§2.7 分子運動論と統計的法則

分子運動論の法則＝統計学的な法則

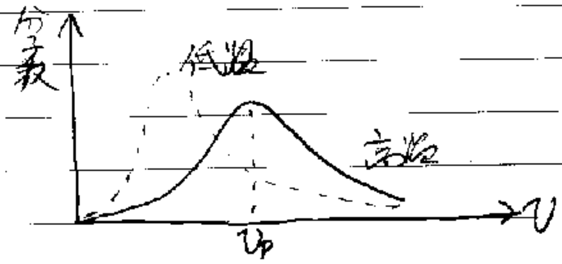
⇓

分子の数が十分に多ければ個々の分子の速度(運動状態)は違っていてもその分布は確率論的に決まる。

マクスウェル－ボルツマンの速度分布 ← 統計力学より求めることができる
気体の中で熱運動している分子の速さが v と $v+dv$ の間にある分子数 $f(v)dv$ は、

$$f(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT}\,dv \quad (2.48)$$

k：ボルツマン定数
m：分子1個の質量
T：絶対温度



[例題] 熱平衡状態にある気体分子の最も確からしい速さを求めよ

$A = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2}$ とおくと、

$$f(v)dv = A v^2 e^{-mv^2/2kT}\,dv$$

最も確からしい速さ v_p は $f(v)$ が極大になるときなので

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

より、

$$\frac{df(v)}{dv} = 2vAe^{-mv^2/2kT}\left(1 - \frac{m}{2kT}v^2\right) = 0$$

$$1 - \frac{m}{2kT}v_p^2 = 0 \quad \therefore v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

No.
Date.

3. 熱力学第1法則

§3.1 熱と仕事の関係

「熱素説」から「分子運動論」へ

熱＝エネルギー：$W = JQ$

熱の仕事当量：$J = 4.18605$ J/cal

§3.2 エネルギー保存の法則

(1) 熱力学第1法則

熱はエネルギー移動の一形態。エネルギー保存則は力学的エネルギーの移動と、熱の移動の総和により成り立つ。

(2) 内部エネルギー

物体の内部の状態によって決まるエネルギー
物体を構成する分子の運動エネルギーと、分子間の結合力に関する位置エネルギーによって決まる。

§3.3 熱力学第1法則の数式化

(1) 第1法則を表す式

状態1（内部エネルギー U_1）から状態2（内部エネルギー U_2）に移ったとすると、外から受けるエネルギーは、

$$U_2 - U_1 = JQ + W \qquad (3.3)$$

QをJ（ジュール）で表すとすれば熱の仕事当量は不要なので、

$$U_2 - U_1 = Q + W \qquad (3.4)$$

U_2, U_1はそれぞれ物体の状態が決まれば一義的に決まる状態量である。すなわちその差は全微分で書ける。従って、

$$dU = d'Q + d'W \qquad (3.5)$$

均一な物質からなる物体に準静的に熱と仕事を与えたとする。
物体の圧力をp、体積変化をdVとすると、物体の受ける仕事は、

$$d'W = -pdV \qquad (3.6)$$

よって(3.5)式は、

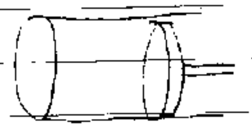
$$dU = d'Q - pdV \qquad (3.7)$$

これは「準静的過程に対する熱力学第1法則」の式。
(3.4)式を

$$Q = (U_2 - U_1) - W \qquad (3.8)$$

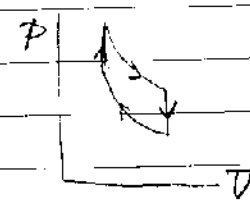
と書くと、「物体にQの熱量を与えると、内部エネルギーの増加と外に対する仕事に費やされる」という意味になる。

熱機関（熱エネルギーを力学的エネルギーに変換する装置）で1サイクル回した時を考えると物体は元の状態に戻っているので、$U_1 = U_2$ より



$$Q = -W \qquad (3.9)$$

(物体に与えた熱量) = (外部に対してする仕事)



これは、外部からのエネルギー供給なしに仕事をしつづける永久機関（第1種の永久機関）は存在しないことを意味する。

No.
Date.

(2) 内部エネルギーと熱容量

1molの物体を考え、その状態が温度Tと体積Vで決まるものとする。

(3.7)式より

$$d'Q = dU + p\,dV \qquad (3.10)$$

状態の温度がdTだけ変化したとすると、この式の両辺をdTで割って

$$C = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT} \qquad (3.11)$$

第1式は比熱の定義(1.26)より決まる。

内部エネルギーは状態量なので、TとVを用いて次のように書ける。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (3.12)$$

(3.10)に代入して、

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\,dV$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} dV \qquad (3.13)$$

ゆえに比熱は、

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}\left(\frac{dV}{dT}\right)_a \qquad (3.14)$$

と書ける。ここで$\left(\frac{dV}{dT}\right)_a$は任意の変化に対して、という意味。変化のさせ方によって変わる。

(i) 定積変化

体積変化がないので $dV = 0$ ゆえに $\left(\frac{dV}{dT}\right)_a = 0$

このときの比熱を「定積モル比熱」と呼ぶ。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3.15)$$

No.
Date.

(ii) 定圧変化

pが一定なので、$\left(\frac{dV}{dT}\right)_\alpha$は$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$と書く。するとこのときの比熱（定圧モル比熱）$C_p$は、

$$C_p = C_v + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3.16)$$

ここで$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$は圧力一定のもとでの膨張の割合なので、単位体積あたりの値（体膨張率）

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3.17)$$

を用いて、

$$C_p - C_v = \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}\alpha V \qquad (3.18)$$

これらより、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\alpha V}(C_p - C_v) - p \qquad (3.19)$$

すなわちUがTとVのどのような関数であるかが実験的に分かる。

※ 体膨張率αと圧縮係数$\beta\left(= \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$，等温圧縮率$\kappa\left(= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)$の関係

圧力pがVとTの関数だとする。

$$p = p(V, T) \qquad (3.20)$$

pの全微分を考えると、

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \qquad (3.21)$$

dV, dTをうまくとって圧力が一定になるようにすると，$dp=0$として

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = 0$$

両辺をdTで割ると、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{dV}{dT}\right)+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{dT}{dT}\right)=0$$

圧力一定の条件なので、

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

また $(dT/dT)=1$ より、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0 \qquad (3.22)$$

$p=p(V,T)$ でVを一定としているので、変数が1つの時と同じだから

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} \qquad (3.23)$$

ゆえに、

$$\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}_{\frac{1}{\kappa V}}\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\alpha V}\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}_{\frac{1}{p\beta}}+1=0 \qquad (3.24)$$

[例題1]

$T=100$℃での水の気化熱は2259 J/g (539 cal/g)である。
1gの水を1気圧(1.013×10^5 N/m^2)のもとで水蒸気に変化させると
$V=1671$cm^{3}になる。このときの内部エネルギー増を求めよ。
ただし100℃の水1gの体積を1cm^{3}とする。

$$dU=d'Q-p\,dV$$

より、

$$U=\int dU=\int d'Q-p\int dV$$

題意より $\int d'Q=2259\,(\mathrm{J})$, $p=1.013\times10^5\,(\mathrm{N/m^2})$

$$\int dV=1671-1=1670\,(\mathrm{cm^3})=1.67\times10^{-3}\,(\mathrm{m^3})$$

$$\therefore \int dU=2259-1.013\times10^5\times1.670\times10^{-3}=2089.8\,(\mathrm{J})$$
$$=497.6\,(\mathrm{cal})$$

No.
Date.

[例題2]

$T=15℃$, $V=1m^3$, $p=1$気圧の空気を体積が2倍になるまで熱したとする。このとき空気の温度は何度になるか。また供給した全熱量のうち何%が外部に対する仕事になったか。ただし空気の比熱比 $\gamma=1.4$とする。

空気を理想気体と考えれば、R'を気体$1m^3$に対する「気体定数」として

$$pV=R'T$$

pは一定なのでVとTは比例する。ゆえに

$$T=2\times(273+15)=576K=303℃$$

になる。供給した熱量を$d'Q$とすれば、(3.7)より

$$d'Q=dU+pdV$$

(1.28) ($Q=mc\Delta T$) と (3.15) ($C_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$) を用いると、

$$mC_p dT=mC_v dT+pdV$$

ここでmは$1m^3$の空気の質量で、C_p, C_vは定圧、定積比熱。

よって

$$pdV=m(C_p-C_v)dT$$

これは外部に対してした仕事なので、供給した熱量 $d'Q=mC_p dT$ との比をとると、

$$\varepsilon=\frac{pdV}{d'Q}=\frac{m(C_p-C_v)dT}{mC_p dT}=1-\frac{1}{\gamma}=\frac{\gamma-1}{\gamma}$$

$\gamma=1.4$より、

$$\varepsilon=0.285=28.5\%$$