

熱力学 現代的な視点から

第4章 断熱操作とエネルギー

多田 瑛貴

公立はこだて未来大学 システム情報科学部
複雑系知能学科 複雑系コース 3年

写真: 広島県福山市鞆町



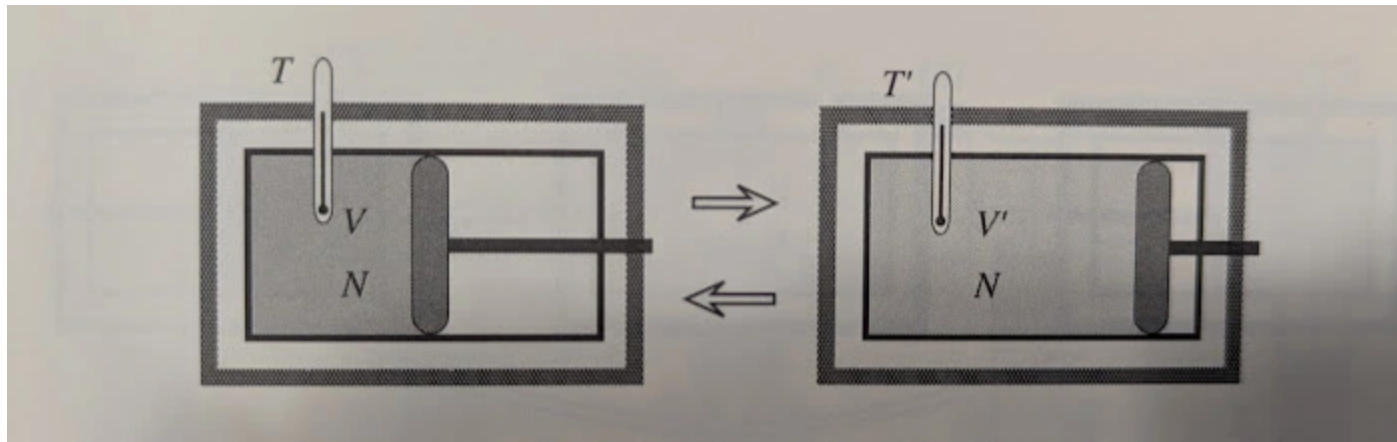
断熱操作

断熱操作について

断熱壁に囲まれた系に対して、ある平衡状態から別の平衡状態を得る操作

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X')$$

なおここでは、 T' は外から決定されず
系が(操作に応じて)自ら決めるものであることに注意



断熱操作と等温操作の違い

等温操作は、等温環境下に置かれた系に対して外からする力学的操作

→ 系の温度は常に環境の温度に等しくなる

$$(T; X_1) \xrightarrow{i} (T; X_2)$$

断熱操作は、断熱された系に対して外からする力学的操作

→ 系の温度は変化し得る

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X')$$

断熱準静操作

示量変数を変化させる力学的操作を極めてゆっくり行うことで
系は操作の途中も常に平衡状態にあると捉えられる
この操作を**断熱準静操作**と呼ぶ

$$(T; X) \xrightarrow{\text{aq}} (T'; X')$$

等温準静操作と考え方は同じ

断熱準静操作はそのまま逆向きに実行可能で、次のように表現される:

$$(T; X) \overset{\text{aq}}{\longleftrightarrow} (T'; X')$$

こちらも等温準静操作と同様

もとの断熱準静操作の間に系が外界にする仕事を W とおくと
その逆の操作では $-W$ になる

どのような断熱操作が可能か

断熱操作による温度変化は、個々の熱力学的な系によってまちまち

しかし経験的には、どのような系であれ
摩擦や攪拌といった形で外から系に仕事することで
系の温度を好きなだけ上げられる

この事実を基本的な要請とする

要請4.1: 温度を上げる断熱操作の存在

任意の平衡状態 $(T; X)$ 、および $T' > T$ を満たす任意の温度 T' について
示教変数の組を変えない断熱操作

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X)$$

が存在する

例: ピストンをかちかがちと往復すると、シリンダーの流体中に流れが生じ
それが摩擦や粘性によって消失するとき、摩擦熱が発生する

結果4.2: 断熱操作の存在

X から X' に何らかの操作で移ることが可能とすると

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X')$$

$$(T'; X') \xrightarrow{a} (T; X)$$

の少なくとも一方が必ず実現できる

導出は省略

熱力学におけるエネルギー保存則と断熱仕事

要請4.3: 熱力学におけるエネルギー保存則

任意の断熱操作の間に熱力学的な系が外界に行う仕事は
はじめの平衡状態と最終的な平衡状態だけで決まり
操作の方法や途中経過に依存しない！

操作をゆっくり行う、といった仮定は入っていない

(温度一定の熱力学的な系が外界に行う仕事は、操作方法や途中経過に依存していた)

この要請は実験事実によって確立

「エネルギー保存則」あるいは「熱力学の第一法則」と呼ばれる

参考: Kelvinの原理は「熱力学の第二法則」と呼ばれる

断熱仕事について

次のような断熱操作が可能であるとき

$$(T; X) \xrightarrow{a} (T'; X')$$

エネルギー保存則より、このとき外界にする仕事は

$$W_{ad}((T; X) \rightarrow (T'; X'))$$

と定まり、**断熱仕事**と呼ぶ

断熱仕事は等温操作における最大仕事 W_{max} と同様に、以下が成り立つ

- **示量性**

$$W_{ad}((T; \lambda X) \rightarrow (T'; \lambda X')) = \lambda W_{ad}((T; X) \rightarrow (T'; X'))$$

- **相加性**

$$\begin{aligned} W_{ad}((T; X, Y) \rightarrow (T'; X', Y')) \\ = W_{ad}((T; X) \rightarrow (T'; X')) + W_{ad}((T; Y) \rightarrow (T'; Y')) \end{aligned}$$

導出は省略

エネルギー

やりたいこと

最大仕事から Helmholtz の自由エネルギーを定義できた

同じく断熱仕事を用いて、新しい状態量「エネルギー」を定義する

エネルギーの定義

基準の温度 T^* と示量変数の組の基準点 X^* を適当に決める

系全体を λ 倍して X を λX に変えるとき、 X^* も λX^* に変わるようにしておく

ある状態 $(T; X)$ に対して、

- $(T; X) \xrightarrow{a} (T^*; X^*)$ (操作1)
- $(T^*; X^*) \xrightarrow{a} (T; X)$ (操作2)

の少なくとも一方が必ず実現できる

状態 $(T; X)$ の**エネルギー**(または**内部エネルギー**)を、以下のように定める:

- 操作1が可能なとき

$$U(T; X) = W_{ad}((T; X) \xrightarrow{a} (T^*; X^*))$$

- 操作2が可能なとき

$$U(T; X) = -W_{ad}((T^*; X^*) \xrightarrow{a} (T; X))$$

どちらの操作も可能であれば、二つの定義は一致する

エネルギーの基本的な性質

断熱仕事の示量性・相加性と基準点の示量性により、エネルギーについても示量性・相加性が成り立つ 導出は省略

- 示量性 $U(T; \lambda X) = \lambda U(T; X)$
- 相加性 $U(T; X, Y) = U(T; X) + U(T; Y)$

また、

$$W_{ad}((T; X) \rightarrow (T'; X')) = U(T; X) - U(T', X')$$

が成り立つ、つまり

熱力学系がある状態から別の状態に移る際に、系が外界にする仕事は、二つの状態のエネルギーの差に等しい

Helmholtzの自由エネルギーと最大仕事の関係と同じ！

定積熱容量

エネルギー $U(T; X)$ は温度 T の増加関数である 導出は省略

温度 T が変化したとき、エネルギー $U(T; X)$ の変化は**定積熱容量**として

$$C_v(T; X) = \frac{\partial}{\partial T} U(T; X)$$

という状態で表せる

$C_v(T; X)$ はエネルギーに同じく示量的

物質固有の性質を表すために、別の示量的なパラメータ(物質質量など)で規格化した**定積比熱**も使われる

まとめ

- 断熱操作は、断熱された系に対して外からする力学的操作
- 断熱操作が外界にする仕事は、はじめの平衡状態と最終的な平衡状態だけで決まる
 - これを用いて「断熱仕事」、さらに「エネルギー」を定義
 - エネルギーと断熱仕事の関係は、
Helmholtzの自由エネルギーと最大仕事の関係と同じ
- 温度に対するエネルギーの変化は「定積熱容量」として表される