系内部の気体がする仕事

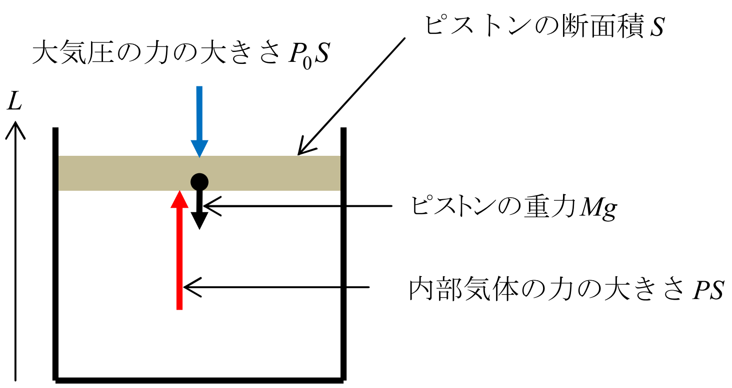
A. 系の膨張・収縮と系内部の気体がする仕事

仕事は，力のベクトルと変位ベクトルの内積である。

大気圧の大きさを P_0，内部気体の圧力の大きさを P，ピストンの質量を M，
ピストンの断面積を S とすると，ピストンが静止しているときの力のつり合いの式は，

$PS = P_0 S + Mg$ ・・・①

である。



$\Delta L\ (>0)$ 膨張したときの系内部の気体がする仕事 W

$$W = \vec{P}S \cdot \Delta\vec{L} = |\vec{P}||\Delta\vec{L}|S\cos 0^\circ = |\vec{P}||\Delta\vec{L}|S = P\Delta L \cdot S(>0)$$

これと，①より，

$$\begin{aligned} W &= \left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right)\Delta L \cdot S \\ &= P_0\Delta L \cdot S + Mg\Delta L \\ &= P_0\Delta V + Mg\Delta L \end{aligned}$$

$\therefore W = P_0\Delta V + Mg\Delta L$

$P_0\Delta V$ は大気圧に対してした仕事，$Mg\Delta L$ はピストンの重力対してした仕事であるから，
気体のした仕事は，大気圧にした仕事とピストンの重力にした仕事の和であることがわかる。
同様に，
気体が収縮したとき気体がされた仕事は，
大気圧にされた仕事とピストンの重力にされた仕事の和である。

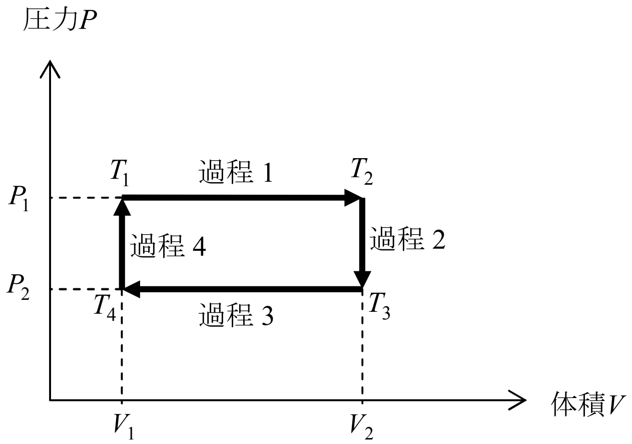
補足

仕事は内積だから，内部の気体がする仕事は，
膨張するとき正，収縮するとき負である。

B. 等圧変化と等積変化によるサイクル

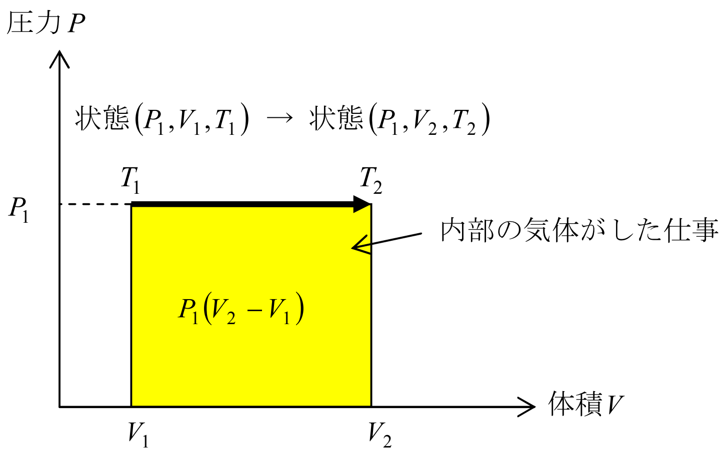
等圧変化と等積変化による次のサイクルを考える。

T_1～T_4 は，各頂点での温度である。



過程 1. 等圧膨張

系が吸収した熱 → 内部エネルギーの増加（温度上昇）＋内部の気体がする仕事（正）



状態(P_1,V_1,T_1)から状態(P_1,V_2T_2)へ等圧膨張したとき，

気体がした仕事W_1は，圧力の向きとピストンの変位の向きが同じだから，正である。

よって，$W_1=P_1(V_2-V_1)$　・・・②

また，理想気体の状態方程式より，

$P_1V_1=nRT_1$，$P_1V_2=nRT_2$ であるから，これを②に代入して整理すると，

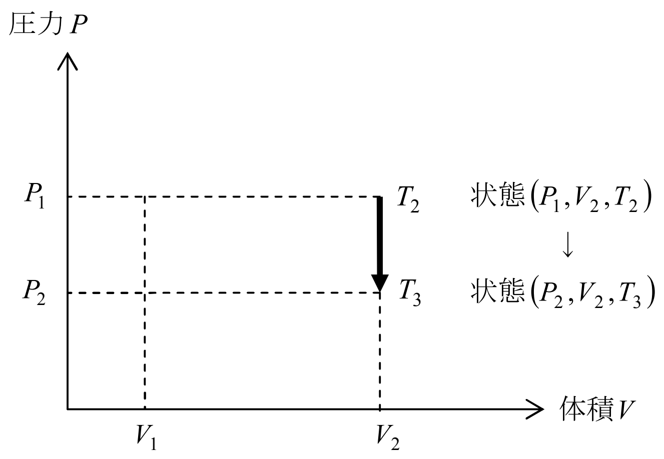
$$T_2-T_1=\frac{W_1}{nR}<0 \quad (\because W_1<0)$$

$\therefore T_2<T_1$

よって，内部の気体が等圧膨張の仕事をするとき，温度は上がる。

過程 **2.** 等積変化

系が熱を放出 → 内部エネルギーの減少（温度降下）→ 圧力低下



体積が変化しないから，つまり変位が 0 だから，気体がする仕事は 0 である。

また，理想気体の状態方程式より，

$P_1V_2 = nRT_2$， $P_2V_2 = nRT_3$

$(P_2 - P_1)\cdot V_2 = nR(T_3 - T_2)$

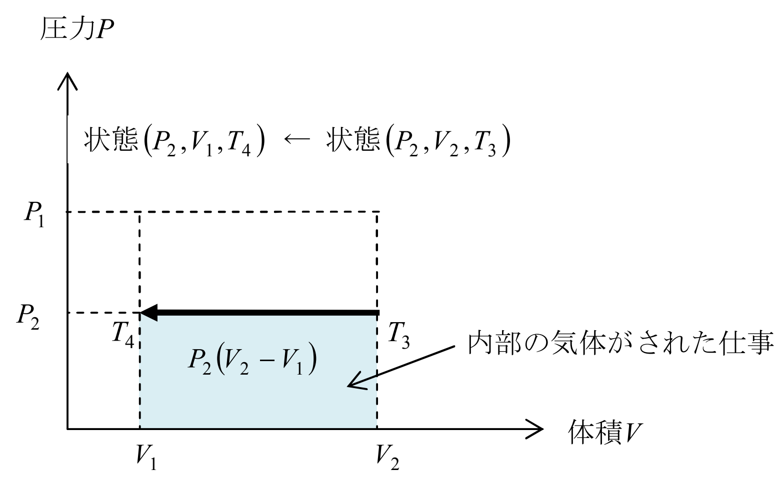
$$\therefore T_3 - T_2 = \frac{P_2 - P_1}{nR}\cdot V_2 < 0 \quad (\because P_2 < P_1)$$

$\therefore T_3 < T_2$

よって，温度が下がる。

過程 **3.** 等圧収縮

系が熱を放出 → 内部エネルギーの減少（温度降下）＋内部気体がする仕事（負）



気体がした仕事W_2は，圧力の向きとピストンの変位の向きが逆だから，負である。

よって，$W_2 = P_2(V_1 - V_2)$　・・・③

尚，気体がされた仕事は，$-W_2 = -P_2(V_2 - V_1) > 0$

また，理想気体の状態方程式より，

$P_2V_2 = nRT_3$，$P_2V_1 = nRT_4$ であるから，

これを③に代入して整理すると，

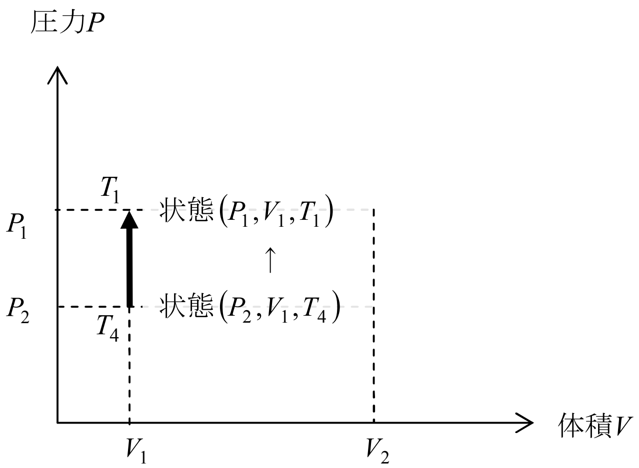
$$T_4 - T_3 = \frac{W_2}{nR} < 0 \quad (\because W_2 < 0)$$

$\therefore T_4 < T_3$

よって，内部の気体が等圧収縮の仕事をするとき，温度は下がる。

過程 4.　等積変化

系が熱を吸収 → 内部エネルギーの増加（温度上昇） → 圧力増加



体積が変化しないから，つまり変位が 0 だから，気体がする仕事は 0 である。

また，理想気体の状態方程式より，

$P_2V_1 = nRT_4$，$P_1V_1 = nRT_1$

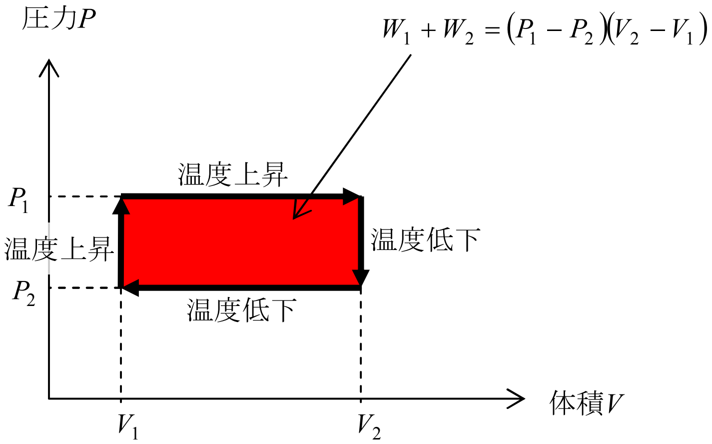
$(P_1 - P_2)\cdot V_1 = nR(T_1 - T_4)$

$$\therefore T_1 - T_4 = \frac{P_1 - P_2}{nR}\cdot V_1 > 0 \quad (\because P_1 > P_2)$$

$\therefore T_1 > T_4$

よって，温度が上がる。

過程 **1～4** で内部の気体がした正味の仕事



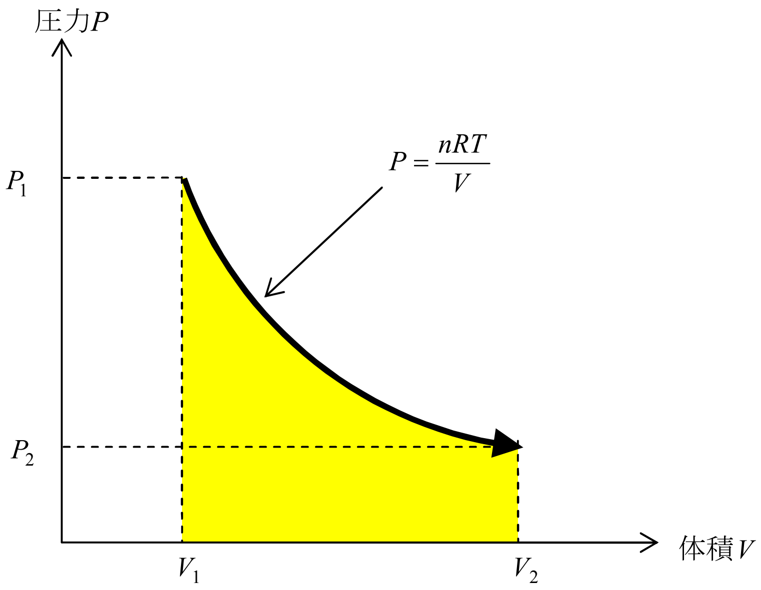
内部の気体がした正味の仕事は，

$$W_1 + W_2 = P_1(V_2 - V_1) + P_2(V_1 - V_2)$$
$$= (P_1 - P_2)(V_2 - V_1)$$

C. 等温変化による仕事

系が吸収した熱 → 内部の気体がする仕事

（系の温度変化は等温だから 0，よって内部エネルギー変化も 0）



図で，状態(P_1, V_1, T)から状態(P_2, V_2, T)へ等温変化したときの仕事の正負については，気体の圧力とピストンの変位の向きが同じだから正である。

また，仕事の大きさは，図の黄色部分の面積である。

よって，この等温変化の仕事をWとすると，

$$
\begin{aligned}
W &= \int_{V_1}^{V_2} dW \\
&= \int_{V_1}^{V_2} PdV \\
&= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\
&= nRT\left[\log V\right]_{V_1}^{V_2} \\
&= nRT \log \frac{V_2}{V_1}
\end{aligned}
$$

$\therefore W = nRT \log \dfrac{V_2}{V_1}$ （log は自然対数） また，このときの温度 $T = \dfrac{PV}{nR}$

補足

数学では，常用対数は $\log_{10}$，自然対数は底を省略して log

物理や化学では，常用対数は底を省略して log，自然対数は ln

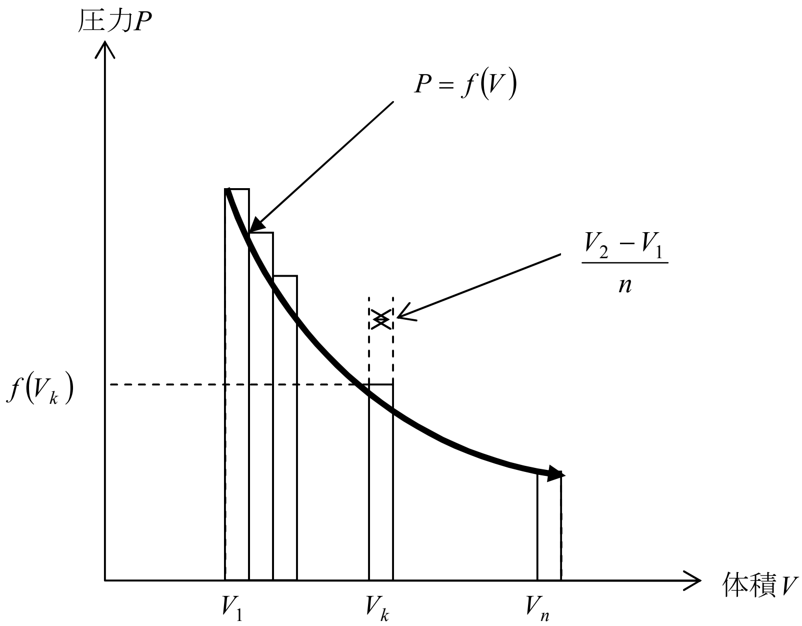
と表すので，誤解のないよう「log は自然対数」と記した。

補足

「ゆっくりと変化」(「または「静かに変化」) という表現について

物理では,「～をゆっくりと変化云々」という表現をよく見かけるが,
「ゆっくりと変化」(または「静かに変化」) とは,
「系が平衡状態に十分近い状態を保ちながら変化すること」を意味する。
見かけ上の変化が起こっている状態は平衡状態といえないが, 上の理由により,
変化が十分ゆっくりならば, 変化の過程における平衡状態からのずれは無視してよい。
たとえば, 手の上に質量 m の物体をのせ, 力の大きさ F でその物体を持ち上げるとき,
物体の状態は静止状態から運動状態に変化するから,
この場合の「平衡状態のずれ」は速度変化の形であらわれる。
運動方程式は, $ma = F - mg$ であるが、
「ゆっくりと」持ち上げるときは,
「平衡状態のずれ」, すなわち「速度変化」を無視してよいから,
加速度 $a = 0$ としてよい。
よって, 運動方程式は, $0 = F - mg$ となり、
これは, 力のつりあいの式
$F = mg$ (手の力 F ＝物体の重力 mg) と同じになる。
シリンダーに入れた気体を静かに膨張したり圧縮したりする場合についても,
ピストンが十分ゆっくりと移動するならば, ピストンの加速度＝0 としてよいので,
「内部の気体がピストンを押す力＝外力がピストンを押す力」となる。
よって,
気体の体積が「ゆっくりと」または「静かに」変化するとき,
気体は外力と等しい圧力で膨張または収縮するとしてよい。
この変化は,「静的な状態に準ずる変化」だから,「準静的変化」と呼ばれる。
「準静的変化」は, 逆向きに変化させることも可能なので,「可逆変化」である。

準静的変化と区分求積法と積分



V_2とV_1の間を微小な区間に分割すれば，その区間における変化は準静的変化と見なせる。
そこで，まずV_2とV_1の間をn等分し，1 区間の幅をΔVとすると，

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{n}$$

また，V_k（$k = 1,2,3,\cdots,n$）は，初項V_1，公差ΔVの等差数列だから，

$$\begin{aligned} V_k &= V_1 + (k-1)\Delta V \\ &= V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n} \quad (1 \le k \le n) \end{aligned}$$

よって，
k番目の区画の面積をa_kとすると，

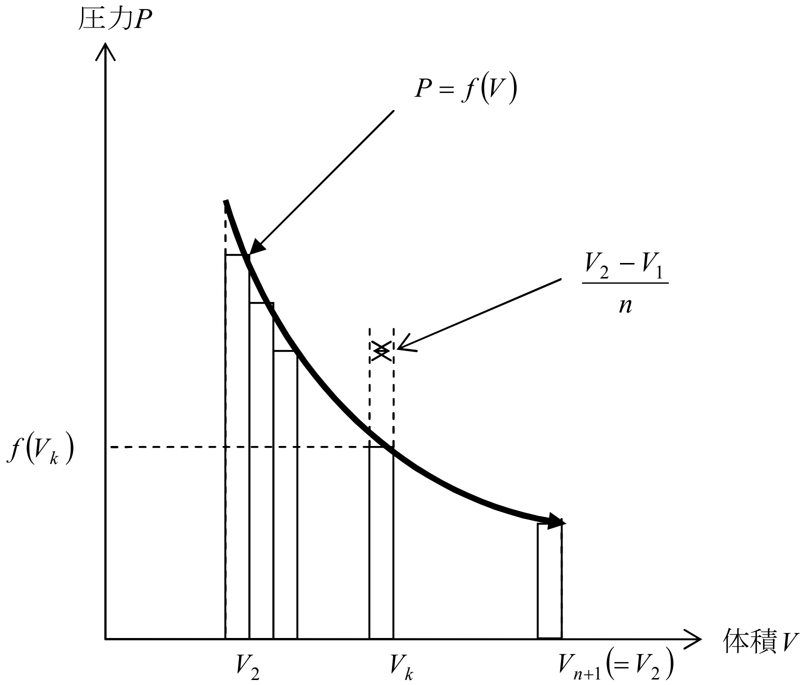
$$a_k = \Delta V \cdot f(V_k) = \frac{V_2 - V_1}{n}\cdot f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right) \quad (1 \le k \le n)$$ より，

全区画の面積は，

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{n} a_k &= \sum_{k=1}^{n}\left\{\frac{V_2 - V_1}{n}\cdot f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right)\right\} \\ &= \frac{V_2 - V_1}{n}\sum_{k=1}^{n} f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right) \end{aligned}$$

$$\therefore \sum_{k=1}^{n} a_k = \frac{V_2 - V_1}{n}\sum_{k=1}^{n} f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right) \quad \cdot\cdot\cdot ④$$

同様に,
n 等分した区間について，次のような長方形の区画をとる。



注意

$V_k = V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}$ $(2 \le k \le n+1)$ より,

k 番目の区画の面積を b_k とすると,

$b_k = \Delta V \cdot f(V_k) = \frac{V_2 - V_1}{n}\cdot f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right)$ $(2 \le k \le n+1)$ より,

全区画の面積は,

$$\sum_{k=2}^{n+1} b_k = \sum_{k=2}^{n+1}\left\{\frac{V_2 - V_1}{n}\cdot f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right)\right\}$$
$$= \frac{V_2 - V_1}{n}\sum_{k=2}^{n+1} f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right)$$
$$= \frac{V_2 - V_1}{n}\left[\left\{\sum_{k=1}^{n} f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right)\right\} - f(V_1) + f(V_2)\right]$$

$$\therefore \sum_{k=2}^{n+1} b_k = \frac{V_2 - V_1}{n}\left[\left\{\sum_{k=1}^{n} f\left(V_1 + (k-1)\cdot\frac{V_2 - V_1}{n}\right)\right\} - f(V_1) + f(V_2)\right] \quad \cdot\cdot\cdot ⑤$$

ここで，④，⑤と$\int_{V_1}^{V_2} f(V)dV$の関係について，

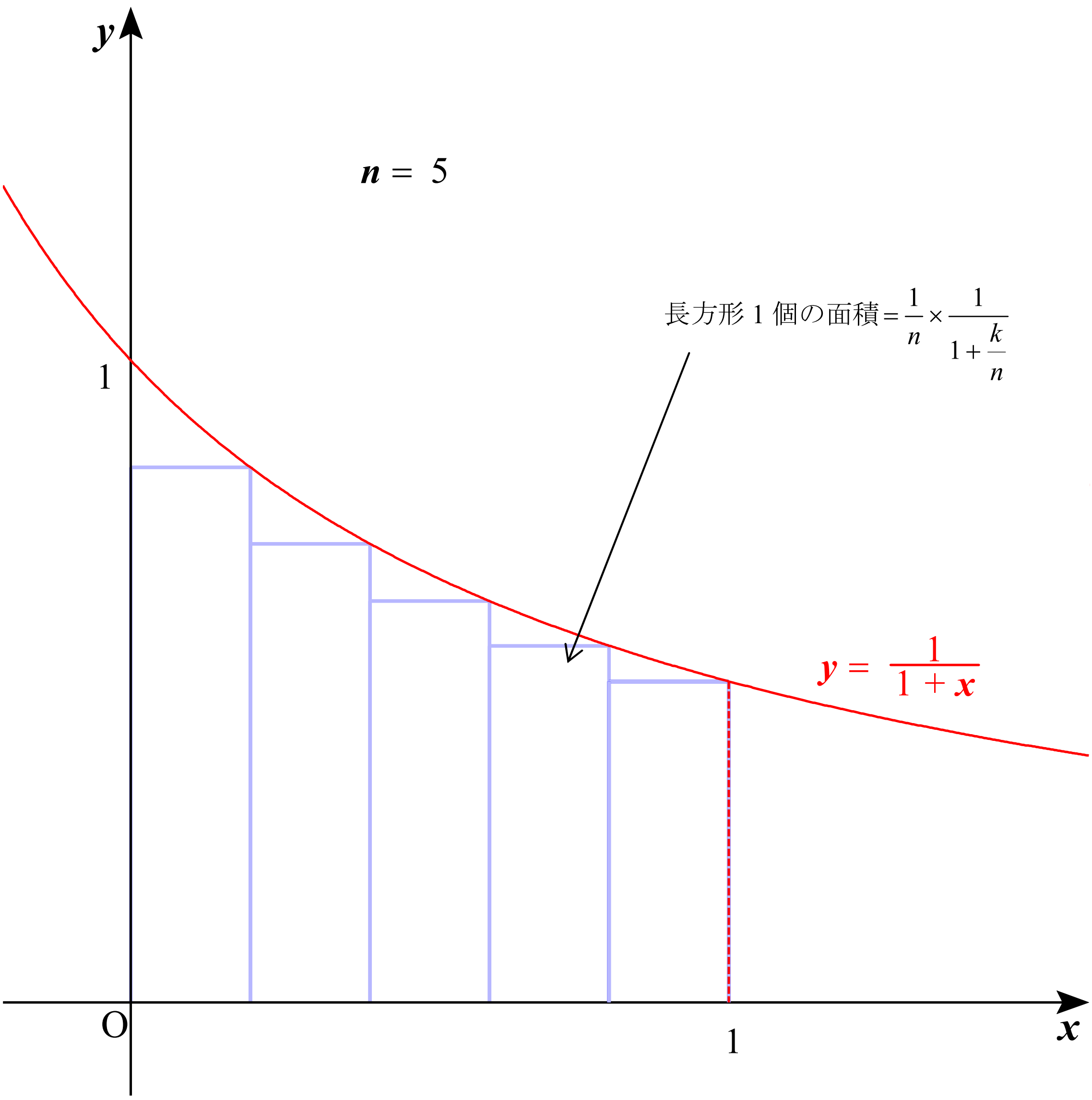
$\sum_{k=2}^{n+1} b_k < \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV < \sum_{k=2}^{n+1} a_k$ だから，$\sum_{k=2}^{\infty} b_k \leq \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV \leq \sum_{k=2}^{\infty} a_k$

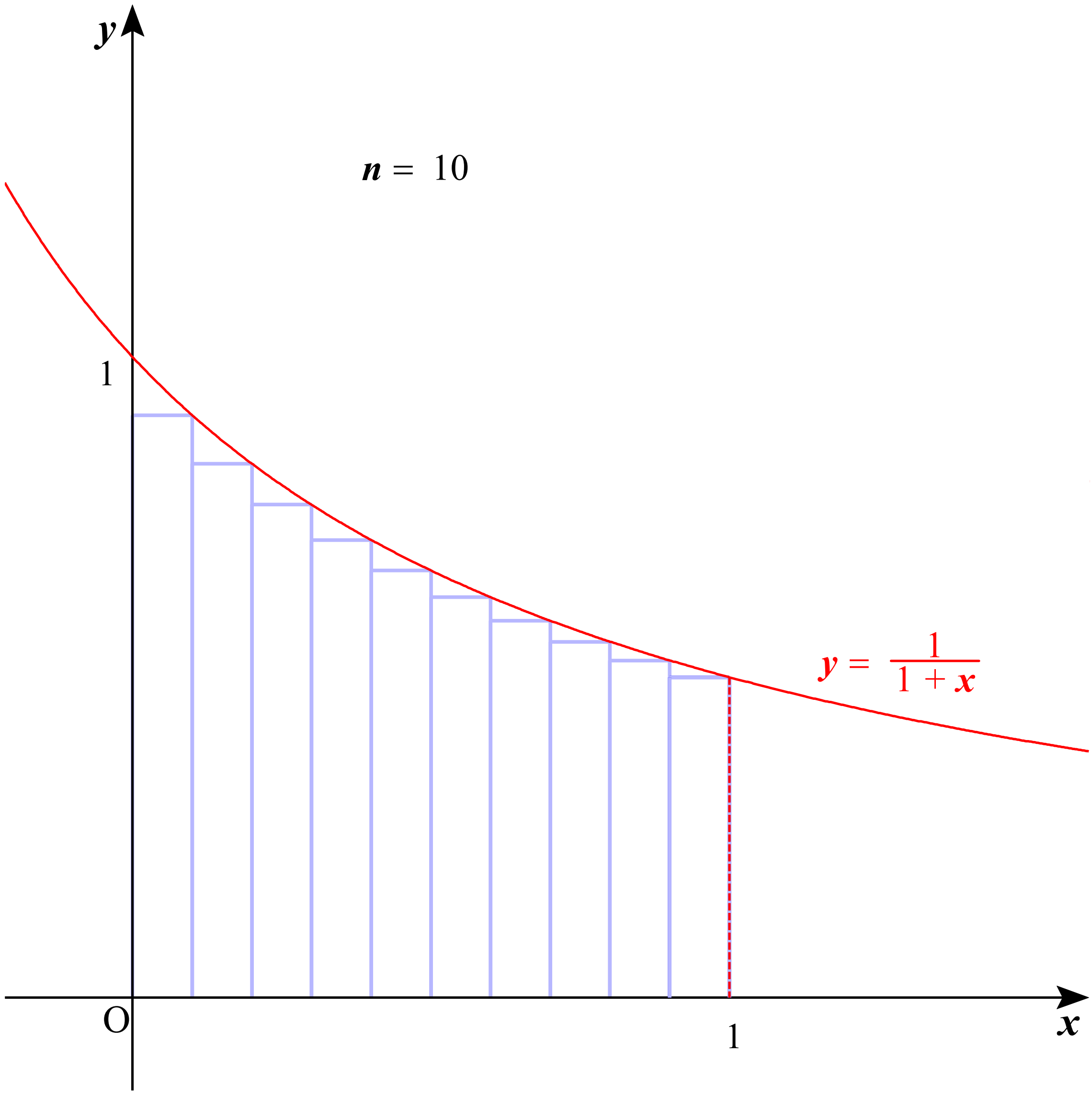
よって，

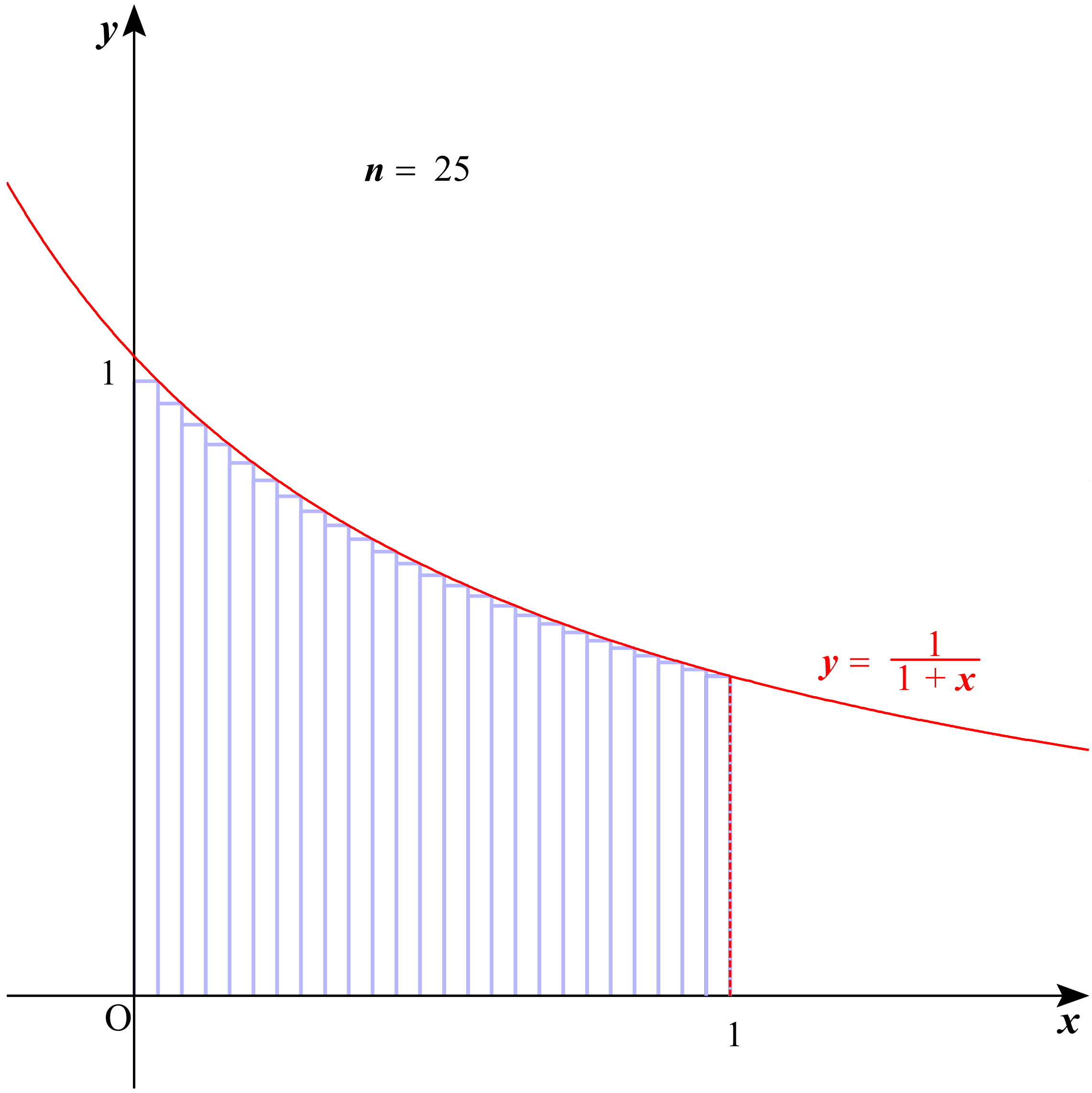
$\sum_{k=2}^{\infty} b_k = \sum_{k=2}^{\infty} a_k = \alpha$ （α は実数）ならば，はさみうちの原理により，$\int_{V_1}^{V_2} f(V)dV = \alpha$

このように，無限個の区画の面積の総和を求め，はさみうちの原理により，
定積分を求める方法を区分求積法という。

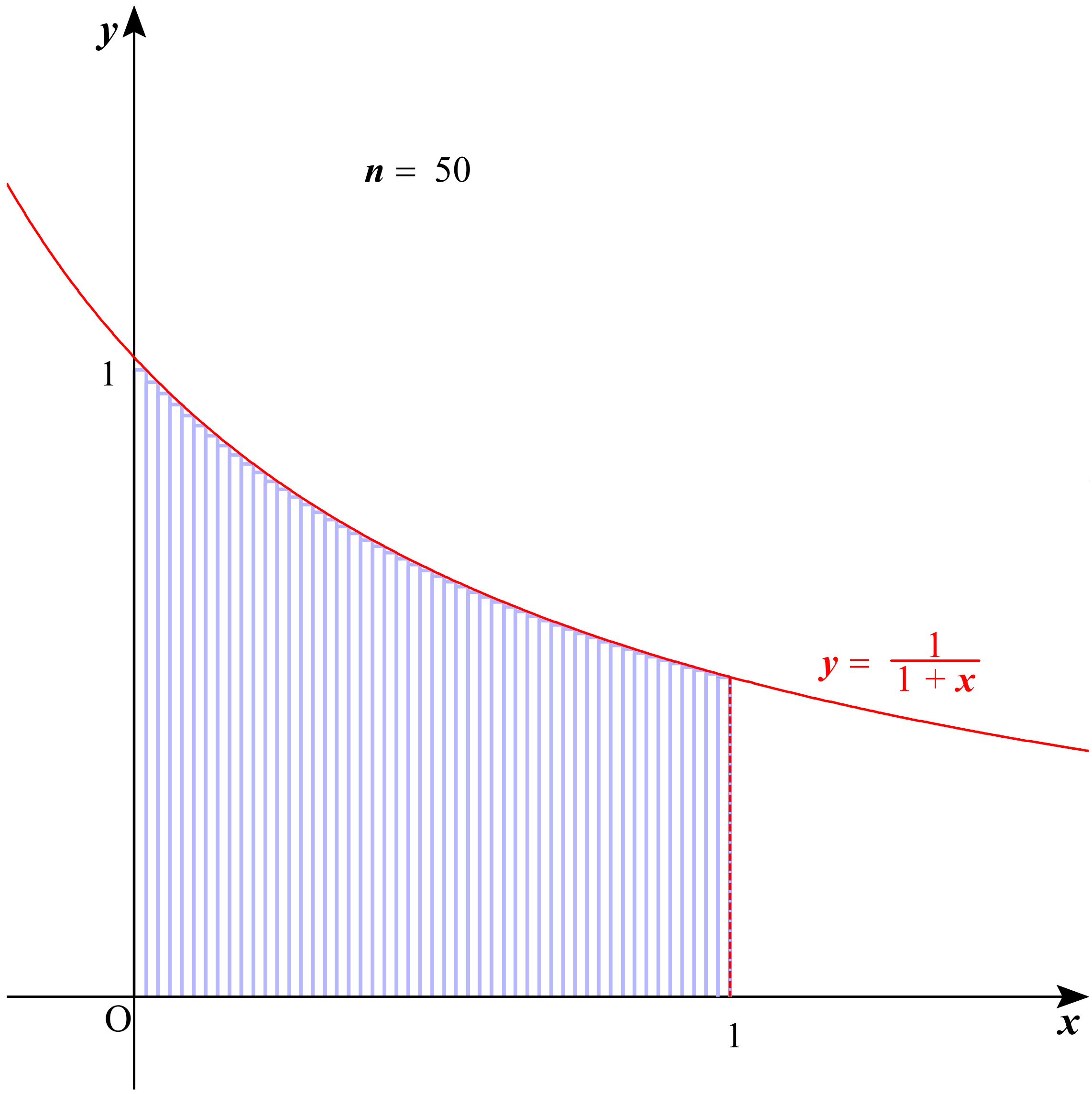
例

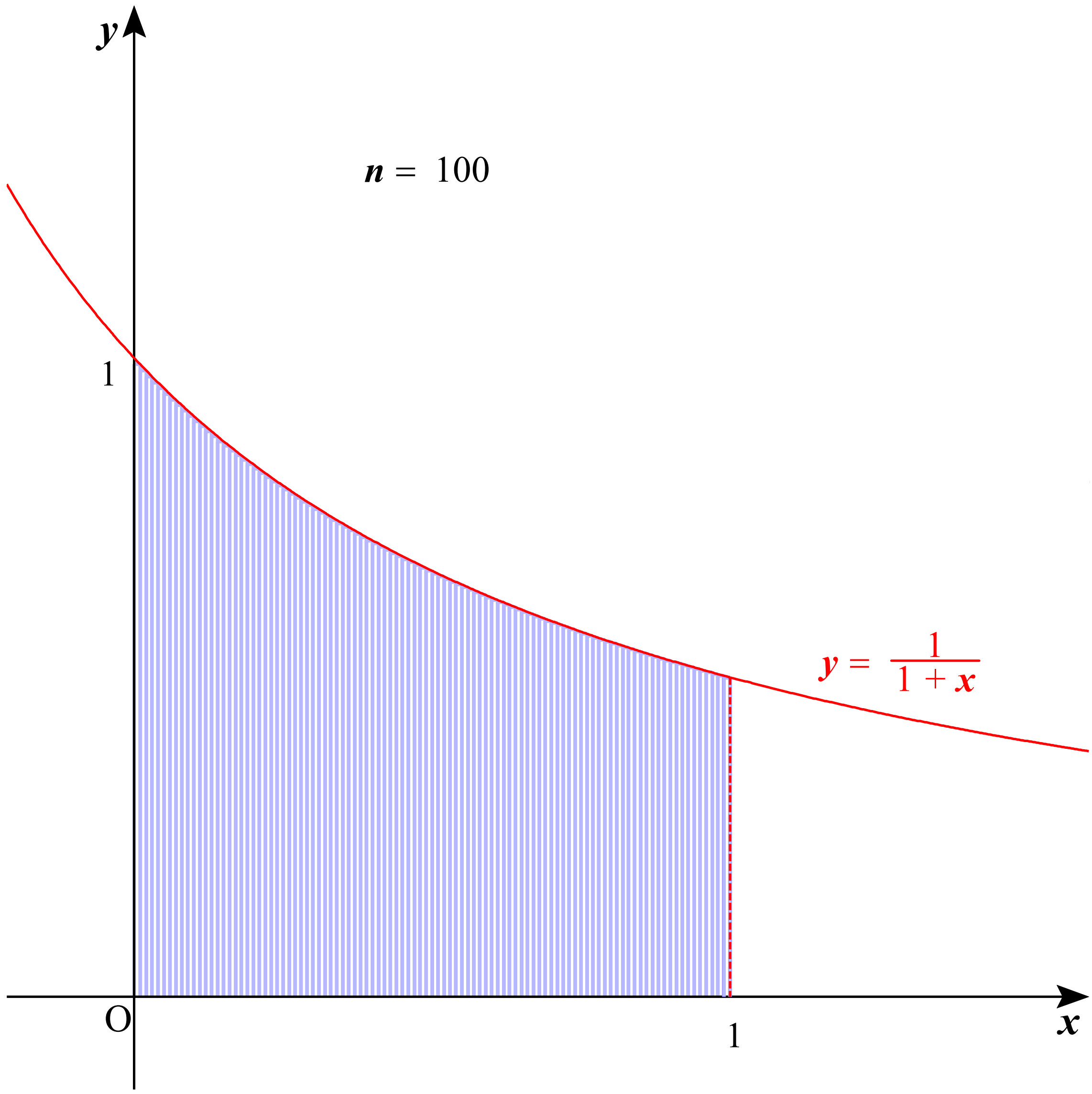


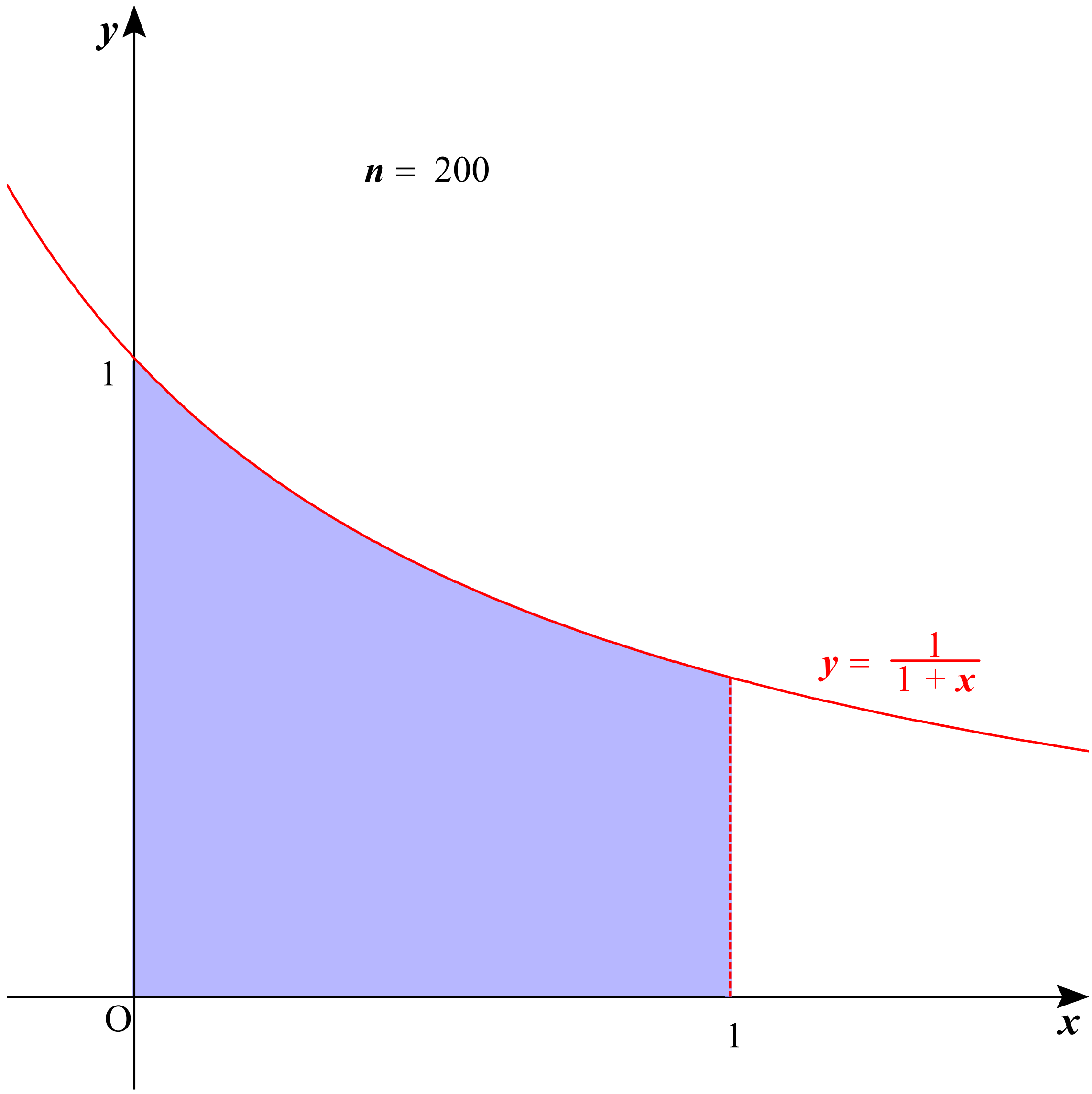

y
n = 10
1
y = 1/(1 + x)
O
1
x



y
$n = 25$
1
$y = \dfrac{1}{1+x}$
O
1
x


y
$n = 50$
1
$y = \dfrac{1}{1+x}$
O
1
x


y
n = 100
1
y = 1/(1 + x)
O
1
x


y
n = 200
1
y = 1/(1 + x)
O
1
x