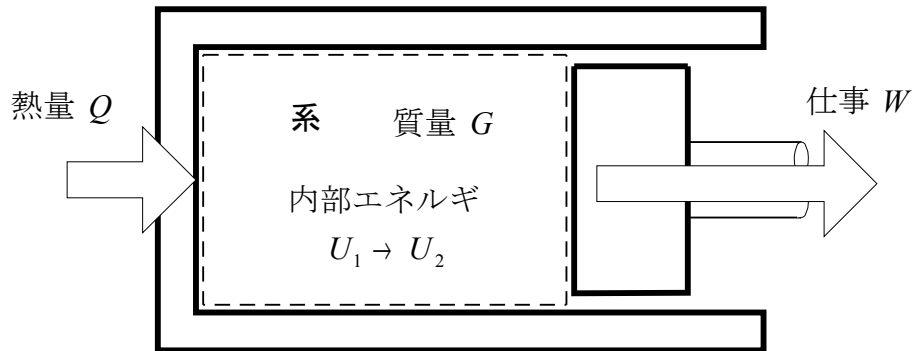


第3回 熱力学第一法則(エネルギー保存則)

1 系



系: 対象として考える物体

周囲: 系以外のものを周囲と呼ぶ。

境界: 系と周囲を区別する面

系に加えた熱量を Q , 系から取り出した仕事を W

エネルギー保存則より, $Q - W$ のエネルギーは系内にたまっている

2 内部エネルギー

物体内に溜まるエネルギー

(1) 温度上昇することによる分子運動エネルギーの増加

(2) 膨張により分子間のポテンシャルエネルギーの増加

(3) 組織が変化する(変態, 相変化, 化学反応, 等)際のエネルギー

まとめて内部エネルギーと呼ぶ。(熱力学の立場: ミクロな構造には関与しない)

つまり, $Q - W = U_2 - U_1$ または $Q = U_2 - U_1 + W$

他に下記も考えられるが, 通常は小さいので無視できる(必要になれば考慮)。

運動エネルギー: 系が高速で動いているとき

重力の位置エネルギー: 高低差が大きいとき

3 第一法則の式

$Q = \Delta U + W$: 系全体の式 ($\Delta U = U_2 - U_1$)

$q = \Delta u + w$: 1kg あたりの式 ($Q = Gq$, $U = Gu$, $W = Gw$)

u : 比内部エネルギー(単位質量あたりの内部エネルギー)

注意 Q , W の向きと符号に注意すること。

Q : 熱を加えたら正, 熱を取り去ったら負

W : 仕事を取り出したら正, 仕事を系に加えたら負(物理では逆)

熱機関では共に正となる

微分形の式

微小な変化に対して, 第一法則の式

$$dQ = dU + dW$$

$$dq = du + dw$$

4 状態と状態量

熱力学的状態：分子，原子を問題にせず，巨視的な量で表した状態

熱力学的状態量(単に状態量)：熱力学的状態を表す量

例：圧力 p ，温度 T ，体積 V は状態量

圧力，温度，体積が同じでも，分子や原子は動き回っている

その位置や速度は時々刻々と変わっている

熱力学的状態は変わらないという。

内部エネルギーも状態量

示強制状態量と示量性状態量

示強制状態量：同じ物体を複数考えても，値の変わらないもの(圧力，温度など)

示量性状態量：同じ物体を2つ考えると，2倍になるもの(体積，内部エネルギー)

示量性状態量について，

単位質量あたりの値を比体積，比内部エネルギー等と称し，

対応する小文字で表記(v ， u)

組成一定の物質(化学反応が起こらない物質)の熱力学的状態

← 一般に2つの状態量で定まる

例：ある量の気体：温度と圧力が決まると，体積が決まる。

体積だけではなく，他の全ての状態量も決まる

液体でも，固体でも 厳密には温度と圧力で体積が決まる。

(圧力の影響は通常無視されている)

このような物質の状態 ← 2つの状態量を座標軸とする平面上の点で表せる。

5. 状態変化

物質の状態が変化することを状態変化という。

途中の状態が特定できれば，平面上の点で表せる。

6. 熱力学的平衡

平衡とは一般に釣り合っていること。変化が起こらないこと。

熱力学的平衡とは：

物体内で，または物体間で，以下の3つの条件が満たされる時，

(1) 力学的平衡：力(圧力)が釣り合っている

例えば，真空中へ気体が拡散するのは力学的平衡状態ではない。

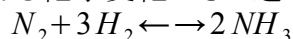
空气中へ他の気体が拡散，分圧が釣り合っていないので力学的平衡状態でない

(2) 熱的平衡：温度が等しいこと。

例えば，温度の異なる物体間で熱が移動するときは，熱的平衡状態ではない。

(3) 化学的平衡：

ある化学変化とその逆の化学変化とが打ち消しあい，見かけ上反応が進行しない状態。



組成一定の物質(化学反応が起こらない物質)の熱力学的平衡状態

< --- 一般に2つの状態量で定まる

例:ある量の気体: 温度と圧力が決まると, 体積が決まる。

体積だけではなく, 他の全ての状態量も決まる

液体でも, 固体でも 厳密には温度と圧力で体積が決まる。

(圧力の影響は通常無視されている)

このような物質の状態 --- > 2つの状態量を座標軸とする平面上の点で表せる。

$$v = f(p, T) \quad \text{または} \quad F(p, V, T) = 0$$