

熱力学的過程と第一法則

[[熱力学的]系が行う1つの[熱平衡]状態から別の[熱平衡]状態への変化を[熱力学的]過程という。

$$dU = d'W + d'Q \quad \text{or} \quad \Delta U = U_B - U_A = W + Q$$

・断熱過程: 熱の授受を伴わない過程。断熱壁に囲まれた系の行う過程。

$$d'Q = 0 \text{ or } Q = 0 \Rightarrow dU = d'W \text{ or } \Delta U = U_B - U_A = W$$

・等温過程: 系の温度が変わらない過程。熱源と接触した系が行う過程。

(熱源: ある温度で熱平衡に達している十分大きな系。他の系と熱をやり取りしても、自身の温度は変わらない。)

$$T = \text{const} \text{ or } T = T^{(e)} = \text{const}$$

・等積過程: 系の体積が変わらない過程。体積変化による仕事の授受はない。

$$dV = 0 \text{ or } V = \text{const} \Rightarrow d'W = -p^{(e)}dV = 0 \text{ or } W = 0 \\ \Rightarrow dU = d'Q \text{ or } \Delta U = U_B - U_A = Q$$

・等圧過程: 系の圧力が変わらない過程。圧力一定の外界と可動壁で仕切られた系が行う過程。

$$p = \text{const} \text{ or } p = p^{(e)} = \text{const} \Rightarrow d'W = -p^{(e)}dV = -pdV = -d(pV) \\ dU = d'W + d'Q \Rightarrow d'Q = dU - d'W = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$$

・エンタルピー: 系の状態量である内部エネルギーを U 、圧力を P 、体積を V として、

$$H \equiv U + pV$$

を系のエンタルピー (enthalpy) という。 H も状態量である。

2

・準静的過程

変化の途中、つねに、外界と熱平衡を保ちながら行う理想的過程系と外界はつねに等しい温度、圧力をもつ。(完全に熱平衡を保つと変化できないので、平衡から無限小だけずらして長時間かけて変化させる。)

$$p = p^{(e)}, T = T^{(e)} \Rightarrow dU = d'W + d'Q = -p^{(e)}dV + d'Q = -pdV + d'Q$$

・サイクル (循環過程)

系が一連の操作を行った後、始めの熱平衡状態(A)に戻る過程。外界は元に戻っていないなくてもよい。

$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$

循環過程自身あるいは循環過程を行う系をサイクルという。

●熱機関: サイクルにより熱と仕事を交換することができる。くり返し運転することが必要。

$$\Delta U = U_A - U_A = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$$

3

・第一種永久機関

外界に対して正の仕事をする($-W > 0$) だけで、他に何の変化も残さない ($Q = 0$) 熱機関。

・第一種熱機関は実現できない。

熱力学第一法則から

$$\Delta U = U_A - U_A = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$$

よって $Q = 0$ ならば $-W > 0$ とはならない。

理想気体の再定義

・気体の断熱自由膨張 (Jouleの実験2 (1845))

熱と仕事の授受無しに (断熱・自由) 膨張する。

この過程の前後で気体の温度はほとんど変化しなかった。

断熱・自由膨張では、

$$Q = 0, W = 0, \Rightarrow \Delta U = 0$$

内部エネルギーを温度と体積の関数とすると、 $U(T, V)$

4

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Jouleの実験において、温度が全く変化しなかったとすると、

$$dU = 0, dT = 0, dV \neq 0$$

\Rightarrow

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

すなわち、気体の内部エネルギーは温度だけの関数である。

・Jouleの法則

気体の内部エネルギーは温度だけの関数である。すなわち

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

実在の気体では、厳密には成り立たない。

5

●理想気体の再定義

気体の種類によらず、すべての温度、圧力においてボイルの法則

$$pV = nRT$$

および

ジュールの法則

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

が厳密に成り立つ気体を理想気体と定義する。

6