

2章 熱力学第一法則

2-1 熱力学第一法則

(1) 熱力学—熱と仕事の等価性

(2) 系(考察の対象, 多数の分子を含む)と外界

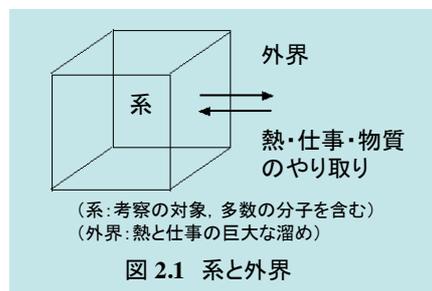
・系の種類

解放系: 外界と境界を通して, 熱・仕事・物質のやり取りを行う。

閉鎖系: 外界と境界を通して, 熱・仕事のやり取りを行う。

孤立系: 外界とは何のやり取りもしない。

- ・外界: 熱と仕事の巨大な溜めを形成しており, 系が引き起こす小さな変化には応答しない。—(系のエネルギー変化に注目する)

(3) 系全体のエネルギー E と系の内部エネルギー U

[閉鎖系を考える]

・系全体のエネルギー

(= 系の運動エネルギー + 系の位置エネルギー + 系の内部エネルギー)

$$E = K_E + P_E + U$$

・重力場にある静止系のエネルギー変化 (ΔE)

静止系: $K_E = 0$, 重力場: P_E 一定, したがって
(系のエネルギー変化) = (系の内部エネルギー変化)

$$\Delta E = \Delta U$$

・系の内部エネルギー (U)

$U =$ 分子1個の平均エネルギー (ϵ) \times 分子数 (N)

分子のエネルギー

- 分子の内部エネルギー: 分子中の原子核および電子エネルギー
<注> 熱力学では電子エネルギーは基底状態
- 分子の運動エネルギー: 分子の並進・回転・振動運動エネルギー
<注> 振動エネルギーは位置エネルギーも含む
- 分子の位置エネルギー: 分子間相互作用に基づくエネルギー
<注> 位置エネルギー = ポテンシャルエネルギー

第4回-3

- ・系の内部エネルギー変化(ΔU):ただし,分子は基底状態にある。
分子のエネルギーの中で,変化するものとならないもの
- (a) 分子の内部エネルギー:分子の原子核および電子エネルギー。
原子核エネルギー:核反応は取り扱わないので, **変化しない**。
電子エネルギー:結合エネルギーに関するものが**変化する**。
化学反応によって分子構造が変化する。それに伴って,
反応熱が発生する。(核間エネルギーも含む)
- (b) 分子の運動エネルギー:分子の並進・回転・振動運動エネルギー
系の温度変化に伴って**変化する**。
- (c) 分子の位置エネルギー:**分子間相互作用に基づくエネルギー**
系の体積(圧力)変化や温度変化に伴って**変化する**。
<注>相変化は温度変化を伴わないが,分子間の相互作用エネルギーが各相で異なる(ex.液体と気体)

(4) 熱力学第一法則:エネルギー保存の法則

$$\Delta U = Q + W, \quad dU = d'Q + d'W \quad (\text{有限の変化と, 無限小の変化})$$

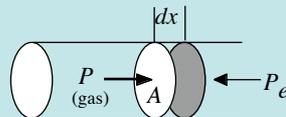
- ・ $Q, d'Q$:系が外界から吸収した熱量 ($-Q, -d'Q$)
- ・ $W, d'W$:系が外界からされた仕事量 ($-W, -d'W$)
- ・ 系は ΔU のエネルギーを得るが,外界は ΔU のエネルギーを失う。

第4回-4

2-2 仕事(力学的仕事, PV work)

(1) 力学的仕事

$$d'W = -P_e dV \quad (-d'W = P_e dV)$$

図 2.2 気体の膨張 ($P > P_e$) に伴う仕事: $-d'W$

$$-d'W = F_e dx = (AP_e) dx = P_e (A dx) = P_e dV$$

- ・ 力学的仕事に関する圧力は常に**外圧(P_e)**
- ・ $dV = A dx$ は系の微小体積変化
- ・ 圧力×体積 [$PV(PdV)$] の単位はエネルギー

第4回-5

(2) 具体的な仕事の計算例(気体の膨張)–系がした仕事

気体の定温膨張[系: 状態1 (P_1, V_1, T) → 状態2 (P_2, V_2, T)]

・真空への拡散 ($P > P_e = 0$)

$$-W = -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = 0$$

・一定の外圧に抗して膨張 ($P > P_e = \text{一定}$)

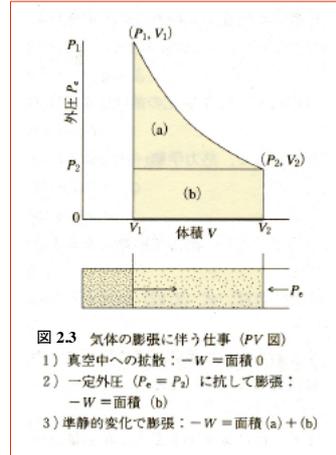
$$\begin{aligned} -W &= -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV \\ &= P_e \int_{V_1}^{V_2} dV = P_e (V_2 - V_1) = P_e \Delta V \end{aligned}$$

・準静的変化での膨張(可逆変化)

[$P_e \equiv P$ を保ちながら変化]

$$-W_r = -\int d'W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

(r: reversible, 可逆変化)



第4回-6

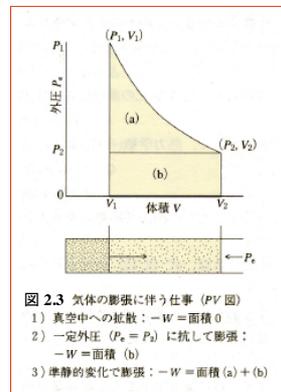
・準静的変化での膨張(可逆変化)–理想気体の系

$$-W_r = -\int d'W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (P = nRT / V)$$

さらに, 定温変化 (T : 一定) なら

$$-W_r = -\int d'W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 系がした仕事は ($P_e \sim V$) 図での囲まれた面積に等しい。
- 系の最初と最後の状態が同じでも, 系がした仕事量は **変化の仕方(経路)** によって異なる (経路関数, 状態量ではない)。



< van der Waals 気体の定温可逆変化に伴う仕事 >

$$\left\{ P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

$$-W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] dV$$

$$= nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

< 表 2.1 いろいろな仕事 >

仕事の型	示強性変数	示量性変数	$d'W$
体積変化	外圧 P_e [N m ⁻²]	体積変化 dV [m ³]	$-P_e dV$
表面積変化	表面張力 γ [N m ⁻¹]	表面積変化 dA [m ²]	γdA
長さの変化	張力 f [N]	長さの変化 dl [m]	$f dl$
電気的工作	電位差 $\Delta\phi$ [V]	電気量変化 dQ [C]	$\Delta\phi dQ$
磁気的工作	磁場 H [A m ⁻¹]	磁気モーメントの変化 dM [Wb m]	$H dM$

第8章 エネルギーとエントロピー <参考> (物理化学 I)

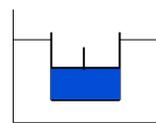
・可逆過程と不可逆過程の定義

系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程 (reversible process) という。これに対し、可逆過程でない過程を不可逆過程 (irreversible process) という。

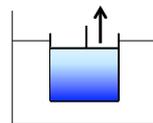
・準静的過程 ($P_e = P \pm dP, T_e = T \pm dT$)

系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化する。

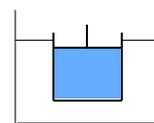
・温度 T の恒温槽に浸したピストン付き容器中に存在する気体(系)の膨張



(a) (熱)平衡状態
長時間放置
気体の圧力・密度が均一



(b) ピストンを急に引き上げた直後の状態
圧力・密度が不均一
(外圧, $P_e < P$, 系の圧力)



(c) 準静的に膨張したときの状態
系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり膨張 ($P_e = P - dP$)

第8章 エネルギーとエントロピー <参考> (物理化学 I)

第4回-9

・準静的過程(変化)と可逆過程(変化)

“系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程という”

・理想気体(系)の定温循環過程 $[(P_a, V_a) \rightarrow (P_b, V_b) \rightarrow (P_a, V_a)]$
 準静的過程(変化)は可逆過程(変化)

第6回 理想気体
 定温変化 $\Delta U = 0$

