

# 1. 気体 - 分子動力学 -

## 1.2. 熱力学第1法則

2007年4月20日

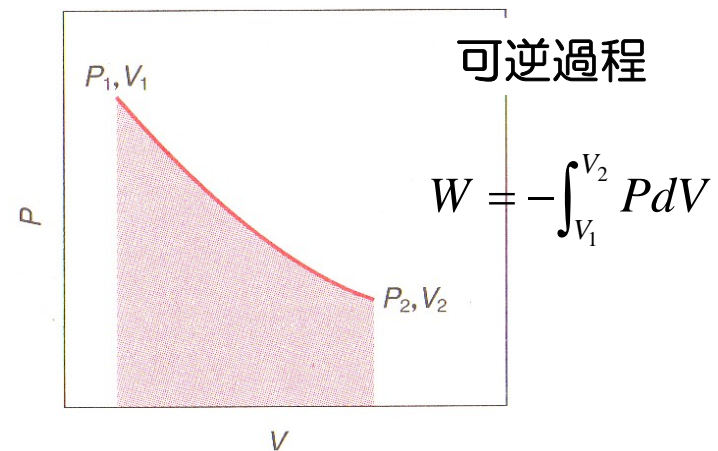
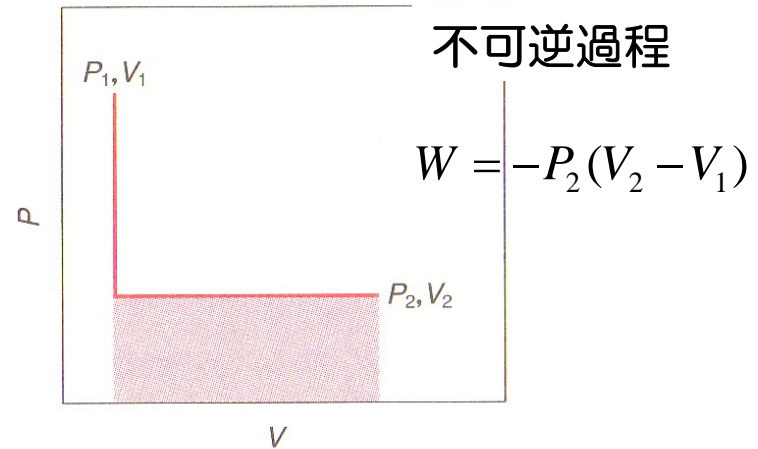
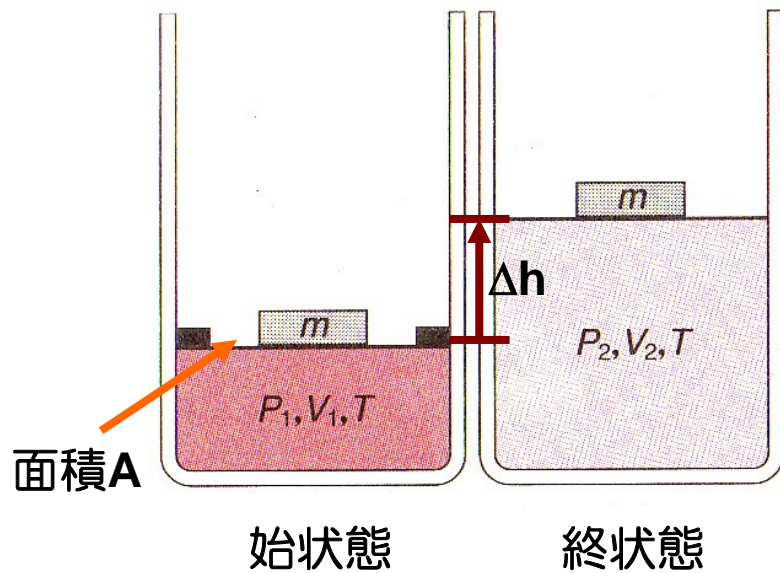
# 仕事(work)と熱(heat)

仕事はエネルギー移動である

仕事量は経路に依存する

気体の等温膨張過程

等温膨張過程におけるP-V曲線



力学的仕事  $W = -mg \cdot \Delta h$

圧力  $P_{\text{ex}} = P_1 = P_2 = mg/A$

膨張の仕事  $W = -P_{\text{ex}} \cdot A\Delta h$   
 $= -P_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$

## 仕事の種類

| 仕事の種類     | 表現          | 記号の意味                               |
|-----------|-------------|-------------------------------------|
| 力学的仕事     | $f dx$      | $f$ : 力, $dx$ : 動かした距離              |
| 表面張力による仕事 | $\gamma dA$ | $\gamma$ : 表面張力, $dA$ : 面積の変化       |
| 電気による仕事   | $E dQ$      | $E$ : 電位差, $dQ$ : 電荷                |
| 重力による仕事   | $mg dh$     | $m$ : 質量, $g$ : 重力加速度, $dh$ : 高さの変化 |
| 膨張による仕事   | $P dV$      | $P$ : 圧力, $dV$ : 体積の変化              |

## 仕事と熱の符号の定義

| 過程                     | 符号 |
|------------------------|----|
| 系が外界に対してする仕事           | —  |
| 外界から系がされる仕事            | +  |
| 系によって外界から吸収される熱量（吸熱反応） | +  |
| 系から外界に放出される熱量（発熱反応）    | —  |

# 熱力学第1法則 (first law of thermodynamics)

熱力学第1法則 = エネルギー保存の法則  
「エネルギーは移動 (変換) することはできる  
が、生み出したり無くしたりはできない」

系のエネルギー

系の位置エネルギー

$$E_{\text{total}} = E_{\text{kinetic}} + E_{\text{position}} + U$$

系の運動エネルギー

系の内部エネルギー：  
並進、回転、振動、電子、核、  
分子間相互作用等のエネルギー

内部エネルギーは状態量だ  
が、変化のみ知りうる

仕事や熱は経路に依存するが、内部エネルギーは依存しない

$$dU = dw + dq$$

完全微分

不完全微分

系と外部との間に熱移動がない

内部エネルギーは状態量なので、その変化は、化学反応などの議論において、きわめて有用 → 定積 ( $\Delta V=0$ )、断熱で熱量測定

# エンタルピー (enthalpy)

通常の化学実験は、定積でなく定圧下で行なわれる

定圧下での内部  
エネルギー変化

$$\Delta U = q_p - P\Delta V \quad \text{体積変化の情報がその都度必要}$$



エンタルピー H：定圧下での内部エネルギー変化

$$H = U + PV$$

定圧下でのエン  
タルピー変化

$$\begin{aligned} \Delta H &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = \Delta U + P\Delta V = q_p \end{aligned} \quad \text{熱量変化}$$

化学反応は標準反応エンタルピー  $\Delta_r H$  で反応性を評価

化学反応:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta_r H = c\Delta_f H(C) + d\Delta_f H(D) - a\Delta_f H(A) - b\Delta_f H(B)$$

標準生成エンタルピー  $\Delta_f H$ :

1atm, 298Kにおいて、その化合物1molが構成する元素から作られる  
ときのエンタルピー変化

# Hessの法則とKirchhoffの法則

標準モル生成エンタルピーはHessの法則で決定される



Germain Henri Hess  
(1802-1850)

## Hessの法則

「反応物が生成物に変換される時、それが一つのステップだろうと多くのステップだろうと、生じるエンタルピー変化  $\Delta H = \Delta(U + PV)$  は等しい。」

=エンタルピー変化は経路には無関係！

298K以外の標準反応エンタルピーはKirchhoffの法則で決定される



Gustav-Robert Kirchhoff  
(1824-1887)

## Kirchhoffの法則

温度が変化したときの標準反応エンタルピー  $\Delta_r H$  の差は、その温度差に定圧熱容量  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$  の差をかけた値。

$$\begin{aligned}\Delta H(T_2) &= \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\sum C_p(\text{生成物}) - \sum C_p(\text{反応物})) dT \\ &= \Delta H(T_1) + (\sum C_p(\text{生成物}) - \sum C_p(\text{反応物}))(T_2 - T_1)\end{aligned}$$

### 問題

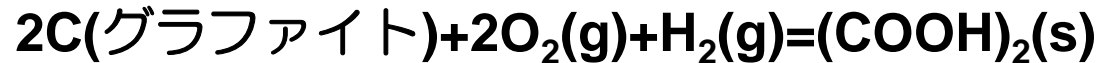
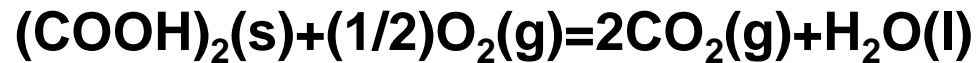
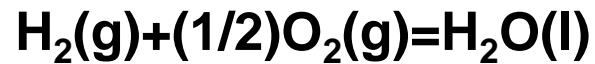
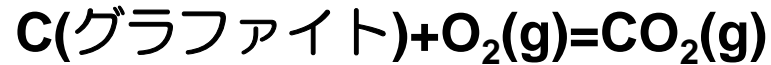
シュウ酸(COOH)<sub>2</sub>の燃焼のエンタルピー変化は298.16Kにおいて−251.9kJmol<sup>-1</sup>である。下の表を用いて、シュウ酸に関する次の量を計算せよ。

- (a) 298.16Kにおける生成エンタルピー  $\Delta_f H(298.16K)$
- (b) 318.16Kにおける生成エンタルピー  $\Delta_f H(318.16K)$
- (c) 298.16Kにおける燃焼の内部エネルギー変化  $\Delta U$

|                         | $\Delta_f H(298.16K)/\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ | $C_p(298.16K)/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
|-------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> (g)      | 0                                                    | 28.87                                        |
| O <sub>2</sub> (g)      | 0                                                    | 29.29                                        |
| C(グラファイト)               | 0                                                    | 8.79                                         |
| H <sub>2</sub> O(l)     | −285.9                                               | 75.31                                        |
| CO <sub>2</sub> (g)     | −393.5                                               | 37.24                                        |
| (COOH) <sub>2</sub> (s) | ?                                                    | 97.91                                        |

ヒント

(a) 次の化学反応式を使って、それぞれの $\Delta_f H$ を求める.



(b) Kirchhoffの法則を使う.

(c) Hessの法則より、 $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta nRT$ .  $\Delta n$ は？

計算過程は自分のノートに書き記すこと.

答案用紙には解き方が簡潔に書いてあればOK.