

2-6 理想気体の断熱変化(断熱膨張)

- ・(基本1) $Q = 0$ ($d'Q = 0$)であるから, $\Delta U = W$ ($dU = d'W$):
仕事量は, 経路に依存せず, 系の最初と最後の状態が分かれば, 求めることができる。理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるから, **系の温度**が分かればその変化量が求まる。(系の温度に注目)

$$W = \Delta U = U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = nC_{V,m}\Delta T$$

- ・(基本2) 断熱膨張で, 系が仕事をする場合, 系はその内部エネルギーを放出するので, **系の温度は下がる**。(断熱圧縮では, 逆に温度は上がる)

- ・理想気体の断熱膨張 [系: 状態1(P_1, V_1, T_1) → 状態2(P_2, V_2, T_2)]
[定温膨張と比較するため, 同様の例を考える]

<注意> 断熱膨張では一般に, 系の温度変化が生じるため, 最後の状態2の P_2 値を同じにしても, (V_2, T_2) の値は, 変化の仕方によって異なる。

断熱膨張

- (1) 真空中への断熱拡散 ($P > P_e = 0$): 不可逆変化

$$Q = 0, W = 0 \rightarrow \therefore \Delta U = Q + W = 0$$

$$\Delta U = nC_{V,m}\Delta T = 0 \rightarrow \therefore T_1 = T_2$$

(断熱変化であるが, 系の温度は変化しない—例外)

- (2) 一定の外圧に抗して断熱膨張 ($P > P_e = \text{一定}$): 不可逆変化

$$Q = 0 \rightarrow \therefore \Delta U = W, [\Delta U = nC_{V,m}\Delta T, W = -P_e\Delta V]$$

$$\therefore \Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{P_e\Delta V}{nC_{V,m}} = -\frac{P_e}{nC_{V,m}}(V_2 - V_1) = -\frac{P_e R}{C_{V,m}}\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right)$$

$$\text{膨張なので, } \Delta V = V_2 - V_1 > 0 \rightarrow \therefore \Delta T = T_2 - T_1 < 0$$

$$\text{また, 上式より } \left(1 + \frac{P_e R}{C_{V,m}P_2}\right)T_2 = \left(1 + \frac{P_e R}{C_{V,m}P_1}\right)T_1$$

<よくある問いは, 変化後の温度 T_2 を求めるもの>

(3) 断熱可逆膨張 ($P_e = P$ を保ちながら変化) —Poissonの関係式の導出

$$\text{系がした仕事: } -W_r = -\int d'W_r = \int P_e dV = \int P dV = \int (nRT/V) dV$$

断熱可逆変化での仕事量は、定温可逆変化のような簡単な積分では求められない。それは系の温度が系の体積変化に伴って変化するからである。そのため、まず T と V の関係式 (Poissonの関係式) を導く。

・理想気体に対するPoissonの関係式の導出 (断熱可逆変化)

$$\begin{aligned} d'Q = 0 &\rightarrow \therefore dU = d'W_r \\ [dU = nC_{V,m}dT, \quad d'W_r = -PdV = -(nRT/V)dV] \\ \therefore nC_{V,m}dT &= -(nRT/V)dV \end{aligned}$$

変数分離, 積分:

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{C_{V,m}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_{V,m}} \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}} \\ \therefore T_2 V_2^{R/C_{V,m}} &= T_1 V_1^{R/C_{V,m}} = T_1 V_1^{(C_{P,m} - C_{V,m})/C_{V,m}} = TV^{\gamma-1} = \text{const.} \end{aligned}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}, \quad PV = nRT \quad \text{より}$$

$$PV^{\gamma} = \text{const.}, \quad TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.}$$

<注意1> 断熱可逆膨張では温度降下を伴うため、定温可逆膨張に比べて、一定の圧力減少に対する体積増加は小さい。

$$PV = \text{const.} \quad (\text{定温})$$

$$PV^{\gamma} = \text{const.} \quad (\text{断熱})$$

<注意2> Poissonの関係式は、当然ながら、理想気体の断熱可逆変化の時にしか成立しない。

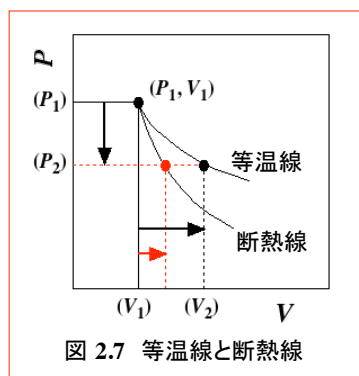


図 2.7 等温線と断熱線

$$T_2 = (V_1/V_2)^{\gamma-1} T_1, \quad (V_1/V_2) < 1, \quad \gamma - 1 > 0 \rightarrow \therefore T_2 < T_1$$

[断熱可逆変化はカルノーサイクル(3章)で使用する]

・断熱可逆膨張で、系(理想気体)がした仕事($-W_r$)

(a) 系の内部エネルギー変化 ΔU より求める。

$$-W_r = -\Delta U = -nC_{V,m}\Delta T = -nC_{V,m}(T_2 - T_1) > 0$$

(b) Poissonの関係式($PV^\gamma = \text{const.}$)より、直接求める。

$$\begin{aligned} -W_r &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \\ &\quad \text{[変形すると、当然(a)の式と同じになる]} \\ &= \frac{nR}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = -nC_{V,m}(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

<考察事項> 断熱膨張や定温膨張での仕事量の比較, $P_e \sim V$ 図の作成
[練習問題 2.7 と類似]

- (1) 真空中への断熱拡散
- (2) 一定圧の外圧に対して断熱膨張(断熱不可逆膨張)
- (3) 断熱可逆膨張
- (4) 定温可逆膨張

2-7 反応熱

(1) 定積反応熱(Q_V)・定圧反応熱(Q_P)

・系の温度を一定に保つために、発熱・吸熱現象が生じる。

反応熱 Q の値の正負: 発熱反応(Q , 負), 吸熱反応(Q , 正)

・反応熱 Q と, ΔU , ΔH との関係(重要)

定積反応熱: $Q_V = \Delta U$, 定圧反応熱: $Q_P = \Delta H$

<反応熱が状態量変化に等しい: 反応経路に依存しない>

このことが, 熱化学と熱力学とを結ぶ中心的な役割を果たす。

・定圧反応熱 Q_P と定積反応熱 Q_V との関係

定圧下($P_e = P$, かつ一定)での反応に対して

$$\begin{aligned} H &= U + PV \rightarrow (\Delta H)_P = (\Delta U)_P + P\Delta V \\ (\Delta H)_P &= Q_P, \quad (\Delta U)_P \equiv (\Delta U)_V = Q_V \quad \therefore Q_P \equiv Q_V + P\Delta V \end{aligned}$$

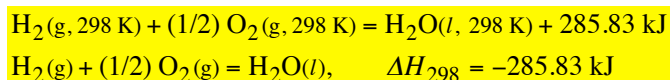
凝縮系での反応(液相, 固相での反応)

$$\Delta V \approx 0 \rightarrow Q_P \approx Q_V$$

(理想)気体が反応に関与(Δv : 気体の生成物と反応物の化学量論係数の差)

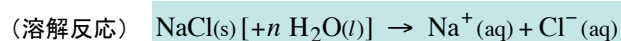
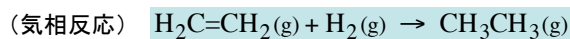
$$P\Delta V \approx \Delta v \cdot RT \rightarrow Q_P \approx Q_V + \Delta v \cdot RT$$

・熱化学方程式の表現: ΔH を用いよ ($\Delta H < 0$: 発熱反応, $\Delta H > 0$: 吸熱反応)



● 反応熱 ($\Delta U = Q_V$, $\Delta H = Q_P$) は具体的には何を反映しているのか

- (a) 気相反応: 主には生成物分子と反応物分子の結合エネルギーの差
[熱エネルギー(運動エネルギー)の差は一般的に小さい]
- (b) 液相, 固相反応: 上記の要素に, 分子間相互作用によるエネルギーの差が加わる。

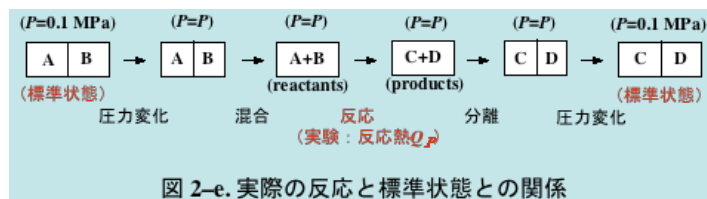


(イオン結合)

(溶媒和)

(2) 標準エンタルピー変化(標準反応熱, 標準状態での反応熱) ΔH°

・実験は必ずしも標準状態(0.1 MPa, 1 atm)で行われない→補正



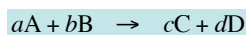
$$\begin{aligned} Q_P &= \Delta H = H(\text{products, mixture}) - H(\text{reactants, mixture}) \\ &= \left(\sum n_j H_m(\text{product}, j) - \sum n_i H_m(\text{reactant}, i) \right) + \Delta H_{1,c} \\ &= \left(\sum n_j H_m^\circ(\text{product}, j) - \sum n_i H_m^\circ(\text{reactant}, i) \right) + \Delta H_{1,c} + \Delta H_{2,c} \\ &= \Delta H^\circ + \Delta H_{1,c} + \Delta H_{2,c} \end{aligned}$$

・標準エンタルピー変化(標準反応熱)

$$\Delta H^\circ = \sum n_j H_m^\circ(\text{product}, j) - \sum n_i H_m^\circ(\text{reactant}, i)$$

(注) 化学反応式における, 化学量論係数と熱力学関数の単位

- ・反応式と化学量論係数 ν_i [ν_i は数値であり, 次元(単位)はない]



$$aA + bB = cC + dD; \quad (cC + dD) - (aA + bB) = 0, \quad \sum \nu_i A_i = 0$$

(reactant : $\nu_i < 0$, product : $\nu_i > 0$), $\left[\sum \nu_i = (c + d) - (a + b) = \Delta \nu \right]$

- ・熱力学関数の単位 [例: 反応熱 ΔH]

$$\Delta H^\circ = [cH_m^\circ(C) + dH_m^\circ(D)] - [aH_m^\circ(A) + bH_m^\circ(B)]$$

$$H_m^\circ : \text{kJ mol}^{-1}$$

基本的には, 反応熱の単位は kJ mol^{-1} である。しかし, 化学量論係数 ν_i をその物質 n_i と読み替えて, 反応熱の単位を kJ で表している場合もある。このようにする方が分かりやすい場合もある。

係数を, 化学量論係数としているか, あるいは, 物質として取り扱っているかに注意すること。