

熱力学の立場と熱力学的变化

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. 熱力学的状态变化
5. 内部エネルギー
6. 比熱

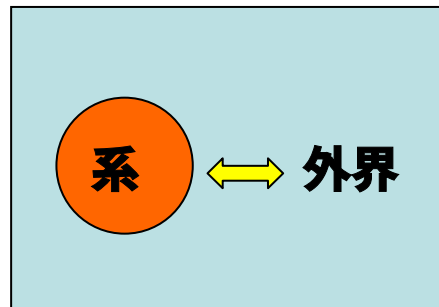
熱力学の対象・立場

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。

世界



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つの物体の間に巨視的な(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。

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

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

→ 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

熱力学的変化

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。

非可逆変化 : $(A, a) \rightarrow (B, b) \rightarrow (A, a')$; $a'=a$ 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:

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

理想気体の場合だけは温度だけの関数:

$$U = U(T)$$

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比熱をいう。

単位: J/K

$$c \equiv \frac{dQ}{dT}$$

定積比熱 C_V 、定圧比熱 C_p

$$C_V \equiv \left[\frac{dQ}{dT} \right]_{V:\text{constant}}, C_p \equiv \left[\frac{dQ}{dT} \right]_{P:\text{constant}}$$

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: モル比熱

$$C_V, C_p$$