第4回 熱力学的平衡と可逆変化，非可逆変化

0．熱力学的平衡（前回済）

平衡とは一般に釣り合っていること。
変化を起こそうとする力等（原因となる駆動力）がつりあっていること。
結果として，変化が起こらないこと

熱力学的平衡とは：
(1) 力学的平衡：力(圧力)がつり合っている
(2) 熱的平衡：温度が等しいこと。
(3) 化学的平衡：

1．可逆変化

ある変化の道筋を逆にして終わりの状態から始めの状態まで戻したとき，
周囲に何の影響も残さない変化(仕事，熱の過不足がない)を可逆変化という。

状態 1 からある経路を通って状態 2 へ至る変化において，
状態 2 から同一の経路をたどり，熱仕事の出入りを逆にして，元の状態 1 へ戻す
ことのできる変化が可逆変化である。

可逆変化であるための条件
(1) 変化の途中の状態が常に平衡状態であること(準静的変化)。
非常にゆっくりした極限の変化
(2) 摩擦（粘性も含む）が働かないこと(他のエネルギーから熱への変換が生じないこと)。

2．物体のする仕事：物質の出入りのない系（閉じた系）

シリンダ，ピストン内の系の微小な膨張(圧力変化が無視できる程度に微小)。
この時の微小仕事は　$dW = pA \times dx = p \times dV$　である。
（ピストン・シリンダ以外の一般の場合でも同様）
状態 1 から状態 2 へ至る有限の変化

$$W = \int_1^2 p\,dV$$

（ $p-V$ 線図で説明）
非可逆変化では

$$W \le \int_1^2 p\,dV$$

（< は非可逆変化，= は可逆変化に対応）
圧縮の場合($dV < 0$)でも成立

3． W ， Q および U の関係

第1法則の式　$Q = \Delta U + W$　において，
W　は経路に依存
$Q - W$　の値は経路に依存しない

従って $Q-W=U_2-U_1$ と表すことができる。
Q は W と同様に，経路に依存する（差の形で表せない）。

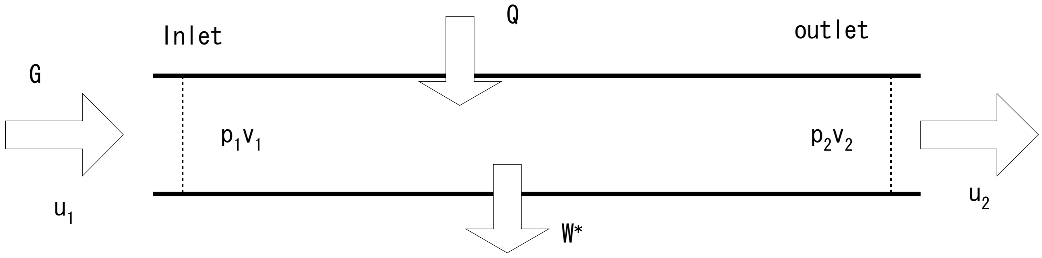
「熱を持っている」とは曖昧な表現である。
正確には「内部エネルギを持っている」と言うべきである。
「熱」とは，ある物体から他の物体へエネルギが移動する際の一つの形態

4．開いた系

開いた系：物質の出入りがある系
実際のほとんどの系では，物質の出入りがある。
風力発電の風車，蒸気タービン，ガスタービン，水車（水力タービン）の説明。
ピストンーシリンダ系でも弁が開いているときを含めると，閉じた系とは言えない。
どちらになるかは，系の選び方（考え方）により入れ替わる。

5. 開いた系におけるエネルギー保存則

この系では断面1から物質が流入し，断面2から流出する。



この系のエネルギーの出入り
(1) 断面 1 と 2 間の加熱量 $Q=G\,q$
(2) 断面 1 と 2 間で取り出す仕事量 $W^*=G\,w^*$
(3) 断面 1 より持ち込まれる内部エネルギー $G\,u_1$
(4) 断面 2 より出て行く内部エネルギー $G\,u_2$
(5) 断面 1 で外部の流体になされる仕事 $p_1A_1c_1=G\,p_1v_1$
(6) 断面 2 で外部の流体にする仕事 $p_2A_2c_2=G\,p_2v_2$

エネルギー収支より
$$Q+G(u_1+p_1v_1)=W^*+G(u_2+p_2v_2)$$
書き直して，
$$q=(u_2+p_2v_2)-(u_1+p_1v_1)+w^*,\quad Q=Gq,\quad W^*=G\,w^*$$

後述のエンタルピー（ $H=U+pV$, $h=u+pv$ ）を用いて，
$$Q=G(h_2-h_1)+W^*\ ,$$
$$q=h_2-h_1+w^*,\quad Q=Gq,\quad W^*=G\,w^*$$