

物理化学

4セメスター

木曜日 2限



ユリウス・ロベルト・フォン・マイヤー
1842(エネ保存論文)



ジェームズ・プレスコット・ジュール
1845 (熱と仕事当量論文)

目次

1. 内部エネルギーと仕事と熱

2. エンタルピー

理工学部 応用化学コース

友野 和哲

tomono@kanto-gakuin.ac.jp



ヘルマン・フォン・ヘルムホルツ
1847(熱力学第1法則論文)

物理化学で何を知らなければならないか？



物理化学

> > 物質やエネルギーの変換が、**実際に試さなくても**、

☞ 起こりうるものなのか??



実際に(自発的に)起こりうるとわかった場合、
我々が有用な形で、

☞ どれだけ、を取り出せるか??

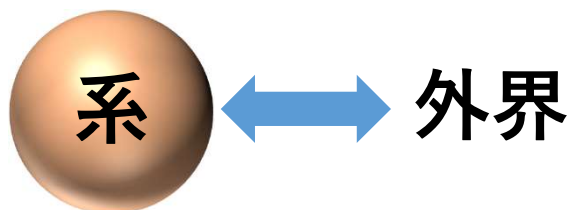
※エネルギー(エネルギー保存則)と使えるエネルギーは別物です



これらを知るためのエネルギーが、
自由エネルギー(Free energy)と呼ばれる。

- > どちらに進むか？
- > 利用できるエネルギー量は？





	エネルギー	物質	温度一定における自発変化の方向性を決める因子
孤立系 (isolated system)	No	No	
閉鎖系 (closed system)	Yes	No	
開放系 (Open System)	Yes	Yes	

平衡状態と定常状態の違い

熱力学的平衡状態 Thermodynamic equilibrium state

- ① 系の内部の温度が どこも一樣(同じ)
- ② 系の内部の圧力が どこも一樣(同じ)
- ③ 系の内部で物質濃度がどこも一樣(同じ)

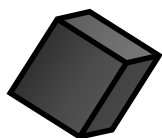
偏りがあった場合、平衡が変化する

ただし、一樣な状態(平衡状態)に達するまでの時間が十分に長い場合、変化が止まっているように見える。



定常状態 Steady state

※定常状態と熱力学的平衡状態は、厳密には異なる。



物質が蓄えているエネルギー = 内部エネルギー U
Internal energy

内部エネルギー
 U

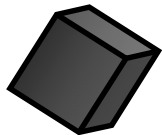
※重要ポイント

物質のもつ内部エネルギーの は
わからない。

例えば、
銅とアルミニウム(あるいは木材など)で材質が異なれば、同じ熱エネルギーを加えても温度上昇に差が出てくる。
つまり、温度を測定しても、物質が蓄えている内部エネルギーの総量とは直接関係してこない。 >> 内部エネルギーの総量(絶対量)がわからない! ということ。



内部エネルギー変化と熱力学第1法則



内部エネルギー

U

→ 絶対量はわからないけど、変化量(=終状態－始状態)はわかる

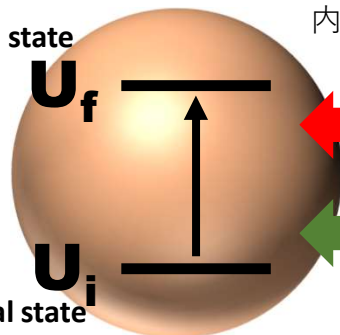
Final state

U_f

Initial state

U_i

内部エネルギーの絶対量はわからん



熱

Q

仕事

W

外界からのエネルギー

外界からのエネルギーは、
内部エネルギー変化に保存される。
(熱力学第1法則)



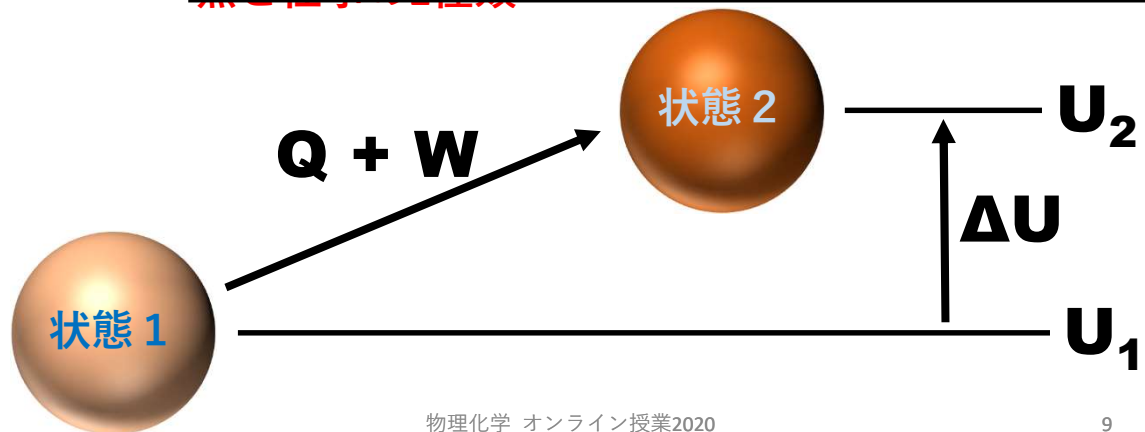
※熱と仕事は類似 $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
熱 仕事

状態関数と経路関数 1



状態関数：

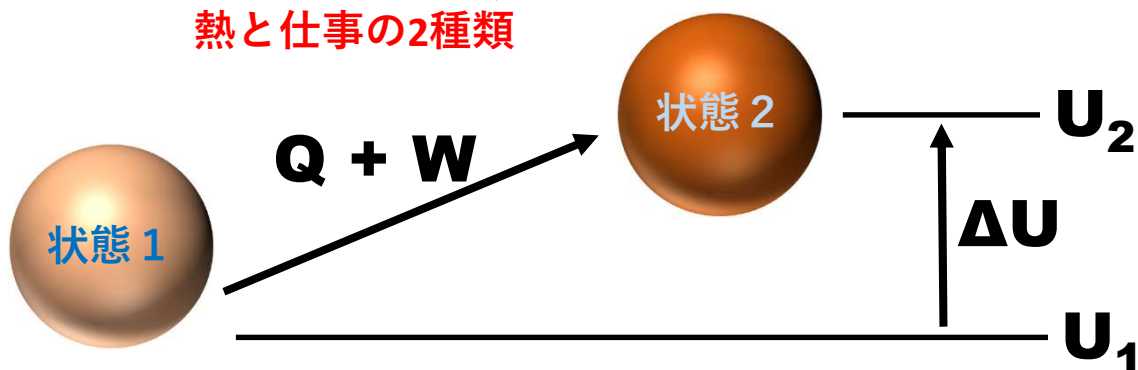
経路関数：



状態関数と経路関数 1



経路関数：経路に関して、値が変わる物理量
熱と仕事の2種類



ΔU Q W 系のエネルギー授受

5	0	5
5	5	0
5	2	3
5	8	-3
5	-2	7

内部エネルギーは**温度**のみの関数

後で重要

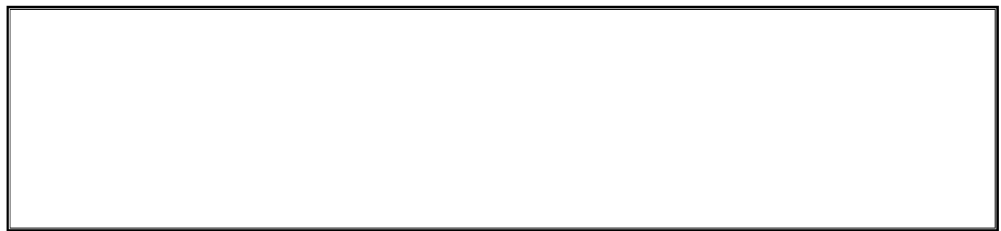


理想気体の場合

内部エネルギーは体積によらず、**温度**のみの関数となる。

理想気体の場合、分子間の**引力相互作用がない**。

➡ 体積変化(膨張)時に、分子間の引力に逆らうための仕事(W)をする必要がない。



ここまでのおさらい ①

- 物質が内部に蓄えているエネルギー(内部エネルギー)をどれだけ外部に取り出せるか？
- 取り出した場合,
仕事として取り出せる : 自由エネルギー
(+ 膨張仕事)
取り出せない : エントロピー (束縛)
- 内部エネルギー変化(状態関数)
 $\Delta U = (U_f - U_i) = Q + W$
Q: 熱, W: 仕事 >> 経路関数
- エネルギー保存則/熱力学第1法則
外界とのエネルギー(QとW)の総量は, 系の内部エネルギー変化に保存される。



移動方向と符号

□ 内部エネルギー変化(状態関数)

$$\Delta U = (U_f - U_i) = Q + W$$

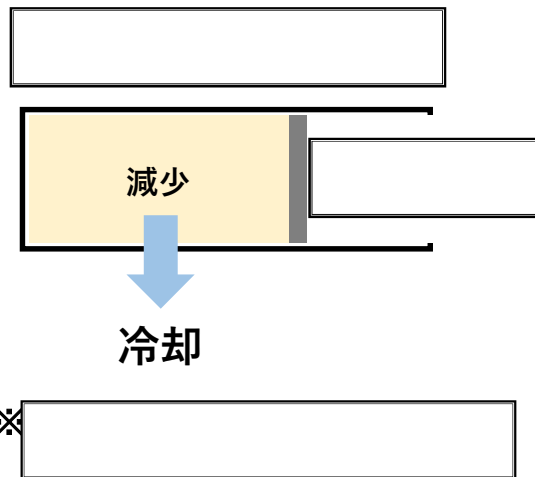
内部エネルギー

増加



内部エネルギー

減少



ここまでのおさらい ③

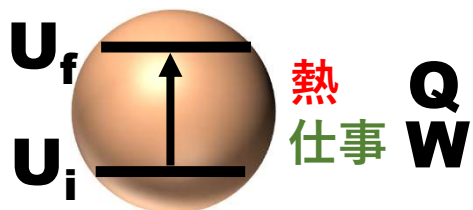
この頻出する現象で学生さんは、よく混乱しています。
焦らず考えれば余裕です。

Q. 熱(Q)を加えることで体積が膨張した。この内部エネルギー変化(ΔU)をQとWで表せ。



目次

1. 内部エネルギーと仕事と熱
2. エンタルピー



$$\Delta U = Q + W$$

経路関数を状態関数に
置き換える。

1. 定圧下における熱を Q_p
pressure

2.

3.



続き 3. 内部エネ変化は

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

4. エネルギー収支がわかりやすいように式変形すると

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$



※ 左辺の Q_p は経路関数であり、
右辺の ΔU および p と ΔV は状態関数である。
左辺も状態関数として置き換えられるはず！！



$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

(続き) 経路関数である Q_p を H と定義する。

$$H = U + pV$$

$$\cdot H_i = U_i + pV_i$$

$$\cdot H_f = U_f + pV_f$$

$$\begin{aligned} H_f - H_i &= U_f - U_i + pV_f - pV_i \\ &= (U_f - U_i) + p(V_f - V_i) \end{aligned}$$

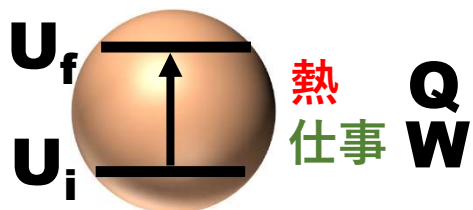
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

終状態と始状態で一義的に値が決まる
状態関数として導出できた。

定圧下では、系が外界とやりとりする熱量 Q は系のエンタルピー変化(ΔH)に等しい。

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

※つまり,



$$\Delta U = Q + W$$

経路関数を状態関数に
置き換える。

1. 定容下における熱を Q_v
Volume

2.

3.



$$\Delta U = Q + W$$

定圧下における熱 (エンタルピー変化の事)

定圧下での**熱(エンタルピー変化)**が、内部エネルギー変化の増加と系が外界にする**仕事(体積膨張)**に分配される。

定容下における熱 (内部エネルギー変化の事)

定容下での**熱**は、体積一定のため、体積膨張にエネルギーを消費せず全て内部エネルギーとなる。

※高校化学の「物質の変化と熱」における化学エネルギーのこと

ここまでのおさらい ①

- 物質が内部に蓄えているエネルギー(内部エネルギー)をどれだけ外部に取り出せるか？
- 取り出した場合,
仕事として取り出せる : 自由エネルギー
(+膨張仕事)
取り出せない : エントロピー (束縛)
- 内部エネルギー変化(状態関数)
 $\Delta U = (U_f - U_i) = Q + W$
Q: 熱, W: 仕事 >> 経路関数
- エネルギー保存則/熱力学第1法則
外界とのエネルギー(QとW)の総量は, 系の内部エネルギー変化に保存される。
- 定圧下および定容下における熱量とは？
定圧下: エンタルピーの事 $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$
定容下: 内部エネルギーの事 $Q_v = \Delta U$

来週,

熱容量と比熱



ロウリュウ・サウナ Loyly 天然温泉平和島