

### まとめ 3. 熱力学第一法則

熱と仕事の等価性 (ジュールの実験 1) :

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。

熱力学第一法則 :

系の任意のサイクルについて,

$$[Q - W]_{\text{サイクル}} = 0.$$

系の二つの熱平衡状態を, 始点と終点として, つなぐような任意の緩和過程 P, P' について

$$[Q - W]_{\text{過程 P}} = [Q - W]_{\text{過程 P'}}.$$

内部エネルギー : 状態量  $U = U(T, V, N)$

任意の熱平衡状態 P  $\{T, V, N\}$  および  
基準となる熱平衡状態 O  $\{T_0, V_0, N\}$  に対して:

$$U(T, V, N) = [Q - W]_{\text{OP}}.$$

熱平衡状態 A から B への緩和過程において,  $Q - W$  は, 内部エネルギー  $U$  の状態 B での値と状態 A での値の差で与えられる:

$$[Q - W]_{\text{AB}} = U(T_B, V_B, N) - U(T_A, V_A, N).$$

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  $1^\circ\text{K}$  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 :

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

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 :

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

$$W_{\text{定積}} = 0$$

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

$$W_{\text{定圧}} = p(V_2 - V_1)$$

$$= NR(T_2 - T_1) \quad (\text{理想気体の場合})$$

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

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

$$Q_{\text{断熱}} = 0$$

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

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 .

予習のために :

- (フェルミ) p.5- 21
- (戸田) p.10 - 14, 15-22, 27-28
- (三宅) p.19- 25, 28-29

資料

気体のモル比熱

|       |                 | 定圧モル比熱 $c_p$<br>J/mol · K | 定積モル比熱 $c_V$<br>J/mol · K | $c_p - c_V$<br>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 <sub>2</sub>  | 28.84                     | 20.53                     | 8.31                     |
| 窒素    | N <sub>2</sub>  | 29.12                     | 20.81                     | 8.31                     |
| 酸素    | O <sub>2</sub>  | 29.36                     | 21.05                     | 8.31                     |
| 塩素    | Cl <sub>2</sub> | 33.93                     | 25.53                     | 8.40                     |
| 二酸化炭素 | CO <sub>2</sub> | 37.13                     | 28.81                     | 8.32                     |
| アンモニア | NH <sub>3</sub> | 35.66                     | 27.35                     | 8.31                     |
| メタン   | CH <sub>4</sub> | 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  $\gamma$  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  $\gamma$ , 大気圧  $p_0$ , 密度  $\rho$  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 $\theta_D$ (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 | $^3\text{He}$ | 16                   |

表 3: いろいろの単体物質 (金属, 非金属) のデバイ温度。