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)

	(系と外界の)境界を通した物質の移動	熱・仕事によるエネルギーの移動
開放系	○ (できる)	○
閉鎖系	× (できない)	○
孤立系	×	×

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)

$$^{(\mathrm{MA})}U(T) = {}^{(\mathrm{MA})}U(0) + \tfrac{3}{2}nRT \quad \text{or}$$

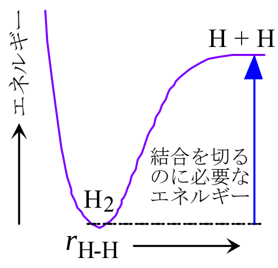
$$^{(\mathrm{MA})}U_{\mathrm{m}}(T) = {}^{(\mathrm{MA})}U_{\mathrm{m}}(0) + \tfrac{3}{2}RT \tag{2.1}$$

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):

$$2 \times {}^{\mathrm{H}}U(0) = {}^{\mathrm{H2}}U(0) + \text{結合を切るのに必要なエネルギー}$$

$U(0)$ 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。



H と H_2 の $U(0)$

[第一法則]　(エネルギー保存則)

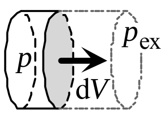
$$\Delta U = q + w \tag{2.2}$$

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

$$\mathrm{d}w = -p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V \tag{2.3}$$



$$w = -\int_{V_{\mathrm{i}}}^{V_{\mathrm{f}}} p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V \tag{2.4}$$

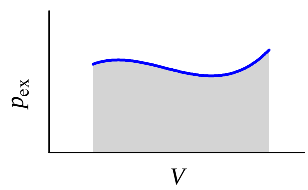
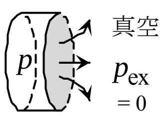


図 2.1 膨張仕事
仕事は網掛部の面積 (2.4 式)

[自由膨張]



$$w = 0 \tag{2.5}$$

[一定外圧の膨張]

$$w = -p_{\mathrm{ex}}\,\Delta V \tag{2.6}$$

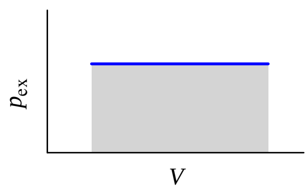


図 2.2 一定外圧の膨張仕事
(2.6 式)

[可逆膨張]

常に $p_{\mathrm{ex}} = p$

$$w = -\int_{V_{\mathrm{i}}}^{V_{\mathrm{f}}} p\,\mathrm{d}V \tag{2.7}$$

[等温可逆膨張]

完全気体では $p = nRT / V$

$$w = -nRT\int_{V_\mathrm{i}}^{V_\mathrm{f}} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT\ln\left(\frac{V_\mathrm{f}}{V_\mathrm{i}}\right) \qquad (2.8)$$

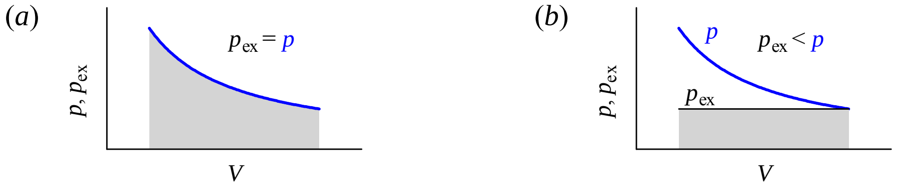


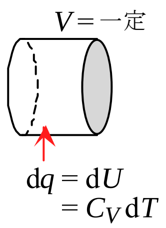
図 2.3 等温膨張: (*a*)可逆な等温膨張, (*b*)不可逆な等温膨張

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？ $M(\mathrm{H_2O_2}) = 34\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$ 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



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

∂ : 偏微分

ex.) $z = f(x, y) = xy \ \rightarrow\ \partial z / \partial x = y, \quad \partial z / \partial y = x$

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: $C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V$

* 状態方程式をより一般的にモル量で示す (例えば $pV_\mathrm{m} = RT$) ことに対応して添字は Vm と書くことも多い

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

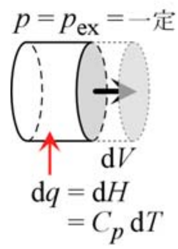
ex.) 非直線分子完全気体 (回転自由度 3)

$$^{(\mathrm{NLM})}U_\mathrm{m}(T) \sim {}^{(\mathrm{NLM})}U_\mathrm{m}(0) + 3RT \qquad (2.10)$$

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

[エンタルピー]

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



定圧では $\mathrm{d}H = \mathrm{d}q$

膨張以外の仕事をしない場合

[定圧熱容量]

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

モル定圧熱容量: $C_{p,\mathrm{m}}$

完全気体では

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

2.1.3 断熱変化

熱の出入りがない $(q = 0)$

$$C_V\,\mathrm{d}T = -p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V \qquad (2.14)$$

[完全気体の可逆な断熱変化]

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

$$C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = -nR\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad (積分して) \rightarrow C_V \ln T = -nR \ln V + \alpha \rightarrow \quad \ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \alpha' \quad であるから$$

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

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

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

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

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

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

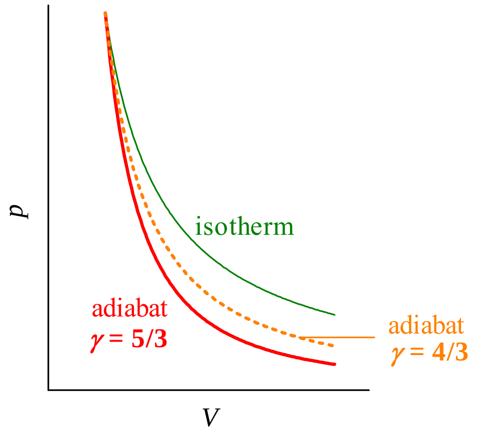


図 2.4 p-V 曲線
—— : 等温線 (isotherm)
- - - : 断熱線 (adiabat) $\gamma = 5/3$
…… : 断熱線 $\gamma = 4/3$

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 CH_4 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

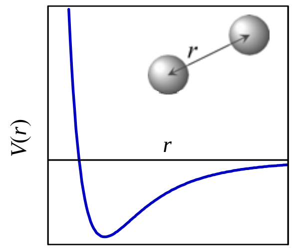


図 2.5 分子間の相互作用

[圧縮因子]

$$Z = \frac{pV_{\mathrm{m}}}{RT} \tag{2.17}$$

中圧: $Z < 1$, 引力支配
高圧: $Z > 1$, 斥力支配

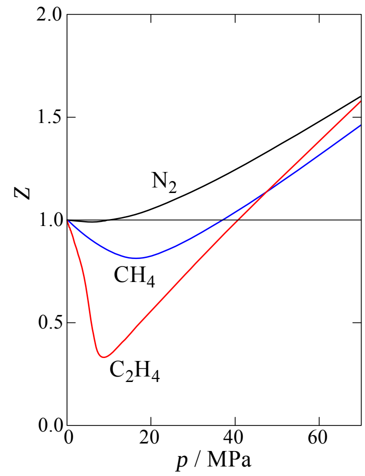


図 2.6 圧縮因子

[状態方程式]

$$f(p, V_{\mathrm{m}}, T) = 0 \tag{2.18}$$

ex.) ファンデルワールス状態方程式

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

2.2.1 内部エネルギーの変化

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \tag{2.19}$$

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な変数はどの 2 つをとってもよい．

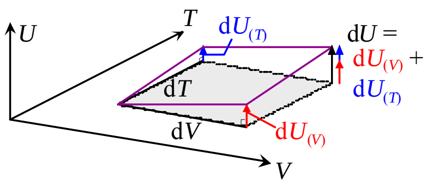


図 2.7 dU

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

$$\mathrm{d}U = \pi_T \mathrm{d}V + C_V \mathrm{d}T \tag{2.21}$$

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.

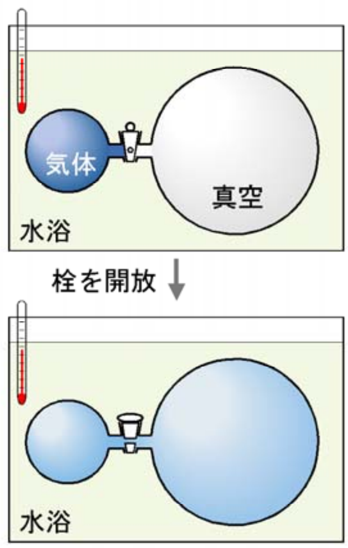


図 2.8 ジュールの実験

[定圧での内部エネルギー変化]

(2.21) / dT ＋ p-const.

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

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

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

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

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

[定容でのエンタルピー変化]

(2.24) / dT ＋ V-const.

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

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、

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

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) を通して低圧側に膨張 (図 2.9) → 冷却
- 等価な置換 (断熱条件 図 2.10)

エネルギー保存則 (2.2) から

$$\underbrace{U_f - U_i}_{\text{内部エネルギー変化}} = \underbrace{p_i V_i}_{\text{系が } p_i \text{ 側からされる仕事}} - \underbrace{p_f V_f}_{\text{系が } p_f \text{ 側にする仕事}}$$

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

すなわち $H_f = H_i$, → 等エンタルピー過程

- 完全気体では $U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f = nR(T_i - T_f)$.
  冷却が起こる $(T_f < T_i)$ なら $U_f - U_i > 0$ となり矛盾.
  (温度が低下すると内部エネルギーが増大 → 負の熱容量×)

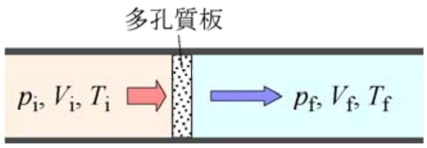


図 2.9 ジュール-トムソン効果

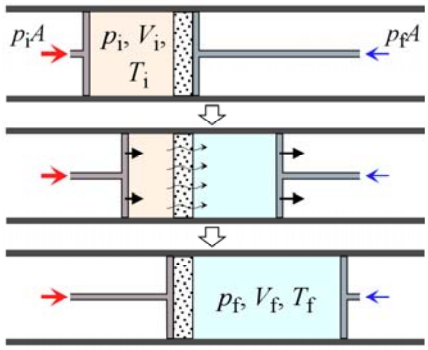


図 2.10 ジュール-トムソン膨張の等価な置き換え

[ジュールトムソン係数]

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

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

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 $\mu_{T,m} = -1.84$ kJ MPa^{-1} mol^{-1}, モル定圧熱容量は $C_{p,m} = 87.1$ J K^{-1} mol^{-1} である。

a) 300 K, 0.1 MPa におけるジュール-トムソン係数 μ を求めよ。

b) (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。
