

まとめ 3. 熱と仕事

熱と仕事の等価性：

熱機関のサイクルのする仕事 (\Leftarrow 第一種永久機関は存在しない)

$$W = Q$$

摩擦による熱の発生 (温度の上昇)

$$Q = L$$

熱は力学的な仕事と変換可能なエネルギーの一形態。その量, すなわち, 熱量 Q はそれと等価な仕事 L に置き換えることで, 仕事の単位 J (ジュール) を用いて計れる。

吸収する熱量 Q :

$$Q \simeq C\Delta T$$

- $C (> 0)$: 熱容量 $c = C/N$: 比熱 物質系に固有。ただし, 過程に依存!
定積熱容量, 比熱 C_V, c_V , 定圧熱容量, 比熱 C_p, c_p
- 1 cal : 1 g の水の温度を 1°K 上昇させるために必要な熱量
- 熱の仕事当量 $J = 4.1860 \text{ J/cal}$ (ジュールの実験 1)
- 分子運動論による定積モル比熱の結果

理想気体：

$$c_V = \frac{f}{2}R \quad (f : \text{分子の力学的自由度})$$

固体：

$$c_V = \begin{cases} 3R & (T \gg \theta_D \text{ [デュロン-プティの法則]}) \\ \frac{12}{5}\pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 & (T \ll \theta_D, \theta_D : \text{デバイ温度}) \end{cases}$$

外界にする仕事 W :

$$W \simeq p^{(e)} \Delta V$$

- $p^{(e)}$: 外界の圧力
- 準静的過程では, 外界の圧力は系の圧力とつりあう:
 $p^{(e)} = p(T, V, N)$

準静的過程における Q, W :

$$Q = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^M C(T_k, V_k, N) \Delta T = \int_{\text{[準静的]}} C(T, V, N) dT$$

$$W = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^M p(T_k, V_k, N) \Delta V = \int_{\text{[準静的]}} p(T, V, N) dV$$

(pV 図上では, 準静的過程をあらわす曲線分の下側の領域の面積)

- 準静的過程における Q, W の例 :

$$Q_{\text{準静的定積}} = Nc_V(T_2 - T_1) \quad (\text{定積モル比熱は温度に依存しない定数の場合})$$

$$W_{\text{準静的定積}} = 0$$

$$Q_{\text{準静的定圧}} = Nc_p(T_2 - T_1) \quad (\text{定圧モル比熱は温度に依存しない定数の場合})$$

$$W_{\text{準静的定圧}} = p(V_2 - V_1) \\ = NR(T_2 - T_1) \quad (\text{理想気体の場合})$$

$$Q_{\text{準静的等温}} = \text{?????} \quad (\because \text{比熱は不定})$$

$$W_{\text{準静的等温}} = NRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{理想気体の場合})$$

$$Q_{\text{準静的断熱}} = 0$$

$$W_{\text{準静的断熱}} = \text{?????} \quad (\because \text{断熱過程での } p \text{ と } V \text{ の関係が未定})$$

気体の自由膨張における Q, W (ジュールの実験 2) :

- 水の温度変化なし \Rightarrow 気体の温度変化なし
 \Rightarrow 気体が吸収する (正味の) 熱量 Q はゼロ
- 真空への膨張
 \Rightarrow 気体が外界にする仕事 W はゼロ

注 1) 実在の気体では, わずかに温度変化が認められる.
 (分子間力に抗して気体分子が拡散)

注 2) 理想気体では, ジュールの実験 2 の結果が厳密に成り立つと仮定する.

理想気体の特性 :

1. 状態方程式 $p = \frac{NRT}{V}$
2. モル定積比熱 c_V は, 温度 T , 体積 V によらない定数
3. "自由膨張のとき, 正味吸収する熱量 Q はゼロであり, 温度は変化しない"
 (ジュールの実験 2)

資料

気体のモル比熱

		定圧モル比熱 c_p J/mol · K	定積モル比熱 c_V J/mol · K	$c_p - c_V$ J/mol · K
ヘリウム	He	20.79	12.47	8.32
アルゴン	Ar	20.79	12.47	8.32
水素	H ₂	28.84	20.53	8.31
窒素	N ₂	29.12	20.81	8.31
酸素	O ₂	29.36	21.05	8.31
塩素	Cl ₂	33.93	25.53	8.40
二酸化炭素	CO ₂	37.13	28.81	8.32
アンモニア	NH ₃	35.66	27.35	8.31
メタン	CH ₄	35.71	27.40	8.31

表 1: いろいろな気体の定圧モル比熱, 定積モル比熱。298.15 K, 1 気圧の値。

注) 直接の測定値は比熱比と定圧グラム比熱である。定圧モル比熱 c_p は, モル比熱 = グラム比熱 × 分子量 によって, 定積モル比熱 c_V は, $c_V = c_p/\gamma$ によって算出される。比熱比 γ は, 気体中の音速の測定によって得られる。気体中の音速 v_s は, 比熱比 γ , 大気圧 p_0 , 密度 ρ によって,

$$v_s = \sqrt{\gamma \frac{p_0}{\rho}}$$

とあたえられる。

固体の比熱

		定圧モル比熱 c_p (J/mol · K)	
		100 K	298.15 K
アルミニウム	Al	13.04	24.34
カルシウム	Ca	19.50	26.28
金	Au	21.41	25.38
水銀	Hg	24.25	27.98 (液)
ダイヤモンド	C	0.247	6.115
フラーレン C_{60}	C	1.61	8.75
鉄	Fe	12.05	24.97
銅	Cu	16.00	24.45
(参考)		定圧グラム比熱 (J/g · K)	
水			4.1793 (25)
ゴム			1.1– 2.0 (20 – 100)

表 2: いろいろの単体金属 (固体, 液体) の定圧モル比熱。1 気圧での値。

		デバイ温度 θ_D (K)
アルミニウム	Al	428
カルシウム	Ca	230
金	Au	165
水銀	Hg	71.9
ダイヤモンド	C	2230
鉄	Fe	467
銅	Cu	343
ヘリウム 3	^3He	16

表 3: いろいろの単体物質 (金属, 非金属) のデバイ温度。