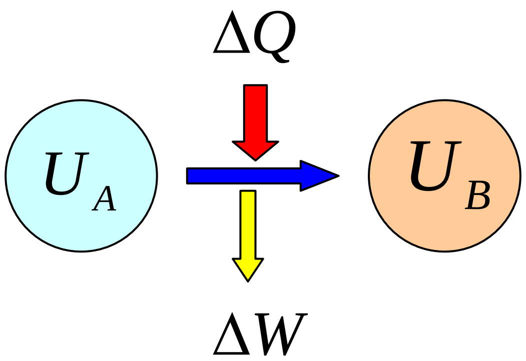
熱力学第一法則とその応用

目次

Filename=熱力学第一法則100112.ppt

R. Okamoto (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 熱力学第一法則とその意味



$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

または$\Delta Q = \Delta U + \Delta W.$

$$(\Delta U \equiv U_{\mathrm{B}} - U_{\mathrm{A}})$$

無限小の変化について

（微分形で表すと）

$$dU = dQ - dW, \quad dQ = dU + dW$$

熱力学的変化の際、

系の内部エネルギーの変化ΔU

系が外界から吸収する熱量ΔQ

系が外界に行う仕事ΔW

熱と仕事を含む一般化されたエネルギー保存則

ジュール（1843年）、マイヤー（1842年）、

ヘルムホルツ（1847年）

注意！！

系が外界に放出する熱量を$\Delta Q'$

外界が系にする仕事を$\Delta W'$とすると

$$\Delta Q' = -\Delta Q \quad \Delta W' = -\Delta W$$

注意：内部エネルギーUは状態ごとに定まるが、熱量Qと仕事Wのそれぞれは状態変化の経路にも依存する。しかし、Qの変化とWの変化の差は状態量Uの変化と等しい。

熱力学的変化が起こる際には、必ず満たされる条件（必要条件）

2. 熱力学的過程における力学的仕事の計算

熱力学的変化の種類:等温変化、等積変化、断熱変化、自由膨張(断熱膨張)

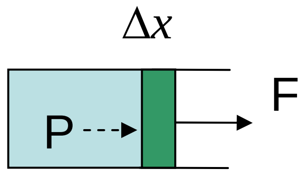
系(気体)が外界にする力学的仕事

(1)微小体積変化 ΔV に対する微小仕事

$$\Delta V = S \cdot \Delta x$$

$$F = PS$$

$$\rightarrow \Delta W = F\Delta x = PS \cdot \Delta x$$



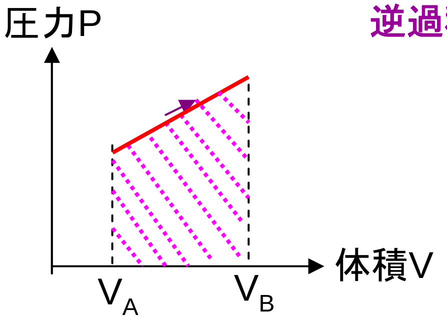
S:ピストンの断面積

$$\therefore \Delta W = P\Delta V$$

(無限小の変化の場合 $dW = PdV$)

(2)有限の体積変化の場合,系がする仕事

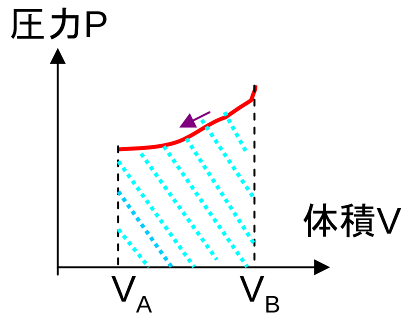
$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$



逆過程;仕事の符号が逆になる!

$$W_{BA} = \int_{V_B}^{V_A} PdV = -\int_{V_A}^{V_B} PdV$$

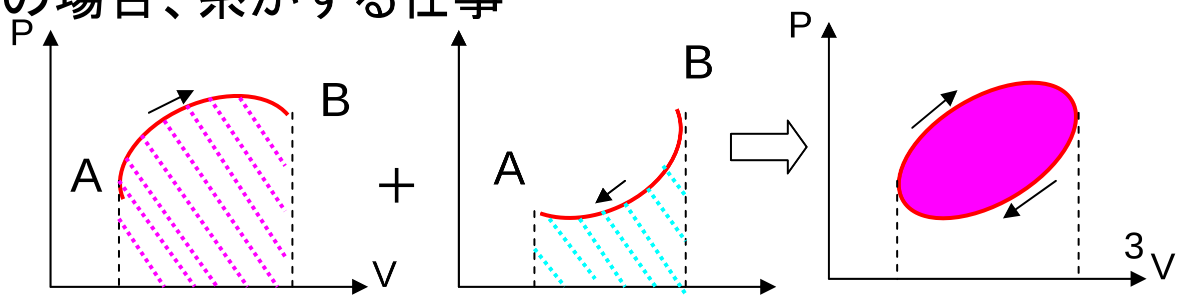
$$= -W_{AB}$$



(3)循環過程(1サイクル)の場合、系がする仕事

$$W_{ABA} = \oint_{ABA} PdV$$

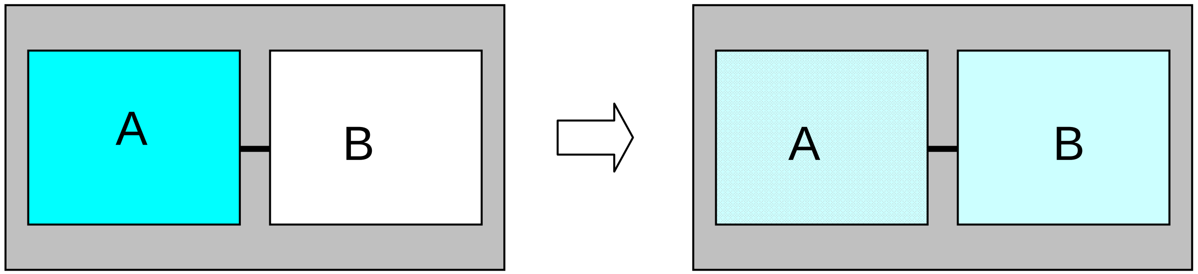
閉じた線積分!



3．理想気体の内部エネルギーと比熱－ジュールの法則－

気体の自由膨張の実験（ジュール）：

断熱材で囲まれた熱量計の中に，栓を通じて連結された容器AとBを入れる。
まず、Aに気体を入れ，Bは真空にしておく。
次に、栓を開いて、Aの気体を自由膨張させても、ほとんど温度変化が観測されなかった。



容器AとB内の気体をまとめて、[対象]系と見なす。この実験では、自由膨張の際、容器は膨張しないので、系は外界に仕事をしない。また、温度変化はないので、気体と熱量計の間で熱の交換はない。したがって、ΔU=0。体積が変化しても、内部エネルギーが変化しないので、理想気体の内部エネルギーUは温度Tだけの関数である。

参考１：　精度を高めたジュール･トムソンの実験では、実在気体に対して少し温度変化が見られる（ジュール･トムソン効果）。

参考２：熱力学第二法則から得られる熱力学ポテンシャルを用いると、マックスウエルの関係式より，理想気体の内部エネルギーが温度だけの関数であることが証明される。[栗山]p.211

4. いろいろな熱力学的変化

(1) 等温変化: $\Delta T=0$ [$dT=0$]

理想気体の場合; $U=U(T)\rightarrow \Delta U=0$

(2) 定圧変化: $\Delta P=0$ [$dP=0$]

(3) 定積変化: $\Delta V=0$ [$dV=0$]

熱力学第一法則 → $\Delta U=\Delta Q$ [$dU=dQ$]

(4) 断熱変化: $\Delta Q=0$ [$dQ=0$]

熱力学第一法則 → $\Delta U=-\Delta W$ [$dU=-dW$]

(5) 自由膨張: 断熱的条件の下の膨張

$\Delta Q=0$ [$\mathrm{d}Q=0$]

$\Delta W=0$ [$\mathrm{d}W=0$]

熱力学第一法則 → $\Delta U=0\rightarrow\Delta T=0$

5. 理想気体の比熱とマイヤーの関係式

定圧モル比熱C_P　定積モル比熱C_V　$C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$

マイヤーの関係式（Mayer's relation）　$C_p - C_v = R$

(理想気体の定義式のひとつ)

比熱比　$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} > 1$

証明

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$　(∵)第一法則（定積変化）$dU = dQ$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$$ $=$(∵)第一法則：$dU = dQ - pdV, pdV = RdT$（状態方程式における定圧変化）

$$= C_V + R$$

6．内部エネルギーの変化についての注意

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、

等積過程でも等圧過程でも、常に次式で与えられる。ただし、C_vはモル比熱。

$$\boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

等圧過程において、気体の体積変化がある場合には、気体が外部に行う仕事量の違いによる。（[山本]、pp.134-135)

等圧過程においても、体積変化があるので、熱力学第一法則、状態方程式より

$$\begin{aligned}
\Delta U &= \Delta Q - p\Delta V \\
&= C_P \Delta T - R\Delta T \quad (C_P : \text{等圧比熱}) \\
&= (C_P - R)\Delta T \\
&= C_V \Delta T.
\end{aligned}$$

ここで、マイヤーの法則（C_p-C_v=R）を用いた。

7. 理想気体の断熱変化と重要な関係式

$$\boxed{PV^{\gamma} = \text{constant}}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}'$$

ポアソンの公式

$PV = RT$

$$P^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{constant}''$$

状態変化の際

$$(P_1, V_1, T_1) \longrightarrow (P_2, V_2, T_2)$$

次の関係式が成立する

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \qquad T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \qquad P_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = P_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$$

$$\boxed{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)}$$

圧縮（$V_1 > V_2$）すると温度上昇（$T_1 < T_2$）

膨張（$V_1 < V_2$）すると温度低下（$T_1 > T_2$）

空気入れの際の発熱

山間地における降雪、

宇宙膨張による温度低下

８．参考：有効仕事と有効エネルギー

熱力学第一法則をdU=dQ-dW(=dQ-pdV)と表す場合、[(対象とする）系に作用している力は、均一な垂直圧力だけである、と仮定している。この仮定は普通のピストン系、反応系を扱う場合、満たされていると考えてよい。しかし、圧力以外の力（作用）が関与する場合がありうる。すなわち膨張または収縮の仕事以外の仕事を有効仕事（effective work）W_{eff}といい、その変化をΔweffと書けば、熱力学第一法則は以下のように書ける。　　　詳しくは、[向井]（p.84,86）参照。

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W - \Delta W_{\mathrm{eff}}$$

例えば、表面張力σで系の面積変化がΔA, 電位差Eの系の電荷変化がΔq_Cであれば、$\Delta W_{\mathrm{eff}} = -\sigma \Delta A - E \Delta q_C$

注意：混同しやすい概念として、有効エネルギー（available energy）または エクセルギー（exelgy）がある。ある環境の中に、環境と異なる温度、圧力を持つ系があるとき、その環境と同じ温度・圧力になるまでに取り出せる最大の仕事を有効エネルギーという。（押田勇雄「エクセルギー」、講談社 ブルーバックス、pp.46-47）。または高温部（温度T_H）から熱Qだけ吸収し、外気温度T_0の場合、有効エネルギー＝Q[1－（T_0/T_H)].（槌田敦「資源物理学入門」、NHKブックス、p.22）

参考文献

[山本]山本義隆、「新･物理入門（増補改訂版）」、駿台文庫、2004年。
[押田]押田、藤城「熱力学」、裳華房、1980年。
[栗山]栗山惇他「物理学概論（上）」、学術出版社、1988年。
[清水]清水　明「熱力学の基礎」、東京大学出版会、2007年。
[田崎]田崎晴明「熱力学－現代的な視点から」、培風館

[向井]向井楠宏「化学熱力学の使い方」、共立出版社、1992年。

有効仕事について、p.84,86.