

熱力学の立場と熱力学的変化

- § 1. 熱力学の対象・立場
- § 2. 熱平衡状態と状態量
- § 3. 状態方程式
- § 4. 熱力学的状態の変化
- § 5. 内部エネルギー
- § 6. 熱容量と比熱

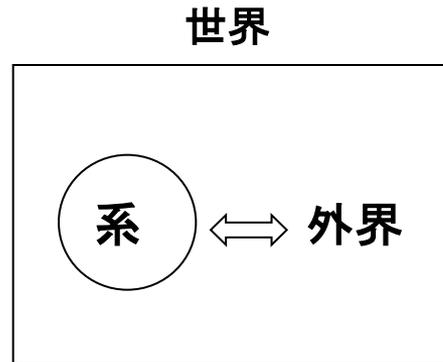
Filename=thermodynamics-view-change-summary20160118.ppt
R. Okamoto (Emeritus prof., Kyushu Inst. of Tech.)

§ 1. 熱力学の対象・立場

対象：**巨視的な物体**—空間的な広がり、時間的な変化において—

物質の1モルあたり、約 6×10^{23} 個の原子分子が含まれる！
→個々の原子分子ではなく、巨視的な物質系を対象にする。

世界を**系(対象系)**と**外界(環境)**に分離し、それらの間の質量、力学的仕事・熱の出入りの有無を考える。

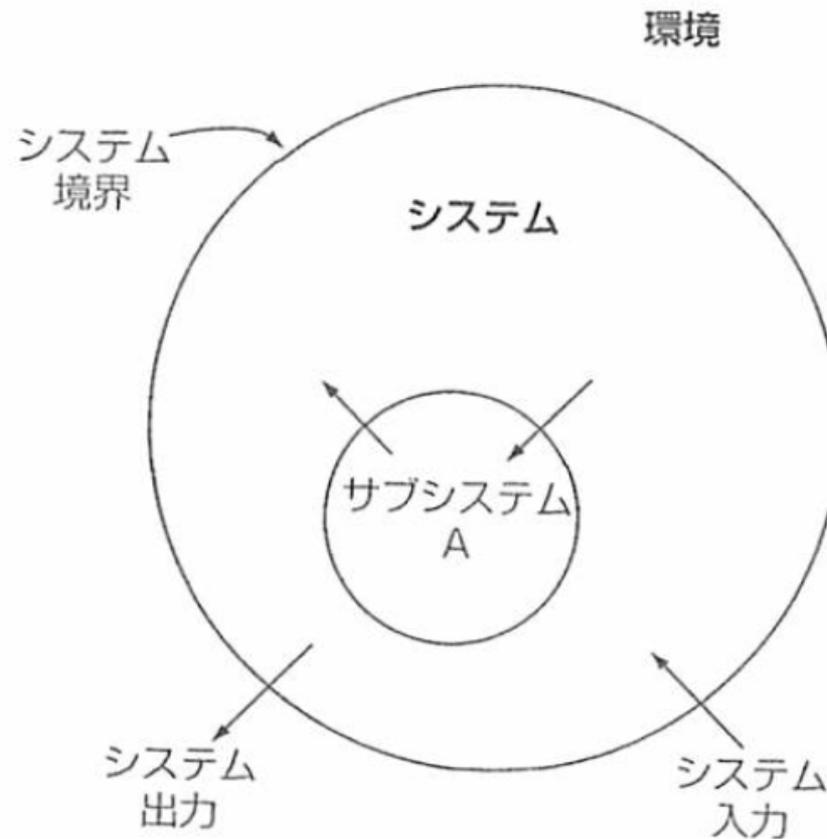


孤立系(閉じた系、閉鎖系)：外界との間に質量、仕事、エネルギーの出入りがない系

開放系(開いた系)：外界との間に質量、仕事、エネルギーの出入りがある系

熱力学的なシステム(系)として見なせる実例：ピストン内の気体，人体，地球，私たちの宇宙

システムの定義(詳細)



ナンシー・G・レブソン (著), 松原 友夫他訳
「セーフウェア 安全・安心なシステムとソフトウェアを目指して」翔泳社、2009年。P.134。

参考

物理学における還元主義—有効性と限界—

還元主義とは、ごく少数の法則が、多くの事象を、矛盾なく説明することができるし、そのような法則が世の中にあるはずだ、という考え方です。

ある法則が見出されると、粘り強く、その正しさを、多くの実験事実と比較検証します。そして、この法則と矛盾する「例外」を見つけた場合、その例外を許容するのではなく、その例外をより深く説明することができて、なおかつ元の法則とも矛盾しないような、より包括的な法則を探そうと、粘り強く努力を続けます。

物理学の還元主義の特徴(1)法則は数学的に矛盾なく表現できるという考え方。

これはガリレオに始まり、ケプラーやニュートンによって発展・強化され、量子力学や相対性理論によって決定的になった考え方です。たとえ、人間の想像力が及ばない法則であっても、数学の整合性は崩れないだろうと数学の力を信じるのです。

物理学の還元主義の特徴(2)「オッカムの剃刀」という考え方

これは中世のオッカムという人の考え方に基づいている考え方です。

ものごとを説明する基本法則として、2つの候補があったとき、それらが同程度に有効であるなら、より単純なほうが正しい、という考え方です。これは必ずしも常に正しい考え方とは限りませんが、物理学(と多くの科学)は「無矛盾さ」の次に「単純さ」を求める傾向を持っています。

参考

複雑系とシステム思考

複雑系における還元主義の限界

還元主義は、実験的にコントロールがしやすい自然現象について、特に
行いやすいです。しかし、生態学や気象学、地理学などのように、野外の
現象に近づくと、雑多な要素が混入するために、還元主義の力は弱くなり
ます。そこで、自然現象を還元主義に照らして理解すること続けるのか、
それとも放棄するのか、それぞれの科学者が決めることとなります。物理
学的なアプローチを知っている科学者は、還元主義の力と限界をイメージ
し、自分なりの判断でその線を引きます。

この項は「奈佐原(西田)顕郎氏のホームページ
なぜ物理学を勉強するのか? 2009/10/30」

http://ryuiki.agbi.tsukuba.ac.jp/~nishida/2STUDENT/why_phys.html
に多くを負っています。

システム理論の源流

L. フォン・ベルタランフィ「一般システム理論」みすず書房、1973年。

複雑系科学の勃興を先駆的に指摘した本:

Heinz R. Pagels

The Dreams of Reason: The Computer and the Rise of the Sciences of Complexity 1989年

参考 [分析的]還元主義と[一般]システム理論ー比較ー

システム理論は、科学的な還元主義を補完する取り組みとそれへの反発である。還元、再現、および反論を統合して、複雑なものを単純なものにする科学的方法の基礎を形成する。

A.体系的に単純なシステム

デカルト(Descartes、17世紀、仏)は、通常、分析的還元主義を説いた最初の人物とされている。問題が明確に識別できる部分に分けられ、それぞれの部分を別個に検討するという手法である。

B.体系的ではない複雑なシステム

還元主義が有効であると認められる基本的な構造が欠けているが、しばしばこれらのシステムは集合体として扱うことができる。それらは複雑だが、その挙動を統計的に研究できるくらいに十分規則的であり、また確率的である。より小さな、交換可能な単位で構成されたものとして扱い、平均値という観点から記述することによって、それらの研究は単純化できる。大数の法則、統計力学。

C.体系的に複雑なシステム

完全に分析するには複雑過ぎ、統計として扱うには体系的過ぎ、内在する構造によって平均値から大きく乱れる。生物系や社会システムに加えて、第二次世界大戦後に複雑に設計されたシステムの多くに該当する。

ナンシー・G・レブソン (著), (松原 友夫 他翻訳)
「セーフウェア 安全・安心なシステムとソフトウェアを目指して」
翔泳社 (2009) , p.133

太陽系は(ニュートン力学で)制御されているが、天候は制御できない。

Heinz R. Pagels: The Dreams of Reason: The Computer and the Rise of the Sciences of Complexity 1989年, p.226.

参考

還元主義で重要なものは次の3つの仮定:

1. 部分に分割しても調査している現象は変形しない。
2. 1つずつ検討する時と、全体の一部としての役割を果たす時とで、全体の構成要素は変わらない。
3. 各要素を集めて全体を構成する際の原則は単純である。

これらの仮定は、多くの自然現象の物理的な規則性、つまり体系的な単純さを提示するものとして記述されるようなシステムに対しては理にかなっている。物理学(特に力学)では、この手法は極めて効率的であり、構造力学ではそれが具体化されている。

§ 2. 熱平衡状態と状態量,状態変化

熱平衡状態:

2つの物体の間で巨視的な(正味の)仕事が行われずに、エネルギーの交換が起こるとき、両物体はお互いに熱接触しているという。熱接触している物体間に温度差があるとき、両者間に正味のエネルギーの流れ(交換)が起こる。両物体間に温度差がなくなり、正味のエネルギー交換がなくなった場合に、熱平衡状態という。

熱平衡に達するのに必要な時間は、両物体の性質とどのような方法でエネルギー交換が生じたかにより決まる。

熱力学第0法則(熱平衡の法則):

系Aと系Bが相互に熱平衡状態にあり、さらに系Bと系Cが熱平衡状態にあるとき、系Aと系Cも相互に熱平衡状態となる。

→ 系の温度を決めることができる。

状態量: 状態に応じて決まる物理量。または物体の状態を表す物理量ともいえる。温度 T 、圧力 P など。

→ 状態は独立な状態量の組で指定する: 系A $\leftrightarrow(P_A, T_A)$

非状態量: 状態を指定しても定まらず、状態変化の経路(仕方)にも依存する物理量。
力学的仕事、熱量など。

§ 3. 気体の状態方程式

状態量、状態変数の間の関係式を状態方程式という。

理想気体の状態方程式:

圧力 P 、体積 V 、絶対温度 T 、気体定数 R 、モル数 n

$$\boxed{PV = nRT} \quad R = 8.31\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

⇒ P, V, T のうち、2つが与えられると、残り1つは決まる！

実在気体に対するファン・デア・ワールス方程式

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \left[\rightarrow \left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \right]$$

a 分子間相互作用の効果

b 分子の体積の有限性効果

§ 4. 熱力学的状態の変化

状態変化を考える際、系の状態(A)と外界(a)の状態の両方を考えることに注意。

可逆変化 : $(A, a) \rightarrow (B, b) \rightarrow (A, a')$; $a'=a$ に戻せる。
系と外界の両者が元の状態に戻る場合に、可逆変化という。

非可逆変化 : $(A, a) \rightarrow (B, b) \rightarrow (A, a')$; $a' \neq a$ に戻せない。

現実の巨視的世界の変化は非可逆変化である！

→ **準静的変化** :

熱平衡状態を保ったままの微小変化。砂粒を1個ずつ付加させるような理想的な変化。

熱力学的変化の種類:

等温変化、定積変化、定圧変化、断熱変化、自由膨張など。

§ 5. 内部エネルギー

内部エネルギー U :

物体を構成する原子・分子の熱運動(直進運動、振動、回転など)の運動エネルギーと分子間あるいは原子間のポテンシャル・エネルギーの総和。

物体内部の原子・分子など微視的な運動によるエネルギーの総和であり、物体全体としての直進運動や回転の運動エネルギーや物体の重力によるポテンシャルエネルギーなどの巨視的なエネルギーは含まない。

一般には、内部エネルギー U は温度 T と体積 V の関数である:

$$U = U(T, V)$$

理想気体の場合、温度だけの関数: $U = U(T)$

§ 6. 熱容量と比熱

ある物体の温度を1度(1K)上昇させるために必要な熱エネルギーを、この物体の熱容量(heat capacity)という。

熱容量の単位: cal/K, またはJ/K. (1 cal=4.18J)

$$\text{熱容量} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

注意: 熱容量を比熱と特に区別しないで使用する教科書もある。

単位質量あたりの熱容量を比熱(specific heat)という。

気体の質量をmとすると、比熱cは次のように定義されるはずである。

$$\text{比熱 } c \equiv \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

比熱cの単位: [c]=cal/(g・K), またはJ/(Kg・K)、またはKcal/(Kg・K),

気体の温度変化の経路に応じて、定積比熱 c_v 、定圧比熱 c_p が次のように定義されるはずである。

$$c_v \equiv \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v, c_p \equiv \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

比熱は物体の質量に比例する。

→ 物体の量が1モルの場合の比熱をモル比熱(molar heat)という。

気体の分子量をM、グラム分子量をM'、モル数nは $n=m/M'$ となる。

参考:モル比熱の定義について

$$\text{モル比熱}(C) \text{の定義1: } C(1) \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{M'}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

$$\text{モル比熱}(C) \text{の定義2: } C(2) \equiv Mc = \frac{M}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

$$\text{2つの定義の関係 } C(2) = \frac{M}{M'} C(1) = \frac{C(1)}{\text{gram}}$$

(気体の分子量をM、**グラム分子量をM'**とする。)

定義1の採用:原康夫「物理学通論I」、「物理学基礎」、
山本義隆「新・物理入門(増補改訂版)」

D.ハリディ/R.レスニック/J.ウォーカー:物理学の基礎 [2]波・熱、
1モルの場合には、定義1においては、モル比熱と熱容量が等しくなる。

定義2の採用:小出,兵藤、阿部「物理概論(上)」、裳華房、
栗山惇、他「物理学概論(上)」、学術図書出版

注意:熱容量を大文字のCで表す場合もある。

またモル比熱は分子熱または原子熱と呼ばれることもある。

参考：比熱容量，モル比熱容量

一部の教科書(*)に比熱，モル比熱，比熱比という用語を用いずに，比熱容量，モル比熱容量という用語が使用されている。

下記のように，いずれも英語表現は同じである。

(*)：例えば，原康夫「物理学基礎第4版」学術図書，2013年。

熱容量(heat capacity)

比熱または比熱容量(specific heat)

モル比熱またはモル比熱容量(molar heat).

比熱容量，モル比熱容量という用語が使用される場合には，(定積比熱と定圧比熱の比としての)比熱比という用語は使用されていないようである。

参考文献

- [1] 原康夫「物理学通論I」、「物理学基礎」、学術図書出版、1988年
- [2] 山本義隆、「新・物理入門(増補改訂版)」、駿台文庫、2004年。
- [3] D.ハリディ/R.レスニック/J.ウォーカー:物理学の基礎 [2]波・熱、培風館
- [4] 小出,兵藤、阿部「物理概論(上)」、裳華房、1984年。
- [5] 栗山惇、他「物理学概論(上)」、学術図書出版、1988年