熱力学（1）

知能機械工学専攻

下 条　　誠

はじめに

物質の分子構造とは無関係な形で，熱に関する一般的な性質をいくつかの法則にまとめた学問．

- **熱力学第１法則**：外部と熱および仕事のやりとりのある物体の状態変化での**エネルギー保存法則**．

- **熱力学第２法則**：**不可逆過程**（熱は，高温物体から低温物体には移動するが，逆はない）**←エントロピー増大の法則**と同じ

状態量

熱現象を巨視的に扱う熱力学では、系の状態を記述するのに使う変数は次のようである.

圧力:P

体積:V

温度:T

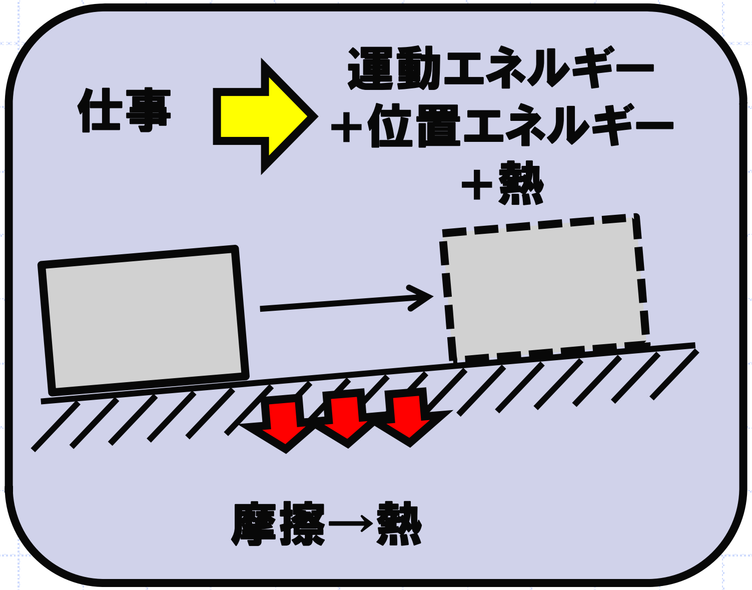
内部エネルギー:U

- これら状態は、その系全体が熱平衡になっているときの量である.
  例えば, 容器に容れた気体が熱平衡であるためには、容器内のいたるところで一様な圧力および温度になっていなければならない。

熱力学第１法則

- **熱力学第１法則**：エネルギー保存法則（何もエネルギー源のないところからひとりでにエネルギーが生まれることはなく、逆に発生したエネルギーが消滅することもない）.

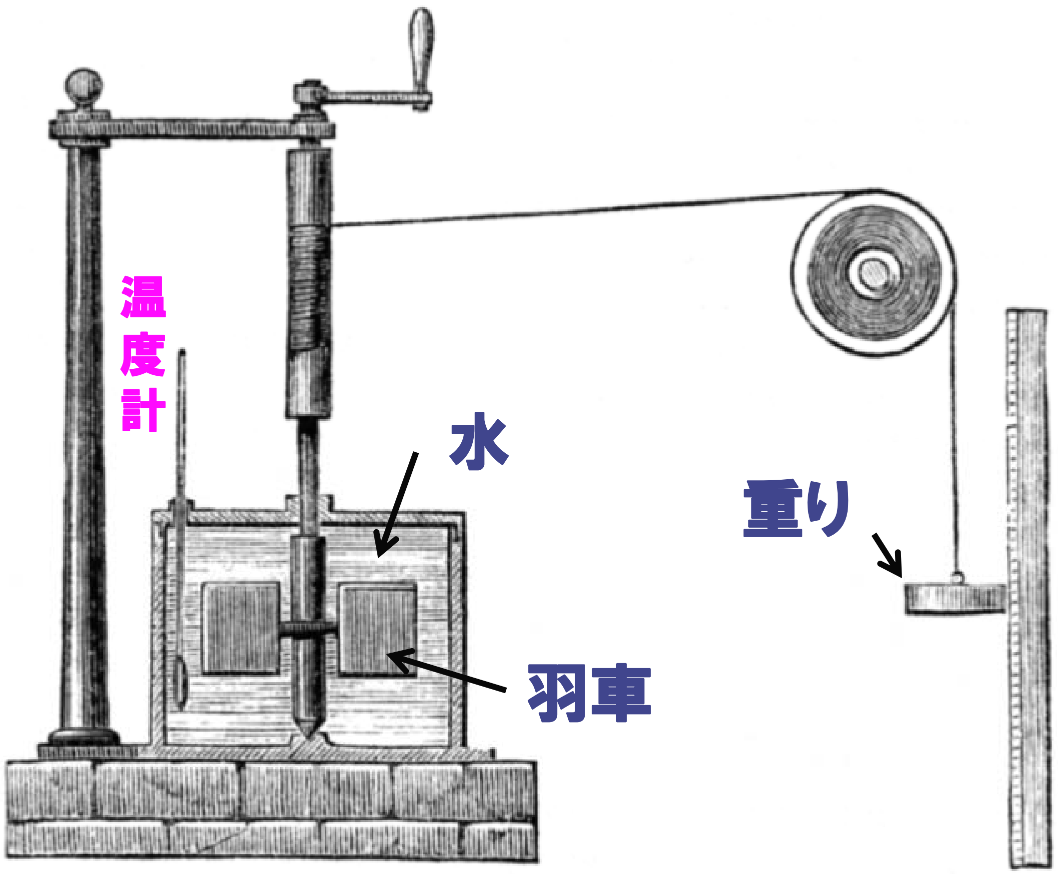
- 力学的エネルギー保存の法則は，エネルギー保存則の一部（位置エネルギーと運動エネルギーの和は一定）.
- 物理的には“熱”も“仕事”も同じエネルギーの一種である.

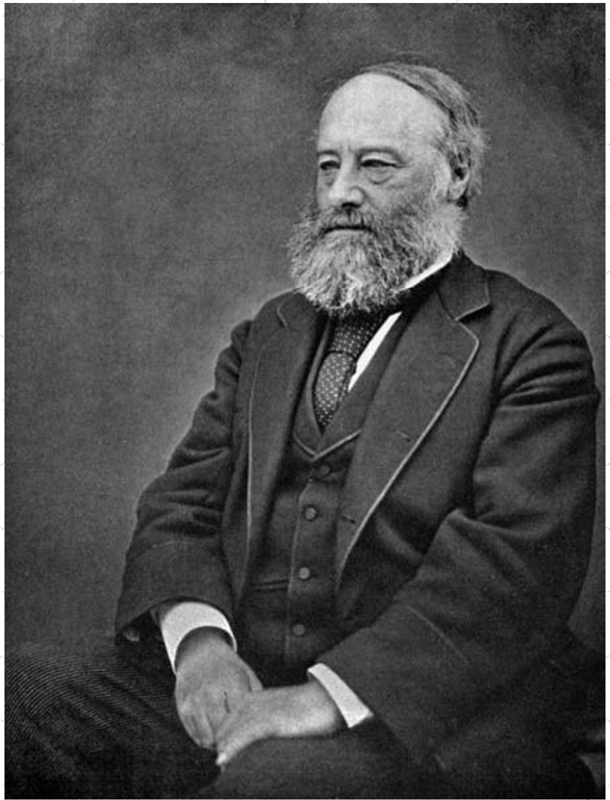


「物体の全エネルギーの増加は，物体が外からなされた仕事と吸収した熱エネルギーの総和に等しい」

熱と仕事は等価

熱量と力学的エネルギーの間には定量的な関係のあることをジュール（Joule）がはじめて実証した。(1845)





ジェームズ・プレスコット・ジュール

（James Prescott Joule）

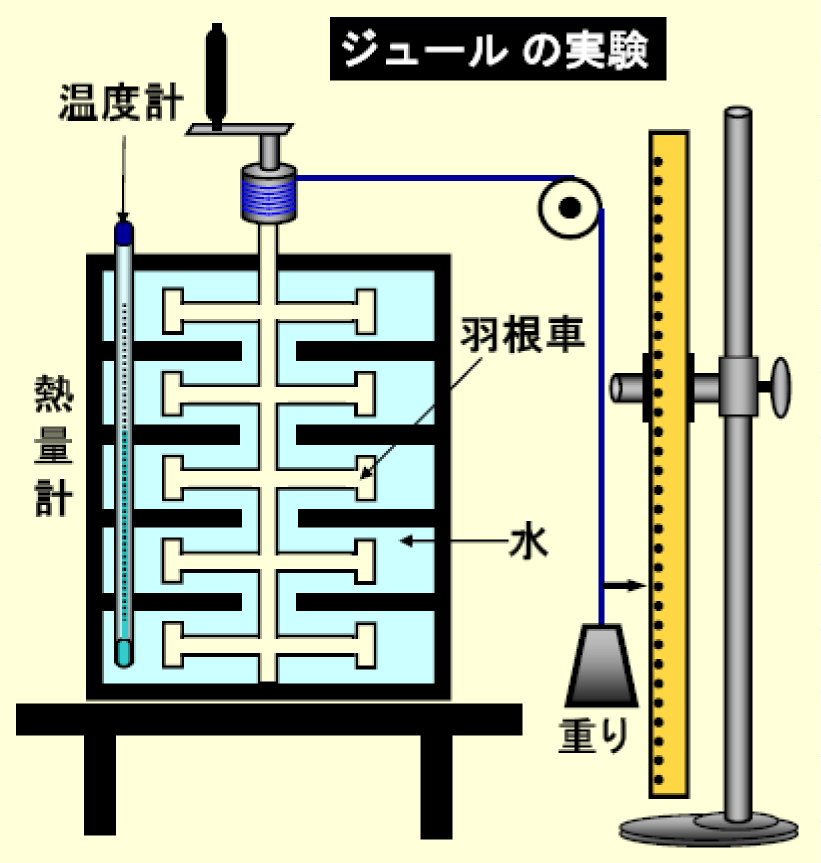
熱と仕事は等価

仕事 ⇔ 熱量

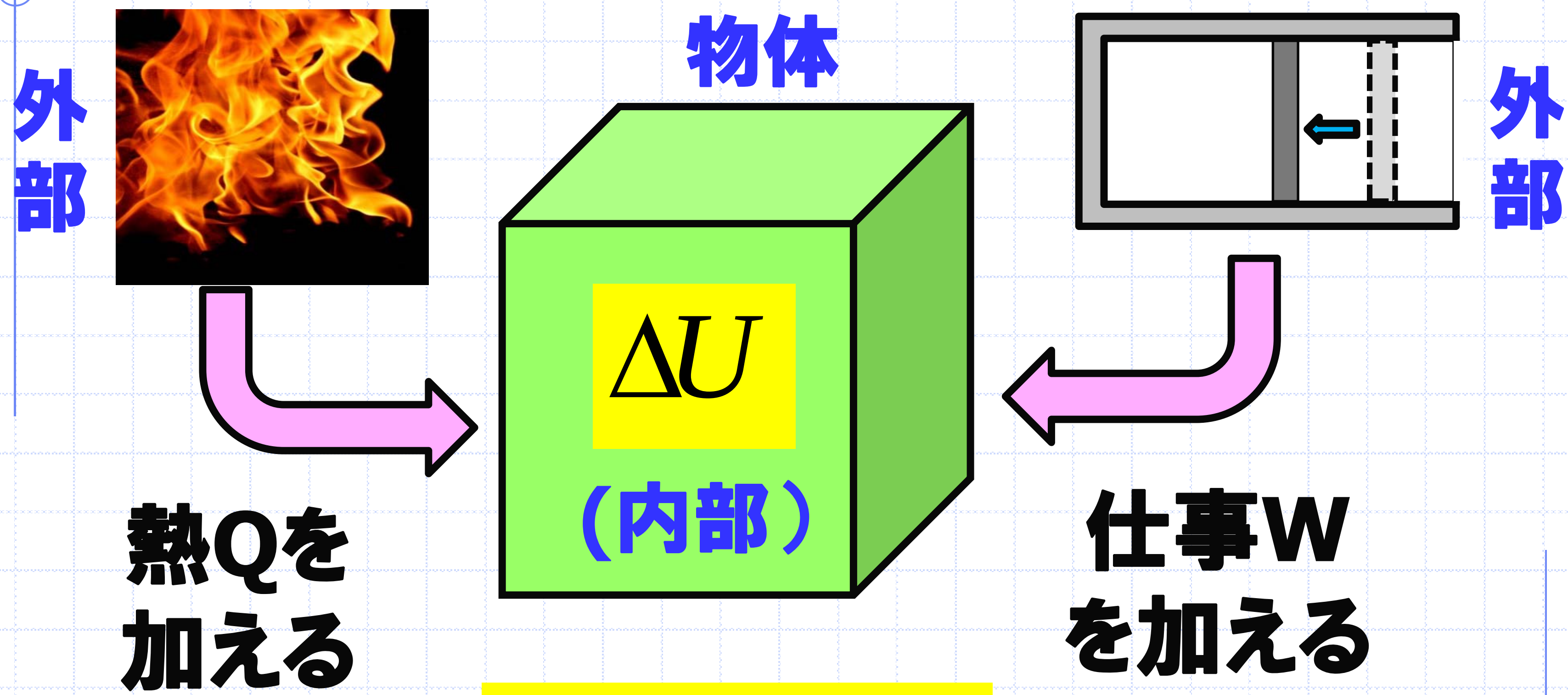
$$\boxed{W = JQ}$$

4.18605J=1cal

1cal(カロリー)の熱量を得るには，力学的仕事4.18605J(ジュール)必要となる



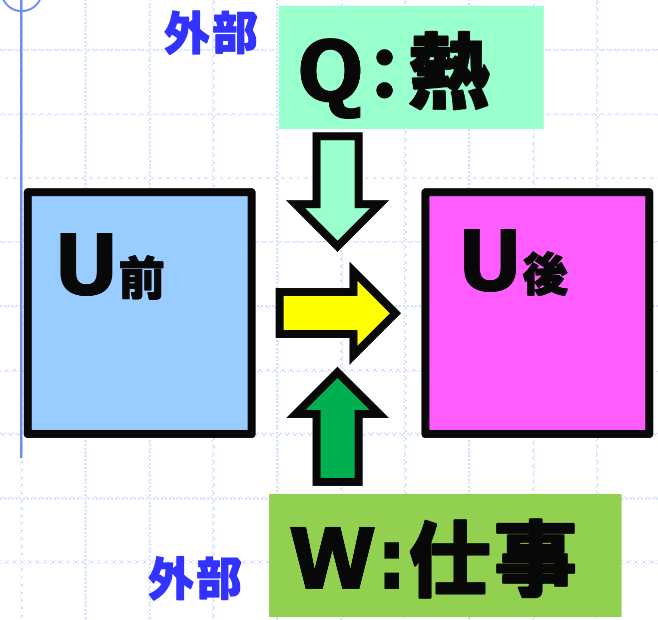
熱力学第1法則(１)



$$\Delta U = Q + W$$

ΔU:内部エネルギ増加分[J], Q:物体に入る熱量[J], W:物体がされる仕事[J]

熱力学第１法則(２)

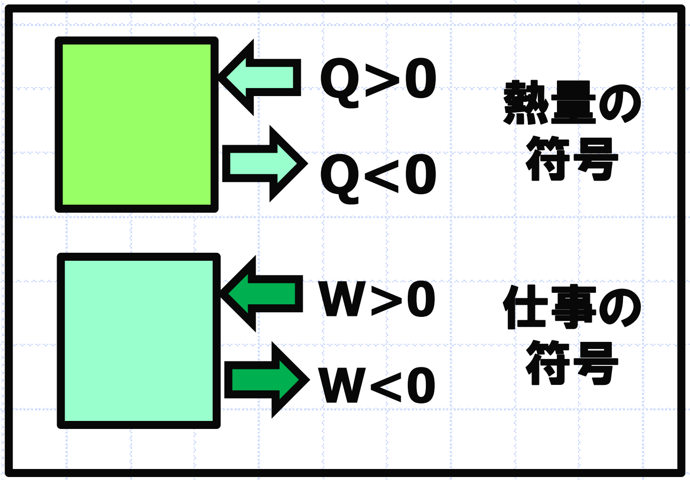


外部から物体に熱Qが入り，外部が物体に仕事Wをした場合での，物体の**内部エネルギーU**の変化はつぎのようになる

$$U_{後} - U_{前} = Q + W$$

微小量の形式での表現

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



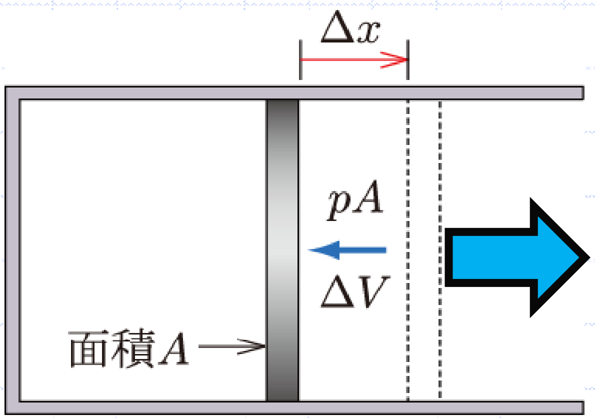
熱力学第１法則をよく適用する過程

理想気体$pV=nRT$で適用する.

1. 定圧変化:$\Delta p=0$. ($p=nRT/V$)
2. 定積変化:$\Delta V=0$. ($V=nRT/p$)
3. 等温変化:$\Delta T=0$. ($T=pV/nR$)
4. 断熱変化:$\Delta Q=0$. 系に熱が出入りしない
5. 自由膨張:断熱条件下での膨張
   $\Delta Q=0$, $\Delta W=0$

1. 定圧変化(1)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



定圧変化

気体をピストンのついたシリンダーに入れ，体積をΔVだけ**ゆっくり**と増加した場合，外部が気体にした仕事は，次のようになる．

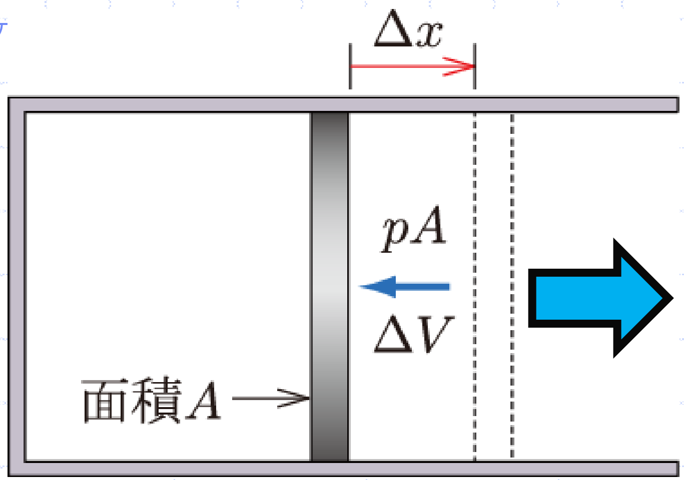
$$\Delta W = -p\Delta V$$

内部エネルギーの変化

$$\Delta U = \Delta Q - p\Delta V$$

1. 定圧変化(2)

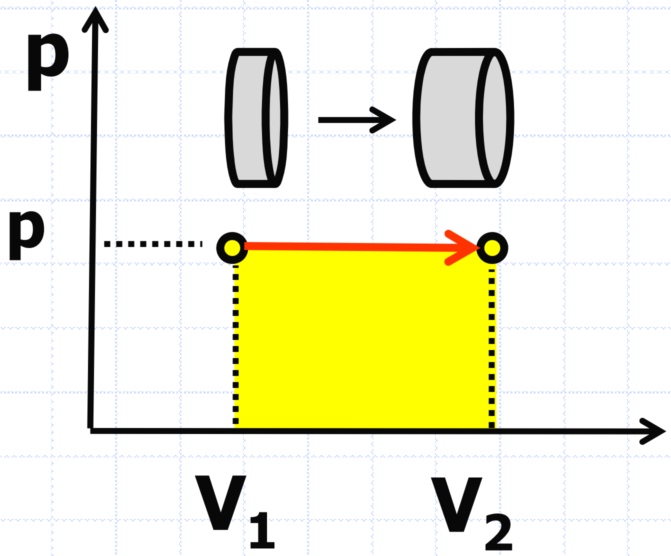
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

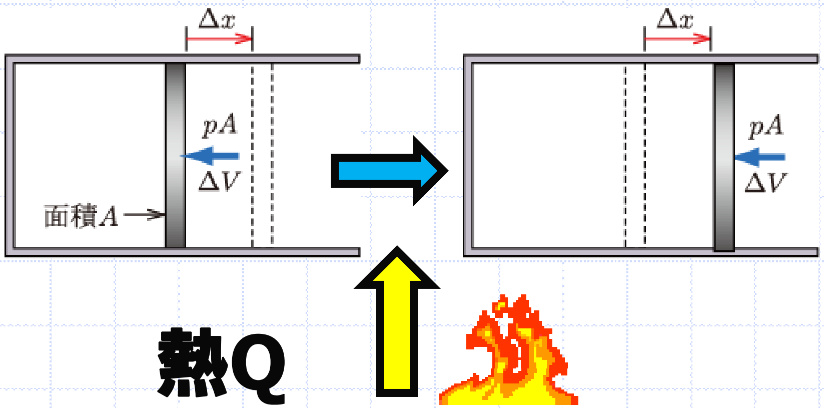


$$W = -p(V_2 - V_1)$$

膨張：W<0

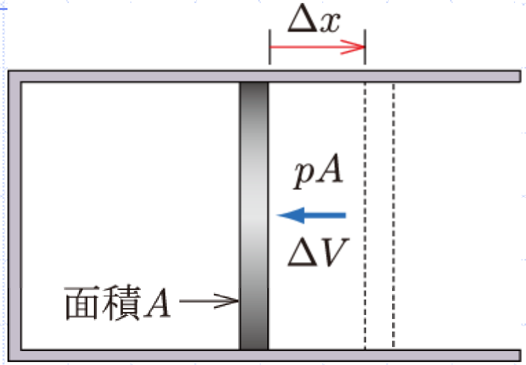
圧縮：W>0





定圧変化以外

$$\frac{PV}{T} = nR(const)$$

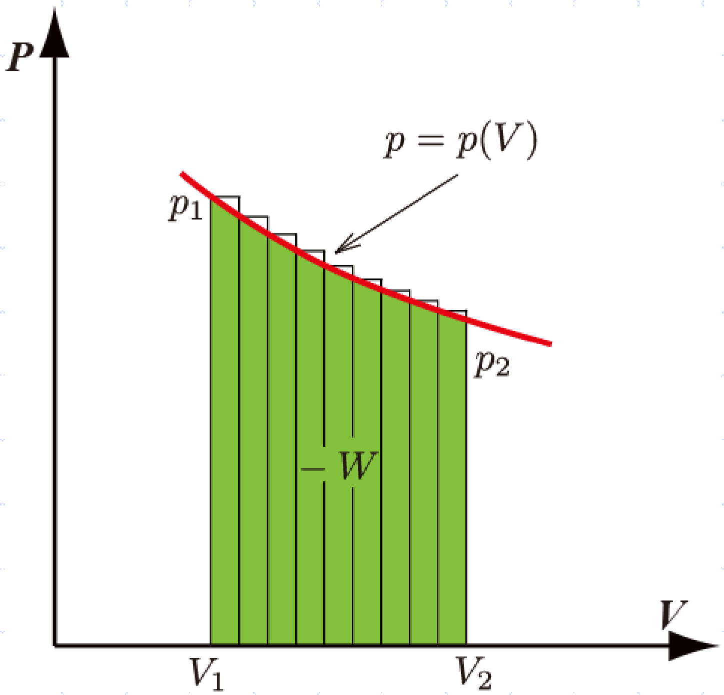


圧力Pは体積Vの変化で変わる

仕事Wは，各微小変化での仕事の和

$$W = -\sum_i p_i \Delta V_i$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$



準静的変化とは

準静的過程：熱力学において，**物体の状態変化は極めてゆっくり行われる**ものとして議論する.

　これは急激に加熱したり加圧したりすると温度や圧力の上昇が一部だけに起こり，系の温度や圧力を指定できなくなるからである. ゆっくりと変化する場合には，**熱平衡**が常に保たれ，圧力p・体積V・温度Tのような状態量がいつも指定できるこのように"じわじわ"変化する過程を**準静的過程**という.

2. 定積変化

(2)定積変化　物体の体積が一定. ΔV=0

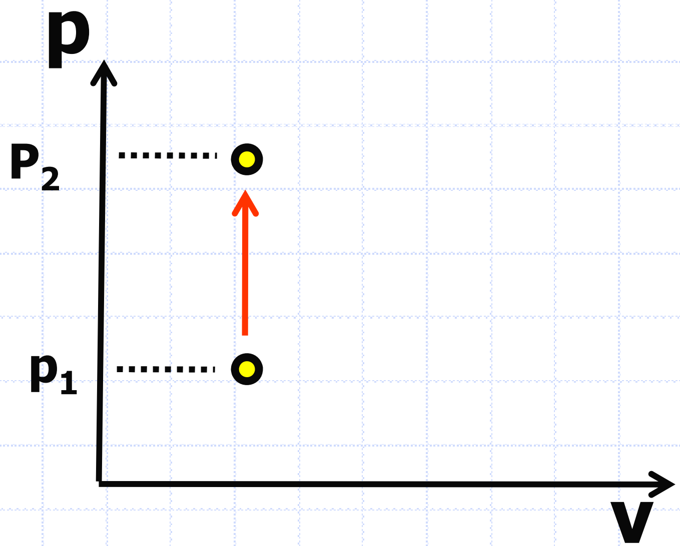
外部に仕事をしない.
W=0

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

⇩

$$\Delta W = 0$$

$$\Delta U = \Delta Q$$

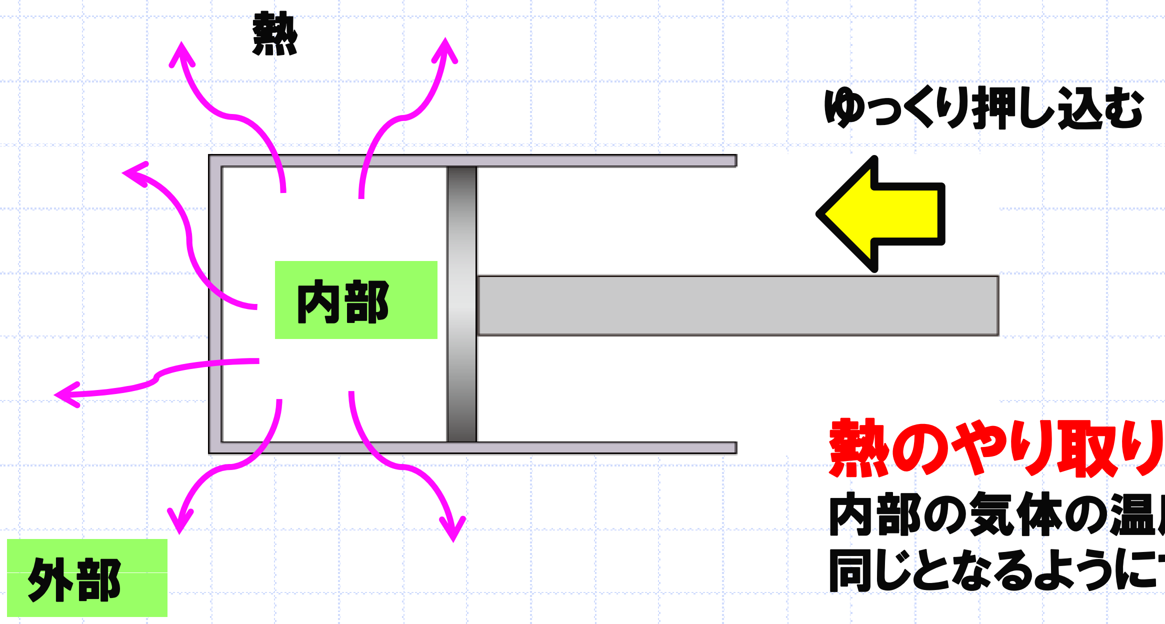


系に加わる熱は全て内部エネルギーの増加に使われる.

3. 等温変化(1)

(3)等温変化では，温度一定で体積と圧力が変化する．

外部は大きな恒温槽とする。このとき物体の温度が一定と保たれるように，ゆっくりと体積や圧力を変化させる。



熱のやり取りを行いながら，
内部の気体の温度と，外部の温度が同じとなるようにする

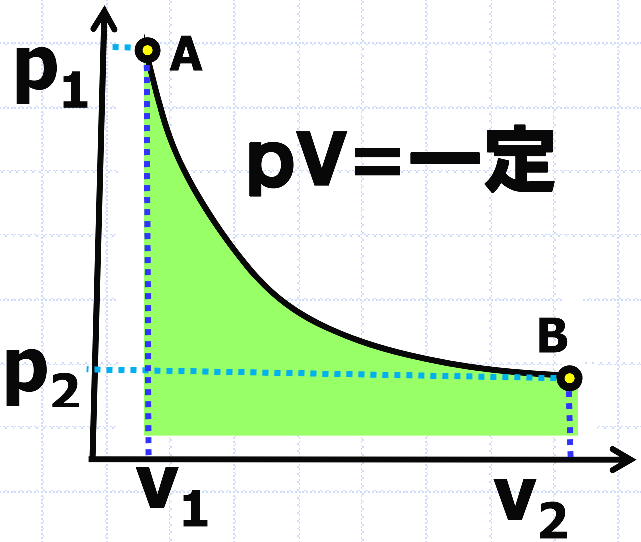
3. 等温変化 (2)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

例)1molの理想気体が外部に行う仕事を求める.

温度T_0の熱源と接触し，理想気体が状態(p_1,V_1,T_0)から状態(p_2,V_2,T_0)へ等温変化したとする.

理想気体が外部にする仕事($W_{A\to B}$)



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_0}{V} dV$$

$$= RT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_0 (\log V_2 - \log V_1)$$

$$= RT_0 \log \frac{V_2}{V_1} = RT_0 \log \frac{p_1}{p_2}$$

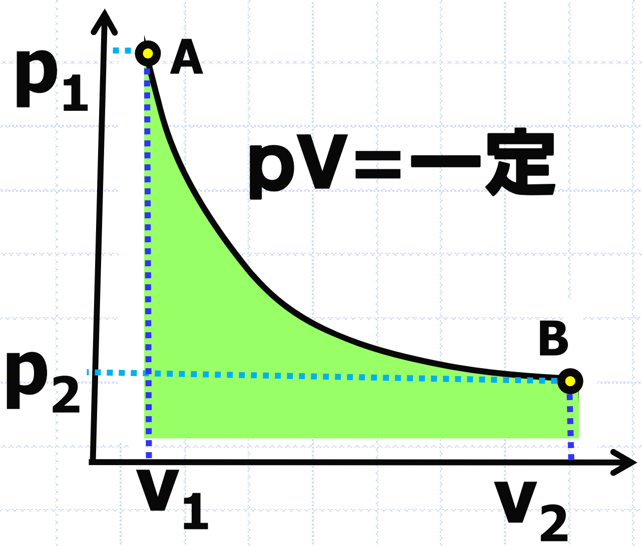
3．等温変化(3)

$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

例)1molの理想気体が外部に行う仕事を求める.(つづき)

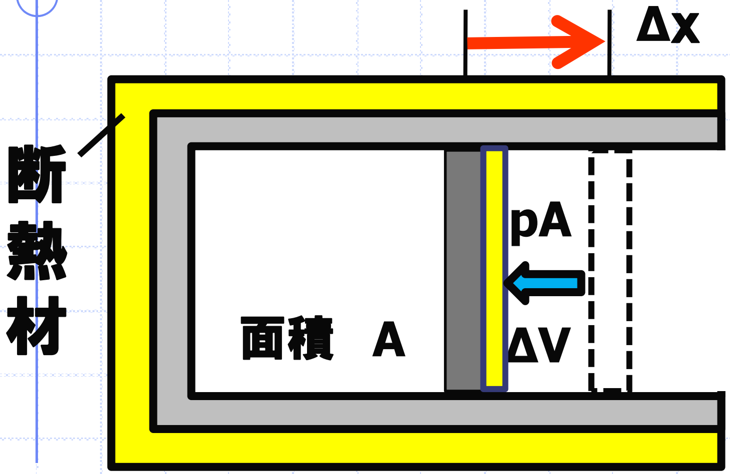
- ●等温変化では，内部エネルギーUは変化しない
  ←理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数

$$\Delta U = 0$$



- ●熱吸収：$\Delta Q = \Delta W_{A \to B} > 0$
  →体積増加
- ●熱放出：$\Delta Q = \Delta W_{A \to B} < 0$
  →体積減少

4. 断熱変化(1)



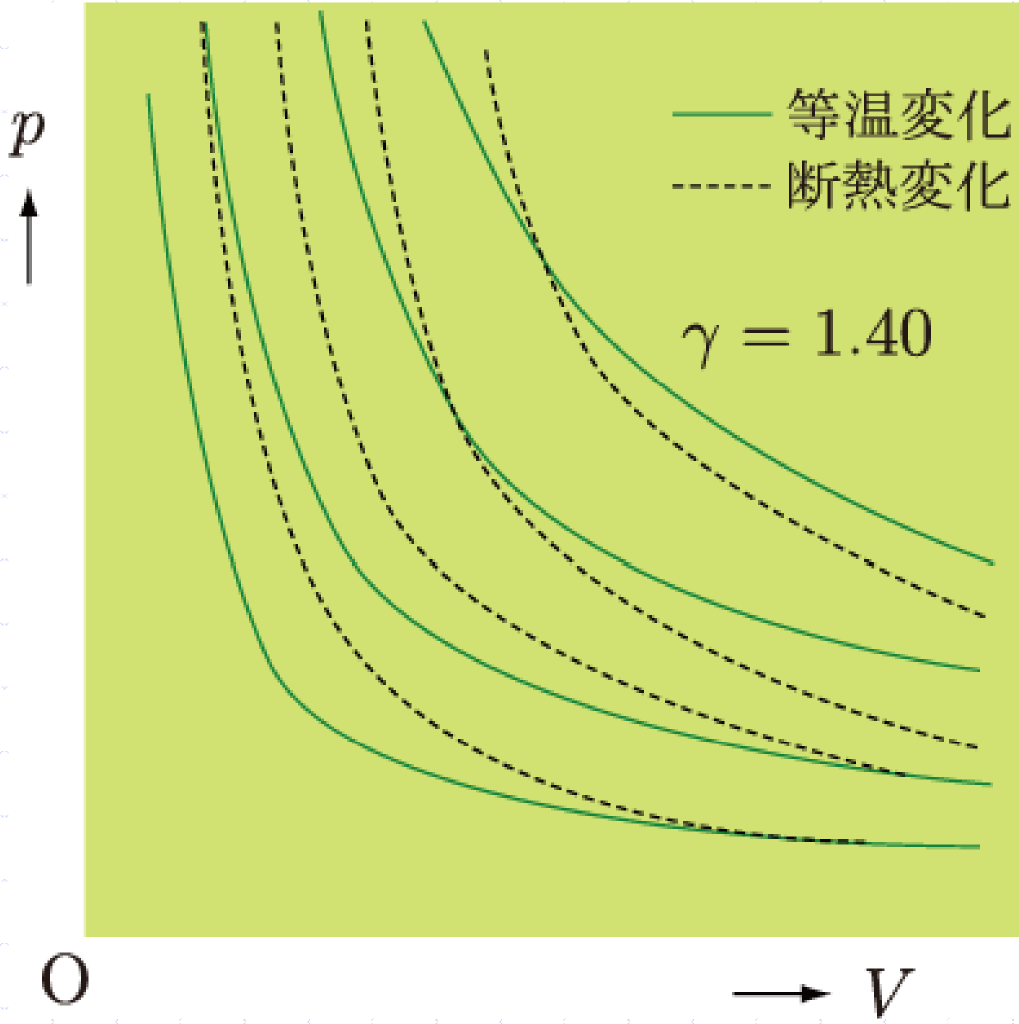
物体が断熱材で囲まれ外部との熱の移動がない

ΔQ=0

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \Delta U = \Delta W$$

$$\Delta Q = 0$$

理想気体の等温変化と断熱変化



理想気体の等温変化

$$pV = const$$

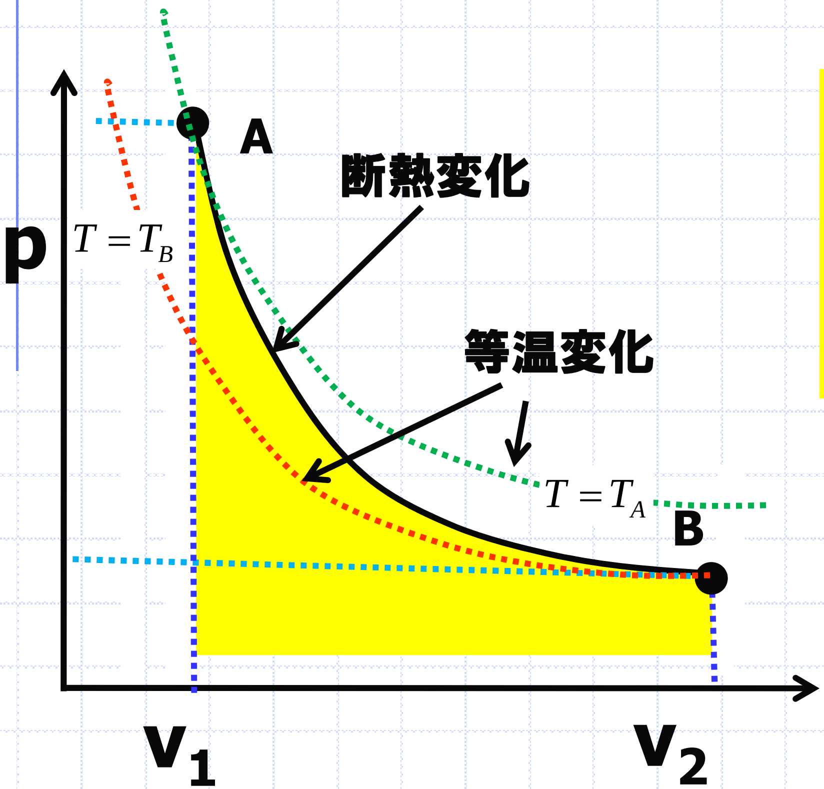
理想気体の断熱変化

$$pV^{\gamma} = const$$

$$\gamma = 1.4$$

4. 断熱変化(2)

$$\Delta U = \Delta W$$

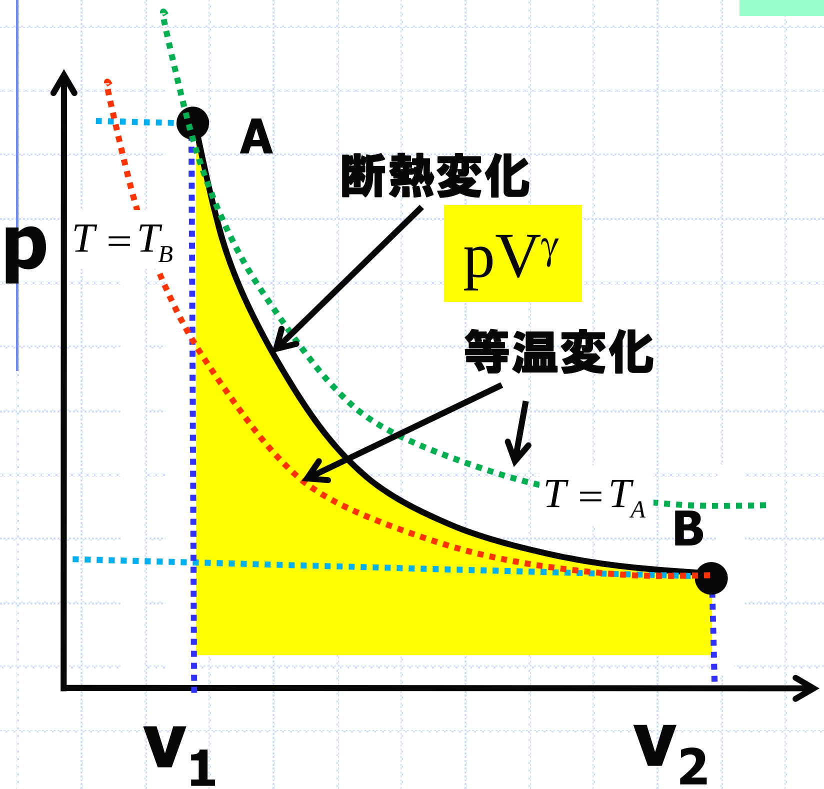


●断熱圧縮：外部が気体に仕事.
$\Delta W>0 \rightarrow \Delta U$増加
→気体の温度T上昇

●断熱膨張：気体が外部に仕事.
$\Delta W<0 \rightarrow \Delta U$減少
→気体の温度T低下

4. 断熱変化(3)

理想気体の場合の断熱変化



$$pV^{\gamma} = const$$

$$TV^{\gamma-1} = const$$

$$\frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}} = const$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

C_p: 定圧モル比熱

C_v: 定積モル比熱

4. 断熱変化(4)

$$\Delta U = \Delta W$$

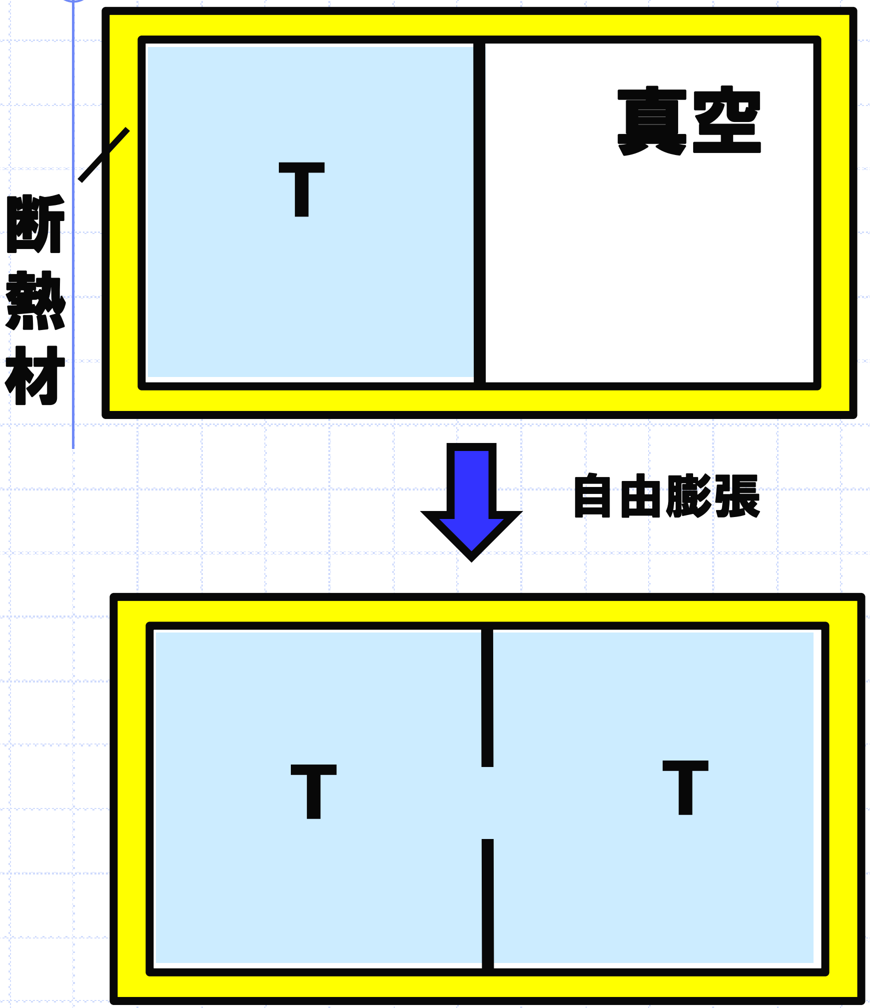
気体を断熱膨張させると,

1. 気体が外部に仕事をする(W<0).
2. 内部エネルギーの減少(ΔU<0)
3. 温度の低下(ΔU<0)

夏，地上で湿った空気が熱せられると，膨張して密度が下がり，上昇気流が起こる．上空は気圧が低いから，空気は断熱膨張を起こし，温度が低下する．このとき空気中の水蒸気が凝結して氷の粒になる．これが積乱雲である．

5. 自由膨張

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



1. 気体の自由膨張断熱変化
   $\Delta Q=0$

2. 気体は外部に仕事をしない
   $\Delta w=0$

3. 内部エネルギー変化なし
   $\Delta U=0$

4. 温度変化なし
   $\Delta T=0$

理想気体の比熱(1)

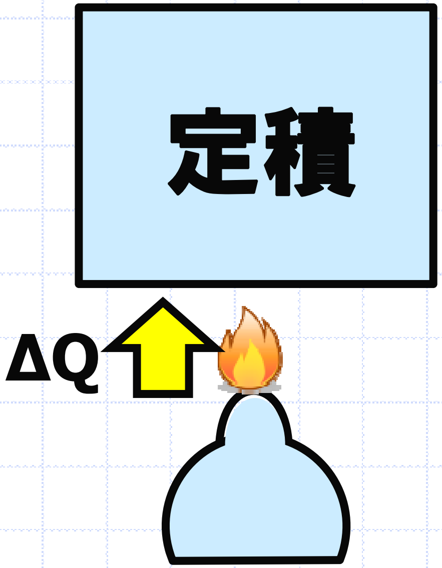
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

定積モル比熱C_V

体積を一定にして1molの気体にΔQの熱を加えたとき，
温度ΔT上昇した

外部への仕事
$\Delta V=0 \rightarrow \Delta W=0$

$\Delta U=\Delta Q$

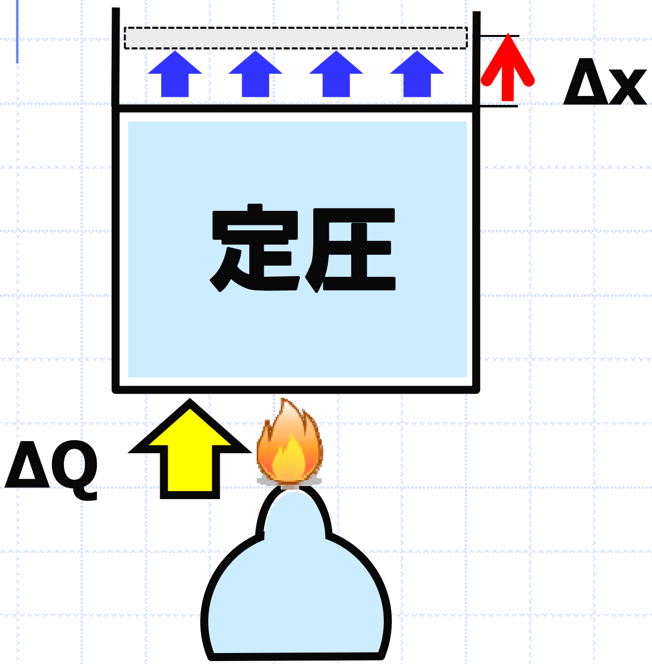


$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{\Delta V=0} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

理想気体の比熱(2)

定圧モル比熱C_p

圧力を一定にして1molの気体にΔQの熱を加えたとき，
温度ΔT上昇し，体積がΔV増加した



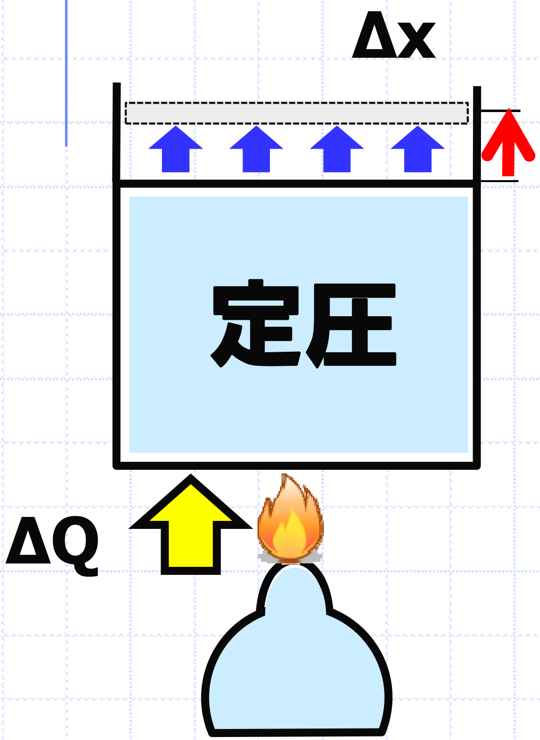
外部への仕事

$$\Delta W = -p\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta Q - p\Delta V$$

理想気体の比熱(3)

1モルの理想気体に，圧力を一定の下，熱ΔQを加えると体積と温度はpV=RTの関係から



$$P(V+\Delta V)=R(T+\Delta T) \rightarrow p\Delta V=R\Delta T$$

$$\Delta U=\Delta Q-p\Delta V \rightarrow \Delta U=\Delta Q-R\Delta T$$

$$C_p=\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{\Delta p=0}=\frac{\Delta U}{\Delta T}+R=C_V+R$$

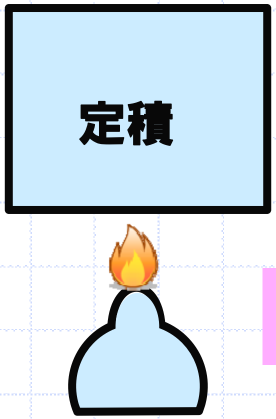
理想気体の比熱(4)

温度変化ΔTに対する1モルの理想気体の内部エネルギーの変化ΔUは，等積変化でも等圧変化での次式となる．

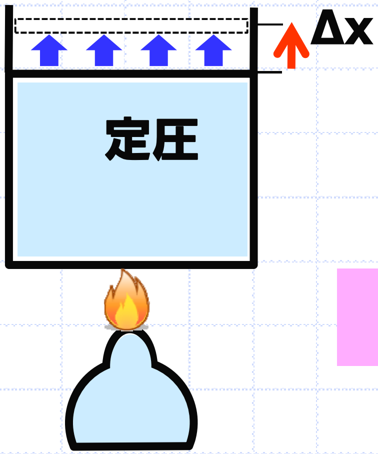
$$\Delta U = C_V \Delta T$$

ただし．定圧変化では体積の変化があるため，気体が外部に行う仕事の分エネルギーを必要とする．このため，C_pの方が大きくなる．

$$C_p - C_V = R$$ （マイヤーの法則）



ΔW=0

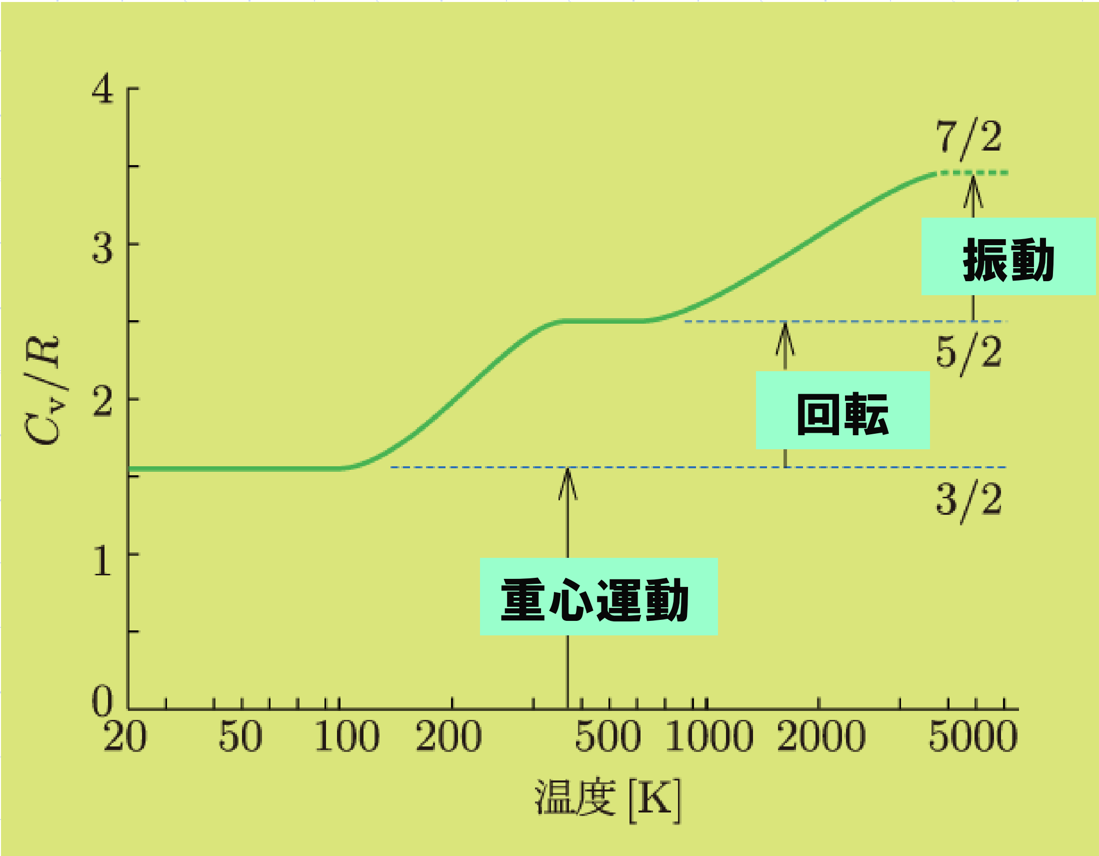


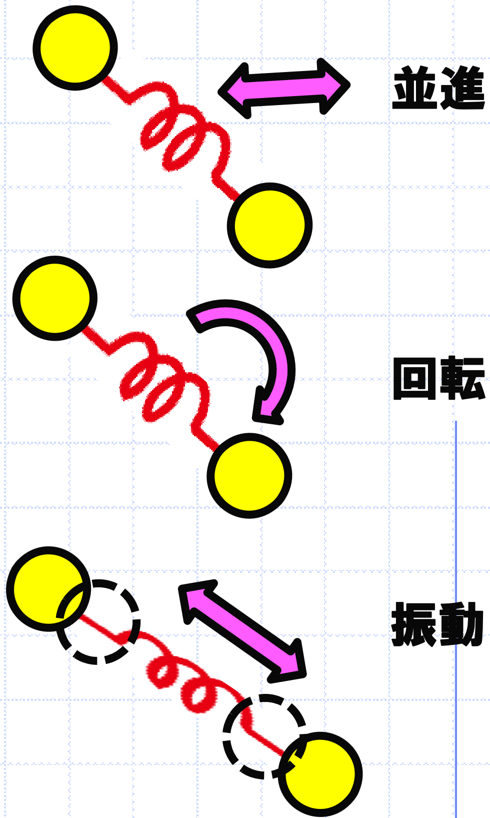
ΔW<0

理想気体の比熱(5)

1molの気体の内部エネルギー

$$U = \frac{f}{2} nRT$$





2原子分子は棒状とする

理想気体の比熱(6)

1molの気体の内部エネルギー

$$U = \frac{f}{2} nRT$$

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{f}{2} R$$

単原子分子$(He, Ar): f = 3$

2原子分子$(O_2, N_2CO): f \approx 5,$

3原子分子$(CO_2, SO_2): f \succ 6,$

単原子分子の場合

f=3

⇨

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12.5\,J/(K \cdot mol)$$

デュロン＝プティの法則

固体元素のモル比熱は構成原子の種類によらず次の値になることを発見した

$$3R \cong 25J/(K\cdot mol)$$

理由

固体中の原子の格子振動の自由度1あたりのエネルギーの平均値は

$$\frac{1}{2}k_B T$$

格子振動のエネルギーは等配分の法則があり，自由度3の運動エネルギーと自由度3のポテンシャルエネルギーを持つことから，全自由度は6となり

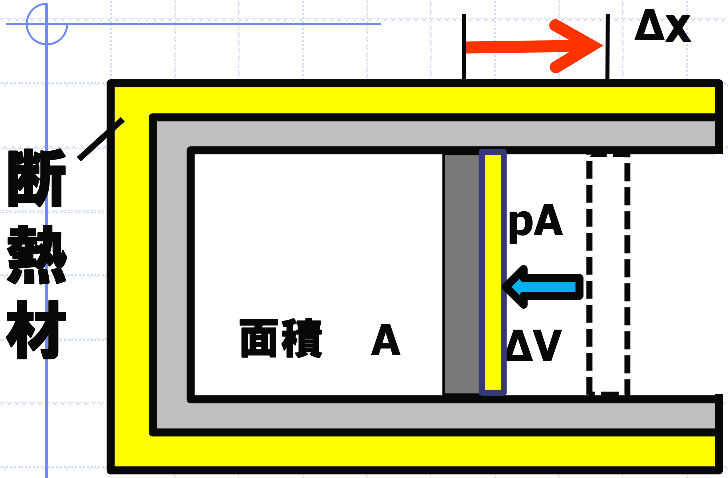
$$U = \frac{1}{2}k_B T \times 6 \times N_A = 3k_B N_A T$$

よって，その定積比熱は

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = 3N_A k_B = 3R$$

理想気体の断熱変化(1)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



断熱変化: $dQ = 0$

$$\Rightarrow dU = dW = -pdV \cdots (1)$$

内部エネルギの変化dU $dU = C_V dT \cdots (2)$

(1)(2)式から

$$C_V dT = -pdV \cdots\cdots (3)$$

1molの理想気体で, p,V,Tが微小変化したとする

$$pV = RT$$

$$(p+dp)(V+dV) = R(T+dT) \Rightarrow pV + pdV + Vdp = RT + RdT$$

理想気体の断熱変化（2）

$$pV + pdV + Vdp = RT + RdT$$ ⇨ $$pdV + Vdp = RdT \cdots (4)$$

$$pV = RT$$

(3)式から

$$RdT = -\frac{R}{C_V} pdV = \frac{C_V - C_p}{C_V} pdV = \left(1 - \frac{C_p}{C_V}\right) pdV = \left(1 - \frac{C_p}{C_V}\right) pdV$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$ とすると ⇨ $$RdT = (1-\gamma)pdV \cdots (5)$$

(4)(5)式から

$$pdV + Vdp = (1-\gamma)pdV$$

⇨ $$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \cdots (6)$$

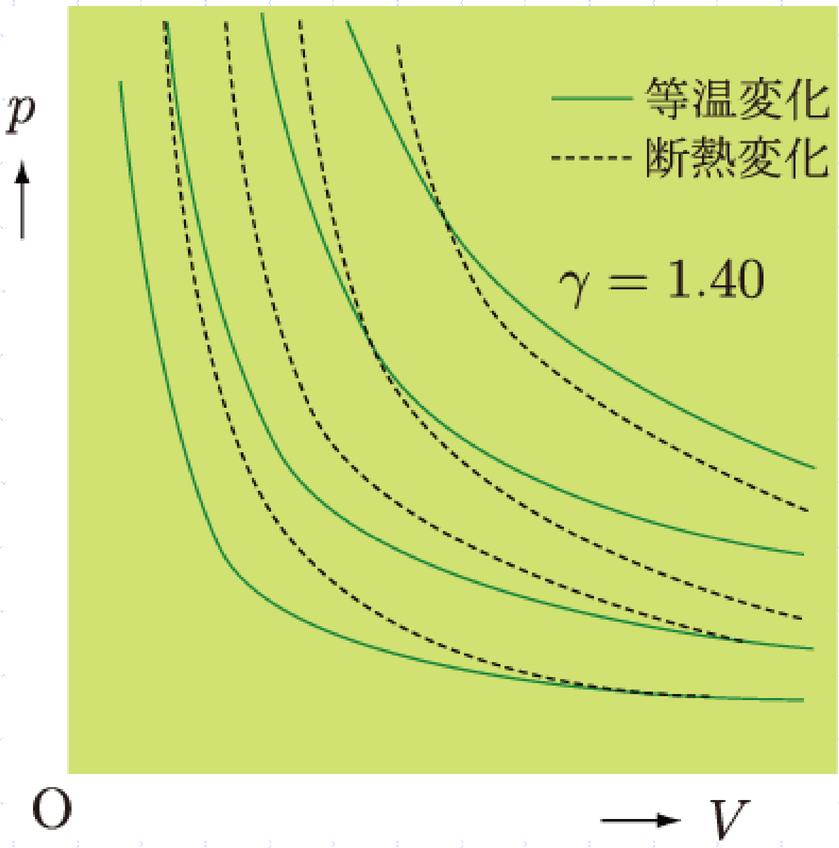
理想気体の断熱変化(3)

$$\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dV}{V}=0$$

(6)式を積分

$$\log p+\gamma\log V=\log p+\log V^{\gamma}=\log pV^{\gamma}=\text{定数}$$

$$pV^{\gamma}=\text{一定}\cdots(7)$$



$pV=RT$ から

$$pV^{\gamma}=const$$

$$TV^{\gamma-1}=const$$

$$\frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}}=const$$