

4. 熱力学第一法則

本節ではエネルギー保存則が熱力学的な系でどのように記述されるのかしらべる。

4-1 質点系のエネルギー保存則

全エネルギーの保存 外力が働かなければ，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和 U (全エネルギー) は保存される。 N 個の粒子の質点系の状態が， $6N$ 個の変数で記述できることを思う出そう。質点系が状態 A から B に変化したとして，外力が働いていない場合は

$$U_A = U_B.$$

外力が働く場合 外力が働くと，外力のなす仕事を $-W$ ¹ とすれば

$$U_B - U_A = -W$$

U は状態量。したがって過程の間に行われた仕事の大きさは両端の状態 A, B にのみ依存。経路には依存しない(熱力学的な系と違う)。

仕事を用いたエネルギーの定義 質点間の相互作用を与える法則を知らない場合，基準状態 O の全エネルギーをゼロと定義。そして他の状態 A の全エネルギーは， O から A への変化で外力のした仕事 $-W_A$ として定義。

$$U_A = -W_A$$

基準状態は任意に選べる(エネルギーの原点はどう取っても構わない)。

4-2 熱力学的な系の場合

熱の概念の必要性 ある量の水からなる系。温度を t_1 から t_2 に上昇させる。

方法1: 摩擦によって熱する。例えば羽根車をいれてかき回す。羽根車にかかるトルクと総回転数から羽根車のした仕事¹が求まる。

方法2: 火にかけて熱する。このとき仕事は実質上ゼロ。

¹外力のなす仕事に負符号をつけたのは，系が外部にする仕事を W と表すため。作用反作用の法則から，外力のなす仕事 = - 系のなす仕事，が成立。

エネルギー保存の原理から，系の受け取ったエネルギー量は方法1でも2でも同じ．

方法2では仕事でエネルギーが加えられた．方法1は仕事以外の形態で加えられたことを示す．これが熱．

熱力学的な系では熱まで含めることによりエネルギー保存が成立．

仕事の大きさは，系の始状態と終状態を指定しても値は決まらない．途中の過程によっている．つまり仕事は非状態量．

同様に熱も非状態量である．

断熱系 外界と熱を交換しない系．孤立系は断熱系の一種．閉じた系で仕事によるエネルギー交換を許すものも断熱系．

断熱系と外界とのエネルギーの交換は仕事のみで起こる．すなわち状態AからBへの内部エネルギーの変化 $\Delta U = U_B - U_A$ は，その間に加えた仕事で決定される．

$$\Delta U = -W$$

閉じた系 一般には熱の交換も起こるのでエネルギーの保存則は

$$\Delta U = -W + Q.$$

これが閉じた系に対する熱力学第一法則の表現．

循環過程では $\Delta U = 0$ なので

$$W = Q$$

が成立．

4-3 カロリー

カロリーの定義 1気圧下で1gの水を14.5°Cから15.5°Cに昇温させるのに必要な熱量²．

$$1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J}$$

最近ではJの利用が推奨されている．しかし覚えやすい(実感しやすい)単位なので各方面でいまでも通用している．

熱量測定の原理 比熱が既知の物質の温度上昇から熱量を測定．

²カロリーに限らず，単位量の定義は国際的な取り決めによっており採択年に応じて数値が若干異なることがある

4-4 閉じた単成分一様流体系への適用

単成分一様流体からなる閉じた系を考える (外界と物質のやりとりなし, エネルギーのやりとりあり). この系の状態は, 2つの独立変数で記述. 候補には温度 T , 圧力 P , 体積 V があげられる (むろん別の量も候補になり得る).

偏微分 独立変数として T, V を用いれば, 内部エネルギー U は当然 T, V の関数. このとき系が (T, V) で表される状態から $(T + dT, V + dV)$ で表される状態に微小変化したとする. このとき内部エネルギーの変化 dU は

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

ここで $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は内部エネルギーを温度で偏微分したものであり, 添字の V は偏微分の際に体積を固定したことを意味する. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は温度と体積の役割を入れ換えたものである.

式の説明: 一般に 2 変数関数 $f(x, y)$ の x 偏微分は次のように定義される

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x, y) - f(x, y)}{\delta x}$$

このとき dx, dy が十分小さければ

$$f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

右辺の形を全微分という. この式がなりたつことを以下で証明しよう.

$$f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy) + f(x, y + dy) - f(x, y)$$

変形して

$$\text{右辺} = \frac{f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy)}{dx} dx + \frac{f(x, y + dy) - f(x, y)}{dy} dy$$

dx, dy が十分小さければ $\frac{f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy)}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{f(x, y + dy) - f(x, y)}{dy} = \frac{\partial f}{\partial y}$. これ
で求める式が示された.

熱容量 系の温度を単位温度上昇させるために必要な熱量を, 一般に熱容量という. 熱容量は温度上昇の過程によって異なる.

- 定積熱容量 C_V : 系の体積が不変なときの熱容量
- 定圧熱容量 C_P : 系の圧力が不変なときの熱容量

熱容量は示量性変数である。単位質量あたりの定積熱容量を比熱，単位モル数当たりならモル比熱。比熱は示強性変数である。

U の温度偏微分と熱容量 U の偏微分の物理的意味を明らかにするため，まず系の微小変化に対して第一法則を書き下す。

$$dU = -PdV + dQ. \quad (1)$$

定積変化では $dV = 0$ 。(1) 式に U 全微分を代入して両辺を dT で割れば

$$C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{定積変化}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

すなわち体積を固定した内部エネルギーの温度偏微分は定積熱容量に等しい。

独立変数として P, T を用いた場合 (P, T) で表される状態から $(P + dP, T + dT)$ で表される状態に微小変化したとき内部エネルギーの全微分は

$$dU = U(P + dP, T + dT) - U(P, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

一方，熱力学第一法則から

$$dU = -P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] + dQ$$

定圧変化の場合 $dP = 0$ において

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT = -P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + dQ$$

ゆえに

$$C_P \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{定圧変化}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

右辺第 2 項は膨張による仕事の寄与を表している。