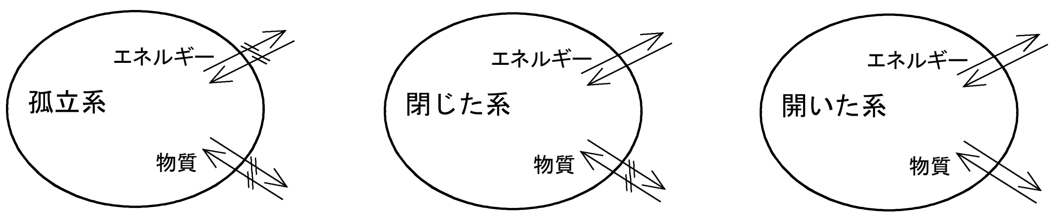
第１章 熱力学第１法則

§１．系

［系（system）と外界（surroundings）］

孤立系（isolated system），閉じた系（closed system），開いた系（open system）

［問１］「孤立系」とは系と外界との間でエネルギーと物質の移動がない状態，「閉じた系」とは物質だけが移動のない状態，「開いた系」はエネルギーと物質の両方の移動がある状態である系を示す。それぞれの例を挙げよ。



§２．熱と熱容量

［熱容量］

$$c \equiv \frac{\partial q}{\partial T}$$ 熱容量（比熱容量，モル熱容量）　（１）

$$c_{\mathrm{v}} \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V$$ ：定容熱容量（定容比熱容量，定容モル熱容量）　（２）

$$c_{\mathrm{p}} \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P$$ ：定圧熱容量（定圧比熱容量，定圧モル熱容量）　（３）

［熱］

定容：$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{v}}\, \mathrm{d}T$$　（４）

定圧：$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{p}}\, \mathrm{d}T$$　（５）

［問２］定容熱容量が c_{v} である物質を，体積一定で温度 T_1 から T_2 まで加熱したとき，流入した熱量 q が

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{v}}\, \mathrm{d}T$$

となることを示せ。

［問３］定圧熱容量が c_{p} である物質を，圧力一定で温度 T_1 から T_2 まで加熱したとき，流入した熱量 q が

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{p}}\, \mathrm{d}T$$

となることを示せ。

［問４］窒素の定容モル熱容量が２０．８ J K^{-1} mol^{-1}，定圧モル熱容量が２９．１ J K^{-1} mol^{-1} であるとき，２５℃の窒素 2 mol を定容下，および定圧下でそれぞれ４０℃まで加熱した。加えた熱は求めよ。　《６２４ J，８７３ J》

［問５］窒素の定容モル熱容量が２０．８ J K^{-1} mol^{-1}，定圧モル熱容量が２９．１ J K^{-1} mol^{-1} であるとき，２５℃の窒素 2 mol を定容下，および定圧下でそれぞれ ６８０ J の熱を加えたとき，おのおのの最終温度を求めよ。

《４１．３℃，３６．７℃》

［問６］水素の定圧モル熱容量が

c_p／J K^{-1} mol^{-1}＝ ２８．３６＋１．７０×１０$^{-3}$ T　　（T は絶対温度）

で表されるとき，この水素 3 mol を２５℃から１０００Ｋまで圧力一定で加熱した。加えた熱はどれだけか。

《６２．０３７ｋＪ》

§３．仕事

［仕事量］

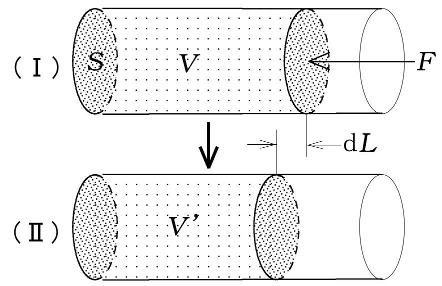
体積変化による仕事

$dw = -P\,dV$　　（P： 外界の圧力 ， V： 系の体積）　　（６）

［問７］（ａ）力 F で距離 L だけ移動したときの仕事の量 w は，

$w = F \times L$　　（A）

である。そこで，次のような体積変化を考える。



上図のようにｄL だけ移動させたときの仕事の量ｄwは，

$dw = F \times dL$　　（B）

となる。

（ｂ）上図で，（Ⅰ)→(Ⅱ）での体積の変化ｄV（＝ $V' - V$）は，

$dV = -S\,dL$　　（C）

であることを確かめよ。

（ｃ）また，圧力 P は，力 F と面積 S から，

$P = \dfrac{F}{S}$　　（D）

である。これらの関係から，体積変化により系になされる仕事が，

$dw = -P\,dV$　　（P： 外界の圧力）　　（E）

となることを示せ。

［問８］（ａ）外界の圧力 P の下で，系の体積が V_1 から V_2 まで変化したとき，系になされた仕事 w は，体積変化による仕事の式を積分して，

$w = \int_{V_1}^{V_2} (-P)\,dV$　　（A）

で与えられることを示せ。

（ｂ）上式から，外界の圧力 P が一定である条件下では，次式になることを示せ。

$w = -P(V_2 - V_1)$　　（B）

［問９］２５℃，２ atm の窒素(理想気体，$PV = nRT$ の式に従う気体）３ mol を外界の圧力０．５ atm のもとで，窒素の圧力が０．５ atm になるまで膨張させた。系の温度は一定として，仕事の量を求めよ。

［注意： 計算はすべて「ＳＩ単位系」に変換しておこなう。圧力の単位は［Ｐａ］，体積は［m^3］である。また，１ atm ＝ １０１．３２５ｋＰａであり，摂氏温度 t と絶対温度 T との関係は，T［K］＝ t［℃］＋２７３．１５である。］

《−５．５７８ｋＪ》

［問１０］外界の圧力 P(外界) の下で，系の体積が V_1 から V_2 まで変化した。仕事 w は，体積変化による仕事の式から，

$$w = \int_{V_1}^{V_2} (-P(\text{外界}))\,\mathrm{d}V \qquad \text{(A)}$$

で与えられる。この系の気体が n モルの理想気体（ $PV = nRT$ ）であるとき，系の圧力 P(系) は，

$$P(\text{系}) = nRT / V \qquad \text{(B)}$$

である。外界の圧力 P(外界) が系の圧力 P(系) と常に等しい状態（P(外界)＝P(系)）では，仕事 w は，

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad \text{(C)}$$

となることを示せ。

［問１１］２５℃，２ atm の窒素(理想気体) ３ mol を，系の圧力をつねに外界と等しい状態で ０．５ atm まで徐々に圧力を下げた。系の温度は一定として，仕事の量を求めよ。　《－１０．３１０ｋＪ》

§４．内部エネルギー

［熱力学第１法則］

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \qquad (7)$$

［問１２］２５℃の窒素(理想気体) １０ｄｍ^3 に外界の圧力 1 atm の一定圧力下で，２０８０Ｊの熱を加えたところ，温度は４７３Ｋになった。内部エネルギーの変化を求めよ。　《１４８６Ｊ》

［熱容量と内部エネルギー］

$$c_{\mathrm{v}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (8)$$

［問１３］定容熱容量の定義式から，次式となることを示せ。

$$c_{\mathrm{v}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

［ヒント： $c_{\mathrm{v}} \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V$ から，体積一定条件下で $\mathrm{d}q = c_{\mathrm{v}}\,\mathrm{d}T$ となる。また，同様に，体積一定の下で $\mathrm{d}w = -P\,\mathrm{d}V = 0$ であるから，$\mathrm{d}q$，$\mathrm{d}w$ を「熱力学第１法則」の式に代入する。］

［内部エネルギーの温度による変化］

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{v}}\,\mathrm{d}T \qquad (9)$$

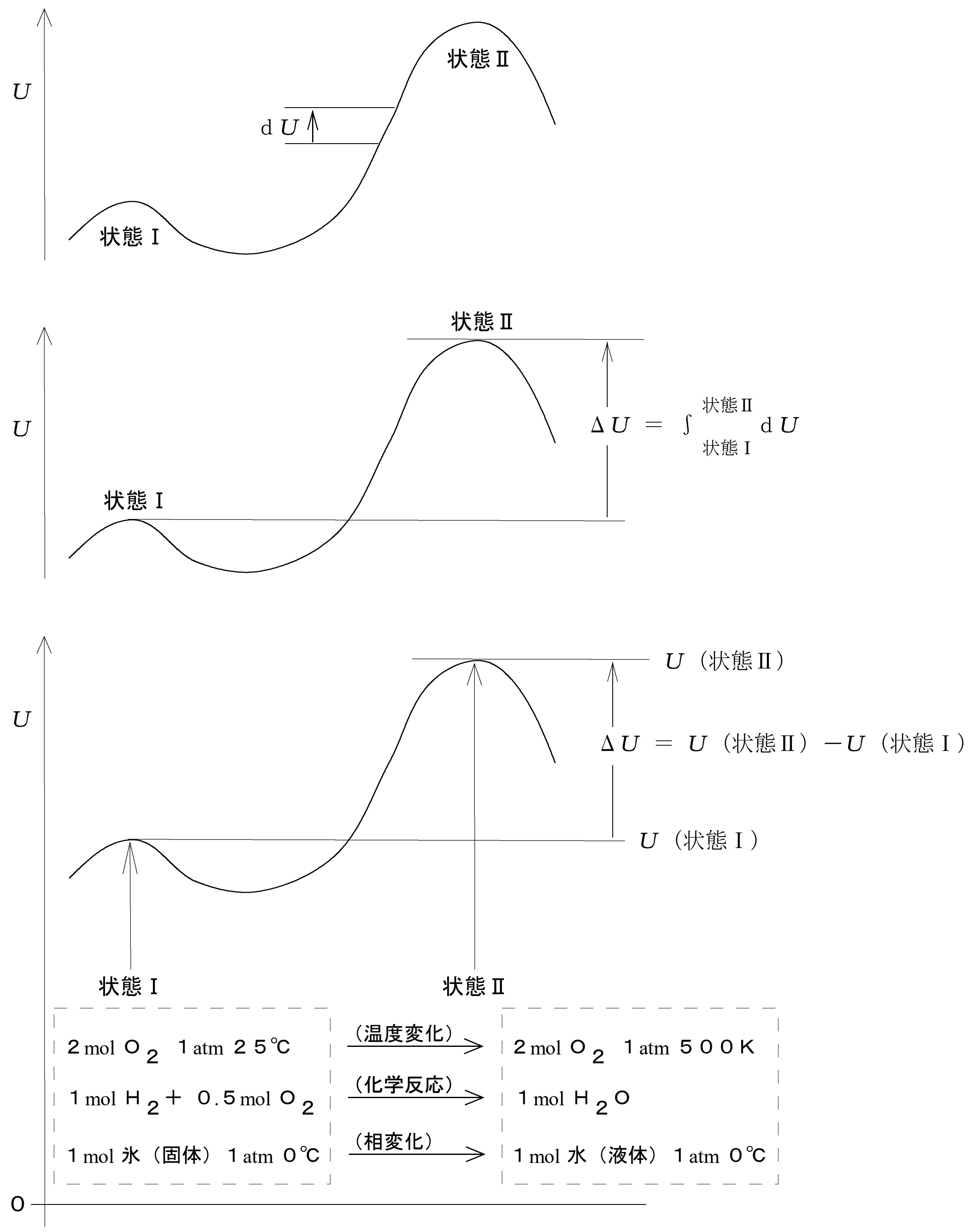
［問１４］体積一定で温度が T_1 から T_2 まで変化したとき，内部エネルギーの変化 ΔU が

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{v}}\,\mathrm{d}T$$

となることを示せ。

［問１５］２５℃，１ atm の水素(理想気体) １０ｄｍ^3 を体積一定の下で，１０００Ｋまで加熱した。内部エネルギーの温度による変化量を求めよ。ただし，水素の定容モル熱容量は ２０．８ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1} である。　《５．９６７ｋＪ》

［補足１］ d U, ΔU, Uは，下図に示されるように区別される。



なお，d q，d w（可逆的変化の場合）はd U と同様の微少な変化を示し，q，w は ΔU と同様に２つの状態間での変化を表す。