

# 熱力学メモ

NAKATA Keisuke

20240526

## 熱力学

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]

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]

絶対温度 K

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

[1, pp.10]

シャルルの法則

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

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]

### 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]

### 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]

### 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]

### 熱と仕事の等価性

- $W [\text{J}]$  : 系が外界にする仕事
- $Q [\text{J}]$  : 系が外界から受け取る熱
- $L [\text{J}]$  : 外界から系に加えられる力学的仕事 (ここでは  $W$  とは区別する)

サイクルにおいて、

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

ただし、非サイクルにおいては、系の状態が変化するため、一般に  $W \neq Q$  である。[1, pp.34]

## 熱力学第 1 法則

ある平衡状態から別の平衡状態へ変化するとき、 $Q - W$  という値はその経路によらず一定値となる。[1, pp.37]

## 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  $\Delta T$  だけ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、 $\Delta T$  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]

## 外界にする仕事

$$W \text{ [J]} = p_e \text{ [Pa]} \Delta V \text{ [m}^3\text{]}$$

- $W$ : 系が外界に対してする仕事
- $p_e$ : 外界から系に作用する圧力
- $\Delta V$ : 系の体積の変化

系が  $p_e$  に抗して  $\Delta V$  だけ膨張したときに外界にする仕事。

これは、仕事が力と距離の積であることと、圧力が単位面積あたりの力であることから導ける。[1, pp.46]

## 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]

## 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)。

ここで、定圧過程 ( $p$  が一定) かつ理想気体 ( $p = \frac{nRT}{V}$ ) を考えると、

$$W [\text{J}] = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

となる。つまり、定圧過程で理想気体のする仕事は、圧力と体積差の積、もしくは物質量と温度差 (と気体定数) の積となる。

また、定温過程 ( $T$  が一定) かつ理想気体 ( $p = \frac{nRT}{V}$ ) を考えると、

$$W [\text{J}] = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となる。つまり、定温過程で理想気体のする仕事は、温度と対数体積比の積となる。[1, pp.48]

## 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.