第 4 章

状態方程式

前章で導出した連続の式, (Newton 流体もしくは非粘性流体の) 運動方程式, 熱力学的エネルギー方程式の 3 種類, 計 5 本の方程式[*1]には, 未知変数として密度 ρ, 速度 $\boldsymbol{v}$, 圧力 p, 内部エネルギー $\mathcal{U}$ の 6 つが含まれている. したがって, 方程式は閉じていないように見える. しかし熱力学によると, 熱力学的な物理量の間には一定の関数関係 (状態方程式) が存在し, ある熱力学的な変数は別の 2 つの熱力学的変数で表現することが可能であることが知られている. したがって, 状態方程式が与えられていれば, 流体力学の基礎方程式は上記の 5 本で十分である. 本章では, 代表的な状態方程式を紹介する.

キーワード: 状態方程式の一般形, 理想気体, Boussinesq 流体, 順圧流体, 傾圧流体

4.1 理想気体の状態方程式

希薄な気体では, 以下のような状態方程式がよい近似で成り立つ:

理想気体の状態方程式

$$p = \rho R T. \tag{4.1}$$

ここで, R は気体定数である. 例えば, 気象学では地球大気を理想気体とみなす. [*2]

[*1] 空間が 3 次元の場合には, 運動方程式は x, y, z の各成分について存在するので, 連続の式, x, y, z 方向の運動方程式, 熱力学的エネルギー方程式の全部で 5 本である.

[*2] 理想気体では, 内部エネルギーは温度のみの関数,

$$\mathcal{U} = C_{\mathrm{v}} T + \mathrm{const} \tag{4.2}$$

と表される. ここで C_{v} は定積比熱である.

注意： (4.1) は単位体積の理想気体の状態方程式である．一方, 化学で習う n kmol の理想気体の状態方程式は

$$pV = nR^*T \tag{4.3}$$

である．ここで, R^* は普遍定数 ($R^* = 8.314 \times 10^3 \mathrm{J\,K^{-1}\,kmol^{-1}}$) である．体積 V に含まれる理想気体の分子の質量を m kg, 理想気体の分子量を M すると, (4.3) は

$$p = \frac{m}{V}\frac{R^*}{M}T \tag{4.4}$$

となる．$\rho = m/V$ であるから, (4.1) と (4.4) を見比べると

$$R = \frac{R^*}{M} \tag{4.5}$$

という関係が成り立つことがわかる．即ち, (4.1) の気体定数 R は普遍定数ではなく, 気体の種類に依存した値を持つことが分かる．

■地球大気の気体定数　地球大気[*3]は窒素 (分子量 28.01) 75.51 %, 酸素 (分子量 32.00) 23.01 %, アルゴン (分子量 39.95) 1.286 % の混合気体なので[*4], 平均分子量は $M = (28.01 \times 75.51 + 32.00 \times 23.01 + 39.95 \times 1.286)/100 = 28.97$ である．したがって $R = R^*/28.97 = 287.0 \mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$ である．[*5]

気体分子運動論によると単原子分子気体の定積比熱 C_v は気体定数 R^* の $\frac{3}{2}$ 倍，2 原子分子気体のそれは気体定数の $\frac{5}{2}$ 倍であることが知られている．[*6] 一方，定圧比熱は $C_\mathrm{p} = C_\mathrm{v} + R$ なので,[*7] したがって，単位体積あたりの空気の定圧比熱 C_p は $C_\mathrm{p} = \frac{7}{2}R = 1004\,\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$ となる．[*8]

4.2　順圧流体の状態方程式

連続の式に現れる未知変数は, 密度 ρ と速度 $\boldsymbol{v}$ である．一方, 運動方程式にはこれらの未知変数の他に圧力 p が未知変数として現れている．したがって, もし圧力と密度との間に一定の関数関係 (状態方程式)

$$\rho = \mathscr{F}(p), \tag{4.6}$$

[*3] ただし水蒸気を含まない乾燥大気

[*4] 高度約 80 km あたりまでこのような成分比に保たれている．

[*5] 有効数字をいい加減にして計算しているので, よい子はこのような真似はしないように．

[*6] 定積比熱は $\frac{1}{2}R \times$ (自由度) である．

[*7] Mayer の関係式と呼ばれる．

[*8] $C_\mathrm{p} = \frac{7}{2}R$ が 大雑把に 1000 という数値は覚えやすいので，私は参照する文献が手元にない場合には，この関係式から逆に R の値を概算するようにしている．

もしくは陰関数表示で

$$f(p,\, \rho) = 0 \tag{4.7}$$

という流体を考えるならば, 熱力学的エネルギー方程式を持ち出さなくても, 連続の式と運動方程式のみで方程式を閉じるさせることができる．(4.6) あるいは (4.7) を満足するような流体を**順圧流体** (barotropic fluid) と呼ぶ．これは (4.7) 式で与えられる流体の等圧面と等密度面が平行であることからこのように呼ばれている．実際に, (4.6) の両辺の勾配を取ると

$$\nabla\rho = \frac{\mathrm{d}\mathscr{F}}{\mathrm{d}p}\nabla p.$$

$\nabla\rho$ と ∇p の外積を計算すると,

$$\nabla\rho \times \nabla p = \frac{\mathrm{d}\mathscr{F}}{\mathrm{d}p}\nabla p \times \nabla p = 0. \tag{4.8}$$

つまり, (4.6) を満たす流体では p の等値線と ρ の等値線は平行である．

いっぽう一般の流体の状態はは密度, 圧力以外に例えば温度にも依存するので等密度面と等圧面は平行ではなく傾いている．このような流体は**傾圧流体** (baroclinic fluid) と呼ばれる．順圧と言ういいかたは気象学や地球流体力学特有の呼びかたのようで，通常の流体力学では, barotropic fluid のことをバロトロピー流体と呼び (例えば今井功：流体力学 (岩波書店) 参照), 一方, baroclinic や傾圧と言う言葉はでてこない．

上に述べた順圧流体として例えば以下のような場合が考えられる．

均質流体

密度が空間的に一様で, 時間的にも変動しない流体:

$$\rho = \rho_0 (= \mathrm{const}). \tag{4.9}$$

等温変化する理想気体

理想気体の状態方程式において温度が一定 $T_0 = \mathrm{const.}$ で変化する場合:

$$p = \rho R T_0. \tag{4.10}$$

断熱変化する理想気体

流体の熱伝導性が悪い場合には, 運動に際して状態変化は断熱的となる. 理想気体の状態変化を圧力 p, 密度 ρ, エントロピー S で記述すると

$$p = \frac{p_0}{\rho_0^\gamma}\,\rho^\gamma \exp\left(\frac{S-S_0}{C_\mathrm{v}}\right) \tag{4.11}$$

と書ける. ここで添字 0 の付いた物理量は, ある基準となる状態を表す. また γ は定積比熱 C_v と定圧比熱 C_p の比 $\gamma = C_\mathrm{p}/C_\mathrm{v}$ である. 断熱過程ではエントロピーが状態変化中で保存される $(S = S_0)$ ので, (4.11) は,

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma \tag{4.12}$$

となる. (4.12) は Poisson の関係式と呼ばれる.

4.3　Boussinesq 流体の状態方程式

熱の作用が駆動力となって生じる流体運動として有名なものが, 熱対流である. ここでは, 熱対流を議論する際によく用いられる Boussinesq 近似のもとでの状態方程式について述べる.

状態方程式は 3 つの熱力学的変数間の関数関係を与えるので, 一般に

$$\rho = f(p, T) \tag{4.13}$$

と書ける. ここで, f は適当な既知関数である. この式をある基準の温度 T_0, 圧力 p_0 の周りで Taylor 展開して, 展開の 1 次の項までをとる：

$$\begin{aligned}
\rho = f(p,T) &\simeq \underbrace{f(p_0,T_0)}_{=\rho_0} + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T (p-p_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p (T-T_0) \\
&= \rho_0 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T (p-p_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p (T-T_0) \\
&= \rho_0 \left\{1 + \frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T (p-p_0) + \frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p (T-T_0)\right\}.
\end{aligned}$$

圧縮率がゼロ,

$$\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{4.14}$$

であるとすると,

Boussinesq 流体の状態方程式

$$\rho = \rho_0 \left[1 - \alpha(T - T_0)\right], \tag{4.15}$$

$$\alpha \equiv -\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p, \tag{4.16}$$

を得る.[*9] (4.15) の状態方程式に従う流体は **Boussinesq 流体**と呼ばれる. 基準状態からの温度変化が小さく, 音波が重要でない現象に対しては流体を Boussinesq 流体として扱う. ここで, α は体膨張係数, もしくは体膨張率と呼ばれる.[*10]

演習問題

1. 金星大気, 火星大気の大気組成を調べ, これらの大気を理想気体とみなしたときの気体定数 R を求めなさい.
2. 熱力学の第一法則 $\mathrm{d}\mathcal{U} = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}(\rho^{-1})$, 理想気体の状態方程式 $p = \rho R T$, さらに $\mathrm{d}\mathcal{U} = C_\mathrm{v}\,\mathrm{d}T$ を用いて, (4.11) を導きなさい.
3. (4.12) は Poisson の関係式と呼ばれる. Poisson の関係式を理想気体の状態方程式を使って, T, p で表現すると,

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \tag{4.18}$$

となることを示しなさい. ここで, T_0 は p_0 における温度である. また, γ は比熱

[*9] (4.14) は

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial(\rho, T)}{\partial(p, T)} \\
&= \frac{\partial(\rho, S)}{\partial(p, S)}\frac{\partial(T, \rho)}{\partial(S, \rho)}\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \\
&= \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S \left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho\right\} \\
&= \frac{1}{c_s^2}\frac{C_p}{C_v}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

と書くことができる. 即ち, 比熱比と音速 $c_s \equiv \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_S}$ を用いて表現できる. 従って, 等温圧縮率をゼロとおく Boussinesq 流体中では音速は無限大の速さで伝播することになる.

[*10] (4.16) に負符号を付けて, 膨張率を定義する理由は, 一般に気体は等圧下で温度を加えれば膨張し密度は減るからである. すなわち, $(\partial\rho/\partial T)_p < 0$. 従って, 膨張率を正の量として定義するために, 負符号をつけている. ρ_0 で除する理由は「率」にするためである.

比 $\gamma \equiv C_{\mathrm{p}}/C_{\mathrm{v}}$ である.