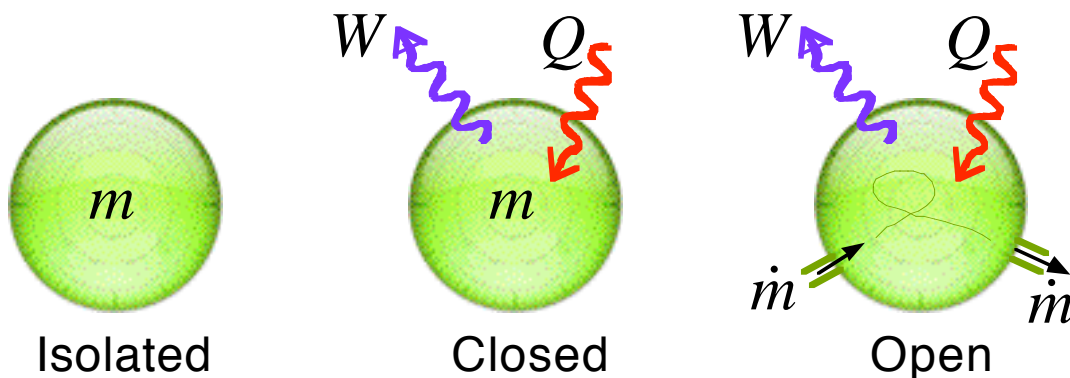


## 熱力学で使ういくつかの概念

### 系 System

**外界** External World, 周囲, **環境** Surroundings と分け隔て、いま考えの対象としている限定された「物質 Matter, Substance」あるいはそれが占める「領域 region」を**系** System という。その系が占める領域空間を**検査体積** Control Volume という。検査体積と外界との**境界** Boundary は現実であっても仮想であってもよいし、大きさが固定であっても変わってもよい。自然界の一部を切り取ってそこに境界をおき、簡単な考え方で扱おうとするのであって、宇宙を系と外界の二つに分けて考えようとしている。いまどこの何を系に採っているかを明確にしておき、途中で換えたりさえしなければそれでよい。系を「空間」と規定している場合もないではないが、「物質」がその「領域」、「空間」に存在しないときにはめったに系とはいわないのでそれは厳密であるとはいえないし、空間よりはそこに存在する物質が対象になっていることの方がしばしばである。\* 真空容器の内側空間を系に採ることもないではない。



**閉じた系** Closed System, **開いた系** Open System, **孤立系** Isolated System

上図はこれらの系を説明している。

#### 閉じた系

境界を通して外界と検査体積とのあいだで物質の流入、流出がない系 (エネルギー交換: 熱や仕事の出入はある)。検査体積は変化する。系の内部で質量  $m$  が一定であるということであるから、「非流動系」ともいう。

質量  $m$  [kg] を有するある「物質」が考えの対象となっている系である。「閉鎖系」ということもあるが、「閉鎖系」という表現は「孤立系」とは別の意味なので注意されたい。

### 開いた系

境界を通して外界と検査体積とのあいだで物質の流入、流出がある系(エネルギー交換:熱や仕事の出入もある)。「開放系」、「流動系 Flow System」ともいう。ある「物質」が質量流量  $\dot{m}$  [kg/s] で流れている状況が考えの対象となっている系である。系への物質の流入と流出が等しく、質量流量  $\dot{m}$  [kg/s] が一定で、検査体積が変化しないときその開いた系は「定常流動系」と呼ばれる。

### 孤立系

境界を通して外界と検査体積とのあいだで物質の流入、流出、ならびにエネルギー交換:熱や仕事の出入もない系。系の内部で質量  $m$  は一定である。

これらの系については、字面から受ける印象と定義とが一对一に同じであるとは言えないから、十分に意味を理解した上で語彙を使わないといけない。また、通常、系を巨視的に見て、まずは単純系 Simple System たる、均質、等方性、電気的中性、化学不活性で、重力、電磁力の影響を受けないという条件を与える。それに、必要に応じて重力の影響を考えたり、化学反応が起こる状況を付け加えたりする。

### 熱源 Thermal Reservoir, Heat Source/Sink

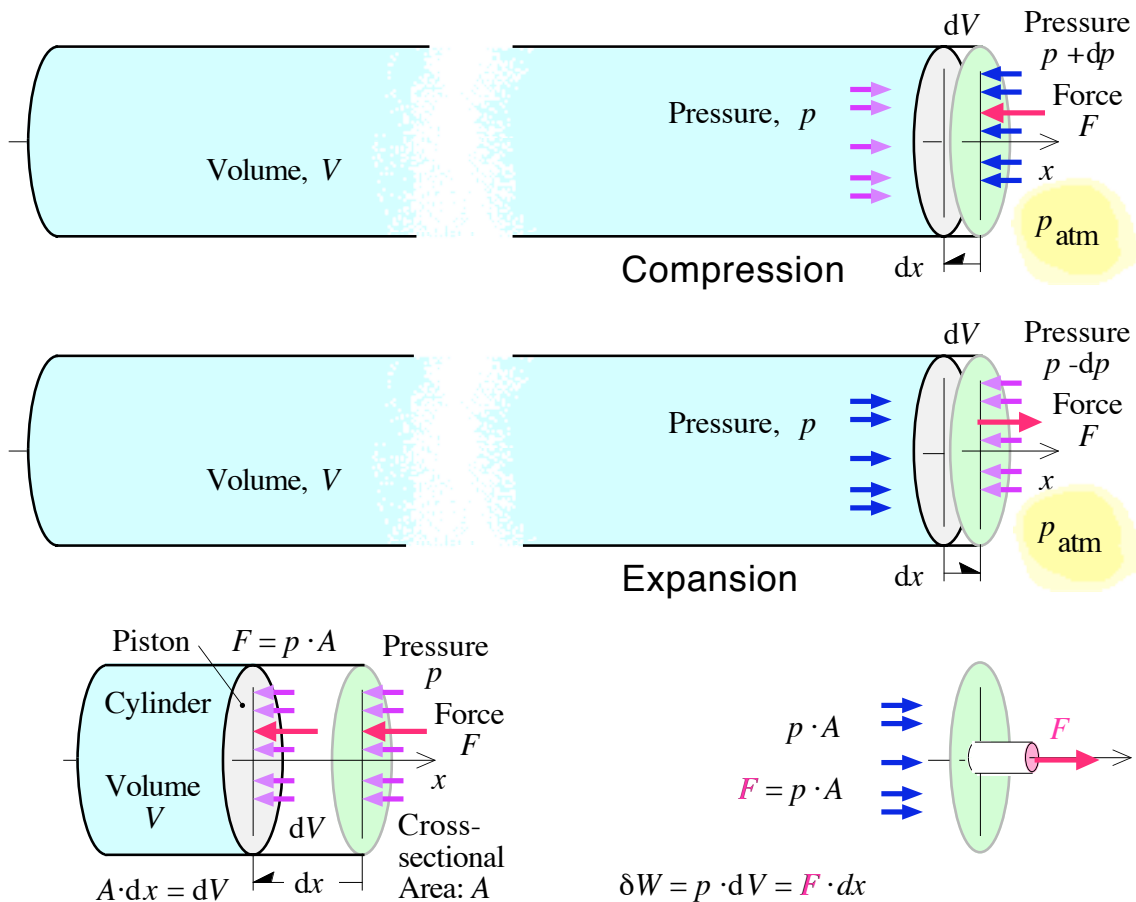
系に熱を供給したり、系から熱を受け取る装置、物質塊、あるいは系のことである。このときその熱源が熱を供給したり、熱を受け取ったりしても、その温度が変わらないだけの十分大きい熱容量を持つことが想定される。しかし、現実には十分大きい熱容量を持つという条件が満たされてことが多く、それらも熱源でないわけではないから、そういう条件下で導かれた理論式を現実の問題に適用する際にはそのことへの留意が要る。

一般に低熱源となる「大気」や「海」はこの定義をほぼ満たすが、高温燃焼ガスなどは高熱源と呼んでいても、十分大きな熱容量を持つという条件にあて

はまらない。高熱源そのものでなくとも、その高温達成に向けてのエネルギー源が常に永続的である必要はなく、一瞬存在するだけで何ら問題にならない場合も多い。けれども、等温圧縮、等温膨張など、系の温度を一定に保つ必要がある場合には、定義どおり十分大きな熱容量を持つ熱源に接触していなければならない。

### 準静的過程 Quasi-static Process

系の状態が変化する過程を、激しい非平衡状態を生じさせることなく、ごくごく平衡に近い状況を保って変化すると構想しないと、変化を簡単な記述で済ませることができないし、そもそも平衡状態でなければ状態そのものを記述できない。時間経過があっても変化しないことが平衡状態 Equilibrium State なのだから、平衡を保ちながら変化させるというのは自己撞着のようであるけれども、無限小の温度差・圧力差の下に変化させるとして**準安定平衡状態** Meta-stable Equilibrium を仮想し、それを準静的変化過程と呼ぶ。平衡状態から微分小だけ隔たった変化過程と言い換えてもよい。こういうものを考えるのも、これひとえに**記述せんがため**であり、また、**可逆変化という極限を用意せんがため**である。



いま、摩擦のないピストンを持ったシリンダを考え、その中に気体が入っているとす。その様子は上図のようである。ある時刻の気体の圧力を  $p$ 、外界の圧力が  $p+dp$  であれば気体は徐々に圧縮される。そのときの体積変化を  $dV$  とすると、ピストンがその気体になす仕事は  $-pdV$  である。一方、外界の圧力が  $p-dp$  であれば気体は徐々に膨張し、そのときピストンに与える仕事は、

$$W = (p-dp) dV$$

であって、圧縮と膨張とで  $dpdV$  という二次微分だけの差がある。しかし、 $dp, dV$  共に無限小であるなら、これを無視することができる。

これが、無限小の圧力差  $dp$  ではなく、有限の差  $\Delta p$  であって、かつ圧縮/膨張容積も有限ならば、 $\Delta p \Delta V$  は有限であり、圧縮と膨張で仕事量が等しくならない。もちろん、有限の圧縮/膨張速度は気体の運動を引き起こし、そのとき気体は運動エネルギーを持ち、後にそれは熱に変わって外界へ逃げるから、それを取り戻すことはできない。

しかしながら熱力学としては、無限小の温度差  $dT$ ・圧力差  $dp$  と「限りなく時間をかけて、無限にゆっくり変化させる」ということの双方が同時に成立している必要はない。時間や変化速度は説明を容易にしようとしたときの言葉の彩である。微分小の温度差・圧力差が前提になっているだけであって、後者の時間無限大  $t_{\infty}$  が前提になっているわけではない。微分小時間幅  $dt$  を想定するにしても、それは  $dV = A \cdot dx = A \cdot w \cdot dt$  というような、微分小の容積  $dV$  についてのことにはすぎない。考える対象は、まず、ある平衡状態があつて、そこからの微分小状態量差 ( $dp, dV, dT$ ) だけ離れた状態へ移行する過程である。

いずれにせよ、「熱力学には時間の概念が無い」というのはこういう意味であり、 $t_{\infty}$  も  $dt$  もこの過程には関与していない。変化の速度 Rate を考慮してはいけないのである。熱力学はしばしば 極限 Utmost しか考えない。質量流量  $\dot{m}$  [kg/s] で流れている状況を扱って、そこで分母が時間になっているのは、単にどれだけの量がと言っているだけであり、Rate を云々してはいない。ここで「時間の概念が無い」と言っているのとそれとは別のことである。

### 可逆変化 Reversible Process



準静的過程では、微分小変化の連なりとなっているので、変化過程のどの段階からでも、変化の方向を反転させて、外界の状態や熱源の状態をもあわせて、もとの状態に戻すことができる。すなわち可逆的 Reversible である。準静的過程でなら、考えている系だけがもとの状態に戻るだけでなく、もとに戻ったときに、外界にも変化があつたという痕跡を残さないということが可能である。反転の経路はやって来た経路そのままである必要はない。系も外界も共にもとに戻るだけでよい。いつでも反転でき、痕跡を残さない過程というものを想定してそれを道具に使うのであるが、微分小変化幅の極限でならそれは厳密に成り立つ。

これは化学反応における可逆反応 Reversible Reaction とは全く別の考えである。理論的にはすべての化学反応は可逆反応であり、不可逆/非可逆反応と呼んでいるのは、現実には平衡点が一方に寄っていて、反応がほとんど一方向にしか進まないだけのことである。可逆でない変化過程を不可逆過程 Irreversible Process

という。可逆化学反応であっても、外界には変化が加えられるので、熱力学的には化学反応は一般的にすべて不可逆である。

摩擦、拡散、熱伝導、それに上に述べた化学反応など、自然現象で可逆な現象というのはまずない。真空中で揺動する振り子質点の周期運動は比較的可逆性が高いもののひとつである。熱力学で可逆というとき、それは系だけの変化が可逆であればよいのではなく、系と外界に共に変化が無いことが成立要件である。

なお、可逆過程は必ずしも準静的過程ではない。上で述べている可逆過程は遣って来た道と全く同じ道を通って還ることのできる特殊な例である。可逆過程は必ずしも準静的過程ではないものの、準静的過程は可逆過程である。

- \* 「可逆変化」は系と外界に共に変化が無いことを要求するが、「エネルギー保存則」は系のみについてあてはまるものである。
- \* 上の写真は割れた茶器などを修理して新たな価値として使う「金継ぎ」という伝統的技法であるが、これとて決して可逆過程ではない。