

### 3 熱力学第一法則

熱力学は、二つの新たな状態量、すなわち、「内部エネルギー」と「エントロピー」の存在を明らかにした。その骨格のひとつである「熱力学第一法則」は、内部エネルギーに関係し、マイヤーとジュールが基礎をつくり、クラウジウスによって完全な形にして提唱された。第一法則は、(i) 熱がエネルギーの一種であること、(ii) 「内部エネルギー」という状態量 (=ポテンシャル) が存在すること、の二点を主張する。言い換えれば、第一法則は、熱も含めた一般的なエネルギー保存則である。

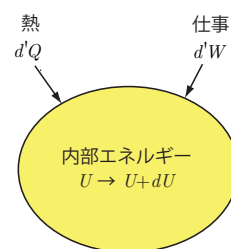
#### 3.1 熱力学第一法則

熱力学第一法則は、数式で次のように表現できる。

熱力学第一法則

$$dU = d'Q + d'W \quad (3.1)$$

ここで、 $d'Q$  と  $d'W$  は、右図のように、注目する系に外部から加えられる微小熱量と微小仕事であり、ともに非状態量である。しかし、それらの和  $dU$  は、始点と終点における状態変数 (=独立変数) の値のみで大きさが決まり、変化の経路によらない。つまり、 $U$  は状態量 (=ポテンシャル) で、「内部エネルギー」と呼ばれている。



熱力学の慣例に従い、状態量と非状態量の微小変化を、それぞれ  $d$  と  $d'$  で表して区別することにする。ダッシュをつけた変化においては、それを引き起こす状態変数の変化について、始点と終点だけでなく、変化の経路も指定する必要がある。また、外部から系に加えられた仕事を  $d'W$  と表したので、 $-d'W$  は系が外部へした仕事を表すことになる。

この法則より、

第一種永久機関は実現不可能である (エネルギーは作り出せない)

ことも結論づけられる。

#### 3.2 気体の内部エネルギーとモル比熱

気体の内部エネルギーを、温度  $T$  と体積  $V$  を独立変数として、 $U = U(T, V)$  と表すと、その微小変化は、勾配 (gradient)

$$\text{grad}U \equiv \left( \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)$$

を用いて、

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.2)$$

と表せる。一方、気体への微小仕事は、

$$d'W = -PdV \quad (3.3)$$

と表現できることを既に見た。上の二式を、(3.1)式を書き換えた  $dQ = dU - d'W$  に代入すると、

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (3.4)$$

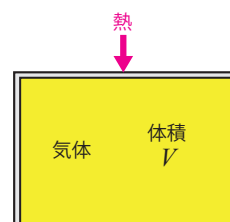
となる。この式は、気体に加えた微小熱量を、温度と体積の関数として表現している。

### 3.3 定積モル比熱

まず、体積一定の容器に入れた気体に熱を加える場合を考える。  
(3.4)式で  $dV = 0$  とおいて両辺を  $dT$  で割った量

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

は、体積一定のもとで、気体の温度を単位温度上げるのに必要な熱量、すなわち、「定積熱容量」に他ならない。それをモル数  $n$  で割ると、



#### 定積モル比熱

$$C_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (3.5)$$

が得られる。ただし、上の微分  $dQ/dT$  における  $dQ$  の変化の経路は、 $(T, V)$  空間における「体積一定の方向」であり、 $d'Q$  の値も一つに決まるので、

$$\frac{dQ}{dT} \rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

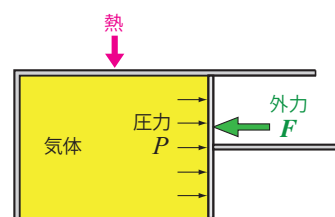
と書き換えた。

### 3.4 定圧モル比熱

(3.5)式を用いて(3.4)式を書き換えると、 $n$ モルの気体に加える微小熱量が、

$$dQ = nC_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (3.6)$$

と表せる。特に、右図のような圧力一定の過程を考える。  
(3.6)の両辺を  $dT$  とモル数  $n$  で割り、圧力一定の条件を置くと、気体の定圧モル比熱  $C_P$  の一般的表式が、次のように得られる。

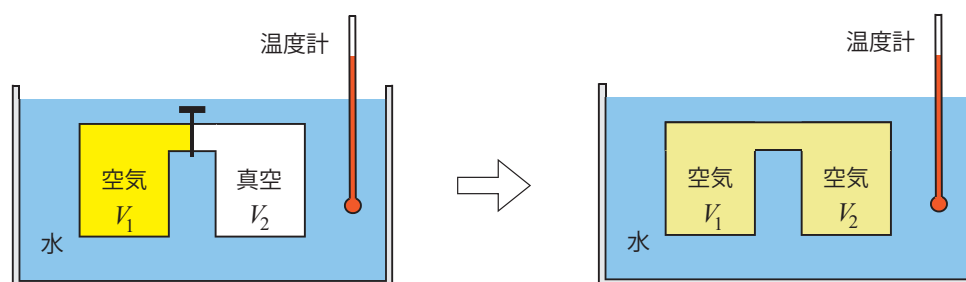


## 定圧モル比熱

$$C_P \equiv \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{1}{n} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.7)$$

### 3.5 理想気体の内部エネルギーとモル比熱

ゲイリュサック (1806 年) とジュール (1844 年) は、独立に、気体と熱の性質を調べるために、下図のような実験を行った。



具体的に、まず、空気を入れた容器を、真空容器と栓をつけて連結し、水中に設置する (左図)。そして、栓を開いて気体を真空中に自然膨張させた。しかし、この過程の前後で、水の温度は変化しなかった。すなわち、「状態量」である空気の内部エネルギーは、 $U(T, V_1) = U(T, V_1 + V_2)$  を満たし、体積に依存しないことがわかる。常温での空気は理想気体の状態方程式に従うので、この事実は、理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことを意味する。数式で表すと、理想気体の内部エネルギーは、

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3.8)$$

を満たし、温度  $T$  のみの関数  $U = U(T)$  である。また、(3.5) 式で定義される定積モル比熱も、温度のみの関数  $C_V = C_V(T)$  である。従って、内部エネルギーは、実験で得られた  $C_V(T)$  のデータを (3.5) 式右辺に代入して積分し、

$$U(T) = n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + U(T_0) \quad (3.9)$$

と求められる。ここで  $T'$  は積分変数で、積分の上限  $T$  と区別するために ' をつけた。

「自由膨張で気体の温度が変化しない」というゲイリュサックとジュールの実験結果は、歴史的には、「膨張の潜熱」の存在を予言する「熱素説の否定」という歴史的な重要性があった。しかし、後述するように、熱力学の成立した今日における (3.8) 式は、理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  のみから計算で導くことができる「実験不要な結果」である。また、実在気体では、(3.8) は厳密には成り立たず、あくまでも近似的な結果であることを指摘しておく。

理想気体では、状態方程式  $V = nRT/P$  から、 $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = nR/P$  も得られる。この結果と (3.8) 式を (3.7) 式に代入すると、理想気体に関する「マイヤーの関係式」

$$C_P = C_V + R \quad (3.10)$$

が得られる。この結果は次のように理解できる。理想気体を考え、(3.4)式に(3.9)式を代入し、定積モル比熱の表式(3.5)と状態方程式  $PV = nRT$  を用いて、 $P$ 一定の条件下で

$$\begin{aligned} dQ &= \frac{dU(T)}{dT}dT + PdV \\ &= nC_VdT + nRdT \\ &= n(C_V + R)dT \end{aligned}$$

と変形する。これによると、外から加えた熱  $dQ$  のうち、 $nC_VdT$  は内部エネルギーの増分に寄与し、 $nRdT$  は外部への仕事に費やされる。つまり、定圧モル比熱  $C_P$  と定積モル比熱  $C_V$  の差は、「外部への仕事」に他ならない。マイヤーは、1842年、 $C_P$  と  $C_V$  の差にこのような解釈を与えて、それらの既存のデータを用い、ジュールに先駆けて熱の仕事当量を計算した。当時の実験精度の制約から、彼の得た値は  $3.58\text{J/cal}$  であった。実際には、マイヤーに先立つこと約20年、カルノーも同じ計算をしていたことが知られている。

### 3.6 理想気体の準静的断熱変化

ここでは、理想気体の準静的断熱変化を考察する。(3.6)式に、断熱条件  $dQ = 0$ 、理想気体の内部エネルギーに関する(3.8)式、および、状態方程式  $P = nRT/V$  を代入すると、

$$0 = nC_VdT + \frac{nRT}{V}dV$$

が得られる。さらに、両辺を  $nC_VT$  で割り、マイヤーの関係式  $R = C_P - C_V$  を用いて気体定数を消去すると、

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.11)$$

へと変形できる。理想気体の定積モル比熱は、温度のみの関数で、常温近傍では定数と見なせる。従って、マイヤーの関係式より、

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \quad (3.12)$$

も定数として扱える。このことを念頭に置いて(3.11)式を不定積分すると、

$$\int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = \text{一定},$$

すなわち、「 $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{一定}$ 」が得られる。ここで  $\ln = \log_e$  は自然対数である。この式の対数をまとめると「 $\ln TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ 」となり、

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (3.13a)$$

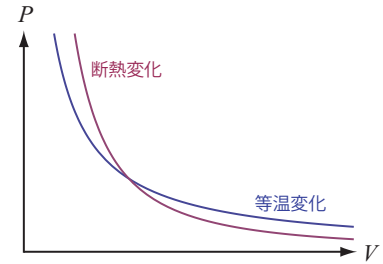
が成立することがわかる。さらに、最後の式に状態方程式  $T = PV/nR$  を代入して  $T$  を消去すると、理想気体の準静的断熱過程に関する「ポアソンの公式」

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (3.13b)$$

が導かれる。He や Ar のような単原子分子の理想気体では、定積モル比熱と  $\gamma$  の値が

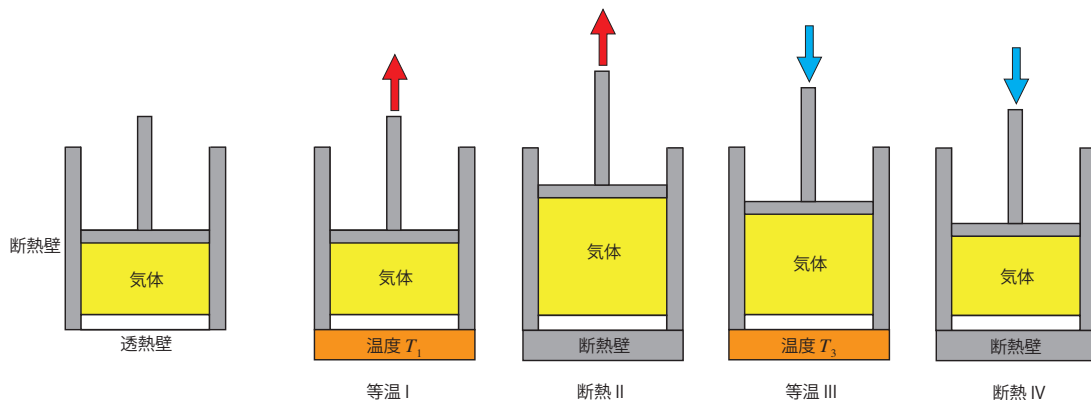
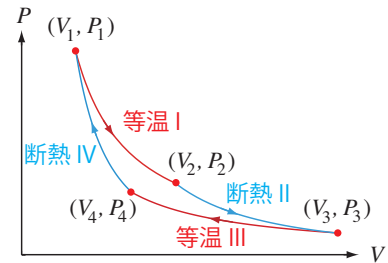
$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \quad (3.14)$$

となることが実験でわかっている。右図に、この気体の  $(V, P)$  平面における準静的断熱変化のグラフを、準静的等温変化のグラフと比較して描いた。(3.13) 式右辺の定数は適当に選んである。一般に、理想気体では、断熱変化の方が等温変化より急激な変化を示し、二つの曲線はある一点で交わる。



### 3.7 理想気体のカルノー過程

理想気体の準静的等温過程と準静的断熱過程を用いて構成される可逆な循環過程は、「カルノー過程」と呼ばれ、熱機関の最初の理論モデルとして、熱力学の発展の過程において非常に重要な役割を果たした。カルノー過程は、 $(V, P)$  平面で右下図のように表される準静的循環過程で、始点は  $(V_1, P_1)$  である。具体的な操作は、次の図のように行われる。



ポアソン比  $\gamma$  が一定の場合について、この循環過程により外部にする仕事を計算し、熱機関としての効率を求めよう。微小な体積変化により、気体が受ける仕事は、(3.3) 式、すなわち  $dW = -PdV$  と表せる。これを右の循環過程について積分し、符号を入れ替えば、カルノー過程で外部にした仕事<sup>1</sup>が求まる。

まず、カルノー過程の変数の一つを消去しよう。この過程に現われる温度は  $T_1$  と  $T_3$  の二つのみであることに注意すると、過程 II と IV の断熱条件 (3.13a) は、それぞれ、

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}, \quad T_3 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

と書き下せる。それらを片々割ることで、 $(V_3/V_4)^{\gamma-1} = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$ 、すなわち、

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (3.15)$$

が得られる。

以上の準備のもとに、カルノー過程で外部にする仕事を求めよう。まず、Iの等温過程では、状態方程式より、 $PV = P_1V_1 = nRT_1$  が成り立つ。従って、過程Iで気体にする仕事  $\Delta W_I$  は、

$$\Delta W_I = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \left[ \ln V \right]_{V=V_1}^{V_2} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.16a)$$

と計算できる。同様に、等温過程 III で 気体にする仕事  $\Delta W_{III}$  も、

$$\Delta W_{III} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_3 \ln \frac{V_3}{V_4} = nRT_3 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.16b)$$

となることが示せる。ただし、最後の等式では、(3.15) を用いた。一方、準静的断熱過程 II の経路上では、ポアソンの公式 (3.13b) より、 $PV^\gamma = P_3V_3^\gamma$  すなわち  $P = P_3V_3^\gamma/V^\gamma$  が成り立つ。従って、過程 II で 気体にする仕事  $\Delta W_{II}$  は、

$$\begin{aligned} \Delta W_{II} &= - \int_{V_2}^{V_3} PdV = - \int_{V_2}^{V_3} \frac{P_3V_3^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_3V_3^\gamma}{\gamma-1} \left[ V^{1-\gamma} \right]_{V=V_2}^{V_3} \\ &= \frac{P_3V_3^\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{P_3V_3 - P_2V_2}{\gamma-1} = \frac{nRT_3 - nRT_1}{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.16c)$$

と計算できる。ただし、最後から二番目の等式では  $P_3V_3^\gamma = P_2V_2^\gamma$  を、また、最後の等式では等温過程における状態方程式を用いた。同様に、過程 IV で 気体にする仕事  $\Delta W_{IV}$  は、

$$\Delta W_{IV} = \frac{P_1V_1 - P_4V_4}{\gamma-1} = \frac{nRT_1 - nRT_3}{\gamma-1} = -\Delta W_{II} \quad (3.16d)$$

となることが示せる。カルノー過程で 気体が外部にする仕事  $-\Delta W$  は、(3.16a)-(3.16d) の和をとって符号を変化させることで、

$$-\Delta W = -(\Delta W_I + \Delta W_{II} + \Delta W_{III} + \Delta W_{IV}) = nR(T_1 - T_3) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.17)$$

と得られる。

次に、カルノー機関の効率を求めよう。一般に、熱機関の効率は、外部にした仕事  $-\Delta W$  の受け取った熱量  $\Delta Q_1$  に対する割合

#### 熱機関の効率（定義）

$$\eta \equiv \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (3.18)$$

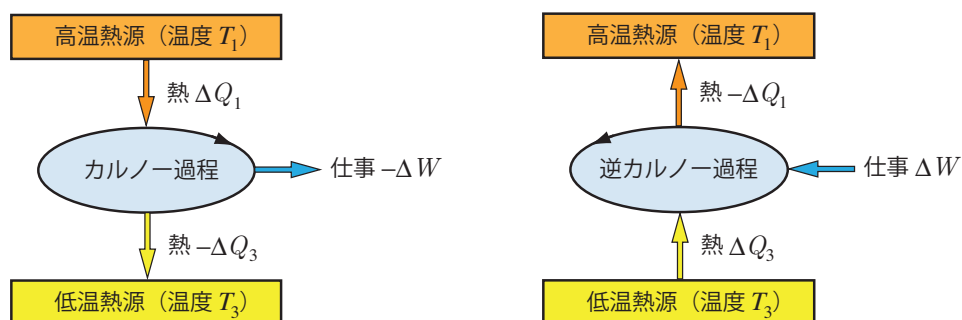
で定義される。カルノー過程では、等温過程 I で外部から熱を受け取る。その大きさ  $\Delta Q_1$  は、第一法則  $\Delta U_1 = \Delta Q_1 + \Delta W_1$  に等温過程での理想気体の性質  $\Delta U_1 = 0$  と (3.16a) 式を代入し、

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.19)$$

と得られる。(3.17)と(3.19)を(3.18)に代入すると、カルノー機関の熱効率が、

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_3}{T_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (3.20)$$

と求まる。このように、カルノー機関の効率は、高温部と低温部の絶対温度の比のみで表される。



カルノー機関は、模式的に、上の左図のように表せる。高温熱源と低温熱源は「水槽」と見なせ、上の熱源（「水槽」）から流れ出た熱（「水流」）が、カルノー過程という「水車」を回し、その「水流」の一部が外部への仕事となり、残りが低温熱源に捨てられる。 $\Delta Q_1$ と $\Delta W$ の表式は(3.17)式と(3.19)に与えられている。ちなみに、過程 III で低温熱源に捨てられる熱量 $-\Delta Q_3$ も、(3.19)式と同様の考察から、

$$-\Delta Q_3 = \Delta W_3 = nRT_3 \ln \frac{V_3}{V_4} = nRT_3 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.21)$$

と計算でき、循環過程に関する第一法則 $\Delta Q_1 = -\Delta W - \Delta Q_3$ を満たす。

準静的に動作させるカルノー機関は、可逆なので、上の右図のように逆回しが可能である。すると、外部から系に仕事 $\Delta W$ を与えて熱を低温部から高温部に捨てる「クーラー（冷凍機）」が出来上がる。