理想気体のエネルギー方程式の導出

陰山 聡

神戸大学システム情報学研究科

ver.01: 2013.05.07
ver.02: 2013.06.29
ver.03: 2013.07.01

1 目的

この文書の目的は、研究室の B4 学生を想定し、理想気体の温度（あるいはエネルギー）の時間発展の式を導出を紹介することである。

2 エネルギー保存則からの愚直な導出

2.1 温度の時間発展方程式

まず基本方程式の確認をする。理想気体の系の中に微小体積 δV をとる。この体積中の $\underline{\Delta t\text{ 秒間の}}$ エネルギーの収支は

$$（\text{内部エネルギーの増分}）+（\text{圧力がした仕事}）=（\delta V\text{ に流入した熱}）$$

となっているはずである。

$$\begin{aligned}（\delta V\text{ に流入した熱}） &= -\nabla\cdot\boldsymbol{q}_H\delta V\Delta t \\ &= \kappa\nabla^2 T\delta V\Delta t\end{aligned}$$

次に

$$\begin{aligned}（\text{内部エネルギーの増分}） &= （\text{一粒子あたりのエネルギーの増分}）\times（\text{粒子数}） \\ &= \frac{f}{2}k_B\,\Delta T\times(n\delta V)\end{aligned}$$

ここで f は粒子運動の自由度、n は粒子数密度である。次に（圧力がした仕事）を計算する。δV よりも十分大きな領域（体積 V）で圧力 p が一様とする。この体積が $V\to V+\Delta V$ に膨らんだときに圧力 p が系 V 全体でした仕事は $p\Delta V$ である。従ってその一部の小領域、δV ではそれに比例して、

$$（\text{圧力がした仕事}）= p\Delta V\frac{\delta V}{V}$$

だけの仕事をする。$V \propto \frac{1}{n}$ なので、

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta n}{n} = -\frac{\Delta\rho}{\rho}$$

である。従って、

$$(\text{圧力がした仕事}) = -p\frac{\Delta\rho}{\rho}\delta V$$

上の結果をまとめると

$$\frac{f}{2}\left(\frac{k_B}{m_a}\right)\Delta T\rho\delta V - p\frac{\Delta\rho}{\rho}\delta V = \kappa\nabla^2 T\delta V\Delta t$$

$p = (k_B/m_a)\rho T$ を代入し、両辺を δV で割ると、

$$\frac{f}{2}\left(\frac{k_B}{m_a}\right)\Delta T\rho - \left(\frac{k_B}{m_a}\right)T\Delta\rho = \kappa\nabla^2 T\Delta t$$

従って

$$\frac{f}{2}\left(\frac{k_B}{m_a}\right)\rho\frac{dT}{dt} - \left(\frac{k_B}{m_a}\right)T\frac{d\rho}{dt} = \kappa\nabla^2 T$$

質量保存則

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\nabla\cdot\boldsymbol{v} = 0 \tag{1}$$

を使うと、

$$\frac{f}{2}\left(\frac{k_B}{m_a}\right)\rho\frac{dT}{dt} + \left(\frac{k_B}{m_a}\right)\rho T\nabla\cdot\boldsymbol{v} = \kappa\nabla^2 T$$

$$\frac{f}{2}\left(\frac{k_B}{m_a}\right)\rho\frac{dT}{dt} + p\nabla\cdot\boldsymbol{v} = \kappa\nabla^2 T$$

左辺第一項の $f/2$ は比熱比 γ を使うと、$\frac{1}{\gamma-1}$ である。さらに質量あたりの定積比熱

$$c_v = \frac{f}{2}\left(\frac{k_B}{m_a}\right) = \frac{1}{\gamma-1}\left(\frac{k_B}{m_a}\right)$$

を使うと

$$c_v\,\rho\,\frac{dT}{dt} + p\,\nabla\cdot\boldsymbol{v} = \kappa\nabla^2 T \tag{2}$$

これが温度の時間発展の式である。

2.2 圧力の時間発展方程式

次に状態方程式 $p = (k_B/m_a)\rho T$ の両辺を d/dt で微分すると、

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{k_B}{m_a}\right)\frac{d\rho}{dt}T + \left(\frac{k_B}{m_a}\right)\rho\frac{dT}{dt} \tag{3}$$

$$= \left(\frac{k_B}{m_a}\right)(-\rho\nabla\cdot\boldsymbol{v})\,T + \left(\frac{k_B}{m_a}\right)\rho\frac{dT}{dt} \tag{4}$$

最後の項の dT/dt に式 (2) を代入して整理すると、

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma\, p\, \nabla \cdot \boldsymbol{v} + (\gamma - 1)\, \kappa\, \nabla^2 T \tag{5}$$

これが圧力の時間発展の式である。

2.3 エントロピーの時間発展方程式

式 (2) と式 (1) より

$$c_v\, \rho\, \frac{dT}{dt} - \frac{p}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \kappa \nabla^2 T \tag{6}$$

$$\therefore \quad \frac{k_B}{m_a}\left\{\frac{1}{\gamma - 1}\rho\, \frac{dT}{dt} - T\, \frac{d\rho}{dt}\right\} = \kappa \nabla^2 T \tag{7}$$

$$\therefore \quad \frac{k_B}{m_a}\, \rho\, T\, \left\{\frac{1}{\gamma - 1}\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} - \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt}\right\} = \kappa \nabla^2 T \tag{8}$$

$$\therefore \quad \rho\, T\, \frac{d}{dt}\log\left\{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{k_B}{m_a}}\, p^{-\frac{k_B}{m_a}}\right\} = \kappa \nabla^2 T \tag{9}$$

ここで単位質量当たりのエントロピー

$$s := \log\left\{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{k_B}{m_a}}\, p^{-\frac{k_B}{m_a}}\right\} + \text{const.} \tag{10}$$

を定義すると、

$$\rho\, T\, \frac{ds}{dt} = \kappa\, \nabla^2 T \tag{11}$$

を得る。

$$s = \log\left\{T^{c_p}\, p^{c_v - c_p}\right\} + \text{const.} \tag{12}$$

とも書ける。

3 エントロピーから出発するシンプルな導出

熱力学より、理想気体のエントロピーは、モルあたり

$$S = C_p \log T - R \log p$$

である。C_p は定圧モル比熱、R は気体定数である。全体を $N_A m_a$ で割ると（N_A はアボガドロ数)、

$$s = c_p \log T - \frac{k_B}{m_a}\log p$$

である。ここで s は質量あたりのエントロピー、c_p は単位質量あたりの定圧比熱である。なお、理想気体では

$$c_p = \frac{k_B}{m_a}\frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

である。熱力学の第一法則より、式 (11)

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \kappa \nabla^2 T$$

を得る。

この式を出発点とし、状態方程式と質量保存則を組み合わせれば、温度の式 (2) と圧力の式 (5) を得る。