■ エネルギー等分配則の拡張

・運動の自由度が並進運動以外でもエネルギー等分配則は成り立つ

多原子分子の回転のエネルギー，・・・　⇒　後述

■ エネルギーの換算

	1 K	1 eV	1 J
1 K	1	0.861×10^{-4}	1.381×10^{-23} (k_B)
1 eV	11614	1	1.602×10^{-19} (e)
1 J/mol	0.1203	1.036×10^{-4}	1.661×10^{-24} ($1/N_A$)

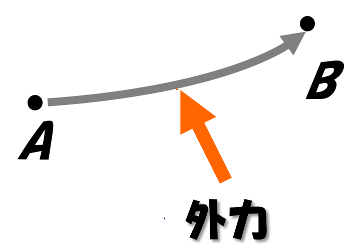
$J \Leftrightarrow kT$　　$J \Leftrightarrow eV$

3. 熱力学第一法則の表現

■ 熱力学第一法則：

■ 系のエネルギー

力学的エネルギー：



・外力＝0

・外力≠0　　　　　　　　　　(11)

：系が外界に対して行う仕事
：外界が系に対して行う仕事

(11)

■ もし，分子間に相互作用があり，どのような相互作用か知らない場合

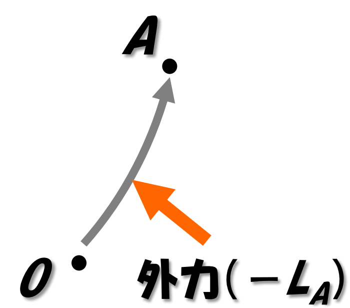
↓

■

状態O(基準状態)：　(12)

(11) →

(13)



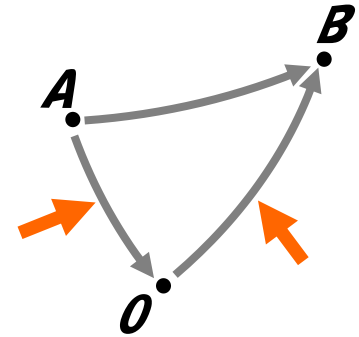
■ (13)の定義式から(11)を導く

・$A \rightarrow B$:　(11)

・$A \rightarrow O \rightarrow B$:　←(13)

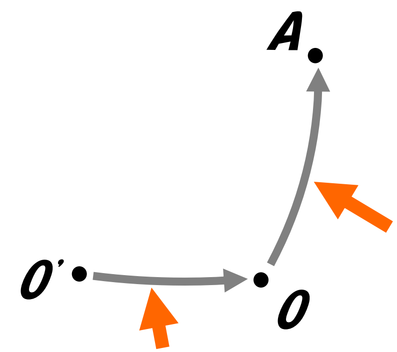
外界からの全仕事:

→ (11)



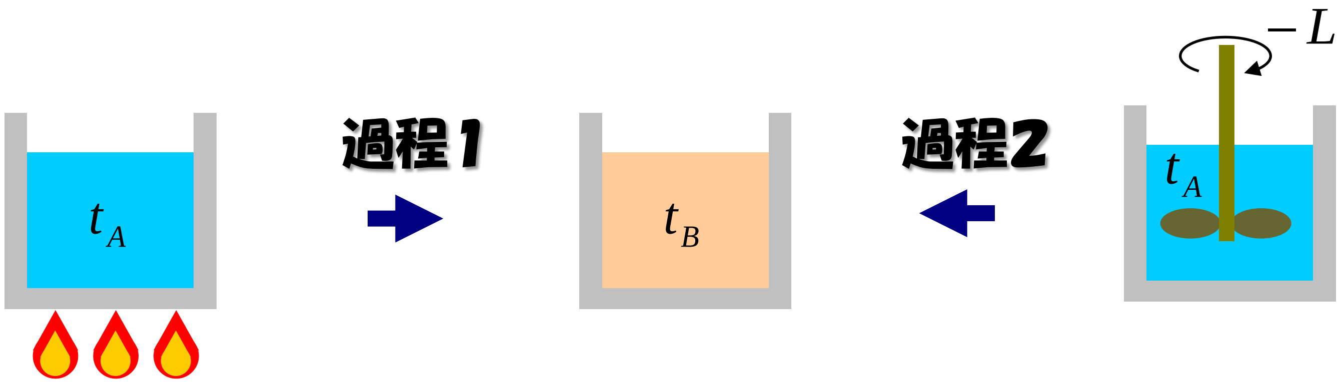
■ エネルギーの定義式(13)の任意性

・別の基準状態O'を採用した場合

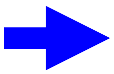


■ 熱と仕事の同等性

ある量の水から成る系：状態A(温度t_A)→状態B(温度t_B)



■ 過程1：



■ 過程2：

■ 熱の出入りがない場合

(14)

■ 熱の出入りがある場合

(15)

■ 循環過程(サイクル)の場合

(16)

(19)

4. 状態が(V, P)図上に表わされる系に対する第一法則の適用

■ 熱力学第一法則

(20)

(21)

■ T, Vを独立変数

→ (22)

■ T, p を独立変数

➡ (23)

■ V, p を独立変数

➡ (24)

■ 熱容量： 物質を単位温度上昇させるのに必要な熱量

定積熱容量：
定圧熱容量：

■ モル比熱： 単位モルあたりの熱容量
（比熱： 単位質量あたりの熱容量）

定積モル比熱C_V:
定圧モル比熱C_p :

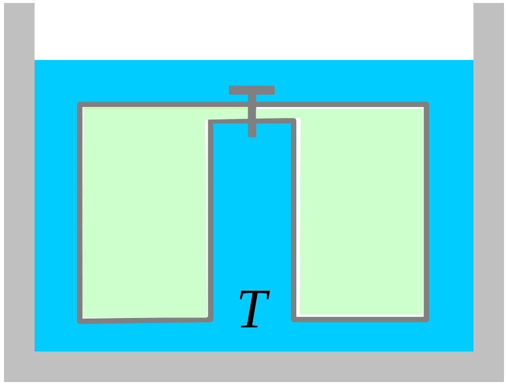
(25)

(26)

5. 第一法則の気体に対する適用

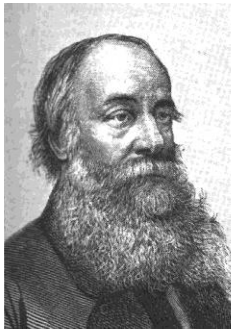
■ ジュールの実験

温度計の値はコックの開閉の前後で同じ



↓

(27)



■ エネルギーの関数形

(28)

(29)

絶対零度での系のエネルギーをゼロとすると($W=0$)

■ 定積モル比熱，定圧モル比熱の関係

(30)　←(21)式より

状態方程式(7)を微分すると

(31)

(32)

(33)

式(26), (29), (7)より

$$U = C_V T + W \qquad pV = RT$$

$\Downarrow$

■ 単原子分子と2原子分子の場合

（単原子分子気体）

(34)

（二原子分子気体）

（単原子分子気体）

(35)

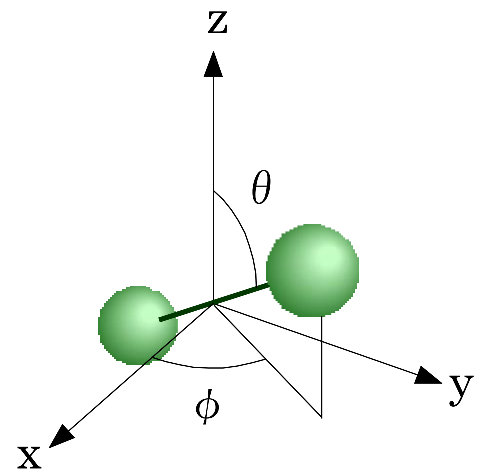
（二原子分子気体）

(36)

（単原子分子気体）

(37)

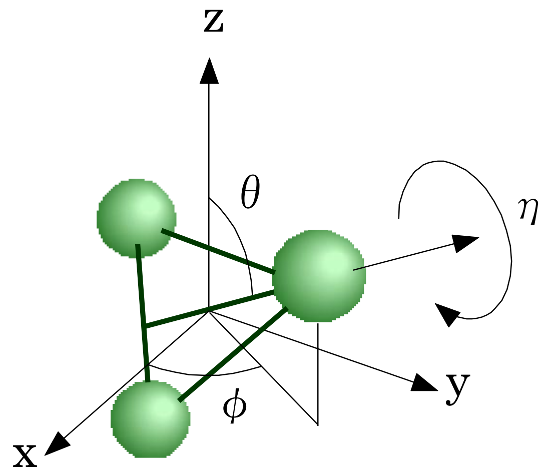
（二原子分子気体）



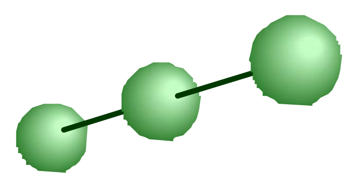
2原子分子の自由度：5

■ 3原子分子以上の場合

運動の自由度：x，y，z，回転の自由度3



3原子分子の自由度：6



運動の自由度：5

6. 気体の断熱過程

$$C_V dT + p dV = 0 \qquad C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

(38) ← (36)

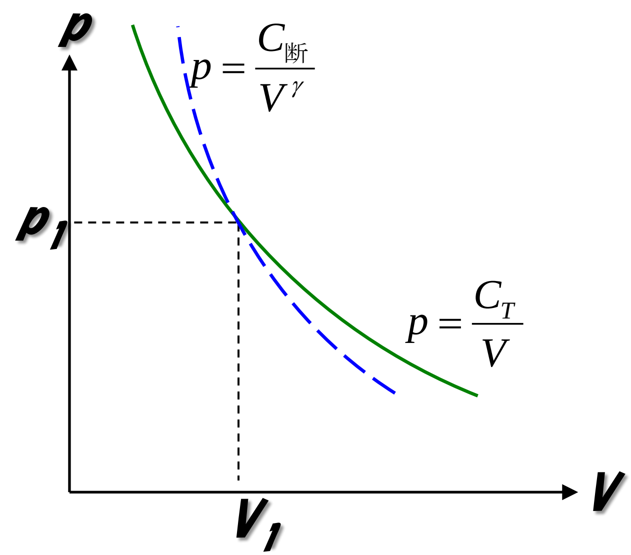
(39) ポアッソンの法則

(40) ←

$pV^{\gamma} = const$（断熱） ⟷ $pV = const$（等温）

■ 交点での*pV*曲線の傾き

$$\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{断熱 V_1} \right| / \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, V_1} \right| = \left(\gamma \frac{C_{断}}{V_1^{\gamma+1}} \right) / \left(\frac{C_T}{V_1^{2}} \right) = \gamma \frac{C_{断}}{C_T} V_1^{1-\gamma}$$



ー

<u>交点では断熱過程の*pV*曲線の傾きの絶対値は等温過程の傾きの絶対値より、必ず大きくなる。</u>

■ 断熱膨張の応用ー大気の温度が海面からの高さによって，どのように変わるか？

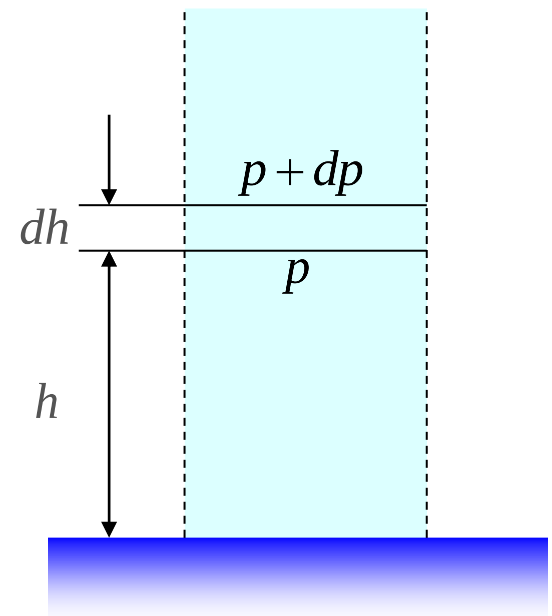
ρ :

g :

空気の受ける上向きの圧力	空気の受ける重力

(41)

← (8)



式(40)より

(42)

$\gamma = 7/5$
$g = 9.807$ m/s^2
$M = 28.88$
$R = 8.315$ J/(mol·K)

空気は断熱膨張のため，1km上昇すると9.7℃温度が下がる.