

物理学概論第二中間対策

ツンツン

2023 年 9 月 1 日

目次

1	熱力学第一法則とその利用	I
1.1	熱力学第一法則	I
1.2	定圧変化と定積変化	II
1.3	等温変化と断熱変化	III
1.4	気体の断熱自由膨張と永久機関	III
2	理想気体でのモル熱容量	IV
2.1	定積モル熱容量	IV
2.2	定圧モル熱容量	IV
2.3	デュロン-プティの法則	IV
3	熱力学第二法則	IV
3.1	可逆変化と不可逆変化	V
3.2	熱力学の第二法則	V
4	熱機関とその効率	V
4.1	熱機関	V
4.2	カルノー・サイクル	VI
5	Entropy	VI

1 熱力学第一法則とその利用

この章では熱力学第一法則と定圧, 定積変化等の高校でもやったような熱力学について触れていく. 新しい分野であるが, 高校の復習と思って肩の力を抜いて学んでいこう.

1.1 熱力学第一法則

物体 (系) が外部 (環境) と熱のやり取りをしたり, 外部への仕事をしたりされたりしている時のエネルギー保存則を熱力学第一法則という.

熱力学第一法則は以下の通りに表すことができる。

外部から物体に熱 $Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}}$ が入り、外部が物体に仕事を $W_{\text{系} \leftarrow \text{外}}$ をした時に、その前後のでの物体の内部エネルギー U の変化は

$$U_{\text{後}} - U_{\text{前}} = Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} + W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} \quad (1)$$

と表すことができる。

物体が外部に熱 $Q_{\text{外} \leftarrow \text{系}}$ が出たとき、

$$Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = -Q_{\text{外} \leftarrow \text{系}} < 0$$

同様に物体が外部に仕事 $W_{\text{外} \leftarrow \text{系}}$ をしたとき、

$$W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = -W_{\text{外} \leftarrow \text{系}} < 0$$

熱力学第一法則を微小量の形で表すと

$$\Delta U = \Delta Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} + \Delta W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} \quad (2)$$

となる。なお出入りする熱と仕事は状態変化の経路により異なるので、熱と仕事は始状態と終状態では決まらない。^{*1}

1.2 定圧変化と定積変化

物体の圧力が一定な状態で起こる温度と体積変化のことを定圧変化という

定圧変化における外部にした仕事は以下のように表すことが出来る^{*2*3}

$$\Delta W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = -p\Delta V \quad (3)$$

これにより定圧変化における熱力学第一法則は次のように表すことができる。

$$\Delta U = \Delta Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} - p\Delta V \quad (4)$$

実際に定圧変化において気体の体積が V_1 から V_2 に変化したときに外部が気体にする仕事は、次のように表せる。

$$W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = -p(V_2 - V_1) \quad (5)$$

定圧変化以外の変化では、圧力は p は体積 V の変化により変わるので微小区間に分けて考える。気体の体積が V_1 から V_2 へゆっくりと変化していくとき、外部が気体にする仕事 $W_{\text{系} \leftarrow \text{外}}$ は、各微小変化での仕事の和、つまり

$$W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = - \sum_i p_i \Delta V_i$$

における $\Delta V_i \rightarrow 0$ における極限すなわち次のように表すことができる。^{*4}

$$W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (6)$$

^{*1} 目的地に向かうために直線距離で移動するか縦横縦横と移動するのでは距離が違うでしょみたいなもん

^{*2} 式の導出は p174 例題 1 参照

^{*3} 体積が減れば ΔV が負になるって考えれば分かりやすいのかもね。

^{*4} 区分求積法を用いた。

定積変化

物体の体積が一定である状態での温度と圧力の変化を定積変化という。この時体積が変化しないのだから外部は物体に仕事をしない ($W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = 0$)。したがって熱力学第一法則の式より、

$$\Delta U = \Delta Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} \quad U_{\text{後}} = U_{\text{前}} + Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} \quad (7)$$

1.3 等温変化と断熱変化

物体の温度を一定にしたまま、物体の体積や圧力を変化させる場合を等温変化という。^{*5}

断熱変化

外部との熱の移動が無視できる状況下での物体の状態変化を断熱変化という。つまり $\Delta Q_{\text{系} \leftarrow \text{外}} = 0$ であるので熱力学第一法則の式より、

$$\Delta U = \Delta W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} \quad U_{\text{後}} = U_{\text{前}} + W_{\text{系} \leftarrow \text{外}} \quad (8)$$

また理想気体の断熱変化では次の式が成り立つ

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const.} \quad (9)$$

この γ は $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ を満たすものとする。

1.4 気体の断熱自由膨張と永久機関

以下の図のような一方に気体を入れ、もう一方が真空の断熱材で囲まれた容器を考える。

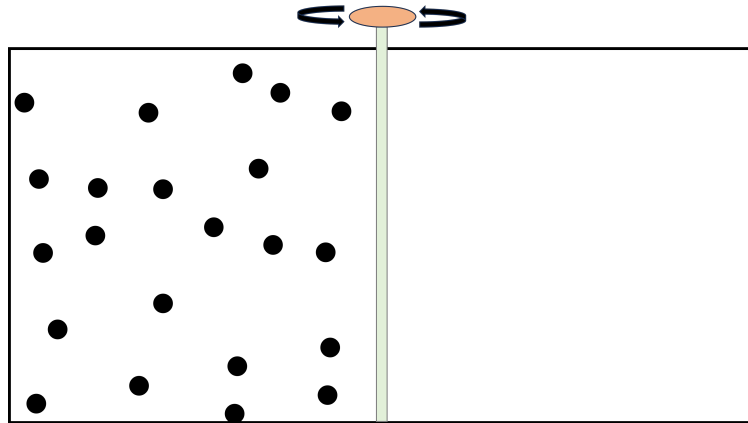


図1 こんな状態

この容器の中央部分の扉を回転させ、もう一方の真空部分に膨張させる。この現象を断熱自由膨張という。理想気体であればこの断熱自由膨張により気体の温度が上昇することはない^{*6}

理想気体とは状態方程式 $pV = nRT$ を満たし、内部エネルギーが温度だけの関数である仮想の気体とする。

二種類の永久機関 ～ 熱力学の儚い夢 ～

^{*5} 気体の内部エネルギーが一定であるって書こうとしたが実在気体だとそうとも限らないっぽいので、書くのは控えた

^{*6} 実在だと若干温度が上昇するらしい

人間は昔から、外部からのエネルギー供給なしに、いつまでも仕事を行う、つまり永久機関というものを発明しようと努力してきたが、誰一人成功しなかった第一種の永久機関と呼ばれるものは、外部に仕事を行う以外に何も作用を行わないものである。

また一つの熱源から熱を取り、これを全て仕事に変えるような永久機関を第二種の永久機関という。この永久機関は熱力学第一法則には従うが、熱力学第二法則には矛盾するため実在しない。^{*7}

2 理想気体でのモル熱容量

皆さんはモル熱容量を覚えているだろうか、そうですね懐かしいですね。ここではそんなことを触れていく。とはいえそこまで触れることはないですが。

2.1 定積モル熱容量

理想気体の一モル当たりの熱容量を考える。熱容量とは「熱容量」= $\frac{\text{「加えた熱}\Delta Q\text{」}}{\text{「温度上昇}\Delta T\text{」}}$ であるから、これを用いて定積モル熱容量を C_V と、仕事 W が 0 であることから次のように表すことが出来る。

$$C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (10)$$

2.2 定圧モル熱容量

定圧変化の時の熱力学第一法則の式を変形することと、定積モル比熱を用いることで、次の関係性がわかる (C_p は定圧モル熱容量)。

$$C_p - C_V = R = 8.31 \text{ (J/K} \cdot \text{mol)} \quad (11)$$

この関係はマイヤーの関係と呼ばれる。

定圧モル熱容量及び定積モル熱容量は気体が何個の原子と結合しているかで変化し、例として単原子分子では

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad (12)$$

である。

2.3 デュロン-プティの法則

今までは理想気体のモル熱容量について考えてきたが、固体元素の場合はその元素の種類問わずに、モル熱容量は $3R \approx 25 \text{ (J/K} \cdot \text{mol)}$ である。これをデュロン-プティの法則といい、この現象は各原子のポテンシャルエネルギーと熱エネルギーがそれぞれ $\frac{3}{2}kT$ となるからである。($k = \frac{R}{N}$)

3 熱力学第二法則

熱力学の第二法則を見ていこう、熱力学の第二法則を学ぶ前に今日は可逆変化と不可逆変化について知っておこう。

^{*7} まさかこんな永久機関について聞いてくる変なテストはねエよな？

3.1 可逆変化と不可逆変化

例えば、動画を撮ってみて、その動画を逆再生してみよう。その映像が実際にありうることならその現象は可逆といい、ありえないなら、その現象は不可逆である。^{*8*9}

熱力学において不可逆変化の一つには、高温の物体が低温の物体への熱の移動である。この現象自体は、今までの経験則的にわかるであろう。逆を考えてみよう、常温の空気中にコップにある冷たい水を考えてみよう。水が熱を空気に渡し、ひとりでに氷になるであろうか?いやない。つまりこの現象は不可逆変化である。^{*10}

3.2 熱力学の第二法則

熱が関与する不可逆変化の起こる向きについて関与した法則が、熱力学の第二法則である。熱力学の第二法則には二つの表現があり、同等である。

クラウジウスの表現 熱が他のところでの変化を伴わずに、低温の物体から高温の物体に映ることはない。

トムソンの表現 一つの熱源から取り出された熱が、他のところでの変化を伴わずに、全て仕事に変換されることはない。

4 熱機関とその効率

我々の生活に欠かせない車や、石炭等を用いて動かす火力発電など、熱機関とは人間の進歩に大きくかかわっているものである。そんな熱機関について学んでいく。

4.1 熱機関

外部から熱を供給されて仕事を行う装置を熱機関という。知っての通り熱機関は多くのものに使われていて、現代社会の産業発展には欠かせないものである。

熱機関としては、熱 Q をなるべく多くの仕事 W に変えられるものがよい^{*11}

熱 Q が仕事 W になる割合 $\frac{W}{Q}$ を熱機関の効率という。

ここからは熱機関の構成要素について考えていこう。一般に熱機関には三つの構成要素がある

(I) 熱を放出する高温熱源

(II) 水蒸気を冷却する低温熱源

(III) 水蒸気のように膨張と収縮して、外部に仕事をする作業物質

熱機関には高温熱源 (温度 T_H) と低温熱源 (温度 T_L) そして作業物質の三要素があり、作業物質はある状態からスタートし、再び元の状態に戻るという循環過程 (サイクル) を行う。サイクルの間に作業物質は高温熱源から熱 Q_H を受け取り、一部を仕事 W に変え、残りの熱 $Q_L = Q_H - W$ は低温熱源に放出する。したがってこの熱機関の効率 η は次のように表すことができる。

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \quad (13)$$

^{*8} 独楽を例に上げると、止まった独楽がいきなり回転するなんてありえないでしょう、そういう現象のを不可逆という

^{*9} ひんしになったポケモンがいきなり回復するなんてないやろ、それが不可逆

^{*10} この現象が成り立ったら今の世界はどうなってるのやら

^{*11} そりゃそうだ、めちゃくちゃ熱を与えないと全く仕事をしないものよりも、少しの熱で動くものがエコであり、良い。当然のことである。

4.2 カルノー・サイクル

ここではカルノーが考えた、等温膨張、断熱膨張、等温圧縮、断熱圧縮を用いた熱機関についてみていこう。

以下では気体は理想気体であり、シリンダーに入ってるものとする。また気体の量は 1 mol であるとする。

(1) シリンダーを温度 T_H の熱源に接触させながら、作業物質を膨張させると、作業物質は熱 Q_H を受け取って、状態 I (p_1, V_1, T_H) から状態 II (p_2, V_2, T_H) に等温膨張させたとする。この時 p, V はお互いに反比例の関係があるので、 p は減少する。また作業物質が行った仕事 W_1 は等温変化であることから熱 Q_H と等しい、このことから以下の計算式より W_1 が計算できる。

$$Q_H = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT_H \log \frac{V_2}{V_1} \quad (14)$$

(2) シリンダーを熱源から離して、作業物質を断熱膨張させ状態 II (p_2, V_2, T_H) から状態 III (p_3, V_3, T_L) にする。この時外部に仕事 W_2 を行うので温度は低下する。断熱変化であるから、仕事は次のように表すことができる。

$$W_{2(\text{外} \rightarrow \text{系})} = U(T_H) - U(T_L) \quad (15)$$

(3) 今度はシリンダーを温度 T_L の熱源にあて、ゆっくりと作業物質を圧縮する。状態 III (p_3, V_3, T_L) から状態 IV (p_4, V_4, T_L) に等温圧縮する。体積が減少するため、仕事は負 ($W_3 < 0$) である。また熱 Q_L は $W_3 = -Q_L < 0$ である。よって次のように表すことが出来る。

$$W_3 = -Q_L = RT_L \log \frac{V_4}{V_3} \quad (16)$$

(4) シリンダーを熱源から離し、作業物質を断熱圧縮する、作業物質を状態 IV (p_4, V_4, T_L) から状態 I (p_1, V_1, T_H) にする。この時の仕事 W_4 は次のようになる。

$$W_4 = U(T_L) - U(T_H) \quad (17)$$

よって一サイクルによって生じる仕事の和は、

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = Q_H - Q_L = R(T_H - T_L) \log \frac{V_2}{V_1} \quad (18)$$

となり^{*12}、この熱機関の効率 $\eta = \frac{W}{Q_H}$ は次のように表すことができる。

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (19)$$

5 Entropy

Transcendental

minds ...un...leash...the...

Exponential!

En...tro...py...! [1]

^{*12} 証明は付録に記す

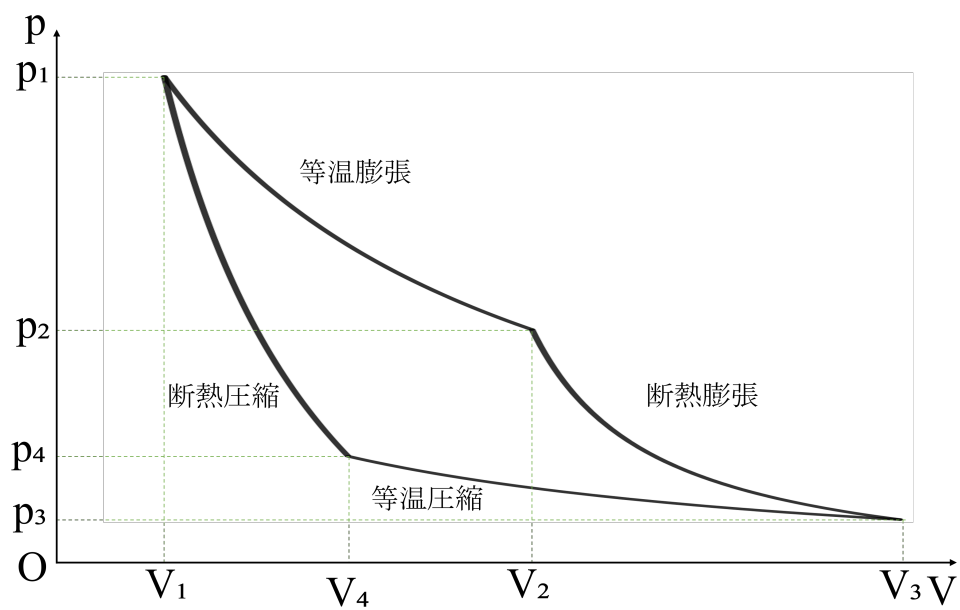


図2 カルノー・サイクルの例

参考文献

- [1] Exponential Entropy～指数崩壊～(アレキ天動編 3 層 BGM 歌詞翻訳) <https://jp.finalfantasyxiv.com/lodestone/character/1912534/blog/3086905/> 最終閲覧 2023/9/1