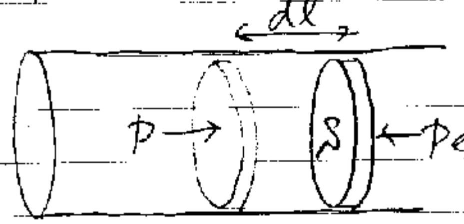
§1.6 準静的過程

準静的過程：ある体系を常に熱平衡状態に保ちながら
遂行可能な無限にゆっくりした変化を行うこと。

↓

可逆過程



$p = p_e$ のまま圧縮/膨張

a) 準静的等温過程：系の温度を一定に保ちながら準静的に行なう

b) 準静的断熱過程：外部との熱的接触を断って行なう過程

気体が外部から力を受けて準静的圧縮をされる場合の仕事

ピストンを左へ dl だけ移動したとすると p_e のなす仕事 $d'W$ は、

$$d'W = -p_e S\,dl = -p_e\,dV \quad (dV = S\,dl) \quad (1.23)$$

※仕事の増分は全微分ではないので $d'W$ としている

「仕事」はプロセスによって変わるので状態量ではない

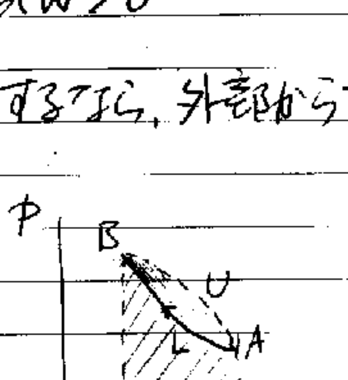
準静的変化なので $p = p_e$ よって、

$$d'W = -p\,dV \quad (1.24)$$

系が圧縮のときは $dV < 0$ なので $d'W > 0$

気体の体積が V_A から V_B まで変化するならば、外部からなされる仕事 W は、

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p\,dV$$



仮に AUBL の道筋で圧縮と膨張したとすると、黒く塗った部分が気体が外部に対してした仕事になる。

No.
Date.

[例題] 温度Tの理想気体1molが等温膨張で体積が$V_1 \to V_2$となるとき、外部に対してなす仕事は？

理想気体1molの状態方程式は　$pV = RT$ …①
圧力pの気体が外部に対してする仕事は、$d'W = p\,dV$ …②
①より②は

$$d'W = RT\frac{dV}{V}$$

よって体積$V_1 \to V_2$による仕事は、

$$W = \int d'W = \int_{V_1}^{V_2} RT\,dV$$

等温だから$RT = \mathrm{const}$　よって、

$$W = RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = RT\log\frac{V_2}{V_1}$$

$p_1V_1 = p_2V_2$ より、

$$W = RT\log\frac{p_1}{p_2}$$

No.
Date.

§1.7 熱と比熱

ある物体の温度を Δt (K) だけ上昇させるのに要する
熱量（実体は熱エネルギー）を ΔQ (cal) とすると、

$$\Delta Q = C\Delta t$$

ここで比例定数 C を「熱容量」とよぶ。（C cal/K）
均質な物体では C は質量 m に比例するので、
単位質量あたりの熱容量 c を「比熱」とよび

$$c = \frac{1}{m}\frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (\mathrm{cal/g \cdot K})$$

とかく。

モル比熱：1mol の物質の熱容量
定積モル比熱 C_v：体積一定でのモル比熱
定圧モル比熱 C_p：圧力　〃

[例題1]
水熱量計に θ_1 (°C) の水 M (g) 入れ、これに θ_2 の湯 m_2 (g) を入れたところ θ_0 (°C) になった。水の比熱を 1cal/g·K として、熱量計の熱容量を求めよ。

湯が失った熱量は、　$Q_2 = m(\theta_2 - \theta_0)$ (cal)
水が得た熱量は、　$Q_1 = M(\theta_0 - \theta_1)$ (cal)
熱量計の熱容量を w として、熱量計が得た熱量は、
$$Q_1' = w(\theta_0 - \theta_1) \quad (\mathrm{cal})$$
熱の逃げがないならば、
$$Q_2 = Q_1 + Q_1'$$
よって、
$$w = \frac{m(\theta_2 - \theta_0)}{\theta_0 - \theta_1} - M \quad (\mathrm{cal/K})$$

No.
Date.

2, 熱と分子運動

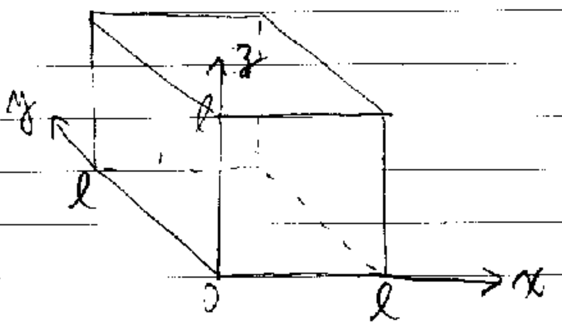
§2.1 分子運動論

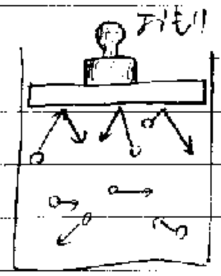
熱力学：巨視的な実験結果を元に現象論的に組み立てる
⇓
これを基礎づけるのが分子運動論
↑
ミクロな立場から

アボガドロの法則「全ての気体は同温，同圧において，同一体積中に同数の分子を含む」

0℃ 1気圧（標準状態）で 1mol（6.02×10^{23}個）の占める体積は22.4l

§2.2 気体の圧力





気体分子がランダムにピストンに当たることでおもりを支えている
⇓
圧力の起源

気体が1辺lの箱の中に入っていて分子の速度を $\vec{v}=(v_x, v_y, v_z)$ とする。いま，x軸方向に速さv_{1x}で飛んでいる分子が壁と完全弾性衝突したとすると，この分子が壁に与える運動量は

$$\Delta p_m = m v_{1x} - (-m v_{1x}) = 2m v_{1x} \qquad (2,2)$$

この分子が他の分子には当たらないとすれば単位時間内に起こる衝突の回数は $v_{1x}/2l$ だから，単位時間内に分子1個がかべに与える力は，

$$F_1 = (2m v_{1x})\left(\frac{v_{1x}}{2l}\right) = \frac{m v_{1x}^2}{l} \qquad (2,3)$$

No.
Date.

いま分子がN個あり、これらのx軸方向の速度の2乗の平均(速度成分の2乗平均)

$$\frac{v_{1x}^2+v_{2x}^2+\cdots+v_{Nx}^2}{N}=\overline{v_x^2} \qquad (2.6)$$

とすると、全ての分子がかべに与える平均の力は、

$$\overline{F}=\frac{m}{l}N\overline{v_x^2} \qquad (2.7)$$

よって壁の面積が$S=l^2$であることから

$$p=\frac{\overline{F}}{S}=\frac{m}{l^3}N\overline{v_x^2} \qquad (2.8)$$

x, y, z各方向の速度の平均は等しいはず。

$$\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2} \qquad (2.9)$$

また　$\overline{v^2}=\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}$　だから、

$$\overline{v^2}=3\overline{v_x^2} \qquad (2.10)$$

ゆえに

$$p=\frac{mN}{l^3}\overline{v_x^2}=\frac{mN}{3V}\overline{v^2} \qquad (2.11)$$

単位体積内の分子数を$n_0=\frac{N}{V}$で定義し、1分子1個あたりの
(分子密度)
運動エネルギーの平均が$\overline{w_k}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}$であることを用いると、

$$p=\frac{2}{3}n_0\overline{w_k} \qquad (2.12)$$

これを「ベルヌーイの式」とよぶ。また、$mn_0=\frac{mN}{V}$は単位体積内気体の質量(密度)であることに注意してこれをρとおくと、

$$p=\frac{1}{3}\rho\overline{v^2} \qquad (2.14)$$

更に

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3p}{\rho}} \qquad (2.15)$$

~~これを「速度の平均2乗根」と呼ぶ~~

200