熱力学第一法則とその応用

熱力学第一法則とその意味

熱力学的変化（過程）における仕事の計算法

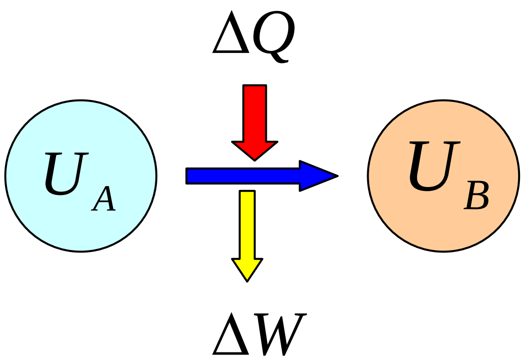
いろいろな熱力学的変化

理想気体の比熱と重要な関係式

理想気体の断熱変化と重要な関係式

Filename=熱力学第一法則090130.ppt
R. Okamoto (Kyushu Inst. of Tech.)

熱力学第一法則とその意味



熱力学的変化の際、
系の内部エネルギー変化ΔU
系が外界から吸収する熱ΔQ
系が外界に行う仕事ΔW

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

または$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$

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）

無限小の変化について
（微分形で表すと）

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

注意！！
系が外界に放出する熱エネルギーを$\Delta Q'$
外界が系にする仕事を$\Delta W'$とすると

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

$$\Delta U \equiv U_B - U_A$$

興味深い点：Uは状態ごとに定まるが、Qと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）

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)と表す場合には、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あときき、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）

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)

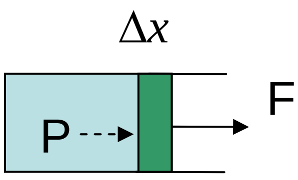
系(気体)が外界にする力学的仕事

(1)微小体積変化 ΔV に対する微小仕事

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

$$F = PS$$

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



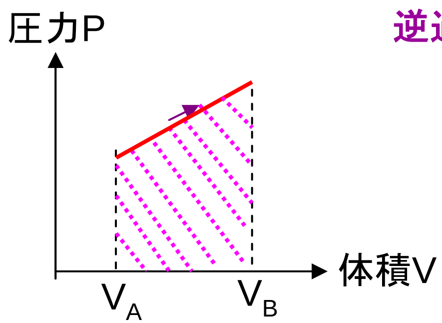
S:ピストンの断面積

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

(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

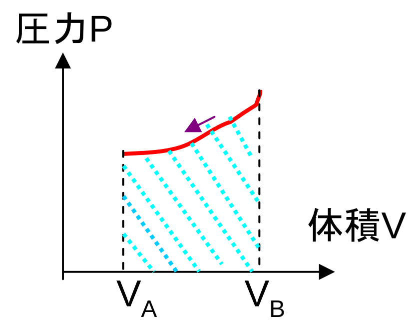
$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$



逆過程;仕事の符号が逆になる!

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

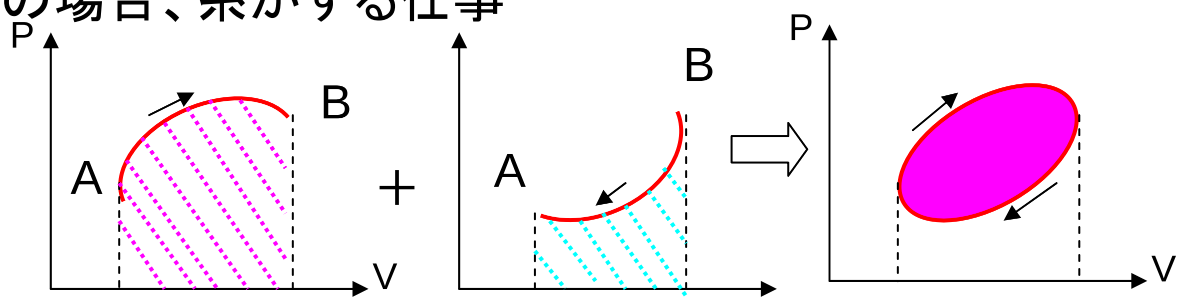
$$= -W_{AB}$$



(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!



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 $\rightarrow \Delta U=\Delta Q$ $[dU=dQ]$

(4) 断熱変化: $\Delta Q=0$ $[dQ=0]$

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

(5) 自由膨張: 断熱的条件の下の膨張

$\Delta Q=0$ $[dQ=0]$

$\Delta W=0$ $[dW=0]$

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

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

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

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

$$= C_V + R$$

理想気体の断熱変化と重要な関係式

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

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

$PV = RT$

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

ポアソンの公式

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

参考文献

[1]山本義隆、「新·物理入門（増補改訂版）」、駿台文庫、2004年。
[2]押田、藤城「熱力学」、裳華房、1980年。
[3]清水　明「熱力学の基礎」、東京大学出版会、2007年。
[4]田崎晴明「熱力学－現代的な視点から」、培風館

[5]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.