

2. 熱力学的な量

2-1 状態量

系は外界とエネルギーや質量の交換をすることによっていろいろな熱平衡状態を取りうる。

状態量 熱平衡状態に応じて定まった値をとる物理量。温度、圧力、体積、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー…。

状態変数 異なる熱平衡状態では状態量は一般に異った値をもつ。このことをはっきりさせるために、状態量を状態変数とも呼ぶ。

独立変数 系の状態の指定に必要な十分な1組の状態変数を独立変数という。

例) 単成分一様流体からなる閉じた系の場合には例えば P, V を独立変数に選ぶことができる。むしろ P, T とか T, V とかの組み合わせも可。

示強性変数と示量性変数 熱平衡状態にある一様な系に仕切りを入れて分割してもそれぞれの部分は熱平衡状態にある。このとき温度や圧力は分割しても値は変化しない。このような量を示強性変数という。一方、分割系の体積やエネルギーは分割された質量に比例する。こうした量を示量性変数という。

2-2 変化の過程

系がある熱平衡状態から別の熱平衡状態へと変化することを考える。このときの変化の様を**過程**とよぶ。

可逆過程 変化の途中、系も外界も熱平衡状態を保つと見なされる過程。変化を十分ゆっくり起こすことで近似的に実現。それゆえ**準静的過程とも言う**。このような過程は完全に逆にたどることができるので、**可逆過程とも言う**。

循環過程 系が別の状態を経て再びもとの熱平衡状態に戻る変化をいう。**サイクル**とも呼ぶ。

2-3 P と V で指定される系の過程

状態が P と V のみで指定できる系を考える。

V-P 図 このような系の状態は横軸に V 、縦軸に P を持つグラフ上の点で指定できる。

仕事 始状態 (A) と終状態 (B) を結ぶ準静的過程を考える。このとき過程は V - P 図上で点 A と点 B を結ぶ曲線で表現される。もし状態 B の方が体積が大きければ、この系は膨張したことになる。膨張に伴って系は外界に仕事 W をする。

系として断面積 S を持つピストン中の流体を考える。系の膨張によってピストンが距離 dh 変位した場合、系がピストンを押す力は PS だから、このとき系のなす仕事 dW は $dW = PSdh$ で与えられる。 Sdh は系の体積変化に等しいので

$$dW = PdV.$$

系が有限の体積変化をする場合には系のする仕事は、積分

$$W = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

で与えられる。幾何学的には曲線の下側の面積。

問 仕事は状態量ではない。その理由を説明せよ。

3. 理想気体

3-1 状態方程式

気体温度計 t を摂氏温度とする。このとき $T = t + 273.15$ とすると、希薄な気体は、気体の種類によらず

$$V/T = V_0/T_0$$

という性質をもつ(シャルルの法則)。ただしこのとき圧力は一定とする。これを T について解き、

$$T = T_0(V/V_0)$$

と表して、温度を定義することができる。これを気体温度計という。

熱力学では特別な物質を仮定せずに絶対温度が導かれる。これと気体温度計による温度とは一致する。熱力学第2法則の箇所でも証明。

状態方程式 T を気体温度計で与えられる温度とすると、 n mol の理想気体の状態方程式は

$$PV = nRT.$$

ここで R は気体定数。気体定数は普遍定数であり、その値は

$$8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

問 気体定数の単位が上式のように書けることを、状態方程式を用いて説明しなさい。

3-2 等温過程における理想気体

n mol の理想気体からなる系の等温過程について考察する。等温の条件から

$$PV = \text{const.}$$

状態 V_1, P_1 から状態 V_2, P_2 へと変化するとき、これを V - P 図上に図示すれば双曲線を描く。

このとき系のする仕事 W は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

状態方程式から $P = nRT/V$ なので

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

これを積分して

$$W = nRT \log(V_2/V_1).$$

あるいは圧力を用いて

$$W = nRT \log(P_1/P_2)$$

が得られる。