2－6 気体の準静的断熱変化

断熱的 (adiabatic)：熱の出入りがないこと。

準静的 (quasi-static)：ゆっくりとした変化。途中の状態は全て熱平衡状態とみなせる。

<例>

- 気体の真空への自由膨張は断熱的であるが、準静的ではない。
- 気体の等温膨張は準静的であるが、断熱的ではない。
- ジュール・トムソン過程はどちらでもない。

熱力学第一法則より、微小変化に対して、

$$d'Q = dU + pdV = 0 \quad (\because \text{断熱的な変化})$$

また、理想気体の場合

$$\begin{cases} dU = C_V dT \\ p = \dfrac{nRT}{V} \end{cases}$$

$$\longrightarrow C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_V}{T} dT = -nR \frac{dV}{V}$$

$C_V =$ 一定で積分すると

$$C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\frac{nR}{C_V} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\frac{nR}{C_V}}$$

$$\left(\frac{nR}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1 \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_V} とおく) \right)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\longrightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

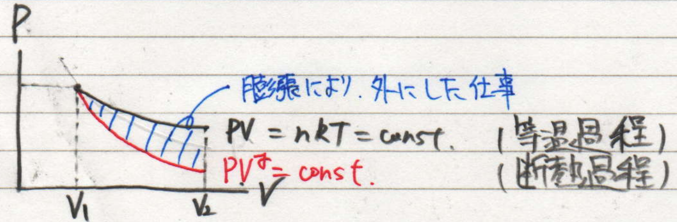
ここで、$pV = nRT$ を使って、T と pV でおきかえると、

$$\frac{P_1 V_1 V_1^{\gamma-1}}{nR} = \frac{P_2 V_2 V_2^{\gamma-1}}{nR}$$

$$\Leftrightarrow P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

ポアソンの式

$$\boxed{P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \Rightarrow PV^{\gamma} = \text{const.}}$$

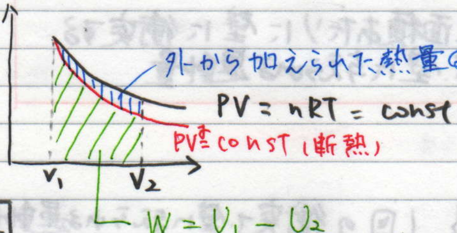


前回の復習

準静的断熱変化

$$\begin{cases} pV^{\gamma} = \text{const} \\ TV^{1-\gamma} = \text{const} \end{cases} \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad pV = nRT$$

→ T と P の関係



例題

nモル、温度T_1の理想気体が準静的断熱膨張 $(V_1 \to V_2)$ によって、外界にする仕事を求めよ。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV \qquad (pV^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} = C \text{ とする})$$

$$= C\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^{\gamma}}\,dV$$

$$= \frac{C}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right)$$

ここで、

$$CV_2^{1-\gamma} = p_2V_2^{\gamma}\cdot V_2^{1-\gamma} = p_2V_2 = nRT_2$$

$$CV_1^{1-\gamma} = p_1V_1^{\gamma}\cdot V_1^{1-\gamma} = p_1V_1 = nRT_1$$

従って $W = \frac{1}{1-\gamma}nR(T_2 - T_1)$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad C_p - C_v = nR$$

$$\frac{nR}{1-\gamma} = \frac{C_p - C_v}{1 - C_p/C_v} = -C_v$$

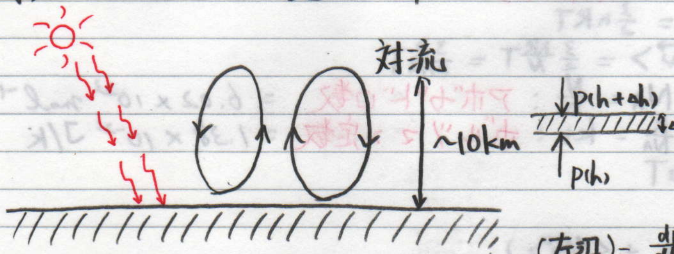
よって、

$$W = C_v(T_1 - T_2)$$

$$= U_1 - U_2$$

⇒ エネルギー保存則に他ならない(第一法則)

〈例〉 大気の温度分布



$$\Delta P = P(h+\Delta h) - p(h)$$

$$= -g\rho\Delta h$$

ρ:空気の密度(hに依存)

g:重力加速度

$(g = 9.8\ m/s^2)$

$$(\text{左辺}) = \frac{dp}{dh}\Delta h = -g\rho\Delta h \Rightarrow \frac{dp}{dh} = -g\rho(h)$$

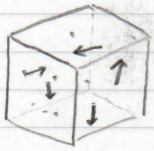
$\frac{dp}{dh}$ を $\frac{dT}{dh}$ でおきかえると、$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\cdot\frac{gm}{R}$

$$pV^{\gamma} = \text{const} \qquad pV = nRT$$

$m = \frac{M}{n}$: 分子量 (28.8 g/mol)

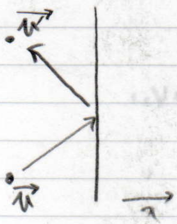
$$p\left(\frac{T}{p}\right)^{\gamma} = \text{const} \qquad \begin{cases} C_p - C_v = nR \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \end{cases}$$

2-7 気体分子運動論 と気体の法則



容器に閉じこめられた気体
= ランダムに運動するたくさんの気体分子
気体の圧力
= 単位時間、単位面積あたりに壁に衝突する気体分子によって壁に与えられる運動量

壁が静止している時



$$\left.\begin{aligned}\vec{v} &= (v_x, v_y, v_z)\\ \vec{v'} &= (-v_x, v_y, v_z)\end{aligned}\right\}$$

1回の衝突で壁に与えられる運動量
$\Delta P_x = 2mv_x$

弾性散乱
$$\frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{1}{2}m\vec{v'}^2$$
(エネルギーが変化しない)

より、圧力
$$p = \left\langle 2mv_x \times \frac{N}{2V} \times v_x \right\rangle = \frac{N}{V}m\langle v_x^2\rangle = \frac{mN}{3V}\langle v_x^2\rangle$$

($\langle\cdot\rangle$ … ・の平均
$\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle$
$\Rightarrow \langle \vec{v}^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle$)

これより、$p = \frac{mN}{3V}\langle v_x^2\rangle$ で、$pV = \frac{1}{3}mN\langle v^2\rangle$

ここで、気体の内部エネルギーを分子の並進運動のエネルギーの和だと考えると、

$$U = N\cdot\frac{1}{2}m\langle\vec{v}^2\rangle$$

従って、$pV = \frac{2}{3}U$ なので、状態方程式より

$\frac{2}{3}U = nRT \Rightarrow U = \frac{3}{2}nRT$　　　$C_V = \frac{3}{2}nR$

$C_p = C_V + nR = \frac{5}{2}nR$

$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.66$

この値は単原子分子(ヘリウム)の値と一致

$U = N\frac{1}{2}m\langle\vec{v}^2\rangle = \frac{3}{2}nRT$

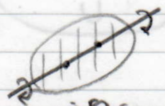
$\longrightarrow \frac{1}{2}m\langle\vec{v}^2\rangle = \frac{3}{2}\frac{nR}{N}T = \frac{3R}{2N_A}T$

ここで、
$N_A = \frac{N}{n}$: アボガドロ数 $= 6.02\times10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$
$\frac{R}{N_A} = k_B$: ボルツマン定数 $= 1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J/K}$

$$\frac{1}{2}m\langle\vec{v}^2\rangle = \frac{3}{2}k_BT$$
$$\|$$
$$\frac{1}{2}m(\langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle)$$

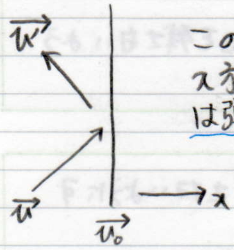
1自由度当り $\frac{1}{2}k_BT$ のエネルギーが配分されている。

2原子分子（O_2, N_2 ……）の場合、3つの並進運動の自由度の他に2つの回転の自由度にエネルギーが配分される。



$$U=(3+2)N\times\frac{1}{2}k_BT$$
$$=\frac{5}{2}k_BNT$$
$$=\frac{5}{2}nRT$$
$$C_V=\frac{5}{2}nR \quad (\text{2原子分子})$$
$$C_p=C_V+nR=\frac{7}{2}nR$$
$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{7}{5}=1.4$$

壁がゆっくり動いている場合 ←（分子の秒速 500m に対しゆっくり



この場合は非弾性散乱となり、粒子はエネルギーを失う。
x方向に壁が速さ v_0 で動いていると、壁の静止系では弾性散乱である。

$$v_x'-v_0=(v_x-v_0) \Rightarrow v_x'=-v_x+2v_0$$

1回の衝突で失うエネルギーは

$$\Delta E=\frac{1}{2}m\vec{v}^2-\frac{1}{2}m\vec{v}'^2$$
$$=\frac{1}{2}mv_x^2-\frac{1}{2}m(-v_x+2v_0)^2$$
$$=2mv_0v_x-2mv_0^2$$

ゆっくり
$v_x \gg v_0$ → $\simeq 2mv_0v_x=\Delta p_x v_0$

単位時間、単位面積当りに気体分子が失うエネルギーは

$$\frac{\Delta U}{\Delta t\,\Delta S}=-\frac{\langle \Delta E\,\Delta N\rangle}{\Delta t\,\Delta S}$$
$$=-v_0\underbrace{\frac{\langle \Delta p_x\,\Delta N\rangle}{\Delta t\,\Delta S}}_{=p\,(\text{圧力})}$$
$$=-v_0p$$

これより $\Delta U=-pv_0\Delta t\Delta S$
$=-p\Delta V$

なので $\Delta U+p\Delta V=0$

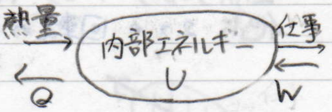
⇑

断熱過程における式に同じ
$(dU+pdV=0)$

3. 熱力学第二法則

第1法則

エネルギーの見かけ上の異なる移行形態としての熱量と仕事、その相互変換性総体としての保存則



$$\Delta U = Q + W$$

第2法則

移行過程の不可逆性
熱 → 仕事の変換の限界

3−1 第2法則の2つの表現

(a) クラジウスの原理

熱を低温の物質から高温の物質に移して、他に何も変化を残さないようにすることは、不可能である。

(b) トムソン(=ケルビン)の原理

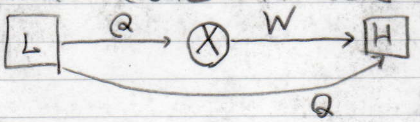
物質から熱を奪ってそれを仕事にかえ、他に何の変化も残さないようにすることは不可能
第2種永久機関は存在しない。

クラジウスの原理とトムソンの原理の等価性の証明

(i) (a)ならば(b)の証明 (b)が成り立たなければ、(a)も成り立たない)

(★背理法(帰謬法)を使う)

(b)が成り立たなければ、ある装置Xが存在し、熱量Qをとり出して、全て仕事に変え他に何の変化も残さないようにすることが可能。



この装置を使えば、低温から高温へ熱を移行できるので、(a)が否定される。

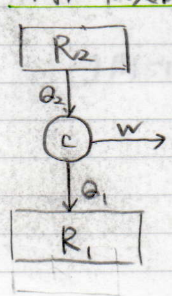
(ii) (b)ならば(a)の証明

熱機関 (heat engine)

サイクル運動をして、熱の一部を仕事に変える装置

を導入する。

<例> 蒸気機関



高温熱浴(heat reservoir) R_2から熱量Q_2をうばい、低温熱浴R_1に熱量Q_1 $(<Q_2)$を移し、その差Q_2-Q_1を外界への仕事Wに変える、サイクル運動をする。

→右へ続く

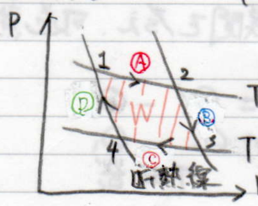
カルノーサイクル(可逆熱機関) (Sadi Carnot, 1824)

・簡単のため、作業物質を気体と考えるが、膨張圧縮できるものならば、何でもよい。

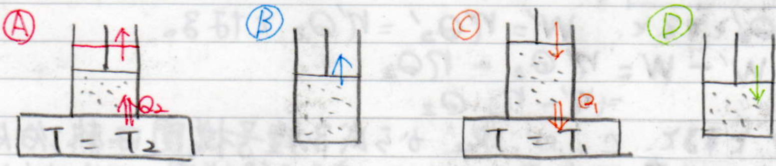
作業物質

ピストン

4つの準静的過程から成るサイクルを考える。



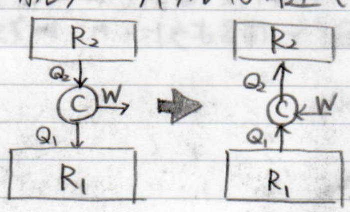
Ⓐ	等温膨張	$T=T_2$
Ⓑ	断熱膨張	$T_2 \to T_1$
Ⓒ	等温圧縮	$T=T_1$
Ⓓ	断熱圧縮	$T_1 \to T_2$



熱機関の効率

$$\eta_{エンジン} = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

カルノーサイクルは可逆である。

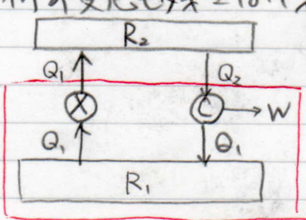


この時、Cをヒートポンプ(heat pump)と呼ぶ

<例> 冷蔵庫
エアコン

(証明続き)

(a)が否定されれば低温熱浴R_1から熱量Q_1を奪って高温熱浴R_2に移して何の変化も残さない装置Xが存在



Xを熱機関Cと連動させて熱浴R_2から熱量$Q_2 - Q_1$をとり出して、それを仕事に変え、他に何の変化も残さない装置ができたことになる。

(⇒(b)の否定)