

例題 1A (熱平衡状態にある熱力学的系の環境・拘束)

熱力学的な系と考えられるものを3つ挙げよ。その系の熱平衡状態が実現するための条件(環境・拘束), および, 系の組成を調べよ。

(解答例)

1. 断熱ポット内の高温の湯

ポットの内部の系は, 水蒸気と空気 1 の混合系 (気体) と水の単一系 (液体) の二つの均質な部分系からなっている。ポットは閉じていて, 形状が固定されていることによって, 系の体積, 物質量が一定に保たれている。系は断熱壁で囲まれていて, 外界と熱のやりとりができない。一方, 二つの部分系の間にはしきりはなく, 熱や物質を自由にやりとりできる。

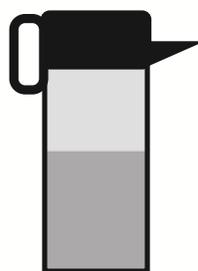


図 1: 断熱ポット

2. シリンジ (注射器) の中にピストンで封入された気体

シリンジの内部の系は, 均質な気体の系である。ピストンとゴム栓で閉じていることで, 気体のモル数を一定に保っている。系は透熱壁 (シリンジとピストン) で囲まれており, そのため, 内部の気体は外界と熱のやり取りができ, その結果, 気体の温度は変化する。ピストンが可動であるときは, 内部の気体は膨張・収縮することができ, 体積は変化する。ピストンをストッパーで固定する場合は, 気体の体積を一定にする拘束が加わる。

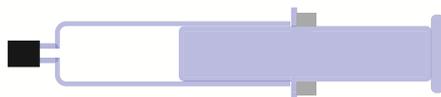


図 2: シリンジ

3. 半透膜で仕切られたビーカー内の希薄溶液

ビーカー内の希薄溶液は, 一種類の溶質と溶媒からなり, 溶質は半透膜を透過しないものとする。ビーカー内の希薄溶液の系は, 半透膜で仕切られた溶質+溶媒の混合系

と溶媒のみの系の二つの均質な系からなる。溶質の物質量は半透膜によって片側の系（混合系）に拘束されている。溶媒の物質量は二つの系の間で自由にやり取りができる。ビーカー内の希薄溶液の系とビーカー外の大気との境界にはしきりはなく、熱や物質を自由にやり取りできる。外界の条件は室温、大気圧にある。

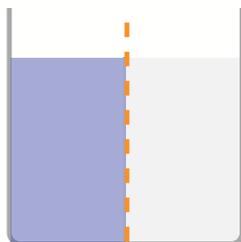


図 3: 半透膜で仕切られたビーカー内の希薄溶液

4. 浴槽内の大量のお湯の中に置かれた（熱浴と接した）鉄球

お湯、鉄球はそれぞれ均質な部分系とみなせる。鉄球は変形したり、キズがついたりしないものとするれば、この部分系の体積、物質量は一定に拘束されている。お湯は蒸発することができ、膨張することもできるので、この部分系の体積、物質量には拘束はない。鉄球とお湯は直接接しているため、熱のやり取りができて、その結果、どちらも温度が変わる。

お湯の量が十分多く、鉄球との熱のやり取りによる温度変化が認められないときは、お湯は、鉄球に対して、熱浴（熱源）と見なすことができる。（ただし、大気との熱のやり取りによってお湯は冷めていくので、実際に熱浴（熱源）として用いるためには、湯沸かし器等によって、お湯の温度を一定に保つ必要がある。）

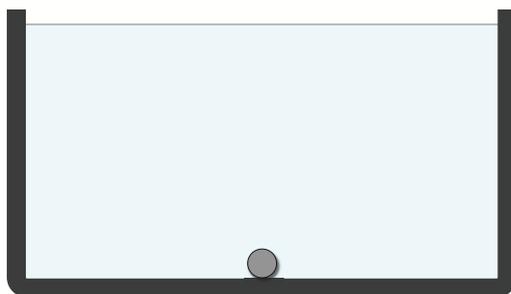


図 4: 浴槽内の鉄球