面積）} \tag{8}
$$

式 (8) の積分の経路には注意が必要である．図 3（上図）の経路の場合，仕事 w は正（外部に仕事をする）となるが，図 3（下図）の経路の場合，仕事 w は負（外部から仕事をされる）となる．

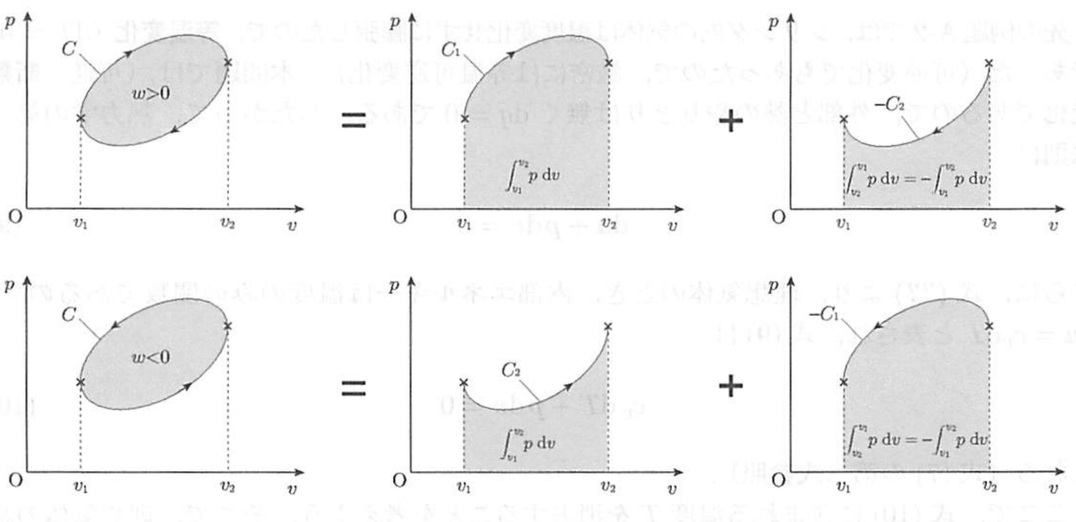

図 3: p-v 線図での仕事

例題 A-4

理想気体の可逆断熱変化を調べよ．

[解答]

図 4 のようなシリンダ内に閉じ込められた気体を例にとって考えよう．

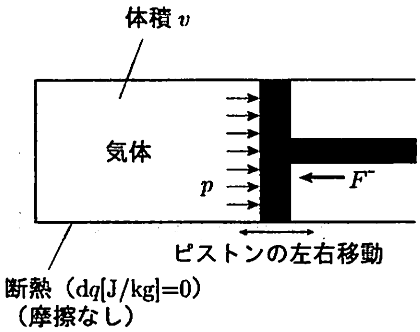

図 4: ピストンの準静的過程における仕事（可逆断熱変化）

先の例題 A-2 では，シリンダ内の気体は温度変化せずに膨張したので，**等温変化**（$\mathrm{d}T = 0$）であった（可逆変化でもあったので，厳密には等温可逆変化）．本問題では，（可逆）**断熱変化**であるので，外部と熱のやりとりは無く $\mathrm{d}q = 0$ である．したがって，熱力学の第一法則は

$$\mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v = 0 \tag{9}$$

さらに，式 (??) より，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，$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T$ と表され，式 (9) は

$$c_v\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}v = 0 \tag{10}$$

となる（式 (7) の第二式参照）．

ここで，式 (10) に含まれる温度 T を消去することを考えよう．そこで，理想気体の状態方程式 (??) を考えると，

$$pv = RT \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{pv}{R} \tag{11}$$

であるが，これを式 (10) に用いるために，微分すると（積の微分），

$$\mathrm{d}T = \frac{p\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}p}{R} \tag{12}$$

となるので，式 (12) を式 (10) に代入して，

$$\frac{c_v}{R}(p\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}p) + p\mathrm{d}v = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (c_v + R)\,p\,\mathrm{d}v + c_v v\,\mathrm{d}p = 0 \tag{13}$$

v らない 表式を消していく！！

ここで，理想気体に対するマイヤーの関係式 (??) を利用すると，式 (13) は

$$c_p p\,\mathrm{d}v + c_v v\,\mathrm{d}p = 0 \tag{14}$$

式 (14) の両辺を c_v で割り，比熱比として

$$\kappa \equiv c_p/c_v > 1 \tag{15}$$

を定義すると[4]，

$$\kappa p\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}p = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \kappa\frac{\mathrm{d}v}{v} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0 \tag{19}$$

式 (19) を積分すると，

$$\underbrace{\kappa \ln v}_{=\ln v^{\kappa}} + \ln p = \text{一定} \quad \Leftrightarrow \quad \ln pv^{\kappa} = \text{一定} \quad \Leftrightarrow \quad pv^{\kappa} = \text{一定} \tag{20}$$

いま，式 (20) の一定値を A とおくと，式 (20) は $p = Av^{-\kappa}$ である．一方，等温変化のとき，状態方程式は $pv = RT =$ 一定 であるので，一定値を B とおけば，$p = Bv^{-1}$ である．したがって，断熱変化と等温変化の $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}v)$ を比較すると，

$$\text{断熱変化：} \quad \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_{\text{断熱}} = -\kappa\frac{p}{v} \tag{21a}$$

$$\text{等温変化：} \quad \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_{\text{等温}} = -\frac{p}{v} \tag{21b}$$

となるが，$\kappa = c_p/c_v > 1$ であるので，

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_{\text{断熱}} < \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_{\text{等温}} < 0 \tag{22}$$

つまり，断熱線と等温線ともに下り勾配だが，断熱線のほうが急である（図 5 参照）．

---

[4]マイヤーの関係式 (??) より，$c_p > c_v$ である．
この κ の値は，分子運動論から，

$$\kappa = \begin{cases} \frac{5}{3}\,(\text{単原子分子})：c_v = \frac{3}{2}R, \quad c_p = \frac{5}{2}R \\ \frac{7}{5}\,(2\,\text{原子分子})：c_v = \frac{5}{2}R, \quad c_p = \frac{7}{2}R \\ \frac{4}{3}\,(3\,\text{原子分子})：c_v = 3R, \quad c_p = 4R \end{cases} \tag{16}$$

これは，次のように導かれる．例えば，単原子分子の場合，式 (??) より，$\mathrm{d}U = (3+f)nR\mathrm{d}T/2$，これを理想気体の内部エネルギー $\mathrm{d}U = nc_v\,\mathrm{d}T$ と比べて，$c_v = \frac{(3+f)}{2}R$，とくに単原子分子では $f = 0$ として，

$$c_v = \frac{3}{2}R, \quad c_p = c_v + R = \frac{5}{2}R \tag{17}$$

さらに，常温の 2 原子分子では，$f = 2$ として，

$$c_v = \frac{5}{2}R, \quad c_p = c_v + R = \frac{7}{2}R, \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1.4 \tag{18}$$

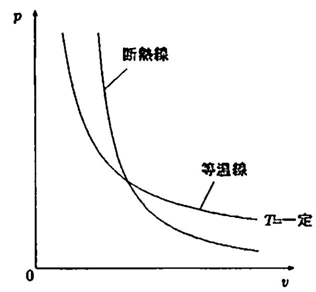

図 5: p-v 線図（断熱変化と等温変化の比較）

理想気体の状態方程式 (??) を用いて，式 (20) の圧力 p を温度 T に変換すると，

$$\left.\begin{aligned} pv^{\kappa} &= 一定 \\ v &= \frac{RT}{p} \end{aligned}\right\} \quad \Leftrightarrow \quad Tv^{\kappa-1} = 一定 \tag{23}$$

を得る．この式 (23) と式 (20) を**ポアソンの公式**という [5]．

最後に，理想気体に対するマイヤーの関係式 (??) と式 (15) より，

$$c_v = \frac{1}{\kappa-1}R, \qquad c_p = \frac{\kappa}{\kappa-1}R \tag{24}$$

となる．

覚えておこう（可逆断熱変化におけるポアソンの公式）

$$pv^{\kappa} = 一定 \tag{25}$$

$$Tv^{\kappa-1} = 一定 \tag{26}$$

ただし，比熱比 $\kappa = c_p/c_v > 1$ である．

[5] ポアソンの公式は，その導き方から分かるように「ゆっくりした（準静的な）」，それゆえ可逆的な断熱変化に対してのみ成り立つ．したがって，たとえば図 6 で真ん中にある弁を開いて左側の気体の体積を 2 倍にするような変化は，たしかに断熱変化ではあるが，急激で非可逆な変化だから，ポアソンの公式は適用できない．

実際この場合，気体は外部に仕事をしないから，理想気体では $du(T) = 0$ となり，温度は変わらない．

実は，現実の気体ではわずかに分子間引力が働くから，その引力にうちかって分子間隔が広がるのに仕事を必要とし，その結果わずかに温度が下がる．これを**ジュール・トムソン効果**という（圧縮した気体を急激に膨張させて低温をつくる冷蔵庫の作動原理である．この場合の気体は，理想気体ではない）．

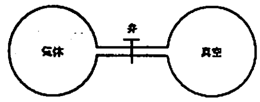

図 6: ジュール・トムソン効果