理想気体

理想気体 Ideal Gas，完全ガス Perfect Gas というと，圧力 p Pa，容積 V m^3，比容積 v m^3/kg，温度 T K のあいだに，

質量 m についてなら，　　$pV = mRT$,

単位質量 1 kg についてなら　　$pv = RT$

なる状態式が厳密に成り立つ気体を指す．ここで R J/(kg·K) はガス定数 Gas Constant といい，気体の種類に応じた値をとる．

分子 n mol については，その気体の分子量を M として，

$$pV = nMRT\ ,$$

$$pV = n\mathcal{R}T$$

なる状態式になり，ここでのガス定数 $\mathcal{R}$ は気体の種類に依らないひとつの値であって，一般ガス定数 Universal Gas Constant と呼ばれ，

$$\mathcal{R} = 8.314\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}$$

である．

機械工学ではここまででよいが，分子論から見れば，

1) 気体全体が占める容積空間に較べて分子個々が占める容積が無視できる．

2) 分子間の引力，斥力が無視できる．

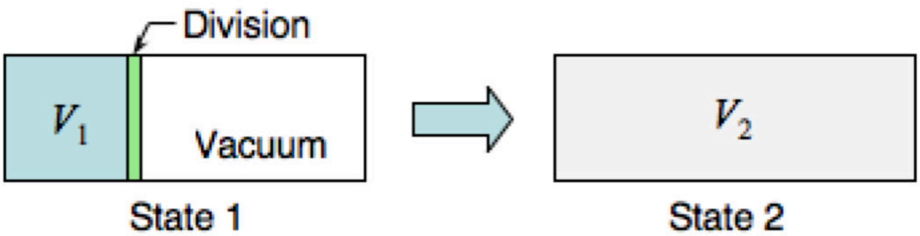
という二条件を満たす気体のことをいう．

$pV = nMRT$ なる理想気体の状態式は，ボイル-シャルル-ゲイ・リュサックの法則 Boyle-Charles-Gay Lussac's Law と同じものである．その成立経過からもわかるように，簡素な表現ながら，実在気体についての極めてよい近似式であり，空気や燃焼ガスなどの大抵の気体をこの式で扱って問題になることはめったにない．一般にどのような気体でも，低圧になればなるほど，また高温になればなるほど理想気体の性質に限りなく近づく．しかし反対に高圧，低温では理想気体と異なる性質を示す．そうした性質の違いを無視してはいけない場合には，実在気体 Real Gas，蒸気 Vapor として扱わなくてはならない．

理想気体の内部エネルギーとジュールの法則

気体が外界と熱，仕事を交換せず断熱的に膨張する過程は自由膨張 Free

Expansion と呼ばれる．これを下図に示す．容積 V_2 の容器に仕切りを設けて容積 V_1 とし，残りを真空にする．その後，仕切板を取り除いて膨張させる．真空中への膨張であるから仕事は発生しない，この過程が断熱でなされたとき，熱力学の第一基礎式 $\mathrm{d}U=\delta Q-\delta W$ において，$\delta Q=0, \delta W=0$ なので，$\mathrm{d}U=0$ になるはずである．理想気体では分子間の引力，斥力が無視できるので，自由膨張においては内部仕事も 0 になり，温度変化も生じないというわけである．



ジュール James Joule は 1844 年に実在気体を自由膨張させたとき温度変化は観測されなかったと報告した. 実在気体では $U=U(V,T)$ などとなるはずのところである．ジュールの自由膨張実験は測定精度不足ゆえの誤差を含むものであるが，そこから，「理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数で，圧力や容積には依存しない」という関係が導かれた. これをジュールの法則と呼ぶことがある. 電気加熱に関するジュールの法則とは別のものである.

内部エネルギーが状態量であることは別に述べたので, $U=U(V,T)$ に戻って, $\mathrm{d}U$ が完全微分であることから,

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

ジュールの自由膨張実験で内部エネルギーが不変であるということは，ここで $\mathrm{d}U=0$ という意味である．それゆえ，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

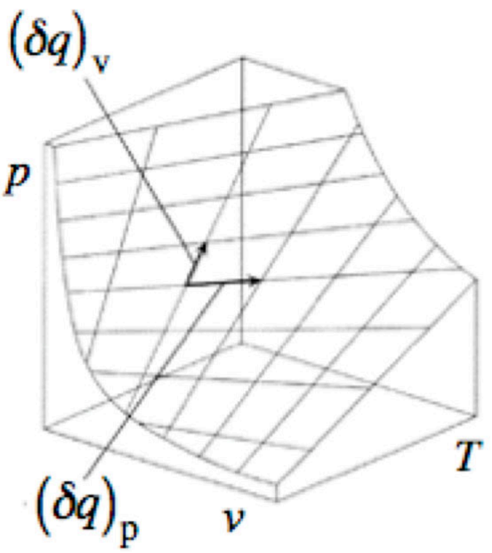
容積が変わっても温度が変わらないのなら, 右辺について, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0$ であり,

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

となる．逆に，熱も仕事も関与しない自由膨張では，内部エネルギー変化がな

く，$\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ なので，そのときには $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ となって，温度変化は生じない．これが理想気体の成立条件を熱力学として見たときの意味である．

この理想気体の断熱自由膨張過程は不可逆であることに留意しなければならない．断熱自由圧縮という，仕事の付与なしで，気体が自然と圧縮されるというようなことは起こらない．もちろん断熱自由圧縮という言葉もない．



理想気体の比熱

単位量の物質が微少量の熱量δq を吸収して，温度が dT だけ上昇するなら，そのときその物質の比熱 Specific Heat は，

$$c \equiv \frac{\delta q}{\mathrm{d}T}$$

と定義される.「1 g の物質の温度を 1 °C 上げるのに必要な熱量」という定義は，比熱に温度依存性あるかぎり正しくない．熱力学の第一基礎式 du = δq−δ□ において比熱を扱うとき, 外部への仕事はないから δ□ = 0 であって，定容での吸収熱量は du である．つまり，

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

上述のように，一般には $U = U(V, T)$ であり，これが定容比熱である．理想気体に限れば, U は T のみの関数であるから偏微分ではなくて $c_\mathrm{v}(T) = \mathrm{d}u/\mathrm{d}T$ でよい．

定圧で比熱を扱う場合には，気体は膨張仕事を外界へなすから，それだけ余分の熱量が与えられねばならない．$\delta q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v$ である．これはエンタルピ変化であるから，$\mathrm{d}h = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v + v\mathrm{d}p$ で $\mathrm{d}p = 0$ ゆえ，

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

理想気体に限れば, h は T のみの関数であるから偏微分ではなくて $c_\mathrm{p}(T) = \mathrm{d}h/\mathrm{d}T$ と書いてよい．ここまでの関係を上図に示す．

エンタルピの定義 $h = u + pv$ において理想気体に限れば，

$$h = u + RT$$

なので，両辺を T で微分して，

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} + R$$

つまり，

$$c_{\mathrm{p}}(T) - c_{\mathrm{v}}(T) = R$$

という重要な関係が得られる．理想気体では定圧比熱と定容比熱との差は温度に関わらず一定である．

狭義の理想気体と広義の理想気体

理想気体の状態式 $pV = mRT$ に重ねて，「比熱の値を一定」とみなす取り扱いが狭義の理想気体である．気体の比熱は温度が上がるとすぐに倍くらいに大きくなるので，温度範囲が狭い場合を除き，定量的な計算では「比熱一定」とせず，「比熱は温度の関数」としなければならない． 理論式を見るときも，必ず「比熱一定」とされているのか「比熱は温度の関数」となっているのかを確認しておく必要がある．

一般的に実在気体でも成り立つ関係なのか，広義の理想気体が想定されて，例えば，気体の内部エネルギーやエンタルピは温度だけの関数としているのか，あるいは狭義の理想気体が想定されていて，比熱の温度依存がないとしての議論であるのか，これら各段階で仮定されている項目が増加していることを充分認識していなければならない．

狭義の理想気体，広義の理想気体の呼び方は種々雑多であり，少なくとも下記の表に示すくらいはある．このなかでも，単に理想気体というとき，狭義の理想気体なのか広義の理想気体なのかは前後の記述から判断するよりない．

理想気体・完全ガス

$pV = mRT, c_p = \text{const.}, c_v = \text{const}$	$pV = mRT, c_p = c_p(T), c_v = c_v(T)$
理想気体	理想気体
狭義の理想気体	広義の理想気体
理想気体	準理想気体
理想気体	半理想気体
完全ガス	半完全ガス