第15章　熱とエネルギー(2)

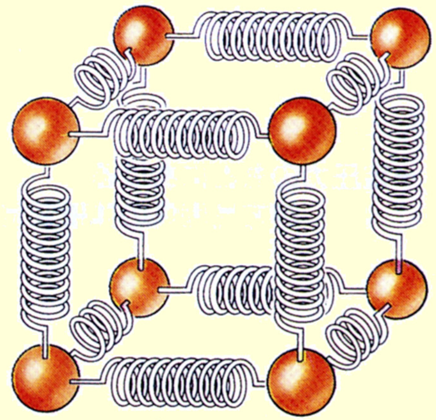
状態方程式と
熱力学の第一法則

熱膨張

- 固体内では原子や分子はその釣り合いの位置の周りで熱振動をしている。(振動数約10^{13}Hz、振幅約10^{-11}m、原子間の平均距離10^{-10}mの桁数)
- 熱が加わればこの振動は激しくなり、温度が上昇する。
- 固体の大きさを定めるのは、振動している原子の平均的位置である。
- 温度が上昇するにつれて、平均的な位置がずれて固体は膨張する。→これが「熱膨張」である。厳密に云うと、個体の熱膨張は原子間ポテンシャルエネルギー曲線の非対称性に起因する。
- 長さ L_0 の固体が温度 ΔT 上昇したとき、ΔL だけ伸びたとすると、

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$$

が成り立つ。ここで、比例定数 α はとなり、この α を線膨張係数と云う。なお、熱で体積も膨張するが、この場合は体積膨張係数を用いる。



結晶性個体の力学的モデル

(原子は弾性的原子間力を表すバネで相互につながれている)

熱と圧力の関係

ボイルの法則

物質は固体・液体・気体の三態のいずれかで安定状態になるが、気体の特徴の1つとして、入れてある容器中に一様に広がる（拡散する）性質がある。気体の温度 T が一定のとき、一定量の体積 V はその圧力 p に反比例する（k_1 は比例定数）。

$$V = \frac{k_1}{p}$$

シャルルの法則

十分希薄な気体において、一定の圧力 p のもとで気体の体積 V は絶対温度 T に比例する。

$$V = k_2 T$$

ただし、k_2 は比例定数

シャルルの実験ではセルシウス温度を用いて0℃における体積を V_0、θ℃における体積を V として、

$$V = V_0\,(1 + \alpha T) \quad [\alpha = 1 / 273.155]$$

ボイル・シャルルの法則

ボイルの法則とシャルルの法則を組み合わせると、

$$V = k\frac{T}{p}$$

となる。

この比例定数 k は気体の種類、質量によって決まる定数である。一般式は、

$$\boxed{\frac{pV}{T} = k}$$

状態方程式

ボイルシャルルの法則は、理想気体の状態方程式として、しばしば用いられる。

$$\frac{pV}{T} = k$$

における比例定数 k は、気体の種類や質量によって異なるが、アボガドロの法則（全ての気体は、同じ温度、同じ圧力のもとでは、同じ体積の中に同じ数の分子を含む）を用いて書けば、k は気体の種類によらない定数になる。これを気体定数 R = 8.314510 [J/mol･K]とし、気体の分子数をアボガドロ数N_A = 6.02×10^{23} [個/mol]を用いて分子数を表すと、n [mol]の気体の状態方程式は、

$$pV = nRT$$

となる。

ここで、

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} [\mathrm{J/K}]$$

は、分子１個あたりの気体定数を表すことになる。これをボルツマン定数と言い、温度とエネルギーの換算単位として用いられる。

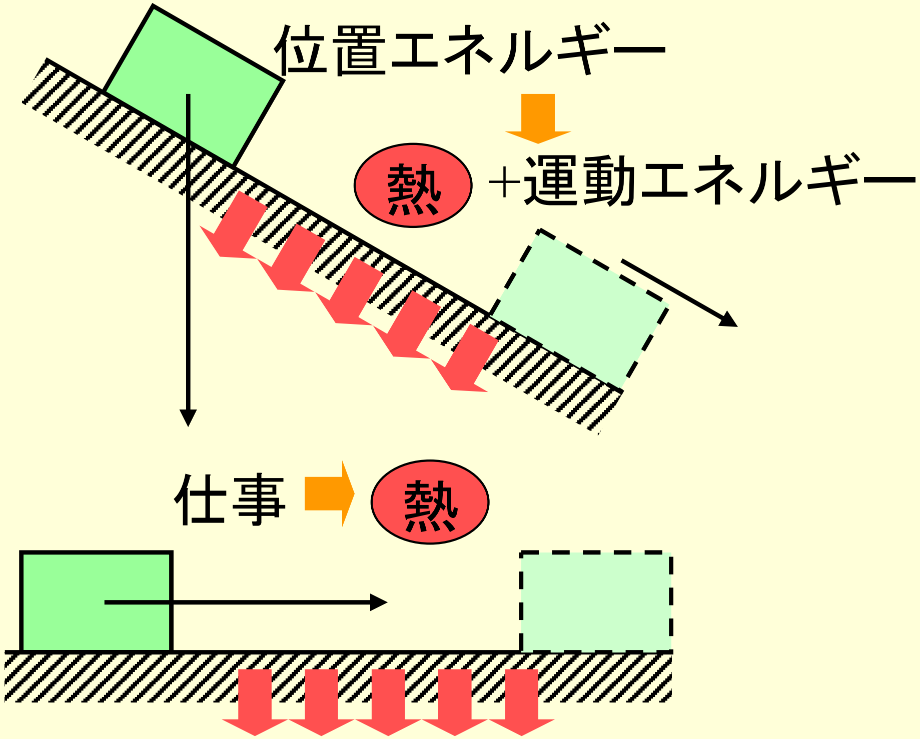
Van der waalsの状態方程式

実在気体を表す状態方程式としてよく用いられる。

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$$

ここで、a、b は定数である。

熱力学の第一法則



摩擦のある場合に力学的な仕事をすると熱が発生する。

多くの人の実験により、熱もエネルギーであることが判明した。

熱力学の第一法則

熱により力学的変化を生じたり、力学的変化により熱が発生したり、これらが相互に変化するときは、力学エネルギー保存の法則(位置エネルギー＋運動エネルギー＝一定)を拡張して考えればよい。すなわち「**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**」ということで、これを熱力学の第一法則またはエネルギー保存の法則という。

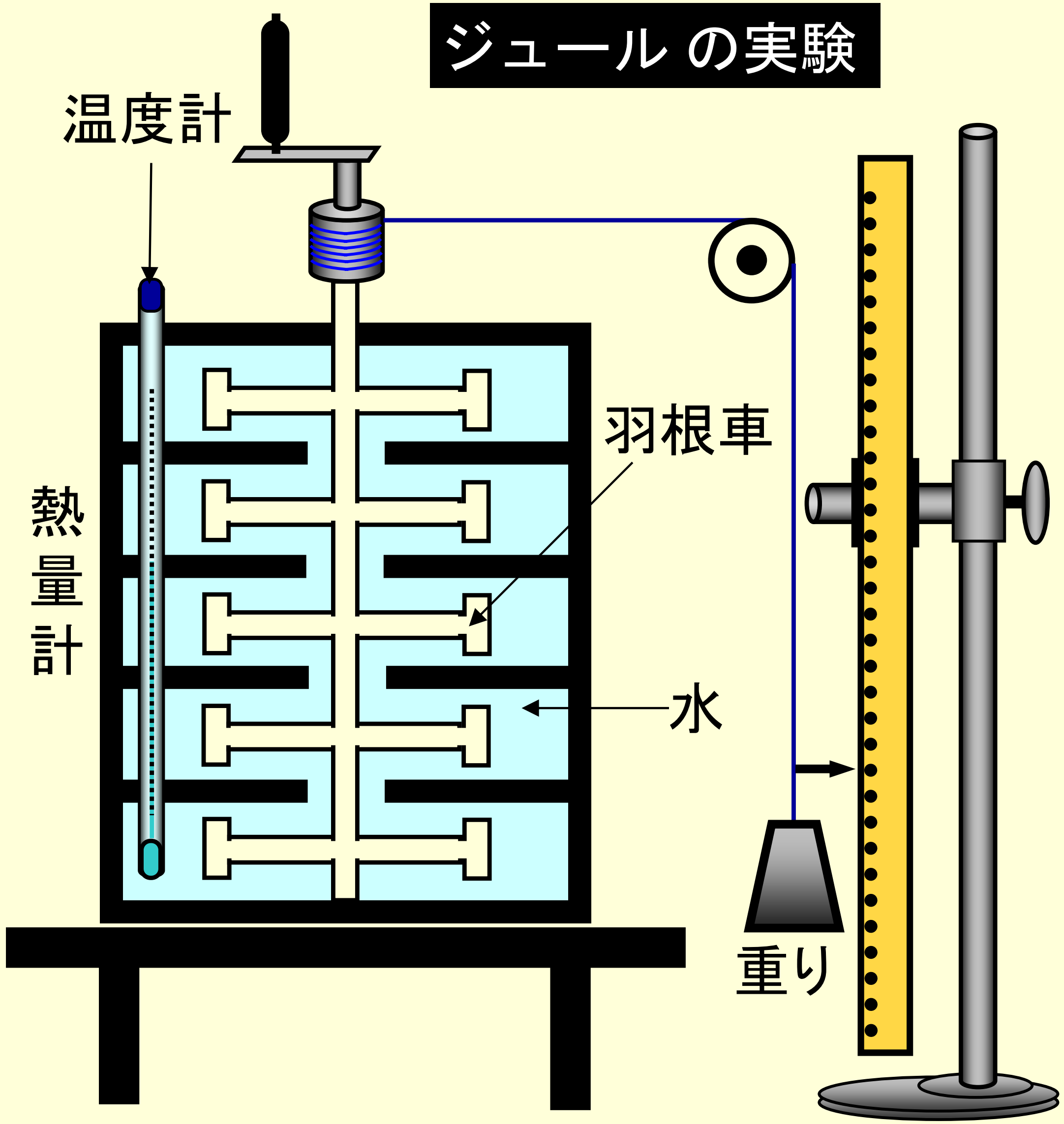
熱の仕事等量

　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。すなわち、消費した力学的エネルギー（仕事）Wと、発生した熱量Qとの比は常に一定の値であり、下式になる。

$$W = JQ$$

ここで、1[cal（カロリー）]の熱量を得るには、力学的仕事4.18605[J（ジュール）]を必要とする。上式中の J を熱の仕事当量という。

　1[cal]は1[g]の水を14.5[℃]から15.5[℃]まで温度を上げるために必要な熱量である。



重りの力学的エネルギー＝水に与えられる熱量

第16章

内部エネルギーとサイクル

1つの状態にある系の持つ総エネルギーを、系のその状態における内部エネルギーという。巨視的な運動をする場合は力学的に扱い、全体としての運動エネルギーや、外力による位置エネルギーなどは含めない。

内部エネルギーは物体の状態量を表す値なので、これを用いて熱力学の第一法則は、

外から加えられた仕事と熱量を W と Q とし、内部エネルギー U の増加分を ΔU とすると、

$$\Delta U = W + Q$$

となる。また、内部エネルギーが U_1 から U_2 に変わったとすると 、

$$U_2 - U_1 = W + Q$$

となる。

一般に熱機関は周期運動をする。この場合、機関の中の系は一定の変化をした後、元の状態に戻る。これをサイクルという。

系がサイクルを1周りすると、内部エネルギーは元の値に戻るので、$U_1 = U_2$ となり、

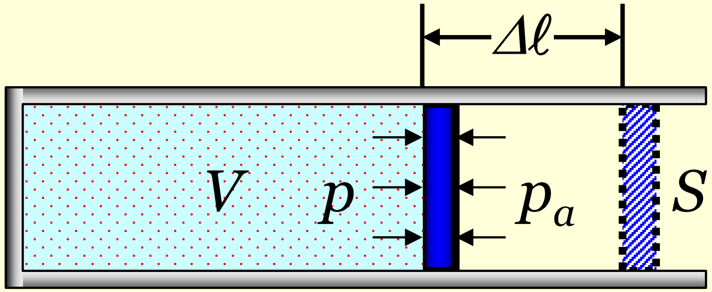
$$-W = Q$$

すなわち、系が1サイクルの間に外にする仕事は系が得る熱量に等しい。

外から熱も仕事も受けないで、引き続いて仕事のできるものを第一種永久機関という。

「第一種の永久機関を作ることは、不可能である。」 ＜Ostwald＞

圧力のなす仕事



シリンダー内の圧力p、体積Vとして、ピストン（断面積S）を長さ$\varDelta\ell$だけ動かして体積を膨張させる。変化の途中では圧力の変化がわからないので、仕事はわからない。しかし、外圧p_aを内圧pに比べてわずかに小さくすることでピストンの動く時間を充分に長くすると、どの時間でも平衡状態が保たれていることになる。その間は圧力pを一定と考えることができ、系のした仕事は $pS\cdot\varDelta\ell = p\varDelta V$ となる。ここに、$\varDelta V$は系の体積の増加である。すなわち、

系のした仕事　$-\varDelta W = p\varDelta V$

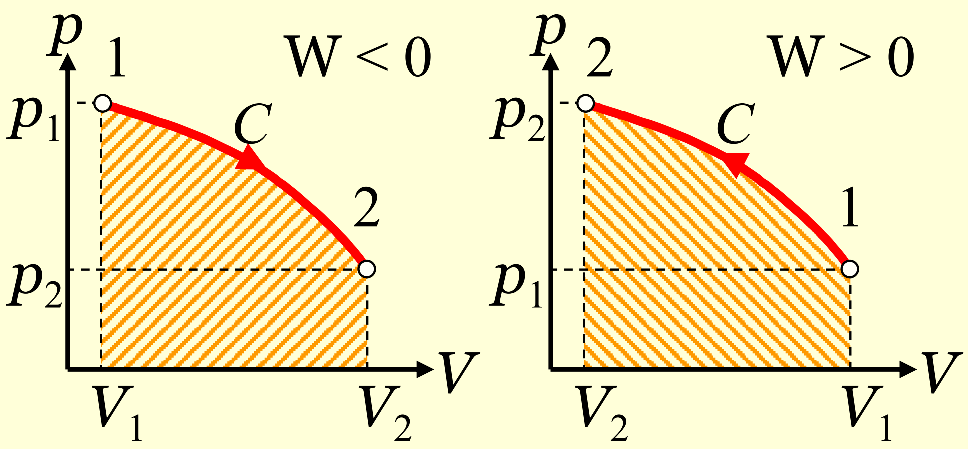
また、逆にpがp_aよりわずかに小さいときは、系はピストンから仕事を受け、その大きさは前と同じで次のようになる。

系の受けた仕事　$\varDelta W = -p\varDelta V$

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。

準静的過程における仕事の図示

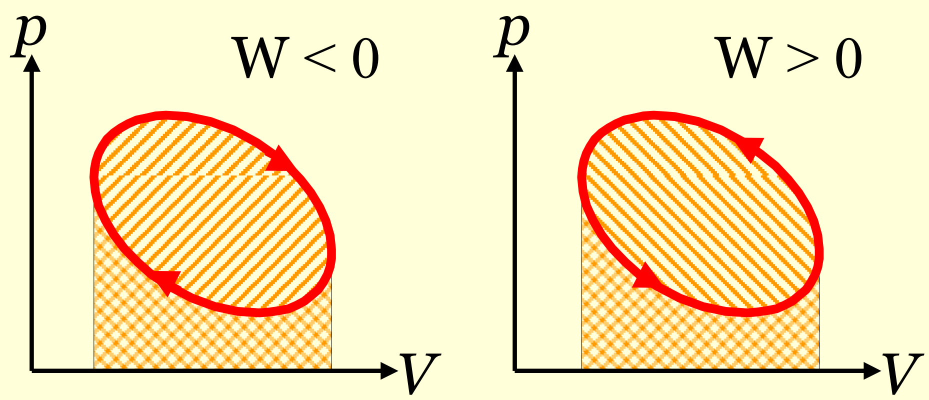


系が曲線Cで示される経路を経て、状態1 (p_1, V_1) から2 (p_2, V_2) へ準静的に変化した場合、pは刻々変化するから、系の受けた仕事Wは$\Delta W = -p\Delta V$の曲線Cに沿う積分で与えられる。すなわち、

$$W = -\int_{V_1(C)}^{V_2} p\Delta V$$

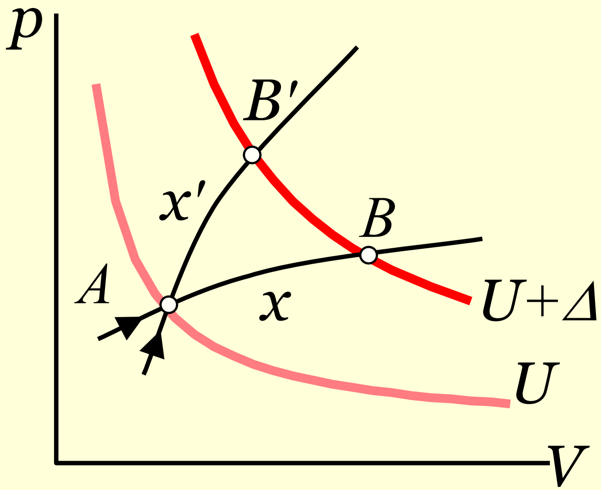
ここに、記号Cは、曲線Cに沿った線積分という意味である。図では、曲線CとV軸との間の面積によって仕事の絶対量が示される。$V_1 < V_2$すなわちVの増す向きに系が変化する場合は$W < 0$となって、系が外にした仕事を表す。

サイクルの場合は、2つの斜線の部分の面積の差、すなわち曲線Cに囲まれる面積によって仕事の量が示され、時計回りの時は系は外に仕事をして$W < 0$、反時計回りの時は系が外から仕事を受けて$W > 0$となる。



熱力学の第一法則の微分形

系が変化するときに授受する仕事の量 W は変化の経路によって違う。しかし、内部エネルギーの変化 $U_2 - U_1$ は経路によらず決まるので、第一法則 $U_2 - U_1 = Q + W$によって、系が授受する熱量Qも経路によって変化することになる。



2つの状態A、Bの間について第一法則を適用する。このとき、内部エネルギーの変化 $U_2 - U_1 = \Delta U$も、その間の仕事 $\Delta W = -p\Delta V$ も微少量であり、授受される熱も微少量 ΔQ_x となる。

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

ΔQ_x の添え字 x は、AからB、もしくはAからB'のような経路を示している。

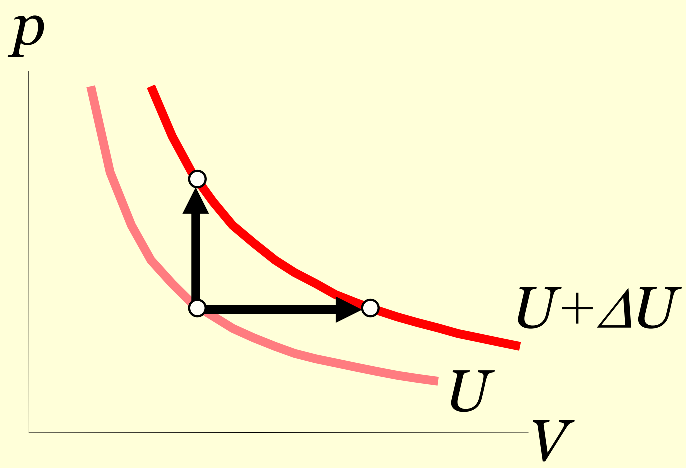
均質系では、体積 V、内部エネルギー U、熱量 Qは系の質量に比例する。そこで、単位質量に対して議論する場合は、次のような微分形で熱力学の第一法則を表す。

$$\Delta u = \Delta q_x - p\Delta v$$

比熱

比熱

物体の温度を1[K]だけ高めるのに要する熱量を、**熱容量[J/K]**という。物質が均質であれば、熱容量は物体の質量に比例する。そこで単位質量（1[g]）あたりの熱容量を**比熱** c **[J/g·K]**という。比熱と分子量（または原子量）M[g/mol]の積 Mc は物質1[mol]あたりの温度を1[K]上げるための熱量になるので、これを**モル比熱** C **[J/mol·K]**という。



定圧比熱と定積比熱

単位質量の物質の温度を微少な温度 ΔT だけ高めるのに要する熱量を Δq_x とすると、比熱は $\Delta q_x / \Delta T$ で表すことができる。ここで、添え字 x は、温度を高めるときの条件を表す。外圧を一定に保って熱した場合の比熱 c_p を定圧比熱、体積を一定に保って熱した場合の比熱 c_v を定積比熱と言う。

$$c_p = \frac{\Delta q_p}{\Delta T} \qquad c_v = \frac{\Delta q_v}{\Delta T}$$

同様に、1[mol]あたりでは、定圧モル比熱 C_p 、定積モル比熱 C_v を用いる。

理想気体の内部エネルギー

理想気体の分子間の位置エネルギーは無視できるので、理想気体の1[mol]の内部エネルギーは並進運動のエネルギー $\bar{\varepsilon}$ の総和$N_A\bar{\varepsilon}$と分子の回転エネルギー $\bar{\varepsilon}_r$ の総和 $U_r = N_A\bar{\varepsilon}_r$ との和になる。気体分子運動論

第16章

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

および、$k_B = R / N_A$ 、またU_rも温度のみの関数であることより、

$$U = N_A\left(\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_r\right) = \frac{3}{2}RT + U_r\left(T\right)$$

と表すことができる。つまり、「理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数である」となり、これを**ジュール・トムソンの法則**という。

内部エネルギーと比熱

熱力学の第一法則から、

$$\Delta q_x = \Delta u + p\Delta v$$

u を T と v の関数 $u = u(T, v)$ と考えると、

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \Delta v$$

式から Δu を消去すると、

$$\Delta q_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right\}\Delta v$$

定積比熱を考えると、vが一定なので $\Delta v = 0$。よって、

$$c_v = \frac{\Delta q_x}{\Delta T} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

理想気体の内部エネルギー

ジュール・トムソンの法則より、

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

となり、

$$c_v = \frac{\Delta q_x}{\Delta T} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

を共に、

$$\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \Delta v$$

に代入すると、

$$\Delta u = c_v \Delta T$$

もしくは、モル比熱を用いて、

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

となる。

定圧比熱と定積比熱の関係

一方、圧力が一定の場合、熱力学の第一法則

$$\Delta u = \Delta q_x - p\Delta v$$

の $p\Delta v = \Delta(pv)$ となり、状態方程式 $pv = (R/M)T$ を用いて、

$$\Delta u = c_p \Delta T - (R/M)\Delta T$$

と表すことができる。

$$\Delta u = c_v \Delta T$$

と比較すると、

$$c_v \Delta T = c_p \Delta T - (R/M)\Delta T$$

より、

$$c_p - c_v = R/M$$

モル比熱の場合は次式になる

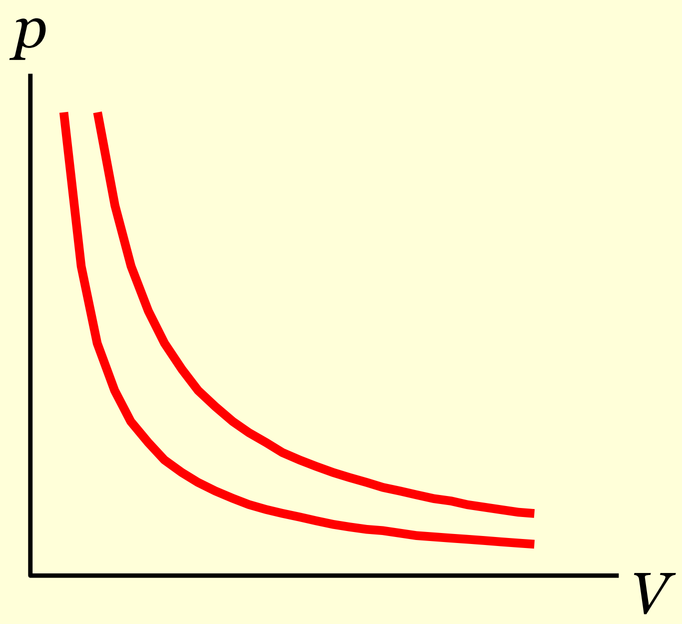
$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

等温変化

系が温度を一定に保って行う変化を等温変化という。理想気体の準静的な等温変化では、ボイルの法則が成り立つ。

$$pV = \text{一定}$$

したがって、pV線図は直角双曲線になる。



理想気体の等温変化では、$\Delta U = 0$となるので、

$$p\Delta V = \Delta Q_T$$

となり、系が外にする仕事は吸収した熱量に等しくなる。

理想気体が、状態1(p_1, V_1, T)から状態2(p_2, V_2, T)に等温変化をした場合の仕事と熱の出入りは、$pV = nRT$から、

$$\boxed{\begin{aligned} W &= -\int_{(1)}^{(2)} p\,dV = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} \\ &= nRT\ln\frac{V_1}{V_2} \\ Q &= -W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \end{aligned}}$$

断熱変化

系が外との間に熱の出入りなしに行う変化を断熱変化といい、その場合の状態量の関係を示す曲線を断熱線という。

断熱変化なので $\Delta Q_x = 0$、また理想気体なので $\Delta U = nC_v\Delta T$。したがって、第一法則は、

$$nC_v\Delta T + p\Delta V = 0$$

また、状態方程式$pV = nRT$より、

$$nC_v\Delta T + nRT\frac{\Delta V}{V} = 0$$

よって、

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

$R = C_p - C_v$であり、$\gamma = C_p / C_v$を定義すると、

$$\frac{\Delta T}{T} = -(\gamma-1)\frac{\Delta V}{V}$$

となる。両辺を積分して、

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -(\gamma-1)\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}$$

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

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$$

ここに、状態方程式を入れ、一般化すると、

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{一定}}$$

を得る。この γ を比熱比と呼び、空気では2原子分子の比熱比 $\gamma = 1.4$ に近い値となる。

多原子分子の自由度

理想気体の比熱を求めるには、

$$U = N_A(\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_r) = \frac{3}{2}RT + U_r(T)$$

のU_r、すなわち分子の回転のエネルギーを知る必要がある。温度Tにおける各自由度毎の運動エネルギーは平均 $kT/2$ である。すなわち、分子回転の自由度がわかれば、比熱がわかることとなる。

単原子分子は内部自由度を考えない。2原子分子は分子軸のまわりの回転が単原子分子と同等なので、回転の自由度は2となる。以上をまとめると、

単原子分子　$f = 3$

2原子分子　$f = 5$

多原子分子　$f = 6$

運動の自由度

多原子分子の比熱

　1つの分子のもつ全自由度を f とすると、エネルギーの等分配則から、気体1[mol]のもつ内部エネルギーは、

$$U = N_A f \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} fRT$$

したがって、

定積モル比熱

$$\boxed{C_v = \frac{1}{2} fR}$$

定圧モル比熱

$$\boxed{C_p = C_v + R = (1 + \frac{1}{2} f)R}$$

となる。

練習問題

(1) 机をこすったら摩擦で21[J]のエネルギーが失われた。このとき、発生した熱量[cal]を求めなさい。

(2) 外ににあった10[℃]の鉄球100[g]を、部屋の中に入れて60[℃]まで上げた。温度を上げることによって、鉄はどれくらいの熱量[cal]を得たことになるか。ただし、鉄の比熱を0.11[cal/K･g]とする。

練習問題

気体の圧や熱、さらにはエネルギーなどの関係をまとめた2つの文章がある。この文章中の$\boxed{}$内に、最適な式や記号などを書き込み、文章を完成しなさい。なお、それぞれの答は解答用紙の該当欄に記入しなさい。

気体の体積をV、絶対温度をT、圧力をpとすると、3者の間ではボイル･シャルルの法則が成立し、中でも温度が一定のときには$\boxed{}$＝一定･･･① の関係式が成立し、これをボイルの法則という。また、圧力一定の場合には$\boxed{}$ ＝一定･･･② の関係式が成立し、これをシャルルの法則という。He、Arのような単原子分子の理想気体では、分子間の引力が作用しないので、内部エネルギーは容器内における分子の運動エネルギーの総和となる。なお、気体分子の運動エネルギーの平均値は、ボルツマン定数をkとすると $(3\ /\ 2)kT$ と表せる。いま、nモルの理想気体の場合、アボガドロ数をN_Aとすると容器内の総分子数は$\boxed{}$、気体定数をRとして $N_A k$ ＝R･･･③ の関係式を得る。したがって、このときの内部エネルギーUは、Rを用いて

$$U = (3\ /\ 2) \times \boxed{} \quad \cdots ④$$

と表すことができる。気体がある状態からある状態へ変わるとき、それによる気体の内部エネルギーの変化をΔU、気体に入る熱量をQ、気体にされる仕 事をWとすると、

$$\Delta U = \boxed{} \quad \cdots ⑤$$

の関係が成立する。なお、気体が外部との熱のやりとりをしないで状態を変えるとき、この変化を断熱変化といい⑤式は⑥式となる。

$$\Delta U = \boxed{} \quad \cdots ⑥$$

練習問題

内径の断面積S[m^2]のシリンダーと、この中を滑らかに動く質量m[kg]のピストンがある。シリンダーの中を外気と等しい圧力p_0[N/m^2]、温度T_0[K]の理想気体n[mol]で満たしたところ、図１のように、ピストンがシリンダーの端からℓ_0[m]の位置で静止した。次に、温度一定のもとでシリンダーを鉛直になるまでゆっくり立てたところ、図２のように、ピストンが底からℓ_1[m]の位置で静止した。ヒーターは無視できるほど小さく、またシリンダーとピストンの間には漏れがなく、重力加速度をg[m/s^2]、気体定数をR[J/mol･K]とする。

問１　図１において、ピストンの左右の面に働く力はつり合っている。シリンダー内部からの力の大きさはいくらか。

図２

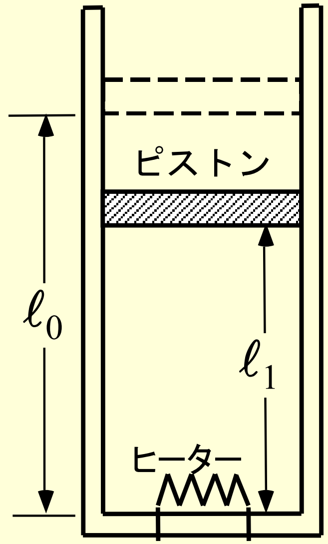
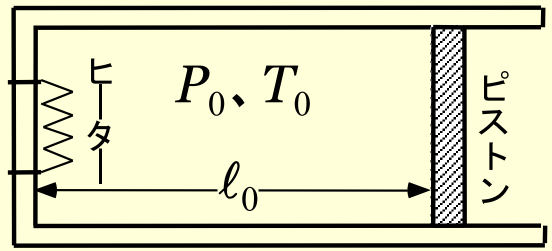


図１



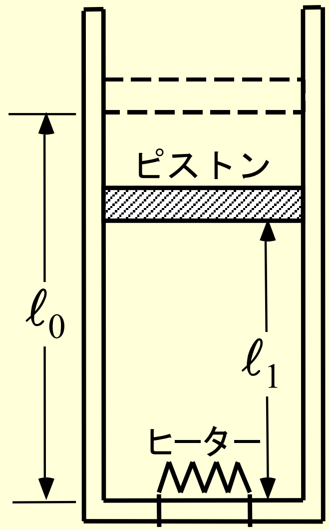
問２　図２において、ピストンが底からℓ_1の位置で静止したとき、ピストンに加わる下向きの力を、p_0、S、m、gを用いて表しなさい。

問３　このとき、ボイルの法則によりシリンダー内部の圧力p_1を、p_0、ℓ_0、ℓ_1を用いて表しなさい。

練習問題

問４　距離ℓ_1を、問２、３の結果を利用して求めなさい。

図２



次に、図２の状態で付属のヒーターを用い、シリンダーを膨張することなく気体だけを膨張させた。その結果、ピストンはもとのℓ_0の位置まで押し上げられた。

問５　図２において、ピストンがもとのℓ_0の位置まで押し上げられたとき、気体がピストンになした仕事Wはいくらか。

問６　このとき、気体の温度変化はいくらか。