

物理化学 II-第5回-1

2-3 熱

熱の作用: ①系の温度変化 ②系の状態変化(相変化) ③化学反応(反応熱)
 <ここでは ① について考える>

(1) 定積変化(系の体積 V 一定のもとで変化, $dV = 0$)

$$\begin{aligned} -W &= -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = 0 \quad (-d'W = 0) \\ \Delta U &= Q + W \quad (dU = d'Q + d'W) \\ \therefore Q_V &= \Delta U = U_2 - U_1 \quad (\therefore d'Q_V = dU) \end{aligned}$$

(2) 定圧変化(外圧 P_e 一定のもとで変化, 系の変化の前後において $P_e = P$)

$$\begin{aligned} -W &= -\int d'W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = P_e \int_{V_1}^{V_2} dV = P_e(V_2 - V_1) = P(V_2 - V_1) \\ \therefore Q_P &= \Delta U - W = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \quad < P = P_2 = P_1 > \end{aligned}$$

$$H = U + PV \quad (H: \text{エンタルピー, 状態量})$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_P &= H_2 - H_1 = \Delta H \quad (d'Q_P = dH) \\ Q_P &= \Delta H = \Delta U + P\Delta V \end{aligned}$$

第5回-2

(3) 定積熱容量・定圧熱容量 $[C_V = (\partial U / \partial T)_V, C_P = (\partial H / \partial T)_P]$

・定積モル熱容量 $C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{d'Q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

・定圧モル熱容量 $C_{P,m} = \frac{1}{n} \frac{d'Q_P}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P$

<参考> $C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (内部圧と熱膨張)

(4) 単原子分子理想気体の $C_{V,m}$ と $C_{P,m}$ との関係

・系の内部エネルギー U とエンタルピー H (1 mol あたり, U_m, H_m)

$$U_m = (3/2)RT, \quad H_m = U_m + PV_m = (3/2)RT + RT = (5/2)RT$$

・それぞれのモル熱容量とその比

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_m}{dT} = \frac{3}{2}R, \quad C_{P,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P = \frac{dH_m}{dT} = \frac{5}{2}R \\ \therefore C_{P,m} - C_{V,m} &= R, \quad \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = 1.67 \end{aligned}$$

第5回-3

表 2.2 実在気体の $C_{P,m}$, $C_{V,m}$, $C_{P,m} - C_{V,m}$ および γ (0.1 MPa)

気体	温度 [K]	$C_{P,m}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{V,m}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{P,m} - C_{V,m}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$\gamma = C_{P,m} / C_{V,m}$ [-]
He	93				1.660
Ne	292				1.64
Ar	300	20.83	12.47	8.36	1.670
H ₂	300	28.85	20.53	8.32	1.405
N ₂	300	29.17	20.82	8.35	1.401
O ₂	300	29.44	21.09	8.35	1.396
Cl ₂	288				1.355
CO	300	29.29	20.84	8.35	1.401
H ₂ O	(473)				1.310
H ₂ S	288				1.32
CO ₂	300	37.52	29.02	8.50	1.293
NH ₃	288				1.310
CH ₄	288				1.31
C ₂ H ₂	202				1.31
air	300	29.15	20.79	8.36	1.402

・剛体二原子分子, 剛体多原子分子理想気体の $C_{V,m}$ と $C_{P,m}$ は
並進運動エネルギーと回転運動エネルギーからの寄与

第5回-4

2-4 内部エネルギーと状態量

(1) 状態量の意味(1価連続関数)

熱平衡状態において一義的に決まった値をもつ物理量(状態量, 状態関数)

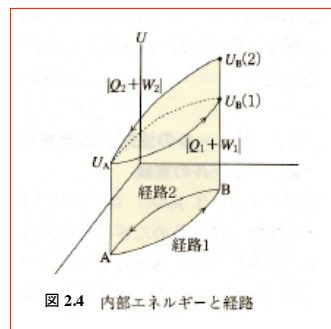
(2) 状態量(状態関数)と経路関数

・内部エネルギーは状態量

その変化量は経路に依存しない。1サイクル後, その変化量は 0 である。

・仕事と熱は経路関数

その(変化)量は経路に依存する。



内部エネルギーが状態量でないならば, 1サイクルすることによって, 系の状態に変化無く, エネルギーだけが新たに産み出されることになる。
→熱力学第一法則に反する。

$$|Q_2 + W_2| - |Q_1 + W_1| \\ = U_B(2) - U_B(1) = \Delta U_B > 0$$

第5回-5

<2章 練習(章末)問題: 2.3>

熱 Q が状態量でないことを, 教科書2.2.b項(気体の定温膨張)の例を用いて示せ。ただし, 気体は理想気体とする。

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

(1) 理想気体の定温膨張に伴う内部エネルギー変化:

$$\Delta U = 0$$

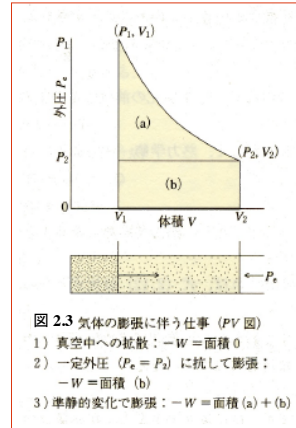
(2) それぞれの経路で, 系がした仕事と系が吸収した熱

(a) 真空中への拡散

$$\begin{aligned} -W_{ir} &= -\int d'W_{ir} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = 0 \\ \therefore Q_{ir} &= \Delta U - W_{ir} = 0 \end{aligned}$$

(b) 準静的変化

$$\begin{aligned} -W_r &= -\int d'W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (> 0) \\ \therefore Q_r &= \Delta U - W_r = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (> 0) \end{aligned}$$



第5回-6

(3) 状態量・経路関数の全微分(微小変化量)と, 変化量の表現

・状態量 [その全微分は完全微分]

$$dU, \quad \Delta U = U_2 - U_1 = \int_{\text{state,1}}^{\text{state,2}} dU, \quad \Delta U = \oint dU = 0$$

(全微分の具体的表現や, 状態量の必要十分条件は次回)

・経路関数 [その微小変化量は不完全微分]

$$d'W, \quad W = \int_{\text{process}} d'W, \quad W = \oint d'W \neq 0$$

$$d'Q, \quad Q = \int_{\text{process}} d'Q, \quad Q = \oint d'Q \neq 0$$

(4) 示量性状態量と示強性状態量

・示量性状態量(物質 n が2倍になると, その物理量の値も2倍になる)

$V, U, H, S, A, G, C_V, C_P$ など

(注意: 1 molあたりの量や, 微分量は示強性状態量になる)

・示強性状態量(物質 n が2倍になっても, その物理量の値は変化しない)

T, P, d (密度), 濃度・組成 [c_i (容量モル濃度), m_i (質量モル濃度),

x_i (モル分率) など], 部分モル量 ($\bar{V}_i \rightarrow$ 物理化学II) など