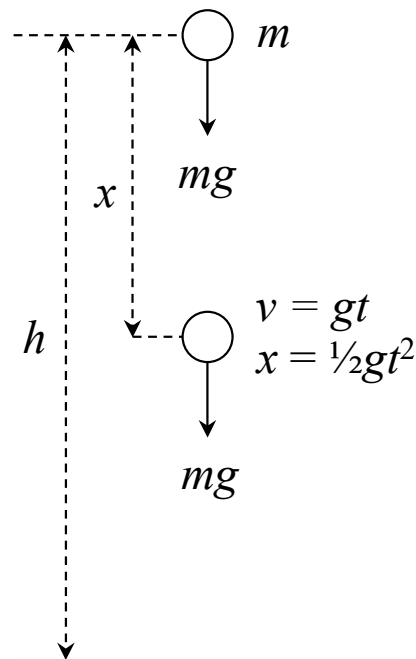


1-1. 熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

自由落下運動



質量

$$m \text{ [kg]}$$

↓ 運動方程式

力

$$F = mg \text{ [kg} \cdot \text{m/s}^2 = \text{N]}$$

↓

位置エネルギー

$$E_P = Fh = mgh \text{ [N} \cdot \text{m} = \text{J]}$$

エネルギー保存則

$$E_P + E_K = \text{const.}$$

速度

$$v = gt \text{ [m/s]}$$

↓ 時間 t [s] で積分

位置

$$x = \frac{1}{2}gt^2 \text{ [m]}$$

↓

運動エネルギー

$$E_K = Fx = mg \cdot \frac{1}{2}g \left(\frac{v}{g} \right)^2$$

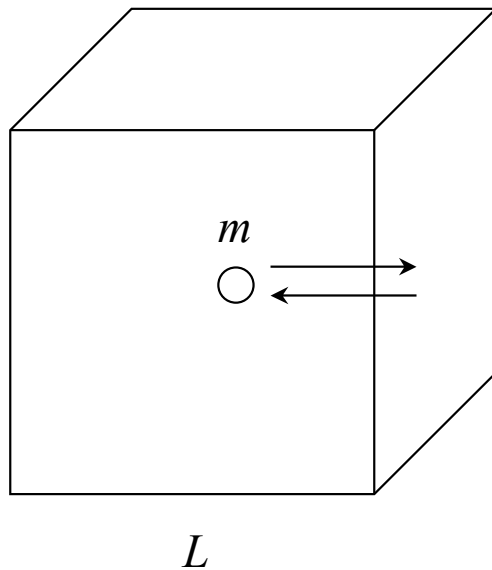
$$= \frac{1}{2}mv^2 \text{ [J]}$$

1-1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

理想気体分子運動論

理想気体

質量を持ち、体積がゼロの分子が自由に動き回っている気体

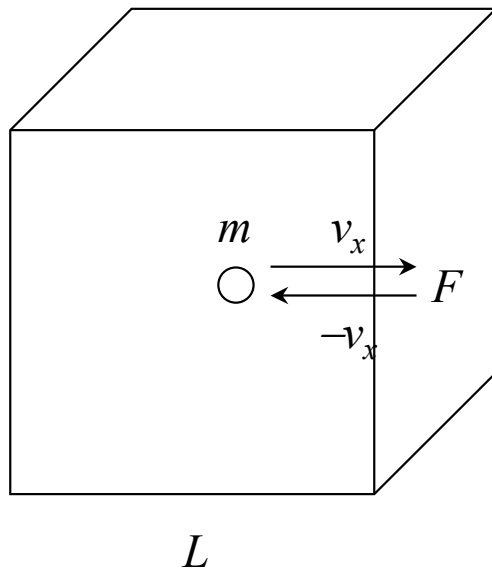


ここで、一辺の長さ L [m]の立方体の壁に、質量 m [kg]の分子が衝突する現象を考える。

- 弾性衝突
- 摩擦なし
- 分子同士の衝突なし

1-1. 熱力学第一法則（エネルギー保存則）

理想気体分子運動論



$$m\Delta v_x = F\Delta t$$

速度変化 1秒あたりの衝突回数

$$\Delta v_x = 2v_x \quad \frac{1}{\Delta t} = \frac{v_x}{2L}$$

$$F = 2mv_x \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}$$

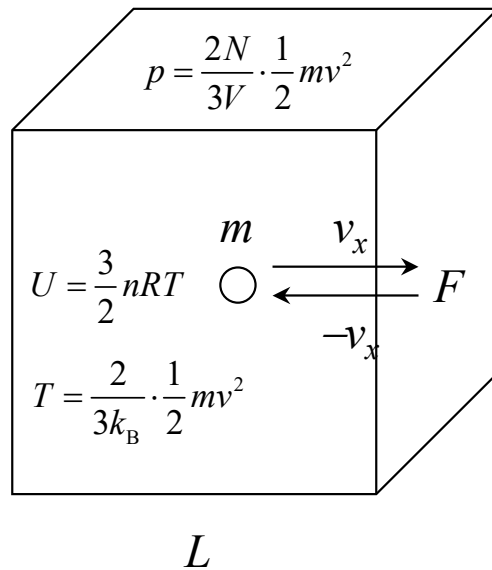
N 個の分子, 3次元に拡張すると

$$\frac{F}{S} = \frac{Nmv^2}{3LS}$$

$$p = \frac{Nmv^2}{3LS} = \frac{2N}{3V} \cdot \frac{1}{2}mv^2 : \text{圧力の正体}$$

1-1. 熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

理想気体分子運動論



状態方程式より

$$pV = nRT = \frac{2N}{3} \cdot \frac{1}{2} mv^2$$

$$U \equiv \frac{3}{2} nRT = N \cdot \frac{1}{2} mv^2 : \text{内部エネルギーと定義}$$

$$T = \frac{2N}{3nR} \cdot \frac{1}{2} mv^2$$

$$= \frac{2}{3k_B} \cdot \frac{1}{2} mv^2 : \text{温度の正体}$$

(k_B : ボルツマン定数)

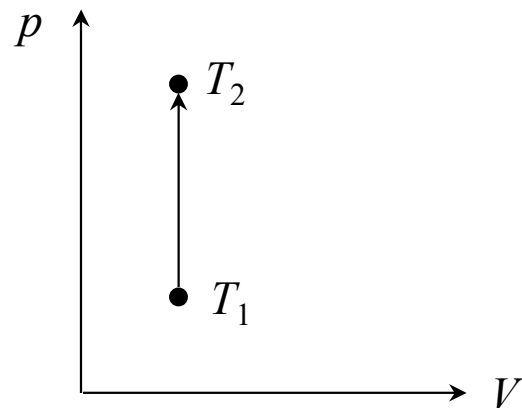
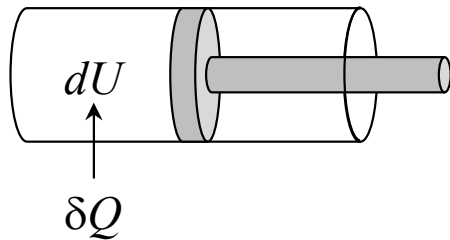
1-1. 熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

熱力学第一法則

内部エネルギー U の変化 dU は、入ってきた熱 δQ と仕事 δW の和に等しい

$$dU = \delta Q + \delta W$$

定積 (定容) 変化



体積変化なし = 仕事ゼロ

$$\delta W = 0$$

与えた熱 = 内部エネルギーの増分

$$dU = \delta Q$$

与えた熱の分だけ温度が上がる

$$dU = nc_v dT = \frac{3}{2} nR dT \quad c_v = \frac{3}{2} R : \text{定積比熱}$$

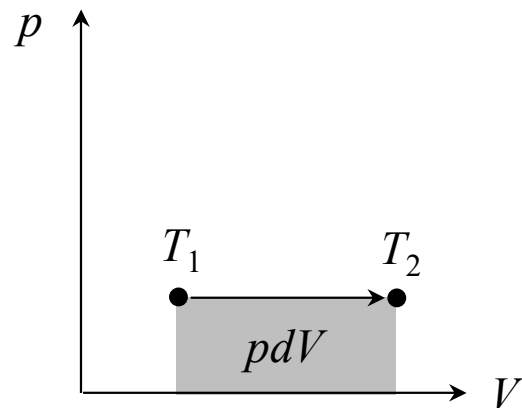
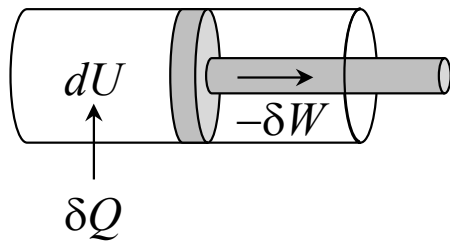
1-1. 熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

熱力学第一法則

内部エネルギー U の変化 dU は、入ってきた熱 δQ と仕事 δW の和に等しい

$$dU = \delta Q + \delta W$$

定圧変化



体積変化あり

$$\delta W = -pdV$$

与えた熱 = 内部エネルギーの増分 + 仕事

$$\delta Q = dU + pdV \equiv dH : \text{エンタルピーと定義}$$

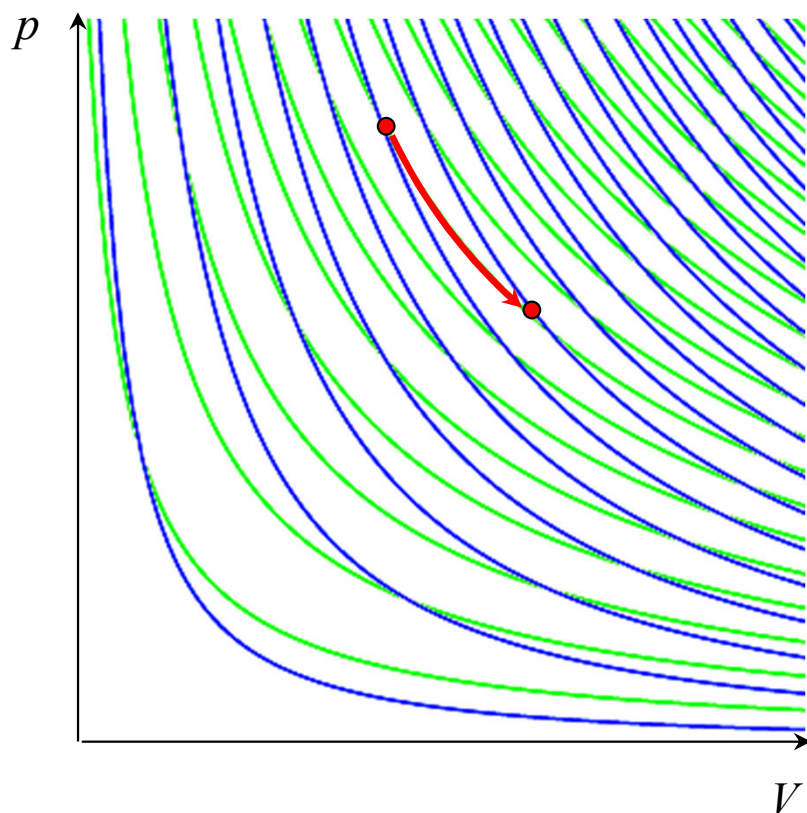
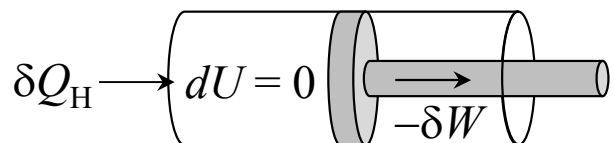
$$dH = nc_p dT = dU + nRdT$$

$$= \frac{5}{2} nRdT$$

$$c_p = \frac{5}{2} R : \text{定圧比熱}$$

1-2. 熱力学第二法則

定温膨張変化



温度変化なし

= 内部エネルギー変化なし

→ エントロピー dS が変化

$$dU = 0$$

$$\delta Q \equiv TdS : \text{第二法則}$$

仕事一定

$$pV = \text{const.} \quad (\text{緑線})$$

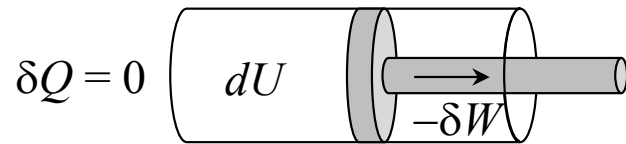
与えた熱 = 外への仕事

$$\delta Q = -\delta W = pdV = nRT_H \frac{dV}{V}$$

$$W = -Q_H = -nRT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

1-2. 熱力学第二法則

断熱膨張変化

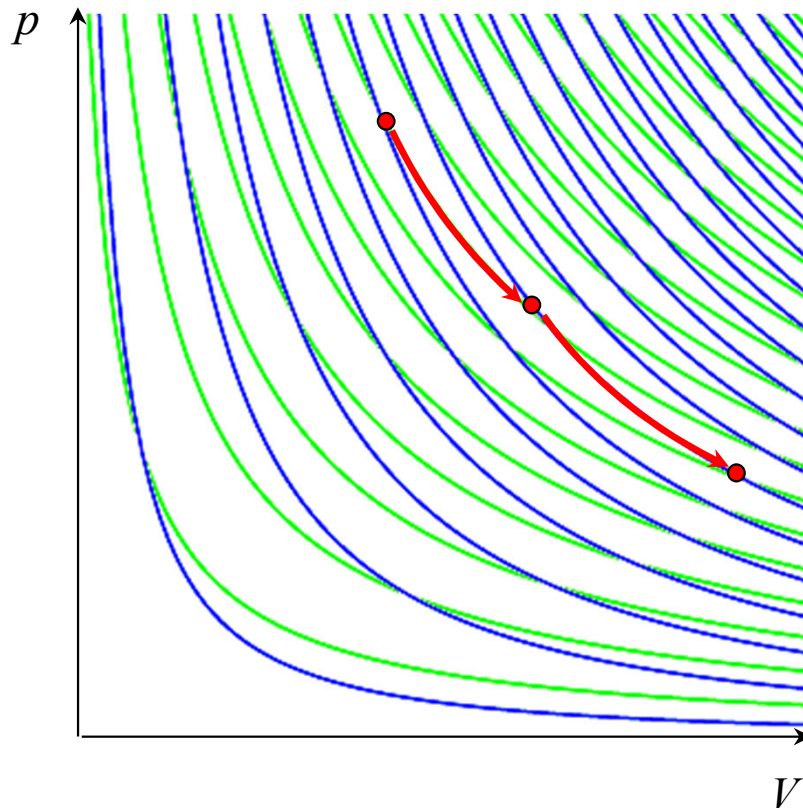


外部からの熱なし

→ エントロピー変化 dS がゼロ

$$\delta Q = 0$$

$$dS = 0$$



ポワソンの法則より

$$pV^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{const.} \quad (\text{青線})$$

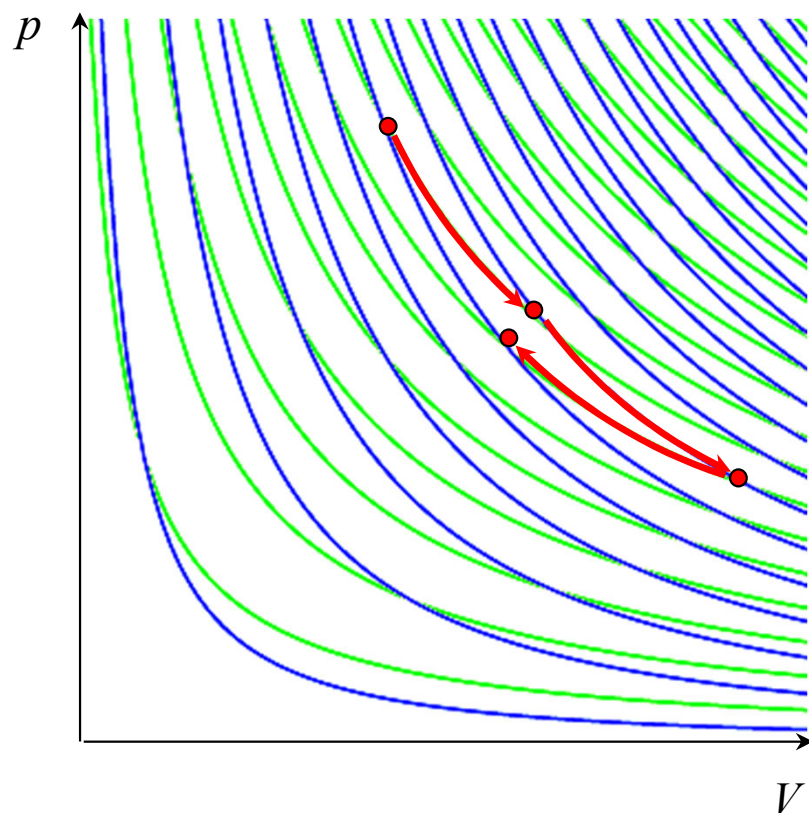
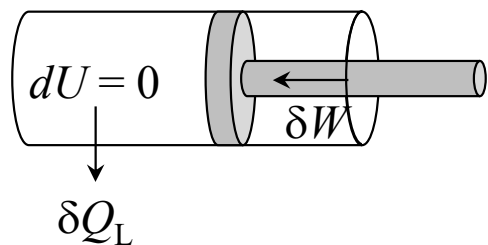
仕事 = 内部エネルギー減分

$$dU = \delta W = -pdV = nc_v dT$$

$$W = nc_v \int_{T_H}^{T_L} dT = -nc_v (T_H - T_L)$$

1-2. 熱力学第二法則

定温圧縮変化



温度変化なし

= 内部エネルギー変化なし

→ エントロピー dS が変化

$$dU = 0$$

$$\delta Q \equiv TdS : \text{第二法則}$$

仕事一定

$$pV = \text{const.} \quad (\text{緑線})$$

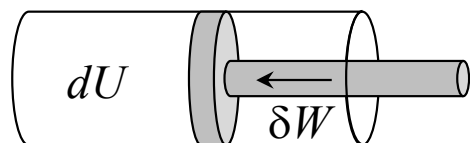
外からの仕事 = 失われた熱

$$-\delta Q = \delta W = -pdV = -nRT_L \frac{dV}{V}$$

$$W = -Q_L = -nRT_L \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT_L \ln \frac{V_3}{V_4}$$

1-2. 熱力学第二法則

断熱圧縮変化



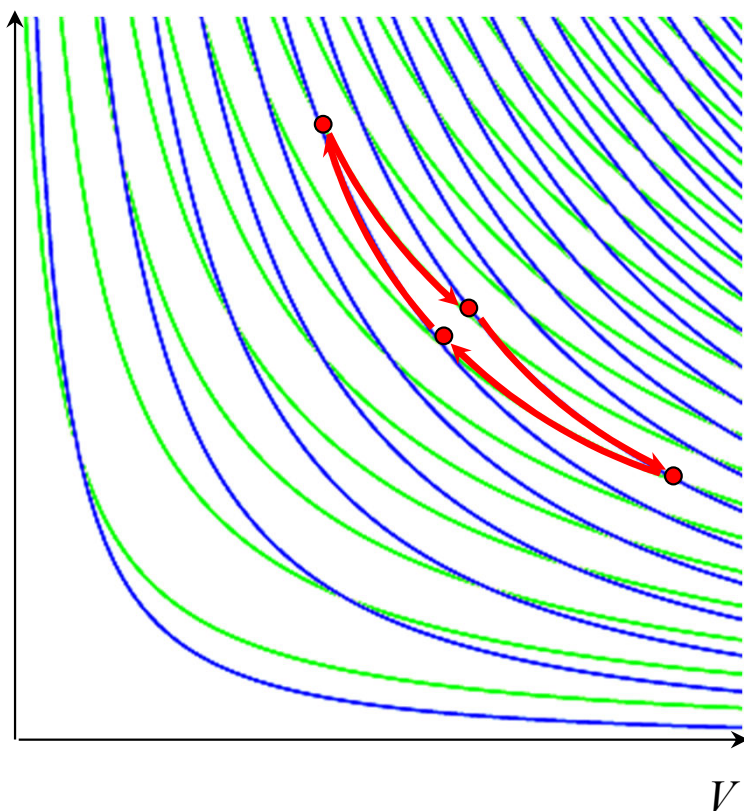
$$\delta Q = 0$$

外部からの熱なし

→ エントロピー変化 dS がゼロ

$$\delta Q = 0$$

$$dS = 0$$



ポワソンの法則より

$$pV^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{const.} \quad (\text{青線})$$

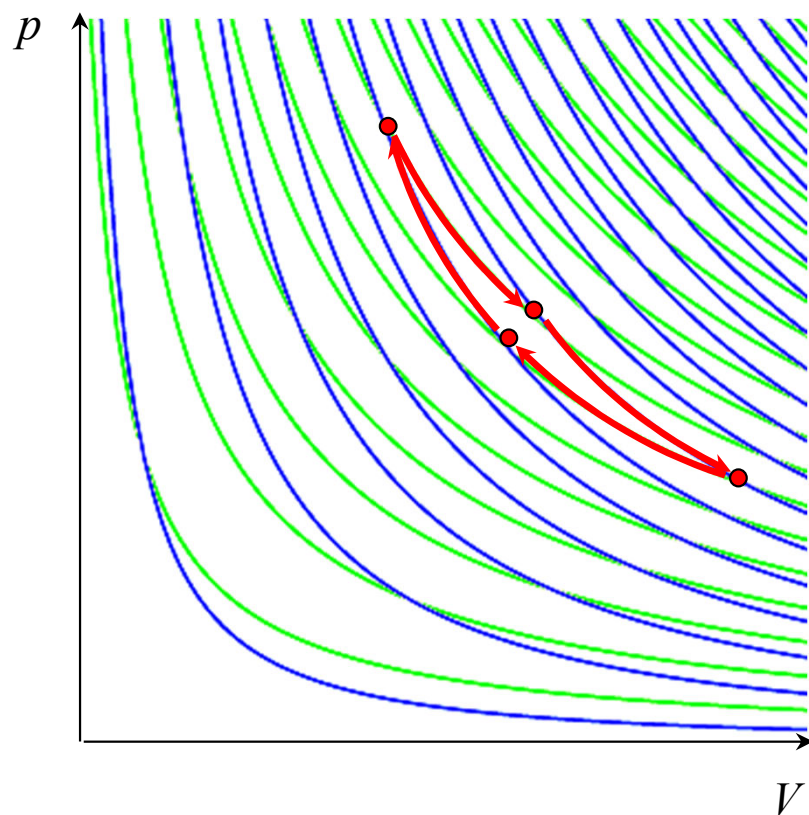
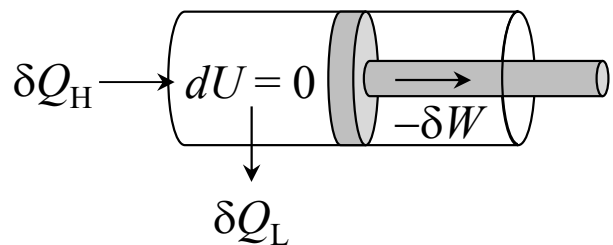
仕事 = 内部エネルギー増分

$$dU = \delta W = -pdV = nc_v dT$$

$$W = nc_v \int_{T_L}^{T_H} dT = nc_v (T_H - T_L)$$

1-2. 熱力学第二法則

カルノーサイクル (熱エネルギー→仕事)



サイクル一周で温度変化なし
 = 内部エネルギー変化なし
 エントロピー変化なし

$$\oint dU = 0 \quad \oint dS = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

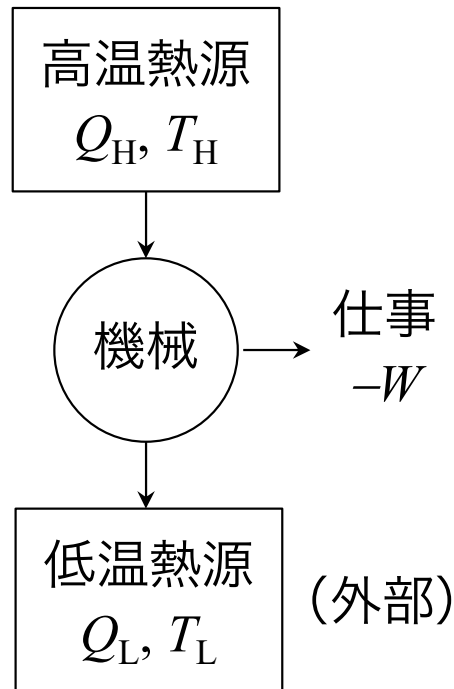
$$\text{仕事: } |W| = |Q_H| - |Q_L|$$

$$\text{効率: } \eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad \therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$= 1 - \frac{nRT_L \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

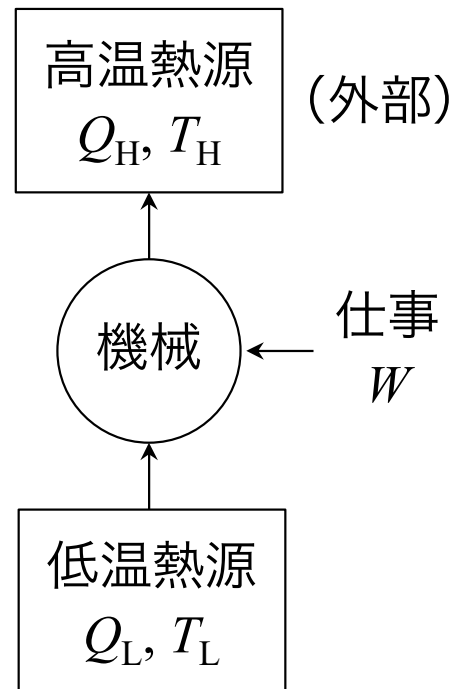
1-2. 熱力学第二法則

カルノーサイクル (熱機関)



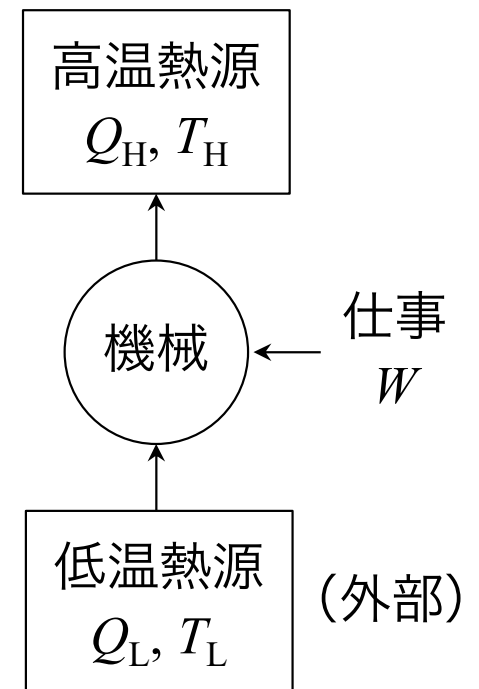
$$\eta = \frac{-W}{Q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

冷凍機 (冷房機)



$$\eta = \frac{Q_L}{W} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

ヒートポンプ (暖房機)



$$\eta = \frac{Q_H}{W} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

1-2. 熱力学第二法則

【問題①】 カルノーサイクルで動作する次の機関の熱効率を求めよ。

- (1) 700°Cの高温熱源と25°Cの低温熱源の間で動作する熱機関
- (2) 室内が28°C、室外が35°Cのエアコン（冷凍機）
- (3) 25°Cの水を80°Cまで昇温させるヒートポンプ

【正解】

$$(1) \quad \eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{973 - 298}{973} = 0.694$$

$$(2) \quad \eta = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{301}{308 - 301} = 43$$

$$(3) \quad \eta = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{353}{353 - 298} = 6.42$$

1-2. 熱力学第二法則

$$\begin{aligned} \text{熱力学第一法則} &: dU = \delta Q + \delta W \\ \text{熱力学第二法則} &: \delta Q = TdS \end{aligned}$$

クラウジウスの法則

仕事なしに低温熱源から高温熱源に熱を移すことはできない

トムソンの法則

熱を100%仕事に変えることはできない

オストワルドの法則

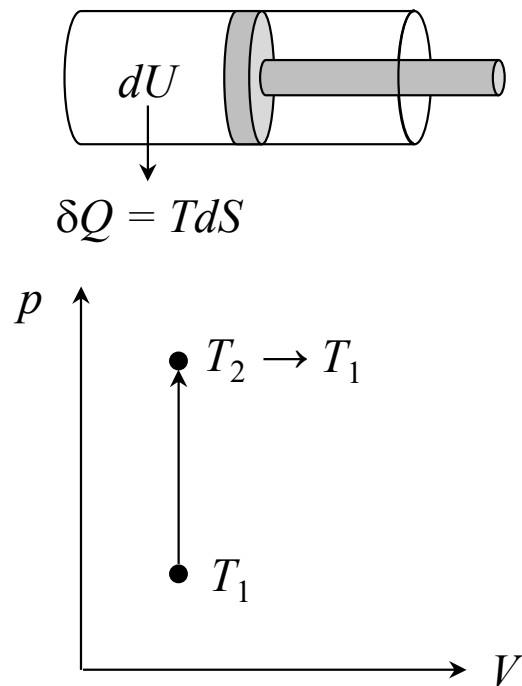
エネルギー保存則に反した第一種永久機関や、熱効率100%の第二種永久機関は存在しない

エントロピー増大の法則

断熱かつ不可逆変化では、エントロピーは必ず増大する

1-3. 自由エネルギー

定温定積変化



定積変化では温度が上がるため、系の外に $\delta Q = TdS$ の熱を捨てる必要がある

$$\delta W_{\max} = dU - TdS \equiv dF$$

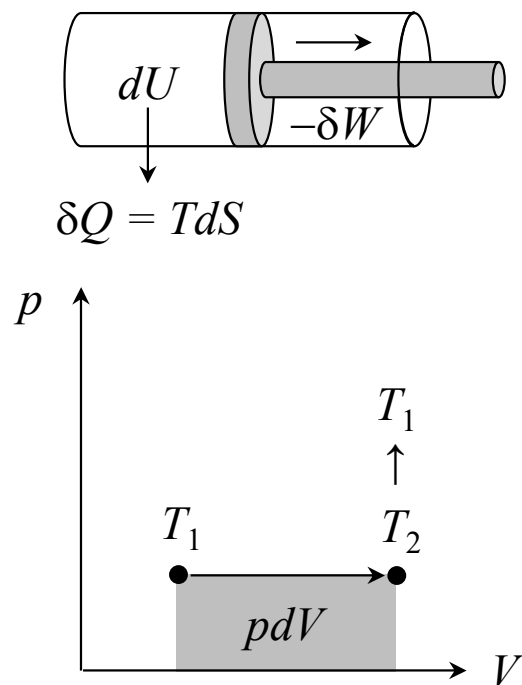
ヘルムホルツ

自由エネルギーと定義

定積変化では内部エネルギー dU の内、自由に使えるのは TdS を除いた dF である

1-3. 自由エネルギー

定温定圧変化



定圧変化では、更に外部へ $\delta W = pdV$ の仕事捨てる必要がある

$$\delta W_{\max} = dU + pdV - TdS$$

$$= dH - TdS \equiv dG$$

ギブス

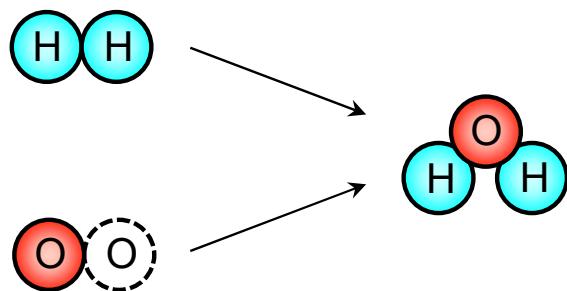
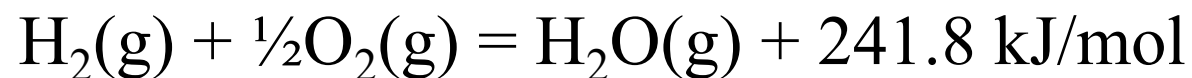
自由エネルギーと定義

定圧変化ではエンタルピー dH の内、自由に使えるのは TdS を除いた dG である

1-3. 自由エネルギー

化学エネルギー→熱エネルギー変換

燃焼熱 (燃焼エンタルピー)



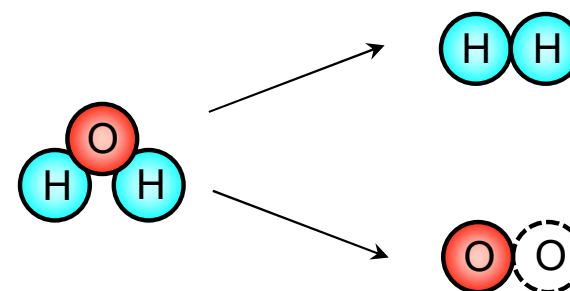
↓ 発熱反応

$$\Delta H_{298\text{K}} = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298\text{K}} = -44.4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298\text{K}} &= -241.8 - 298 \times (-0.0444) \\ &= -228.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G < 0$: 自発的に進行



↑ 吸熱反応

$$\Delta H_{298\text{K}} = +241.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298\text{K}} = +44.4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

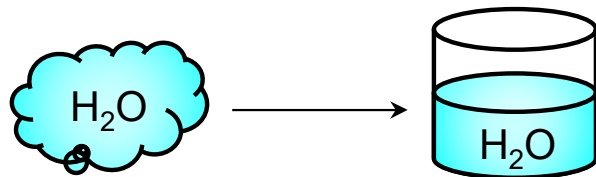
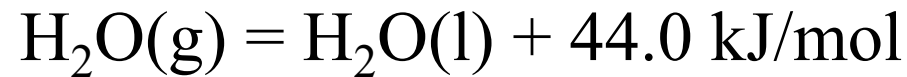
$$\begin{aligned}\Delta G_{298\text{K}} &= 241.8 - 298 \times 0.0444 \\ &= +228.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G > 0$: 外部仕事が必要

1-3. 自由エネルギー

化学エネルギー→熱エネルギー変換

凝縮熱（凝縮エンタルピー）



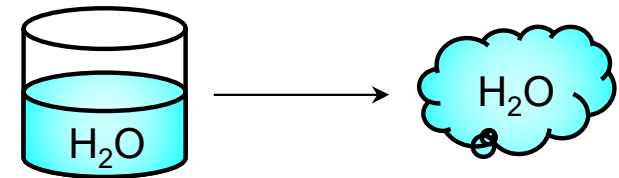
↓ 発熱反応

$$\Delta H_{298\text{K}} = -44.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298\text{K}} = -118.9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298\text{K}} &= -44.0 - 298 \times (-0.1189) \\ &= -8.56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G < 0$: 自発的に進行



↑ 吸熱反応

$$\Delta H_{298\text{K}} = +44.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298\text{K}} = +118.9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298\text{K}} &= 44.0 - 298 \times 0.1189 \\ &= +8.56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G > 0$: 外部仕事が必要

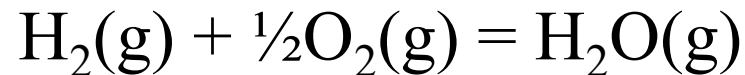
1-3. 自由エネルギー

標準モル生成エンタルピー (1 atm, 298 K)

元素単体はゼロ

$$\text{H}_2(\text{g}) : \Delta H^\circ = 0$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : \Delta H^\circ = 0$$



$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \Delta H^\circ = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

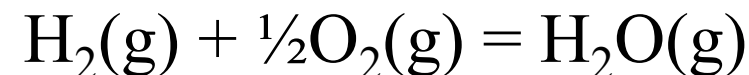
$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \Delta H^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

標準モル生成ギブス自由エネルギー (1 atm, 298 K)

元素単体はゼロ

$$\text{H}_2(\text{g}) : \Delta G^\circ = 0$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : \Delta G^\circ = 0$$



$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \Delta G^\circ = -228.6 \text{ kJ/mol}$$

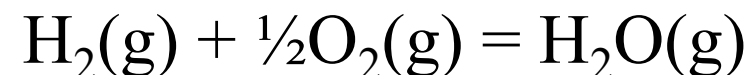
$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \Delta G^\circ = -237.1 \text{ kJ/mol}$$

標準モル生成エントロピー (1 atm, 298 K)

元素単体はゼロ

$$\text{H}_2(\text{g}) : \Delta S^\circ = 0$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : \Delta S^\circ = 0$$



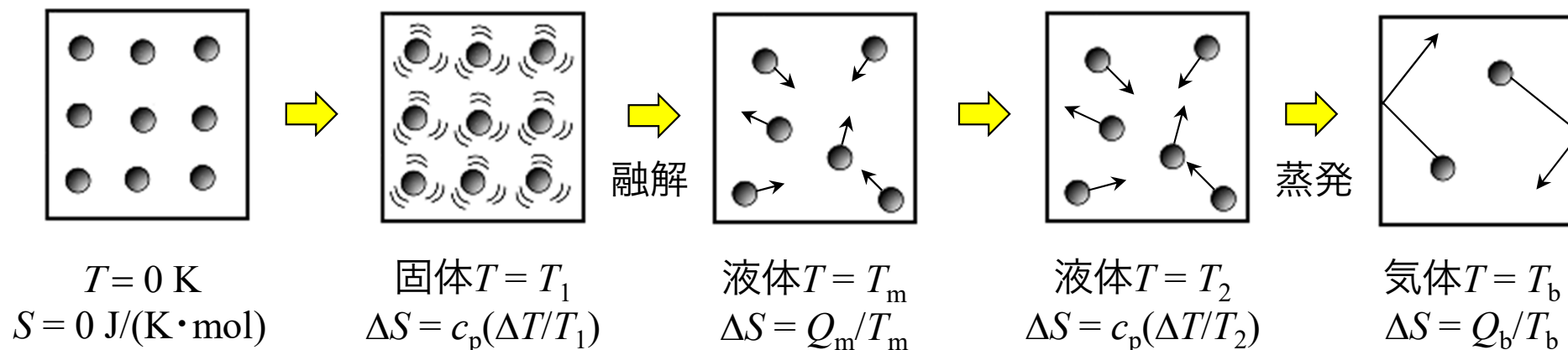
$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \Delta S^\circ = -44.4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \Delta S^\circ = -163.3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

1-4. 熱力学第三法則

熱力学第三法則

絶対零度のエントロピーはゼロ $S_{0K} = 0$



エントロピーの正体：乱雑さを表す物理量

標準モルエントロピー (1 atm, 298 K)

絶対零度でゼロ

$$\text{H}_2(\text{g}) : S^\circ = 130.7 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : S^\circ = 205.1 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : S^\circ = 118.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : S^\circ = 69.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

1-4. 熱力学第三法則

H₂Oの状態図

