

熱力学メモ

NAKATA Keisuke

20240526

熱力学

1 定数や単位の定義

1.1 アボガドロ定数 N_A

$$N_A \text{ [1/mol]} = 6.022\,140\,76 \times 10^{23}$$

0.012 kg の炭素に含まれる炭素原子の数. $N_A = 1 \text{ [mol]}$. [1, pp.1]

1.2 大気圧 1 [atm]

$$1 \text{ [atm]} = 1.013\,25 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

海面上で空気から受ける圧力の値. [1, pp.1]

1.3 絶対温度 K

$$T \text{ [K]} = t \text{ [}^\circ\text{C]} + 273.15$$

[1, pp.10]

2 状態方程式

2.1 シャルルの法則

$$\begin{aligned}\Delta V [\text{m}^3] &= \Delta t [^\circ\text{C}] \times \frac{V_{0^\circ\text{C}} [\text{m}^3]}{273.15} \\ &= \Delta T [\text{K}] \times \frac{V_{273.15\text{ K}} [\text{m}^3]}{273.15}\end{aligned}$$

温度と体積の比例則. $V_{0^\circ\text{C}} (= V_{273.15\text{ K}})$ は気体の種類や圧力, モル数によるので注意. 高圧または低温では分子間力や分子の大きさを無視できず, 近似が悪化する. [1, pp.10]

2.2 ボイル・シャルルの法則 (理想気体の状態方程式)

$$p [\text{Pa}] V [\text{m}^3] = n [\text{mol}] RT [\text{K}]$$

$R = 8.314\dots$ は気体定数. シャルルの法則, ボイルの法則, ゲイ＝リュサックの法則を組み合わせたもの. 高圧または低温では分子間力や分子の大きさを無視できず, 近似が悪化する. [1, pp.15]

2.3 ファンデルワールスの状態方程式 (実在気体の状態方程式)

$$p [\text{Pa}] = \frac{n [\text{mol}] RT [\text{K}]}{V [\text{m}^3] - n [\text{mol}] b} - a \left(\frac{n [\text{mol}]}{V [\text{m}^3]} \right)^2$$

- a は分子間力による誤差を補正するパラメータ (分子間力は密度の 2 乗に比例する).
- b は分子の大きさによる誤差を補正するパラメータ (1 mol の気体の分子を寄せ集めてた時の体積で, 固体での体積とほぼ同じ).

[1, pp.17]

2.4 ドルトンの法則

理想混合系において, 複数の気体からなる混合気体のある温度での圧力 (全圧) は, それぞれの気体の同じ体積・同じ温度での圧力 (分圧) の和に等しい. [1, pp.18]

3 熱, 仕事, 内部エネルギー

- $W [\text{J}]$: 系が外界にする仕事

- Q [J] : 系が外界から受け取る熱
- U [J] : 系の内部エネルギー

3.1 内部エネルギー

3.1.1 一般に

$$U = U(T, V, n) = [Q - W]_{OA} \text{ [J]}$$

暗に基準点 $U_0 = U(T_0, V_0, n) = 0$ を設定することで, 系の状態 $A = (T, V, n)$ における内部エネルギー U は状態変数で決定できる. [1, pp.65]

3.1.2 理想気体

$$U = nc_V T + nu_0 \text{ [J]}$$

理想気体の内部エネルギーは, 等温曲線上で一定値をとる. つまり偏微分 (T を変化させないように V を変化させたときの U の変化) $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$ である. 全微分については $\frac{dU}{dV} = \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{dV} = 0 + \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{dV} \neq 0$ であることに注意. [1, pp.67]

3.2 熱力学第 1 法則

3.2.1 一般に

ある平衡状態 A から別の平衡状態 B への変化において, その変化の経路によらず,

$$Q - W \text{ [J]} \quad \text{は一定.}$$

ただし, 一般に $W \neq Q$ であることに注意. [1, pp.36]

内部エネルギーを用いて書くと

$$\begin{aligned} [Q - W]_{AB} &= U_B - U_A = \int_A^B \left(\frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \right) = \Delta U_{AB} \text{ [J]} \\ \iff Q &= \Delta U + W \text{ [J]} \end{aligned}$$

(上式) $Q - W$ は経路によらず一定なのだから, ΔU_{AB} は A と B の状態のみで決まる. [1, pp.66]

(下式) 両辺の微小な変化を考えると

$$d'Q = dU + d'W = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV \text{ [J]}$$

dU は全微分だが, $d'Q, d'W$ は単に微小量でしかないことに注意. [1, pp.75]

3.2.2 サイクル

$$W = Q \text{ [J]}$$

サイクルとは、同じ平衡状態へ戻ってくる過程である。[1, pp.34]

3.2.3 自由膨張

$$Q = W = 0 \text{ [J]}$$

なぜなら：自由膨張は真空への膨張なので抗力となる圧力がないため仕事 $W = 0$ 。さらに、実験によって温度変化がないこと、つまり $Q = 0$ が確かめられている。[1, pp.53]

3.2.4 準静的等温過程

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ [J]}$$

(Ref: 3.5.2 等温過程).

なぜなら：自由膨張（温度変化がない）の状態変化を逆に戻す準静的等温過程を考えてつなぎ合わせ、サイクルを作る。サイクルにおいては $Q - W = 0$ であり、自由膨張において $Q = W = 0$ は分かっているから、 $Q - W = [Q - W]_{\text{自由膨張}} + [Q - W]_{\text{準静的等温過程}} = 0 + [Q - W]_{\text{準静的等温過程}} = 0$ 。よって $[Q = W]_{\text{準静的等温過程}}$ 。[1, pp.56]

3.3 熱容量とモル比熱

- $C \text{ [J/K]} = \frac{Q \text{ [J]}}{\Delta T \text{ [K]}}$: 熱容量
- $c \text{ [J/(mol K)]} = \frac{C \text{ [J/K]}}{n \text{ [mol]}}$: モル比熱

熱容量は系の温度を ΔT 上昇させるために必要な熱 Q を決定する比例係数。モル比熱は 1 [mol] あたりの熱容量。

定積過程と定圧過程では、 ΔT が同じであっても到達する状態が異なるので、熱容量・比熱の値は異なる。定積過程の熱容量とモル比熱は C_V, c_V 、定圧過程の熱容量とモル比熱は C_p, c_p と表記する。[1, pp.38]

3.4 準静的過程の吸熱

$$Q [\text{J}] = \int_{T_1}^{T_2} C \left(T, V, n, \frac{\partial V}{\partial T} \right) dT$$

温度が T_1 から T_2 に変化する準静的過程で系が吸収する熱量 Q は、その過程中の温度 T における熱容量 $C(T, V, n, \frac{\partial V}{\partial T})$ を T で積分することで与えられる. [1, pp.44]

3.5 準静的過程の仕事

$$W [\text{J}] = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V, n) dV$$

体積が V_1 から V_2 に変化する準静的過程で系が外界にする仕事 W は、その過程中の体積 V における圧力 $p(T, V, n)$ を V で積分することで与えられる.

なお、これは pV 図での準静的過程の線の下側の面積にあたる. 過程がサイクルになっている場合、系が外界にする仕事は、サイクルが囲む面積にあたり、これは一般に正である (系は外界から熱を受け取って外界に仕事をしながらもとの状態に戻る). [1, pp.48]

3.5.1 定圧過程

$$W [\text{J}] = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V, n) dV = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

「 $= p(V_2 - V_1)$ 」は定圧過程 (p が一定) より. 「 $= nR(T_2 - T_1)$ 」は理想気体 ($p = \frac{nRT}{V}$) より. [1, pp.48]

3.5.2 等温過程

$$W [\text{J}] = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V, n) dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

「 $= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$ 」は等温過程 (T が一定) かつ理想気体 ($p = \frac{nRT}{V}$) より. [1, pp.49]

3.5.3 断熱過程

断熱過程かつ理想気体において

$$W [\text{J}] = -nc_V(T_2 - T_1)$$

この断熱過程が定積過程でなくても c_V を使って良い.

なぜなら: (p_1, V_1, T_1) を始点として, まず断熱過程で (p', V_2, T_2) に変化させ, 次に定積過程で (p'', V_2, T_1) に変化させ, 最後に等温過程で (p_1, V_1, T_1) に変化させることでサイクルを作る.

- サイクルでは $Q = W (= 0)$ (Ref: 3.2.2 サイクル)
- 断熱過程では $Q = 0$
- 定積過程では $Q = nc_V(T_1 - T_2)$ (Ref: 3.4 準静的過程の吸熱 ※ $T_2 \rightarrow T_1$ という変化であることに注意), $W = 0$
- 等温過程では $Q = W (= nRT \ln \frac{V_1}{V_2})$ (Ref: 3.2.4 準静的等温過程 ※ $V_2 \rightarrow V_1$ という変化であることに注意)

であるから, $[Q - W]_{\text{断熱過程}} + [Q - W]_{\text{定積過程}} + [Q - W]_{\text{等温過程}} = -W_{\text{断熱過程}} + nc_V(T_1 - T_2) = 0$.
[1, pp.61]

3.6 ポアソンの法則

断熱過程かつ理想気体において

$$TV^\beta = \text{const.}$$

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

ただし $\beta = \frac{R}{c_V}, \gamma = \frac{c_p}{c_V}$. [1, pp.58]

参考文献

[1] 菊川芳夫. 熱力学. 講談社基礎物理学シリーズ; 3. 講談社, 11 2010.