

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

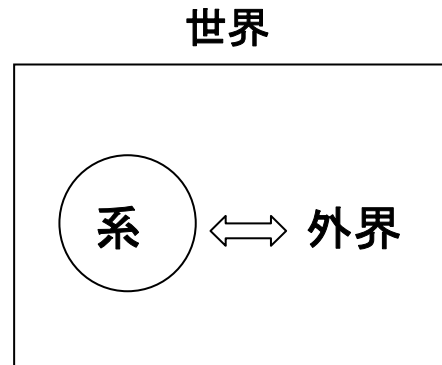
Filename=熱力学の立場090113.ppt
R. Okamoto (Kyushu Inst. of Tech.)

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。

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

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

⇒ 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

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。

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:

理想気体の場合だけは温度だけの関数:

$$U = U(T)$$

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。

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