■ 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

1自由度あたりのエネルギー $= \dfrac{1}{2}kT$

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_i^{\,2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}Mv'^{\,2}_i \right\rangle = \langle 1\text{自由度エネルギー} \rangle = \frac{1}{2}kT$$

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

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

第II章　熱力学第一法則

3. 熱力学第一法則の表現

■　熱力学第一法則：　熱を含めたエネルギー保存の原理

↓

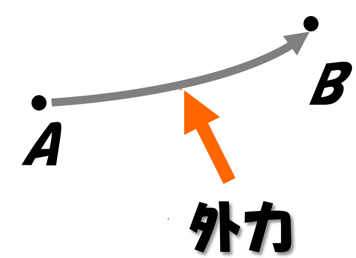
ある過程における系のエネルギー変化は，系が外界から受け取るエネルギーに等しい

■　系のエネルギー

力学的エネルギー：運動エネルギー＋ポテンシャルエネルギー

孤立系が状態AからBへ変化するとき

力学的エネルギー保存の原理



・外力＝0　$U_A = U_B$

・外力≠0　$U_B - U_A = -L$　　(11)

L：系が外界に対して行う仕事

$-L$：外界が系に対して行う仕事

$$U_B = U_A - L$$

$$U_B - U_A = -L \qquad (11)$$

仕事Lは状態A, Bにのみ依存し，途中の過程には依存しない

■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

系の力学的エネルギーを計算することは不可能

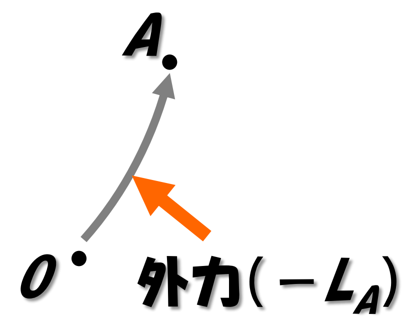
↓

■（11)式を使うと，系の力学的エネルギーを求めることができる

状態O(基準状態)： $U_O = 0 \qquad (12)$

(11) → $U_A - U_O = -L_A$

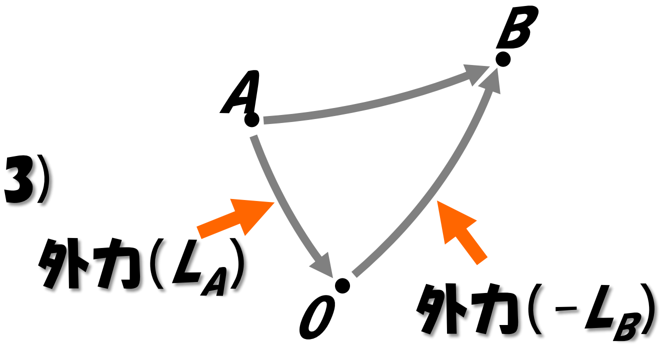
$$\therefore U_A = -L_A \qquad (13)$$



状態Aにある系のエネルギーU_Aの経験的定義

■ (13)の定義式から(11)を導く

・$A \to B$: $U_B - U_A = -L$ (11)



・$A \to O \to B$: $-U_A = L_A,\ U_B = -L_B$ ←(13)

系が行う全仕事: $L = -L_A + L_B$

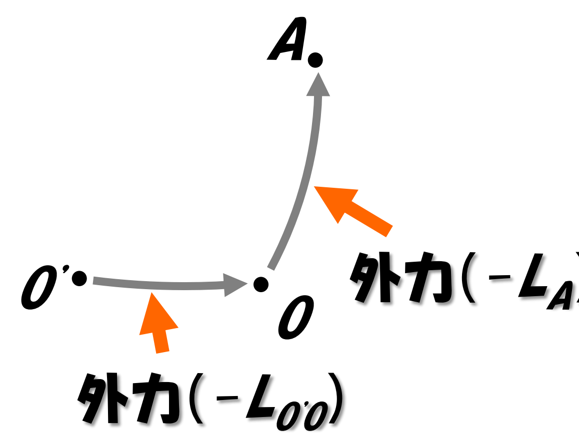
$\therefore\ U_B - U_A = -L$ → (11)

■ エネルギーの定義式(13)の任意性

<u>定義式は基準状態の選び方に依存</u>

・別の基準状態O'を採用した場合

$O' \to O \to A$ での系がする仕事: $L'_A = L_{O'O} + L_A$



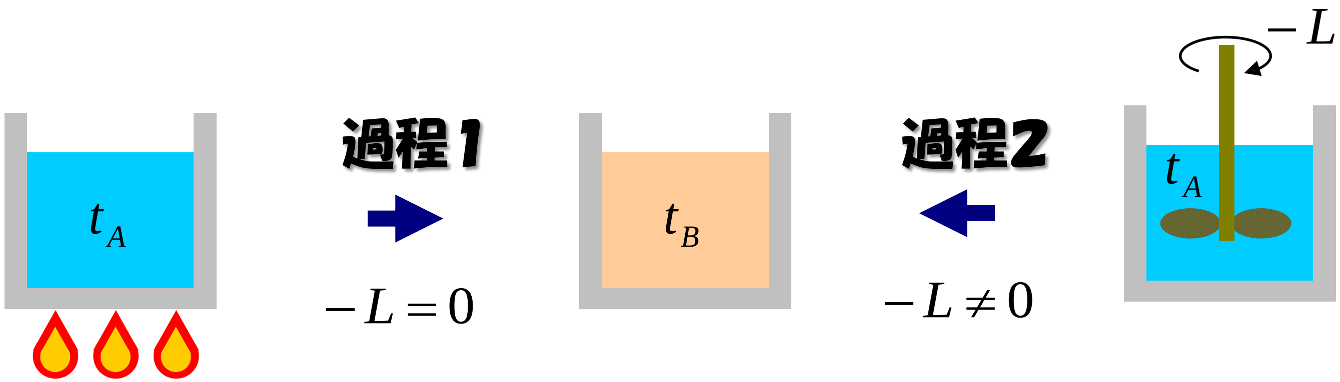
一方 $U_A = -L_A$

$U'_A = -L'_A$

$\therefore U_A - U'_A = L_{O'O}$ **<u>実際上．エネルギーの差のみが意味をもつ</u>**

■ 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）　$(t_B > t_A)$



■ 過程1：$U_B - U_A =$（火で熱する）

■ 過程2：$U_B - U_A = -L$

→ **熱と機械的仕事は等価**

熱と機械的仕事はエネルギーという同一のものの異なる二面

■ 熱の出入りがない場合

$$U_B - U_A = \Delta U$$

$$\Delta U + L = 0 \qquad (14)$$

■ 熱の出入りがある場合

$$\Delta U + L = Q \qquad (15)$$

熱力学第一法則

Q: 系が受け取る熱量(エネルギー)

$$\Delta U = -L + Q$$

■ 循環過程(サイクル)の場合

$$L = Q \qquad (16)$$

← **循環過程では始めと最後の状態は同一**

1カロリー $= 4.185$ J　(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

$$\mathrm{d}U + \mathrm{d}'L = \mathrm{d}'Q \qquad (20)$$

$$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}'Q \qquad (21)$$

■ *T*, *V*を独立変数

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = d'Q \qquad (22)$$

■ T, p を独立変数

$$dU + pdV = d'Q$$

$$dU(T,p) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp, \qquad dV(T,p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\Rightarrow \quad \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp = d'Q \qquad (23)$$

■ V, p を独立変数

$$dU(V,p) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV = d'Q \qquad (24)$$

■ 熱容量： 物質を単位温度上昇させるのに必要な熱量

$$\frac{d'Q}{dT}$$

定積熱容量： 体積一定での熱容量
定圧熱容量： 圧力一定での熱容量

$$\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V \qquad \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p$$

■ 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： 体積一定での比熱
定圧モル比熱C_p： 圧力一定での比熱

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (25)$$

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (26)$$

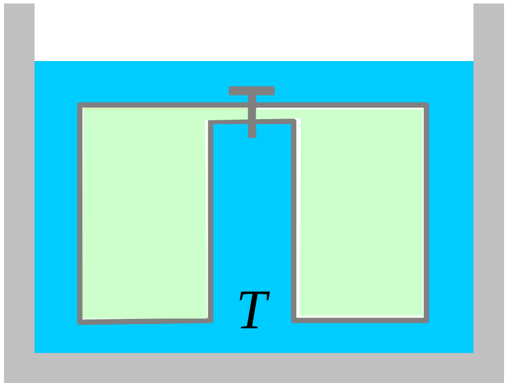
膨張の間に物質が行う仕事の比熱に及ぼす影響

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

熱力学第一法則より



$$\Delta U + L = 0$$

$L = 0$ ←真空への膨張なので

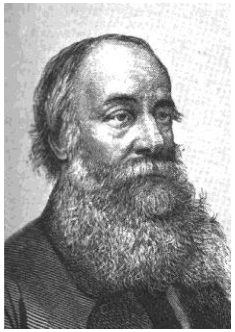
$\therefore\ \Delta U = 0$ 気体エネルギーは変化しない

理想気体のエネルギーは体積に依存せず，温度のみの関数である

$$U = U(T) \qquad (27)$$

理想気体の運動エネルギーは温度 Tのみの関数

（気体分子運動論参照）



■ エネルギーの関数形

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \quad (28)$$

$$U = C_V T + W \quad (29)$$ ←定積モル比熱が温度に依存しない（実験結果）

W:積分定数

絶対零度での系のエネルギーをゼロとすると（*W*＝0）→

$$U = C_V T$$

$$(U = \frac{3}{2} NkT)$$

■ 定積モル比熱，定圧モル比熱の関係

$$C_V dT + pdV = d'Q \quad (30)$$ ←(21)式より

状態方程式(7)を微分すると

$$pdV + Vdp = RdT \quad (31)$$

$$(C_V + R)dT - Vdp = d'Q \quad (32)$$

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = C_V + R \quad (33)$$ マイヤーの関係式

10月25日　小テスト　学籍番号，学科，氏名を書かない答案はゼロ点

問題１　シリンダーとピストンからなる容器に気体１モルが入っており，圧力p，体積V，温度Tの状態であった．以下の問いに答えよ．

(1) 圧力p一定で体積V（状態A）→$2V$（状態B）となるまで外部よりシリンダーに熱量Q_1を加えた．状態Bでの温度T_Bと加えた熱量Q_1を求めよ．ただし，定積モル比熱をC_vとし，気体は理想気体とする．

(2)上記状態Bより，体積$2V$一定で熱量Q_2を加え，圧力をp→$2p$（状態C）とした．状態Cでの温度T_C求めよ．加えた熱量Q_2を求めよ．

(3)上記状態A→Cとしたときのモル比熱Cを求めよ．

問題2　シリンダーとピストンからなる容器に気体1モルが入っており，圧力p，体積V，温度Tの状態であった．気体が以下の状態方程式に従うとして，以下の問いに答えよ．

$$pV^{1.5} = RT$$

(1) 圧力p一定で温度T（状態A）→2T（状態B）となるまで外部よりシリンダーに熱量Qを加えた．加えた熱量Qを求めよ．ただし，定積モル比熱をC_V，$\Delta U = C_V \Delta T$と書くことができるとする．

(2) この気体の定圧モル比熱C_pをC_V，V，Rを使って求めよ．