

Smart and Human

常翔学園

摂南大学



工業熱力学 I

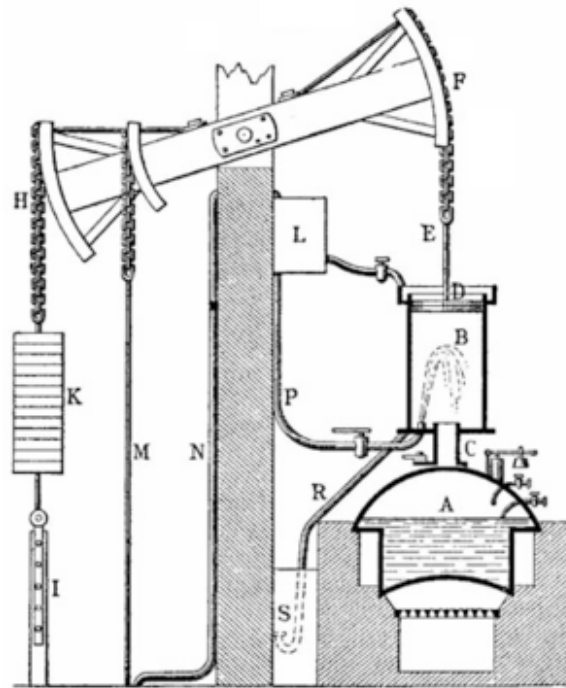
熱力学第1法則(2)

Lec.05

閉じた系のエネルギー保存則
内部エネルギー

このテーマの目標

- 熱と内部エネルギーとは何かを明確に説明できる
- 閉じた系の熱力学第1法則を用いて、熱、内部エネルギー、仕事の計算ができるようになる



出典: http://fr.wikipedia.org/wiki/Thomas_Newcomen (2015.03.10参照)

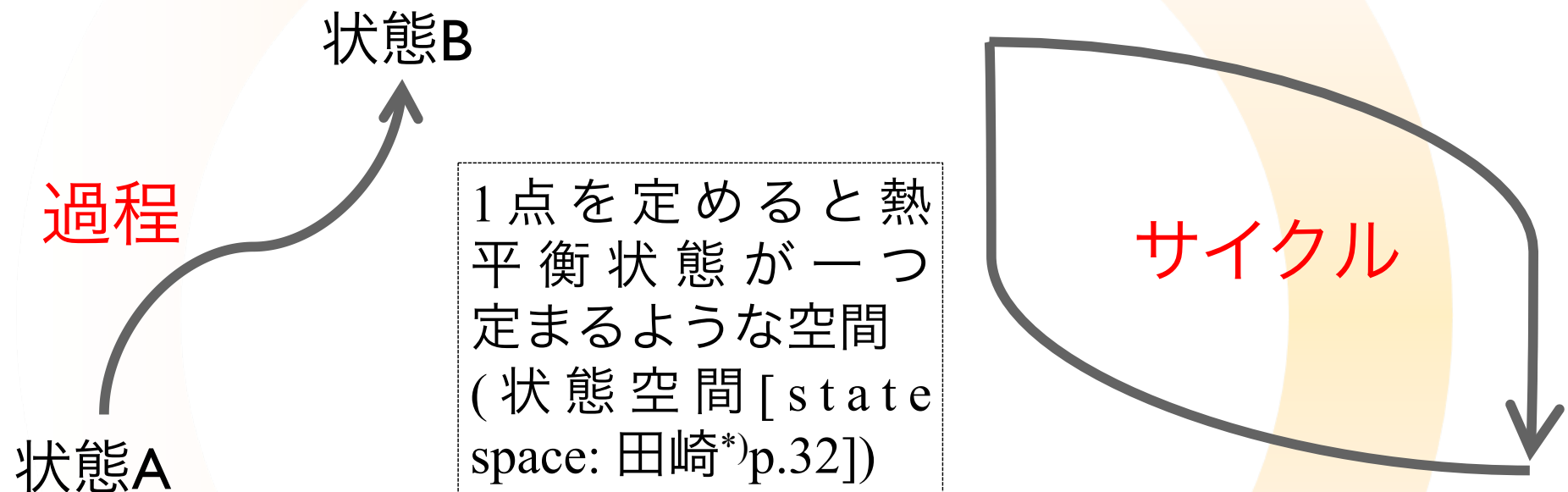
容器の内部の体系に影響を及ぼすのが、壁を動かすか（壁を動かしたり、かくはん機を動かしたりすることがこれに含まれる）、外の遠隔作用を及ぼす物体を動かす以外には不可能であるとき、容器の壁を断熱壁(adiabatic wall)であると呼ぶ。（原島^{*}），p.11）

“熱”を定義する前に”断熱”壁が定義されていることに注意

^{*}）原島，“熱力学・統計力学”，培風館，1978.

過程とサイクル, 断熱過程

系がある状態から別の状態へと変わるときこれを**過程(変化)**と呼び、特にある状態から変化を続けて最終的に最初の状態に戻るような過程を**サイクル**と呼ぶ。



“断熱壁で(体)系を囲んでこれに変化を起こさせるときこの変化を**断熱変化**と呼ぶ。”(原島, p.11)

*) 田崎晴明, 熱力学 現代的な視点から, 培風館, 2000.

“一つの(体)系(閉じた系)について、これをその一つの(熱)平衡状態から他の(熱)平衡状態に断熱過程によって移すときなされる外からの仕事の総量はこの移す断熱過程の種類によらないで一定の値を持つ.”(原島p.12)

(断熱過程の例)

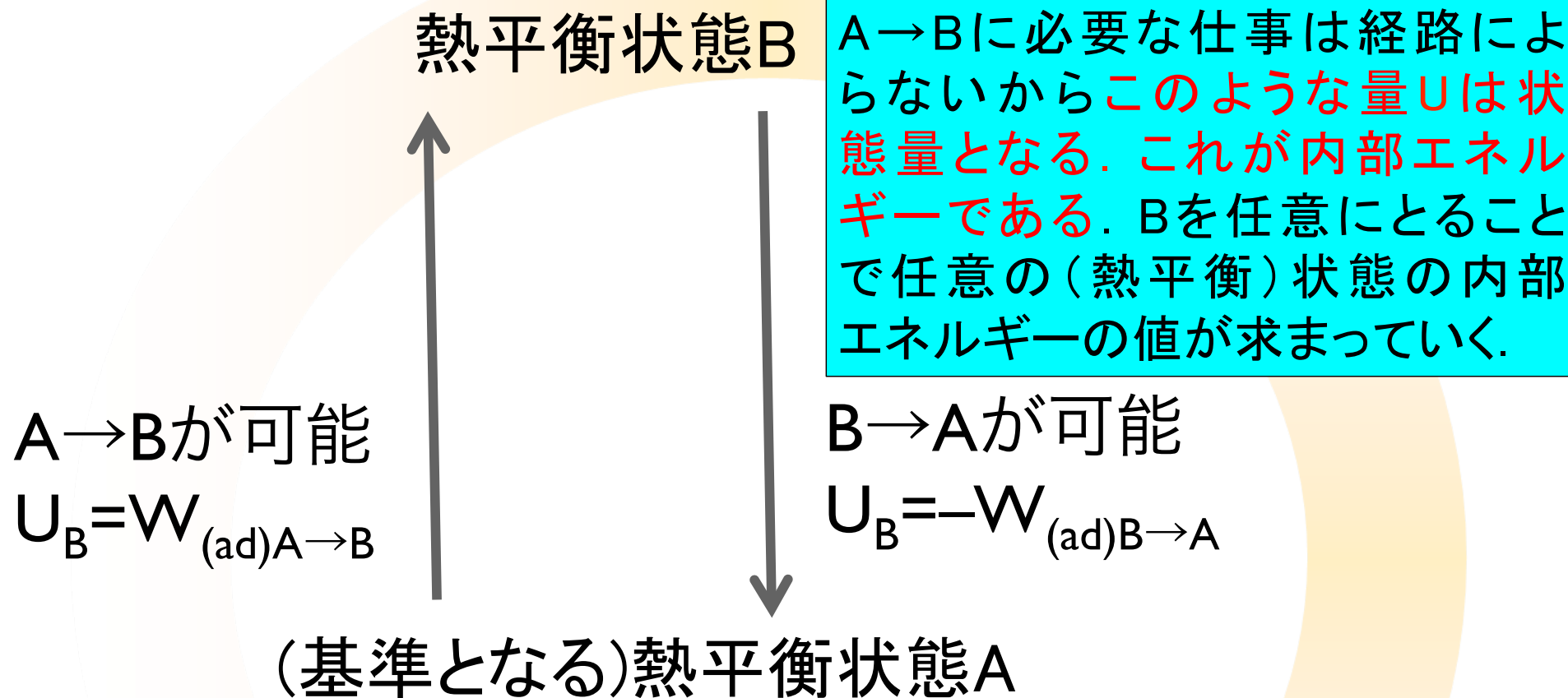
内部に電流を流す.

容器を振る.

内部に設置した羽車をまわす.

.....

内部エネルギーUの定義

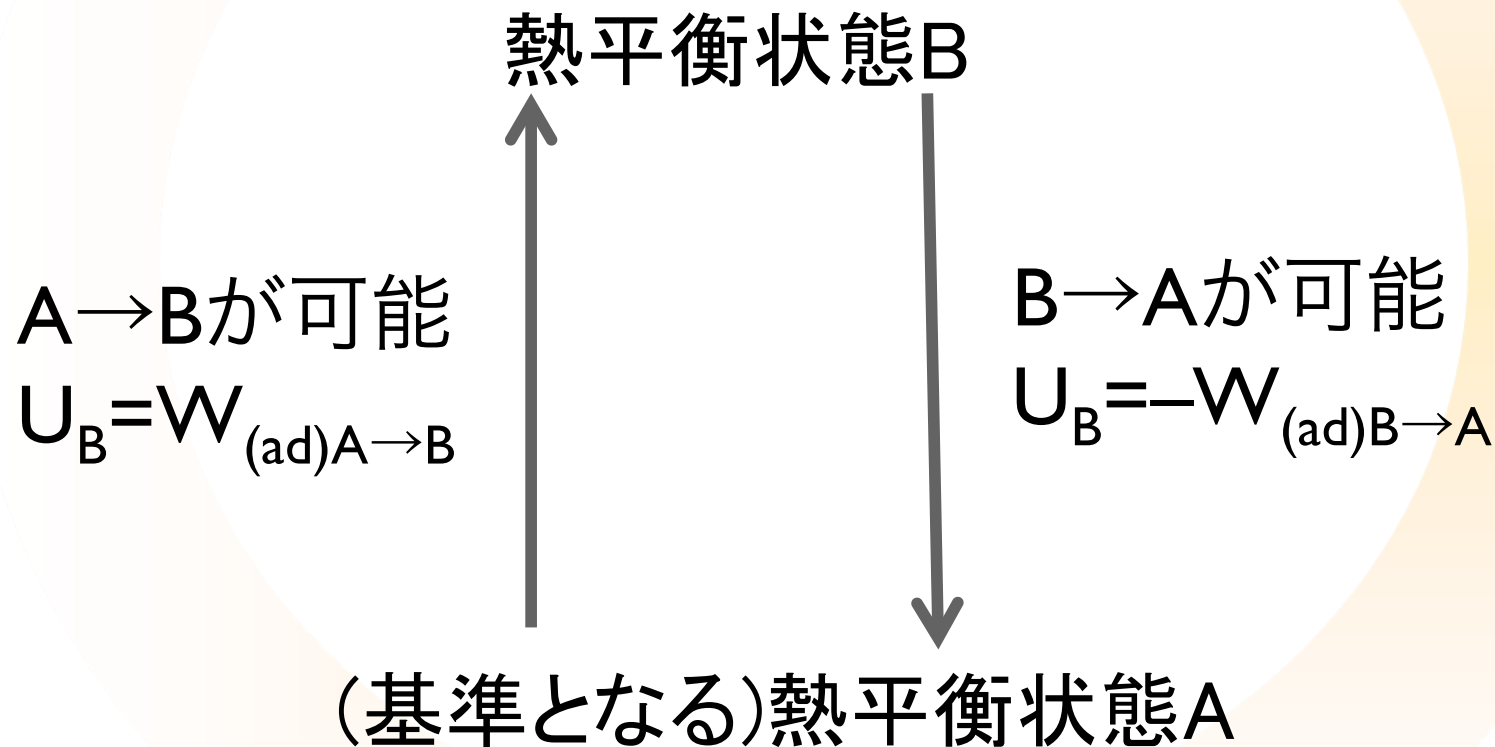


一般にはこれらのどちらか一方が可能であると期待してよい(一種の熱力学の要請[田崎p.58])

内部エネルギーUの定義

■ 練習問題1

先ほどの定義で $A \rightarrow B$, $B \rightarrow A$ の両方が可能なとき $W_{(ad)A \rightarrow B} = -W_{(ad)B \rightarrow A}$ が成立し、結局定義される U_B の値には変化がないことを証明せよ.



内部エネルギーUの定義

■ 練習問題1

先ほどの定義で $A \rightarrow B$, $B \rightarrow A$ が成立し、結局 $U_B = -W_{(ad)B \rightarrow A}$ が成立し、結果が一致することを証明せよ。

解答

もしこの等式が成立しないと仮定すると、BからAを経由してBに再び戻るサイクル(断熱変化)を考えたとき、 $W_{(ad)B \rightarrow A} + W_{(ad)A \rightarrow B}$ は0ではない。一方Bという状態から何もしないという断熱変化では仕事は0であるから、熱力学第1法則に矛盾する。(証明終)

$A \rightarrow B$ が可能
 $U_B = W_{(ad)A \rightarrow B}$

$B \rightarrow A$ が可能
 $U_B = -W_{(ad)B \rightarrow A}$

(基準となる)熱平衡状態A

断熱過程における関係式

熱平衡状態B → 熱平衡状態C

(基準となる)熱平衡状態A

$$W_{(ad)A \rightarrow B} + W_{(ad)B \rightarrow C} = W_{(ad)A \rightarrow C}$$

従って

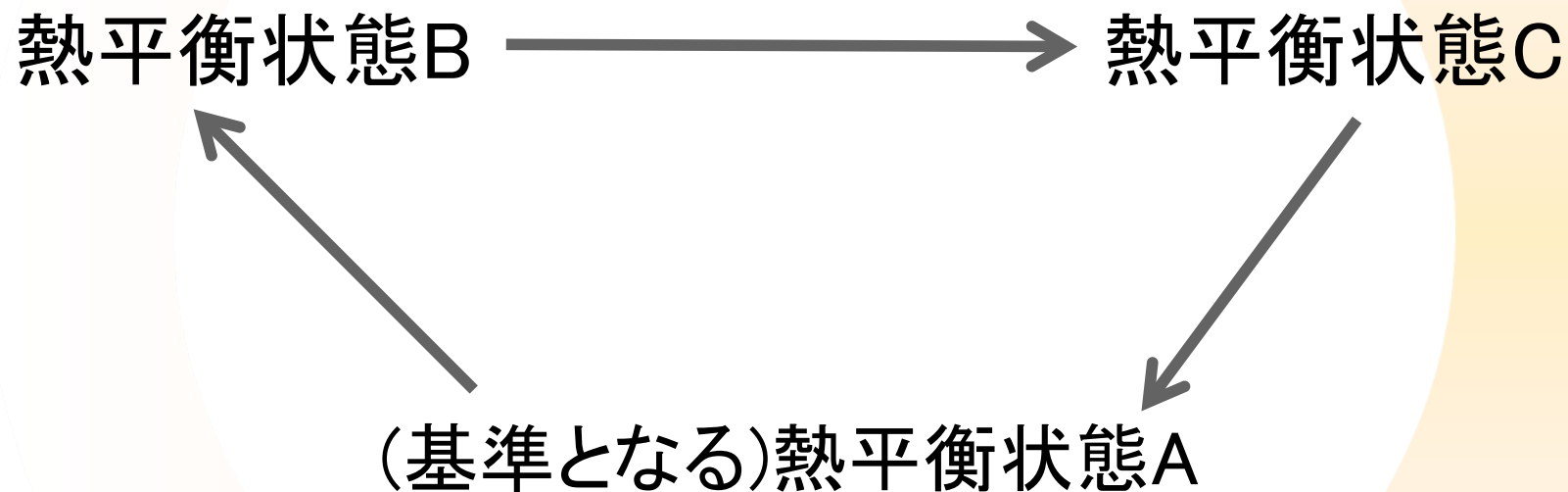
$$U_B + W_{(ad)B \rightarrow C} = U_C \text{ より}$$

$$U_C - U_B - W_{(ad)B \rightarrow C} = 0$$

断熱過程における関係式

■ 練習問題2

先ほどの式で $A \rightarrow B$ は可能だが、 $A \rightarrow C$ が不可能なときでも
 $U_C - U_B - W_{(ad)B \rightarrow C} = 0$ が成立することを証明せよ。



断熱過程における関係式

■ 練習問題2

先ほどの式で $A \rightarrow B$ は可逆

$U_C - U_B - W_{(ad)B \rightarrow C} = 0$ が成立

解答

$B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow B$ のサイクルを考える. このとき熱力学第1法則と内部エネルギーの定義から

$$W_{(ad)B \rightarrow C} + W_{(ad)C \rightarrow A} + W_{(ad)A \rightarrow B}$$

$$= W_{(ad)B \rightarrow C} - U_C + U_B = 0$$

が導かれる. (証明終)

熱平衡状態B

熱平衡状態C

(基準となる)熱平衡状態A

熱平衡状態BとCの間を断熱でない一般の過程で結ぶとき

$$U_C - U_B - W_{B \rightarrow C} \neq 0$$

である. ここで U_B, U_C はB, Cが熱平衡状態であれば定義でき,
 $W_{B \rightarrow C}$ も力学的に定義できるが $W_{B \rightarrow C}$ は一般にその過程に依
存することに注意せよ. この式から内部エネルギーの変化
 $\Delta U_{B \rightarrow C} = U_C - U_B$ はもはや仕事だけでは説明できないので, 仕
事以外のエネルギーの移動の形態として熱を定義し, その形
態による移動の総量である熱量 Q を以下のように定義する.

$$Q_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} - W_{B \rightarrow C}$$

閉じた系の熱力学の第1法則

系がした仕事を正にとって

$$Q = \Delta U + W$$

もしくは微小変化に対して形式的に

$$\delta Q = dU + \delta W$$

と書く. これらの式は始点と終点が熱平衡状態でありさえすれば成立することに注意すること.

ここで d は U のような状態量の微小変化(完全微分)を表し, δ (d' 等々、書き方は研究者によって異なる)は過程(経路)に依存する量の微小変化(不完全微分)を表している. [積分のはなし後編で解説. また第2法則の回で改めてこの件について説明予定.]

閉じた系の熱力学の第1法則

■ 練習問題3

熱力学第1法則から一般に仕事 W は過程(状態空間上の経路)に依存することが説明されるが, 熱量も過程に依存することを示し, 従って微小変化の式

$$\delta Q = dU + \delta W$$

の表式が妥当であることを説明せよ.

解答

Q が経路に依存しないと仮定すると, 内部エネルギーの議論を参照して $Q = \Delta P$ と表せるような状態量 P が存在する. このとき熱力学の第1法則

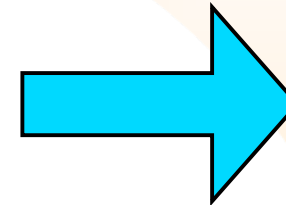
$$Q = \Delta U + W$$

$$W = \Delta P - \Delta U = \Delta(P - U)$$

すると, この W は始点・終点の $P-U$ のみによって決まるので, 経路によらなくなり, 第1法則に矛盾する. (証明終)

閉じた系の熱力学第1法則の別表現(教科書)

熱を入力 δQ



内部エネルギーが変化 dU

外部へ仕事 δW

$$\delta Q = dU + \delta W$$

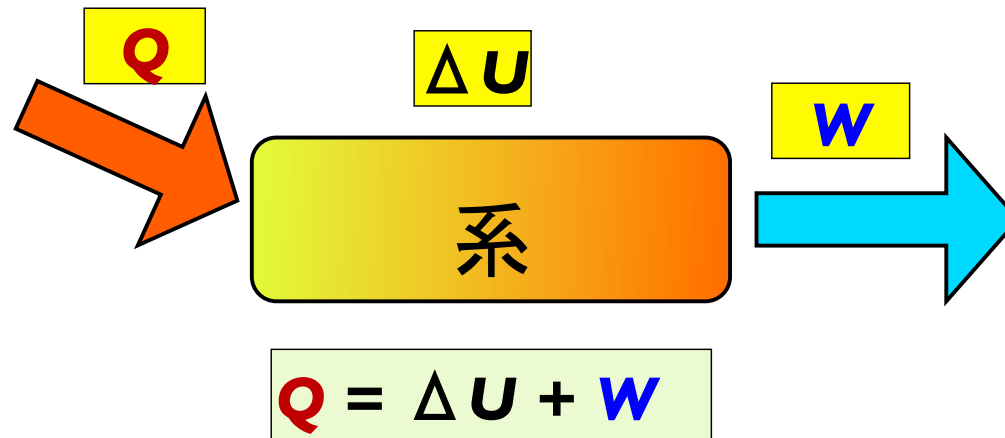
熱力学第1法則(エネルギー保存則)

熱は本質的に仕事と同じエネルギーの一形態であり, 仕事を熱に変えることもできるし, その逆も可能である

閉じた系の第1法則

■ 練習問題4

あるガスが 20.9 kJ の熱を受けて 7.36×10^3 J の仕事をした. この過程において内部エネルギーにはどのような変化があったか求めよ.



解答

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W \\ &= 20.9 \times 10^3 \text{ [J]} - 7.36 \times 10^3 \text{ [J]} = 13.5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

閉じた系の全エネルギーについての第1法則

閉じた系そのものの運動エネルギー・位置エネルギーといった内部エネルギー以外の系の力学的エネルギーとの変化 $\Delta \zeta$ を生み出す仕事 $-W_{\zeta}$ が系外から与えられたとすると、これらの量はニュートンの力学の法則で評価できて、

$$-W_{\zeta} = \Delta \zeta \rightarrow 0 = \Delta \zeta + W_{\zeta}$$

が成立する。系の全エネルギー $E_t (= U + \zeta)$ を定義し、 $W + W_{\zeta}$ を改めて W と再定義すると、先ほどの式 $Q = \Delta U + W$ と足し合わせて

$$Q = \Delta E_t + W$$

あるいは微小変化について以下の式が成立する。

$$\delta Q = dE_t + \delta W$$

熱力学第1法則とエネルギー保存則

テキストのように同一視する立場もあるが、本講義では以下の比較的新しい視点を紹介しておく。

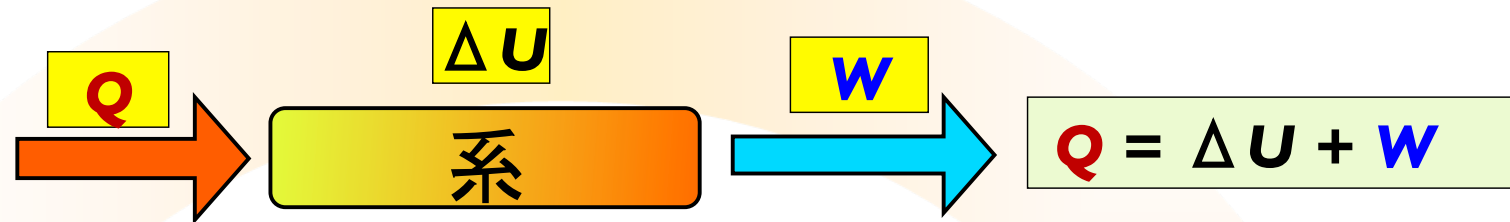
“熱力学第1法則は力学的エネルギー保存の法則にすぎないとよく言われるが、力学的エネルギー保存の法則に（熱平衡状態を1つ与えれば、微視的には分子が数々の状態を取りうるにも関わらず、内部エネルギーという1つの巨視的状态量を導くような[石田補足]）統計的考えを入れたものが熱力学第1法則である。”（原島p.13）

特に

”閉じた系とともに動く（系の重心からみた）観測者からみたエネルギーバランス式がいわゆる熱力学第1法則である。”

小テスト 問1・問2のヒント

問1, 2



問2ではUが状態量であることを考慮し, ΔU の和が0を使う.
各過程で Q , ΔU , W がどうなるか, 表を書くといよい.

過程	Q	ΔU	W
No. 1			
No. 2			
No. 3			
各列の和			

問3

