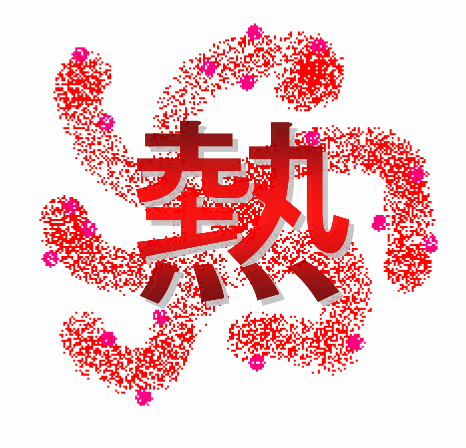
熱力学第1法則

熱

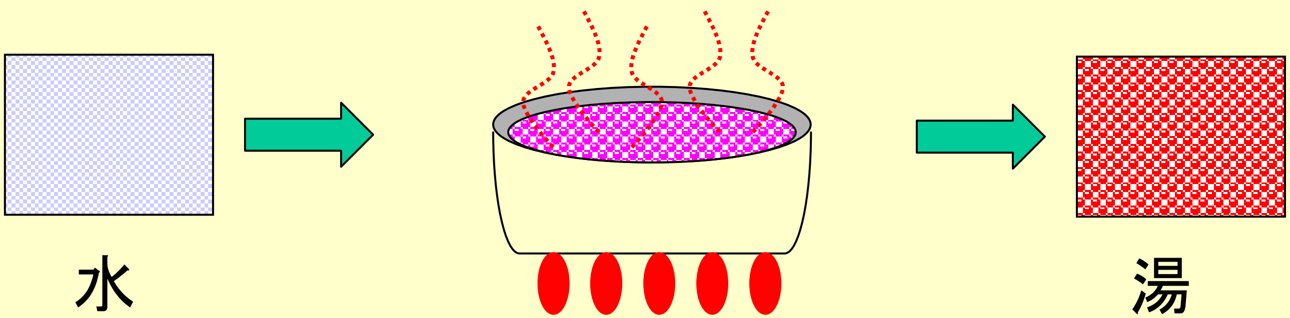
- エネルギーの一種
  熱量　Ｑ（単位Ｊ）
- 実用単位　cal（カロリー）
  １cal＝４．２Ｊ
- エネルギーは保存する⇒内部エネルギーという概念（以下のスライド）



内部エネルギー

- 物体を熱する
  「熱」＝エネルギーの一種
  → そのエネルギーはどこへいったか？

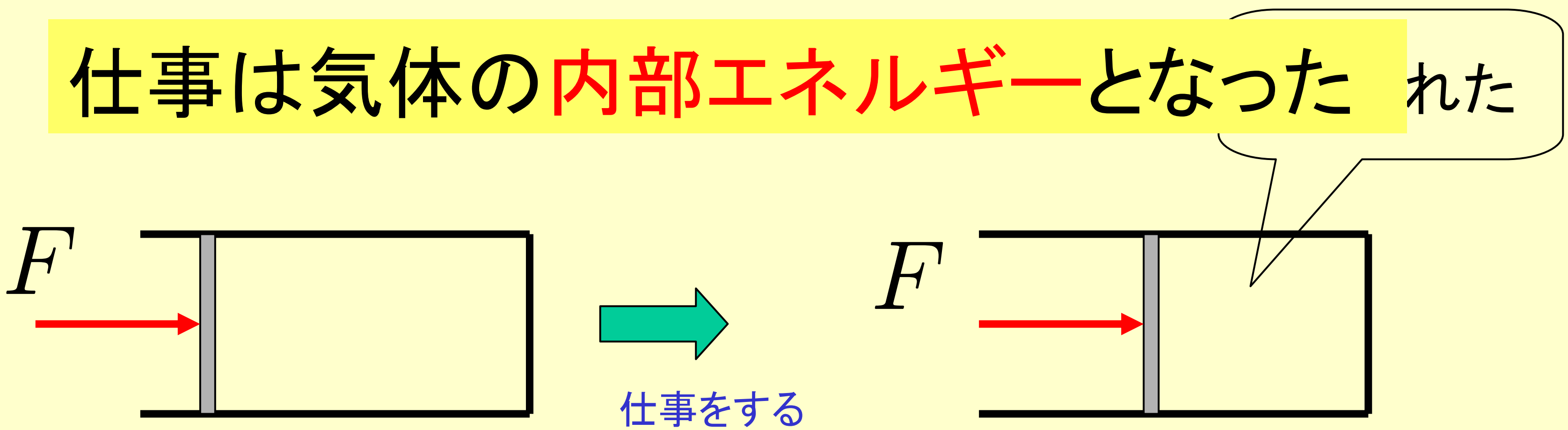
熱は水の内部エネルギーとなった



内部エネルギー

- シリンダ内の気体を圧縮する
  「力学的仕事」＝エネルギーの一種
  → そのエネルギーはどこへいったか？

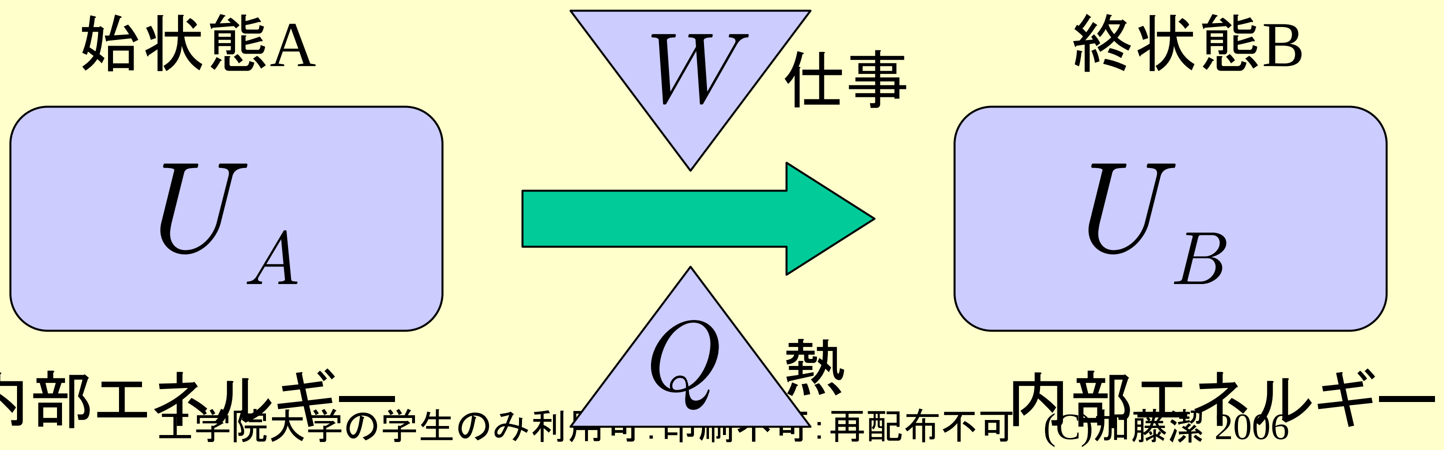
仕事は気体の内部エネルギーとなった



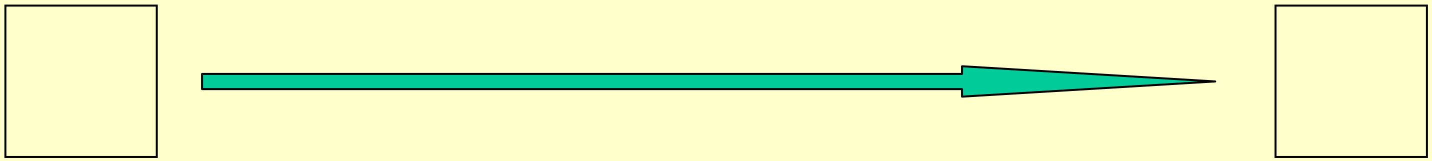
熱力学第1法則

エネルギー保存則（熱，仕事，内部エネルギー）

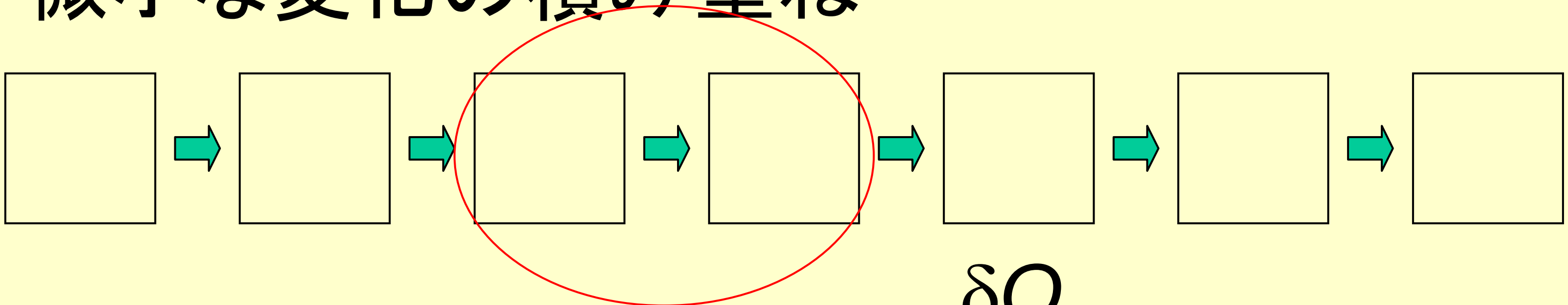
$$\boxed{U_B - U_A = Q + W}$$



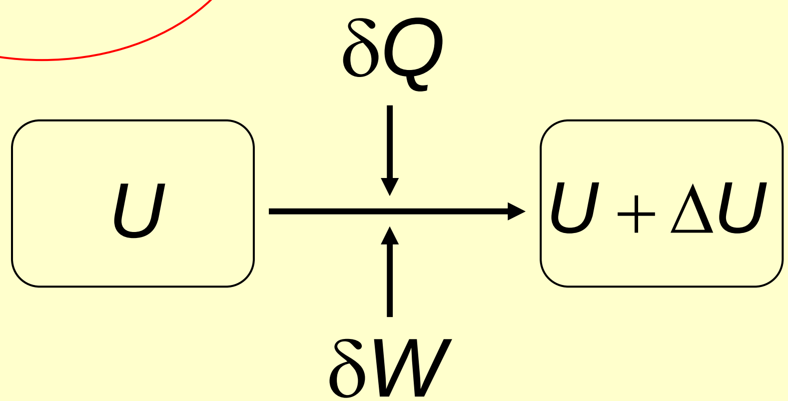
大きい変化



微小な変化の積み重ね



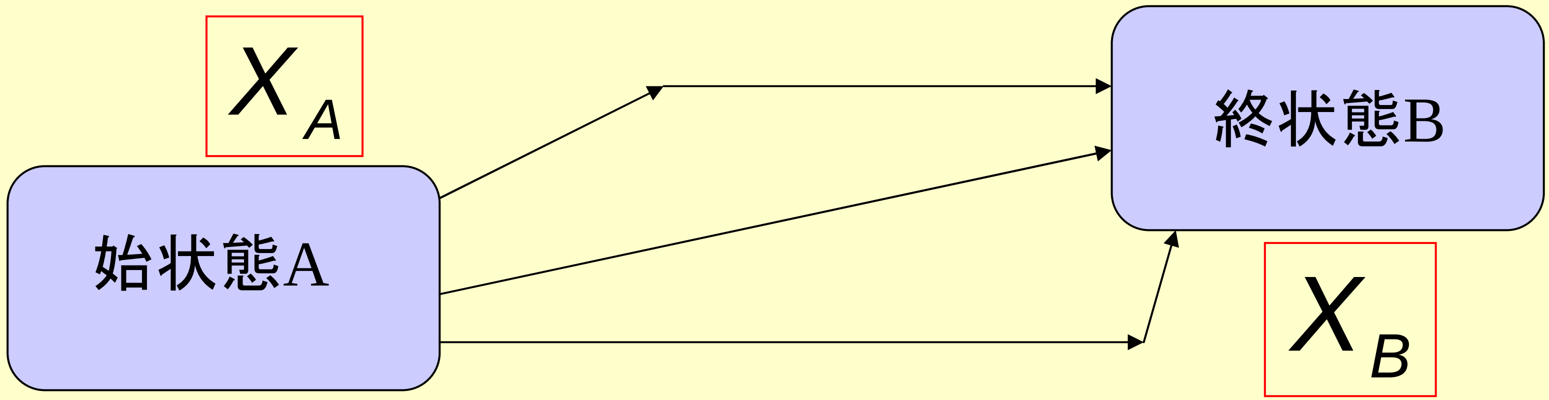
内部エネルギーの微小変化



$$\boxed{\Delta U=\delta Q+\delta W}$$

第1法則

状態量



Δ・・・ どの経路でも同じ→ 状態量

δ・・・ 経路に依存する→ 状態量でない

$$X_B - X_A = \Delta X$$

状態量

その状態を見れば値が決まる量は状態量
→ 圧力，温度，体積などは状態量
（例）ΔT＝（終わりの温度）－（始めの温度）

熱，仕事は状態量ではない→ δQ，δW

内部エネルギー：状態量

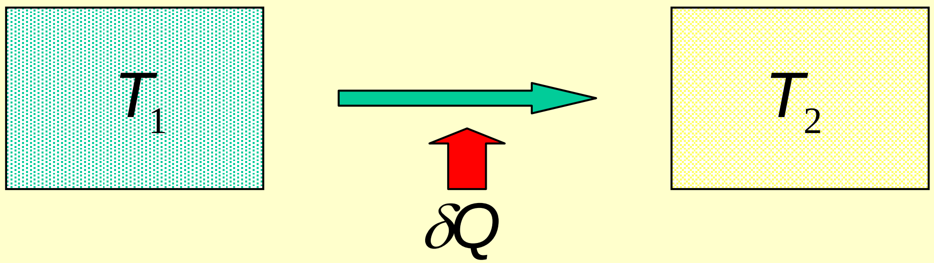
理想気体1mol

$$U = \frac{3}{2}RT$$

熱容量，比熱

- ものの「あたたまりやすさ，あたたまりにくさ」の目安

$$\Delta T = T_2 - T_1$$



$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

- ある物体・・<u>熱容量</u>
- 単位量の<u>熱容量</u>＝比熱
- 1モルあたり→ モル比熱

水

水の比熱・・・１cal／g・℃

水	４．２ J／g・℃
鉄	０．４４ J／g・℃
アルミ	０．８８ J／g・℃
木材	１．２５ J／g・℃
石英ガラス	０．８４J／g・℃

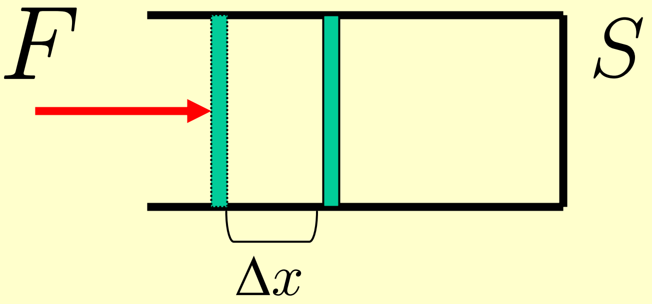
気体の体積変化と仕事

- 仕事の定義（→力学）

$$\delta W = F\Delta x$$

$$= -\frac{F}{S}(-S\Delta x)$$

p



$$\boxed{\delta W = -p\Delta V}$$

ΔV=終わりのV－始めのV

気体が外部から受けた仕事

$$\boxed{\delta W = -p\Delta V}$$

圧縮・・・ΔV<0 ・・・仕事をされた・・・W>0

膨張・・・ΔV＞0 ・・・外に仕事をした・・・W＜0

WやQ は向きに注意！

気体が外部にした仕事

$$\boxed{\delta W = +p\Delta V}$$

理想気体の状態変化

はじめ p_A, V_A, T_A → p_B, V_B, T_B おわり

- 1モルの気体
- 気体の状態量：*p*, *V*, *T*
- 定積変化, 定圧変化, 等温変化, 断熱変化

気体の状態変化

議論のために必要な，今まで学んだ公式を確認

状態方程式 $$pV = RT$$

熱力学第１法則 $$\Delta U = \delta Q - p\Delta V$$

比熱の定義 $$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

定積変化

はじめ

$$p_A, \boxed{V}, T_A \rightarrow p_B, \boxed{V}, T_B$$

おわり

$\Delta V=0$ なので仕事 $W=0$

$$pV = RT$$

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

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

定積比熱

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

定圧変化

はじめ $\boxed{p,}V_A, T_A$ → $\boxed{p,}V_B, T_B$ おわり

ｐ一定なのでVとTが比例

$$pV = RT$$

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

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

$$p\Delta V = R\Delta T$$

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\delta Q - p\Delta V}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{\Delta T} - \frac{R\Delta T}{\Delta T}$$

$$= C_p - R$$

定圧比熱

マイヤーの関係式

定積，定圧変化からの式

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

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = C_p - R$$

$$\boxed{C_p = C_V + R}$$

あとで測定データでチェックする

等温変化

はじめ

$p_A, V_A, \boxed{T}$ → $p_B, V_B, \boxed{T}$

おわり

温度一定→内部エネルギーも一定→Q＋W＝0

詳細は教科書

$$pV = RT$$

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

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

$$W = -RT \log \frac{V_B}{V_A} \qquad Q = RT \log \frac{V_B}{V_A}$$

断熱変化

はじめ

$$p_A, V_A, T_A$$

おわり

$$p_B, V_B, T_B$$

$$Q = 0$$

$$pV = RT$$

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

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

詳細は教科書

比熱比

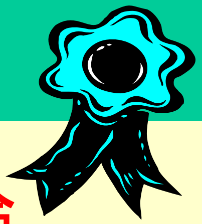
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$TV^{\gamma-1} = 一定$$

$$T^{\gamma} / p^{\gamma-1} = 一定$$

$$pV^{\gamma} = 一定$$

気体の比熱



- 物理学　　　　　　理論⇔実験
- 気体の比熱に関するマイヤーの関係式データ（テキストｐ．１２５　表８．１）

$$\boxed{C_p = C_V + R}$$

例）　　　　　　単位 [J/mol･K]

ヘリウム	C_p=20.9	C_V=12.6
酸素	C_p=29.5	C_V=21.2

良くあっている。(R=8.3 J/mol･K)

気体の比熱

- 「差」だけではなく，個々の値はどうか？
- 気体分子運動論の結果を使う。

$$U = \frac{3}{2}RT \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3}{2}R \qquad C_p = \frac{5}{2}R$$

$$\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}}$$

・・・これは，必ずしも実験データと一致しない

（テキスト：p. 126：表8. 2）

- データは良く見ると，いくつかのグループに分かれる（テキスト：p. 126：表8. 2）
- その分類は，分子の構造と関係している。

５／３＝１．６７　：　He, Ar →単原子分子

７／５＝１．４　　：　CO, HCl, NO, O_2, H_2,N_2
→2原子分子

８／６＝１．３３　：　NH_3, H_2O, CO_2, CH_4
→多原子分子

- <u>運動の自由度　ｆ　</u>を導入して考え直す。

気体の比熱

- エネルギーの等分配の法則を使うと自由度が f のとき，比熱比は理論的に決まる。

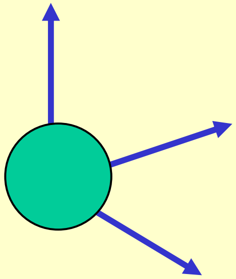
$$U = f \times \frac{1}{2} RT$$

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad C_p = C_V + R \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}$$

力学の剛体の運動・・・並進運動と回転運動

f = 運動の自由度

単原子分子

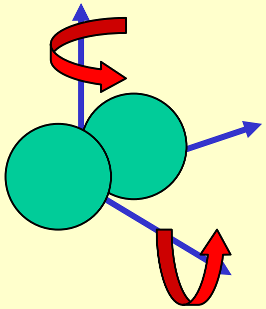


$$f = 3$$

$\gamma = 1.67$

He, Ar

2原子分子

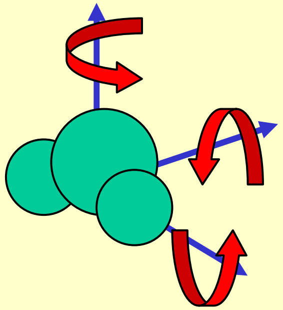


$$f = 5$$

$\gamma = 1.4$

NO, O_2 ,…

多原子分子



$$f = 6$$

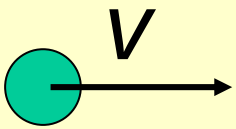
$\gamma = 1.33$

H_2O, CO_2,…

エネルギー

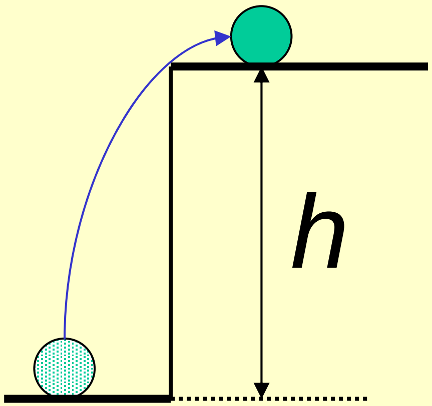
復習:力学的エネルギー

運動エネルギー



$$K = \frac{1}{2}mv^2$$

ポテンシャルエネルギー



$$U = mgh$$

内部エネルギー
という新しい概念

内部エネルギー

- 普通の言葉）水を熱したら湯になった

物理の言葉＞熱エネルギーは水の内部エネルギーとなった。

- 普通の言葉）ガスをピストンで圧縮した

物理の言葉＞ピストンを押すという力学的仕事がガスの内部エネルギーとなった。

気体の体積変化と仕事

- 気体が体積変化するときの仕事の大きさ
- 気体が外からされた（自分が受けた）仕事を正とする規約
- ΔV＝（おわりのV）－（はじめのV）
- 符号
  圧縮：仕事をされた：$\delta W > 0$，$\Delta V < 0$
  膨張：仕事をした：$\delta W < 0$，$\Delta V > 0$
- 準静的過程を仮定する

熱，仕事が状態量でないこと

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

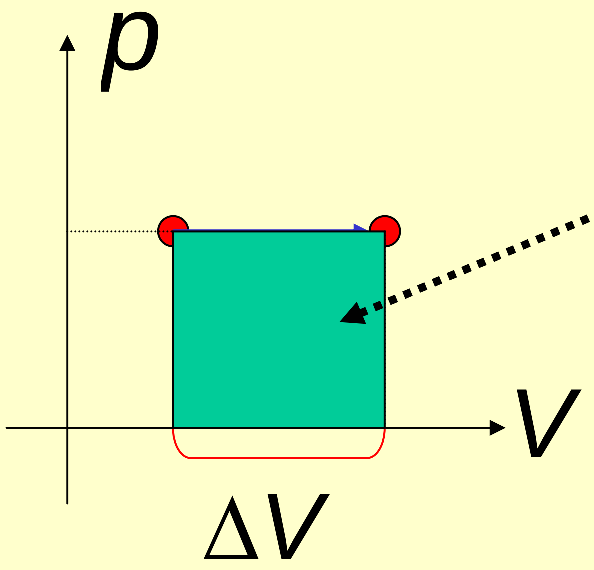
Uは状態量なので，どちらかが状態量でないことを示せば，もう片方も状態量でないことになる

気体が外から受けとる仕事の大きさ $\quad \delta W = -p\Delta V$

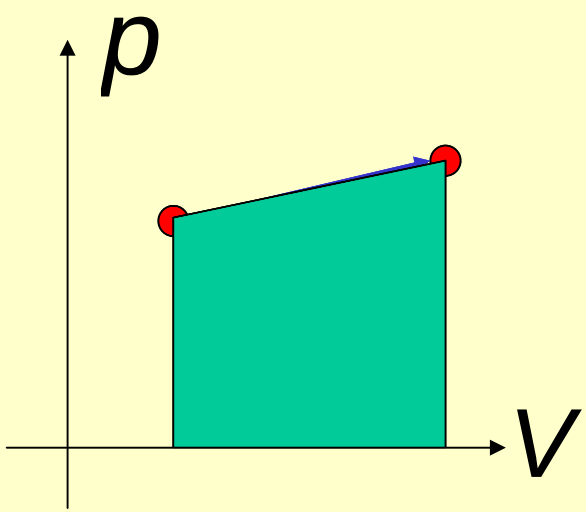
気体が外にする仕事の大きさ $\quad \delta W = p\Delta V$

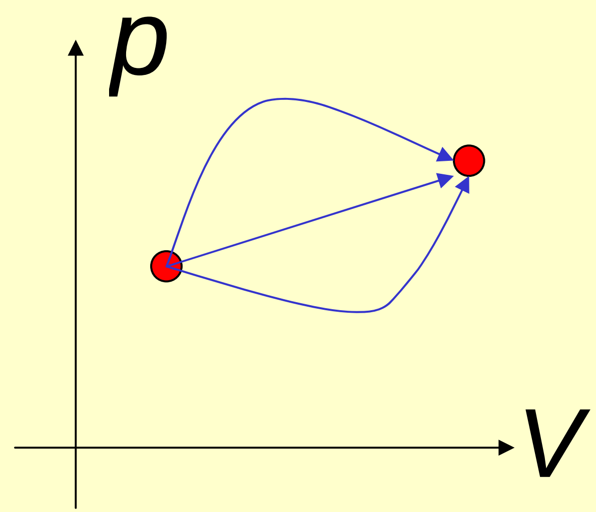
$$\delta W = p\Delta V$$

この面積が仕事の大きさ



始点と終点を決めても途中の変化の経路により仕事の大きさは違う→状態量でない





等温変化

はじめ

$$p_A, V_A, \boxed{T} \longrightarrow p_B, V_B, \boxed{T}$$

おわり

$$\delta W = -p\Delta V = -\frac{RT}{V}\Delta V$$

$$pV = RT$$

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

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

Tが定数なので積分ができる

$$W = -RT\int \frac{1}{V}dV = -RT\log\frac{V_B}{V_A}$$

等温変化

温度一定→内部エネルギーも一定→Q＋W＝0

$$W = -RT\log\frac{V_B}{V_A} \quad \Longrightarrow \quad Q = RT\log\frac{V_B}{V_A}$$

断熱変化

はじめ p_A, V_A, T_A → p_B, V_B, T_B おわり

$$Q = 0$$

$$pV = RT$$

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

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

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

$$C_V \Delta T = -\frac{RT}{V}\Delta V$$

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = C_V$$

定積変化のときに作った式

$$C_V \frac{\Delta T}{T} = -R\frac{\Delta V}{V}$$

断熱変化

積分すると $$C_V \log \frac{T_B}{T_A} = -R \log \frac{V_B}{V_A}$$

比熱比

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

対数の変形をして

$$\boxed{T_B V_B^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}}$$

$$TV^{\gamma-1} = 一定$$

$$T^{\gamma} / p^{\gamma-1} = 一定$$

$$pV^{\gamma} = 一定$$