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

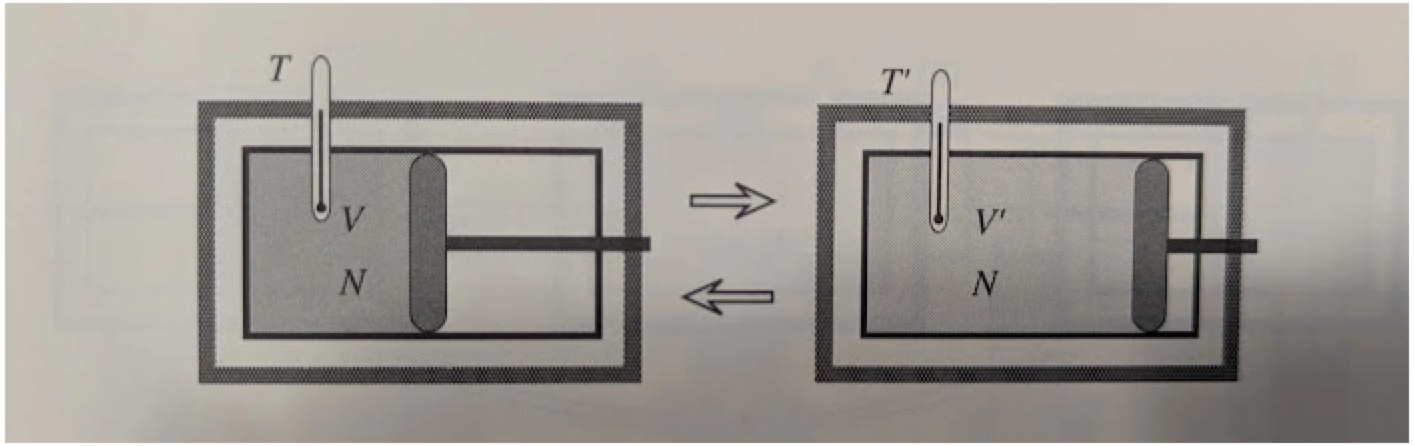
断熱操作

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

が存在する

例: ピストンをがちゃがちゃと往復すると、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

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

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

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

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

エネルギー保存則より、このとき外界にする仕事は

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

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

- **相加性**
  $W_{ad}((T;X,Y) \to (T';X',Y'))$
  $= W_{ad}((T;X) \to (T';X')) + W_{ad}((T;Y) \to (T';Y'))$

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、

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

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

- 操作2が可能なとき

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

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、

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

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