

2. エネルギーの保存 (第一法則)

[系]

= 実験・思考の対象となる宇宙の一部

[外界]

= 宇宙の残りの部分。われわれが測定・観測を行う場所

開放系

系と外界の境界を物質が移動できる系 (熱・仕事によるエネルギーの移動もできる)

閉鎖系

系と外界の境界を物質が移動できない系 (エネルギーの移動はできる)

孤立系

系と外界の境界を物質は移動できず、エネルギーの移動もできない系

[内部エネルギー] U

・系の全エネルギー (運動エネルギーとポテンシャルエネルギーのすべて)

ex.) 単原子完全気体 (均分原理から; 並進自由度 3)

$$\begin{aligned} {}^{(MA)}U(T) &= {}^{(MA)}U(0) + \frac{3}{2}nRT \quad \text{or} \\ {}^{(MA)}U_m(T) &= {}^{(MA)}U_m(0) + \frac{3}{2}RT \end{aligned} \quad (2.1)$$

m : モルあたり U_m : モル内部エネルギー MA: Mono Atomic

[エネルギーの保存]

$$\Delta U = q + w \quad (2.2)$$

q : 系に入る熱, w : + 系に加えられる仕事 - 系が外界にする仕事

2.1 仕事と熱

2.1.1 膨張仕事

$$dw = -p_{\text{ex}} dV \quad (2.3)$$

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV \quad (2.4)$$

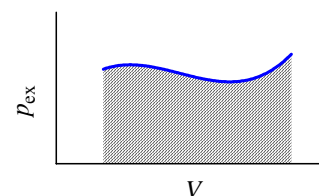


図 2.1 膨張仕事
仕事は斜線部の面積 (2.4 式)

[自由膨張]

$$w = 0 \quad (2.5)$$

[一定外圧の膨張]

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (2.6)$$

[可逆膨張]

常に $p_{\text{ex}} = p$

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2.7)$$

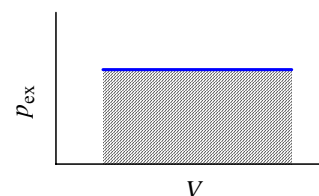


図 2.2 一定外圧の膨張仕事
(2.6 式)

[等温可逆膨張]

完全気体では $p = nRT / V$

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.8)$$

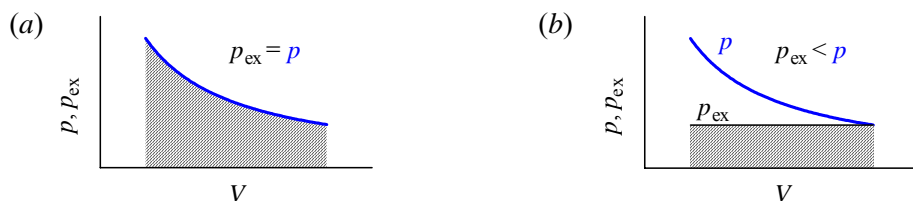


図 2.3 等温膨張: (a)可逆な等温膨張, (b)不可逆な等温膨張

演習 2.1

3.4 wt% 過酸化水素水 100 g から標準環境状態で酸素を発生させた。発生する気体のする仕事はいくらか? $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g mol}^{-1}$ である。

2.1.2 熱容量とエンタルピー

[定容熱容量] 定容 = 等容, 等積, 定積 熱容量 \neq 比熱

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.9)$$

∂ は偏微分記号; ここでは $U(T, V)$ を V 一定のもとで、 T で微分することを表す。

ex.[偏微分] $z = f(x, y) = xy \rightarrow \partial z / \partial x = y, \partial z / \partial y = x$

右下に V を書くのは熱力学特有

(状態方程式は p, V, T の関係を与えるので独立な変数は 2 つだが、どの 2 つをとってもよい。)

モル定容熱容量: $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$ $\left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{V_m}$ と書くこともある

ex.) 単原子完全気体: $^{(\text{MA})} C_{V,m} = \frac{3}{2} R \sim 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ex.) 非直線分子完全気体 (回転自由度 3)

$$^{(\text{NLM})} U_m(T) \sim ^{(\text{NLM})} U_m(0) + 3RT \quad (2.10)$$

$$^{(\text{NLM})} C_{V,m} = 3R \sim 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[エンタルピー]

$$H = U + pV \quad (2.11)$$

定圧では $dH = dq$

膨張以外の仕事をしない場合

[定圧熱容量]

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.12)$$

モル定圧熱容量: $C_{p,m}$

完全気体では

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2.13)$$

2.1.3 断熱変化

熱の出入りがない ($q = 0$)

$$C_V dT = p_{\text{ex}} dV \quad (2.14)$$

[完全気体の可逆な断熱変化]

$$p_{\text{ex}} = p = nRT / V \rightarrow (2.14)$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad (\text{積分して}) \rightarrow C_V \ln T = -nR \ln V + \alpha \rightarrow \ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \alpha \quad \text{であるから}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (2.15a)$$

$$\text{熱容量比 (比熱比)}: \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} \quad (2.16)$$

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.15b)$$

$T = pV / nR$ を (2.15a) に代入すれば (2.15b) が得られる

$$\text{ex.) 単原子完全気体: } ^{(MA)}\gamma = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

$$\text{非直線分子完全気体: } ^{(NLM)}\gamma = \frac{3R + R}{3R} \sim \frac{4}{3}$$

演習 2.2

完全気体を仮定して下の操作の終状態の温度・圧力を求めよ。

- 標準環境状態の気体 He を、
 - a) 等温圧縮して体積を 1/3 にしたとき
 - b) 可逆断熱圧縮して体積を 1/3 にしたとき
- 標準環境状態の気体 CH₄ を、
 - c) 可逆断熱圧縮して体積を 1/3 にしたとき

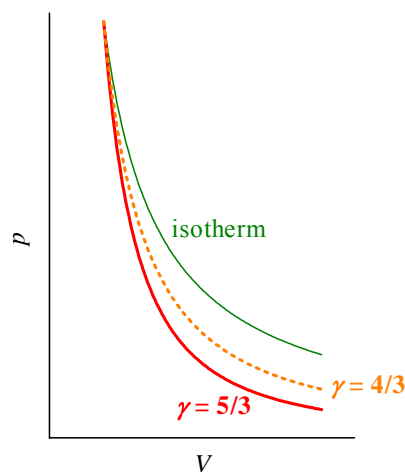


図 2.4 p-V 曲線

- : 等温線 (isotherm)
- : 断熱線 (adiabat) $\gamma = 5/3$
- ⋯ : 断熱線 $\gamma = 4/3$

2.2 実在気体

[分子間の相互作用]

中距離: 引力
近距離: 斥力

[圧縮因子]

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (2.17)$$

中圧: $Z < 1$, 引力支配

高压: $Z > 1$, 斥力支配

[状態方程式]

$$f(p, V_m, T) = 0 \quad (2.18)$$

ex.) ファンデルワールス状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

2.2.1 内部エネルギーの変化

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (2.19)$$

(再): 状態方程式は p, V, T の関係を与えるので独立変数は 2 つ。どの 2 つをとってもよい。右下に書く T や V は、この 2 つを独立変数にとっていることを明記する。

$$\text{内圧: } \pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (2.20)$$

を使うと、

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \quad (2.21)$$

内圧 π_T : 分子間引力による項。完全気体では $\pi_T = 0$ 。

[ジュールの実験]

- 内部エネルギーが体積に依存するなら (e.g., $\pi_T \neq 0$) 水温が変化するはず。(しかし変化は測定できなかった)

[定圧での内部エネルギー変化]

(2.21) / dT + p -const.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V \quad (2.22)$$

体膨張率, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ を使うと、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \alpha V + C_V \quad (2.23)$$

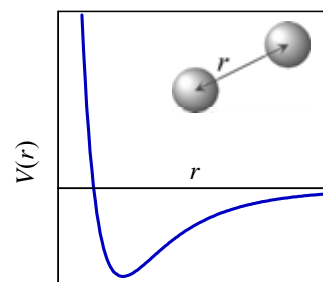


図 2.5 分子間の相互作用

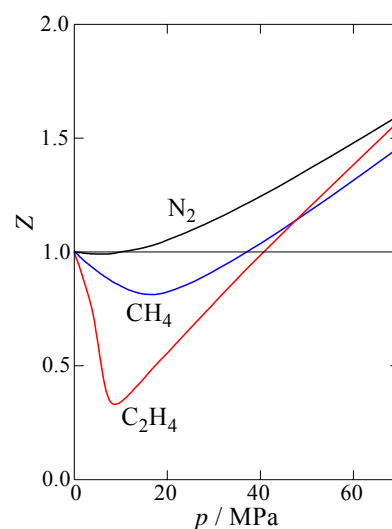


図 2.6 圧縮因子

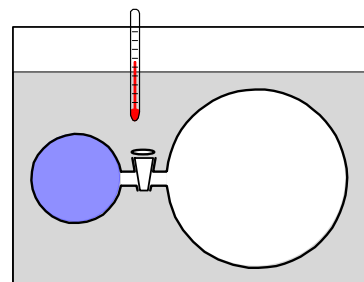


図 2.7 ジュールの実験

$$\text{完全気体: } \pi_T = 0, \alpha = 1/T, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V$$

2.2.2 エンタルピーの変化

(2.19) と同様

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + C_p dT \quad (2.24)$$

[定容でのエンタルピー変化]

(2.24) / dT + V-const.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p \quad (2.25)$$

等温ジュールトムソン係数, $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ を使うと,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \mu_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p \quad (2.26)$$

$$\text{完全気体: } \mu_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p$$

[ジュールトムソン効果]

- 多孔質板 (スロットル) を通して気体を定圧側に膨張
→ 圧力差に比例した冷却効果

$$U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f \text{ だから、}$$

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \quad (2.27)$$

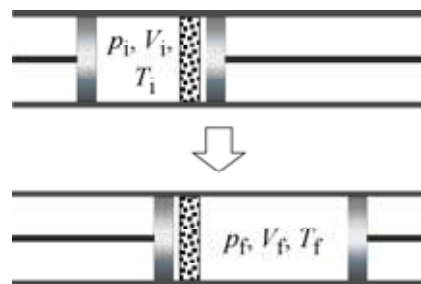
すなわち $H_f = H_i$, 等エンタルピー過程である。

[ジュールトムソン係数]

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\mu_T}{C_p} \quad (2.28)$$



a) ジュールトムソン効果



b) ジュールトムソン膨張概念図

図 2.8 ジュールトムソン膨張

演習 2.3

1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a, 代替フロン) の 300 K, 0.1 MPa におけるモル等温ジュールトムソン係数は $\mu_T = -1.84 \text{ kJ MPa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, モル定圧熱容量は $C_{p,m} = 87.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- 300 K, 0.1 MPa におけるジュールトムソン係数 μ を求めよ。
- (μ の温度・圧力依存を無視して) 300 K, 0.2 MPa の 1,1,1,2-テトラフルオロエタンを 0.04 MPa にジュールトムソン膨張した時の温度変化を求めよ。