

2. エネルギーの保存 (第一法則)

2.0 基本概念

2.0.1 系

系 (思考)実験の対象となる宇宙の一部

外界 宇宙の残りの部分 (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 | 熱・仕事によるエネルギーの移動 | ○できる |
| 閉鎖系 | | ×できない | | ○できる |
| 孤立系 | | ×できない | | ×できない |

2.0.2 第一法則

[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 (自由度 3 の均分原理)

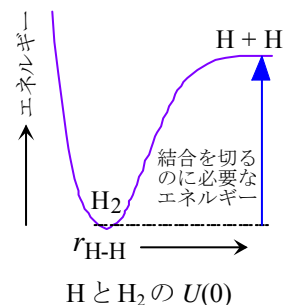
$$\begin{aligned} {}^{(\text{MA})}U(T) &= {}^{(\text{MA})}U(0) + \frac{3}{2}nRT \quad \text{or} \\ {}^{(\text{MA})}U_m(T) &= {}^{(\text{MA})}U_m(0) + \frac{3}{2}RT \end{aligned} \quad (2.1)$$

m: モルあたり U_m : モル内部エネルギー MA: Mono Atomic
 $U(0)$: 0 K における内部エネルギー

$U(0)$ が必要なことを示す例 (右図):

$$2 \times {}^{\text{H}}U(0) = {}^{\text{H}_2}U(0) + \text{結合を切るのに必要なエネルギー}$$

$U(0)$ は例えば右図の H 原子と H_2 分子のエネルギーの関係のように、化学結合のエネルギーなど (ポテンシャルエネルギーの一種と考える) を正しく反映させるために必要な項である。



[第一法則] (エネルギー保存則)

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

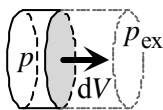
q : 系に入る熱, w : + 系に加えられる仕事 - 系が外界にする仕事

2.1 仕事と熱

2.1.1 膨張仕事

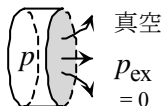
$$dw = -p_{\text{ex}} dV \quad (2.3)$$

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



[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 $p_{\text{ex}} = p$

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

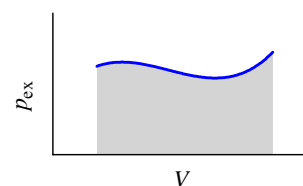


図 2.1 膨張仕事
仕事は網掛部の面積 (2.4 式)

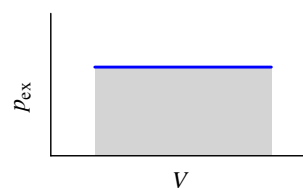


図 2.2 一定外圧の膨張仕事
(2.6 式)

[等温可逆膨張]完全気体では $p = nRT / V$

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

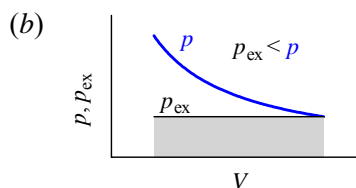
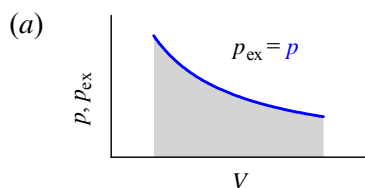


図 2.3 等温膨張: (a)可逆な等温膨張,

(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 (～比熱) とエンタルピー**[定容熱容量]** 定容 = 等容, 等積, 定積

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

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

V(下付): 体積一定

* 状態方程式は p, V, T の関係を与えるので独立変数にどの 2 つをとってもよいモル定容熱容量: $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$ * 状態方程式をより一般的にモル量で示す (例えば $pV_m = RT$) に対応して添字は V_m と書くことも多いex.) 単原子完全気体: $^{(MA)}C_{V,m} = \frac{3}{2}R \sim 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ex.) 非直線分子完全気体 (回転自由度 3)

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

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

[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

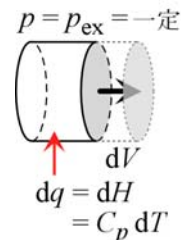
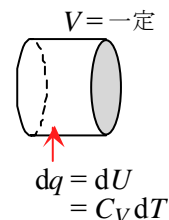
[定圧熱容量]

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

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

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

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

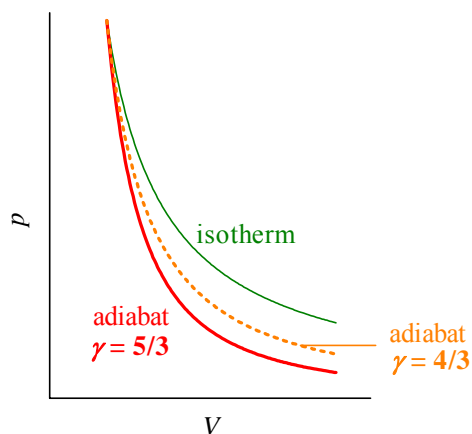


図 2.4 p - V 曲線

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

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

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
高圧: $Z > 1$, 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

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

この式の意味については、図 2.7 参照。状態方程式は p, V, T の関係を与えるので独立変数はどの 2 つをとってもよい。

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

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

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

* (2.1) 式のように完全気体の内部エネルギーは温度のみの関数

[ジュールの実験]

- (図 2.8) 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)

* この膨張は断熱可逆膨張 (cf. 2.1.3 節) ではなく、完全気体では気体の冷却はおこらない。

[定圧での内部エネルギー変化]

(2.21) / $dT + p\text{-const.}$

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

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

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

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

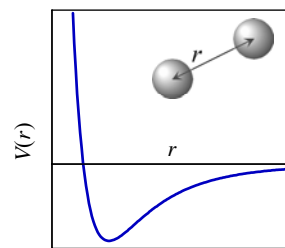


図 2.5 分子間の相互作用

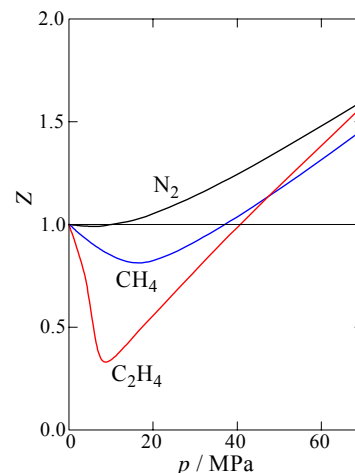


図 2.6 圧縮因子

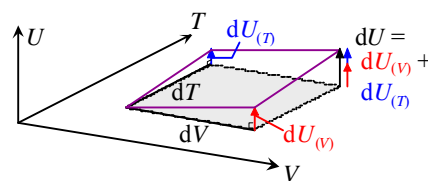


図 2.7 dU

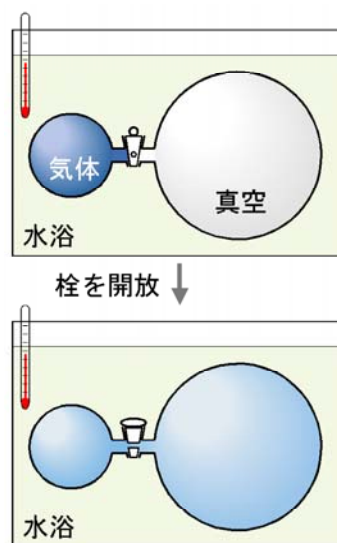


図 2.8 ジュールの実験

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、

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

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すると (図 2.9) 圧力差に比例した冷却が起こる

等価な置き換え (図 2.10) で考察する。外界との熱の出入りがないと考えられるので、エネルギー保存則 (2.2) から

$$U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f$$

| | | |
|-----------|-------------------|-----------------|
| 内部エネルギー変化 | 系が p_i 側からされる仕事 | 系が p_f 側にする仕事 |
|-----------|-------------------|-----------------|

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

すなわち $H_f = H_i$, 等エンタルピー過程である。

* 完全気体では $U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f = nR(T_i - T_f)$ となる。もし冷却が起こる ($T_f < T_i$) とすると $U_f - U_i > 0$ となって、温度が低下するにもかかわらず、内部エネルギーが増大するという矛盾した結果となる。従って完全気体では、等エントロピー過程 = 等温過程である。「等エントロピー過程」が意味を持つのは実在気体の場合のみである。

[ジュール-トムソン係数]

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

* この係数からジュール-トムソン膨張 ($H = \text{const.}$) における温度変化を、圧力差から求めることができる。

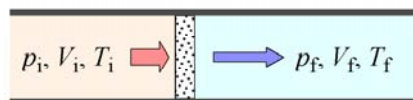


図 2.9 ジュール-トムソン効果

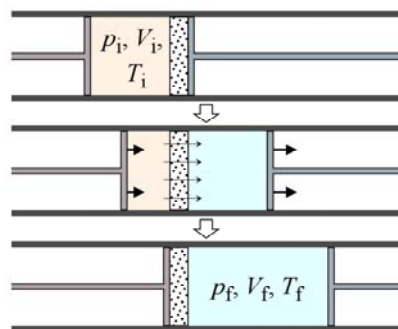


図 2.10 ジュール-トムソン膨張の等価な置き換え

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 $\mu_{T,m} = -1.84 \text{ kJ MPa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 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。