

熱力学第一法則についての以下の問いに答えよ。ある系の内部エネルギーの変化（=終の値から初めの値の引き算）が ΔU で、外界から系が吸収した熱エネルギーが ΔQ とする。

1. 系が外界にした仕事 が ΔW_{sys} の場合、熱力学第一法則はどう書けるか。
2. 外界が系にした仕事 が ΔW_{ext} の場合、熱力学第一法則はどう書けるか。
3. 一定の圧力 p の下で、系の体積 変化 が ΔV の場合、系が外界にした仕事 ΔW_{sys} はどうなるか。膨張の場合と圧縮の場合で、 ΔW_{sys} が実際に意味する内容を述べよ。
4. 一定の圧力 p の下で、系の体積 変化 が ΔV の場合、外界が系にした仕事 ΔW_{ext} はどうなるか。膨張の場合と圧縮の場合で、 ΔW_{ext} が実際に意味する内容を述べよ。
5. 仕事 ΔW と圧力 p と体積変化 ΔV の積 $p\Delta V$ それぞれの (国際) 単位を記せ。
6. 熱の仕事当量を 4.18J/cal とすると、熱量 $Q = 1 \text{ cal}$ は何 J に相当するか。

(解答例)

1. 熱力学第一法則は (閉じた系の) 力学的仕事と熱エネルギーについての拡張されたエネルギー保存則であるから、 $\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{\text{sys}}$ となる。
2. 熱力学第一法則は (閉じた系の) 力学的仕事と熱エネルギーについての拡張されたエネルギー保存則であるから、 $\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{ext}}$ となる。
3. $\Delta W_{\text{sys}} = p\Delta V$. 膨張なら $\Delta V > 0$ で、 $\Delta W_{\text{sys}} = p\Delta V > 0$ で、系による正味の仕事となる。圧縮なら $\Delta V < 0$ で、 $\Delta W_{\text{sys}} = p\Delta V < 0$ で、負の仕事となり、実際には $|p\Delta V|$ の仕事を系は外界からなされたことを意味する。
4. $\Delta W_{\text{ext}} = -p\Delta V$. 膨張なら $\Delta V > 0$ で、 $\Delta W_{\text{ext}} = -p\Delta V < 0$ で、負の仕事となり、実際には $|p\Delta V|$ の仕事を系が外界にしたことを意味する。圧縮なら $\Delta V < 0$ で、 $\Delta W_{\text{ext}} = -p\Delta V > 0$ で、外界による系への正味の仕事となる。
5. $[\Delta W] = \text{N} \times \text{m} \equiv \text{J}$,
 $[p\Delta V] = \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right) \times \text{m}^3 = \text{Nm} = \text{J}$.
- 6.

$$4.18 \left(\frac{\text{J}}{\text{cal}}\right) \times 1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}. \quad (1)$$