7．熱力学第１法則

６章で予告したように，ここでは，**“温度”と“熱量”と“力学的エネルギー”の含まれた，エネルギー保存則を扱う**ことにする。それが可能となったのは，６章で扱った，気体分子運動論の結論である**“温度と気体分子の運動エネルギーが同等のものである”**ことによる。

内部エネルギー

気体をミクロに見ると，気体分子は互いに力を及ぼしあっていることがわかっている。その力は**分子間力**（intermolecular force）と呼ばれ，図 7−1 に示したように，分子がある距離 r_0 よりも近づくと，互いにしりぞけあうような強い**斥力**（せきりょく）がはたらき，r_0 よりも遠ざかると**引力**（←ファン・デル・ワールス力）がはたらく。ちなみに，図 7−1 は，分子間力全体をうまく表現できるレナード・ジョーンズの（6，12）型ポテンシャル近似式（Lennard-Jones potential），

$$V(r) = -\frac{\mu}{r^6} + \frac{\nu}{r^{12}}$$

による（μ，ν は定数）。

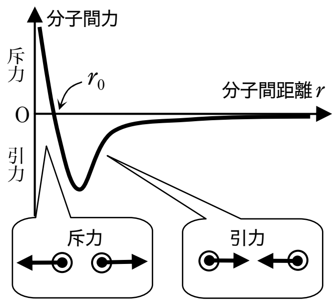


図 7−1

簡単に言ってしまえば，**互いの分子は，距離 r_0 を基準として，**近づくと斥力で離され，遠ざかると引力で引きあうので，**あた**

かも単振動のような運動をしていると考えればよい。単振動と見なせるのならば，弾性エネルギーに相当する，**分子間力による位置エネルギー**を考える必要が出てくる。

また，各分子は動きまわっているので，運動エネルギーも考えねばならない。

これらの，分子間力による位置エネルギーと，熱運動による分子の運動エネルギーとの和を，容器内に閉じ込められたすべての分子について合計したものを，その気体の“**内部エネルギー**（internal energy）”という。

理想気体では，分子同士は互いに力を及ぼさないので，分子間力による位置エネルギーは 0［J］であるから，理想気体の内部エネルギーは，気体分子の熱運動エネルギーだけとなる！

気体分子１個の平均運動エネルギー $\bar{\varepsilon}$ は６章でみたように，

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T$$

となるから，$\boldsymbol{n}$ **［mol］の理想気体の内部エネルギー** U **［J］は，**

$$U=nN_{\mathrm{A}}\,\bar{\varepsilon}=nN_{\mathrm{A}}\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T=nN_{\mathrm{A}}\frac{3}{2}\cdot\left(\frac{R}{N_{\mathrm{A}}}\right)\cdot T=\frac{3}{2}nRT \qquad \cdots\cdots①$$

となる。ここで，N_{A} はアボガドロ定数，$k_{\mathrm{B}}\left(=\dfrac{R}{N_{\mathrm{A}}}\right)$ はボルツマン定数，R は気体定数である。

①式の意味するところは，**理想気体の温度をエネルギーに変換すると，“内部エネルギー”である！**　ということだ。言い換えれば，**“内部エネルギー”とは，理想気体の温度のこと**である！

単原子分子理想気体の内部エネルギー

$$U=\frac{3}{2}nRT=\frac{3}{2}pV\ [\mathrm{J}] \qquad \cdots\cdots②$$

理想気体の状態方程式 $pV=nRT$

“内部エネルギー”とは“理想気体の温度”のこと！

ところで，ここまでずっと理想気体分子のモデルとして考えてきた，1 個の原子からなる分子のことを，**単原子分子**（monatomic）という。代表的な例としては，He（ヘリウム）やNe（ネオン）のような**希ガス**（周期表の右端の第 18 族）がこれにあたる。単原子分子理想気体の内部エネルギーは②式の関係で間違いないが，たとえば，O_2（酸素）分子のように 2 個の原子からなる **2 原子分子**や，それ以上の原子からなる**多原子分子**では，内部エネルギーは②式のようにはならないので，注意が必要だ。たとえば，2 原子分子であれば，分子の並進運動エネルギーのほかに，回転運動エネルギーもあり，それらの和が内部エネルギーとなるため②式とは異なる。これについては９章で詳しく述べるので，しばらくは，**単原子分子理想気体に限った話として読み進めていただきたい**。

気体のする仕事

ここまで，熱力学の歴史をみてきているのでわかると思うが，蒸気機関以降，熱を仕事にいかにうまく変換するかを人類は模索し，エンジンが今日のものへと進歩してきた。よって，熱力学という学問は，エンジンの学問といっても過言ではないだろう。

エンジンの目的はただ一つ。“熱をいかに効率よく仕事に変換するか”である。そこで，実際に気体のする仕事について，ここからは考えていくことにしよう。一般のエンジンの仕組みとして，簡単に説明すると，図 7–2 のように，シリンダと滑らかに動くピストンとによって構成されている。ピストンがシリンダ内部を移動することで，シリンダ内部の気体が外へ仕事をすることができるわけである。熱力学でも**力学編**と同様，仕事（work）は W［J］であらわすこととする。**力学編**で述べたように仕事の正確な単位は［N・m］であるが，**仕事とエネルギーの単位は同等である**ことから，**熱力学編では仕事の単位は［J］で統一する**ことにする。さらに，

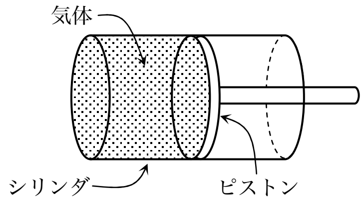


図 7–2

ここで注意したいのは，その**符号**についてである。

エンジンの目的を考えて，この本では“**気体が外にする仕事を正と定義する**”ことに約束する。熱力学の本には，気体が外からされた仕事のほうを正と定義したものもある。ちなみに，高校の教科書ではどちらの記述もされている場合が多い。所詮，人間が勝手に正と負を決めるのであるから，どちらでもよいかもしれないのだが，僕は，エンジンの目的が仕事をするということに重きが置かれるべきだと考えているため，“**気体が外にする仕事を正と定義する**”のほうを採用している。よって，聖史式物理学では，以後この定義で話を進めていくので，混乱の無いようにここでしっかりと頭の中に入れておいてもらいたい。学んでいるときに，その都度，どっちだっけ？　と混乱する可能性が強いので，もうコッチだと決めたら，例外なく，**決めた定義で押し切るのがよい**と思うからだ。

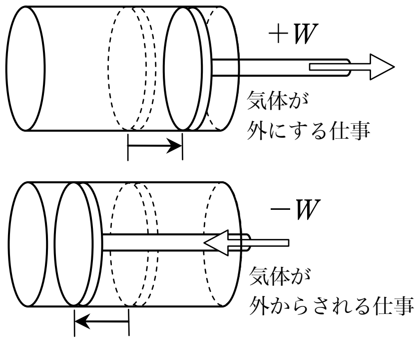


図 7−3

すなわち，この本では，“**気体が外にする仕事を正**（$+W$ [J]）**と定義する**”ため，気体が外からされる仕事は負（$-W$ [J]）となる。わかりやすく図にかけば，図 7−3 のようになる。

熱力学第 1 法則

さて，このピストンをもつシリンダ内部に理想気体を閉じ込めて，図 7−4 のように，シリンダの外側から加熱した場合どうなるかについて考えてみることにしよう。図の中にある“△△△△”の記号は，バーナーの炎だと思ってほしい。

シリンダの外側から加熱するということは，**シリンダ内部に閉じ込めた気体に外から熱量を加える**ことになる。このとき，**気体が吸収した熱量**を $\varDelta Q$ [J] としよう (図 7−4 の順番①)。すると当然，シリンダ内部の気体の温度が上昇する。“理

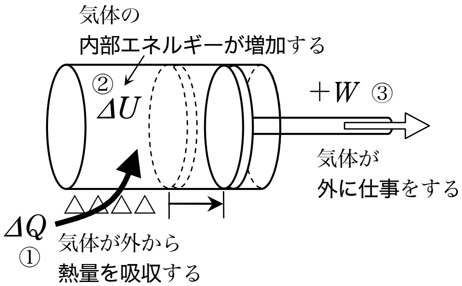


図 7−4

想気体の温度”とは“内部エネルギーのこと”に他ならないのだったから，**温度が上昇するというのは内部エネルギーが増加するということと同じ意味**となる。このときの**気体の内部エネルギー増加分**を ΔU [J] としよう（図 7−4 の順番②）。気体は温度が上昇すれば膨張するので，ピストンが滑らかに動き，固定されていなければ，ピストンをより外側へ押し出すことになる。つまり，気体が外に仕事をすることになるわけだ。聖史式物理学では外にする仕事を正とするのだから，このとき**気体が外にした仕事**を $+W$ [J] としよう（図 7−4 の順番③）。

これらの ΔQ，ΔU，W の間には，次のような関係式が成り立つ。

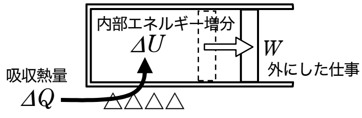
$$\Delta Q = \Delta U + W \qquad \cdots\cdots③$$

この③式の関係を，**熱力学第 1 法則**（first law of thermodynamics）という。よく考えればすぐにわかると思うが，**③式はエネルギー保存則に過ぎない**。つまり，**“熱力学的”エネルギー保存則**（←聖史造語）**のことを，熱力学第 1 法則と呼んでいる**ということである。この法則は，19 世紀中ごろにイギリスの**ジュール**，ドイツの**マイヤー**（Julius Robert von Mayer），**ヘルムホルツ**（Helmholtz）らの研究者によって独立に確立されたものである。

熱力学第 1 法則（first law of thermodynamics）

気体が吸収した熱量 ΔQ [J]，気体の内部エネルギー増加分 ΔU [J]，気体が外にした仕事 W [J] の間に成り立つ，“熱力学的”エネルギー保存則のこと。

$$\Delta Q = \Delta U + W \qquad \cdots\cdots③（再掲）$$



熱力学第１法則の意味するところ

さて，“熱力学的”エネルギー保存則である**熱力学第１法則**は，いつでも，気体を加熱して，ピストンが外に仕事をする場合に限った関係ではないことはわかるだろう。そこで，③式が意味するところを，身近な例にたとえながら理解していくこととしよう。

多くの場合，金銭にかかわる例を用いるようなので，聖史式でも同様の例を用いることとする。**気体が吸収した熱量** $\varDelta Q$ は“もらった現金”とし，**気体の内部エネルギー増加分** $\varDelta U$ を“財布の中身の増加金額”，**気体が外にした仕事** W は“コミック本の代金”としよう。

これらの例を使って，熱力学第１法則を説明すると，次のようになる。

「600 円のコミック本がほしくてたまらないのだが，自分の財布には 300 円しかない。親にねだって，1000 円を現金でもらったら，念願のコミック本が購入でき，財布の中には 700 円残った（はじめの財布の中身より 400 円増えた）。」

吸収熱量 $\varDelta Q$	＝	**内部エネルギー増分** $\varDelta U$	＋	**外にした仕事** W
もらった現金		財布の中身の増加金額		コミック本の代金
（1000 円）		（400 円）		（600 円）

どうだろうか。③式の関係がわかっていただけただろうか。

では，はじめの自分の財布の中身が 500 円だった場合はどうなるのだろうか。

「600 円のコミック本がほしくてたまらないのだが，自分の財布には 500 円しかない。親にねだって 100 円だけもらったので，コミック本が購入できた。」

吸収熱量 $\varDelta Q$	＝	**内部エネルギー増分** $\varDelta U$	＋	**外にした仕事** W
もらった現金		財布の中身の増加金額		コミック本の代金
（100 円）		（−500 円）		（600 円）

この場合は，結果として，自分の財布の中身は 0 円となる。財布の中身の増加金額が−500 円とは，“500 円減少する”ということに他ならないからだ。これが熱現象であれば，**内部エネルギーが減少するとは，“気体の温度が下がる”ことになる**。対応はスムーズにできるだろうか？

しかし，いくら親でも，タダでお金をくれるわけは無い。しばらくしたら，返還請求がくるだろう。

「このあいだ貸した 1000 円を返してくれと催促がきたが，財布の中身は 700 円しかない。そこで，コミック本を売って 300 円を得て，親に返却した。」

吸収熱量 $\varDelta Q$	$=$	**内部エネルギー増分 $\varDelta U$**	$+$	**外にした仕事 W**
もらった現金		財布の中身の増加金額		コミック本の代金
（−1000 円）		（−700 円）		（−300 円）

コミック本の代金が−300 円とは，購入したわけではなく売却したからだ。同様に，もらった現金が−1000 円とは，“かえした現金が 1000 円”のことになる。熱現象では，**熱量が放出する場合，すなわち，気体を冷やす場合に相当**し，気体が冷やされると，**気体の温度が下がり**かつ，**外から仕事がされてピストンがシリンダの内側へ移動する**という現象と対応する。

このように，熱力学第 1 法則が意味するところは，その符号が正の場合も負の場合もありうるということだ。さらに，対応する現象が，**熱量は吸収か放出か，内部エネルギーは増加か減少か，仕事は外にするのか外からされるのか**といった点に注意しなくてはならないということをここで強調しておこう。

問題

図 7−5 のような，体積 V と $2V$ の断熱容器 A と B がコックのついた細い管でつながっている。はじめに，共に温度が T の温度の単原子分子理想気体を閉じ込めたところ，容器 A の圧力は p，B は $3p$ となった。

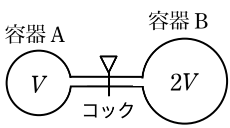


図 7−5

中央のコックを開くと，両方の気体は入り混じり，やがて平衡状態になった。このときの，圧力 p' と温度 T' を，それぞれ p と T を用いて求めよ。

いつものように，**まずは自分で絵をかいてから**取り組んでほしい。何からはじめればよいかわからない場合は，それぞれの容器ごとに **“ひと目でわかる気体状態ボックス”** をかいてみることからはじめるとよいだろう。ちなみに，**“断熱容器” というのは，外部との熱のやり取りが断たれている容器のこと**だ。

コックを開く前の容器 A と B および混合後の状態ボックスは，図 7−6 のようになるはずだ。それぞれの単原子分子理想気体の分子数がわからないので，n_A [mol]，n_B [mol] とした。

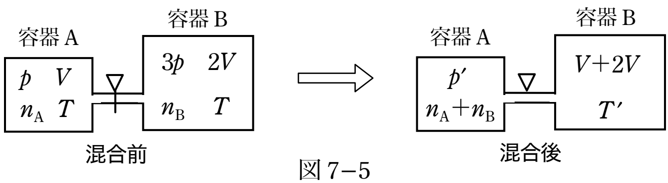


図 7−5

各状態ボックスごとに理想気体の状態方程式が成り立つはずなので，気体定数を R とすると，

容器 A：　$pV=n_ART$　　・・・・・・④

容器 B：　$3p\cdot 2V=n_BRT$　　・・・・・・⑤

混合気体：$p'(V+2V)=(n_A+n_B)RT'$　　・・・・・・⑥

が成立する。

ここで，この理想気体の変化について考えることにしよう。容器 A，B は，断熱容器であるから，外部との熱のやり取りはできない。すなわち $\Delta Q=0$ である。また，この容器は大きさが一定であるため，気体は仕事をすることもされることも無い。つまり $W=0$ だ。よって，熱力学第 1 法則（③式の関係）より，

$$\Delta Q=\Delta U+W$$
$$0=\Delta U+0 \qquad \therefore\ \Delta U=0$$

となる。内部エネルギーの変化分が 0，すなわち，**内部エネルギーの和が一定で**

あるということだ！　よって，混合前の内部エネルギーの和と，混合後の内部エネルギーの和が等しくなるという関係式を作ればよい。

今，容器の内部の気体は**単原子分子理想気体**であるから，内部エネルギーは②式のようになる。また，④式，⑤式，⑥式を用いて，n_{A}，n_{B} も消去できる。

容器 A の内部エネルギー：　$U_{\mathrm{A}}=\dfrac{3}{2}n_{\mathrm{A}}RT=\dfrac{3}{2}pV$

容器 B の内部エネルギー：　$U_{\mathrm{B}}=\dfrac{3}{2}n_{\mathrm{B}}RT=\dfrac{3}{2}\cdot 3p\cdot 2V=9pV$

混合気体の内部エネルギー：$U_{\mathrm{A+B}}=\dfrac{3}{2}(n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}})RT'=\dfrac{3}{2}p'(V+2V)=\dfrac{9}{2}p'V$

気体の混合前と後で，内部エネルギーの和が変化しないので，

$$U_{\mathrm{A}}+U_{\mathrm{B}}=U_{\mathrm{A+B}}$$
$$\frac{3}{2}pV+9pV=\frac{9}{2}p'V$$

両辺を V で割って，

$$\frac{3}{2}p+9p=\frac{9}{2}p'$$
$$\frac{3+18}{2}p=\frac{9}{2}p' \quad \therefore p'=\frac{3+18}{9}p=\frac{21}{9}p=\underline{\frac{7}{3}p}$$

温度 T'は，④式，⑤式，⑥式より，求められる。

$$\begin{array}{lrcl} ④式： & pV & = & n_{\mathrm{A}}RT \\ ⑤式： & 3p\cdot 2V & = & n_{\mathrm{B}}RT \quad (+ \\ \hline ④+⑤式： & (1+6)pV & = & (n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}})RT \quad \cdots\cdots ⑦ \end{array}$$

ここで，⑥式と⑦式を比べると，とてもよく似ているので，$\dfrac{⑥式}{⑦式}$ をする。

$$\frac{⑥式}{⑦式}\Rightarrow\frac{3p'V=(n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}})RT'}{7pV=(n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}})RT}\Rightarrow\frac{3p'}{7p}=\frac{T'}{T}$$

このように，式ごと割ることで，自分で勝手においた n_{A} と n_{B} が一気に消去できてしまう！　よって，求める平衡状態の温度 T'は，先ほど求めた p'を代入して，

$$T'=\frac{3p'}{7p}T=\frac{3\cdot\left(\dfrac{7}{3}p\right)}{7p}T=\underline{T}$$

となり，**混合前も混合後も温度が変化しない**ことがわかる。

・・・おいおい，一生懸命計算したのに，温度が変化しないとはなにかがおかしいのではないのか？　と思った人もいるかもしれない。

しかし，よく考えてみよう。

この気体は，断熱容器の中に入っているため，混合前と後では，内部エネルギーが変化しない（$\varDelta U=0$）のだった。内部エネルギーとは？　・・・そうだ，**理想気体の温度のことに他ならない！**

つまり，

内部エネルギーが変化しない　＝　理想気体の温度が変化しない

ということになるわけだ。

よって，実は，一生懸命計算するまでもなく，この気体の混合後の温度は，混合前と同じ温度であることは自明だったのである。