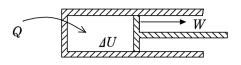
1. 熱力学第一法則

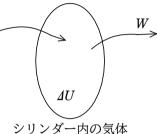
(1) 熱力学第一法則

断熱材 (熱を一切通さない物質) でできたシリンダーの中に気体を入れ 同じく断熱材でできたピストンで気体を 閉じ込めた。この気体に熱量 Qを加えたとき、



内部エネルギー(分子の運動エネルギー+分子間力位置エネルギー)が*ΔU*上昇し、ピストンを動かす仕事を*W*行なったとする。このときのエネルギーの流れを描いたのが下の図である。

シリンダー内の気体には外部から熱エネルギー *Q*が加わり、この気体自身が*AU*使い、外部に仕事 *Q*でした。気体の圧力の方向とピストンが動く方向は同じであるから、この仕事*W*は正であり、シリンダー内の気体からエネルギーが*W*放出される。



よって、

 $Q = \Delta U + W$

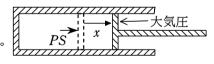
という関係が成り立つ。これを熱力学第一法則という。

この熱力学第一法則は教科書によって公式が異なっている。ある教科書では $\Delta U = Q + W$ となっていて、上の式とは同じではない。これは、仕事が違うのである。 $Q = \Delta U + W$ のときの仕事Wは「気体がした仕事」あるいは「外力がされた仕事」になっているはずである。それに対して $\Delta U = Q + W$ のときは「気体がされた仕事」あるいは「外力がした仕事」になっているはずである。

「**熱力学第一法則は何の仕事かに注意して問題を解く必要がある。**」 ここでいう外力とは、大気圧による力のことである。

(2) 気体がした仕事

今、ピストンの断面積を*S、*シリンダー内の 気体の圧力を*P、*ピストンが動いた距離を*x*とする。 ここで、変化の間気体の圧力は一定であるとする。



(熱を加えて自然に膨張させた場合はピストンは大気圧とつりあっているために気体の圧力は一定になる。)このとき、この気体がした仕事を求めてみよう。

気体がピストンを押す力は、圧力の定義よりPSであるから、この力のする仕事は

$$W = Fs = PSx$$

となる。ここで、*Sx*はピストンが動いた部分の体積をあらわしており、この部分は体積 変化であるから、*AV*と表わせる。よって、気体がした仕事は

 $W = P \Delta V$

である。ここで、*△V*は体積が増える場合を正、減る場合を負としている。

次の4通りの仕事に注意のこと

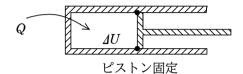
① 気体がした仕事

- $P \Delta V$
- ② 気体がされた仕事
- $-P\Delta V$
- ③ 外力(大気圧)がした仕事
- $-P \Delta V$
- ④ 外力(大気圧)がされた仕事
- P MV

「**気体の圧力は必ず膨張する方向にはたらく**」ので、*AV*の符号と気体がした仕事の符号は同じとなる。

2. 定積変化

ピストンを固定した状態で内部の 気体に熱を加えたときの状態変化を 定積変化という。



(1) 状態方程式

状態方程式 PV = nRT

において、V,n,Rが定数となるので、変数はP,Tである。よって、P,Tは比例関係にあり、

$$\frac{P}{T}$$
=一定が成り立つ

圧力が ΔP , 温度が ΔT 上昇したとすると、

 $(P + \Delta P)V = nR(T + \Delta T)$

展開して簡略化すると,

 $\Delta PV = nR\Delta T$

´がなりたつ。´ごれが温度と昇と圧力と昇との関係である。´´´´´``

(2) 熱力学第一法則

定積変化の場合は体積が変化しないので、 $\Delta V=0$ である。

また、ピストンが動かないので、気体は外部に対して仕事をしない。よって,

W=0

である。また、熱力学第一法則は、

 $Q = \Delta U$

となる。

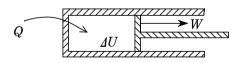
よって、定積モル比熱を C_n として

 $Q = nC_v \Delta T$

3. 定圧変化

今度はピストンを自由にした状態で

外部から熱を加える。この場合はピストン の外からかかる圧力は大気圧のため常に一定 と考えてよい。そのため、ピストンを自由に



して気体を膨張させたときの変化は圧力Pが一定の状態変化になる。このような状態変化を**定圧変化**という。

(1) 状態方程式

PV = nRT

において,P,n,Rが一定なので,V,Tが比例関係となる。定圧変化は圧力が一定であるから、シャルルの法則 $\frac{V}{T}$ =一定 に従う。

体積がAV上昇し、温度がAT上昇すると、

 $P(V + \Delta V) = nR(T + \Delta T)$

計算して簡単にすると.

 $P\Delta V = nR\Delta T$

これが温度上昇と体積増加との関係である。

仕事がPAVであるから、

$$W = P \Delta V = nR \Delta T \cdots \bigcirc$$

となる。

(2) 熱力学第一法則

定圧変化においては圧力が一定であるために、 $\Delta P=0$ が成立。また、仕事が $P\Delta V$ であるから、熱力学第一法則は

$$Q = \Delta U + P \Delta V$$

となる。

また、定積モル比熱 C_v を用いて、 $\Delta U = nC_v \Delta T$ なので、

$$Q = nC_{n}\Delta T + nR\Delta T \cdot \cdot \cdot (2)$$

が成立する。

(3) 定圧モル比熱

体積が一定の状態で熱を加えたときの温度上昇から測定したモル比熱を定積モル比熱 C_v というが,圧力を一定にした状態で熱を加えたときのモル比熱を定圧モル比熱 C_p という。

$$Q = nC_{b}\Delta T$$

が成り立つ。

②に代入することによって,

$$nC_{p}\Delta T = nC_{p}\Delta T + nR\Delta T$$

簡単にして

$$C_{p} = C_{v} + R$$

という関係が成り立つ。

4. 等温変化

材質を断熱材から熱を通しやすいもの に変えて、ゆっくりとピストンを動かす とどうなるであろうか。

ゆっくりとピストンを動かすと、外部との

Q AU

熱の出入りが充分に行われるために、シリンダー内の気体は常に外気と同じ温度になって

いる。このような状態変化を等温変化という。

(1) 状態方程式

PV = nRT

において、n,R,Tが一定となるので、PV=一定となり、等温変化では気体はボイルの法則に従うことになる。

圧力が ΔP 上昇したとき、温度が ΔT 上昇したとすると、

$$(P + \Delta P)(V + \Delta V) = nRT$$

展開すると,

 $PV + \Delta PV + P\Delta V + \Delta P\Delta V = nRT$

PV = nRTなので、

 $\Delta PV + P\Delta V + \Delta P\Delta V = 0$

微小変化の場合 $\Delta P \Delta V = 0$ と置けるので、

$$\Delta PV + P\Delta V = 0$$

(2) 熱力学第一法則

 $\Delta T = 0$ のため、 $\Delta U = nC_v \Delta T = 0$ となる。すなわち、

$$\Delta U = 0$$

となる。よって、熱力学第一法則は

$$Q = W$$

となり、加えた熱と外部へする仕事は等しくなる。

(3) 等温変化の仕事(参考)

圧力 P_A ,体積 V_A の状態にある気体を,

等温変化させ圧力 P_B , 体積 V_B の状態に

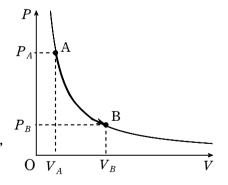
変化させたとする。そのときの変化をPV

グラフにあらわすと、右のグラフのようになる。

このとき気体がピストンにした仕事は,

$$W = P \Lambda V$$

であるが,圧力が変化しているのでこのままでは 計算できない。そこで,体積変化を微少量にすると, 体積をVからdV変化させるときの仕事はPdVとなる。体積を $V_A \sim V_R$ に変化させているので,



$$W = \int_{V_A}^{V_B} P dV$$
 となる。 $PV = nRT$ より $P = \frac{nRT}{V}$ なので、

$$W = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \left[\log V \right]_{V_A}^{V_B} = nRT \log \frac{V_B}{V_A}$$

であらわされる。これはグラフ下の面積を表している。

5. 断熱変化

外部との熱の出入りを完全に断った上で、行なう状態変化を**断熱変化**という。断熱変化は材質にすべて断熱材が使われている場合、または、急激な変化のときに起こる。急激な変化のときは外部との間で熱が出入りする時間がないということで、断熱変化になる。断熱変化は熱の出入りがない状態なので、Q=0である。

よって、熱力学第一法則は

$$0 = \Delta U + W$$

となる。

断熱変化は変化の状態が他の変化に比べて複雑なので、場合分けしてその状態を考えて みよう。

(1) ピストンを急激に引き出した場合 ピストンに右図のように力を加えて 引き伸ばした場合の気体がした仕事Wは ピストンにかかる気体の圧力の向きは右 向きであり、ピストンが動く方向も右向き であるので、W>0となる。よって、

$$\Delta U = -W < 0$$

となるので、気体の内部エネルギーが減少し 気体の温度が下がる。

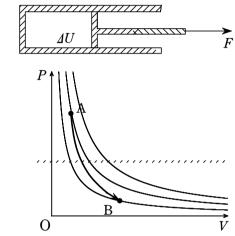
このような状態変化を**断熱膨張**という。

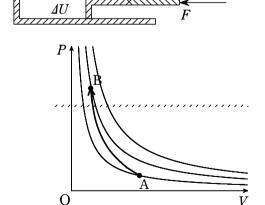
(2) ピストンを急激に押し込んだ場合 ピストンに右図のように力を加えて 引き伸ばした場合の気体がした仕事Wは ピストンにかかる気体の圧力の向きは右 向きであるが、ピストンが動く方向は左 向きであるので、W<0となる。よって、

$$\Delta U = -W > 0$$

となるので、気体の内部エネルギーが 上昇し気体の温度が上がる。

このような状態変化を断熱圧縮という。





(3) 断熱変化で気体の温度が変化する仕組み

②で気体を断熱圧縮すると、気体の温度が上がるという結果が出たが、なぜ、熱を加えたわけでもないのに気体の温度が上昇するのであろうか?

気体分子が速さvで右向きに動いている中で、 V ピストンが速さVで左向きに動いていた場合を v 考えてみよう。

分子がピストンに跳ね返った後の分子の速さをuとすると、気体分子の跳ね返り係数は1であるから、 $1=-\frac{-u+V}{v+V}$ これより、u=v+2Vとなり、分子はピストンにぶつかって速くなるのである。気体分子の速度は通常400 m/sと大きいが、シリンダー底面とピストンとの間で何回も衝突を繰り返すことにより、次第に分子が速くなる。温度は分子1個あたりの運動エネルギーを現しているので、気体の温度が上昇するということになる。

ピストンが逆に動いている場合はこの逆で衝突後の分子の速さが遅くなるために、気体 の温度が下がるのである。

(4) 断熱変化における仕事(参考)

断熱変化により圧力が ΔP ,体積が ΔV ,温度が ΔT 変化したとすると,状態方程式は $(P+\Delta P)(V+\Delta V)=nR(T+\Delta T)$

展開すると

 $PV + \Delta PV + P\Delta V + \Delta P\Delta V = nRT + nR\Delta T$

PV = nRTなので、

 $\Lambda PV + P\Lambda V + \Lambda P\Lambda V = nR\Lambda T$

微小変化のときは、 $\Delta P\Delta V=0$ と置けるので、

 $dPV + PdV = nRdT \cdot \cdot \cdot \widehat{1}$

一方熱力学第一法則では

 $\Delta U + W = 0$

微小変化においてはP=一定と考えてよいので W=PdVとおける。

 $nC_v dT + PdV = 0 \cdots 2$

①②より*dT*を消去すると

 $C_vVdP + (C_v + R)PdV = 0$

 $C_{t} = C_{t} + R \circ \mathcal{C}_{t}$

 $C_{v}VdP+C_{b}PdV=0$

両辺を C_v で割って, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ とおくと

 $VdP + \gamma PdV = 0$

両辺に V^{r-1} をかけると

 $V^r dP + \gamma V^{\gamma-1} P dV = 0$

これは.

 $V^{\gamma}P'+P(V^{\gamma})'=0$

これは積の微分なので.

$$(PV^{\gamma})'=0$$

積分して

$$PV^{\gamma} = -$$
定

となる。これをポアソンの法則と呼んでいる。

6. 気体の状態変化まとめ

気体の状態変化を表すグラフ上での変化についてまとめてみる。ボイルシャルルの法則に て、

$$\frac{PV}{T} = a$$

として考えていく

- (1) グラフの状態
- ① *PV*グラフ

ボイルシャルルの法則より

$$P = \frac{aT}{V}$$

が成立する。温度が一定である場合 反比例のグラフとなる。高温ほど比例定数が大きい。 右のグラフのように高温状態と低温状態を読み取る ことができる。



ボイルシャルルの法則より

$$V = \frac{a}{P}T$$

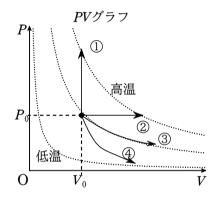
圧力が一定の場合は*V*,*T*が比例関係になるので 圧力が一定の時は原点を通す直線状になる。 比例定数の分母に*P*があるので、圧力が高いほど グラフの傾きが小さくなる。

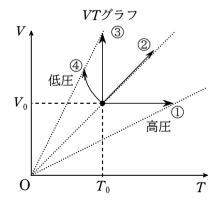


ボイルシャルルの法則より

$$P = \frac{a}{V}T$$

体積が一定の場合は*P*,*T*が比例関係になるので 体積が一定の変化では原点を通る直線上に変化する。 比例定数の分母に*V*があるので、体積が大きくなる





ほど傾きが小さくなる。

- (2) 状態変化とグラフ上の位置移動
- ① 定積変化

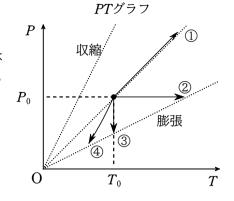
体積が一定の変化である。体積を一定にして気体 に熱を加えると、グラフ上でどのような移動をする だろうか

 PVグラフ…体積一定で圧力が上昇するので①

 VTグラフ…体積一定で温度が上昇するので①

 PTグラフ…P,Tは比例するので、比例の直線上に

 移動する ①



② 定圧変化

圧力が一定の変化である。圧力を一定にして気体に熱を加えると、グラフ上でどのよう な移動をするだろうか

PVグラフ…圧力一定で体積が増加するので②

VTグラフ…V.Tが比例するので比例の直線上に移動する②

PTグラフ…圧力一定で温度が上昇するので②

③等温変化

気体の熱の出入りを自由にした状態で体積をゆっくりと増加させると、等温変化となる。 *PV*グラフ…*P.V*は反比例するので反比例のグラフに沿って移動する。③

VTグラフ…温度一定で体積が増加するので③

*PT*グラフ…温度一定で圧力が下がるので③

④ 断熱変化

熱を立った状態で体積を増加させると、気体分子は速度を失って温度が下がる。等温変化よりも温度が下がる方向に移動する。等温変化に対してどちらにずれるかを判断する。

PVグラフ…温度が下がるので等温変化より圧力は余分に下がる④

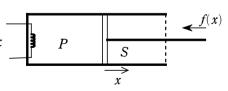
VTグラフ…等温変化より温度が下がる方向にずれる④

PTグラフ…等温変化より温度が下がる方向にずれる④

7. その他の気体の状態変化の問題の解き方(必殺技)

断熱材で囲まれたシリンダー内に

気体を入れ、電熱線でシリンダー内の 気体に熱を加え、気体を膨張させピストンを x移動させた。その時外部から力f(x)が 加わっていたとする。



この時の加えた熱量とxの関係式を導いてみる。

(1) ピストンのつり合いの式

気体の圧力をPとすると、

 $PS = f(x) \cdots \bigcirc$

(2) 状態方程式

Pを気体の圧力、 T_0 を最初の温度、 ΔT を温度上昇とすると、

$$P(V_0 + Sx) = nR(T_0 + \Delta T) \cdots \bigcirc$$

(3) 熱力学第一法則

内部エネルギーの増加分は $\Delta U = nC_{v}\Delta T$

仕事は独自に計算できればこれでよいが、ここでは積分を考えてみる。

圧力Pでsからs+dsまで動かす場合を考える。微小な動きなので、圧力Pは一定と考えてよいので、この間の仕事は PSds であらわされる。これをsが0からxまで積分すればよい。よって、

$$W = \int_0^x PSds = \int_0^x f(s)ds$$

加えた熱は、 C_n を定積モル比熱として、加えた熱は

$$Q = nC_v \Delta T + \int_0^x f(s) ds \cdots \Im$$

この場合の未知数はP, ΔT ,Qで①②③の方程式が成立しているので、解くことが可能である。

気体の状態変化の問題を解く一般的解き方は

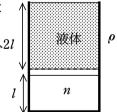
- ① ピストンのつり合いの式
- ② 状態方程式
- ③ 熱力学第一法則

この3つの方程式を連立させて解けばよい となる。

<例題>

断面積Sの高さ3lの円筒状の容器に単原子分子気体n[mol]を質量の無視できる軽い滑らかに動くピストンで閉じ込め,その上を密度hoの液体で満たし,真空中に設置した。このとき,気体部分2lの高さはl,液体部分の高さは2lであった。

この気体に熱を加えていくとピストンはゆっくりと上昇し 液体は円筒の上端からあふれ出た。熱を加え続けていくと気体



直空

の高さが l_1 になったときに、気体の温度が最大になり、以降熱を加えても気体の温度が下がっていった。そして、気体の高さが l_2 になったとき、気体が一挙に膨張しピストンが円筒から飛び出した。 l_1 及び l_2 を求めよ。

<解説>

(1) ピストンのつり合いの式

熱を加えてピストンがx上昇した時の気体の圧力をp、最初の圧力を p_0 とすると、ピストンのつり合いの式は

最初の状態 $p_0S=2\rho lSq\cdots$ ①

最後の状態 $pS = \rho aS(2l - x)\cdots 2$

(2) 状態方程式

最後の状態 $pS(l+x) = nR(T_0 + \Delta T)$ …③

最初の状態 $p_0Sl = nRT_0$ …④

(3) 熱力学第一法則

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

平均の力は
$$\frac{p_0S+pS}{2}$$

仕事は
$$W=\frac{p_0S+pS}{2}l$$

$$Q = \frac{3}{2}nR\Delta T + \frac{p_0S + pS}{2}x \cdot \cdot \cdot \cdot 5$$

未知数が $p,p_0,\Delta T,Q,T_0$ で方程式が①~⑤なので解くことができる。

(4) 最高温度になる位置

①
$$\sharp \mathfrak{b}$$
 $p_0 = 2\rho lg$

③
$$\rho g(2l-x)S(l+x) = nR(T_0 + \Delta T)$$

差をとると

$$\rho gS(lx-x^2) = nR\Delta T$$

$$\Delta T = \frac{\rho gS}{nR} (lx - x^2)$$

これより、最高温度となるのは ΔT が最大になるときで、 $lx-x^2$ が最大になるときである。

$$\Delta T' = \frac{\rho gS}{nR}(l-2x) = 0$$
 より $x = \frac{l}{2}$ のときである。 よって, $l_1 = l + \frac{l}{2} = \frac{3}{2}l$

(5) 噴出す位置

(5)より

$$\begin{split} Q &= \frac{3}{2} nR \Delta T + \frac{p_0 S + pS}{2} x \\ &= \frac{3}{2} nR \cdot \frac{\rho gS}{nR} (lx - x^2) + \frac{Sx}{2} (p_0 + p) \\ &= \frac{3}{2} \rho gS (lx - x^2) + \frac{Sx}{2} \{2\rho lg + \rho g(2l - x)\} \\ &= \frac{1}{2} \rho gS (7l - 4x) x \end{split}$$

Q>0のときは、熱を加えることにより膨張していることを意味しているが、Q<0になると、熱を奪わないとピストンの釣り合いが保てないことを意味している。つりあっている状態よりも熱が多いので、ピストンの釣り合いが成立せず、気体が円筒から噴出すことになる。

よって、Q=0のとき、噴出し始める。

$$\frac{1}{2}\rho gS(7l-4x)x=0$$

より、 x=0は最初なので、 $x=\frac{7}{4}l$ のときである。

$$l_2 = l + \frac{7}{4}l = \frac{11}{4}l$$

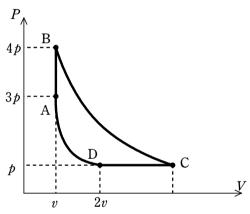
8. 気体の状態変化の例題

<例題>

圧力3p、体積v、1モルの気体がシリンダー内に入っている。この状態をAとする。

この気体に熱を加えて定積変化をさせ、 気体の圧力を4pの状態にした。この状態を Bとする。その後等温変化で圧力がpになる 気体の体積を増加させた。このとき気体に 熱を $\frac{9}{2}pv$ 加えた。この状態をCとする。

この状態からさらに定圧変化をさて体積を2vにした。最後に断熱圧縮でAの状態に戻した。この気体は単原子分子の気体であり、気体定数をRとして、このサイクルの熱効率を計算せよ。



<解説>

状態方程式と熱力学第一法則の連立である。データが複雑なので、表にまとめることに する。

問題に与えられたデータをまとめると

状態方程式

熱力学第一法則

		P	V	T
Γ	A	3 <i>p</i>	v	
	В	4 <i>p</i>	v	
	С	þ		
	\overline{D}	þ	2v	

	Q	∆U	W
AB			0
BC	$\frac{9}{2}pv$	0	
CD			
DA	0		

空欄を埋めればよい

(1) 状態方程式の利用

状態方程式より $T = \frac{pv}{R}$

これを用いることにより

$$T_A = \frac{3pv}{R}$$
、 $T_B = \frac{4pv}{R}$ 、 T_C はBC間が等温変化なので $T_C = T_B = \frac{4pv}{R}$ 、 $T_D = \frac{2pv}{R}$

 V_c もこの式を使うことにより4vであることが分かる。これで状態方程式関係の表はすべて埋まる。

(2) 熱力学第一法則の利用

内部エネルギーの変化量の計算

 $\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$ を用いる。 ΔT は状態変化の表から計算すればよい。

$$\varDelta U_{AB} {=} \frac{3}{2} R (\!\frac{4 p v}{R} {-} \frac{3 p v}{R}) {=} \frac{3}{2} p v$$

$$\Delta U_{CD} = \frac{3}{2} R (\frac{2pv}{R} - \frac{4pv}{R}) = -3pv$$

$$\varDelta U_{DA} \! = \! \frac{3}{2} R \! (\! \frac{3 p v}{R} \! - \! \frac{2 p v}{R}) \! = \! \frac{3}{2} p v$$

仕事量の計算

 W_{BC} は等温変化なので加えた熱量と等しい。よって、 $W_{BC} = 4 pv$

$$W_{CD}$$
は定圧変化なので $W=nR\Delta T$ より $W_{CD}=R(rac{2pv}{R}-rac{4pv}{R})=-2pv$

$$W_{DA}$$
は断熱変化より $W = -\Delta U = -\frac{3}{2}pv$

Qは熱力学第一法則で計算すればよい。このようにして表を埋めると下の表のようになる。

状態方程式

熱力学第一法則

	P	V	T
A	3 <i>p</i>	v	$\frac{3pv}{R}$
В	4 <i>p</i>	v	$\frac{4pv}{R}$
С	Þ	4v	$\frac{4pv}{R}$
D	Þ	2v	$\frac{2pv}{R}$

	Q	∆U	W
AB	$\frac{3}{2}pv$	$\frac{3}{2}pv$	0
ВС	$\frac{9}{2}pv$	0	$\frac{9}{2}pv$
CD	-5pv	-3pv	-2pv
DA	0	$\frac{3}{2}pv$	$-\frac{3}{2}pv$

(3) 熱効率の計算

表により加えた熱を求めると $\frac{3}{2}pv + \frac{9}{2}pv = 6pv$

このとき、-5pvは加えた熱ではない。放出された熱であるのでこれを加えないこと。 仕事は仕事をすべて足してもよいが、加えた熱から放熱量を引いてもよい。

$$W=6pv-5pv=pv$$

よって、熱効率は $\frac{仕事}{mえた熱}=\frac{pv}{6pv}=\frac{1}{6}$