

導入 熱基礎

導入 熱

記号



○×で物理ができるか！



Q1. 次の簡単な問題に答えなさい。

- 1. 熱とエネルギーは同じ仲間である。
- 2. 分子の運動が増すと、熱量は大きくなる。 **輻射熱がある。**
- 3. 物質がない真空では熱もない。
- 4. どんな物質も温度が上がれば必ず熱量は大きくなる
- 5. どんな物質も熱を加えれば必ず温度も上がる。
- 6. 全ての熱をエネルギーに変えることができる。 **超伝導など特殊な例外はある。**
- 7. 仕事をすると必ず熱が発生する。
- 8. ある気体が温度が一定の平衡状態になると全ての分子は同じ速度で運動する。

導入 マクロ

・熱運動

・モル関係式（化学）

定義と理論

物質の状態

・状態数

○エントロピー

$$S=k\log W \text{ [J/K]}$$

○熱力学第二法則

・相転移

熱は分子の運動と対応しているが一定の温度になっても全ての分子の運動は同じ速さになるわけではない、平均より速いのも遅いのもある、その分布はあるグラフに従う。

Q2. 224m¹の空のペットボトルの中の空気を考えよう。人間の視点では空気（酸素など）の分子を見ることはできない。しかし、このペットボトルの中には温度を示すものがある。

- ア) アルコール温度計のメモリを上げる原因になっているものは何か。
- イ) 仮にペットボトルの中が酸素で占められているとし、標準状態（0°C、1気圧）とする
と分子の数はどれくらい入っているのか？
- ア) 分子の熱運動
- イ) 1モルで 2.2.4リットルだから 224m¹ は 0.01 モル従って
 6.0×10^{21} 個

自然界では物質は 固体、液体、気体 の3つの状態がある。

これはエネルギーが 最小 の状態をとろうとし、状態数（エントロピー）は 最大 の状態をとろうとするかけひきから決まる。

ただし、ここで状態数の意味は広く、粒子数だけではなく、体積空間の大きさ、さらに拡大して、速度の数、空間の次元(x,y,z)、自由度、情報量等がある。

状態数を W で表し、この対数に比例するものとして、エントロピーを次で定義する。

式： 比例定数 k は ボルツマン定数 と呼ばれ、後に重要な役割をする。

$$S=k\log W \text{ [J/K]}$$

自然界（特に閉鎖系）ではエントロピーが 増大 する。これを 熱力学第二法則 という。

状態が変化する時、熱を加えても温度が変化しないことがある。水の場合はこれが1気圧のもとでは0°Cや100°Cの時である。この時、固体から液体、さらに液体から気体というように状態の変化が起き、潜熱 が出入りする。この変化のことを 相転移 という。

Q1. 運動 E を K、位置 E を U、エントロピーを S として物質の3態図と K,U,S の大中小を書け

固体 K 小 U 大 S 小 液体 K 中 U 中 S 中 気体 K 大 U 小 S 大



Q2 なぜ相転移の時、熱を加えても温度は変化しないのだろうか。

同じ温度でも状態数が変化することができる。特に相転移のように氷が水になったとすると自由度の数が極端に増える。そのため熱量が使われる

熱基礎 基本式

B4.熱力学 ThermoDynamics No.2

 定義と理論

○熱

・公式問題

○熱の式と単位

・公式問題T-Q グラフ

○水の3態の比熱

氷 2.1J/gK

水 4.2J/gK

水蒸気 2.1J/gK

*水蒸気は定圧

○ 温度の単位

T[K]

○ 热量の単位

J[ジュール]

cal[カロリー]

○ ジュールの公式

・基本問題

潜熱

○ 気化熱

温度一定で液体を
気体にする熱量

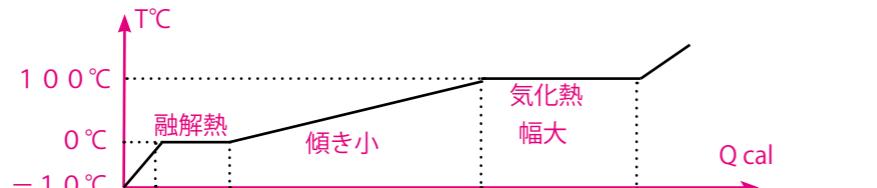
○融解熱

温度一定で固定を
液体にする熱量

熱は エネルギー の1つで 分子の熱運動 のエネルギー、結合力の位置 のエネルギー、電磁波のエネルギー 等のエネルギーなどが関係する。この内、固体の熱は 結合力の位置 エネルギーが主に関与し、気体の熱は 分子運動 エネルギーが関与する。また、真空にも熱があり、これは 電磁波のエネルギー エネルギーが関与し、輻射熱 と呼ばれる。

Q1 固体と気体の熱の公式、単位をかけ。この単位系は標準単位でないことがあるの注意する。
ただし、物体の質量を $m[\text{g}]$ 、比熱を $c[\text{J/kg} \cdot \text{K}]$ 、 $C[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$ 、温度 $T[\text{K}]$ とする。

Q2 -10°Cの氷から100°Cの水蒸気までの温度 T と加えた熱 Q の $T-Q$ をグラフを描け。



温度は水を基準にした セ氏温度 と絶対零度を基準にした 絶対温度

があるがほとんどの場合ケルビンを用いる。

Q 絶対零度は何度か。 -273°C

Q 300k は何°Cか。 27°C

熱量の単位は エネルギー の単位と同じ J: シュール を用いる。ただし、この時温度の単位は ケルビン [K] を用いる。

別に水を基準として熱量の単位を表したのが カロリー [cal] である。

1gの水を1°C温度を上げるために必要なのが1[cal]である。仕事 $W[\text{J}]$ 、熱量 $Q[\text{cal}]$ とすると式：次の関係が成り立つ。これを ジュールの公式 という。 $J = 4.2\text{J/cal}$ である。

$$W=JQ$$

$$1[\text{cal}]=4.2[\text{J}]$$

Q1 200ccの水を10°C温度を上げるために必要な熱量を cal と J で表せ。

$$Q = m \Delta t = 200 \times 10 = 2000\text{cal}$$

$$W=JQ=4.2 \times 2000 = 8.4 \text{ kJ}$$

Q2 90°Cの水 200cc を 100°Cの水蒸気にしたい、必要な熱量を表せ。

ただし、水の気化熱は 2300J/g とする。

100°Cの水になるまでに $Q_1=200 \times 10 \times 4.2 = 8.4\text{kJ}$ さらに水蒸気になるためにには $200 \times 2300 = 460\text{kJ}$ よって 468.4kJ

Q3 断熱材の中で0°Cの氷 100g に 75kJ の熱を与えた。温度は何度になるか。

ただし、氷の融解熱は 330J/g とする。また、その時の状態は何か。

とけるにのに $Q_1=330 \times 100 = 33\text{kJ}$ を使用する。のこりは $75-33 = 42\text{kJ}$ これを cal におすと、 $10\text{kcal} = Q=m \Delta T$ から $\Delta T = 100$ よって 100°C の水

熱基礎 比熱

 定義と理論

固体の比熱

○ 比熱

c [J/gK]

○ 热容量

C [J/K]

* 単位に注意

物理の質量は通常

MKSA

ここでは

kg → g

* 比熱

比熱は暖まり易さかにくさかどっち?
暖まりにくさ

いろいろな物質の比熱を理科年表で調べてみよ。

*水 4.2

・氷 2.1

・銅 0.38

・アルミ 0.88

・エタノール 2.5



バネ定数のものが憎さ表したわ
え、憎さに字が違うって？

水は常温では 1g で 1 cal の熱を加えれば温度は 1K だけ上昇する。

同様に 1g に 4.2J の熱を加えると 1K だけ温度が上昇する。

しかし、氷や水蒸気、さらには鉄や銅のように他の物質になると同じ質量に同じ熱量を加えても、温度変化は一定にならない。つまり物質によっては暖まりやすいものと暖まりにくいものがありその目安になる数値が必要になる。これを 比熱 という。

また、この比熱と物質の質量をかけたものを 熱容量 という。

比熱は 1g の物質を 1K 温度上昇させるのに必要な 熱量 と考えてよい。

熱容量はその物質を 1K だけ温度上昇させるのに必要な 熱量 と考えてよい。

比熱は通常ではあたたまり にくさ を表す定数であるが、後にみるよう気体の比熱は 温度 によって変化する。

式: 質量を m 、比熱を c 、温度変化 ΔT を ΔT として増加した熱量 Q 、熱容量 C を求める式を導け。

$$Q = mc \Delta T \quad C = mc$$

Q1 上記の説明から比熱、熱容量の単位を求めてみよ。また、この単位で水の比熱を求めよ。

$$C = mc \text{ から }$$

$$c [\text{J}/\text{g K}] \text{ だから } C [\text{J}/\text{K}]$$

Q2 氷の比熱は 2 J/g K である。氷 200 g の熱容量を求めよ。この氷を -4° から -2° まで変化させるのに必要な熱を求めよ。

$$Q = mc \Delta T = C \Delta T, C = mc = 400/\text{K}$$

$$\text{から } Q = 200 \times 2 \times 2 = 800 \text{ J}$$

Q3 銅の比熱は 0.38J/g K とする。銅 200 g の熱容量を求めよ。Q 2 と同じ熱量をこの銅に加えた時、温度は何度上昇するか。

$$Q = mc \Delta T \text{ から } Q = 200 \times 0.38 \times \Delta T = C \Delta T$$

$$C = 76 \text{ J/K} \quad Q \text{ 1 から } Q = 800$$

$$800 = 76 \Delta T \quad \Delta T = 10.5^{\circ}\text{C}$$

Q4 ごはん一杯で 180kcal の熱量があるとする。この熱量を全て仕事に使うと 50kg の人が何mまで上がる仕事になるか。また、これは実現可能か。重力加速度は $9.8[\text{m/s}^2]$ とする。

$$W = JQ \text{ から ご飯一杯は } W = 1.8 \times 10^5 \times 4.2 = 7.56 \times 10^5 \text{ [J]}$$

$$W = mgh \text{ から } h = W/mg = 7.56 \times 10^5 / 490 = 1542$$

$h = 1.5 \times 10^3 \text{ m}$ エントロピー増大の法則から熱を全て仕事に変えることはできない。

Q5 質量 2kg の金属 A を粗い水平面で初速 $2[\text{m/s}]$ 滑らすと 3.3m 進んで止まった。

この時、発生した熱が全て、金属 A の温度上昇に使われたとすると、温度は何度上がるか。

ただし、金属の比熱は 0.4J/cal とする。また、これは実現可能か

運動エネルギーが全て熱になったとして 熱 Q の式の m の単位は $[\text{g}]$ だから

$$1/2 \cdot mv^2 = Q = m \times 10^3 c \Delta T \text{ とすると } \Delta T = 5.0 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$$

物体にだけ温度上昇させるのは難しいが、エントロピーは増大するので可能である。

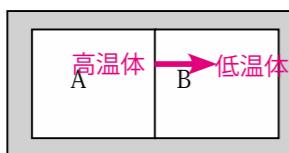
熱基礎 熱量保存則

B4. 热力学 ThermoDynamics No.4

定義と理論

- ・平衡温度
 - ・熱量保存則
- 図のように2つの異なる温度の固体系を外部と熱的に断絶して接触させる。十分時間がたつと2つの系A,Bの温度は一定の温度Tとなる。これを **平衡温度** という。
断熱された内部では熱のやりとりが行われても熱量の **総和** は一定になる。

これを **熱量保存則** という。



Q1 ア) 热平衡になる前のAの状態を m_A, T_A, c_A とし、Bの状態を m_B, T_B, c_B とする。ただし $T_A > T_B$ とする。热平衡になった時にAが失った热 Q_A とBが受け取った热 Q_B を求めよ。
また、 Q_A と Q_B の热量保存則を示せ。

$$Q_A = m_A c_A (T_A - T) \quad Q_B = m_B c_B (T - T_B)$$

エネルギー保存則から $Q_A = Q_B$

高温体から低温体への热の流れは自然に起きる。

- ・気体の場合この分布はマクスウェル・ボルツマン分布と呼ばれる。

平衡温度と重心
熱容量を改めて質量、温度を座標を思えば平衡温度は重心の座標になる。

イ) 热平衡にある状態では分子の速さはどうなっているか、またこの時の热の移動に仕事は必要か

热平衡状態は全ての分子の速さが一定になっているわけではない。静止しているものから高速で运动しているものまである。ある決まった分布に従っているのが平衡状態である。

高热源から低热源の移動は自然におこり仕事をする必要はない。

ウ) 平衡温度Tを求めよ。これは力学的には何を表しているか。

エネルギー保存則から $Q_A = Q_B$

$$\text{よって } T = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B} \text{ 重心である。}$$

エ) はじめのAのエントロピーを S_A 、エネルギーを E_A 、Bのエントロピーを S_B 、エネルギーを E_B とし、平衡後の全体のエントロピーを S 、エネルギーを E とするとどんな関係式が成り立っているか。等号が成り立つ時はどういう時か。

$$S_A + S_B \leq S \quad \text{等号は可逆変化の場合のみ} \quad E = E_A + E_B$$

Q1. 質量200gのAの最初の温度が60°C、質量300gのBは40°Cであり、Aの比熱は1.5J/gk、Bの比熱は2.0J/gkであるとする。断熱材の中で両者を接触させる。しばらくすると温度Tで一定になった。Tを求めよ。

$$Q_A = 200 \times 1.5 \times (60 - T) = 300 (60 - T)$$

$$Q_B = 300 \times 2 \times (T - 40) = 600 (T - 40)$$

$$Q_A = Q_B \text{ から } T = 47^\circ\text{C} \quad * \text{熱平衡のつりあいの時の温度は}^\circ\text{C} \text{でもよい。}$$

Q2 銅の比熱は0.38J/gk、鉄の比熱は0.44J/gkである。鉄500gの容器に水を200g入れて断熱材で囲み温度15°Cで保つ。この中に200°Cまで加熱した銅球500gを入れると温度何度になるか。また、鉄製の容器と水の熱容量を求めよ。

$C=mc$ である。熱容量は物質の違いを超えて足し合わせられる。

$$\text{銅の } C_1 = 500 \times 0.38 = 190 \text{ J/k}$$

$$\text{鉄の } C_2 = 500 \times 0.44 = 220 \text{ J/k}$$

$$\text{水の } C_3 = 200 \times 4.2 = 840 \text{ J/k} \quad * \text{水の比熱は cal 単位なら 1}$$

よって熱量保存則から平衡温度をTとすると

$$C_1 (200 - T) = (C_2 + C_3) (T - 15)$$

$$190 (200 - T) = (220 + 840) (T - 15) \text{ から}$$

$$38000 - 190T = 1060T - 15900$$

$$1250T = 53900 \quad T = 43.1$$

$$43^\circ\text{C}$$

熱基礎 ジュールの実験

B4. 热力学 ThermoDynamics No.5

定義と理論

・相対誤差

○ジュールの実験

実験の精度を表す数値のひとつが **相対誤差** で、これは次の式で定義する。(%)表示)

$$\text{相対誤差} = \frac{\text{真値} - \text{実験値}}{\text{真値}} \times 100$$

真値

熱とエネルギーが等価であることを示す実験をはじめておこなったのが **ジュール** で1847年のことである。ここではその実験を簡単にして仮想実験で再現してみよう。

銅の容器(熱量計)と羽車を用意し、この中に水を入れて断熱材で覆う。

羽車には糸が巻き付けてあり、この糸を滑車をとおして引くと羽車が回転する。この時羽車は水の抵抗に逆らって仕事をするから水の温度が上がるだろうと考えたのである。

1. 銅の比熱の測定 以下熱は cal を用いること

はじめに銅の比熱を求めるために水200ccを200gの銅製の容器に入れ、断熱材で囲む。この時の温度は18°Cであった。

次に100°Cの湯に十分長い時間入れていた銅球60gを素早く取り出しこの水の中に入れた。しばらく時間がたったら銅球の入った水の温度は20°Cになった。

ア) 銅が失った熱量を銅の比熱をc [Cal/gk]として求めよ。

$$\begin{aligned} Q_1 &= 60c (100 - 20) \\ &= 4800c \text{ cal} \end{aligned}$$

イ) 水と容器の得た熱量を求め、銅の比熱cを求めよ。

$$\begin{aligned} Q_2 &= (200 + 200c) \times 2 = 4800c \\ 2400c &= 200c + 200 \quad c = 1/11 = 0.091 \text{ cal/gk} \end{aligned}$$

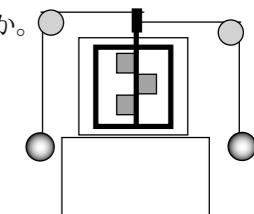
2. ジュールの実験

図のように糸の先には質量10kgのおもりを2カ所につける。熱量計の中には100ccの水を入れ十分時間がたった後の温度は20°Cであった。この状態から実験を開始する。

ア) 銅製の羽根車と熱量計を合わせた質量は550gであった。水の温度が1°C上がるごとに水と熱量計、羽根車合わせた系にはどれだけの熱量が与えられたか。カロリー単位で答えよ。ただし銅の比熱は先の問題の結果を用いよ。この量は何に相当するか。

$$\begin{aligned} \text{全体の熱容量} C &= 550c + 100 \\ &= 550/11 + 100 = 150 \text{ cal/k} \end{aligned}$$

1°C上があれば150cal必要でこれが熱容量を意味する。



羽車と熱量計は銅でできているぞ



ゆっくり落下させるのはなぜ?



イ) おもりを2カ所同時に非常にゆっくり落下させるとし、おもりの落下距離が5mになった時、羽根車の仕事に使われたエネルギーWをもとめよ。また、ゆっくり落下させたのはなぜか。

ゆっくりなので

$$\text{運動Eは無視できるとし、} W = mg h = 2 \times 5 \times 9.8 \times 10 = 980 \text{ J}$$

ウ) このとき、熱量計の温度は21.5°Cとなった。この系が得た熱量Qをカロリー単位で求めよ。

$$Q = C \Delta T = 150 \times 1.5 = 225 \text{ cal}$$

エ) 热の仕事当量をJとしW=JQからJを求めよ。また真値を4.19とし相対誤差を出せ

$$W = JQ \text{より } 980 = J \times 225 \quad J = 4.36 \text{ J/cal}$$

$$\text{相対誤差} = (4.36 - 4.19) / 4.19 = 0.0041 \quad 4\%$$



熱を含めたエネルギー保存則

B4. 热力学 ThermoDynamics No.6

定義と理論

○熱を含めた

エネルギー保存則

熱に変わった仕事は

$$Q_{\text{摩擦}} = \mu' mgS$$

熱が発生すると **力学的** エネルギー保存則は成り立たない。しかし、熱も含めたエネルギー保存則が成立する。この時、物体の質量を m 、比熱を c 、はじめのエネルギー E_1 温度 T_1 、終りのエネルギー E_2 、終りの平衡温度 T 、運動で発生した熱を Q とする。物体は熱容量 C の環境と接し、環境の温度は初めが T_0 終わりが T とし、 $T_1 > T > T_0$ で他に熱は逃げないとする。

ア) エネルギー保存則を書け。

$$E_1 = E_2 + Q_{\text{摩擦}}$$

$$Q_{\text{摩擦}} \text{ は例えば } \mu' mgS$$

この時、物体の熱の移動はエネルギー保存には現れない。 $Q_{\text{摩擦}}$ の移動は **高温から低温へは仕事なしで起きる**。

イ) 熱量保存の式を書け。 C が非常に大きいとき、環境の温度変化 ($T-T_0$) はどうなるか。

$$mc(T_1 - T) + Q = C(T - T_0) \quad C \text{ が大きいと環境の温度変化はほとんど起こらない。}$$

ウ) 物体が滑り終わる前後で系のエントロピー（状態数）はどうなっているか。

系のエントロピーは増加している。

▽ 基本演習

・熱とエネルギー

Q1 図のように摩擦ある傾斜角 θ の斜面があり、ばね定数 k のばねを大きさの無視できる質量 m の物体につけ他端を斜面下方に固定する。ばねの自然の長さは A 点である。はじめ、物体は A 点を運動エネルギー K で通過し、 A 点から高さ h_c の C 点まで上がり、何回か振動した後、 A 点から高さ h_B の B 点で静止した。 A 点通過後から静止するまでに摩擦熱 Q が発生した。

ア) Q を求めよ。（ K , k 、重力加速度 g 、 m 、 h_B 、 θ ）で表せ。

イ) 動摩擦係数を μ' とする。 A 点通過後に物体が移動した距離を $\mu' \cdot Q/g$ 、 θ 、 m で表せ。

ウ) 始めに B 点を通過してから次に B 点に戻るまでに、ばねの弾性力の仕事 W と摩擦力の仕事 W' を求めよ。 μ' 、 g 、 θ 、 m 、 h_B 、 h_c を必要なら用いて表せ。

ア) エネルギー保存則から

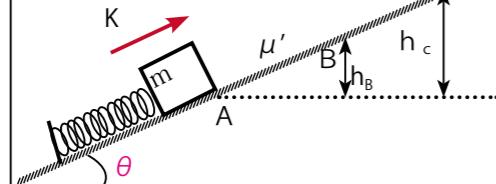
$$K = mgh + 1/2 \cdot k (h_B)^2 + Q$$

$$Q = K - mgh_B + 1/2 \cdot k (h_B)^2$$

イ) 摩擦力は常に変位に反対に $\mu' mg \cos \theta$ で一定である。よって $Q = \mu' mg \cos \theta$

$$S = Q / (\mu' mg \cos \theta)$$

ウ) 弹性力は保存力なので変位が 0 なら $W=0$
摩擦の仕事は負で BC 間を往復するので
 $W' = -2 \mu' mg \cos \theta (h_c - h_B) / \sin \theta$



熱サーバー

常に 1 つの熱浴の中にいる。温度の異なるもう 1 つの熱源を用意する

Q2 500 g の鉄を 100°C に加熱し、初速 40[m/s] でマイナス 2°C の氷の表面を滑らす。外に熱は逃げないとすると静止するまでに何 g の氷を溶かすことができるか。ただし、静止したとき、鉄は 0°C になったとする。

鉄の比熱は 0.44 J/g k、氷の比熱は 2 J/g k である。氷の融解熱は 330J/g とする。



m [g] の水が溶けたとする。必要な熱量はまず融解するのに $Q_1 = 330m$ 、

0°C の氷になるのに $Q_2 = mc \Delta T = 4m$ よって $Q = Q_1 + Q_2 = 334m$ [J]

一方で物体が摩擦により失うエネルギーは $W = 1/2 mv^2 = 0.25 \times 40^2 = 400$ J

さらに鉄塊が失う熱は $Q_3 = mc \Delta T = 500 \times 0.44 \times 100 = 22000$ J

エネルギー保存則から $334m = 22000 \quad m = 67$ [g]

状態数と自由度

B4. 热力学 ThermoDynamics No.7

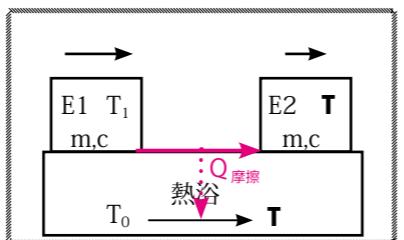
定義と理論

○ 热力学の登場

熱が入るぜ！

定義と理論

○ 自由度

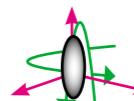
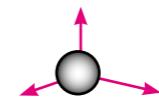


固体の場合の熱は主に **結合力の位置エネルギー** が関わり、熱量は **質量** に比例

すると考えてきた。しかし、気体になると **運動エネルギー** が大きく関わる。さらに固体に比べて **体積変化** が大きいため、気体内部の **圧力** が仕事をすることになる。これにより、熱エネルギーが仕事を変換することができるようになり、熱力学が登場する。

物体が持っている独立した運動の方向（お互いに **直交** している）を **自由度** という。希ガスのような単原子では **3** で酸素のような 2 原子分子では **5** である。

Q1. 単原子分子と 2 原子分子の自由度の向きを図に示せ。



気体が熱平衡になると **平衡温度** が決まる。この温度 T は単位 **自由度(状態数)**あたりの **エネルギー(熱量)** と考えることができる。熱平衡になると現実では様々な速度で運動している気体分子もマクロでみると全ての粒子の自由度に等しいエネルギーが分配されるとみなす。

Q2. 全状態数を N 、粒子数を N_n 、自由度の数を N_f として関係式をつくれ。

$$N = N_n N_f$$

分子運動が等方的であれば k を定数として 1 個の粒子の 1 つの自由度に $\frac{1}{2} k_B T$ だけエネルギーは全ての自由度に等しく分配されることを **エネルギー等分配の法則** という。定数 k を **ボルツマン定数** といい、単位は **J/K** となる。

k に **アボガドロ数** をかけたものを **気体定数** といい **R** で表す。単位は **J/mol · K**

Q3. ミクロの視点でボルツマン定数 k とマクロの視点での気体定数 R との関係をモル数 n を用いてあらわせ。またボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ として R を求めよ。

$$R = N_A k \quad R = 8.3 \text{ J/(mol · K)}$$

○ 状態数

・ 热力学第 2 法則

・ 状態数の增加例

1. 粒子数が増える

2. 分子速度が上がる

3. 体積が増える

4. 分子が分解する

5. 高分子が曲がる

エントロピー（**状態数**）は粒子数や自由度の数だけではない、非常に広い概念である。断熱壁で孤立した**閉じた** 系のエントロピーは**増大** する。

Q3. 状態数が増加する例を説明せよ。

Q4. 下図の空白を埋め、熱サイクルを説明せよ。



高熱源 Q_H

仕事 W

低熱源 Q_L

環境

Q5. 状態数が増えると比熱はどうなるか。

また、状態数が不变な変化はどういう変化か。

等分配の法則から熱のため場所が増えるから

比熱は大きくなる。

可逆的な変化でない限りエントロピーは増大し、熱の発生を伴う変化は不可逆変化である。

理想気体と内部エネルギー

B4. 热力学 ThermoDynamics No.8

□ 定義と理論

理想気体

温度： 高く

圧力： 低く

大きさ： 小さく

分子間力：無視

○ 内部エネルギー

理想気体の初期状態

$U = 3/2 \cdot nRT$

絶対温度依存

のみ

▽公式問題 Q1

実在気体に対して、理論で扱い易いように分子の大きさを 小さく し、分子間の引力を 小さく し分子の衝突などを考えないで熱が全て 運動エネルギー になると考へた気体を 理想気体 という。

Q. 実在気体を理想気体に近づけるために、圧力、温度、大きさ、分子間力はどうしたらよいか。

ここからは特に 理想気体 を中心として、温度変化を伴う力学を構成していく。扱う気体の 分子間引力 を無視すると熱は 運動エネルギー だけとして単純に扱える。

内部の気体の 運動エネルギー を足し合わせたエネルギーが 内部エネルギー であり、 $U[J]$ で表す。単位は J(ジュール) である。

理想気体の内部エネルギーは気体の 種類 に関係なく、温度 のみに依存する。

A) モル数 n の理想気体が平衡温度 T になった。エネルギー等分配の法則を利用し、この気体の内部エネルギー U を求めよ。単原子分子、2原子分子両方の場合求めよ。

単原子は自由度が 3 だから全状態数は $N=3 n N_A$ よって、エネルギー等分配の法則から

$$U=3/2 \cdot nN_AkT=3/2 \cdot nRT$$

2原子分子も同様に自由度が 5 になるので $U=5/2 \cdot nRT$

内部エネルギーの変化量

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

□ 定義と理論

ボイル・シャルルの法則

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

○ ボイルの法則

○ シャルルの法則

○ 状態方程式

▽ 基本問題

・理想気体状態方程式

$PV=nRT$

R: 気体定数

8.3[J/mol · K]

イ) 同じ気体の体積 V を一定にして外から熱 Q 加えた。温度の増加量 ΔT を求めよ。

$$Q = \Delta U = 3/2 \cdot nR \Delta T \quad \Delta T = 2Q/(nR)$$

化学でも習ったように、理想気体は圧力が一定のもとでは温度が上ると体積は 比例 して 膨張 する。この時温度は 絶対温度 で考えなくてはならない。

同じように体積を一定として温度を上げると圧力は比例して、増加 する。

特に体積が 変化 する場合は気体は外に 仕事 をすることになる。

以上から理想気体は次のボイル・シャルル の法則や状態方程式 が成立する。

温度 が一定の時 理想気体 の体積は 圧力 に反比例する。

圧力 が一定の時 理想気体 の体積は 絶対温度 に比例する。

Q1. ボイル・シャルルの法則をまとめて状態方程式を導け。

$PV/T = PV'/T'$ となりこれは定数である。実験からモル数 n に比例するとし定数 R として簡単には $PV=nRT$ とおける。

Q2. 状態方程式から気体定数 R の値を求めよ。単位も求めること。

理想気体では $273[K] 22.4 \times 10^3[m^3]$ で $1.013 \times 10^5[Pa]$ だから $R=8.3[J/mol \cdot K]$

Q3. 状態方程式の両辺の単位は何の単位に等しいか。

PV も nRT もエネルギーの次元と等しい

Q4. 2モルの2原子分子の理想気体を体積一定として温度を $0^\circ C$ から $100^\circ C$ まで変化させた。

内部エネルギーの変化量を求めよ。ただし、 $R=8.3J/molK$ とする。

$$\Delta U = 5/2 \cdot nR \Delta T = 5 \times 8.3 \times 100/2 = 2.1 \times 10^3 J$$

基礎演習 ボイル・シャルル 状態方程式

B4. 热力学 ThermoDynamics No.9

Q. 理想気体について次の公式をマトメよ。

内部エネルギー 等分配の法則	$R=nk$ $U=3/2 \cdot nRT$ 1自由度に $1/2 \cdot kT$ k : ボルツマン定数
ボイル・シャルル 理想気体状態方程式	$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$ 圧力 P , 体積 V , 温度 T が一定の時は 1 とおく, T の単位は K: ケルビン 状態方程式: $PV=nRT$ R: 気体定数 $8.3[J/mol \cdot K]$

▽ 基礎演習
ボイシャを使うと
比例式で簡単、だけど
モル数は状態方程式!



熱力は覚える式多過ぎ!

Q. $0^\circ C 1.0 \times 10^5[Pa]$ の気体が $1m^3$ ある。これを定圧で $2m^3$ にするための温度を求めよ。また、 $0^\circ C$ のままで圧力を 2 倍にした時の体積を求めよ。また、この気体のモル数はいくつか。
ボイル・シャルルから モル数は状態方程式を用いて $PV=nRT$ より $n=PV/RT$
 $T=546[K], V=5[l]$ $n=1.0 \times 10^{-5}/8.3 \times 273 = 44\text{mol}$

Q. 単原子理想気体について次に答えよ。気体定数は $8.3J/molK$ とせよ。
ア) $100^\circ C$ で 10 リットルの気体は $200^\circ C$ で何リットルになるか。(圧力は同じ)
P は 1 として $10/373 = V/473$ より 12.7リットル
温度ケルビン以外の単位は共通していればよい。

イ) $300K$ で $10 m^3$ の気体が 2000hPa である。 $100K$ で $20 m^3$ になると圧力はどれだけになるか。

$$2000 \cdot 10 / 300 = P \cdot 20 / 100 \text{ から } 333\text{hPa}$$

ウ) 圧力が $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の気体分子が 3.0×10^{23} 個ある。温度が $23^\circ C$ の時、この気体の体積と内部エネルギーを求めよ。単位を必ずつけること。

気体の状態方程式から $V=nRT/P=0.5 \times 8.3 \times 300/2 \times 10^5 = 6.3 \times 10^{-3} m^3$

$$U=3/2 \cdot nRT=3 \times 8.3 \times 300/4 = 1.9 \times 10^3 J$$

エ) 温度 $27^\circ C$ で体積が $0.6m^3$ で固定されている容器に、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の気体が入っている。温度を $27^\circ C$ から $77^\circ C$ まで変化させた時の圧力の変化量 ΔP と内部エネルギーの変化量 ΔU を求めよ。

気体の状態方程式の変化量から $\Delta P \cdot V = nR \Delta T$ ①

また、初期条件から $nR=P/V=6 \times 10^4 / 300 = 200$

$$\text{①より, } \Delta P = 200 \cdot 50 / 0.6 = 1.7 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$\Delta U = 3/2 \cdot nR \Delta T = 3/2 \cdot 200 \cdot 50 = 1.5 \times 10^4 \text{ [J]}$$

分子運動論 速度分布

B4. 热力学 ThermoDynamics No.10

- 定義と議論
- M.B 速度分布
- ・エルゴードの定理
微小時間、微小領域で見れば壁に与える圧力は変化しているが巨視的には平均化される。

公式問題

- 2乗平均速度
 - ・単純平均

根2乗平均

公式問題

- ・2乗平均

内部エネルギー

理想気体の单原子分子が温度 $T[\text{K}]$ で熱平衡になっている時、分子の速さは バラバラ ある。しかし、速度分布 は決まった形になる。つまり、平衡温度がきまれば、どの速さがどの割合で存在しているかという、確率の分布が決まるのである。この分布は分子の 熱運動 の場合は マクスウェル・ボルツマン速度分布 と呼ばれ、簡単には分子の平均 運動エネルギー と 平衡温度 のみで決まる。これは分子の 1 つ 1 つの速度がわからなくとも 統計的 な見方をする。つまり、ボルツマン定数を k とすると 1 つの粒子 1 つの自由度に対してエネルギーは等しく $1/2/kT$ で分配されるとみなし、エネルギー等分配の法則 が成り立つ。

以上から分子運動論を用いて内部エネルギーを導く、单原子理想気体として次に答えよ。

Q1 教室の中の酸素分子のある向き（廊下にそった向きを x とする）の平均の速度 \bar{v}_x を求めよ。 教室内に風は吹かないで $0[\text{m/s}]$

Q2 気体内部には 絶対温度 に比例したエネルギーがあるので平均の速さを 0 にすると、平均の運動エネルギーも 0 になってしまう。そこで平均の運動エネルギーを決めるためには負方向も 2 乗して正の値としてから、平均をとることにする。

この平均の速さを 根2乗平均速度 という。これは単純平均より 速 い。

Q3 粒子 v_1, v_2 の場合の 2 乗平均速度と、単純平均の 2 乗を求めよ。大小関係も示せ。

式 1. 2 乗平均速度

式 2. 平均の 2 乗

$$\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2}{2}$$

$$\bar{v}^2 = \left(\frac{|v_1| + |v_2|}{2} \right)^2$$

2乗平均の方が大きい。

Q4. 2 乗平均の速さを用いて、理想気体の内部エネルギーを計算せよ。

ただし、单原子理想気体として n モルあるとし、平衡温度を T 、気体定数 R とする。

2乗平均速度を用いて $1/2 \cdot m v_x^2 = 1/2 \cdot k T$ 各成分は等しいので等分配の法則から

$$1/2 \cdot m v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3/2 \cdot k T \quad ①$$

粒子の個数 N は $N = n N_A$ 個だから理想気体の内部エネルギーは運動エネルギーの和

で考えることができるので①より

$$\text{全内部エネルギー } U = n N_A \cdot 1/2 \cdot m v^2 = 3/2 \cdot n N_A k T \quad R = N_A k \text{ より}$$

$$U = 3/2 \cdot n RT$$

公式問題

- ・マクスウェル・ボルツマン速度分布

Q5. 理想気体の気体分子の 速度の大きさ を横軸、その頻度を縦軸にしたグラフが速度分布である。各成分の 2 乗速度分布は正規分布になるが、速度分布は正規分布のように左右対称ではなくグラフの極大は 最頻度速度 を表し、平均の速さより 遅く なる。

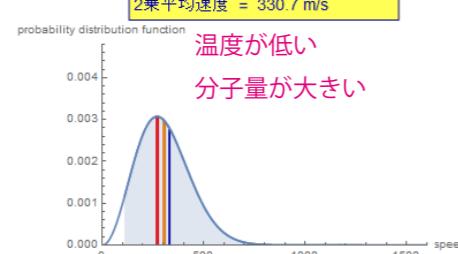
$$f(v, T) = \frac{4\pi v^2}{2\pi k T} \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad T: \text{平衡温度}, v: \text{分子の速さ}, k: \text{ボルツマン定数}$$

下の図は箱の中の分子速度の分布を表している。右と左で温度と分子量の高低を示せ。

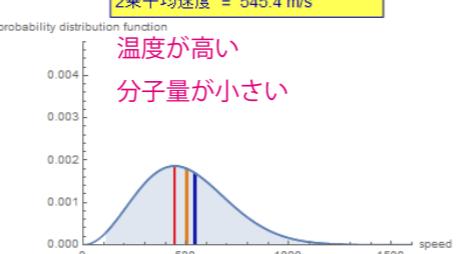
また、3 本の縦線はどれが速度の分子が最も多い線、全平均の線、2 乗平均の線であるか？

- | | |
|---|-------|
| 赤 | 最頻値 |
| 橙 | 平均の速さ |
| 緑 | 根2乗平均 |

fraction of gas = 95.39%
最頻度速度(red) = 270.0 m/s
平均速度(orange) = 304.7 m/s
2乗平均速度 = 330.7 m/s



fraction of gas = 98.82%
最頻度速度(red) = 445.3 m/s
平均速度(orange) = 502.4 m/s
2乗平均速度 = 545.4 m/s



分子運動論 状態方程式

B4. 热力学 ThermoDynamics No.11

公式問題

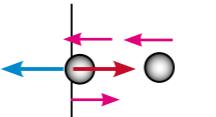
○状態方程式

・力積からスタート

次に分子運動論を用いて理想気体の状態方程式を導く。单原子 n モルの理想気体で考える。

先の問題で見たように通常は非常に多くの粒子が速い速さで壁との衝突を繰り返している。この平均として我々は「圧力」を観測する。まず、 $V=L^3$ の立方体中に 1 個の質量 m の粒子を考え、単位時間に壁に与える力積を出すことから始める。ただし、衝突は完全弾性衝突と考えてよい。

Q1 x 方向の速さの成分を v_x とし 1 回の衝突で壁が受ける力積 $f_x \Delta t$ を求めよ。(右正)



$$\text{右を正として } f_x \Delta t = m v_x - (-mv_x) = 2m v_x$$

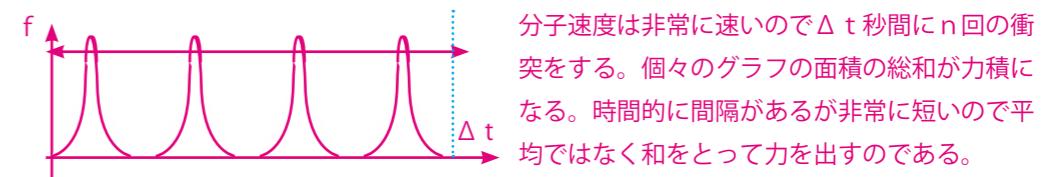
ただし、ここでは壁の働く力積だから左向きになり $-2mv_x$

Q2 粒子は 1 辺の長さ L を往復すると 1 回ぶつかる。 Δt 秒間にぶつかる回数 n を求めよ。

1 往復 = $2L$ 進めば 1 回ぶつかる。 Δt 秒間に $v_x \Delta t$ だけ進むから

$$n = (v_x \Delta t) / (2L)$$

Q3 1 個の粒子が Δt 秒間に与える力 $f - \Delta t$ グラフを描いてみよ。その面積は何か。



分子速度は非常に速いので Δt 秒間に n 回の衝突をする。個々のグラフの面積の総和が力積になる。時間的に間隔があるが非常に短いので平均ではなく和をとって力を出すのである。

Q4 1 面に働く力を求めて、粒子が N 個ある時の圧力を求めよ。

Q1 から x 方向の力は 1 粒子あたり $f_x = 2m v_x / \Delta t$

$$F_x = P S = P L^2 \quad Q1, Q2 \text{ から } F_x = N f_x \cdot n = N m v_x^2 / L \quad \text{面積 } S = L^2 \text{ から} \\ P = F_x / S = N m v_x^2 / L^3 \quad \text{すなわち } L^3 = V \quad (\text{体積}) \text{ とすれば } P = N m v_x^2 / V \quad ①$$

Q5 2 乗平均速度を \bar{v}^2 として v_x との関係を導け。

統計的な平均をとれば $v_x = v_y = v_z$ と考えてよい。したがって

$$\bar{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3 v_x^2 \text{ だから } v_x = \bar{v}^2 / 3 \quad ②$$

・中間ポイント

2 乗平均速度と圧力

$$3 P V = N m \bar{v}^2$$

Q7 気体内部のエネルギーの総和を P, V で表せ。

①②より

$$3 P V = N m \bar{v}^2 \quad P = N m \bar{v}^2 / 3V$$

Q8 先の結果からボルツマン定数を k とし、温度 T の気体内部のエネルギーを求めよ。

気体は单原子理想気体とし、粒子数は N とする。

$$\text{エネルギー等分配の法則から全運動 } E \text{ は } = N m \bar{v}^2 / 2 = 3/2 \cdot N k T \quad ⑤$$

Q9 Q8, Q7 の結果から n モルの気体について気体定数 R の定義を用いて

圧力 P 、体積 V 、温度 T での気体の状態方程式を導け。

アボガドロ数を N_A とすると $N = n N_A$ である。定義から $R = k N_A$ だから $N = n R / k$ ⑥

これと④、⑤から $N k$ を消去すると $P V = N k T = n N_A k T = n R T$ を得る。

分子運動論 基本演習

B4. 热力学 ThermoDynamics No.12

△ 公式問題

- ・2乗平均速度

○根2乗平均速度

$$\sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^{-3}}}$$

これまでの気体分子運動論から单原子理想気体について次に答えよ。

Q1. 根2乗平均速度 \bar{v} を気体の分子量をM、気体定数Rで表せ。

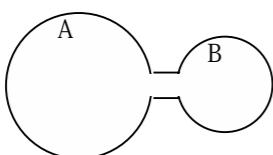
先の結果から $N m \bar{v}^2 = 3 P V$ $N = n N_A$, $N_A m = M \times 10^{-3}$ $P V = n R T$ だから

$$\sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^{-3}}}$$

・連結気体

○モル数保存

$$n_A + n_B = n_A' + n_B'$$



○隙間があれば

圧力は等しい

Q3. 図のように体積 V_A と V_B の容器を細い管で連結した。はじめ全体の温度をT、圧力をPにし、次にAの温度は T_A 、Bの温度は T_B に変化させた。変化後のA,Bの圧力を求めよ。
変化後ABの圧力は結ばれているから等しく P' とおく。はじめの状態ではモル数

$n = n_A + n_B$ だから $P(V_A + V_B) = (n_A + n_B)RT$ ① 次にAについてモル数 n_A を求めると $n_A = P'V_A/RT_A$

同様にBについて $n_B = P'V_B/RT_B$ これらを①に代入すれば

$$R \text{ は消えて } P' = \frac{P(V_A + V_B)T_A T_B}{T_A V_B + T_B V_A} g$$

Q4. 図のように半径Rの球の中に質量mの気体分子がN個あり、温度がTになっている

場合の圧力を求めたい。まず1つの粒子で考えると、図のように入射角θ、速度vで入射し、

弹性衝突すると考える。容器の摩擦や、重力は無視できるとして次に答えよ。

- ア) 粒子1個、1回の衝突で容器が受けける力積の大きさを求めよ。
- イ) 衝突直後から次の衝突までの時間Δtを求めよ。
- ウ) 容器が粒子1個から受けける平均の力fを求めよ。
- エ) 球内の運動の場合、2乗平均速度 $\bar{v^2}$ と平均の速さvの2乗との関係を求めよ。
- オ) 以上から球内の圧力Pを求めよ。
- カ) さらにエネルギー等分配則から球内の理想気体の状態方程式を導け。ただし、気体定数R、モル数nとする。

ア) 力積の向きは容器面に垂直だから $\Delta P = 2mv \cos \theta$ ①

イ) 衝突後の衝突までの距離は反射角がθ等しいので $2R \cos \theta$ より $\Delta t = 2R \cos \theta / v$ ②

ウ) ある時間Tを考えると、T秒の間に $n = T / \Delta t$ 回衝突する。

力積の式から $Ft = n \Delta P$ $F = \Delta P / \Delta t = mv^2 / R$ ③

エ) 球内では自由に回転すれば円の中心と物体の初速度を同一平面にとれて、θを決められるので両者は等しい

オ) ③より $P = F/S = N m \bar{v}^2 / 4 \pi R^3$ ④

カ) 球の体積 $V = 4/3 \cdot \pi R^3$ だから ④より $3PV = N m \bar{v}^2$ ⑤ エネルギー等分配則から

$1/2 \cdot N m \bar{v}^2 = 3/2 \cdot nRT$ ⑤から $PV = nRT$ となる。

熱力学 気体の仕事

B4. 热力学 ThermoDynamics No.13

△ 復習压力

Q1 力学の圧力浮力仕事の定義を面積S、変位Δx、密度ρ、体積V、深さh等を用いて表せ。

$$P=F/S = \rho h g \quad F \text{ 浮力} = \rho V g$$

$$W=FS = PS \Delta x = P \Delta V$$

□ 定義と理論

○気体のする仕事

$$W=P \Delta V$$

□ 定義と理論

○気体の受け取る熱

▽公式問題

▽ 公式問題

・横ピストン

・仕事の式

$$W=F \cdot S \\ = \int F ds \\ FS \text{ グラフの面積}$$

・圧力の式

$$P=F/S \\ P=\rho hg$$

・理想気体に常に成り立つこと

- ・ボイルシャルル(状態方程式)
- ・熱力学第一法則
- ・ $U=3/2nRT$

・理想気体なら

$$PV=nRT \\ \Delta Q=nC_p \Delta T \\ \Delta U=nC_v \Delta T$$

・単原子なら

$$C_p=5/2R \\ C_v=3/2R$$

・二原子分子なら

$$C_p=7/2R \\ C_v=5/2R$$

Q2 気体のする仕事の正負は体積変化で決まる。内側の気体の場合、膨張の場合が正で圧縮の場合が負になる。気体の仕事は P-V グラフの面積になる。

Q2 圧力P、体積変化ΔV、面積S、変位Δxとして気体のした仕事を式を用いよ。

Q3 気体に入りする熱を含めた保存則は 熱力学第一法則によって決まる。

Q4 気体に入る熱は定積比熱を C_v 、定圧比熱 C_p とする。nモル理想気体の場合、温度変化が ΔT の場合の気体に入る熱 Q を定積、定圧の場合について求めよ。

$$Q=nC_v \Delta T + W \quad Q=nC_v \Delta T \text{ (定積)} \quad Q=nC_p \Delta T \text{ (定圧)} \quad C_p=C_v+R$$

Q4 図のように断面積Sの容器にはじめ温度T、内側の圧力P、ピストンの位置dの状態から熱量ΔQを加えたら温度は T' 、位置が d' に変化した。ピストンに摩擦はない。

ア) 体積変化ΔVを求めよ。

$$\Delta V=S(d'-d) \quad ①$$

イ) 内部の気体が外にした仕事Wと大気圧のした仕事 W_0 をP、ΔVで表せ。

$$W=FS=F \cdot d = F(d'-d) \quad ②$$

$F=PS$ を②に代入すれば $W=PS(d'-d)$ ①を代入すれば $W=P \Delta V$ となる。

$$W_0=-W=-P \Delta V$$

ウ) モル数をnとし気体は单原子として、シリンダ内の気体の受け取った熱を求めよ。

熱力学第一法則から導き、P,S,d, d'で表せ。

加入了 Q は内部エネルギーの増加 ΔU と気体のした仕事 W となる。

定圧変化とわかれば状態方程式から $nR \Delta T = P \Delta V$ ③

$$Q=\Delta U+W=3/2 \cdot nR \Delta T + PS(d'-d) \quad ③ \text{より}$$

$$Q=5/2 \cdot PS(d'-d)$$

Q5 はじめの体積が $20m^3$ 、温度が 10°C であった单原子理想気体を加熱する。圧力は一定とする。気体のモル数も 200 モルで変化しない。温度が 60°C になるまで加熱した。

ア) はじめの気体の圧力を求めよ。

$$\text{状態方程式から } PV=nRT \quad P=nRT/V=2.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

イ) 加熱後の気体の体積を求めよ。

$$\text{ボイルシャルルの法則から } V'=V_0 T'/T = 20 \cdot (60+273)/(10+273)$$

$$\text{から } V=23.5 \text{ m}^3$$

ウ) 気体が外にした仕事を求めよ。

状態方程式は裏で常に成り立つ。

$$\text{定圧だから } W=P \Delta V = nR \Delta T = 200 \cdot 8.3 \cdot 50 = 8.3 \times 10^4 \text{ J}$$

エ) 外から加入了熱量を求めよ。

$$Q=nC_p \Delta T = 200 \times 5/2R \times 50 = 2.1 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\text{第一法則から } \Delta Q = \Delta U + W = 3/2 \cdot 200 \cdot R \cdot 50 + 8.3 \times 10^4 = 2.1 \times 10^5 \text{ J}$$

熱力学の法則 モル比熱

B4. 热力学 ThermoDynamics No.14

- 定義と理論
 - 公式問題
 - 熱力学第一法則
- 气体に加えた（**气体に入るが+**）熱 Q は内部エネルギーの増加量（**温度が上がるが+**） ΔU と、气体が外にした仕事 W （**体積が増えるが+**）になる。
これを **熱力学第一法則** という。式：
$$\Delta Q = \Delta U + W \quad W \text{ は气体がした仕事}$$

- ・温度
 - ・エントロピー
- 一般的に熱量の大きさを表すのが **温度** である。しかし、温度が一定でも **状態数** が変化すると熱量は変化する。つまり、温度とは単位状態数当たりの **エネルギー** と言えた。
Q. これからエントロピー（状態数）を S 、絶対温度を T 、熱量を Q として、関係式を示せ。また、状態数を W 、ボルツマン定数を k として、エントロピーの定義式も示し、平衡温度 T での等分配の法則を説明せよ。

$$S = k \log W \quad \Delta Q = T \Delta S \text{ から } W = \sqrt{e} \text{ の時、} \Delta S = k/2$$

$$T = \frac{\Delta Q}{\Delta S} \quad \Delta Q = 1/2 \cdot kT \text{ となる。}$$

- 熱力学第二法則
- 閉鎖系では必ずエントロピーは **増大** する。
Q. この法則を別表現で表せ。

永久機関は存在しない。全ての熱を仕事にできない。

熱を伴う変化は不可逆である。

- 定義と理論
 - 気体の比熱
 - ・定圧モル比熱
 - ・定積モル比熱
 - ・マイヤーの関係
- 理想気体の熱量は主に **熱運動のエネルギー** が起因したので、質量ではなく **モル数** に比例する。そのため、比熱は **単位モル数当たり** で考える。次の2種類がある。
圧力が一定の変化 **定圧変化** のモル比熱を **定圧モル比熱** といい、**Cp** で表す。
体積が一定の変化 **定積変化** のモル比熱を **定積モル比熱** といい、**Cv** で表す。
定圧モル比熱は定積モル比熱より必ず **大きい**、この関係式を **マイヤーの関係** という。

- ▽ 公式問題
 - 定積変化
(**等積変化**)
 - Δ V=0**
 - W=0**
 - Δ PV = nR Δ T**
- ある気体 n モル（温度 T ）が温度 ΔT だけ体積はかわらない（**定積変化**）で変化した。
Q1 熱が ΔQ 与えられた時の内部エネルギーの増加量と气体のした仕事 W を求め、
单原子理想気体の場合の定積モル比熱を気体定数 R で表せ。
熱力学第一法則から
 $W=0$ だから $\Delta Q = \Delta U = 3/2nR \Delta T = nCv \Delta T$
 $Cv = 3/2 \cdot R$

- 定圧変化
(**等圧変化**)
 - Δ P=0**
 - W=P Δ V**
 - P Δ V=nR Δ T**
- ある気体 n モル（温度 T ）が温度 ΔT だけ圧力はかわらない（**等圧変化**）で変化した。
Q2. 熱が ΔQ 与えられた時の内部エネルギーの増加量と气体のした仕事 W を求め、
单原子理想気体の定圧モル比熱を気体定数 R で表せ。
 $U = 3/2 \cdot n RT \quad \Delta U = 3/2 \cdot n R \Delta T$
しかし、气体の体積変化があるので气体が仕事を W の仕事をしていれば
 $\Delta Q = \Delta U + W = 3/2nR \Delta T + P \Delta V = 5/2nR \Delta T = n Cp \Delta T \quad Cp = 5/2 \cdot R$

- マイヤーの関係
- Q. 定圧モル比熱と定積モル比熱の関係を示せ。また、 Cp/Cv を **比熱比** といい、 **γ** で表す。单原子、二原子分子の Cp 、 Cv 、 γ をまとめよ。
 $Cp = Cv + R$

	Cp	Cv	比熱比
单	$3/2 \cdot R$	$5/2 \cdot R$	$5/3$
二	$5/2 \cdot R$	$7/2 \cdot R$	$7/5$

熱力学 実在気体と比熱の変化

B4. 热力学 ThermoDynamics No.15

- 定義と理論
 - 実在気体
 - ・分子間力
 - ・ファン・デル・ワールスの状態方程式
- 状態方程式はあくまで **理想気体** を扱っている。では実際の気体との違いは何だろうか。
1873年ファン・デル・ワールスは分子の間に微少ながらも **分子間引力** が働くことを考慮し、 a, b を定数として次のような方程式を発表した。
- $$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT$$

- Q1 圧力、温度、分子の大きさをどう変化させた極限が **理想気体** になるか。
圧力は小、温度は高、大きさ小。

- 比熱の温度変化
 - と自由度
 - ・マクロな等分配則
 - ・相転移
- 次の空白を埋めて、問題に答えよ。定積比熱は Cv 、気体定数は R とする。
理想気体の内部エネルギーは **運動エネルギー**のみを考えるとした。しかし、 H_2 の実在気体では詳しくみると運動エネルギーだけではない。下の図は H_2 の定積比熱を気体定数で割った温度変化のグラフである。平衡温度 T で 1 モルあたり 1 つの自由度に気体定数を R として **RT/2** のエネルギーが等しく与えられていることがわかる。



- 公式のマトリクス
 - 第一法則
理想気体の式
等分配則
 - 第二法則
 - 比熱の式
変化量
 - 気体の熱量
 - 気体の仕事
- 熱力学第一の法則はエネルギー保存を表している。
気体の内部エネルギーの変化は外から加えられた熱量と气体が外にした仕事の和になる。
Q. これは式で表現すると次のようになる。これを式で表してみよ。
内部エネルギーを U 、熱量を Q 、仕事を W とする
増加を + 中に入るを + 外にするを +
- $$Q = \Delta U + W \quad W = P \Delta V \quad \Delta U = nCv \Delta T$$
- $$PV/T = P'V'/T' \quad PV = nRT \quad R: \text{気体定数}$$
- 閉鎖系系では必ずエントロピーは **増大** する。（永久機関は存在しない。）
可逆的な系ではエントロピーの変化は **ない**。
- $Q = n Cv \Delta T$ (定積) $Q = n Cp \Delta T$ (定圧) $Cp = Cv + R$
- 理想気体 单原子 $U = 3/2RT$ $Q = nCp \Delta T$ (定圧) $Q = \Delta U$ (定積)
- $W = P \Delta V = \int P dV$ P が変化する時：FS グラフの面積 正の向き：した + 増えた +

- 热力学第一法則 Q 第一法則を定積、定圧、等温、断熱変化の場合について表せ、ただし、n モル理想気体として、等積、等圧比熱を C_p 、 C_v とし、温度変化があれば ΔT は用いてよい。
- 定積 $Q = \Delta U = nC_v \Delta T$ 、定圧 $Q = nC_p \Delta T = \Delta U + W$ 等温 $Q = W$ 、断熱 $W = -\Delta U = -nC_v \Delta T$**

Q1 ある気体が外から 100 J の仕事をされ、外へ 50 J の熱量を出した。内部エネルギーの変化量を求めよ。

この時体積は膨張しているか、収縮しているか。また、温度変化はどうなっているか。
 $\Delta Q = \Delta U + W$ から $\Delta Q = -50$, $W = -100$ **W が負だから ΔV は負 収縮**
 $-50 = \Delta U - 100$ よって **$\Delta U = 50$ J** **ΔU が正だから温度は上昇。**

Q2 外から 100J の熱を加えてもある気体は温度を保ったまま体積が $0.5m^3$ だけ増加した。気体が外にした仕事を求めよ。この変化を何というか。

等温変化だから $\Delta T = 0$ なので $\Delta U = 0$ よって第一法則は $Q = W$ となる。
 $W = 100J$

Q3 体積 $1m^3$ 、温度 $300K$ 、圧力 $1.0 \times 10^5 Pa$ の断熱された单原子理想気体の系 A がある。
 ア) 体積を一定にして温度を $600K$ にしたい、 $600K$ になった時の圧力と系 A に加えた熱を求めよ。

- イ) A に体積を一定にして外から $30kJ$ の熱量を加えた。内部エネルギーはどれだけ増加するか。この時、温度、圧力はいくつになるか。
 ウ) A に外から $30kJ$ の熱を加えて、温度が $310K$ になった。
 気体が外にした仕事 W を求めよ。
 エ) 圧力を一定にしたまま、温度を $600K$ にした。この時、系 A に入った熱と系 A が外にした仕事を求めよ。さらに内部エネルギーの増加量を求めよ。

ア) ボイル・シャルルの式から体積一定であれば $P/T = P'/T'$

絶対温度が 2 倍になっているので圧力も 2 倍の $2.0 \times 10^5 Pa$

また、最初の状態方程式から $nR = PV/RT = 10^5 / (300R) = 10^3 / 3 = k / 3$ ① における。

定積変化だから第一法則から $Q = 3/2 \cdot nR \Delta T = 3/2 \cdot k / 3 \cdot 300 = 150kJ$

イ) 体積変化がない時、外に仕事はない、よって第一法則は

$\Delta Q = \Delta U = 30kJ$ ($k = 10^3$ とする。)

单原子理想気体であれば $\Delta U = 3/2 \cdot nR \Delta T = 30k$ 、①より $\Delta T = 20 \cdot 10^3 / (nR) = 60$ よって **$T' = 360K$** また、状態方程式 体積変化しなければ $nR \Delta T = \Delta P \cdot V$ だから $\Delta U = 3/2 \cdot \Delta P \cdot V = 30k$ よって $\Delta P = 30k \cdot 2/3/1 = 20k$ **$P' = 1.2 \times 10^4 Pa$**

ウ) ウから $nR = 10^3 / 3$ だから熱力学第一法則をつかうと $\Delta Q = \Delta U + W$ より
 $30k = 3/2 \cdot nR \Delta T + W = 3/2 \cdot k/3(310-300) + W = 5k + W$ よって **$W = 25 kJ$**

エ) 第一法則から $Q = 5/2 \cdot nR \Delta T = 5/2 \cdot k / 3 \cdot 300 = 250kJ$

①より仕事 $W = P \Delta V = nR \Delta T = k/3 \cdot 300 = 100kJ$ 第一法則から $\Delta U = Q - W = 150kJ$



恋も熱も何を使うかは
ケース by ケース！
でも nR はいつも定数よ



おいらは第一法則一途！

□ 定義と理論
 • 热力学恒等式
 状態量の変化を Δ を用いてあらわす。微小変化 (Δ が 2 回かかる場合) 無視する。
 第一法則を温度 T とエントロピー S 、圧力 P で表現せよ。(これを熱力学恒等式といふ)
 $\Delta Q = T \Delta S$ この式を变形し、第一法則から $\Delta Q = \Delta U + P \Delta V$ は
 $T \Delta S = \Delta U + P \Delta V$ となる。

• 状態変化と式	△ Q=T △ S	△ U=PV=nR △ T	△ U=PV=nR △ T
▽公式問題 Q	• 定積変化 △ V=0	$\Delta Q = \Delta U = 3/2 \cdot nR \Delta T$ $= nC_v \Delta T$	$W=0$
• 定圧変化 △ P=0	$\Delta Q = \Delta U + P \Delta V$ $= nC_p \Delta T$	$P \cdot \Delta V = nR \Delta T$	$W=P \cdot \Delta V = nR \Delta T$
• 等温変化 △ T=0	$\Delta Q = W$	$\Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V = 0$	$W = \int P dV = nRT \int (1/V) dV$ $= nR T \ln(V_1/V_2)$
* 断熱変化 △ Q=0	$W = -\Delta U$	$\Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V = nR \Delta T$	$W = \int P dV$ $= C \int (V') dV$

□ 定義と理論
 ○ 準静的変化
 ▽ 公式問題
 図のように質量 M のまつないピストンがあり、はじめは高さ h_0 になっている。この時のピストンの中は温度 T 、圧力 P とする。これを一定の力 F で高さ h' まで引き上げようすると非常に **ゆっくり** と等速で引き上げ、容器内に **熱量** が入りしないといけない。この変化は **定圧** 変化になる。このように **熱平衡** をくりかえして温度変化させていく変化は **準静的** 変化という。大気圧は P_0 、重力加速度は g とする。

Q ア) 高さ h でのピストンについての運動方程式をつくり、 F が一定になる条件を求めよ。

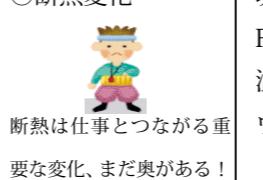
$$\begin{aligned} Ma &= F - P_0 S + PS - Mg \quad ① \quad a=0 \text{ とすると} \\ F &= (P_0 - P)S + Mg \quad F \text{ が一定のためには} \\ &\text{定圧変化でないといけない。} \\ &\text{また、一定の速さで引き上げたとすれば釣り合う。} \end{aligned}$$

イ) 定圧変化の時、 h_0 から h' までに F 、内気圧 P 、大気圧 P_0 、重力の仕事と加えた熱を求めよ。单原子理想気体とする * 定圧ではなく、加速度が無視できない時のエネルギー保存則を考えよ。
 どれも一定の力になるので $W = FS$ より、内気圧 $W = P(h' - h_0)$ 大気圧 $W = -P_0(h' - h_0)$
 重力 $U = -Mg(h' - h_0)$ 单原子だから $Q = 5/2 \cdot nR \Delta T = 5/2 \cdot P \Delta V = 5/2 \cdot PS(h' - h_0)$
 加速度がある場合は①式を高さで積分すれば良い、左辺は運動エネルギー - になるから、エネルギー保存則が導かれ $1/2 \cdot mv^2 = \int (P+F)dh - mg(h' - h_0)$ $P = nRT/(Sh)$

次に熱の出入りを絶って、一気に高さ h' まで外力を加えてピストンを引き上げる。この時の F は **一定ではない**。また、この変化は **断熱膨張** と呼ばれ、熱が **出入りしない** 温度を **下げる** 時に利用する。 **断熱圧縮** は温度を上げる時に利用する。

ウ) 高さ h' での内気圧 P' として温度 T' を求めよ (T 利用可)。また、気体のした仕事を求めよ。

ボイル・シャルルから $T' = TP' h' / (Ph_0)$ 状態方程式を初期状態に用いて、 $nRT = PSh_0$
 断熱変化だから気体のした仕事は $W = -\Delta U = -3/2 \cdot nR(T' - T) = -3/2 \cdot S(P'h' - Ph_0)$



断熱は仕事とつながる重要な変化、まだ奥がある！

熱力学 演習 ピストン基礎

B4. 热力学 ThermoDynamics No.18

- 探求問題
- ・ピストン 1
- ・出だしの F の変化は無視する。
- ・準静的変化
- ・低圧変化
- ・断熱変化

**熱のやりとり有り
つりあいを保つ**

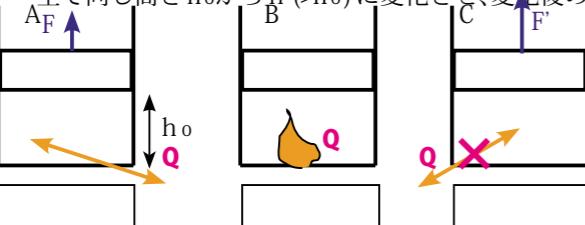
Q1 断面積 S の容器に摩擦ない質量 M のピストンを入れるとはじめ高さ h_0 、温度 T_0 つりあつた。(図 A) 大気圧は P_0 、重力加速度は g とする。図 B ではこの状態から熱を加える。

容器内部の気体は单原子理想気体とする。図 C は容器を断熱材で覆う。

全て同じ高さ h_0 から h ($>h_0$) に変化させ、変化後の容器内の温度を比較することを考えよう。

A) 図 A に力の図示をして内気圧 P を求めよ。以後この P を用いてよい。

$$P = (P_0 S + Mg) / S$$



ア) 図 A ではピストン上方に一定の力 F を加えてゆっくり h まで動かした。これは何変化か。移動後の温度は T_1 、圧力は P_1 とする。 P_1 を P_0 、 Mg 等で表せ。 T_1 を P_1 、 h_1 等で表せ。また、内部エネルギーの変化 ΔU_1 、容器に入った熱 Q_1 を P_1, S, h, h_0 を用いて表せ。

最初の状態方程式から $nR=PSh_0/T_0$ ① **F が一定だから定圧変化**

つりあいの式から $P_1=(P_0 S+Mg-F)/S < P$ ② ボイシャより $T_1=T_0 P_1 h/(Ph_0)$

第一法則より ① から定圧変化なので $P \Delta V=nR \Delta T$ が使える。

$Q_1=\Delta U+W_1=5/2 \cdot nR(T_1-T_0)=5/2 \cdot P_1 S(h-h_0)$

$\Delta U_1=nCv(T_1-T_0)=3/2 \cdot nR(T_1-T_0)=3/2 \cdot P_1 S(h-h_0) > 0$ よって $T_1 > T_0$ ③

イ) ア) の時の内気圧の仕事 W_1 と大気圧の仕事 W_0 、外力 F のした仕事 W_F を求めよ。 P_0, P_1 を用いて表して良い。

定圧変化だから $W_1=P_1 S(h-h_0)$ $W_0=-P_0 S(h-h_0)$

釣り合いの式から $F=P_0 S+Mg-P_1 S$ これから $W_F=(P_0 S+Mg-P_1 S)(h-h_0)$

ウ) 図 B は熱 Q を容器に加えて、高さ、 h ($>h_0$) まで動かした。この時の温度 T_2 、圧力 P_2 を求めよ。この変化はどういう変化か、加えた熱 Q を求めよ。(P を用いて良い)

大気圧は一定なので内気圧も一定で、定圧変化である。温度は増える $P_2=P$

$Q=nCp \Delta T=5/2 \cdot nR \Delta T=P \Delta V=5/2 \cdot PS(h-h_0)$

ボイシャより定圧だから $T_2=T_0 h/h_0$ ④

エ) 図 C は熱は加えず、ピストン上部に外力 F' を加えて、高さ、 h ($>h_0$) まで動かした。この時の温度は T_3 、内気圧は P_3 、外力は F' とする。この変化はどういう変化か、また P_3, T_3 (P_1 を用いて良い) を求めよ。この時、温度、圧力は増えたか、減ったか。ただし、断熱変化では比熱比を γ として $PV^\gamma=P'V'^\gamma$ という関係が成り立つ(後証明)

断熱膨張だから温度は下がる。圧力は減る。

題意より、 $P_3=P(h_0/h)^\gamma$ となるので单原子の時 $\gamma=5/3$ だから圧力は下がる。

$T_3=T_0 P_3 h/(Ph_0)=T_0 (h_0/h)^{\gamma-1}=T_0 (h_0/h)^{2/3}$ ⑤ $h_0/h < 1$ なので温度は下がる。

**・定圧変化
圧力一定**

**・断熱変化
熱のやりとり無し
つり合わない**

○断熱変化



外力の仕事は気体の仕事
の正負に関わらず常に正

オ) 外力のした仕事 W_F を求めよ。 P_3, P を用いてよい。正か負かも答えよ。

この瞬間 F' でつりあっているとする。ピストンの釣り合いは $F'=Mg+P_0 S - P_3 S$ ⑥

この式の F' と P_3 は変数であることに注意し、これを積分してエネルギー保存則を出す。

第一法則より $P_3 S$ の仕事は $W_{\text{気}}=-\Delta U=-3/2 \cdot nR(T_3-T_0)=-3/2 \cdot S(P_3 h-Ph_0)$

従って⑥式から $W_F=(Mg+P_0 S)(h-h_0)+3/2 \cdot S(P_3 h-Ph_0)$ これは正の値である。

カ) 以上から温度 T_0, T_1, T_2, T_3 の大小関係を論ぜよ。

$P_1/P < 1$ だから $T_2 > T_1$ F' はつりあってないので $P_3 < (P_0 S+Mg-F)/S = P_1$

⑤より $T_0 > T_3$ ③より $T_1 > T_0$ よって $T_2 > T_1 > T_0 > T_3$

熱力学 演習 バネ付きピストン

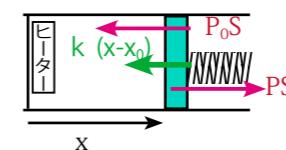
B4. 热力学 ThermoDynamics No.19

△ 探求問題 Q1

- ・ピストン 2

- ・バネ付きピストン

断面積 S の断熱されたシリンダーと質量 M 、摩擦の無視できるピストンにバネ定数 k のばねが連結してある。はじめピストン左端から x_0 の自然の長さの位置あった。大気圧は P_0 とする。シリンダーを加熱したらピストンの位置は x でつりあった。この状態について答えよ。



ア) ピストンの位置が x の時のピストンの加速度を a として力の図示をして、運動方程式をつくれ。(図右を正)
 $Ma=PS-k(x-x_0)-P_0 S$ ①

イ) 位置 x' でのシリンダー内の圧力 P をつり合いの式から求めよ。

ピストンのつり合いから $PS=k(x'-x_0)+P_0 S$ ②

$$P = \frac{k(x' - x_0)}{S} + P_0$$

- ・ Ma の積分と
エネルギー保存則

ウ) 加熱中ピストン位置 x に達した時のピストンの速さを v とする。位置 x までに内部の気体のした仕事 W を求めよ。ただし加熱前のピストンは静止しているとする。 W は正か負か。エネルギー保存則をつかう。しかし、これは①を変位で積分することと同じで ma の積分は運動エネルギーの変化量であることを使う。変位 $x-x_0=\Delta x$ とおくと

$$\int_{x_0}^{x'} Ma dx = \int_{x_0}^{x'} PS dx - \int_{x_0}^{x'} k(x-x_0) dx - P_0(x'-x_0)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = W - \frac{1}{2}k(x'-x_0)^2 - P_0(x'-x_0)$$

$$\text{よって } W = \frac{1}{2}k(x'-x_0)^2 + P_0(x'-x_0) + \frac{1}{2}mv^2 \text{ これは正}$$

エ) 位置 x' まで移動した場合、加熱により加えた熱量 Q を求めよ。单原子理想気体とし、前問の P, P_0, W, S, x', x_0 を用いてよい。

熱力学第一法則から $Q=W+\Delta U=W+3/2 \cdot nR \Delta T=W+3/2 \cdot nR(T'-T)$

状態方程式から $nRT=PV=P_0 Sx_0$ $nRT'=PSx'$ だから $Q=W+3/2 \cdot S(Px'-P_0 x_0)$

オ) 以上の結果から、ピストンの移動速度が十分ゆっくりの場合を考える。この場合について内気圧を p 、体積 V としてこの変化の $p-V$ 曲線を描け。その直線と V 軸で囲まれる面積は何を表しているか示せ。体積の初期値は $V_0=Sx_0$ で終値は $V_1=Sx_1$ とする。

- ・準静的変化の意味

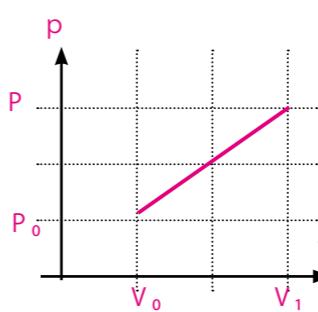
①から a が無視出来るのは内気圧 P はバネと大気圧の和と釣り合う。

よってフックの法則からも図のような直線になる。

$P-V$ 曲線は面積 S で割れば $F-x$ 曲線と同じである。

この直線と V 軸で囲まれる面積はウ) の結果から運動エネルギーを除いたものに等しい。

よって内気圧のした仕事に一致する。



熱機関 P-V 曲線

B4. 热力学 ThermoDynamics No.20

□ 定義と理論

○ P-V 曲線

・吸熱過程

・放熱過程

・仕事

①等温变化

*常に

グラフの形

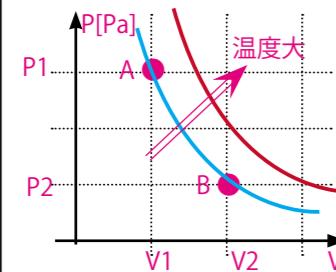
▽双曲線のグラフ

縦軸を **圧力** 横軸を **体積** の座標で表した状態変化のグラフ。面積は **外にした仕事** を表す。熱が入る課程を **吸熱過程** といい **$Q+$** で表す。熱が出る課程を **放熱過程** といい **$Q-$** で表す。内部エネルギーは **T** のみに依存する。体積が増える変化では内部の気体は **外に仕事をする**、体積が減る変化では内部の気体は **外から仕事をされる**。1サイクルで気体が外にした仕事は **囲まれた面積** に等しい。

Q1次の熱課程で A から B までに気体がした仕事と出入りした熱を求めよ。(図示すること)

ア) 温度は T_1 で一定の時、ある熱機関が状態 A (P_1, V_1) から状態 B (P_2, V_2) に変化した。

この様子を P-V 曲線で表せ、さらに温度が T_2 に上がった場合の曲線も同じグラフ上に表せ。



$PV = nRT$ だから nRT を定数 k としてしまえば
 $P = k/V$ よって分数関数になる。T が大きくなれば k も大きくなる。V1 から V2 まで ($A \rightarrow B$) の面積が外にした仕事になる。

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \quad \Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \text{ 第1は } Q = W \text{ よって仕事と同じ}$$

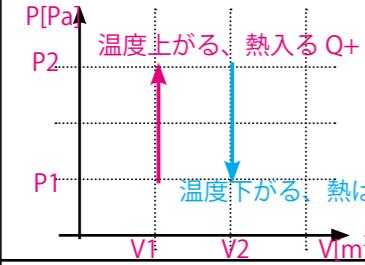
$$= nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{でこの熱は入ってくる } Q+$$

等温变化

$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0$ 内部エネルギーは一定 第1は $Q=W$ 等温変化の熱浴は1つ

②等積変化

イ) 体積は V_1 で一定の時、ある熱機関が状態 A (P_1, V_1) から状態 B (P_2, V_1) に変化した。この様子を P-V 曲線で表せ、さらに体積が V_2 に上がった場合の曲線も同じグラフ上に表せ。



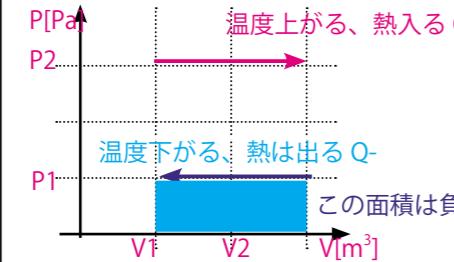
$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$ 第1は $Q = \Delta U$
 しかも定積変化なので $Q = nC_V \Delta T$
 単原子なら $Q = 3/2 \cdot nR \Delta T$ 状態方程式から
 $Q = 3/2V_1(P_2 - P_1)$ この熱は入ってくるので $Q+$

等積変化

$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$ 仕事をしない $Q = \Delta U$ $Q = nC_V \Delta T = 3/2nR \Delta T$ $V \Delta P = nR \Delta T$

③等圧変化

ウ) 圧力は P_1 で一定の時、ある熱機関が状態 A (P_1, V_1) から状態 B (P_1, V_2) に変化した。この様子を P-V 曲線で表せ、さらに圧力が P_2 に上がった場合の曲線も同じグラフ上に表せ。



$W = P \Delta V = P_1(V_2 - V_1)$ これは正で図の面積
 $Q = nC_P \Delta T$ 単原子なら状態方程式から
 $Q = 5/2 n R \Delta T = 5/2 P_1(V_2 - V_1)$ これは正で
 Q+である。

等圧変化

$\Delta P = 0 \rightarrow Q = nC_P \Delta T$ $P \Delta V = nR \Delta T$ 単原子 $C_P = 5/2 \cdot R$

④断熱変化

エ) 熱を加えないで外力で状態を変化する場合外からの熱の出入りがない変化が **断熱変化** である。バネや外力などは熱のやりとりしない。熱のやりとりは **内気圧** が担う。Q. 温度変化を ΔT とし、第一法則を断熱条件を入れて書き直せ。(単原子 n モルとする)
 断熱変化では $Q=0$ よって $Q=W+\Delta U$ は $0=W+\Delta U$
 $W=-nC_V \Delta T = -3/2 \cdot nR \Delta T$

断熱変化

$Q=0$ $W=-\Delta U$ 仕事を決める主要変化 熱のやり取りは内気圧と摩擦熱

熱機関 断熱変化

B4. 热力学 ThermoDynamics No.21

□ 定義と理論

○断熱変化

外部からの熱の出入りを遮断して、気体の状態変化をおこなう場合を **断熱変化** という。気体の体積が増える場合を **断熱膨張** といい、温度が **下がる** 気体の体積が減る場合を **断熱圧縮** といい、温度が **上がる** 断熱変化は熱の出入りがないので気体の **仕事** が **内部エネルギーの変化** に直接関係する。断熱膨張も断熱圧縮も、外からする仕事は **正** になる。断熱変化の場合の第一法則を書き、温度変化 ΔT と体積変化 ΔV の関係を求めよ。

$$0 = W + \Delta U \text{ 単原子では } P \Delta V = -3/2 \cdot nR \Delta T$$

よって常に ΔV と ΔT は異符号

▽公式問題

Q2. • T-S 曲線の面積

断熱膨張で状態 A(P_1, V_1) から B (P_2, V_2) に状態変化させ、断熱圧縮で状態 B から状態 A に戻す。左図に P_1, P_2 を書き込み PV 曲線を描きなさい。また、温度は T_A と T_B でどちらが大きいか。右図にエントロピーを S として、T-S 曲線を描きなさい。グラフに気体のした仕事 W、入った熱 Q がどのグラフの何を表すか示しなさい。

P[Pa] **仕事は PV 曲線の面積** T[K] **入った熱は TS 曲線の面積** 断熱膨張をはじめにすることで

$T_A > T_B$ となる。
 $dQ = TdS$ だったから $dQ = 0$ では T が変化すると $dS = 0$ になる。断熱圧縮では体積減少と温度增加でエントロピーの変化を相殺している。
 断熱変化には **エントロピーの変化** ないので **可逆** 変化となる。
 これから **ポアソンの式** と呼ばれる関係式が成り立つ。

$$\text{式: } \text{ポアソンの式 } TV^{\gamma-1} = \text{一定}, PV^{\gamma} = \text{一定}, \gamma = Cv/Cp > 1$$

ただし、 γ (ガンマ) = C_p/C_v を比熱比として定義する。 C_p も C_v も R の関数だったからこの比は単なる数値になると期待できる。これにマイヤーの関係式 $C_p = C_v + R$ を使うと γ は 1 より大きな分数比として表される。(等温変化は $\gamma = 1$)

Q. 单原子分子、二原子分子の場合の比熱比 γ を求めよ。

$$\gamma_{\text{单}} = 5/3 \quad \gamma_{\text{二}} = 7/5$$

▽ 公式問題

• ポアソンの式

Q. ポアソンの公式を次の手順で導きなさい。ただし、 n モル单原子理想気体とする。

ア) 第一法則を断熱条件を入れて書き直せ。気体定数を R としてよい。

第一法則は $0 = W + \Delta U$ よって圧力が変化することを考えると、

$$nC_V \Delta T = 3/2 \cdot nR \Delta T = -W = -P \Delta V$$

イ) 上式の P に状態方程式を用いて T, V の変化量の式にして解きなさい。

状態方程式から $P = nRT/V$

$$\begin{aligned} \text{に書き換えると} \quad \frac{3}{2}nR\Delta T + nRT \frac{\Delta V}{V} = 0, \text{then} \quad \frac{\Delta T}{T} + \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V} = 0 \\ \text{となるので積分して} \quad \int \frac{1}{T} dT + \frac{2}{3} \frac{1}{V} dV = C \\ 2/3 = \gamma - 1 \text{ だから} \quad \text{TV}^{\gamma-1} = \text{一定} \\ \log TV^{2/3} = \text{Const.} \end{aligned}$$

ウ) 比熱比 γ を用いて、单原子でない場合についても一般化し、T, P の 2 つの表現を書きなさい。また、等温変化の γ が 1 であることも示しなさい。

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}, PV^{\gamma} = \text{一定}, \gamma = C_v/C_p > 1$$

状態方程式から $PV = nRT$ T が一定なら $PV = \text{定数} \Rightarrow \text{等温変化の } \gamma = 1$

熱サイクル 熱効率

B4. 热力学 ThermoDynamics No.22

□ 定義と理論

○熱サイクル

ある熱機関が状態 A から状態 B、C … を経て再び A にもどる時、これを **熱サイクル** という。熱機関には必ず熱を受け取る相手 **高熱源** と熱機関から熱が移動する **低熱源** が存在する。すると 1 サイクルの間でこの熱機関が外にする仕事 W_c は **PV 曲線の囲まれた面積** で表される。また、機関に入った熱を **Q_+** 、機関から出た熱を **Q_-** とすると 1 サイクルで熱機関の増えた熱量 Q_H は **TS 曲線の囲まれた面積** で表される。1 サイクルで元に戻れば **温度 T** は等しい。

○熱効率

熱機関が 1 サイクルで **外にした仕事 W** と **入った熱の和 Q_H** との比 W_c/Q_H を **熱効率** といい、 e で表す。P-V 曲線の熱サイクルは 1 サイクルでした。仕事が正になる場合を **順サイクル**、負になる場合を **逆サイクル** という。仕事の正負は **体積変化 ΔV の正負** で決まる。

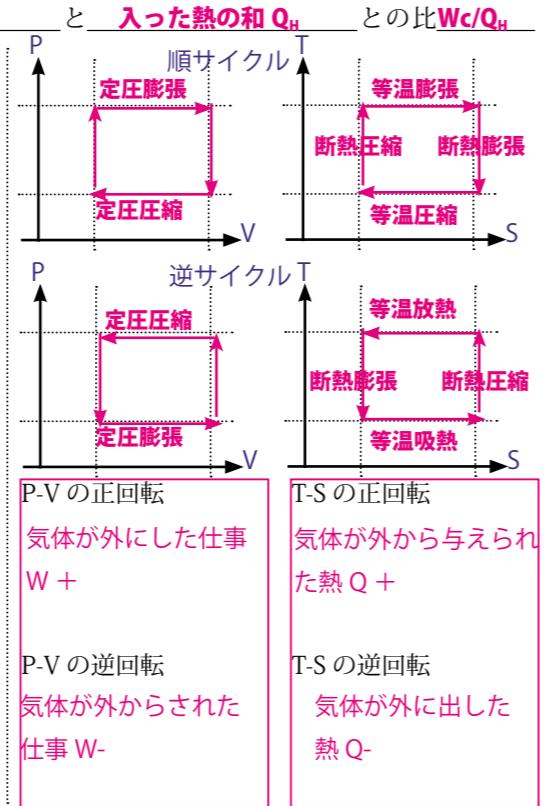
▽ 公式問題

Q1. 1 サイクルにした仕事 W を Q_+ の和 Q_H と Q_- の和 Q_L で表せ。 Q_L は正とする。
 $Q_H = \sum Q_+ + Q_-$ の和
 $Q_L = -\sum Q_- - Q_+$ の和 正の値
 $\Delta U = 0$ だから第一法則から $\Delta Q = W$

$$W = Q_H - Q_L$$

Q2. 熱効率 e を W, Q_H, Q_L で表せ。ただし、 Q_H, Q_L は正の値とする。

$$e = W / Q_H = (Q_H - Q_L) / Q_H = 1 - Q_L / Q_H$$



Q3. 図の T-S 曲線において順、逆サイクルを図示し、各過程の名称を記せ。

また、逆サイクルはどんな熱機関になるか。

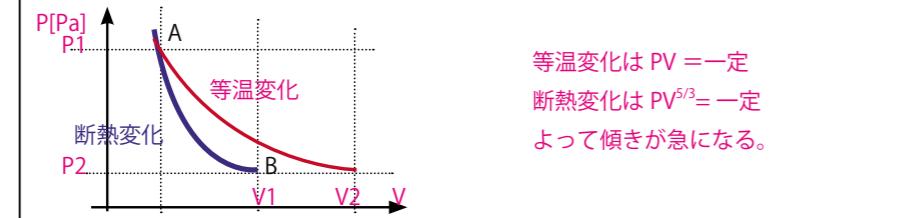
Q4. 熱効率が 0、また 1 の熱機関は存在するか。

効率 0 は存在するが、1 は存在しない。

▽ 公式問題

・PV 曲線の傾き

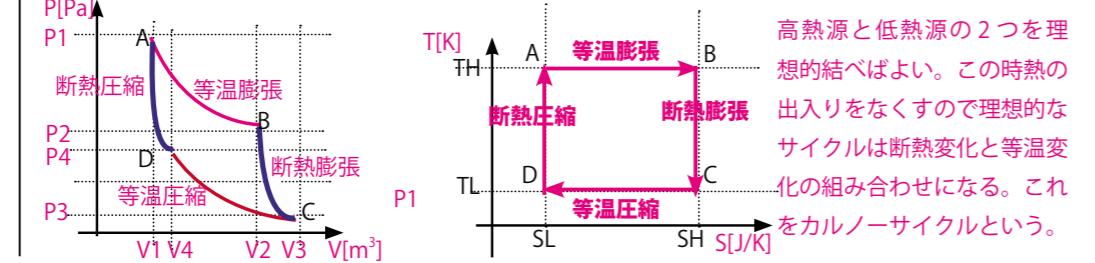
Q5. 断熱変化の PV 曲線が下図に描いてある。A 点(圧力 P_1)から B 点(圧力 P_2)の変化を表す。



等温変化は $PV = \text{一定}$
 断熱変化は $PV^{\gamma} = \text{一定}$
 よって傾きが急になる。

・最も効率の高いサイクル

Q6. 以上から 4 点からなる 4 サイクルの熱機関で、最も効率のよいサイクルを考えたい。T-S 曲線をヒントにどういうサイクルにすればよいか考えよ。(A 点以外を図示せよ)



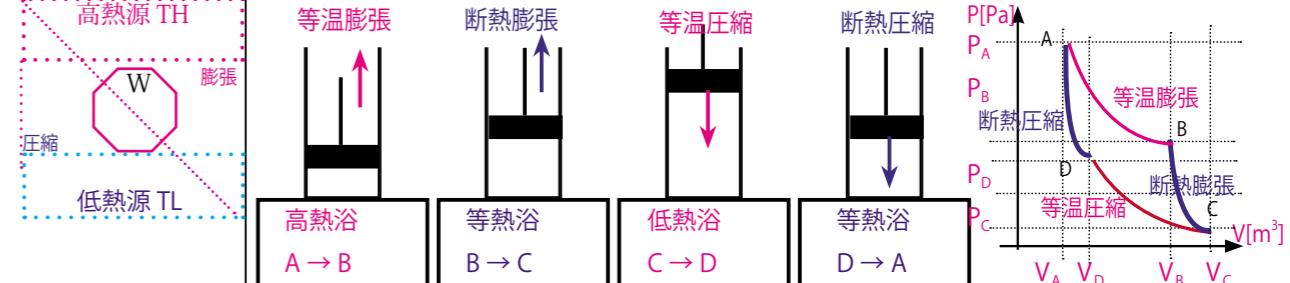
カルノーサイクル

□ 定義と理論

○カルノーサイクル

温度 **低温 T_L 、高温 T_H** の熱源が **2つ** あり、これを **等温** 变化と **断熱** 变化で結ぶと最も **熱効率の高い** 热機関になり **カルノーサイクル** という。この機関の熱効率は **$1 - T_L/T_H$** となる。例えば次の 4 つのサイクルからなる。

- ① **等温膨張**
 - ② **断熱膨張**
 - ③ **等温压缩**
 - ④ **断熱压缩**
- 番号順になるように右 PV 曲線上に ABCD を記入し、カルノーサイクルを熱浴(下台)と断熱シリンダーで作成した下図に熱浴が等熱浴、高熱浴、低熱浴か、ピストンの動きと共に記入せよ。



▽ 探求問題

A: (体積 V_a) から等温膨張し、体積を V_b にしたのが B で、B から断熱膨張し、体積 V_c になった状態が C、さらに等温压缩し、体積が V_d になった状態を D とする。この過程の高温を T_H 、低温を T_L とする。気体は単原子、モル数 n、気体定数 R とする。

- ア) 各過程で気体のした仕事 W を求めよ。ただし比熱比 γ を用いよ。
 イ) 1 サイクルの中で高温体から受け取る熱量 Q_H 、低温体へ与える熱量 Q_L を求めよ。
 ウ) 断熱変化の条件を用いて Q_L / Q_H を T_H と T_L で表せ。
 エ) この機関の熱効率を高温を T_H 、低温を T_L で表せ。これから熱機関が仕事をするために何が必要か。

$$W_{AB} \cdot \text{等温膨張 } P = nRT_H/V \text{ だから } W = \int PdV \text{ より}$$

$$W_{AB} = nRT_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_H \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0$$

W_{BC}: 断熱膨張 $T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1}$ だから T_L を消去し、 $\gamma - 1 = 2/3$ だから

$$W_{BC} = -\Delta U = -\frac{3}{2}nR(T_L - T_H) = \frac{nRT_H}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} \right) > 0$$

$$W_{CD} = nRT_L \int_{V_c}^{V_d} \frac{1}{V} dV = nRT_L \log \left(\frac{V_d}{V_c} \right) \quad (3)$$

$$W_{DA} = -\Delta U = -\frac{3}{2}nR(T_H - T_L) = \frac{nRT_L}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1} \right) < 0$$

- イ) 断熱過程では熱の出入りはない。 Q_H は等温膨張している AB の過程で $Q_H = W_{AB}$ だから
 (1) より $Q_H = nRT_H \log(V_b/V_a)$ ⑤

同様に Q_L は等温压缩されている CD で (3) より $Q_L = W_{CD}$ だがこの値は負なので Q_L は正になるようにして $Q_L = -nRT_L \log(V_d/V_c) = nRT_L \log(V_c/V_d)$ ⑥

- ウ) ⑤、⑥より $Q_L/QH = T_L/T_H \cdot \log(V_b/V_a)/\log(V_c/V_d)$ ⑥となるが断熱変化の公式から

$T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1}, T_L V_d^{\gamma-1} = T_H V_a^{\gamma-1}$ が成立立つのでこれから T_L/T_H で比をとると $V_b^{\gamma-1}/V_a^{\gamma-1} = V_c^{\gamma-1}/V_d^{\gamma-1}$ となる、これから $V_b/V_a = V_c/V_d$ となるので ⑥ 式の Log の部分は落ちる。よって $Q_L/QH = T_L/T_H$ となり温度だけで決まるのが断熱変化の特徴である。

- エ) 热効率 $e = (Q_H - Q_L) / QH = W/QH$ だからウの結果から

$e = 1 - T_L/T_H$ を得る。このサイクルが最も理想的な熱機関なのでどんなに優れた熱機関でも熱効率は温度差が大きないと小さくなることが熱力学の法則から決められていることを理解しておこう。温度差がなくなれば熱効率は 0、すなわち仕事をしなくなる。

演習 热機関 热効率

B4. 热力学 ThermoDynamics No.24

▽ 基本演習

Q1. 図のような P-V 曲線のサイクルになる変化がある。C → D は等温変化とする。

はじめ A の温度は $T[\text{K}]$ として次に答えよ。気体は単原子としてよい。

ア) 热を吸収するのはどこか図示もせよ。

$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ この和が $Q_H = Q_{\text{入}}$

イ) 热を放出するのはどこか図示もせよ。

$D \rightarrow A$ この和が $Q_L = Q_{\text{出}}$

ウ) 気体が外に仕事をするのはどこか図示もせよ。

$B \rightarrow C \rightarrow D$

エ) 気体が仕事をされるのはどこか図示もせよ。

体積が減少しているところだから $D \rightarrow A$

オ) B,C,D の温度を求めよ。

$T_B = 3T$

$T_C = 6T$

$T_D = 6T$

カ) 1 サイクルにする仕事を求めよ。(CD 間の仕事は文系 $26 \times 10^4 \text{ J}$ 、理系 $\log 3 = 1.1$ とせよ)
また、逆回転で 1 サイクルの間に気体がされた仕事を求めよ。

図形 A B C D の面積を求める。 次に C D の面積は $W = P \Delta V$ だが P が変数だから積分

まず $W_1 = A B C E$ とすると し、 $W = \int P dV$ 、しかし、状態方程式から温度が C D は

$W_1 = 8.0 \times 10^4 \text{ J}$ 6 T で一定なので $P = n R T / V = 6 n R T / V$ 、 n

R T は定数だから積分は次のようになる。

$$W_{CD} = 6nRT \int_4^{12} \frac{1}{V} dV = 6nRT \log \frac{12}{4} = 6nRT \log 3$$

A 点で状態方程式を用いれば $nRT = 4.0 \times 10^4 \text{ J}$ だから $W_{CD} = 6nRT \log 3 = 26.4 \times 10^4 \text{ J}$

C D E の面積はこれから下の $16 \times 10^4 \text{ J}$ を引いて $W_{CDE} = 10.4 \times 10^4 \text{ J}$ 。

よって答はこれに W_1 を加えて $W = W_1 + W_{CDE} = 18.4 \times 10^4 \text{ J}$ ①となる。

キ) この機関の熱効率を求めよ。

* 仕事 0 でも熱あり

P-V 曲線

↑ $W=0$ $Q=\text{正}$

→ $W=\text{正}$ $Q=\text{正}$

← $W=\text{負}$

熱効率 η はア) とカ) から $e = W / Q_H$ で求める。 W は力で求まっているのであとは

Q_H を求めればよい。まず AB 間は等積だから $Q_{AB} = n C v \Delta T = 3/2 n R \Delta T$ $\Delta T = 2T$

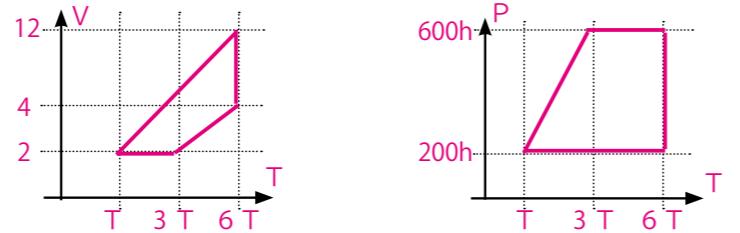
$Q_{AB} = 3 n R T$ 次に BC 間は等圧だから $Q_{BC} = n C p \Delta T = 5/2 n R \Delta T$ $\Delta T = 3T$ だから

$Q_{BC} = 15/2 \cdot n R T$ よって $Q_{AB} + Q_{BC} = 21/2 \cdot n R T = 21/2 \cdot P_1 V_1 = 42 \times 10^4 \text{ J}$ 最後に $Q_{CD} = W_{CD}$

$W_{CD} = 26.4 \times 10^4 \text{ J}$ よって足すと $Q_H = 68.4 \times 10^4 \text{ J}$

よって①より $e = 18.4 / 68.4 = 0.269 = 27\%$

ク) このサイクルを V-T、P-T グラフにおせ。(T は [K], P は [hPa] 単位)



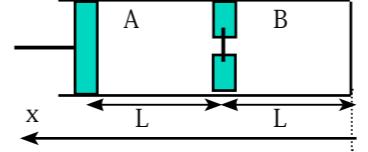
演習 断熱変化 弁付ピストン 自然膨張

B4. 热力学 ThermoDynamics No.25

▽ 実践演習 Q1

・弁付きピストン

図のように断熱壁で囲まれた断面積 S のシリンダ内が薄い断熱材で A,B に分けられている。A 側には薄い断熱材のピストンがある。仕切りには小さな弁がついていて、はじめは閉じられ、仕切りも A,B 共に長さ L に固定されている。この時 A,B の圧力は大気圧 P_0 に等しく、温度も共に T_0 である。気体は単原子理想気体と考えてよく、仕切りやピストンの摩擦は無視できるとする。はじめの仕切りの位置が $x=L$ になるように B の壁から左方向に x 軸をとる。



ア) ピストンを ΔL だけ押して止めた。 $(\Delta L < L)$

この時の A,B 内の気圧 P_A , P_B と温度 T_A , T_B を求めよ。
A のみ変化がおきる。B 側は断熱、固定されているので $P_B = P_0$, $T_B = T_0$ である。

A は断熱変化である。比熱比 $\gamma = Cp/Cv = 5/3$ である。ポアソンの公式から

$$P_0 V_0^{5/3} = P_A V_A^{5/3} \text{ より } P_0 (SL)^{5/3} = P_A (S(L - \Delta L))^{5/3} \quad P_A = P_0 \left(\frac{L}{L - \Delta L} \right)^{5/3} \quad ①$$

$$T_0 V_0^{2/3} = T_A V_A^{2/3} \text{ より } T_0 (SL)^{2/3} = T_A (S(L - \Delta L))^{2/3} \quad T_A = T_0 \left(\frac{L}{L - \Delta L} \right)^{2/3} \quad ②$$

イ) A の気体のした仕事と A の内部エネルギーの変化量を P_0 , V_0 , L , ΔL で表せ。

断熱変化だから仕事 $W = -\Delta U$ 単原子だから②より初期条件 $P_0 V_0 = nRT_0$ を用いて、

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R T_0 \left(\left(\frac{L}{L - \Delta L} \right)^{2/3} - 1 \right) = \frac{3}{2} P_0 V_0 \left(\left(\frac{L}{L - \Delta L} \right)^{2/3} - 1 \right)$$

ウ) はじめの状態に戻し、仕切りを固定したまま、弁を開いた。ピストンを ΔL だけ押し込めて止めた。AB の温度、圧力が共に T, P になった。 T, P を求めよ。

以下同様に T_0 , P_0 , V_0 , L , ΔL から必要なものを用いて表せ。

AB 全体で見れば断熱変化である。

$$P_0 V_0^{5/3} = P V^{5/3} \text{ より } P_0 (2SL)^{5/3} = P (S(2L - \Delta L))^{5/3} \quad P = P_0 \left(\frac{2L}{2L - \Delta L} \right)^{5/3}$$

$$T_0 V_0^{2/3} = T V^{2/3} \text{ より } T_0 (2SL)^{2/3} = T (S(2L - \Delta L))^{2/3} \quad T = T_0 \left(\frac{2L}{2L - \Delta L} \right)^{2/3}$$

エ) A,B に入った熱 Q_A, Q_B を求めよ。

B については定積変化 モル数が変わるから $Q_B = \Delta U = 3/2 \cdot n_B' R T - 3/2 \cdot n_B R T_0$

$$Q_B = \Delta U_B = \frac{3}{2} n B T_0 \left(\left(\frac{2L}{2L - \Delta L} \right)^{5/3} - 1 \right) = \frac{3}{2} P_0 V_0 \left(\left(\frac{2L}{2L - \Delta L} \right)^{5/3} - 1 \right)$$

A は断熱変化ではないが、全体では断熱変化だから $Q_A = -Q_B$ よって

$$Q_A = \frac{3}{2} P_0 V_0 \left(\left(\frac{2L}{2L - \Delta L} \right)^{5/3} - 1 \right), Q_B = -\frac{3}{2} P_0 V_0 \left(\left(\frac{2L}{2L - \Delta L} \right)^{5/3} - 1 \right)$$

オ) 次に最初の状態に戻し、B の気体は全て抜き、真空にした。A の温度は T_0 のままである。

この状態から弁を開き、ピストンを ΔL だけ押し込めた。A,B の温度 T' 圧力 P' を求めよ。

また、ピストンを $2L$ で固定し、弁を開いたときの A, B の温度 T'' , 圧力 P'' を求めよ。

全体でみれば断熱膨張である。定常状態になった時の圧力、温度を P' , T' とすると

$$P_0 V_A^{5/3} = P' V^{5/3} \text{ より } P_0 (SL)^{5/3} = P (S(2L - \Delta L))^{5/3} \quad P = P_0 \left(\frac{L}{2L - \Delta L} \right)^{5/3}$$

$$T_0 V_A^{2/3} = T' V^{2/3} \text{ より } T_0 (SL)^{2/3} = T (S(2L - \Delta L))^{2/3} \quad T = T_0 \left(\frac{L}{2L - \Delta L} \right)^{2/3}$$

$\Delta L < L$ だから温度圧力共に減少する。 ΔL が 0 なら T は自然膨張で変化しない。

この時は明らかに体積 2 倍だから温度が変わらないなら P は $P_0 / 2$ になる。

自然膨張

真空への膨張は

第一法則は

$0 = \Delta U =$

$3/2 n R \Delta T$

となるから

断熱かつ仕事も 0 で

温度変化はない。