

第 6 回計測法入門: 熱力学

全微分と偏微分

- 微分は、ある状態になったときから、ある状態になる前との差であった。
- 全微分とは、ある状態になるときに、いくつかはからなくてはならないことを、はかることだけに集中して、変化を調べるときに使う方法。
- 偏微分とは、はかることを集中したときに、そのはかった物理量の差を表す。そのとき、止めた物理量は、横にあらわに記すのが、熱力学での記法。
- 例: 二変数関数 $f(x, y)$ について

$$X = f(x, y)$$

とすると、この全微分 dX および偏微分 $\frac{\partial X}{\partial x}$ および $\frac{\partial X}{\partial y}$ は、

$$dX(x, y) = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x dy$$

MKSA に対応した単位系について

- 絶対温度 $T[\text{K}]$ 。原子の運動がなくなる点をゼロとする。摂氏 0 度は、 $-273.15[\text{K}]$ 。
- 圧力 $p[\text{N/m}^2]$ 。1 $[\text{m}^2]$ 当たりにかかる重さ。
- 体積 $V[\text{m}^3]$ と圧力をかけると、仕事 $W[\text{J}]$ になる。
- アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}[\text{個}]$ 。1 $[\text{mol}]$ に入っている分子の数。1 $[\text{mol}]$ とは、標準状態 (温度 273.15 $[\text{K}]$, 圧力 1 $[\text{N/m}^2]$) で分子が存在できる個数の総数、あるいは体積。体積は 22.4 $[\text{l}]$ 。

用語集

- 理想気体: 熱浴の中に十分長いこと存在した気体。
- 熱平衡状態: 熱浴の中で、十分に長いこと存在した状態。
- 比熱: どのくらい熱されやすいかを示す度合い $[\text{J/K}]$ 。
 - 定積比熱 C_V : 定積のまま、熱されるとき割合。
 - 定圧比熱 C_p : 定圧のまま、熱されるとき割合。

気体定数 R とこれらの関係は、

$$C_V + R = C_p$$

である。

- 比熱比 γ : 定積比熱と定圧比熱との比。

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

- 単原子分子理想気体の自由度: 単原子分子は、3 方向に進むことができるので自由度 3
- 二原子分子理想気体の自由度: 3 方向に進むことと、2 方向の回転があるため、自由度は 5

	単原子分子	二原子分子
C_V	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
γ	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$

- 断熱変化: 系と外部との熱のやりとりを遮断したまま、圧力と体積を変化させること。
- 等温変化: 熱浴に浸したまま、ゆっくりと圧力と体積を変えること。
- 気化熱: 液体が気体に変化するときに必要な熱量のこと。

気体の状態方程式

- $N[\text{mol}]$ の理想気体については、温度 T 、圧力 p 、体積 V との間に、

$$pV = NRT$$

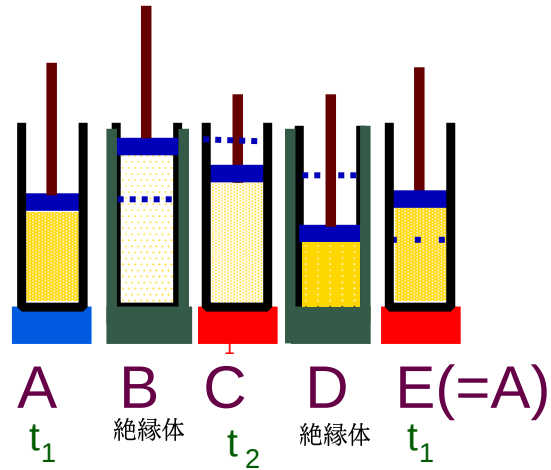
という式が、成り立つ。 $R[\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$ は気体定数。

熱力学の 3 法則

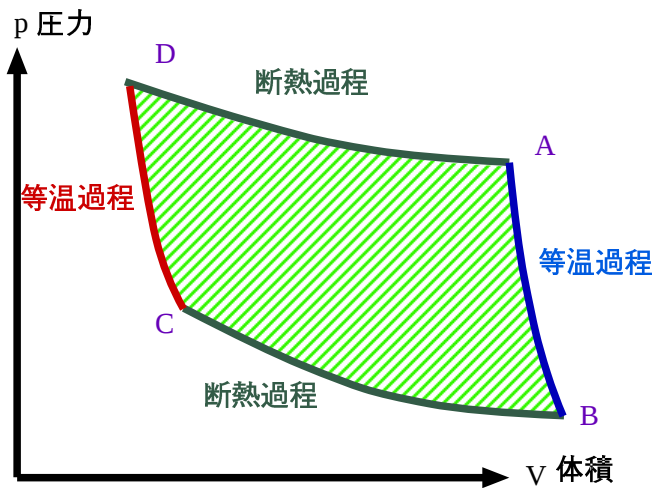
- 熱力学第一法則: ある状態の系 A が B に変化するとき、内部エネルギーが変化する。内部エネルギー $U[\text{J}]$ は変化をさせるために外界から与えられた仕事 $W[\text{J}]$ と熱量 $Q[\text{J}]$ 、与えられる質量によって得られる力学的エネルギー $M[\text{J}]$ の総和により決定されるが、始状態 A, 終状態 B によって定まり、途中の過程にはよらない。
- 熱力学第二法則: 他に何も変化を与えることなしに、系から低温から熱をとりだして、その系を高温にすることはできない。
- 熱力学第三法則: 絶対零度の系のエントロピーはゼロととってよい。

いろいろなサイクル(循環過程)

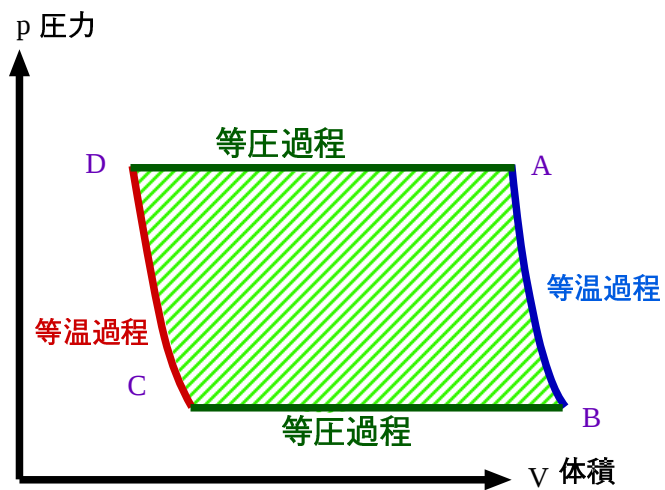
- 気体がさまざまな仕事や熱を与えられたり、奪われたりして変化を起こすことを考える。再びもとの状態に戻ってくるような場合を、サイクルという。ピストンの図はカルノーサイクルの例。



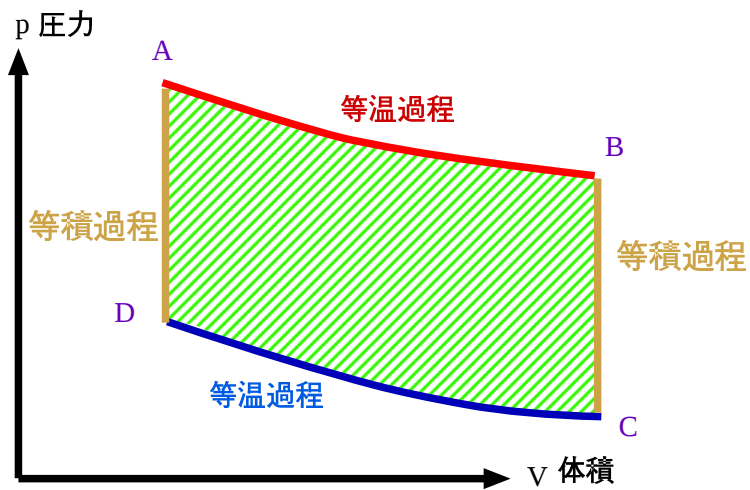
- 等温変化と断熱変化を 2 回ずつ行って元にもどるものを Carnot (カルノー) サイクルと呼ぶ。



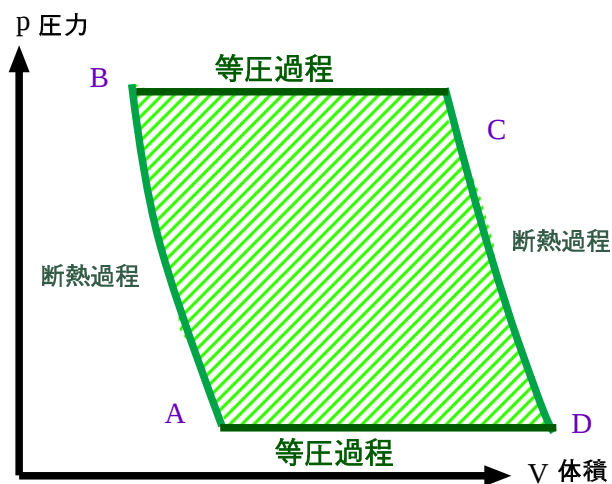
- 等温変化と等圧変化を2回ずつ行って元にもどるものを Ericsson (エリクソン) サイクルという。



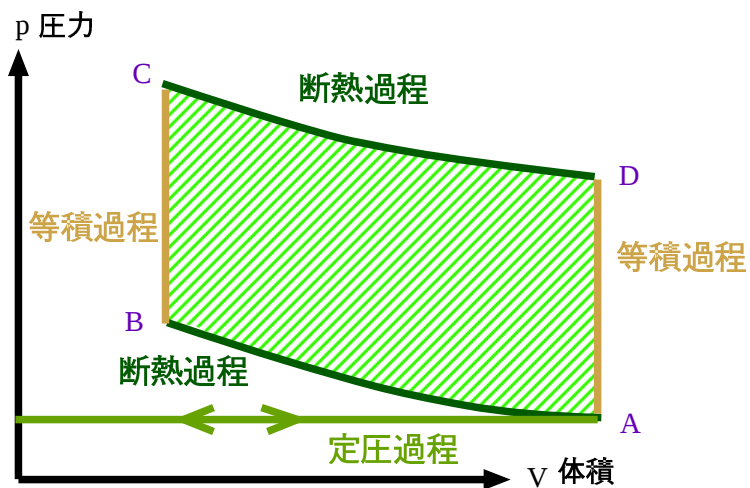
- 等温変化と等積変化を2回ずつ行って元にもどるものを Stirling (スターリング) サイクルという。



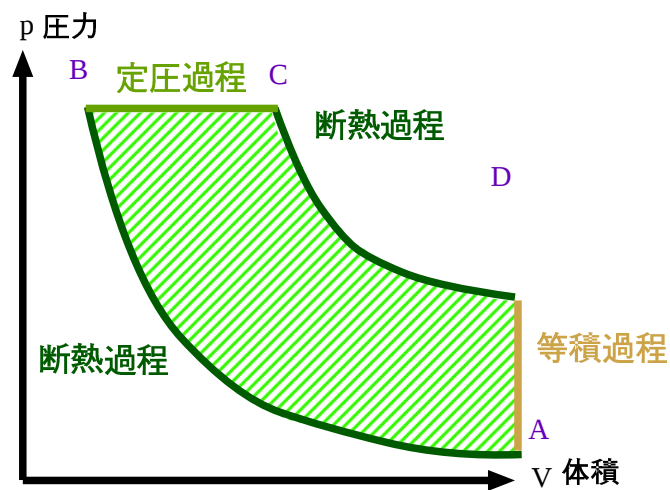
- 断熱変化と等圧変化を2回ずつ行ってもとにもどるものを Joule (ジュール) サイクルという。



- 定圧変化、断熱変化、定積変化、断熱変化、定積変化を経てサイクル A 点にもどり、ふたたび定圧変化を行い開始点に戻るサイクルを Otto (オットー) サイクルという。



- 断熱変化、定圧変化、断熱変化、定積変化を行うサイクルを Diesel (ディーゼル) サイクルという。



Diesel エンジンは、低速ディーゼルエンジンを表すサイクルである。

熱力学的状態を知るのに便利な物理量

- エントロピー: 乱雑さを表す。

$$S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

熱 Q の発生は、エントロピーを用いると、

$$dQ = TdS$$

となる。

- 内部エネルギー: 温度とはかる理想気体の等積変化での性質 (回転の自由度) のみによって決まる量。

$$dU = C_V dT$$

単原子分子のとき $C_V = \frac{3}{2}R$, 二原子分子のとき $C_V = \frac{5}{2}R$

- エンタルピー: 熱を出し入れしながら定圧変化させるときの変化のこと。

$$H = U + pV$$

微分形では

$$dH = dQ_p$$

- Helmholtz の自由エネルギー (A): 定積変化で、熱が発生する分を除いたエネルギー。 A を減らすように反応が進む。

$$A = U - TS$$

- Gibbs の自由エネルギー: 定圧変化で、熱が発生する分を除いたエネルギー。 G を減らすように反応が進む。

$$G = H - TS$$

- 化学ポテンシャル μ_i : 等温等圧で、一定量 (1 [mol]) の物質が有する Gibbs のエネルギー。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i}$$

n_i は、いくつかある物質のなかで、第 i 種の mol 数である。