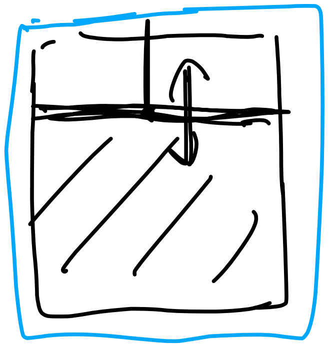
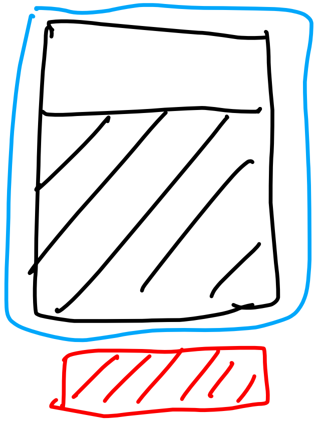
熱力学講義 IV

20/06/03

§ 熱と仕事の質的相異(1)

復習

$(T, V) \longrightarrow (T', V)$ $(T, V) \longrightarrow (T', V)$

$T' > T$

仕事をする

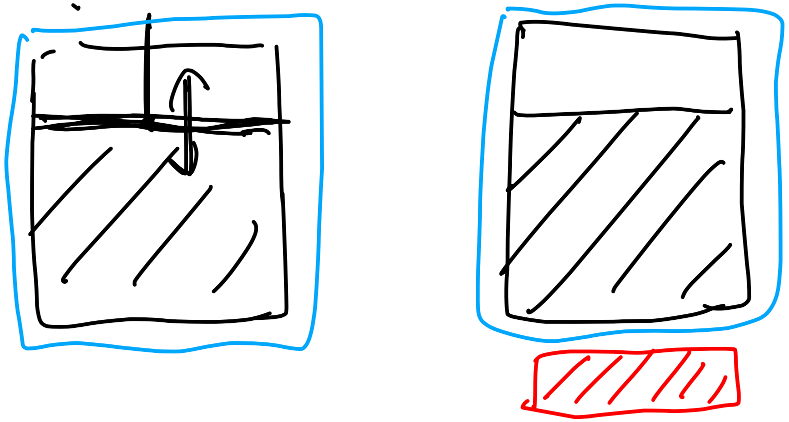
$\Longleftrightarrow$ 加熱する.

$$W[(T,V) \longrightarrow (T',V)] = Q[(T,V) \longrightarrow (T',V)]$$

§ 熱と仕事の質的相異 (2)

NEW

$T' < T$



$(T,V) \xrightarrow{a} (T',V)$　　$(T,V) \to (T',V)$

$W[\cancel{(T,V) \xrightarrow{a} (T',V)}] = Q[(T,V) \to (T',V)]$

?

本質的発見

$(T,V) \xrightarrow{a} (T',V)$ は実現できない!

⇓

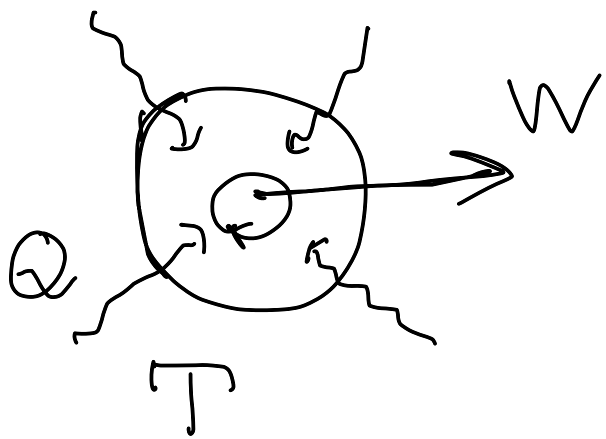
定式化

§ 様々な定式化

- 「絶対にできない装置」を仮定する
  cf ケルビン, クラウジウス, プランク, カラテオドリ…
- "エントロピー"をここで導入して, その性質を仮定する
  cf. キャレン, 清水 [教科書]
- 実現できる断熱過程の公理を出発にする
  cf. Lieb-Yngvason, 1999

~ Intermission ~

§ 第2種永久機関



他には何の変化も残さず，単一温度の熱浴から熱を奪い外に正の仕事をするサイクル過程を実現する装置

※) サイクル過程：始状態と終状態が等しい

$(T, V) \to (T, V)$ など

§ 注釈

▷「第2種永久機関が存在しないこと」は検証できない。

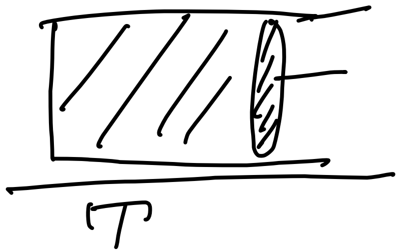
「本当にない」or「努力が足りない」？

⇩

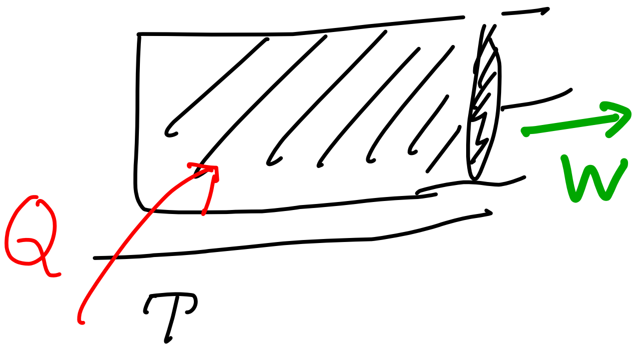
この前提にもとづく様々な「非自明な結果」が確認！

e.g. エネルギー方程式！！

§ つくってみよう!?

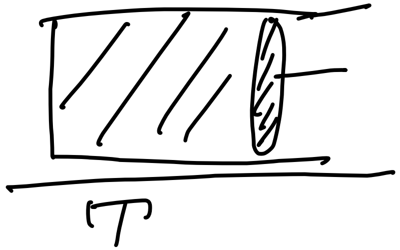


↓ 気体からの仕事を受けとる

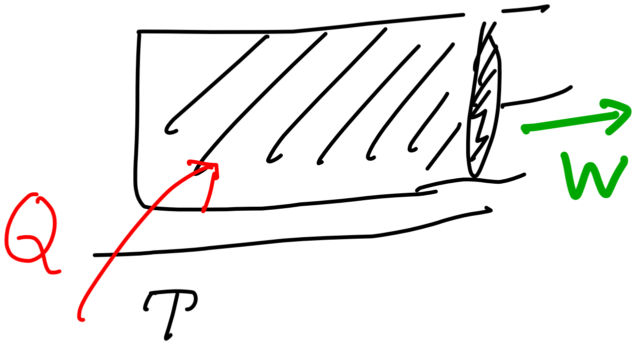


元に戻すときに
"仕事"が必要
⇓
W 以下に
出来ない?

§つくってみよう!?



↓ 気体からの仕事を受けとる



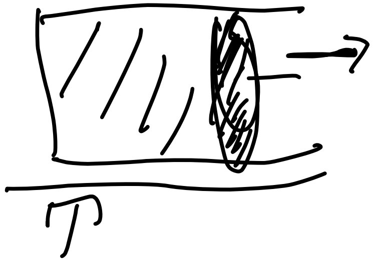
「ピストンに及ぼす圧力の時間変化を測定し，低圧のときに，ピストンを押す」を繰り返す。

⇓

第2種永久機関！

～ Intermission ～

§ 数式による表現



$$W[(T,V) \xrightarrow{i} (T,V')] \geq 0$$

（気体にする仕事）

（外が）

$$W[(T,V) \xrightarrow{i} (T,V')] \geq W[(T,V) \xrightarrow{準} (T,V')]$$

最小仕事の原理

§ 証明

✓ $(T,V) \xrightarrow{i} (T,V')$ ： 任意の等温過程
単一の箱/単純流体

✓ $(T,V') \xrightarrow{準} (T,V)$ ： ある準静的過程で戻す

$$W[(T,V) \xrightarrow{i} (T,V')] + W[(T,V') \xrightarrow{準} (T,V)] \geqq 0$$

また、$W[(T,V') \xrightarrow{準} (T,V)] = -W[(T,V) \xrightarrow{準} (T,V')]$

$$\therefore\ W[(T,V) \xrightarrow{i} (T,V')] \geqq W[(T,V) \xrightarrow{準} (T,V')]$$

//

§ コロラリー（系）

等温準静的過程 $(T, V) \xrightarrow[1]{\text{準}} (T, V')$

$(T, V) \xrightarrow[2]{\text{準}} (T, V')$

に対して

$$W\left[(T, V) \xrightarrow[1]{\text{準}} (T, V')\right] = W\left[(T, V) \xrightarrow[2]{\text{準}} (T, V')\right]$$

等温準静的仕事 $W\left[(T, V) \xrightarrow{\text{準}} (T, V')\right]$ は始状態と終状態だけで決まる。

→ 自由エネルギー $F(T, V)$ （7月）

§ 例：理想気体

$$W[(T,V_0) \xrightarrow{\text{準}} (T,V_1)] = -\int_{V_0}^{V_1} dV\, p(T,V)$$

$$= -\int_{V_0}^{V_1} dV \frac{NRT}{V}$$

$$= -NRT \log \frac{V_1}{V_0}$$

$$= \underbrace{-NRT \log \frac{V_1}{N}}_{(T,V_1)} - \underbrace{\left[-NRT \log \frac{V_0}{N}\right]}_{(T,V_0)} \equiv \Delta F$$

cf：

任意関数

$$F(T,V;A,N) \equiv -NRT \log \frac{V}{N} + \varphi(T)$$

示量性

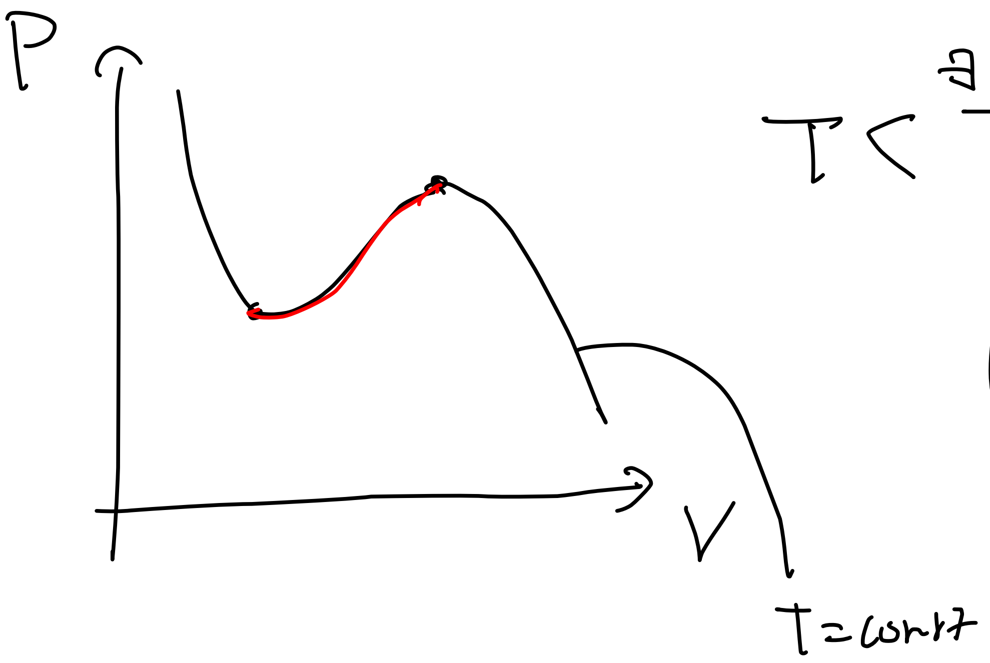
s.t. $F(T,\alpha V;A,\alpha N) = \alpha F(T,V;A,N)$

§ レポート

- もっともらしい第2種永久機関をデザインし，考察せよ。

- ファンデルワールス気体に対して
  等温準静的仕事 $W[(T,V_0) \xrightarrow{\text{準}} (T,V_1)]$
  を計算し，(T,V_1) で決まる量と (T,V_0) で
  決まる量の差として書けることを確認せよ。

§ 補足



$T < {}^{\exists}T_c$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$$

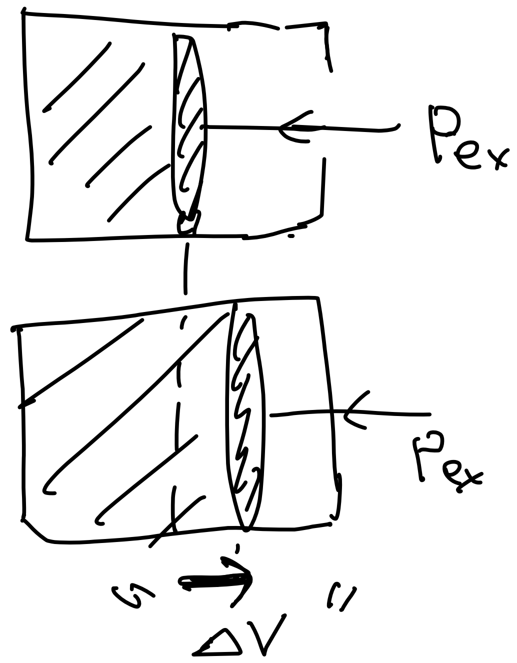
ありえない

$\Uparrow$

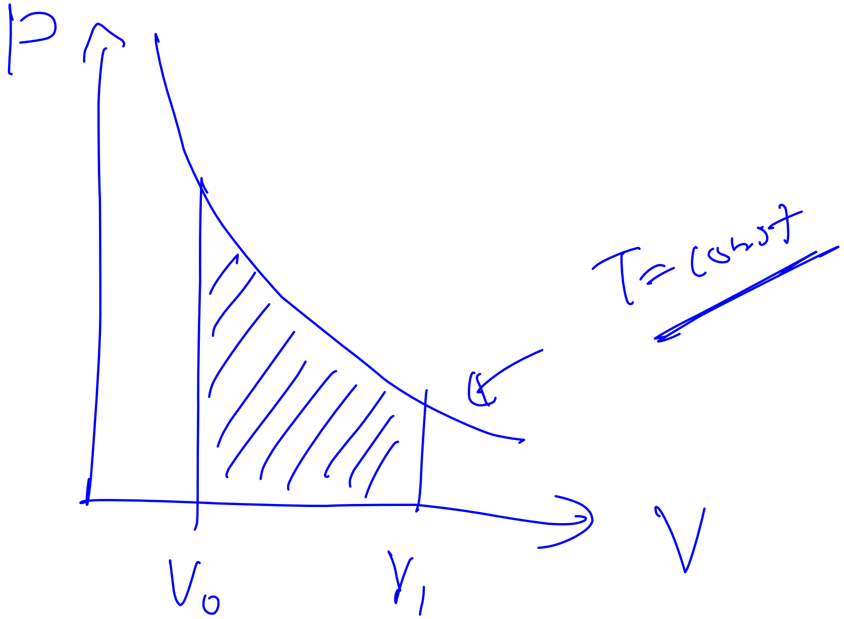
不安定

$\Uparrow$

ΔV がますます増大



$\Delta P > 0$



$$W = -\int_{V_0}^{V_1} dV\, P(T, V)$$