

第4講

2024年5月6日 16:51

熱力学第一法則

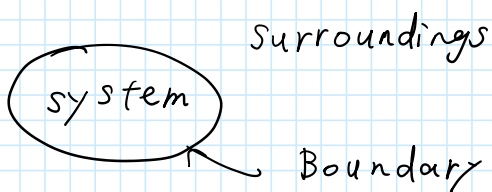
今日のゴール

- 系、仕事、熱の概念
 - エネルギー保存則
- を理解する。

1) 系とは? = 注目する場所 (system)



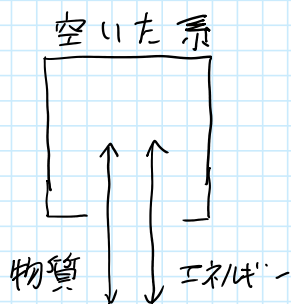
外界 = 系の外の場所 (surroundings)



観測者は
"神の視点"

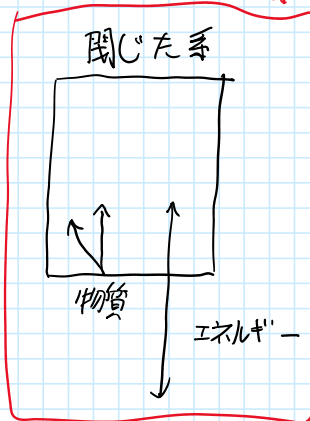
ddq

1-1) 様々な系



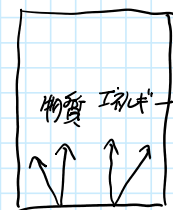
例) コップ

熱力学で使う系



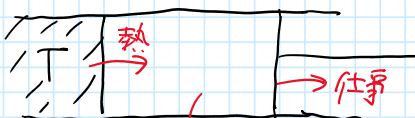
ピストン

孤立系



宇宙船

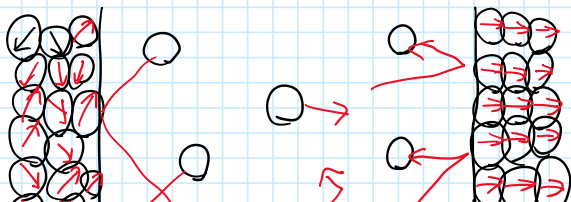
1-2) 熱とは? 仕事とは? エネルギーとは?

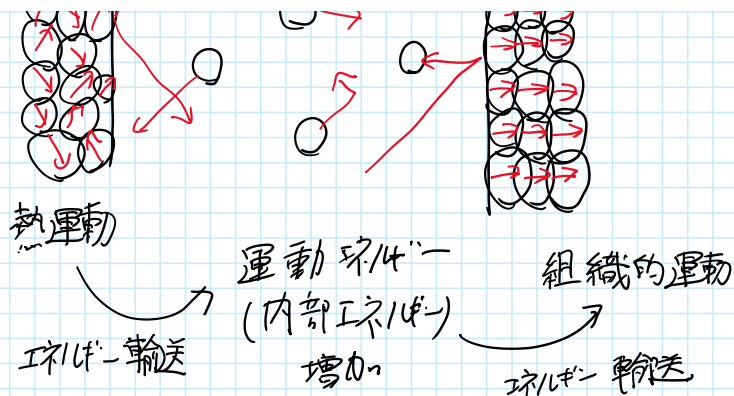


エネルギーを貯蔵

"内部エネルギー"

1-3) 分子論的考え方





1-4) 内部エネルギーとは?

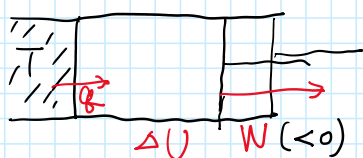
「系の全エネルギー」

運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー

分子論) $E_K = \sum (\frac{1}{2} m v^2)$

内部エネルギーの増減には **エネルギー保存則** が成り立つ

$$\Delta U = q + W \quad \text{「熱力学第一法則」}$$



* 符号に注意

系にエネルギーが入ってくる時 +

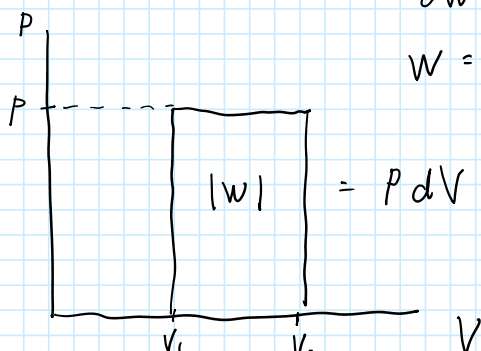
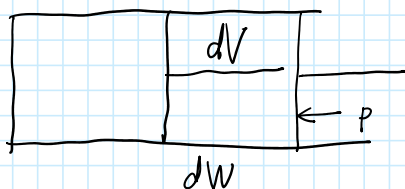
系からエネルギーが出ていく時 -

上記のプロセスは「膨張過程」という。

1-5) 膨張過程

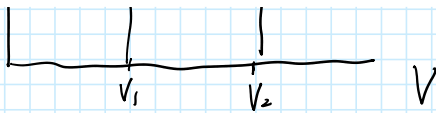
仕事 $dW = -P dV$

↑
気体が外に向けてした仕事 = 内部エネルギーは失われるため



$$W = - \int P dV$$

$$P = nRT$$



・等温可逆膨張過程 (理想気体)

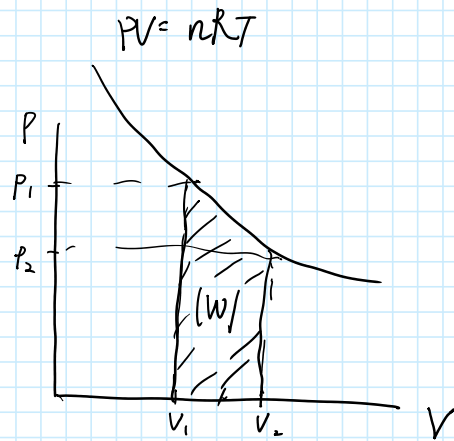
$$PV = nRT$$

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

$$= - nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$= - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

★ Pは使えない
→ 定めないため



・ 熱容量とは?

内部エネルギーをとめだけ効率よく貯められるか?
何か指標が欲しい。

C_V : (定容) 熱容量, 単位 (J/K)

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

↑
外部に仕事をさせたくないの、V一定で考える。

1K 温度を上げるのに必要な熱量

$C_{V,m}$: 1mol 当たりの熱容量 “比熱容量” (比熱は物質に固有)

内部エネルギー との関係は、

$$\Delta U = C_V \Delta T, \quad \Delta H = C_P \Delta T \rightarrow \text{詳しくは第6回で}$$

・ エンタルピーとは? (enthalpy)

$$H = U + PV$$

内部エネルギー とポテンシャルの和

なぜこんな量が必要なのか?

→ 様々な物理変化や化学反応の熱収支を追跡するのに便利な量
(今は、この基本は「エネルギー」が「仕事」→「熱」→「電圧」→「電流」→「電力」...)

→ 様々な物理変化や化学反応の **熱収支** を追跡するのに便利な量
(とはいえ基本はエネルギーでありことに変わりない)

次元はエネルギー。難しく考える必要は全くない。

内部エネルギー

$$U = Q + W \rightarrow \text{仕事(力学)}$$

エンタルピー

$$H = U + PV \rightarrow \text{化学反応, 熱収支}$$

ヘルムホルツ自由エネルギー (等温等積過程)

$$F = U - TS \rightarrow \text{格子欠陥}$$

ギブス自由エネルギー (等温等圧過程)

$$G = F + PV \rightarrow \text{化学ポテンシャル}$$

→ 仕事として取り出せる潜在的なエネルギー……熱平衡、相転移

各々は保存している。

課題

孤立系の例をあげよ。