熱力学第一法則とその応用

§1. 熱力学第一法則とその意味
§2. 熱力学的変化（過程）における仕事の計算法
§3. 熱力学的変化とそれぞれの関係式
§4. 理想気体の比熱

Filename=thermodynamics-1st-law-summary20160118A.ppt

R. Okamoto (Emeritus prof., Kyushu Inst. of Tech.)

§ 1.熱力学第一法則とその意味

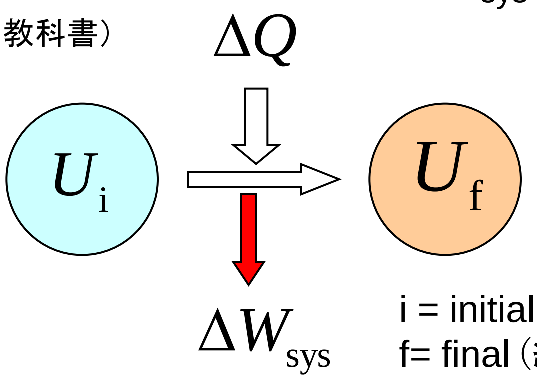
熱力学第1法則は熱と仕事を含む一般化されたエネルギー保存則であり、ジュール（1843年）、マイヤー（1842年）、ヘルムホルツ（1847年）により独立の発見された。
熱力学的変化が起こる際には、必ず満たされる条件（必要条件）である！

＜残念なことに、熱力学第1法則の具体的内容については、教科書(文献）により一見異なる複数の説明がされていて、初学者には混乱を与える可能性がある。それぞれ長所、短所がある。従って、使用する教科書(文献）において、関係する物理量の定義にまず注意するべきである。＞

<以下、特に断らない限り、文字式Qは熱の仕事当量がかかるエネルギーの次元をもつことを意味する。>

説明1：力学的仕事としては系(system)が外界に行うものに注目する：ΔW_{sys}

(米国の入門レベル教科書の大部分、および日本国内の一部の教科書）



注目する系に熱力学的変化がある場合、系の内部エネルギー変化ΔU、系が外界から吸収する熱エネルギーΔQ、系が外界に行う仕事ΔW_{sys}、とすると次の関係式が成立する。

i = initial (初め）、
f= final (終り）

（系の内部エネルギー変化）＝(系が外界から吸収する熱エネルギー）－（系が外界にする仕事）

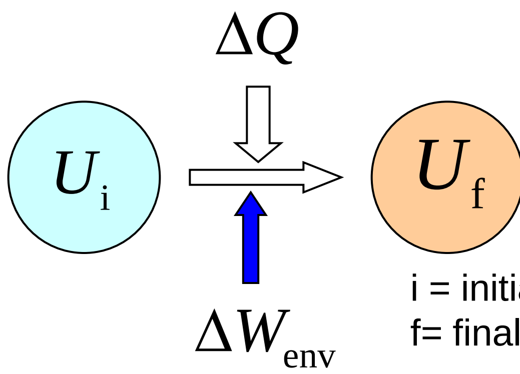
$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{\text{sys}}, \qquad \Delta U \equiv U_{\text{f}} - U_{\text{i}}$$

参考1：無限小変化については、$dU=dQ-dW_{\text{sys}}$と表される。
参考2：Uは状態ごとに定まるが、QとW_{sys}のそれぞれは状態変化の経路にも依存する。
しかし、熱力学第1法則はQの変化とW_{sys}の変化の差は状態量Uの変化と等しいことを表している。そのことを数学的に、$dU=d'Q-d'W_{\text{sys}}$と表す場合もある。

説明2：力学的仕事としては外界(環境,environment)が系に行うものに注目：ΔW_{env}

(日本国内の一部の教科書)

注目する系に熱力学的変化がある場合、
系の内部エネルギー変化ΔU、
系が外界から吸収する熱エネルギーΔQ、
外界が系に行う仕事ΔW_{env}、とすると次の
関係式が成立する。



i = initial (初め)、
f= final (終り)

（系の内部エネルギー変化）＝(系が外界から吸収する熱エネルギー）＋（外界が系にする仕事）

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\mathrm{env}}, \qquad \Delta U \equiv U_{\mathrm{f}} - U_{\mathrm{i}}$$

参考１：無限小変化については、$dU=dQ+dW_{\mathrm{env}}$と表される。
参考２：Uは状態ごとに定まるが、QとW_{env}のそれぞれは状態変化の経路にも依存する。
しかし、熱力学第1法則はQの変化とW_{env}の変化の差は状態量Uの変化と等しいことを表している。そのことを数学的に、$dU=d'Q+d'W_{\mathrm{env}}$と表す場合もある。

説明１と説明２の関係：$\Delta W_{\mathrm{env}} = -\Delta W_{\mathrm{sys}}$

§2.熱力学的過程における力学的仕事の計算法

熱力学的変化の種類：等温変化、等積変化、断熱変化、自由膨張（断熱膨張）

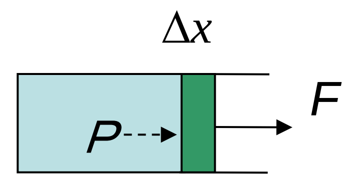
系（気体）が外界にする力学的仕事

（1）微小体積変化　ΔV　に対する微小仕事

$$\Delta V = S \cdot \Delta x$$

$$F = pS$$

$$\rightarrow \Delta W_{sys} = F\Delta x = pS \cdot \Delta x$$



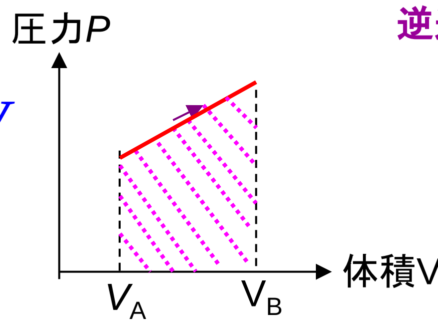
S:ピストンの断面積

$$\therefore \Delta W_{sys} = p\Delta V$$

（無限小の変化の場合 $dW_{sys} = PdV$）

（2）有限の体積変化の場合,系がする仕事

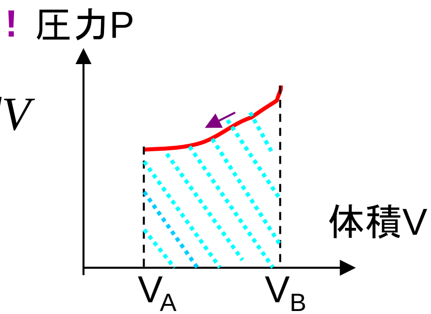
$$W_{sys,AB} = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$



逆過程；仕事の符号が逆になる！

$$W_{sys,BA} = \int_{V_B}^{V_A} pdV = -\int_{V_A}^{V_B} pdV$$

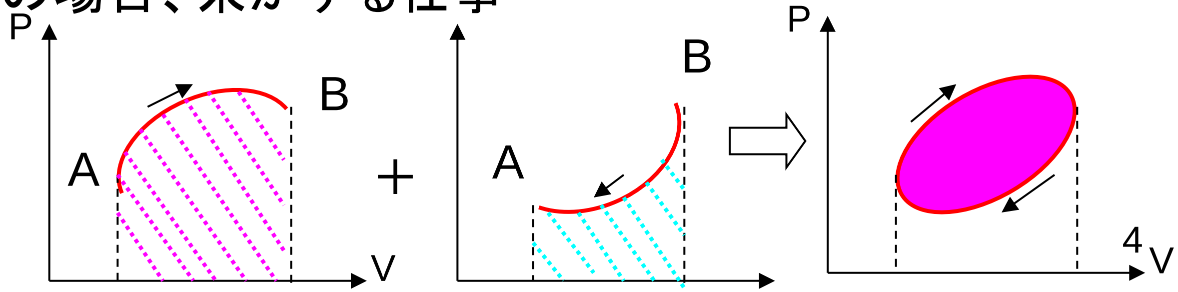
$$= -W_{sys,AB}$$



（3）循環過程（1サイクル）の場合、系がする仕事

$$W_{sys,ABA} = \oint_{ABA} pdV$$

閉じた線積分！



§３. 熱力学的変化とそれぞれの関係式

初めの状態A　$(V_A, p_A, T_A; U_A)$

終りの状態B　$(V_B, p_B, T_B; U_B)$

状態量の変化　$\Delta V \equiv V_B - V_A, \Delta p \equiv p_B - p_A, \Delta T \equiv T_B - T_A, \Delta U \equiv U_B - U_A$

§3.1　定積変化：$\Delta V = 0$ [微小変化の場合：$dV = 0$]

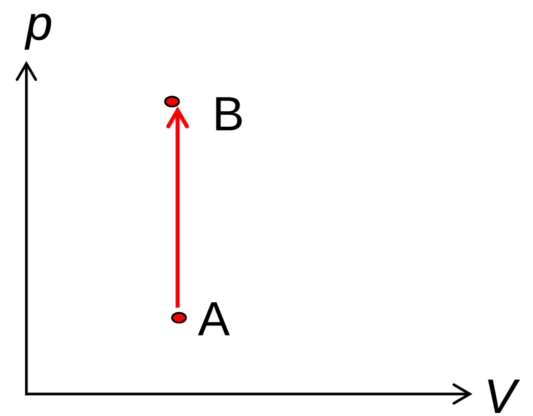
系がする（またはされる）仕事　$\Delta W_{sys,AB} = 0, (\Delta W_{env,AB} = 0)$

熱力学第一法則 $\rightarrow \Delta U = \Delta Q$ [$dU = dQ$]

従って，系に加えられる熱量

$$\Delta Q = \Delta U = n\frac{f}{2}R\Delta T, (f: \text{分子の自由度})$$

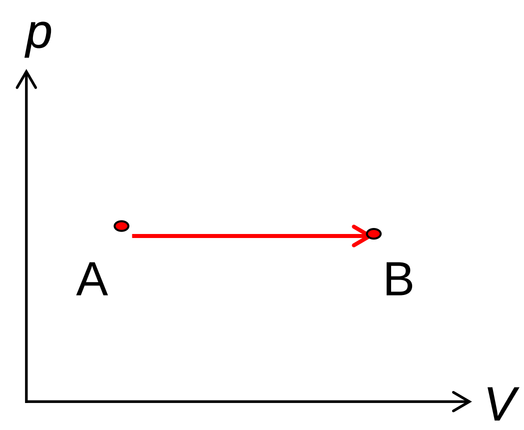
$$\rightarrow Q_{\mathrm{AB}} = n\frac{f}{2}R\left(T_{\mathrm{B}}\text{-}T_{\mathrm{A}}\right)$$



§3.2　定圧変化: $\Delta p = 0$ [微小変化の場合: $dp = 0$]

系がする(またはされる)仕事

$$\Delta W_{sys} = p\Delta V, (\Delta W_{env} = -p\Delta V)$$



熱力学第一法則 → $\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{sys}$
$[dU = d'Q - d'W_{sys}]$

系が行う仕事 $W_{\mathrm{sys,AB}} = p\,(V_{\mathrm{B}} - V_{\mathrm{A}})$

(外界が行う仕事: $W_{\mathrm{env,AB}} = -p\,(V_{\mathrm{B}} - V_{\mathrm{A}})$)

系に加えられた熱量

$$Q_{\mathrm{AB}} = n\frac{f}{2}R(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}) + p(V_{\mathrm{B}} - V_{\mathrm{A}})$$

理想気体の状態方程式($pV=nRT$)を用いて書き直すと

$$W_{\mathrm{sys,AB}} = nR(T_B - T_A) \qquad W_{\mathrm{env,AB}} = -nR(T_B - T_A)$$

$$Q_{\mathrm{AB}} = n\frac{f}{2}R(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}) + nR(T_B - T_A)$$

$$= n\left(\frac{f}{2} + 1\right)R(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}})$$

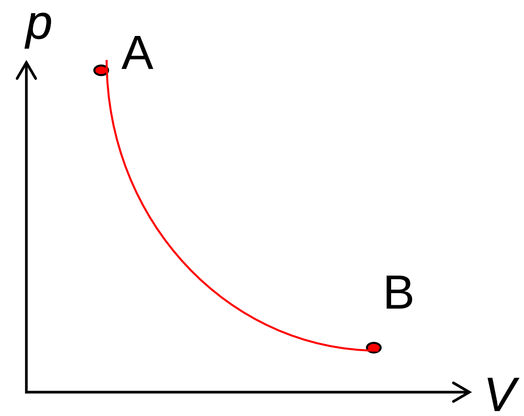
§ 3.3 等温変化: $\Delta T = 0$ [微小変化の場合: $dT = 0$]

系がする(またはされる)仕事

$$\Delta W_{sys} = p\Delta V, (\Delta W_{env} = -p\Delta V)$$

熱力学第一法則 →$0 = \Delta Q - \Delta W_{sys}$
[$0 = dQ - dW_{sys}$]

理想気体の内部エネルギー
$U=U(T)$



理想気体の状態方程式($pV=nRT$)

系が行う仕事 [外界が行う仕事]

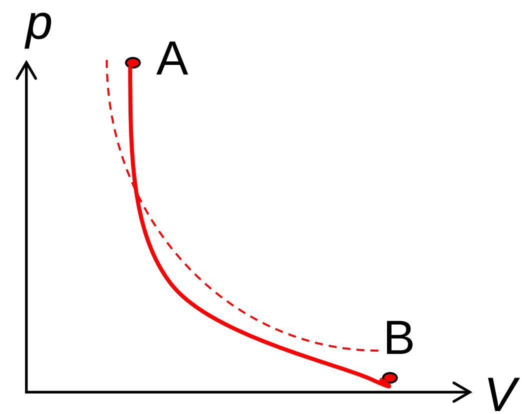
$$W_{\mathrm{sys,AB}} = nRT_{\mathrm{A}} \log\left(\frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}}\right), \left[W_{\mathrm{env,AB}} = -nRT_{\mathrm{A}} \log\left(\frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}}\right)\right]$$

系に加えられた熱量

$$Q_{\mathrm{AB}} = nRT_{\mathrm{A}} \log\left(\frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}}\right)$$

§3.4　断熱変化：$\Delta Q = 0$ [微小変化の場合： $dQ = 0$]

$$pV^{\gamma} = \text{constant}, \quad \left(\gamma \equiv \frac{C_{\mathrm{p}}}{C_{\mathrm{V}}} > 1 : \text{比熱比}\right)$$ ポアソンの公式



状態AからBへの変化　$p_A V_A^{\gamma} = p_{\mathrm{B}} V_{\mathrm{B}}^{\gamma}$

↓ 理想気体の状態方程式（$pV=nRT$）

$$T_A V_A^{\gamma\text{-}1} = T_B V_B^{\gamma\text{-}1} \rightarrow \left(\frac{T_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{B}}}\right) = \left(\frac{V_B}{V_{\mathrm{A}}}\right)^{\gamma}$$

断熱圧縮（$V_A > V_{\mathrm{B}}$)すると温度上昇（$T_{\mathrm{A}} < T_{\mathrm{B}}$）

空気入れの際の発熱

断熱膨張（$V_A < V_{\mathrm{B}}$)すると温度低下（$T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{B}}$）

山間地における降雪（→大気圧減少→断熱膨張）

宇宙の(断熱）膨張による温度低下

8

§4. 理想気体の比熱とマイヤーの関係式

定圧モル比熱C_P　定積モル比熱C_V $C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$

マイヤーの関係式(Mayer's relation) $C_p - C_v = R$

(理想気体の定義式のひとつ)

比熱比 $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} > 1$

証明

$C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$ (∵)第一法則（定積変化）$dU = dQ$

$C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P =$ (∵)第一法則：$dU = dQ - pdV,\ pdV = RdT$（状態方程式における定圧変化）

$= C_V + R$

参考文献

D. ハリディ , J. ウォーカー, R. レスニック ,
「物理学の基礎〈2〉波・熱 」培風館、2002年。米国の学部1，2年向け標準的教科書。

説明1 : 力学的仕事としては系(system)が外界に行うものに注目

R・A・サーウェイ **「科学者と技術者のための物理学 (2)」 学術図書出版社**、1998年。

説明1 : 力学的仕事としては系(system)が外界に行うものに注目

原　康夫「物理学通論II」**学術図書出版社**、1988年。

説明1 : 力学的仕事としては系(system)が外界に行うものに注目

原　康夫「物理学基礎(第4版）」**学術図書出版社**、2013年。

説明2: 力学的仕事としては外界(環境,environment)が外界に行うものに注目

山本義隆、「新・物理入門（増補改訂版）」、駿台文庫、2004年。

説明1 : 力学的仕事としては系(system)が外界に行うものに注目

小野嘉之「熱力学」裳華房、1998年。

説明2: 力学的仕事としては外界(環境,environment)が外界に行うものに注目

伊東敏雄「なーるほど!熱学」**学術図書出版社**、1995年。

説明2: 力学的仕事としては外界(環境,environment)が外界に行うものに注目