

## 熱力学第1法則（エネルギー保存則）

理想気体から成る系が熱エネルギーを吸収すると、系の気体分子の熱運動が激しくなり、その運動エネルギー（内部エネルギーと見なしてよい）が増加すると同時に、系の体積変化が許されているなら、気体分子は外部に対し膨張という正の仕事をする。

したがって、

系が吸収した熱エネルギーを  $Q$

系の内部エネルギーの変化を  $\Delta U$

系が外部に対してした仕事を  $W$

とすると、

$$Q = \Delta U + W \cdots \textcircled{1}$$

というエネルギー保存則が成り立ち、これを熱力学第1法則という。

つまり、熱力学第1法則はエネルギー保存則の1例である。

### 補足

内部エネルギー＝分子の運動エネルギーの総和＋分子間力等の位置エネルギーの総和  
ここで、理想気体は分子間力を考慮しないから位置エネルギー＝0としてよい。

よって、「内部エネルギー＝分子の運動エネルギーの総和」としてよい。

### 系内部の温度変化の知り方

気体の状態方程式  $PV = nRT$  より、 $T = \frac{PV}{nR}$

したがって、 $PV$  値の変化から系内部の温度変化を知ることができ、

$PV$  値が増加  $\Rightarrow$  系内部の温度が高くなる。

$PV$  値が減少  $\Rightarrow$  系内部の温度が下がる。

## 熱力学第 1 法則と等温変化・等積変化・等圧変化・断熱変化

熱力学第 1 法則の問題では、式①と理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  が重要である。

### A. 等温変化

#### 等温変化を表す熱力学第 1 法則の式

物理小ネタ「気体分子の熱運動と内部エネルギー」で、

内部エネルギーは  $U = \frac{f}{2}nRT$  で表されることより、温度の関数であることを学んだ。

( $f$  は運動の自由度で、球状単原子分子の  $f = 3$ 、直線状 2 原子分子の  $f = 5$  である)

よって、 $\Delta U = \frac{f}{2}nR\Delta T$  ……②

等温変化の場合、系の温度が変化しない、すなわち  $\Delta T = 0$  だから、 $\Delta U = 0$  である。

これと式①より、

等温変化を表す熱力学第 1 法則の式は、

$$Q = W$$

#### P-V グラフの概形

等温変化の前後の状態をそれぞれ  $(P_1, V_1, n, T)$ 、 $(P_2, V_2, n, T)$  とすると、

$$P_1V_1 = nRT, \quad P_2V_2 = nRT \text{ より、}$$

$$PV = \text{一定}$$

よって、P-V グラフは反比例のグラフとなる。

### B. 等積変化 (定積変化)

#### 等積変化を表す熱力学第 1 法則の式のいろいろ

系が系外部に対してする仕事  $W = P\Delta V$  において、

系の体積が変化しない、すなわち  $\Delta V = 0$  だから、 $W = 0$

これと式①より、等積変化を表す熱力学第 1 法則の式は、 $Q = \Delta U$

これと式②より、 $Q = \frac{f}{2}nR\Delta T$

ここで、 $C_v = \frac{f}{2}R$  とおくと、 $Q = nC_v\Delta T$  ( $C_v$  については後述)

#### まとめ

等積変化を表す熱力学第 1 法則の式のバリエーションは、

$Q = \Delta U$  を骨格に、

$$\Delta U = \frac{f}{2}nR\Delta T, \quad C_v = \frac{f}{2}R$$

を組み合わせたものである。

**定積モル比熱**

物質 1 モルの温度を 1K 変化させるのに必要な熱量をモル比熱という。

等積変化の場合、 $Q = \frac{f}{2} \times 1 \times R \times 1 = \frac{f}{2} R$  より、そのモル比熱は、 $\frac{f}{2} R$  である。

これを定積モル比熱と呼び、 $C_v$  で表す。

$$\text{すなわち、 } C_v = \frac{f}{2} R \quad \dots \textcircled{3}$$

**P-V グラフの概形**

$V$  が一定だから、 $P$  軸に平行な直線のグラフとなる。

**等積変化と温度変化**

等積変化の前後の状態をそれぞれ  $(P_1, V, n, T_1)$ 、 $(P_2, V, n, T_2)$  とすると、

$$P_1 V = nRT_1, \quad P_2 V = nRT_2 \text{ より、}$$

$$P_2 V - P_1 V = nRT_2 - nRT_1$$

$$(P_2 - P_1) \cdot V = nR(T_2 - T_1)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{V}{nR} (P_2 - P_1)$$

よって、

$$\Delta T = \frac{P}{nR} \Delta P$$

つまり、温度変化と圧力変化は比例関係にある。

**C. 等圧変化 (定圧変化)****等圧変化を表す熱力学第 1 法則の式のいろいろ**

系の体積変化が許されるから、式①より、 $Q = \Delta U + W$

$$\text{式①, ②より、 } Q = \frac{f}{2} nR\Delta T + W \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\text{式①, ②, ③より、 } Q = nC_v \Delta T + W$$

さらに、 $W = P\Delta V = nR\Delta T$  より、

$$Q = nC_v \Delta T + P\Delta V$$

$$Q = nC_v \Delta T + nR\Delta T \quad \dots \textcircled{5}$$

式④, ⑤より、

$$Q = n \cdot \frac{f+2}{2} R\Delta T \quad \dots \textcircled{6}$$

ここで、 $C_p = \frac{f+2}{2} R$  とおくと、 $Q = nC_p \Delta T$  ( $C_p$  については後述)

**まとめ**

等圧変化を表す熱力学第1法則の式のバリエーションは、

$Q = \Delta U + W$  を骨格に、

$$\Delta U = \frac{f}{2} nR\Delta T, \quad C_v = \frac{f}{2} R, \quad W = P\Delta V = nR\Delta T, \quad C_p = \frac{f+2}{2}$$

を組み合わせたものである。

**定圧モル比熱**

等圧条件下で物質1モルの温度を1K変化させるのに必要な熱量を定圧モル比熱という。

このときの熱量は、式⑥より、 $Q = 1 \times \frac{f+2}{2} \times R \times 1 = \frac{f+2}{2} R$  である。

よって、定圧モル比熱は  $\frac{f+2}{2} R$  であり、

定圧モル比熱は  $C_p$  で表すので、 $C_p = \frac{f+2}{2} R$  となる。

**P-V グラフの概形**

$P$  が一定だから、 $V$  軸に平行な直線のグラフとなる。

**等圧変化と温度変化**

等圧変化の前後の状態をそれぞれ  $(P, V_1, n, T_1)$ ,  $(P, V_2, n, T_2)$  とすると、

$$PV_1 = nRT_1, \quad PV_2 = nRT_2 \text{ より、}$$

$$PV_2 - PV_1 = nRT_2 - nRT_1$$

$$P \cdot (V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{P}{nR} (V_2 - V_1)$$

よって、

$$\Delta T = \frac{P}{nR} \Delta V$$

つまり、温度変化と体積変化は比例関係にある。

**D. 断熱変化：系の内と外の間熱の移動がない****断熱変化を表す熱力学第1法則の式のいろいろ**

系の熱量は一定に保たれるから、 $Q=0$ である。

これと式①より、

$$0 = \Delta U + W$$

断熱変化を表す熱力学第1法則の式のバリエーションは、

$0 = \Delta U + W$  を骨格に、

$$\Delta U = \frac{f}{2} nR\Delta T, \quad C_v = \frac{f}{2} R$$

を組み合わせたものである。

**ポアソンの式**

比熱比  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  とおくと、

$$PV^\gamma = \text{一定}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}$$

**断熱変化と系の温度変化**

系を急激に圧縮すると、外部との熱のやりとりがほとんど起こらないまま、つまり断熱的に系が圧縮されるため、系にされた大きな仕事のほとんどが内部エネルギーの増加となる。その結果、系は高温状態になる。

たとえば、糸くずと空気の入ったガラスシリンダーをピストンで急激に圧縮すると、中の空気が断熱的に圧縮され高温となり、中の糸くずが自然発火する。

ディーゼルエンジンは、このことを利用した燃焼機関である。

つまり、ガソリンエンジンのようにプラグの点火によるのではなく、断熱的圧縮により、シリンダー内の燃料を燃焼させている。

逆に、急激な膨張という大きな仕事を系にしたとき

系にされた大きな仕事のほとんどが内部エネルギーの減少となる。

その結果、系は低温状態になる。

中学理科で学習するフラスコ内で雲をつくる実験は、このことを利用したものである。