4. 断熱操作とエネルギー

4-1 断熱操作

系が平衡状態$(T;X)$にあるとする。

この系を断熱壁で囲み、ある操作を行って、示量変数の組を$X \to X'$と移すとする。

このまましばらく時間が経てば要請2.4より系はある平衡状態$(T';X')$に達する。

(注 新たな示量変数の組X'は我々が勝手に決めてよいがT'は系が自ら決めることに注意)

このような操作を断熱操作(adiabatic operation)といい、

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X') \qquad (4.1)$$

と書く。

操作をきわめてゆっくり行い、操作の途中も系が平衡状態であるような操作を断熱準静操作といい、

(adiabatic quasistatic operation)

$$(T;X) \xrightarrow{aq} (T';X') \qquad (4.2)$$

と書く。

③ Xをわずかに変化させたとき、Tの変化もわずかであるとしても、(4.2)で T' が X' に連続に依存することを要請する。

等温準静操作と同様に断熱準静操作も可能である。

$$(T;X) \xleftrightarrow{aq} (T';X') \qquad (4.3)$$

ではどのような断熱操作が可能？

$\boxed{\text{要請4.1}}$（温度を上げる断熱操作の存在）

$(T;X)$を任意の平衡状態とする。$T'>T$を満たす任意の温度T'について、示量変数の組を変えない断熱操作

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X) \qquad (4.4)$$

が存在する。

この際、外界から系に仕事を行う必要がある。

↑摩擦や撹拌

$\boxed{\text{結果4.2}}$（断熱操作の存在）

示量変数の組 X から X' へ何らかの操作で移ることが可能だとする。

T, T' を任意の温度とするとき、2つの断熱操作

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

のうち少なくとも一方が必ず実現できる。

（導出）

まず $(T;X)$ に断熱準静操作を行う。

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

$T'' \leq T'$ ならば $\boxed{\text{要請4}}$ より

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

という断熱操作が存在するので、結局

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

という断熱操作が得られる。

$T'' \geq T'$ のときは、もう一方の操作

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

が得られる。//

4-2 熱力学におけるエネルギー保存則と断熱仕事

次の$\boxed{\text{要請4.2}}$(実験事実)を基本的な原理として要請する。

$\boxed{\text{要請4.3}}$(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始めと終わりの平衡状態だけで決まり、操作の方法や途中経路には依存しない。

$\boxed{\text{要請4.3}}$より断熱操作

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X') \tag{4.8}$$

の間に系が外界にする仕事は$(T;X)$,$(T';X')$だけで決まる。この仕事を$W_{ad}((T;X)\to(T';X'))$と書き、**断熱仕事**という。

・断熱仕事の性質

$\boxed{性質1}$ $(T_1;X_1) \xrightarrow{a} (T_2;X_2)$, $(T_2;X_2) \xrightarrow{a} (T_3;X_3)$ (4.9)

がともに可能なとき、これらを組み合わせて

$(T_1;X_1) \xrightarrow{a} (T_3;X_3)$ も可能である。

このとき

$$W_{ad}((T_1;X_1)\to(T_3;X_3))$$

$$= W_{ad}((T_1;X_1)\to(T_2;X_2)) + W_{ad}((T_2;X_2)\to(T_3;X_3)) \quad (4.10)$$

が成り立つ。

$\boxed{性質2}$ 可逆な断熱操作が存在するとき

$$W_{ad}((T;X)\to(T';X')) = -W_{ad}((T';X')\to(T;X)) \quad (4.12)$$

が成り立つ。

$\boxed{性質3}$ (相加性)

断熱操作 $(T;X) \xrightarrow{a} (T';X')$, $(T;Y) \xrightarrow{a} (T';Y')$ が

ともに可能であるとき、

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

$$= W_{ad}((T;X)\to(T';X')) + W_{ad}((T;Y)\to(T';Y')) \quad (4.14)$$

が成り立つ。

$\boxed{\text{性質4}}$ (示量性)

$\lambda > 0$ として系の大きさを λ 倍したとき,

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

$$= \lambda W_{ad}((T;X) \to (T';X')) \tag{4.17}$$

が成り立つ。

4-3 エネルギー

基準の温度 T^* と示量変数の組の基準点 X^* を適当に定める。

例えば正の定数 v^* を用いて

$$X^* = (v^* N, N) \tag{4.}$$

とする。

基準点 X^* から X へ移ることが可能であるとする。

$\boxed{\text{結果4.2}}$ より $(T;X) \xrightarrow{a} (T^*;X^*)$ か $(T^*;X^*) \xrightarrow{a} (T;X)$ の少なくとも一方が可能である。

$\boxed{\text{定義}}$ (エネルギー)

状態 $(T;X)$ でのエネルギーを

1つ目の操作が可能なとき

$$U(T;X) = W_{ad}((T;X) \to (T^*;X^*)) \tag{4.1}$$

2つ目の操作が可能なとき

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

とする。

$\boxed{\text{要請}}$ ($U(T;X)$の連続性)

温度や示量変数をわずかに変化させるときに必要な仕事は小さいはずだから$U(T;X)$はT, Xについて連続である。

・エネルギーの性質

$\boxed{\text{性質1}}$ (示量性)

断熱仕事の $\boxed{\text{性質4}}$ より

$$U(T;\lambda X) = \lambda U(T;X) \tag{4.18}$$

$\boxed{\text{性質2}}$ (相加性)

断熱仕事の $\boxed{\text{性質3}}$ より

$$U(T;X,Y) = U(T;X) + U(T;Y) \tag{4.19}$$

$\boxed{\text{性質3}}$ 断熱操作 $(T;X) \xrightarrow{a} (T';X')$ が可能なとき

$$W_{ad}((T;X)\rightarrow(T';X')) = U(T;X) - U(T';X') \tag{4.20}$$

が成り立つ。

熱力学的な系がある状態から別の状態へ断熱操作で移る際に、系が外界にする仕事は2つの状態のエネルギーの差に等しい。

((4.20)の導出)

可能な断熱操作に応じて以下の3通りを調べる必要がある

$$(T^*;X^*) \xrightarrow{a} (T;X) \xrightarrow{a} (T';X') \qquad (4.21)$$

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T^*;X^*) \xrightarrow{a} (T';X') \qquad (4.22)$$

$$(T;X) \xrightarrow{a} (T';X') \xrightarrow{a} (T^*;X^*) \qquad (4.23)$$

$\boxed{結果4.2}$ より，これらのうち少なくとも1つが成り立つ

まず，(4.21)が成り立つとする。

(4.17)(4.10)より

$$U(T;X) - U(T';X')$$

$$= -W_{ad}((T^*;X^*)\to(T;X)) + W_{ad}((T^*;X^*)\to(T';X'))$$

$$= -W_{ad}((T^*;X^*)\to(T;X)) + W_{ad}((T^*;X^*)\to(T;X)) + W_{ad}((T;X)\to(T';X'))$$

$$= W_{ad}((T;X)\to(T';X')) \qquad (4.24)$$

次に(4.22)が成り立つとする。

$$U(T;X) - U(T';X')$$

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

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

次に(4.23)が成り立つとする。

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

よって3通り全ての場合について(4.20)が示せた。∎

結果4.4 (エネルギーは温度の増加関数)

任意の熱力学的な系において
(示量変数の組を固定すれば)
エネルギー $U(T;X)$ は温度 T の増加関数である。

(導出)
温度を上げる操作についての要請4.1で保証される断熱操作では、系が外界にする仕事は必ず負である。
よって(4.20)からただちに任意の X と $T<T'$ を満たす任意の温度 T, T' について

$$U(T;X) - U(T';X) = W_{ad}((T;X)\to(T';X)) < 0 \quad (4.25)$$

よって $U(T;X) < U(T';X)$ が成り立つ。 //

定義（定積熱容量）

エネルギーU(T;X)をTで微分した量

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

を定積比熱という。
(heat capacity at constant volume)

$C_V(T;X)$はTが変化したときU(T;X)がどれだけ

変化するかを表す。

$C_V(T;X)$は示量的な量なので物質の総量に依存

するため物質固有の量としては使えない。

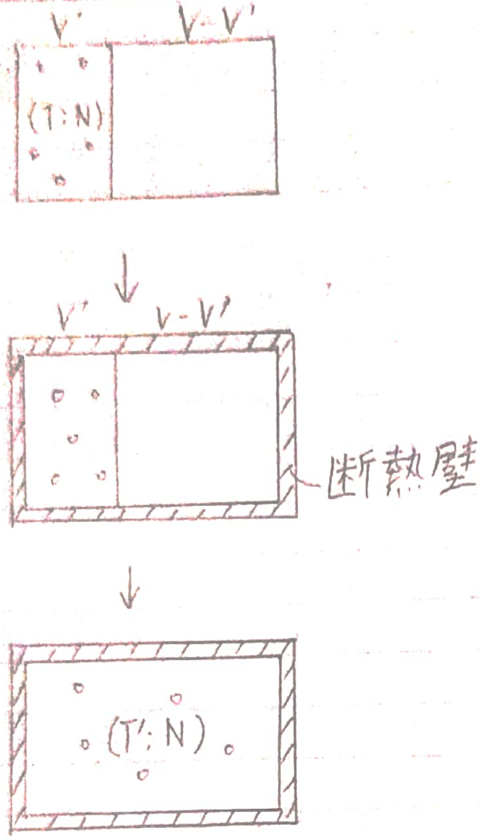
→ $C_V(T;X)$を物質量Nで割った

$c_v(T;X) = C_V(T;X)/N$ を定積モル比熱といい、

物質固有の量となる。

4-4 理想気体における断熱操作

Gay-Lussacによる実験の理想化



このようにして断熱操作

$$(T;V,N) \xrightarrow{a} (T';V,N) \qquad (4.27)$$

が得られる。

この操作の間に系は外界に仕事をしないので

$$0 = U(T;V',N) - U(T';V,N) \qquad (4.28)$$

が成り立つ。

室温，常圧での実験によるとT'はTとほぼ等しい。

これを理想化して$T'=T$とする。

$$U(T;V,N) = U(T;V',N) \tag{4.29}$$

つまり、$U(T;V,N)$ は V に依らない。

→ これを理想気体の性質として要請する。

体積 V を一定にし、定積熱容量を測定したところ、

$$C_V(T;V,N) \simeq cNR \tag{4.30}$$

(c : 定数, R : 気体定数)

となった。

理想気体では (4.30) を理想化して

$$C_V(T;V,N) = \frac{\partial}{\partial T}U(T;V,N) = cNR \tag{4.32}$$

が成り立つとする。

これを積分して

$$U(T;V,N) = cNRT + Nu \tag{4.33}$$

エネルギーの基準点の選び方に応じて決まる定数

(3.35) (4.33) によって理想気体の熱力学的な性質が完全に決定される。

・理想気体における断熱準静操作

断熱準静操作

$$(T;V,N) \xrightarrow{\mathrm{aq}} (T';V',N) \tag{4.34}$$

を考える。

両者の関係を知るために

$$V' = V + \Delta V \qquad T' = T + \Delta T \tag{4.35}$$

とする。

(4.34)の間に系が外界にする仕事は

$$\begin{aligned} \Delta W &= p(T;V,N)\Delta V + O((\Delta V)^2) \\ &= \frac{NRT\Delta V}{V} + O((\Delta V)^2) \end{aligned} \tag{4.36}$$

と表せる。

(4.20)(4.33)より

$$\begin{aligned} \Delta W &= U(T;V,N) - U(T+\Delta T;V+\Delta V,N) \\ &= cNRT + Nu - cNR(T+\Delta T) - Nu \\ &= -cNR\Delta T \end{aligned} \tag{4.37}$$

(4.36)(4.37)より

$$\frac{NRT\Delta V}{V} + O(\Delta V) = -cNR\Delta T$$

$$\therefore \frac{\Delta T}{\Delta V} = -\frac{T}{cV} + O(\Delta V) \tag{4.38}$$

Scanned by CamScanner

$\Delta V \to 0$の極限では

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{T}{cV} + O(\Delta V) \tag{4.39}$$

(4.39)を変数分離して積分する。

$$c\int \frac{dT}{T} = -\int \frac{dV}{V} \tag{4.40}$$

$$c \log T = -\log V + (\text{定数})$$

$$T^c V = (\text{定数}) \tag{4.41}$$

(4.41)をPoisonの関係式という。