（第12講）
内部エネルギーと熱力学第一法則

教養教育研究院
秋山 好嗣

317

第12講
内部エネルギーと熱力学第一法則

本日の学習到達目標

- ■ 熱力学第一法則
- ■ 新しい状態量エンタルピーの導入

318

熱力学第一法則

外界から閉鎖系へ熱や仕事のエネルギーが出入りして気体の温度がT_1（状態A）からT_2（状態B）へ上昇した場合を考える。

系が吸収した熱Qと圧縮の仕事Wの和は内部エネルギーの増加ΔUに等しいことが実験的に確かめられている。

$$\Delta U = U_{\mathrm{B}} - U_{\mathrm{A}} = Q + W \qquad (1)$$

きわめて微小なエネルギー変化については式（２）となる。

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \qquad (2)$$

これを熱力学第一法則という。エネルギーの出入りは吸熱と圧縮の仕事だけでなく、吸熱と膨張の仕事あるいは発熱と圧縮の仕事の組み合わせでもよい。なお、内部エネルギーは温度・圧力と同様に状態量（系の状態だけに依存する量）である。

319

系の状態変化

系の状態を変化させる過程は、以下の４つに分類できる

定圧変化 (isobaric change)
圧力が一定の条件のもとで起こる変化

定容変化 (isovolumetric change)
体積が一定に保たれる条件で起こる変化

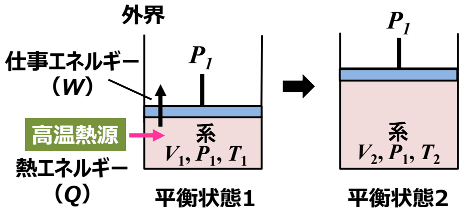
等温変化 (isothermal change)
温度が一定の条件のもとで起こる変化

断熱変化 (adiabatic change)
熱の出入りなしに行われる変化

320

定圧変化

圧力を一定にした状態では dP=0 となる。つまり、$\Delta P = 0$ で外界と熱エネルギーのやりとりは定圧変化となる。



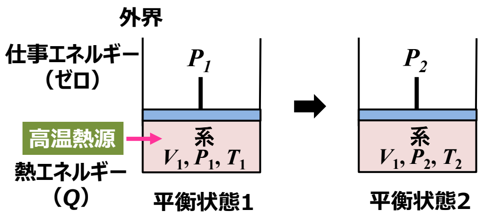
外界からもらった仕事エネルギーは以下のようになる。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}W = -\int_{V_1}^{V_2} P_1 \mathrm{d}V = -P_1(V_2 - V_1)$$

321

定容変化

体積を一定にした状態では dV=0 となる。つまり、$\Delta V = 0$ となり外界と熱エネルギーのやりとりは定容変化となる。



体積変化が一定なので、外界との仕事エネルギーのやりとりはない。つまり、以下の関係式が成り立つ

$$\Delta U = Q$$

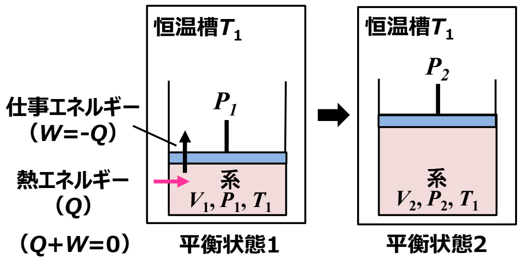
322

メモ

323

等温変化

温度を一定にした状態では$dT=0$となる。つまり、$\Delta T=0$となり外界と熱エネルギーのやりとりは等温変化となる。



理想気体（1mol）の場合、以下のようになる

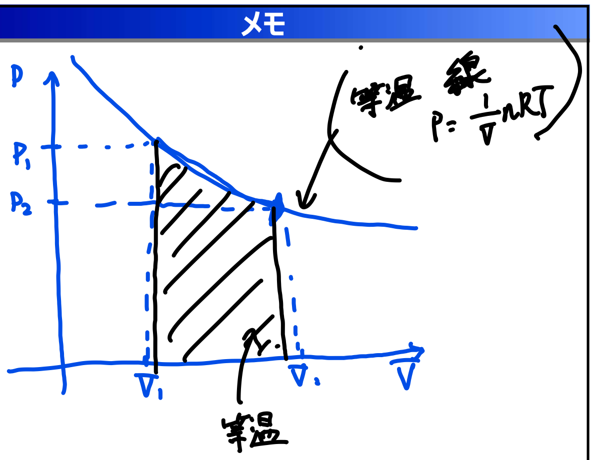
$$W = -RT_1\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

（温度が一定いうことは内部エネルギーゼロ）

$P = \frac{RT}{V}$

324

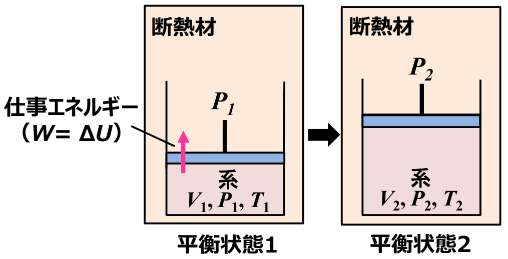
メモ



325

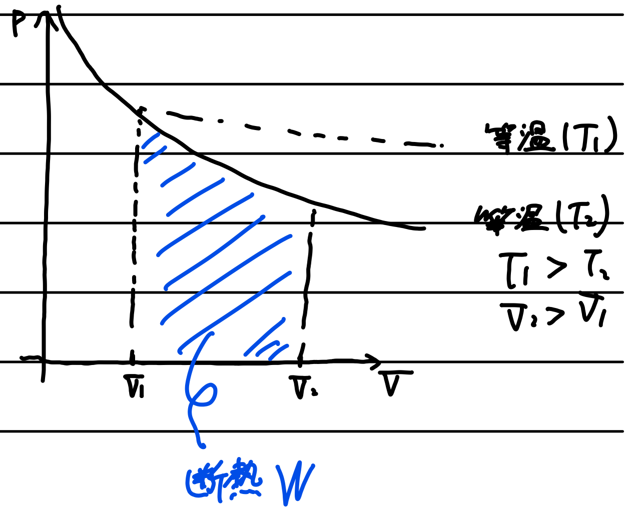
断熱変化

系が外界と熱エネルギーのやりとりをしない状態では$dQ=0$となる。つまり、$Q=0$となり仕事エネルギーのみのやりとりは断熱変化となり、$\Delta U=W$が成り立つ。



系が膨張して外界に対して仕事（W＜0）をすると内部エネルギーが小さくなるので温度は下がる（断熱膨張）

326



例題1

理想気体の断熱過程における仕事エネルギーWを求めなさい

$$PV^{\gamma} = c \text{（一定）}$$

ポアソンの関係式
γは熱容量に関係する値

断熱過程では体積、圧力、温度が変わることから温度を定数として積分することができない。そこで、ポアソンの関係式を使うと次のように断熱過程におけるWを求めることができる。

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = -c\int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma}\,dV = -c\,\frac{V_2^{1-\gamma}-V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$= \frac{P_2V_2-P_1V_1}{\gamma-1}$$

$$\left(\int x^a dx = \frac{x^{a+1}}{a+1} + C\ (a \neq -1)\right)$$

断熱過程では温度が一定のためWの変化は内部エネルギー変化に等しい

327

断熱膨張の応用例

ドライアイスの作製

炭酸ガス（二酸化炭素）のボンベ内は高圧下で液化している。このボンベから炭酸ガスを噴射するとドライアイスができる。
二酸化炭素は常圧下-79℃で昇華して固体となる。

ボンベから放出された炭酸ガスは、外界と熱エネルギーのやりとりをする十分な時間がない。つまり、断熱過程に近い状況となり、放出された気体の温度が断熱膨張により下がる。

その他）

・ドライアイスを水に入れたときの白い煙は霧のようなもの
・油（有機溶媒）にドライアイスを入れても白い煙はでない
・ドライアイスの板（塊）は水分を多く含ませて作製

328

4種類の熱力学的変化まとめ

熱力学的変化	条件	熱エネルギー (Q)	仕事エネルギー (W)	内部エネルギーの変化量 ($\Delta U = Q + W$)
定圧	$P_2 = P_1$	Q*	$-P_1(V_2 - V_1)$	$Q - P_1(V_2 - V_1)$
定容	$V_2 = V_1$	Q*	0	Q*
等温	$T_2 = T_1$	$RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$	$-RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$	0
断熱	$(S_2 = S_1)$	0	$\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$	$\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$

*具体的なQの値については第14講（モル熱容量）で解説

329

理想気体の等温体積変化

理想気体が等温（T_1）で最初の状態（P_1, V_1）から終わりの状態（P_2, V_2）まで可逆膨張した場合と不可逆膨張した場合を比較する。

<u>ΔUは状態量だから、はじめと終わりの状態が同じであれば途中の経路には無関係である。</u>すなわち、等温であれば可逆膨張、不可逆膨張ともに$\Delta U = Q + W = 0$である。

したがって、$Q = -W$であり、系が吸収する熱は膨張の仕事に等しい。

一方、<u>仕事Wや熱Qは状態量ではないので、その値は途中の経路に依存する</u>。

330

可逆過程

可逆過程で外圧P_{ex}に対して、気体の体積がV_1からV_2へ変化したとき、仕事W_{rev}はつぎのようにかける。

$$dW = -P_{ex}dV = -PdV \text{ より}$$

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ex}dV = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

1molの理想気体では$P = RT/V$であり、T_1=一定より

$$W_{rev} = -RT_1\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{また、} P_1V_1 = P_2V_2 \text{より}$$

$$W_{rev}(= -Q_{rev}) = -RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = -RT_1 \ln\frac{P_1}{P_2}$$

ln（=$\log_e$）は自然対数である。自然対数ln$X$と常用対数log$X$にはln$X$=2.30 log$X$の関係がある。

331

不可逆過程

外圧P_{ex}を終わりの気体の圧力P_2まで急激に変化させると、気体の体積は外圧P_2に対してV_1からV_2へと変化する。体積変化の間、外圧P_2は一定となることから、不可逆過程の仕事W_{irrev}は次のようにかける。

$$W_{irrev}(= -Q_{irrev}) = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}V = -P_2(V_2 - V_1)$$

332

例題2

理想気体を平衡状態1（1.0(L), 1.0(atm), 300(K)）から平衡状態2（1.2(L), 1.0(atm), T_2(K)）まで定圧過程で変化させた。このとき、（1）気体の物質量、（2）温度T_2、（3）系が外界に行う仕事エネルギー（$-W$）を求めなさい。

（1）気体の物質量　$n = (1.0 \times 1.0)/(0.08206 \times 300)$

$= 0.041$ mol

気体定数R = 8.31J/(K･mol)
0.082(L･atm)/(K･mol)
1.99cal/(K･mol)

（2）*PV=nRT*より、圧力が一定のとき温度は体積に比例する

$$T_2 = 300 \times (1.2/1.0) = 360 \text{ K}$$

（3）系の圧力を一定に保って平衡状態を変化させる場合、$W=-P_1(V_2-V_1)$ が成り立つ。

$$-W = (1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (1.2-1.0) \times 10^{-3} \text{ m}^3$$
$$= 20.26 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 20.26 \text{ J}$$

SI単位へ変換：
1.0 atm = 1.013×10^5 Pa
1.0 L = 1.0×10^{-3} m^3

333

例題3

1molの理想気体を断熱膨張させたところ、圧力は1barから0.7barに、体積は0.03000 m^{3}から0.03716 m^{3}に変化した。系が外界に行った仕事エネルギー（$-W$）と内部エネルギーの変化量を求めなさい。ただしγ=5/3とする。

$$-W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$
$$= \frac{1}{3/5 - 1}(0.7\times10^5\times0.03716 - 1\times10^5\times0.03000)$$
$$= 598.2 \text{ J}$$

1bar = 10^5 Pa (=kg･m^{-1}･s^{-2})
1J = kg･m^2･s^{-2}

内部エネルギーの変化量は、-598.2 Jである。

334

エンタルピー導出

定圧過程と定容過程において加熱した場合を考える。

定容下では加えられた熱量はすべて物質の温度上昇に用いられる一方、定圧下では物質の温度上昇のほかに物質の膨張（仕事エネルギー）のためにも熱量が必要である。つまり、加えられた熱量は内部エネルギーの変化量に等しくないため新しい状態関数を定義すると便利である。

⇨ 同じ質量、温度の物質を同一温度に加熱するには、定圧過程の方が大きい熱量を必要とする。すなわち、定圧過程では容容変化の仕事と内部エネルギー変化とが同時に起こるのが特徴である。

⇨ 数式で表現すると式（3）のようになる

（$dU = dQ + dw$(2)に$dW = -PdV$を代入）

$$dQ = dU + PdV \qquad (3)$$

335

エンタルピー導出２

定圧下ではPは一定であるから式（4）となる。

$$dQ_p = d(U + PV) \qquad (4)$$

U、P、Vは状態量なので（$U + PV$）も状態量であり、この関数をエンタルピーHとして定義する。

$$H = U + PV \qquad (5)$$

よって、式（5）は式（6）と記述できる。

$$dQ_p = dH \qquad (6)$$

この式は定圧下の状態変化と熱量との関係を表している。定圧で変化した熱量はエンタルピーの増加に等しいことを意味している。すなわち、定圧下では内部エネルギー変化よりエンタルピーが重要であることを示している。

336

モル熱容量

気体（物質）に熱を加えるとその温度は上昇するが、どれくらい上昇するかは物質の種類とその量によって決まる。1molの物質の温度を１K上げるのに必要な熱をモル熱容量という。

定容条件下では定容（積）モル熱容量C_v：

$dQ_v = dU$より

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

定圧条件下における定圧モル熱容量C_p：

$dQ_p = dH$より

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

（$C_p/C_v = \gamma$と定義し、理想気体では$\gamma = 5/3$となる）

337

例題4

気体の温度がT_1からT_2に変化したとき、定容および定圧条件下における出入りした熱（Q_v、Q_p）を一般式で示しなさい。ただし、定容および定圧条件におけるモル熱容量はそれぞれC_v、C_pとする。

定容条件：

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v\,\mathrm{d}T \quad = C_v(T_2 - T_1)$$

定圧条件：

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p\,\mathrm{d}T \quad = C_p(T_2 - T_1)$$

（Δは「差」、dは「微小」であることを意味する）

338

4種類の熱力学的変化まとめ

熱力学的変化	条件	熱エネルギー (Q)	仕事エネルギー (W)	内部エネルギーの変化量 ($\Delta U = Q + W$)
定圧	$P_2 = P_1$	$C_p(T_2 - T_1)$	$-P_1(V_2 - V_1)$	$Q - P_1(V_2 - V_1)$
定容	$V_2 = V_1$	$C_v(T_2 - T_1)$	0	$C_v(T_2 - T_1)$
等温	$T_2 = T_1$	$RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$	$-RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$	0
断熱	$(S_2 = S_1)$	0	$\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$	$\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$

339

例題5

次のマイヤーの関係式を導出しなさい。

$$C_p - C_v = nR$$

$PV = nRT$

$V = \frac{nRT}{P}$

$\left(\frac{dV}{dT}\right) = \frac{nR}{P}$

※マイヤーの関係式が導出できるとポアソンの関係式が導き出せる。つまり、断熱下における系の仕事（内部エネルギー）量を算出することができる。

340

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

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\} dV$$

$$\underbrace{\frac{dQ(P)}{dT}}_{C_p} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} + \left\{\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{ゼロ} + P\right\}\underbrace{\left(\frac{dV}{dT}\right)}_{\frac{nR}{P}}$$

$$C_p = C_v + nR \iff C_p - C_v = nR$$