2-5 ジュールの法則と理想気体

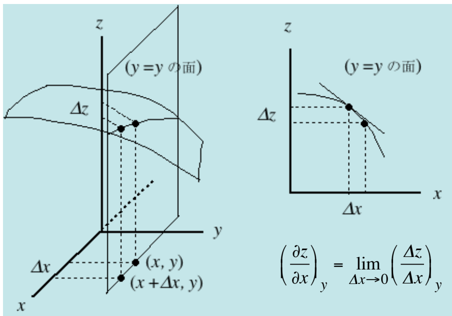
(1)状態量(1価連続関数)の偏微分係数と全微分

・2変数関数z に対する偏微分係数の定義式

$z = z(x, y)$の点(x, y)における，xおよびyに関する偏微分係数

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = z_x(x,y) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{z(x+\Delta x, y) - z(x,y)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \to 0}\left(\frac{\Delta z}{\Delta x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = z_y(x,y) = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{z(x, y+\Delta y) - z(x,y)}{\Delta y} = \lim_{\Delta y \to 0}\left(\frac{\Delta z}{\Delta y}\right)_x$$



・2変数関数z の全微分(dz)の表現

(a) $z = z(x, y)$において，点(x, y)に対して，$\Delta x, \Delta y$に関係しない定数A, Bが存在し，次式が成立するなら，関数z は点(x, y)において全微分可能であるという。

$$\Delta z = z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x,y) = A\Delta x + B\Delta y + \varepsilon(\Delta x, \Delta y)$$

$$\lim_{(\Delta x, \Delta y)\to(0,0)} \frac{\varepsilon(\Delta x, \Delta y)}{\sqrt{|\Delta x|^2 + |\Delta y|^2}} = 0$$

(b)定数Aについて：ここで，$\Delta y = 0$ のとき ［定数B($\Delta x = 0$)のときも同様］

$$z(x+\Delta x, y) - z(x,y) = A\Delta x + \varepsilon'(\Delta x)$$

$$\therefore \lim_{\Delta x \to 0} \frac{z(x+\Delta x, y) - z(x,y)}{\Delta x} = A + \lim_{\Delta x \to 0}\frac{\varepsilon'(\Delta x)}{\Delta x} = A = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

(c) 関数z の全微分(dz)：高次項 $\varepsilon(\Delta x, \Delta y)$が無視できる極限[$(\Delta x, \Delta y) \to (0, 0)$]

＜注＞高次項$\varepsilon(\Delta x, \Delta y)$とは，$(\Delta x)^2, (\Delta y)^2$など次数の高い項を含むこと

$$dz = z(x+dx, y+dy) - z(x,y) = Adx + Bdy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

全微分(dz)が関数z の偏微分係数で表されるとき，dz を完全微分という。

第6回-3

・全微分(dz)に関連した式

(a) $z = z(x, y)$において, (x, y)それぞれが (s, t)の関数であるならば, zは(s, t)の関数である[$z = z(s, t)$]。

関数(z, x, y)それぞれの全微分

$$z = z(x,y), \quad dz = (\partial z/\partial x)_y dx + (\partial z/\partial y)_x dy$$
$$x = x(s,t), \quad dx = (\partial x/\partial s)_t ds + (\partial x/\partial t)_s dt$$
$$y = y(s,t), \quad dy = (\partial y/\partial s)_t ds + (\partial y/\partial t)_s dt$$

dz を(ds, dt) について整理すると

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t\right] ds + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s\right] dt$$

(b) zは(s, t)の関数[$z = z(s, t)$]であるので

$$dz = (\partial z/\partial s)_t ds + (\partial z/\partial t)_s dt$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial s}\right)_t = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t, \qquad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s$$

$$[cf. \quad dz = (\partial z/\partial x)_y dx + (\partial z/\partial y)_x dy]$$

第6回-4

・内部エネルギー U, およびエンタルピー Hの全微分

$$U = U(T,V)$$
$$\therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
$$H = H(T,P)$$
$$\therefore dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

理想気体のとき
右辺第2項は?

(a) 定積変化でのUの全微分(一般的): $dU = nC_{V,\mathrm{m}} dT = d'Q_V$

(b) 定圧変化でのHの全微分(一般的): $dH = nC_{P,\mathrm{m}} dT = d'Q_P$

＜参考＞ Uの全微分の応用例

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

$$C_{P,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = \left[P + \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_P$$

を導くときに用いる。(2-3節)

第6回-5

(2)ジュールの法則と，理想気体のU, Hの変化量

・ジュールの実験：気体の真空中への拡散

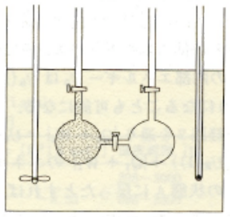


図 2.4 ジュールの実験

・系がした仕事：$-W = 0$
・温度変化なし：$\Delta T = 0 \rightarrow Q = 0$
・熱力学第一法則より

$$\Delta U = Q + W = 0$$

すなわち，(理想)気体の定温での体積変化では，その気体の内部エネルギーは変化しない。

・ジュールの法則

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

<分子間力が働いていない>
<ポテンシャルエネルギーは0である>
→ 理想気体

○理想気体の内部エネルギーUは，温度Tのみの関数
○温度変化により，分子の運動エネルギー(並進・回転)が変化
●ジュールの法則を用いて，[$C_{P,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$]を導け。(Slide4の式)

第6回-6

・理想気体のU, Hの全微分と，それらの変化量

(a) 一般的なUの全微分(スライド4の式)とジュールの法則より，
理想気体では常に(定積変化などの条件なしで→スライド4の式と比較)

$$dU = nC_{V,\mathrm{m}} dT$$

$$\therefore \Delta U = U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\, dT = nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = nC_{V,\mathrm{m}} \Delta T$$

(b) ジュールの法則より

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \quad \rightarrow \quad (\partial U / \partial P)_T = (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial P)_T = 0$$

$$H = U + PV = U + nRT \quad \rightarrow \quad (\partial H / \partial P)_T = (\partial U / \partial P)_T + 0 = 0$$

$$[(\partial H / \partial V)_T = (\partial U / \partial V)_T + 0 = 0]$$

したがって，一般的なHの全微分(スライド4の式)と上式より，
理想気体では常に(定圧変化などの条件なしで→スライド4の式と比較)

$$dH = nC_{P,\mathrm{m}} dT$$

$$\therefore \Delta H = H_2 - H_1 = \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,\mathrm{m}}\, dT = nC_{P,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = nC_{P,\mathrm{m}} \Delta T$$

第6回-7

＜参考＞ 関数 $z = z(x, y)$が状態量であることの必要十分条件

・関数 $z = z(x, y)$ の全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = X(x,y)dx + Y(x,y)dy$$

・ここで，X, Y が連続な偏導関数をもてば，すべての点(x, y) において，次式が成立する。次式が成立することが，関数 $z = z(x, y)$ が状態量であることの必要十分条件である。

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x, \quad (i.e.) \quad \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

・上式が成立するなら，グリーンの公式より，系がどのような経路をたどっても，1サイクル後の物理量（関数）z の変化量は0である。（関数 zは状態量）

$$\Delta z = \oint dz = \oint (Xdx + Ydy) = \iint_\sigma \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x\right] dxdy = 0$$

第6回-8

＜考察事項＞
体積は状態量であるが，仕事は状態量でない（経路関数である）ことを，理想気体1 mol（$PV_\mathrm{m} = RT$）から成る系の可逆変化について調べる。

○系の体積［その全微分（dV）は完全微分］

$$V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}(T,P), \quad \therefore dV_\mathrm{m} = (\partial V_\mathrm{m} / \partial T)_P dT + (\partial V_\mathrm{m} / \partial P)_T dP$$

$$\therefore dV_\mathrm{m} = \frac{R}{P}dT + \left(-\frac{RT}{P^2}\right)dP$$

$$\left[\frac{\partial(R/P)}{\partial P}\right]_T = \left[\frac{\partial(-RT/P^2)}{\partial T}\right]_P$$ ＜確かめよ＞

○可逆変化で，系が外界からされる仕事
［その微小変化量（$d'W_\mathrm{r}$）は不完全微分］

$$d'W_\mathrm{r} = -PdV_\mathrm{m} = -RdT + \frac{RT}{P}dP$$ ＜上式のdV_mより＞

$$\left[\frac{\partial(-R)}{\partial P}\right]_T \neq \left[\frac{\partial(RT/P)}{\partial T}\right]_P$$ ＜確かめよ＞

［ $d'W_\mathrm{r}$ も（$Xdx + Ydy$）の形をとるが，状態量ではない］