

7 平衡熱力学の基礎 (2)

前回の講義で、 n モルの気体のエントロピーと内部エネルギーの微小変化が、温度と体積を独立変数として、次のように表せることを示した。

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6.8a)$$

$$dU = nC_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (6.8b)$$

定積モル比熱 $C_V(T, V)$ と状態方程式 $P = P(T, V)$ は、実験結果から構成できる。そして dV の係数は、 $P = P(T, V)$ から計算できる量である。

7.1 理想気体への適用

例として、状態方程式

$$PV = nRT \quad (7.2)$$

に従う理想気体を取り上げ、また、その定積モル比熱 C_V は一定であるものとしよう。例えば、単原子分子気体と二原子分子気体の常温付近では、それぞれ、 $C_V = (3/2)R$ および $C_V = (5/2)R$ が成り立ち、一定である。状態方程式 (7.2) を $P = \frac{nRT}{V}$ と表すと、理想気体について、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \quad (7.3a)$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \frac{nR}{V} - P = 0 \quad (7.3b)$$

が成立することがわかる。

7.1.1 微小変化 dS と dU の式

(6.8a) 式と (6.8b) 式を、(7.3) 式を用いて書き換えると、

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad (7.4a)$$

$$dU = nC_V dT \quad (7.4b)$$

となる。従って、理想気体の内部エネルギーは、体積 V に依存せず、一般に $U = U(T)$ と書けることがわかった。既に見たように、(7.4b) 式の事実は、19世紀前半にゲイリュサックとジュールにより実験的に明らかにされた。当時は、理想気体の状態方程式は知られていなかったが、熱力学は未成立であった。そのため、内部エネルギーの体積依存性は実験で直接測定するしかなかった。一方、熱力学を知っている我々は、状態方程式の情報のみを用いて、簡単にゲイリュサック-ジュールの結論にたどり着くことができるのである。これは、熱力学の偉大なる効用の一つである。

7.1.2 エントロピーと内部エネルギーの表式

(7.4a) 式を, C_V が一定とみなして (T_0, V_0) から (T_1, V_1) まで積分すると,

$$\begin{aligned}
 S(T_1, V_1) &= nC_V \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} + S(T_0, V_0) \\
 &= nC_V \ln \frac{T_1}{T_0} + nR \ln \frac{V_1}{V_0} + S(T_0, V_0) \\
 &= nC_V \left(\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_0} \right) + S(T_0, V_0) \quad \frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1 \text{ を代入} \\
 &= nC_V \left[\ln \frac{T_1}{T_0} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_0} \right] + S(T_0, V_0) \\
 &= nC_V \ln \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} + S(T_0, V_0)
 \end{aligned}$$

が得られる。ここで $(T_1, V_1) \rightarrow (T, V)$ と置き換えると, 温度と体積の関数としてのエントロピーが,

$$S(T, V) = nC_V \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} + S(T_0, V_0) = nC_V \ln TV^{\gamma-1} + \text{定数} \quad (7.5a)$$

と求まる。特に, 熱の出入りのない可逆過程である「準静的断熱過程」では, 「 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ 」が成立するので, エントロピーは変化しないことがわかる。一般に, 「準静的断熱過程」とは, $0 \stackrel{\text{断熱}}{=} dQ \stackrel{\text{可逆}}{=} TdS$ より, エントロピー不変の過程に他ならないのである。そして, ポアソンの関係式「 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ 」は, エントロピーが一定であるという条件に他ならないことがわかる。

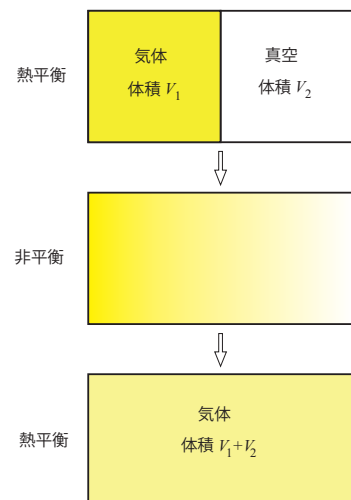
一方, (7.4b) 式を, C_V が一定であることを考慮して T_0 から T まで積分すると, 理想気体の内部エネルギーが

$$\begin{aligned}
 U(T) &= nC_V \int_{T_0}^T dT + U(T_0) = nC_V(T - T_0) + U(T_0) \\
 &= nC_V T + \text{定数}
 \end{aligned} \quad (7.5b)$$

と表せることがわかる。

7.1.3 理想気体の自然膨張

非平衡過程の典型例として, 理想気体の自然膨張を考えよう。上図上段のように, 断熱壁で囲まれた箱の左側に理想気体が入っており, 右側の真空と壁で仕切られている。ある時刻に仕切りを取り払う。日常経験に基づくと, その後, 気体は, 中段のような非均一な状態 (非平衡状態) を経て, 系全体で密度が一定の熱平衡状態 (下段) に落ち着く。中段のような非平衡状態を経て時間変化するこの過程は, 「非可逆過程」で, 下段から上段への時間変化は起きない。この孤立系での変化に際しては, (7.4b) より, 温度は変化しな



い。従って、この過程でのエントロピー変化 ΔS は、(7.4a) 式を可逆等温過程 ($dT = 0$) を経由して V_1 から $V_1 + V_2$ まで積分することにより、

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0 \quad (7.6)$$

と求まる。これは、孤立系の非可逆変化でエントロピーが増大する典型例である。ちなみに、中段の非平衡状態については、エントロピーは計算できないことに注意しておく。

7.2 ファンデルワールス気体への適用

(7.1) 式は、定積モル比熱 $C_V = C_V(T, V)$ と状態方程式 $P = P(T, V)$ の実験データから、エントロピーと内部エネルギーが計算できることを示している。もう一つの例として、ファンデルワールスの状態方程式

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (7.7)$$

に従う気体を取り上げる。ここで a と b は正の定数で、 $V - nb > 0$ が成り立つ。(7.7) 式は、理想気体の状態方程式 (7.2) の拡張になっており、液体でも使えるという利点がある。具体的に、定数 $a > 0$ は気体を構成する分子間に引力が働くことを、定数 $b > 0$ は分子が有限の大きさを持つことを表している。引力 ($a > 0$) の効果を取り入れたことで、気体がより密度の高い液体へと転移する事実を説明できるようになった。一方、 $b > 0$ は、液体の密度が有限に止まる（無限には圧縮できない）ことを記述している。

方程式 (7.7) については、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad (7.8a)$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \frac{nR}{V - nb} - P = a \frac{n^2}{V^2}, \quad (7.8b)$$

が成立する。これらの表式を (7.1) 式に代入すると、微小変化 dS と dU の表式が次のように得られる。

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V - nb} dV \quad (7.9a)$$

$$dU = nC_V dT + a \frac{n^2}{V^2} dV \quad (7.9b)$$

これらを積分することで、エントロピーと内部エネルギーの表式が得られる。