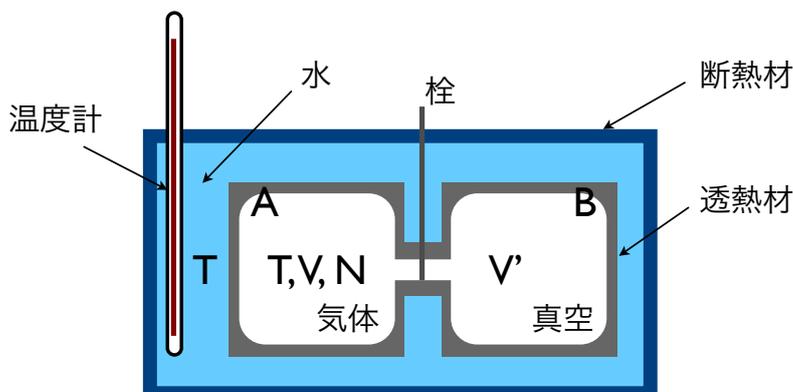


例題 4A (気体の内部エネルギー：Joule の実験 (法則), Regnault の法則)

1. 透熱材で作られた 2 つの容器 A, B が, 熱量計の中に置かれている. 2 つの容器は栓のついた管でつながれており, はじめ栓は閉じてある. 容器 A には  $N$  モルの気体が封入されていて, 熱量計内の水と, 温度  $T$  の熱平衡にある. 容器 B は真空に保たれている. 栓を開いて, 容器 A から容器 B へ気体を自由膨張させる. 容器 A, B 内の気体が再び平衡状態になったとき, 熱量計内の水の温度は  $T$  であり, 変化はみとめられなかった. (Joule の実験) この実験結果が, 理想気体については厳密に成り立つものとする, 理想気体の内部エネルギーについて何がわかるか?



$$(T, V, N) \longrightarrow (T', V + V', N) ; T' = T \text{ (理想気体)}$$

2.  $N$  モルの気体の熱容量を, 体積を一定に保って, 測定すると, 広い温度, 圧力の範囲で温度依存性は認められなかった. (Regnault の法則) この測定結果が, 理想気体については厳密に成り立つものとする, 理想気体の内部エネルギーについて何がわかるか?

(解答例)

1. 自由膨張過程 (真空への膨張過程) では, 圧力が働かないので, 気体は仕事をしない. すなわち,  $W = 0$ . 熱量計の水の温度が変化しなかったことから, 気体が吸収した熱はゼロである.  $Q = 0$ . したがって, 熱力学第一法則より, 気体の内部エネルギーの変化  $\Delta U$  はゼロである. ところが, このとき, 気体の体積は変化している. 容器 A, B の体積をそれぞれ  $V, V'$  とすると, 次の関係式を得る:

$$\Delta U = U(T, V + V', N) - U(T, V, N) = 0.$$

これは, 理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことを表している.  $V'$  は勝手な値にとることができるので, あるいは,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

2. 内部エネルギーの基準を状態  $(T_0, V_0, N)$  にとる. 状態  $(T, V, N)$  の内部エネルギーは, 基準状態  $(T_0, V_0, N)$  から状態  $(T, V, N)$  への準静的過程を適当に選べば, 次式で与えられる:

$$U(T, V, N) = U(T_0, V_0, N) + Q - \int_{V_0}^V p_{[qs]} dV.$$

今, 理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことから,

$$U(T, V, N) = U(T, V_0, N) = U(T_0, V_0, N) + Q_V.$$

ただし, ここで  $Q_V$  は定積過程における吸熱を表す. 理想気体の定積比熱  $c_V$  が, 温度に依存しないとすると,

$$Q_V = Nc_V(T - T_0).$$

これより, 状態  $(T, V, N)$  の内部エネルギーは次のように求まる:

$$U(T, V, N) = Nc_V T + U_0.$$

ただし, ここで  $U_0 = U(T_0, V_0, N) - Nc_V T_0$  ( $T$  によらない定数) とおいた.