

小島 英夫 (静岡大学) 訳

Japanese translation rights arranged with VAAP through Japan Soviet Copyright Center, Tokyo.

理想気体の熱容量 C.M. コーゼル, A.A. シェーロノフ (1984, NO. 4, pp. 46~49)

熱容量の決定は、熱力学の第1法則——熱的過程 (熱力学的過程) におけるエネルギーの転換と保存の法則——に関係がある。この法則によれば、物体 (あるいは物体系) に与えられた熱量 Q は、その内部エネルギーの変化 ΔU と外部の系になされた仕事 A' を生ずる:

$$Q = \Delta U + A'$$

均質な物体にたいしては、1 mol の物質の熱容量 (モル熱) を取扱うのが便利である。1 mol の物質が温度を 1 K 上昇したときに吸収した熱量をモル熱 C と呼ぶ。もし物質の量が $\nu = m/M$ (ここで m は物質の質量、 M はそのモル質量) のとき、加熱の過程で熱量 Q が与えられ、その温度が T_1 から T_2 に変化したとすると、

$$C = \frac{Q}{\nu(T_2 - T_1)} = \frac{Q}{(m/M)(T_2 - T_1)}$$

国際単位系 (SI 単位) では、モル熱の単位は J/K·mol である。モル熱 C とならんで、比熱 c を定義することができる。これは単位質量の物質の熱容量であり、あきらかに $c = C/M$ の関係がある。

ある熱力学的過程における物質の熱容量を知れば、その過程で物体によって吸収された熱量は容易に求められる:

$$Q = mc(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C(T_2 - T_1) \\ = \nu C(T_2 - T_1).$$

外部の系になされる仕事 A' が、どのような過程で物体に熱が与えられるか、の条件に依存していることを認識することは、非常に重要である。それゆえ、熱容量は物質の性質によるばかりでな

く、熱的過程の性質にも依存している。

例えば、気体を等温膨張させるとき ($T = \text{const.}$) には、熱が吸収されるが、気体の温度は変わらない。定義によって、等温過程における気体の熱容量は無限に大きいことになる。この場合には、気体により吸収されたすべての熱量が、仕事をするのに使われる: $Q = A'$ 。もし同じ気体が断熱過程を行くと、その温度は変化する。しかし気体によって吸収された熱量はゼロである。したがって、断熱過程においては熱容量はゼロで、外部の系にたいする気体の仕事 A' は内部エネルギーの減少によってなされたのである: $A' = -\Delta U$ 。

このように、気体の熱容量は熱的過程に依存している。比熱が一定に保たれる過程はポリトロピックな過程と呼ばれる。ポリトロピックな過程の例には、等温過程、断熱過程のほかに、等容過程 ($V = \text{const.}$) および等圧過程 ($p = \text{const.}$) がある。これらの過程にたいするモル熱は C_V および C_p という記号で表される。これらの過程をもう少し詳しく考察しよう (図1)。

第1の場合 ($V = \text{const.}$) には、ピストンが固定

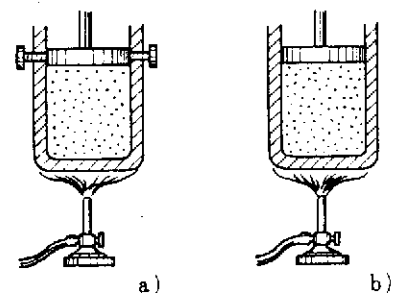


図1

されており (図 1 a), 加熱されたとき気体は仕事をしない。気体の得たすべての熱は, その内部エネルギーの増加になる。第二の場合 ($p = \text{const.}$) には, ピストンは自由に動き (図 1 b), 加熱されたとき気体は膨張し, 仕事をする。気体の得た熱は部分的に内部エネルギーの増加になり, 残りの部分は膨張の仕事をするために使われる。明らかに, 気体の温度を 1 K 上げるために気体に与える必要のある熱量は, 第二の場合の方がより多い。したがって,

$$C_p > C_v.$$

つぎに C_p と C_v の間の定量的な関係を求めよう。分子運動論によれば, 理想気体の内部エネルギーはその絶対温度に比例する。教科書に示されているように, 1 原子気体の場合には $U = (3/2)\nu RT$ である。(ここで R は (普遍) 気体定数で, その数値は $8.31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ であり, ν は気体の質量 (モル数) である。等容過程では $A' = 0$ であるから, $Q = \Delta U = C_v \nu (T_2 - T_1)$ 。これから, 1 原子気体の定容モル熱は $C_v = (3/2)R$ となることがわかる。

等圧膨張の際に気体のする仕事は, 次の式で計算される:

$$A' = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

もし, 考えている熱的過程において圧力が変化するならば, 過程の近似的に p が一定と考えられる部分を取り, その間の小さな体積変化 ΔV にたいしてこの式を適用すればよい。ここで熱力学の第 1 法則を次の形に書く:

$$\begin{aligned} Q &= C_v \nu (T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= C_v \nu \Delta T + p\Delta V. \end{aligned}$$

モル熱の定義をつかうと, この式から任意の過程における理想気体の熱容量に対する式が得られる:

$$C = \frac{Q}{\nu(T_2 - T_1)} = C_v + \frac{p}{\nu} \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

この式の中の体積変化 ΔV と温度変化 ΔT は, 理想気体の状態方程式 (ボイル・シャルルの法則すなわちメンデレーエフ・クラペイロンの法則) $pV = \nu RT$ と気体が行う熱的過程の方程式とによって関係づけられる。特に等圧過程にたいしては,

$$p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1),$$

すなわち

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\nu R}{p}.$$

したがって, 1 mol の理想気体の $p = \text{const.}$ の過程における熱容量 (等圧モル熱) C_p は, 次の式で与えられる:

$$C_p = C_v + R.$$

1 原子気体にたいしては $C_p = (5/2)R$ となる。

固体や液体では熱容量 C_p と C_v の違いは小さい, ことを注意しておく。これは固体や液体を加熱したとき, その体積がほんの少ししか変わらず, 通常の場合 (大気圧またはそれに近い圧力) では, 膨張に際してする仕事を実際上ゼロと見なせるからである。そのような場合には, 熱容量は温度を 1 K 上昇する際に物体の内部エネルギーが変化する量に等しい。

それでは, モスクワ物理-工学大学の入学試験に出された物理の問題の中から選んだ, いくつかの例題を示そう。

問題 1. ある量の理想気体が, 1 気圧の下で $T_1 = 300 \text{ K}$ から $T_2 = 400 \text{ K}$ まで等圧的に加熱された。気体の最初の体積が 3 l であったとすると, この過程で気体の吸収した熱量はいくらか?

ν を問題の理想気体の量, C_v と C_p をそれぞれ等容および等圧モル熱とする。気体に与えられた熱量は,

$$Q = \nu C_p (T_2 - T_1),$$

であり, 気体の内部エネルギーの増加は

$$\Delta U = \nu C_v (T_2 - T_1)$$

である。気体のなした仕事 A' は, 熱力学の第 1 法則により

$$\begin{aligned} A' &= Q - \Delta U = \nu(C_p - C_v)(T_2 - T_1) \\ &= \nu R(T_2 - T_1). \end{aligned}$$

理想気体の状態方程式から,

$$\nu R = pV_1 / T_1.$$

を得るから, これを上式に用いて A' が得られる:

$$A' = pV_1 / (T_2 / T_1 - 1) = 101 \text{ J}.$$

ここで用いた解法は, 唯一の可能なものではない。この問題では, 熱容量の知識なしに, 等圧過程において気体のする仕事を求める公式を直接つかって計算することが可能である。

問題 2. 1 mol の理想気体を温度 $T_1 = 100 \text{ K}$ の状態

から等圧的に膨張させ、それから等容的に初めの温度の状態に移した(図2)。最初の状態から最後の状態へ移すまでに気体が吸収した熱量が $Q=831\text{ J}$ であったとすると、気体の体積は何倍に変化したか?

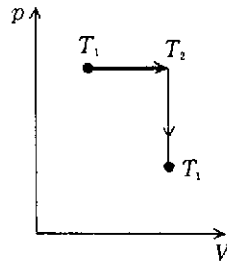


図2

等圧過程では熱量は吸収され、等容過程では放出される:

$$Q = \nu C_p(T_2 - T_1) + \nu C_v(T_1 - T_2) = \nu R(T_2 - T_1).$$

等圧過程では、状態方程式から次の関係が得られる:

$$T_2 - T_1 = T_1(T_2/T_1 - 1) = T_1(V_2/V_1 - 1).$$

この関係から体積比 V_2/V_1 が得られる。

$$\frac{V_2}{V_1} = 1 + \frac{Q}{\nu R T_1} = 2.$$

問題3. 温度 T_1 の始状態から、理想気体が二つの過程を通して初めと同じ温度を持つ状態に移した(図3)。一方の過程1では、気体ははじめ等圧的に温度 $T_2=2T_1$ まで加熱され、それから等容的に冷却された。他方の過程2では、気体は初め等容的に冷却され、それから等圧的に加熱された。二つの過程で気体が吸収した熱量の差を求めよ。

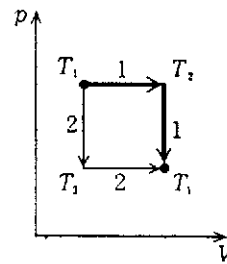


図3

この問題の解法は、前問のものに似ている:

$$Q_1 = \nu C_p(T_2 - T_1) + \nu C_v(T_1 - T_2), \\ Q_2 = \nu C_v(T_3 - T_1) + \nu C_p(T_1 - T_3).$$

これから

$$Q_1 - Q_2 = \nu R(T_2 + T_3 - 2T_1).$$

状態方程式 $pV = \nu RT$ を過程1と2の等圧変化の部分に適用して、温度 T_1, T_2 および T_3 の間の関係を得る:

$$p_1 = \frac{\nu R T_1}{V_1} = \frac{\nu R T_2}{V_2}, \quad p_2 = \frac{\nu R T_3}{V_1} = \frac{\nu R T_1}{V_2}.$$

これから

$$T_1^2 = T_2 T_3.$$

条件 $T_2 = 2T_1$ を用いて、 $T_3 = T_1/2$ 。

最後に、次の結果を得る:

$$Q_1 - Q_2 = \nu R T_3 = \nu R T_1 / 2.$$

問題4. 1 mol の理想気体が、法則 $pV^2 = \text{const}$ にしたがって膨張した。この過程における気体のモル熱を求めよ。

前に述べたように、気体のモル熱は次式で与えられる:

$$C = C_v + \frac{p}{\nu} \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

状態方程式 $pV = \nu RT$ と過程の方程式 $pV^2 = \text{const}$. から、次式を得る:

$$VT = \text{const}.$$

この等式は任意の V と T にたいして成り立つから、

$$(V + \Delta V)(T + \Delta T) = VT.$$

かっこを開いて小さな項 $\Delta V \Delta T$ を無視すると、体積変化 ΔV と温度変化 ΔT の関係を得る:

$$V \Delta T + T \Delta V = 0.$$

または、

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V}{T}.$$

これをモル熱の式に用いて、次の結果を得る:

$$C = C_v - \frac{pV}{\nu T} = C_v - R.$$

法則 $pV^2 = \text{const}$. にしたがって膨張する際には、気体は冷却することが容易に確かめられる(これは $VT = \text{const}$. から直接導びかれる)。膨張の際の仕事 ($A' > 0$) とまわりの系への熱量の供給 ($Q < 0$) とを、気体の内部エネルギーの減少がまかなっている。

問題5. 1モルの気体がシリンダーの中に入っている。シリンダーの、重さが無視できるピストンは、フックの法則にしたがって伸びるばねで底に結ばれている(図4)。外部の圧力はないとし、ばねの平衡な長さを無視して、気体の熱容量を計算せよ。

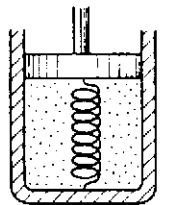


図4

p を気体の圧力、 $V = Sx$ をその体積とする。 S はシリンダーの断面積、 x はばねの伸びた長さである。ばねの剛さ(ばね定数)を k とすると、ピストンの平衡条件は、

$$pS = kx, \quad \text{すなわち} \quad pS^2 = kV.$$

この式から圧力変化 Δp と体積変化 ΔV は、次の式で関係づけられることがわかる:

$$\Delta p = -\frac{k}{S^2} \Delta V = -\frac{p}{V} \Delta V.$$

状態方程式 $pV = \nu RT$ は、任意の p, V, T にたいして成り立つから、

$$(p + \Delta p)(V + \Delta V) = \nu R(T + \Delta T).$$

この式のかっこを展開し、 $\Delta p \Delta V$ の微小量を無視すると

$$p \Delta V + V \Delta p = \nu R \Delta T.$$

これから、 Δp と ΔV の関係を考慮して、次の関係を得る。

$$\frac{p}{\nu} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{R}{2}.$$

したがって、気体の熱容量は

$$C = C_v + \frac{p}{\nu} \frac{\Delta V}{\Delta T} = C_v + \frac{R}{2}.$$

練習問題 (正解は次回にのせる)

1. 1モルの1原子理想気体が、最初、初めの温度 $T_1 = 300 \text{ K}$ の状態から等積的に加熱され、次に等圧的にある最終温度まで冷却された。等積過程で気体

に与えられた熱量 $Q = 1500 \text{ J}$ が、等圧過程で気体から失われた熱量に等しいとき、最終温度を求めよ。

2. 1モルの理想気体が、閉じたサイクル (図5) を行った。気体は、最初等圧的に加熱され、体積が増加した: $V_2/V_1 = n$ 。次に、等積的に冷却され、圧力が減少した: $P_2/P_1 = m$ 。最後に、気体は断熱的に初めの状態に移行した。初めの温度が T_1 、モル比熱が C_v のとき、上の断熱過程で気体になされた仕事を求めよ。

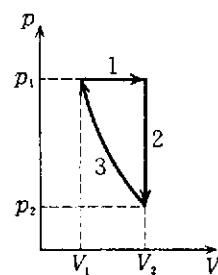


図5

3. 1原子理想気体が、真空容器中にある油の泡の中に存在する。この気体を加熱したときの熱容量 (1モルあたりの) を求めよ。液体の表面張力の温度依存性と薄膜の熱容量は無視する。

ヒント. 気体の圧力 p は、泡の半径 r および表面張力係数 σ と式 $p = 4\sigma/r$ で関係づけられる。

ヒート・ポンプ A.I. ブスディン (1986, NO. 11, pp. 19~20)

われわれは誰でも、電熱器をよく知っている。暖房器具としての電熱器をセットし、スイッチを入れるだけで、間もなく部屋は暖まる——電流のエネルギーは熱に変換される。電熱器の構造は簡単であり、本質的にはコイル (ヒーター線) すなわち抵抗でできている。

電氣的エネルギーの熱への変換は、事実上完全に、コイルが十分熱せられて発光するようになると、光放射により多少のエネルギー損失が生ずる。ところでこの観点から言えば、電球は電氣ストーブほどよい暖房具ではない。というのは、電球からかなりの量のエネルギーが光線の形で出るからである。しかしどっちみち、電熱器はやはり暖房具であって、光源ではない。つまり、基本的にはそれは熱を放射するのであり、光を放射するのではないからである。

電熱器は、實際上電流の全エネルギーを必要な熱に変換するという問題を、理想的に遂行しているように見える。ところで、ある量のエネルギーを消費して、例えばその2倍の熱を得ることにより、加熱のために必要なエネルギーを節約できないだろうか? 一見これは、絶対に不可能な、エ

ネルギー保存則に矛盾することのように思える。しかし、慌てずにこの問題を詳しく検討してみよう。まず冷却機関、即ち冷蔵庫から始めよう。

冷蔵庫は、低温にしておきたい内部の容積から熱をとり出し、それを室内へ放出する。この過程は、自動的には起り得ない。熱が低温の物体から高温の物体へ、自動的に移動することはない (これは熱力学の第2法則の言い表し方の一つである)。

この“逆方向の”熱の移動には、一定のエネルギー消費—冷蔵庫のコンプレッサー (圧縮機) の仕事—が必要である。冷蔵庫の具体的な構造を知る必要はないが、冷蔵庫を動作させるためにはつねにエネルギーが必要である、ことは確認しておこう。

冷蔵庫に A の仕事を行い、冷蔵庫から Q_2 の熱量を取り出したとしよう。するとエネルギー保存則によって、室内には $Q_1 = Q_2 + A$ の熱量が放出される。それゆえ、冷蔵庫が動作しているときには、扉を開けておいても、室内は暖かくなる。

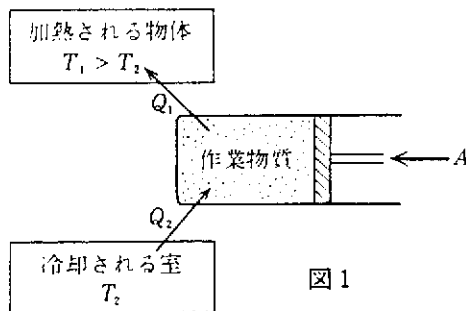
冷蔵庫の効率を調べてみよう。まず、構造と動作原理が冷却機関と全く同じである熱機関を思

い出そう。実質的に、冷却機関は逆向きに運転した熱機関なのである。

よく知られているように、熱機関に用いられている物質（作業物質）は、加熱器から Q_1 の熱量を得て、仕事 A' を行い、冷却器に Q_2 ($< Q_1$) の熱量を放出する（図1）。（冷却機関と混同しないこと！）。理想的な（ロスのない）熱機関の最大効率 η_{\max} は、次式で与えられる（カルノーの定理）：

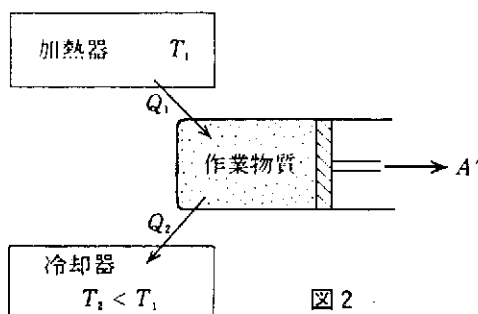
$$\eta_{\max} = \left(\frac{A'}{Q_1} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \right)_{\max} \\ = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ここで T_1 は加熱器の温度、 T_2 は冷却器の温度である。



冷却機関の効率 η_c は、冷やそうとする体積から取り出した熱量と、そのために消費されたエネルギーとの比で定義される。理想的な冷却機関の効率 $\eta_{c,\max}$ は、次式で与えられる（図2）：

$$\eta_{c,\max} = \left(\frac{Q_2}{A} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \right)_{\max} \\ = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta_{\max}}{\eta_{\max}} \\ = \frac{T_1}{T_2} - 1$$



この式から分かるように、冷却機関の効率は1よりも大きくなり得る。ここで、寒い季節に室内を暖房するために、冷却機関が利用できることに気

づく——そのためには、冷却室は屋外へ出さねばならない（しかし“装置”の残りのすべての部分は室内に残しておく！）。すると、仕事 A をして（電気回路からエネルギーを得て）、屋外から熱量 Q_2 を取り、室内へ熱量 Q_1 ($= A + Q_2$) $> A$ を与える。エネルギー保存則とは何も矛盾せず、熱の形で余分なエネルギーは、冷たい外気から取られたのである。

このような動作をする冷却機関は“ヒート・ポンプ”と呼ばれる。それは熱が低温の外気から高温の室内へ“汲み上げ”られるからである。ヒート・ポンプの動作の結果として、室内はより暖たかくなり、屋外はもっと寒くなる。（この効果はごく僅かであるが）。ヒート・ポンプの効率 η_h は、得られた熱量とそのために外部から費やされた仕事との比である。理想的な場合には、 η_h は次式で定義される：

$$\eta_h = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta_{\max}}$$

これはつねに1より大きい。

次のような例を考えよう。屋外の大気温度が -20°C ($T_2 = 253\text{ K}$) のとき、室内の温度を $+20^\circ\text{C}$ ($T_1 = 293\text{ K}$) に維持しようとする。このとき $\eta_h = 293/40 \approx 7.3$ であるから、ヒート・ポンプの運転に電力をつかったとき、電熱器をつかうより7倍も大きな熱を得ることになる。実際の効率はつねにこれより低い。ヒート・ポンプのモーターは消費された電気的エネルギーをすべて仕事に換える訳ではない。しかしとにかく、ヒート・ポンプを使うと、電熱器をつかうより何倍か効率が高いことは確かである。

ヒート・ポンプは、本質的にありふれた空調機である。空調機は室内から熱を汲み出す。もしその“入口”と“出口”を入れ換えれば、寒い時には経済的な暖房機になる。

かなり大きな経済性にもかかわらず、なぜヒート・ポンプは電熱器にとって代らないのだろうか？理由は簡単である。電熱器はきわめて単純で、安価であるのに対して、ヒート・ポンプは複雑で、容積が大きく、高価な器具である。しかしそのうち、ヒートポンプは確実にわれわれの生活に入り込み、電力を浪費する暖房具にとって代るだろう。

（訳こじま ひでお）