

### 1.3 状態量と状態方程式

状態量：熱平衡状態で、決まった値をとる巨視的の物理量

<例> 温度・圧力・温度エネルギー、 $E = T \cdot R \cdot C_v$

(注) 熱や仕事は状態量ではない!!

状態変数 (熱力学状態)

示強変数 (intensive variable)

系全体の分量に依らない状態量 <例> 温度、圧力

示強変数 (extensive variable)

物質の量に比例する状態量 <例> 内部エネルギー、 $E = T \cdot R \cdot C_v$

熱の単位 = calorie (カロリー)

1 cal = 1gの水の温度を  $14.5^{\circ}\text{C}$  から  $15.5^{\circ}\text{C}$  に上げるのに必要なエネルギーの量。

( 熱容量: ある物体の温度を  $1^{\circ}\text{C}$  上げるのに必要な熱  
比熱: 単位質量あたりの熱容量 )

温度変化がなくても熱の移行はある。

<例> 固体の融解、液体の気化。

⇒ 潜熱 (latent heat)

( 氷 → 水の融解熱  $L = 80 \text{ cal/g}$   
水 → 水蒸気の気化熱  $L = 540 \text{ cal/g}$  )

この潜熱は熱量計 (calorimeter) に利用でき、  
ブラック (J. Black) ~ 176。

## 0. 序論

## 0-1 熱力学とは何か?

## 古典物理学

力学 (mechanics) 質点、剛体の運動

電磁気学 (Electromagnetism) : 電磁場の法則

熱力学 (thermodynamics)

統計力学 (statistical Mechanics)

熱力学 : マクロ (巨視的) な物質の内部状態のゆくりした変化の法則 ← 現象論

統計力学 : ミクロ (微視的) な粒子集団の性質の統計的記述

主に熱 (heat) と力学的仕事 (work) の変換法則をとり扱う熱機関の理論

## 様々な応用

相平衡、相転移、溶液、化学反応、電池、冷蔵庫、エアコン、エンジン (内燃機関)、気象、環境問題、エネルギー問題、流体工学、宇宙、星

## 0-2 歴史的概観

## 熱力学の形成

1824 カルノー (S. Carnot) の理論

熱機関の最大効率の存在 "第二法則の発見"

1842-47 熱と仕事の等価性の発見 (第一法則)

マイヤー (Mayer)、ジュール (Joule)

ヘルムホルツ (von Helmholtz)

1849 絶対温度 ケルビン (Lord Kelvin)

1850 第一法則、第二法則 (Clausius): クラウジウス

1865 "エントロピー" の導入 クラウジウス (entropy)

1873-76 状態空間の幾何学 ギブズ (Gibbs)

## 相平衡

ミクロな基礎付け

気体分子運動論

マクスウェル (Maxwell) クラウジウス ボルツマン (Boltzmann)

統計力学 : ボルツマン、ギブズ → ブラウン運動の理論

放射線の理論

第二法則 ネルリスト



1. 熱平衡状態

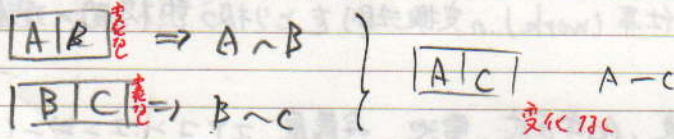
1-1 第0法則

熱平衡状態 (Thermal equilibrium)

巨視的な物質を外界から孤立して長い間放置すると必ずある状態へ変化のしない状態  
 → 2つの物体を熱的に接触させた時、一般に変化がみられず、変化がな  
 くしばらく経つと2つの物体は熱平衡になり、温度が等しいといふ。

熱力学の第0法則

系Aと系Bが熱平衡状態になり、系Bと系Cも熱平衡状態になり  
 系Aと系Cも熱平衡にある。



Bは温度計の役割を果たす。

1-2 温度の定義

経験的溫度 (empirical temperature)

温度計: 液体や金属の熱膨張の性質を利用して温度目盛り(スケール)を定義

<例> Celsius 温度 (摂氏)

Fahrenheit 温度 (華氏)

$0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$  (水の凝固点) ,  $100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$  (水の沸点)

気体の法則による定義 (理想気体)

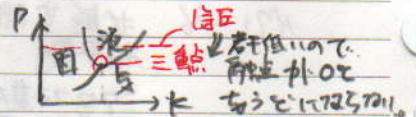
$PV = nRT$  ( $T = 273.15 + t [^{\circ}\text{C}]$ )

$n$ : 気体のモル数

$R = 8.314 \text{ J/K}$  は気体定数

温度スケールの定義 (1948)

水の3重点の温度を  $0.01^{\circ}\text{C} = 273.16 \text{ K}$  と定義





太陽の温度 ... 光のスペクトルで測定する。  
表面 6000℃ くらい [実は人間でもてる]

### 1.3 状態量と状態方程式

状態量: 熱平衡状態で、決まった値をとる巨視的の物理量

<例> 温度・圧力・温度エネルギー、エントロピー

(注) 熱や仕事は状態量ではない!!

#### 状態変数 (熱力学状態)

示強変数 (intensive variable)

系全体の分量に依らない状態量 <例> 温度、圧力

示強変数 (extensive variable)

物質の量に比例する状態量 <例> 内部エネルギー、エントロピー

#### 状態方程式

一般に熱平衡状態を指定する独立な状態変数の数は制限なし、  
他の状態変数との間に物質固有の関係がある。

この関係式を状態方程式と呼ぶ。(Equation of state: EOS)

<例> 気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

ファンデルワールスの状態方程式  $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$  ↓発展 (数P70)

ゴム弾性の状態方程式  $張力 \propto \Delta L$



2 熱力学第一法則

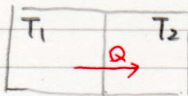
2.1 熱量と仕事

熱量 (Quantity of heat)

高温 ( $T_1$ ) の物質と低温 ( $T_2$ ) の物質を接触させて十分時間が経つと、2つの物質の温度は  $T_3$  で熱平衡となる。

$$T_1 > T_3 > T_2$$

この時、高温の物質から低温の物質に熱量  $Q$  が移行したと考える



$C_1$ : 物質1の熱容量 (heat capacity)

$C_2$ : 物質2の熱容量

温度変化が小さい時は、 $C$  は温度によらないと考える。

$$Q = C_1(T_1 - T_3) = C_2(T_3 - T_2)$$

$$\Delta Q = C \Delta T$$

決まる。

※ 熱容量は温度により変化する。

熱の単位 = calorie (カロリー)

1 cal = 1g の水の温度を  $14.5^\circ\text{C}$  から  $15.5^\circ\text{C}$  に上げるのに必要なエネルギーの量。

熱容量: ある物体の温度を  $1^\circ\text{C}$  上げるのに必要な熱  
比熱: 単位質量あたりの熱容量

温度変化がなくても熱の移行はある。

<例> 固体の融解、液体の気化、

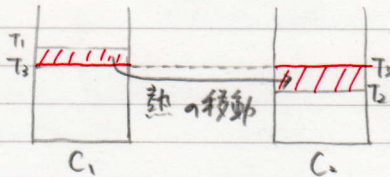
⇒ 潜熱 (latent heat)

水 → 水の融解熱  $L = 80 \text{ cal/g}$   
水 → 水蒸気の気化熱  $L = 540 \text{ cal/g}$

この潜熱は熱量計 (calorimeter) に利用して下  
ブラック (J. Black) ~ 1760

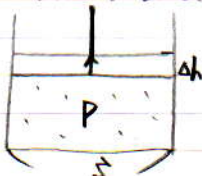
熱容量 (calorique 説): ラヴォアジエ (Lavoisier) ~ 1789

熱は、一定量の熱を含む、目に見えない熱素という元素の量で決まるという説  
実は間違っている。



### 力学的エネルギー (mechanical work)

気体の膨張による、おこなった仕事  $W$  を考える。



$$\begin{aligned} \text{仕事} &= \text{力} \times \text{変位} \\ &= P \Delta \times \Delta h \\ &= P \Delta V \quad (\Delta V = \Delta \Delta h) \end{aligned}$$

仕事の単位:  $\overset{\text{ジュール}}{J} = N \cdot m = kg \cdot m^2 / s^2$   
 $N = kg \cdot m / s^2$

気体の体積が  $V_1 \rightarrow V_2$  と変化する時外界に対する仕事は、



$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{と表せる。}$$

例) 気体の等温膨張

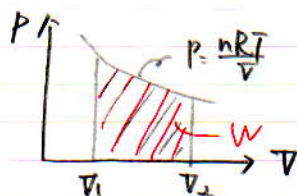
$$pV = nRT \Rightarrow P = nRT / V$$

と表せるので、

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \quad \leftarrow \int \frac{1}{x} dx = \ln x \text{ を用いた}$$

$$\therefore W = nRT \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



( $e \approx 2.71828$ )  $\ln = \log_e$  (自然対数)  $e = 2.71828 \dots \rightarrow \ln e = 1$ )

### 熱と仕事の相互変換 (等価性)

熱の仕事当量:  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$

(歴史) ムンロー (B. Thompson) 1798

$\rightarrow 1 \text{ cal} = 5.6 \text{ J}$  とした。

マイヤー (Mayer)

空気の熱容量  $\rightarrow 1 \text{ cal} = 3.6 \text{ J}$

ジュール (Joule) 1840~1870 (34歳で死した)

$\rightarrow 1 \text{ cal} = 4.177 \text{ J}$

例題 II) 成人の人間の平均の発熱量は何ワットか?

1日の発熱量を  $Q = 2000 \text{ kcal}$  とする。

$$\overset{\text{ワット}}{W} = J/s$$

(答)  $2000 \text{ kcal} = 2 \times 10^6 \times 4.2 \text{ J} = 8.4 \times 10^6 \text{ J}$

また、1日 =  $24 \times 60 \times 60 \text{ 秒} = 8.6 \times 10^4 \text{ (s)}$

だから、

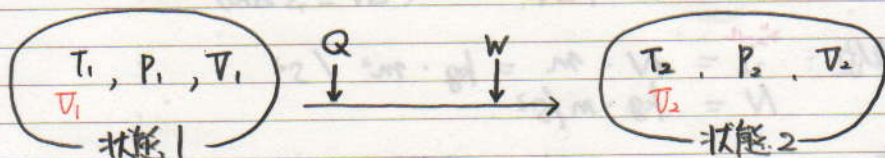
$$\frac{8.4 \times 10^6}{8.6 \times 10^4} \text{ (J/s)} = 96 \text{ W}$$



2-2 熱力学第一法則

熱力学第一法則

系の状態から別の状態に変化する時、始状態と終状態が同じであれば、熱量と仕事の和は常に一定であり、途中の変化の仕方によらない

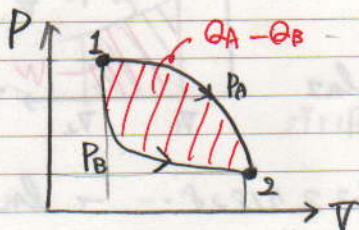


$Q + W = -\text{一定}$  (注: QやWは状態量ではない)

これは、 $\Delta U = Q + W = U_2 - U_1$  となる状態量Uが存在すること意味する。

U: 内部エネルギー

PV図で、2つの変化の経路 PA, PB を考える。



この2つの経路で、それぞれ系が受けとる熱量の差は2つの経路によって囲まれた領域(①)の面積に等しい。

$Q_A - Q_B = W_B - W_A$   
 $Q + W = Q_A + W_A = Q_B + W_B$  (熱力学第一法則)

$W_A = -\int_{P_A} P dV$        $W_B = -\int_{P_B} P dV$

$\therefore W_B - W_A = \int_{P_A} P dV - \int_{P_B} P dV = \text{①の面積}$

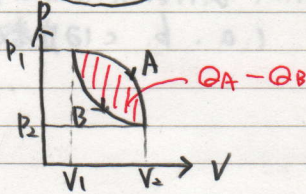
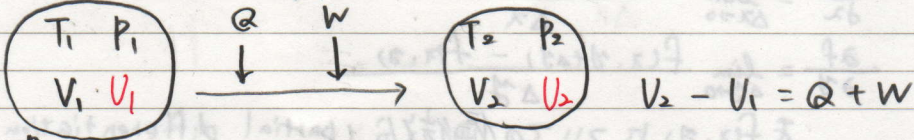


前回の復習

熱力学第一法則：内部エネルギーの保存則

熱量や仕事はエネルギーの移行形態であり、それらは保存されない。

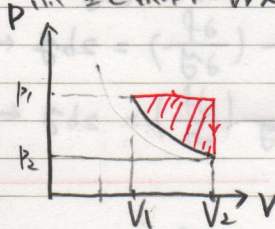
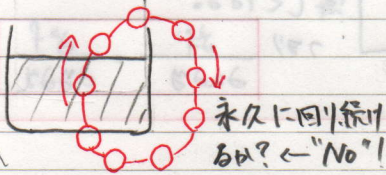
→ Q, W は状態量ではない。



<例題>

シリンダーの中に閉じこめられた 1 気圧、1 mol 15°C の気体を等温で体積を 2 倍にする。この時得られた終状態を等圧で先ず体積を 2 倍にしてから体積を一定にして熱を奪い圧力を低下させて作る時、どれだけ熱量を余分に加える必要があるか？

“第一種永機関の否定”



$$\Delta Q = P_1(V_2 - V_1) - RT_1 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

ここで、 $V_2 = 2V_1$  かつ

$$\Delta Q = P_1 V_1 - RT_1 \ln 2$$

$$= RT_1 - RT_1 \ln 2$$

$$= (1 - \ln 2) \times 8.3 \times (273 + 15)$$

$$= 1.66 \times 10^3 \text{ J} \approx 0.693$$

2-3 微分形の第一法則

状態量の微小変化を  $dT, dp, dV, dU$  ... etc と書く  
非状態量の微小量は  $dW, dQ$  と書く。

但し、 $d'W = -pdV$

第一法則の微分形

$$dU = dQ + d'W = dQ - pdV$$

或は  $dQ = dU + pdV$  (2.3.1)

状態量は全て独立でないで、微小変化の間に関係がある。

<例> 内部エネルギー  $U$  を  $(T, V)$  の関数と見ると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

(偏関数の微分)

ここで、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  は  $V$ -一定の下で  $T$  を変化させた時の  $U$  の変化率を表す。

熱学的には  $U(T, V)$  を  $V$ -定数として  $T$  で微分 (7.7a) (偏微分)

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  は  $T$ -一定のもとで、 $V$  を変化させたときの  $U$  の変化率。



# 数学的補足 ~ 偏微分 ~

2変数関数  $f(x, y)$  の  $x$  方向に  $\Delta x$  だけ変化した時

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y+\Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

$f(x, y)$  に対する偏微分 (partial differentiation) と呼ぶ。

<例>  $f(x, y) = ax^2 + by^2 + cy^3$  ( $a, b, c$  は定数)

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2ax + by^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 2by + 3cy^2$$

2階、3階 (高階) の偏微分

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = 2a$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = 2b + 6cy$$

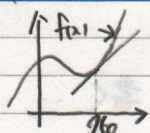
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = 2by \leftarrow \text{等しくなる。}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = 2by \leftarrow \text{等しくなる。}$$

$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$	$=$	$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$
--	-----	--

## 偏微分の幾何学的意味

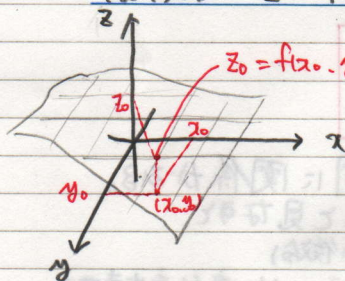
通常の微分:  $y = f(x)$



$$f'(x_0) = \frac{df}{dx}(x_0)$$

は  $x = x_0$  での接線を表す。

偏微分:  $z = f(x, y)$



$$z_0 = f(x_0, y_0)$$

( $z = f(x, y)$  は 3次元ユークリッド空間の中の曲面を表す。)

$\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0)$ ,  $\frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)$  は曲面上の点  $(x_0, y_0, f(x_0, y_0))$  で、この曲面に接する平面 (接平面) の  $x$  方向、 $y$  方向の傾きを表す。

これらの計算は状態方程式で使うことになる。