

#### 例題 4 (理想気体の内部エネルギー)

理想気体の定積モル比熱を  $c_V$  とするとき，理想気体の内部エネルギー  $U(T, V, N)$  は，

$$U(T, V, N) = Nc_V T + Nu_0$$

となる。ここで， $u_0$  は  $T, V, N$  に依存しない定数である。この結果を示せ。

(解答例)

系の任意の状態  $P\{T, V, N\}$  について，基準状態  $O\{T_0, V_0, N\}$  から状態  $P$  への準静的過程  $OP$  をどのように選んでも，状態  $P$  での内部エネルギー  $U(T, V, N)$  の値は変わらない。そこで，準静的過程  $OP$  を，状態  $C\{T, V_0, N\}$  を経由するように，準静的定積過程  $OC$  と準静的等温過程  $CP$  からなる過程にとる (図 1)。

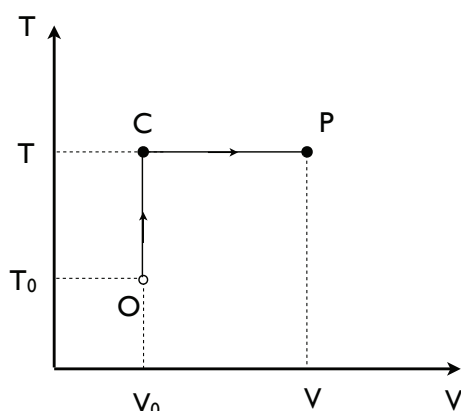


図 1: 理想気体の内部エネルギーをきめる準静的過程の経路

準静的定積過程  $OC$  において系が吸収する熱量  $Q$  は，定積モル比熱  $c_V$  を用いて， $Q = Nc_V(T - T_0)$  と与えられる。このとき，外界にする仕事  $W$  はゼロである。したがって，過程  $OC$  からの  $[Q - W]_{OP}$  への寄与は， $[Q - W]_{OC} = Nc_V(T - T_0)$  となる。準静的等温過程  $CP$  からの寄与は，理想気体の自由膨張では温度変化のないこと (ジュールの実験 2)，および，第一法則より，理想気体の自由膨張による過程  $CP$  の寄与と等しい。この自由膨張過程  $CP$  の寄与は理想気体ではゼロであるから， $[Q - W]_{CP} = 0$  となる。したがって，

$$\begin{aligned} [Q - W]_{OP} &= [Q - W]_{OC} + [Q - W]_{CP} \\ &= Nc_V(T - T_0) + 0 \end{aligned} \quad (1)$$

これより， $u_0 = -c_V T_0$  とおけば，状態  $P\{T, V, N\}$  での内部エネルギー  $U$  は，次のように求められる。

$$\begin{aligned} U(T, V, n) &= [Q - W]_{OP} \\ &= Nc_V T + Nu_0 \end{aligned} \quad (2)$$

このように，理想気体の内部エネルギー  $U$  は，定積モル比熱  $c_V$  で決まり，温度  $T$  と物質質量 (モル数)  $N$  のみの関数になっている。体積  $V$  には依存しない。