

第3章 熱力学の第一法則

熱力学の第一法則は、言ってみればエネルギー保存則にすぎないが、マクロな純力学的エネルギー概念ではうまく捉えきれない種類の「エネルギー」も取り込んで、エネルギーとその保存の概念を大幅に拡張したところに大胆さがある。

3.1 純力学的には捉えがたいエネルギー

典型的な例として、摩擦があるときには純力学的エネルギーは保存されず、他のエネルギー（熱エネルギー）に転化されるという現象がある。これを最も簡単な単振動の場合に見てみる。

1次元のバネの運動方程式:

摩擦がない場合:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -kx(t) \quad k = \text{バネ定数} \quad (3.1)$$

書き直すと、

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.2)$$

初期条件が $x(t) = 0, \dot{x}(0) = v_0$ の解は

$$x = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t \quad (\dot{x} = v_0 \cos \omega t) \quad (3.3)$$

エネルギー保存

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m v_0^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{2} k \frac{v_0^2}{\omega^2} \sin^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} m v_0^2 (\cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t) = \frac{1}{2} m v_0^2 = \text{一定} \end{aligned} \quad (3.4)$$

速度に比例する摩擦力が働く場合:

運動方程式は

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx - \alpha \dot{x} \quad \alpha > 0 \quad (3.5)$$

この時、系のエネルギーが保存するかどうか見てみる。(次のように考えれば解を求める必要はない。)

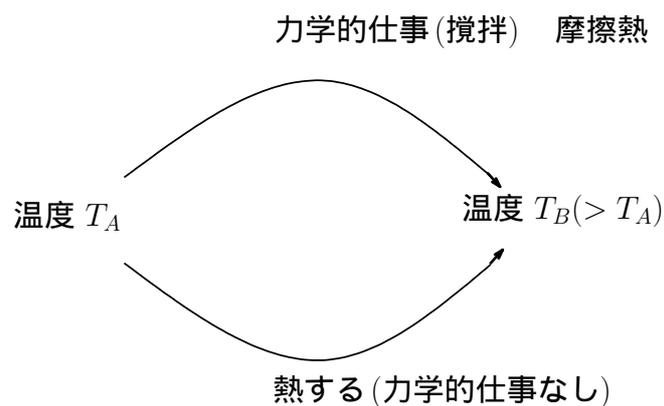
$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 \right) \\ &= m \ddot{x} \dot{x} + k x \dot{x} = (m \ddot{x} + kx) \dot{x} \\ &= -\alpha \dot{x}^2 = -\alpha \dot{x}^2 < 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

従って、振動子のエネルギーは必ず減少する。⇒ 摩擦熱に転化される。

- 同様の考えを電子の流れに適用すれば、いわゆる抵抗による Joule 熱を得る。

□ Joule の実験 :

1843 年: Joule は溶液を用いて次のような実験を行い、いわゆる熱の仕事当量を測定することに成功した。



これにより、力学的エネルギーと同等の資格で「熱エネルギー」を認めねばならない。

3.2 熱力学の第一法則

3.2.1 系の内部エネルギーの定義

内部エネルギー U :

- ミクロな立場 から言うと、系の構成要素の持っている運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和のこと
- マクロな熱力学の立場 からは、単に「系に蓄えられているエネルギー」であり、そういう量があると仮定していると言って良い。

- 内部エネルギーの決定法: エネルギーの原点の取り方には不定性があるから、ひとつの基準状態 O の内部エネルギーは勝手な値 U_O に取って良い。

この基準状態 O に外部から、断熱的に (adiabatic) 仕事 $(-W_A)$ を加えて、状態 A になったとすると、通常の意味でのエネルギー保存則より、状態 A の内部エネルギーは

$$U_A \equiv U_O + (-W_A) \quad (3.7)$$

$$\text{同様に } U_B \equiv U_O + (-W_B) \quad (3.8)$$

と定義される。

- 仕事 W_A は、常に系自体が外界になす仕事という観点から定義する。
- 「断熱的」= 断熱壁に囲まれた状況で、という意味。
「断熱壁」= 系の温度がその外側の状況に影響されないような壁。力学的仕事以外のエネルギーのやりとりを遮断する壁。
- 以下断熱的变化を $A \xrightarrow{\text{ad}} B$ のように書く。

以上より、 $A \xrightarrow{\text{ad}} B$ に対して

$$\Delta U = U_B - U_A = \underbrace{-\Delta W}_{\text{外部から受けた仕事}} = -(W_B - W_A) \quad (3.9)$$

3.2.2 熱力学第一法則

一般の(断熱的ではない)変化に対しては, $\Delta U + \Delta W \neq 0$ となり、力学的なエネルギーは保存しない。しかし、全体のエネルギーは保存すると仮定すると、残りのエネルギーを「熱的エネルギー」として、次のように書くことができる。

$$\Delta U + \Delta W = \Delta Q = \text{系が外部から受け取った熱量} \quad (3.10)$$

$$\text{or } \Delta U = -\Delta W + \Delta Q = \text{系が外部から受けたエネルギー} \quad (3.11)$$

$\Delta U =$ 系の内部エネルギーの変化

$\Delta W =$ 系が外部に対して なした力学的仕事

(断熱状態では、 $\Delta W > 0$ ならば、 $\Delta U < 0$ となり、 $\Delta U + \Delta W = 0$ となる。)

3.2.3 Calorimetric な熱量の定義と換算

熱量の測り方と単位： 熱量自体の単位はかなり勝手にとって良い。一つの単位は、

1 気圧で 14.5°C の水 1g を 15.5°C にするのに要する熱量 $\equiv 1 \text{ calorie}$

実際は、1 カロリーがどれほどのエネルギーと等価なのかを、断熱環境で Joule の実験を行うことにより、測らなければならない。

結果

$$\text{熱の仕事当量} \quad 1 \text{ calorie} = 4.185 \times 10^7 \text{ erg} = 4.185 \text{ Joule} \quad (3.12)$$

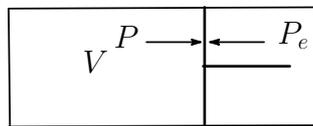
4.185 J \simeq 1 Kg のものを地上で 40cm ほど持ち上げるのに要するエネルギー (mgh)

(物理量としては、カロリーはもはやほとんど用いられず Joule が使われる。)

3.2.4 無限小準静過程に対する第一法則の形

しばらくは、簡単のため気体を念頭におき、仕事として、ピストンによる仕切板の移動によるものを考える。

(一般の状況では、電磁気的な仕事等もあるが、今は考えない。)



準静過程では、外圧 P_e と系自体の圧力 P が釣り合った状態で変化が起こる。すなわち大きさとして $P_e = P$ として良い。

特に、無限小の過程を考えることは有用である。このとき、外界が系に対してなした仕事は

$$-dW = -P_e dV = -P dV, \quad dV = \text{系の体積変化} \quad (3.13)$$

ゆえ、第一法則はこの場合次のように表される

$$dU + \underbrace{P dV}_{dW} = d'Q = \text{系が受け取った無限小の熱量} \quad (3.14)$$

d' の説明は以下で行う。この式の意味を明確に理解するには、「偏微分」と「全微分」の概念を説明する必要がある。

3.2.5 偏微分と全微分

□ 偏微分 (partial derivative or partial differentiation):

2変数 x, y の関数 $f(x, y)$ を考える。このとき各々の変数に関する微分が自然に定義される。これが偏微分である。

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \equiv \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \quad (3.16)$$

3変数以上の場合も全く同様。

微分しない変数は止めていることに注意。熱力学では、何を止めているかを明示して、しばしば次のように書く。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \quad (3.17)$$

偏微分の例 :

$$f(x, y) = x^m y^n \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} = mx^{m-1}y^n \\ \frac{\partial f}{\partial y} = nx^m y^{n-1} \end{cases} \quad (3.18)$$

□ 全微分 (total differential) の定義 :

関数 $f(x, y)$ に対して、 x, y を両方とも微小に変化させたときの関数の値の微小な変化分、すなわち $f(x + dx, y + dy) - f(x, y)$ 、を考える。この計算は次のように2つのプロセスに分けて考えるとわかりやすい。

$$\begin{aligned} f(x + dx, y + dy) - f(x, y) &= [f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy)] \\ &\quad + [f(x, y + dy) - f(x, y)] \end{aligned} \quad (3.19)$$

微小量の1次のみ問題にし、偏微分を用いると

$$\begin{aligned} f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy) &= \frac{\partial f}{\partial x}(x, y + dy)dx \\ &\simeq \frac{\partial f}{\partial x}(x, y)dx \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$f(x, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}(x, y)dy \quad (3.21)$$

従って、求める微小な変化分は

$$df(x, y) \equiv \frac{\partial f}{\partial x}(x, y)dx + \frac{\partial f}{\partial y}(x, y)dy \quad (3.22)$$

となる。これを $f(x, y)$ の全微分と呼ぶ。

□ dU の意味 :

内部エネルギー U は状態量であり、系を構成する物質の量を固定する場合、 P, T, V のうちの二つの独立な変数の関数である。

(すでに述べたように、これらの量を関係付ける状態方程式 $f(P, T, V) = 0$ は外から与えられなければならない。)

例えば、 T と V の関数として見ると、 dU は 2 変数 T, V の関数 $U(T, V)$ の全微分を表す。すなわち

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.23)$$

注： 物質の量を固定するときの V は実は V/N の意味であり、示量性の量ではなく示強性の量であることに注意。

例： 1 モルあたりの状態方程式 $PV = RT$ 。 V は 1 モルあたりの体積。

□ 全微分の特徴付け :

次に、 $d'Q$ の説明をするために、2 変数に依存する任意の微小量が全微分になるための条件を求めよう。

2 変数 x, y に依存する任意の微小量の形は

$$(*) \quad u(x, y)dx + v(x, y)dy \quad (3.24)$$

これが「全微分」であるとは、ある一つの関数 $f(x, y)$ が存在して、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = u, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = v \quad (3.25)$$

と書けること。

このための必要条件： もしそう書けたとすると、当然次の式が成り立たねばならない。

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.26)$$

すなわち

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.27)$$

これは「積分可能条件」と呼ばれる。(なぜそう呼ばれるかは後に明らかになる。)

これが成り立たないときは、(*)は微小量ではあるが全微分ではない。

重要な問: $d'Q$ と書いた量は全微分か?

U と P を (T, V) の関数と見ると

$$dU + PdV = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + PdV = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) dV \quad (3.28)$$

上記の議論で $x = T, y = V$ とおいて当てはめると、

$$(3.27) \text{ の左辺} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad (3.29)$$

$$(3.27) \text{ の右辺} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \quad (3.30)$$

これらは明らかに一致しない。従って、 $d'Q$ は微小量ではあるが、全微分ではない。

非常に重要なこと: 「熱」は状態量ではない。すなわち、 $Q = Q(T, V)$ のように状態量の関数では書けない。熱はエネルギーの移動の形態であり、それがどのようなプロセスで起こるかに依存する量であって、始状態と終状態を指定するだけでは決まらない¹。

dQ と書くと、関数の全微分と解釈されてしまうので、そうでないことを強調するために $d'Q$ と書くのである。

演習 3.1 (T, V) の代わりに (T, P) を独立変数と考えるときにも、やはり $d'Q$ は全微分にならないことを示せ。

¹従って、「熱がある」という言い方は正確ではないようだが、実際は手をあてて熱の移動を感じて言っているので正しく熱を捉えている。

解： このときは

$$\begin{aligned} dU + PdV &= \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial P} dP + P \left(\frac{dV}{dT} dT + \frac{dV}{dP} dP \right) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P} \right) dP \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$LHS = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} + \frac{\partial V}{\partial T} + P \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \quad (3.32)$$

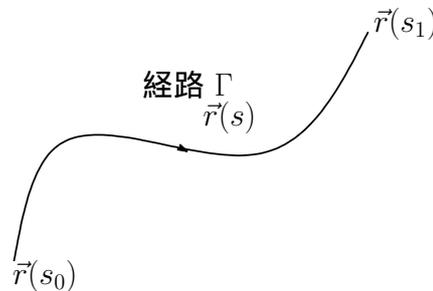
$$RHS = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P} + P \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \quad (3.33)$$

従って $LHS \neq RHS$ であり、全微分の条件を満たしていない。//

□ 全微分と状態量の関係：

$df(x, y)$ が全微分であるとする。このとき、始状態 $\vec{r}_0 = (x_0, y_0)$ から、終状態 $\vec{r}_1 = (x_1, y_1)$ に至る任意の経路に沿ってこの量を積分してみよう。

経路に沿った積分の意味： 1つのパラメータ s を用いて経路を $\vec{r} = \vec{r}(s)$ で表し、始点と終点を $\vec{r}_0 = \vec{r}(s_0)$ 、 $\vec{r}_1 = \vec{r}(s_1)$ とする。



すると、全微分 $df(\vec{r}(s))$ の経路 Γ に沿った積分は次のように表される

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} df(\vec{r}(s)) &= \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \right) \\ &= \int_{s_0}^{s_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{ds} \right) ds = \int_{s_0}^{s_1} \frac{df(\vec{r}(s))}{ds} ds \\ &= f(\vec{r}(s_1)) - f(\vec{r}(s_0)) = f(\vec{r}_1) - f(\vec{r}_0) \\ &= \text{位置 } \vec{r}_0, \vec{r}_1 \text{ のみの関数} \end{aligned} \quad (3.34)$$

従って、この積分の値は経路 Γ に依らず、始点と終点の値のみで定まる。

- 微小量が「積分可能 (integrable)」 \Leftrightarrow 全微分 \Leftrightarrow その積分は経路に依らない「状態量」。
- 全微分でない微小量を加え併せたもの（積分したもの）は状態量ではなく、そのプロセスの詳細に依存する。
しかし、逆に言えば、プロセス（経路）さえ定めてしまえば、どんな微小量も積分できることに注意。

3.2.6 基本的観測量

□ 熱容量、比熱：

物質の熱的性質を特徴付ける最も重要な観測量の一つ：

- 熱容量 (heat capacity) = ある条件 (P 一定、 V 一定、等) の下で系の温度を 1° 上げるために必要な熱量。
- 比熱 (specific heat) = 物質 $1g$ あたりの熱容量
モル比熱 = 物質 1 モルあたりの熱容量

熱容量が大きい \Leftrightarrow 熱を加えても温度がなかなか上がらない

定積比熱、定圧比熱

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V \quad (V \text{ を固定}) \quad (3.35)$$

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P \quad (P \text{ を固定}) \quad (3.36)$$

□ 膨張係数、圧縮率：

膨張係数 (expansion coefficient)

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{等圧膨張率 (体膨張率)} \quad (3.37)$$

圧縮率 (compressibility)

$$\text{等温圧縮率} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.38)$$

$$\text{断熱圧縮率} \quad \kappa_{ad} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\text{断熱}} \quad (3.39)$$

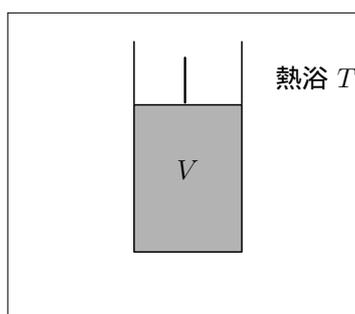
3.3 第一法則の使い方

以下では、第一法則の適用例を見る。

- 実際には第一法則以外に、幾つかの経験的事実も用いる。
- その中には、第二法則から証明できるものもある。

3.3.1 独立変数の取り方に依る第一法則の形の違い

□ (T, V) をコントロールする場合 :



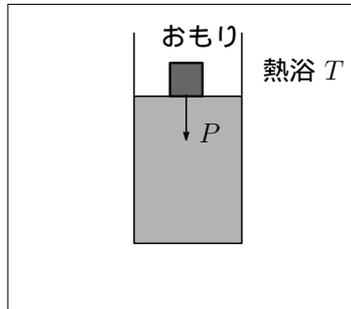
dU の形は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.40)$$

従って第一法則は

$$(\star)_{TV} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = d'Q \quad (3.41)$$

□ (T, P) をコントロールする場合 :



dU および dV の形は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.42)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.43)$$

従って第一法則は

$$\begin{aligned} (\star)_{TP} \quad & \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT \\ & + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP = d'Q \end{aligned} \quad (3.44)$$

3.3.2 比熱の一般的な表式

定積比熱: $(\star)_{TV}$ で $V = \text{一定}$ 、すなわち $dV = 0$ とおくと

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.45)$$

定圧比熱: $(\star)_{TP}$ で $P = \text{一定}$ 、すなわち $dP = 0$ とおくと

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.46)$$

定積の場合と比べて、膨張を許している (そのためのエネルギーが要る) 分だけ余計に熱を加えないと温度が上がらない。

3.3.3 理想気体の比熱の計算

比熱の一般的な表式は求まったが、第一法則だけでは C_V や C_P は計算できない。次の情報が要る：

(1) U の T 依存性

(2) V の (P を一定にしたときの) T 依存性 ← 状態方程式の知識

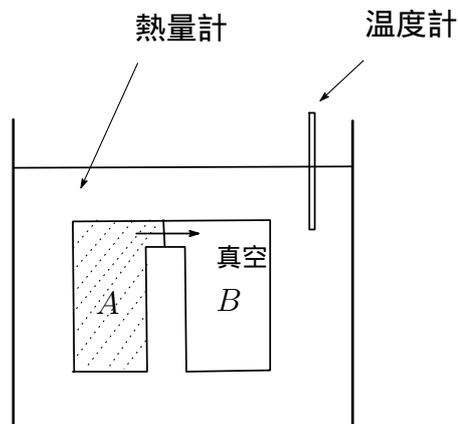
現段階では、これらは外から経験則として与えられねばならない。(U の T 依存性については、後に第二法則から少し情報が得られる。)

□ 理想気体の場合：

理想気体の場合に上記の情報を与えよう。

(2) 1 モルあたりの状態方程式 $PV = RT$

(1) 理想気体に対しては $U = U(T)$ が成り立つ。これは後で第二法則から導出する。但し $U(T)$ の関数形は決められない。
歴史的には、Joule は次の実験からこの事実を検証した。



弁を開くと気体は A から B へ流れ込み、平衡になる ($P_A = P_B$)。ここでは温度 T と気体の体積 V をコントロールしている。

● Joule はこの際温度 T が変わらないことを観測した。これは熱量計と系の間には熱のやりとりがないことを示している。すなわち $\Delta Q = 0$ 。

- またこの時系全体の体積 $A+B$ は変わらないから、外部に仕事は行われていない。すなわち $\Delta W = 0$ 。

- 従って、第一法則より気体の内部エネルギーは不変。すなわち $\Delta U = 0$ 。しかるに気体の体積は変化しているから、 $(\partial U/\partial V)_T = 0$ 。
ゆえ $U = U(T)$ 。 //

C_V と C_P の関係: 上の (1), (2) からわかること。

(1) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} \quad (3.47)$$

(2) より、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right)_P = \frac{R}{P} \quad (3.48)$$

これらを (3.45) 及び (3.46) に代入し比較すると、モル比熱に対する有名は Mayer(マイヤー) の関係式を得る :

$$C_P(T) = C_V(T) + R \quad (3.49)$$

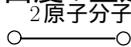
$U(T)$ の形が決まらないため $C_V(T)$ の形もまだ決まらない。

□ 理想気体の場合の C_V, C_P の値 :

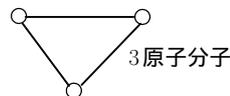
統計力学からの結果を先取りすれば、理想気体の定積 モル 比熱 C_V は、1 自由度あたり $\frac{1}{2}R$ であり、 T に依らない。

気体の種類	自由度	C_V	C_P	$\gamma = C_P/C_V$
1 原子分子	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
2 原子分子	$5 = 3 + 2$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$
多原子分子	$6 = 3 + 3$	$3R$	$4R$	$\frac{4}{3}$

2原子分子の自由度：並進(3)+回転(2) (2原子を結ぶ軸まわりの回転は効かない)



非直線多原子分子の自由度：並進(3)+回転(3)



注:

- C_V が T に依らない場合には $U(T)$ の形が求まる

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow U = C_V T + U_0 \quad (3.50)$$

- γ は次に見るように、理想気体の断熱変化を特徴付ける。

演習 3.2* Van der Waals 気体における C_V と C_P の関係。

実在の気体は理想気体から少しずれている。一つの有効な近似として、Van der Waals の状態方程式がある。

1 モルあたり

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.51)$$

a は $1/r^6 \sim 1/V^2$ に比例する分子間引力の効果を現す²。

b は分子が大きさを持つため有効体積が減る効果を現す。

a, b の値: V を liter/mol で測ったとき:

	a (atm (litter) ² /(mol) ²)	b (litter/mol)
He	0.034	0.024
H ₂	0.24	0.027
N ₂	1.35	0.039
O ₂	1.36	0.033
CO ₂	3.96	0.043
H ₂ O	5.47	0.031

Van der Waals 気体に対しては、後で詳しく述べる熱力学第二法則から次のことがわかる。

²量子力学的な揺らぎによって生ずる電気双極子間の相互作用から生ずる。

- $C_V = C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (T のみの関数)

- また、次の関係式が成り立つ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (3.52)$$

これらの情報を利用して、 C_V と C_P の関係を求めよ。

解： 上記の二つの関係式から、直ちに

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V(T)dT + \frac{a}{V^2}dV \quad (3.53)$$

従って、第一法則の形は

$$dU + PdV = C_V dT + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) dV = d'Q \quad (3.54)$$

C_P を求めるには、状態方程式を用いて、 (T, V) ではなく、 (T, P) を独立変数としたときの形に書き替えればよい。状態方程式の微分をとり、さらに両辺に $V - b$ を掛けると

$$\begin{aligned} dP &= \frac{RdT}{V-b} - \frac{RTdV}{(V-b)^2} + \frac{2adV}{V^3} \\ \Rightarrow (V-b)dP &= RdT - \frac{RTdV}{V-b} + \frac{2a(V-b)dV}{V^3} \end{aligned} \quad (3.55)$$

右辺第2項は状態方程式 $RT/(V-b) = P + (a/V^2)$ を利用すると簡単になることに注意してこの関係式を dV について解くと、

$$dV = \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)^{-1} (RdT - (V-b)dP) \quad (3.56)$$

第一法則に代入し、 $dP = 0$ と置けば、

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = C_V(T) + \frac{P + \frac{a}{V^2}}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} R \quad (3.57)$$

従って C_V は T のみの関数でも C_P は気体の1モルあたりの体積 V にも依存する。 $a \rightarrow 0$ の極限で理想気体の場合と一致する。 $(b \neq 0$ でも同じ形。)

3.3.4 理想気体の準静的断熱変化

理想気体の 変化 に関する法則を考えよう。

- P, V, T を変化させる場合の状況は、状態方程式そのものから直ちにわかる。

例：等温変化

$$PV = RT = \text{constant} \quad : \text{Boyle の法則} \quad (3.58)$$

- もうひとつの重要な変化として、準静的断熱変化 を考える。
断熱とは $d'Q = 0$ の意味であるから、 $U = U(T)$ に注意して、第一法則を適用すると

$$C_V dT + PdV = d'Q = 0 \quad (3.59)$$

(T, V) を独立変数と考えよう。状態方程式を用いて P を消去すると

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \quad (3.60)$$

$C_V = \text{定数}$ であるから、整理すると

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (3.61)$$

積分すると

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{const} \quad (3.62)$$

従って次の式を得る。

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (3.63)$$

物理的な帰結

- $\gamma - 1 > 0$ であるから、断熱膨張すると冷却する。
- γ が大きいほど、温度の下がり方は大きい。すなわち、単原子分子気体の方が多原子分子気体よりも、同じ膨張に対して温度の下がりかたが大きい。

この理由は、 $C_V dT = -PdV$ の式で理解するのがわかりやすい。気体が

膨張すると、外界に対して仕事をしエネルギーを失うが、 C_V が小さいほど温度が大きく変化する。自由度が小さい分、大きく温度にはねかえる。

- 状態方程式を用いて、 P, V の関係式及び P, T の関係式に容易に書き直すこともできる。

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (3.64)$$

$$\frac{T}{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{const.} \quad (3.65)$$

これらの関係式は後に第二法則に関連して重要になる。

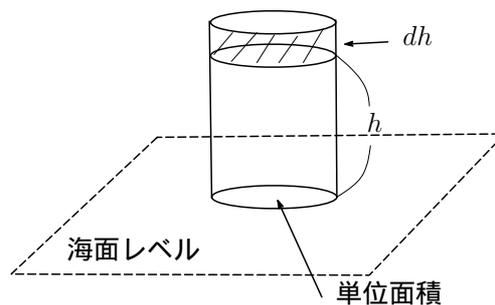
□ 応用： 高度による温度の変化：

山などの高所に行くと温度が低くなる現象を定量的に理解しよう。

- ポイント：空気の熱伝導率³は低いので、ほぼ断熱的な状況であると見てよい。
- 高度と直接関係する量は圧力 (気圧) であるから、 (T, P) を独立変数として考えるのがよい。
- 断熱状態の理想気体における T と P の関係はすでにわかっている。微小な変化に対する関係は (3.65) の \log をとって微分すると

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{P} \quad (3.66)$$

従って、高度 h と圧力 P の関係 が求まればよい。



図より高度 $h + dh$ の地点と h の地点の圧力差は

$$\text{圧力差 } dP = -\rho g dh \quad (3.67)$$

³輸送現象に関する性質。熱力学では扱えない。

ここで、 ρ は空気の質量密度。マイナス符号は、高度が上がれば圧力は下がるため。

ρ も熱力学的な量として扱わねばならない。空気を理想気体として扱っているから、状態方程式より

$$PV = nRT \quad (3.68)$$

$$m = \text{気体の質量}, \quad M = 1 \text{ モルあたりの質量} \quad (3.69)$$

$$\text{体積 } V \text{ 中のモル数} = n = \frac{m}{M} \quad (3.70)$$

従って

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} \quad (3.71)$$

すなわち ρ は P, T に依る。これを (3.67) に代入すると

$$dP = -\frac{Mg}{R} \frac{P}{T} dh \quad (3.72)$$

(3.66) と組み合わせて dP を消去すると、

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R} = \text{const} \quad (3.73)$$

次の数値を入れる

$$\gamma = \frac{7}{5} \text{ (2原子分子)}, \quad g = 9.8 \text{ m/s}^2, \quad M = 0.029 \text{ Kg}, \quad R = 8.3 \text{ J/deg} \quad (3.74)$$

すると

$$\frac{dT}{dh} = -9.8 \text{ deg/Km} \quad (3.75)$$

実際は、水蒸気が上空で冷やされて水になるときに熱を放出するため、これほどは下らない。

演習 3.3 n モルの理想気体が、等温状態で、初期圧力 P_i から終圧力 $P_f (< P_i)$ の状態に膨張するとき、周りの熱浴から奪い取る熱量はいくらか。

解： 等温ゆえ $dT = 0$ 。この場合の第一法則は $PdV = d'Q$ 。これは V が変化する式であるから、状態方程式を用いて (等温で) P を変化させる式に直す。すなわち

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \Rightarrow \quad dV = -\frac{nRT}{P^2} dP \quad (3.76)$$

従って

$$d'Q = PdV = -nRT \frac{dP}{P} \quad (3.77)$$

積分すると

$$Q = -nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_i}{P_f} > 0 \quad (3.78)$$

演習 3.4★ 理想気体に対して等温圧縮率 κ_T と断熱圧縮率 κ_{ad} を求め、それらの間に次の関係式が成り立つことを示せ。

$$\kappa_{ad} = \frac{1}{\gamma} \kappa_T \quad (3.79)$$

解： 等温では、 $PV = a = const.$ 従って $V = a/P$ 。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{a}{VP^2} = \frac{1}{P} \quad (3.80)$$

断熱の時の P と V の関係は

$$PV^\gamma = b = const. \Rightarrow V = bP^{-1/\gamma} \quad (3.81)$$

従って

$$\kappa_{ad} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{ad} = \left(-\frac{1}{V} \right) \left(-\frac{1}{\gamma} \right) bP^{-(1/\gamma)-1} = \frac{1}{\gamma P} \quad (3.82)$$

比較すると $\kappa_{ad} = \frac{1}{\gamma} \kappa_T$ の関係があることがわかる。

3.3.5 変数間に関係があるときの偏微分の関係式

状態方程式のような変数間の関係があるとき、様々な偏微分の間には以下で述べるような幾つかの関係式が成立する。それらの中にはかなり非自明なものもあるが、しばしば非常に重要な役割を演ずる。

X, Y, Z の間に一つの関係式

$$f(X, Y, Z) = 0 \quad (3.83)$$

が成立しているとする。

以下でのポイント： 一つの関係式があるので、各々の変数は何か二つの変数の関数とみなすことができる。

1. Z を止めたとき、次の意味の逆数関係が成立する：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = 1 \quad (3.84)$$

証明： X を (Y, Z) の関数、 Y を (X, Z) の関数と見て (Z を止めているので) $dZ = 0$ を用いると

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY, \quad dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX \quad (3.85)$$

これを組み合わせれば (3.84) を得る。 //

2. X, Y, Z の組合せである何らかの表式 W を止めたときの偏微分に関する関係式

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_W \quad (3.86)$$

証明： X を (Y, W) の関数、 Y を (Z, W) の関数と見なし、 W を止めると ($dW = 0$ とおくと)、

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W dY + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y dW = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W dY \quad (3.87)$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W dZ + \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z dW = \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W dZ \quad (3.88)$$

組み合わせると、

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W dZ \quad (3.89)$$

これを dZ で割れば良い。 //

3. Chain relation

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (3.90)$$

演習 3.5 これを証明せよ。

解： $X = X(Y, Z)$ 、また $Y = Y(X, Z)$ と考えると

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ \quad (3.91)$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ \quad (3.92)$$

$$(3.93)$$

組み合わせると

$$\begin{aligned} dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ \right] + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z}_1 dX + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y + \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \right]}_0 dZ \end{aligned} \quad (3.94)$$

第2項に対して $\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$ を掛けて (3.84) と同様な式を用いれば (3.90) が得られる。//

演習 3.6* 1モルの物質に対する関係式

$$\kappa_{ad} = \frac{C_V}{C_P} \kappa_T$$

は、実は理想気体だけではなく、一般に成立する。但しここで C_V, C_P は (3.45) 及び (3.46) で求めた一般の比熱の表式である。これを次のステップに沿って証明せよ。

示すべき式の逆数をとったものは、 κ の定義より

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (3.95)$$

に等しい。そこでまず、

(1) 第一法則において、 U を (P, V) の関数と見て、断熱条件 $d'Q = 0$ を適用し、 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad}$ を $P, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$ で表せ。

(2) 次に U を (T, V) の関数と見て、 $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$ を C_V と $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ で表せ。

(3) さらに U を (T, P) の関数と見て、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$ を $P, C_P, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ で表せ。

(4) (2), (3) の結果を (1) に代入することによって (3.95) を示せ。

解：

(1) 断熱 状態での第一法則は

$$0 = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV \quad (3.96)$$

これより dP と dV の比をとると

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\frac{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V} \quad (3.97)$$

以下では右辺の分母分子を計算する。

(2) U を (T, V) の関数と見ると、偏微分の関係式 2 及び C_V の定義より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad (3.98)$$

(3) U を (T, P) の関数と見ると、偏微分の関係式および C_P の表式より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ &= C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}_1 = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P \end{aligned} \quad (3.99)$$

(4) (2)、(3) で得られた式を (1) に代入すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\frac{C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad (3.100)$$

ここで chain relation を用いる：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V &= -1 \\ \therefore -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (3.101)$$

これを (3.100) に代入すれば (3.95) を得る。 //