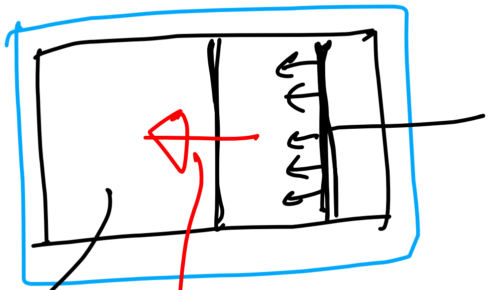
熱力学講義III

21/04/28

佐々真一

§ 熱



(T_1, V_1) Q

体積変化なし

温度変化あり

$|\Delta T| \ll T_1$

$$Q \equiv \underbrace{C(T_1, V_1)}_{\text{既知}} \Delta T$$

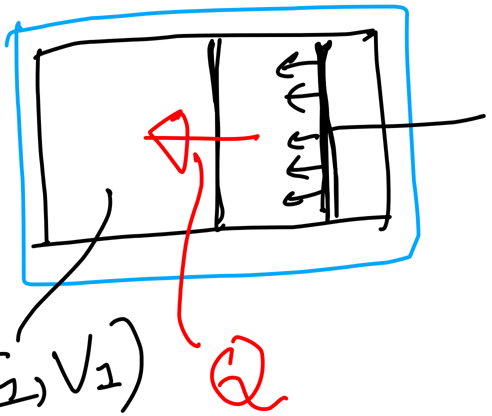
一般の場合

$$Q \equiv \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} dT\, C(T_1, V)$$

正確に書くと、

$$Q[(T_1, V) \to (T_1+\Delta T, V)] = \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} dT\, C(T_1, V)$$

§ 熱



体積変化なし

温度変化あり

$|\Delta T| \ll T_1$

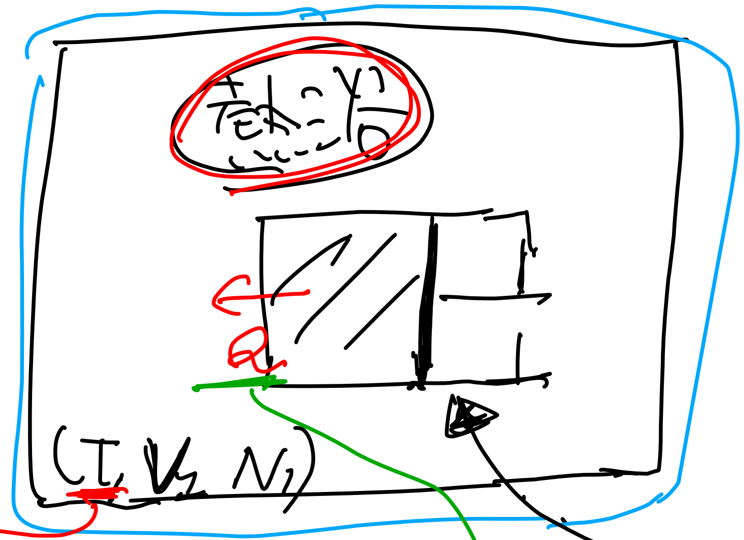
$Q \equiv \underbrace{C(T_2, V_1)}_{\text{既知}} \Delta T$

T：固定

$V_1 \to \infty$

$N_1 \to \infty$

N_1/V_1：固定

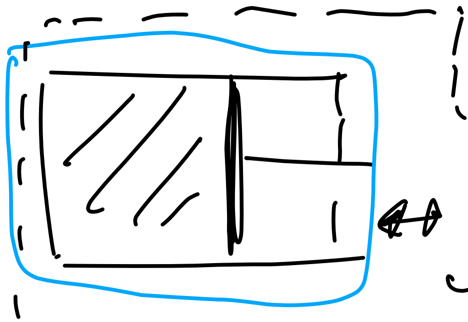


パラメータ

測定可能とする。

等温環境

v.s.



断熱環境

§ 仕事

力学における仕事 $W = f \cdot \Delta x$

力 × 変位

一般に, $W(x_0 \to x_1) = \int_{x_0}^{x_1} dx\, f(x)$

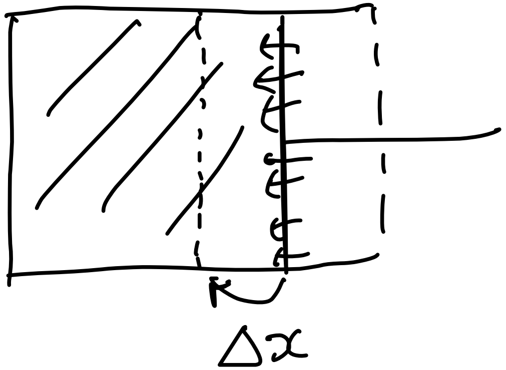
力が変位に依存する場合

熱力学における仕事

: マクロな装置がする力学仕事

制限

§ 熱力学仕事の例



$$W = F\cdot\Delta x$$

F: ピストンが気体に及ぼす力

圧力 $p = F/A$

A: 断面積

$$\Rightarrow\ W = -p\Delta V$$

$\Delta V = -A\Delta x$

平衡状態　$p(T,V) = p$

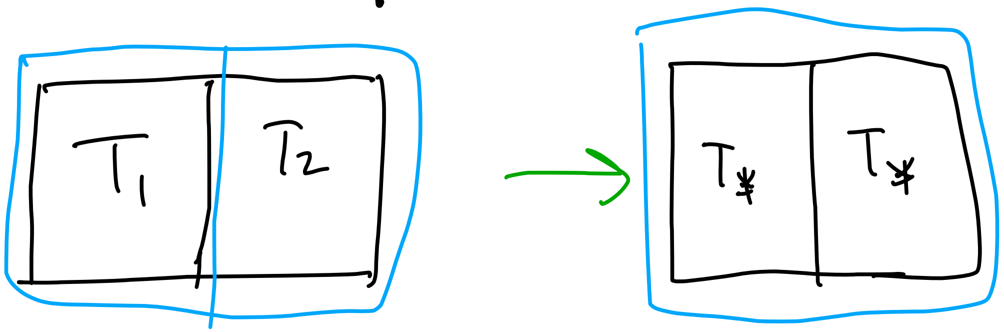
‖

気体の圧力

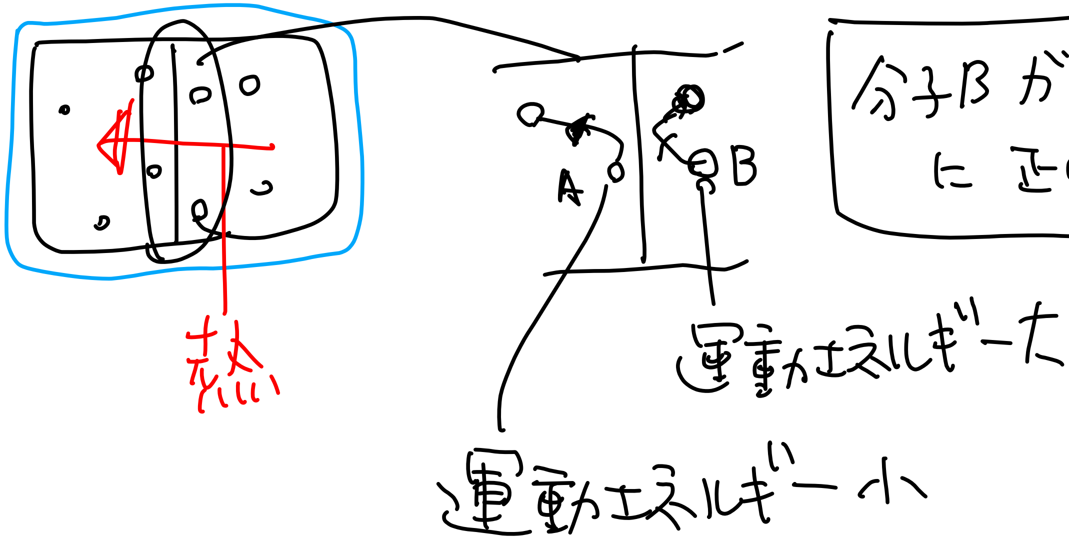
$$W = F\cdot\Delta x + a\cancel{(\Delta x)^2}$$

微小変化.

§ 熱と仕事



$T_1 < T_2$



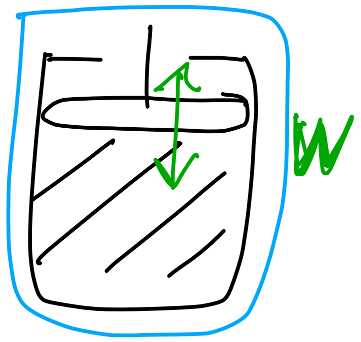
分子Bが分子Aに正の仕事をする

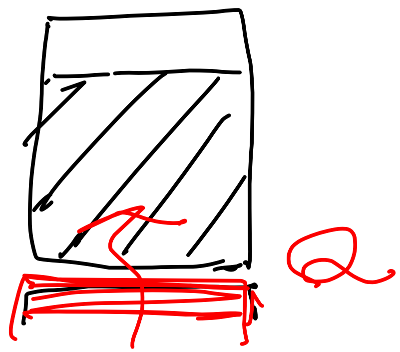
「熱」もミクロな世界では「仕事」?

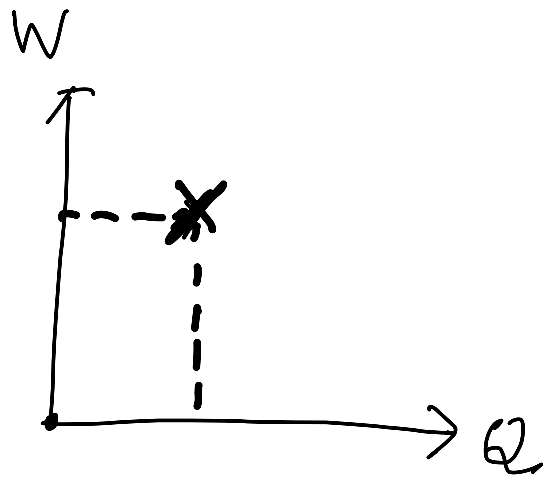
力学における

~ Intermission ~

§ 熱と仕事の等価性 (1)





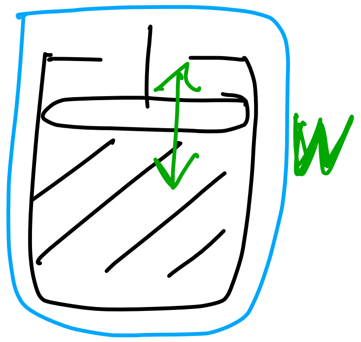


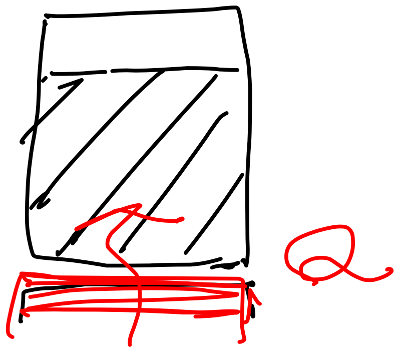
$(T, V) \longrightarrow (T', V)$

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

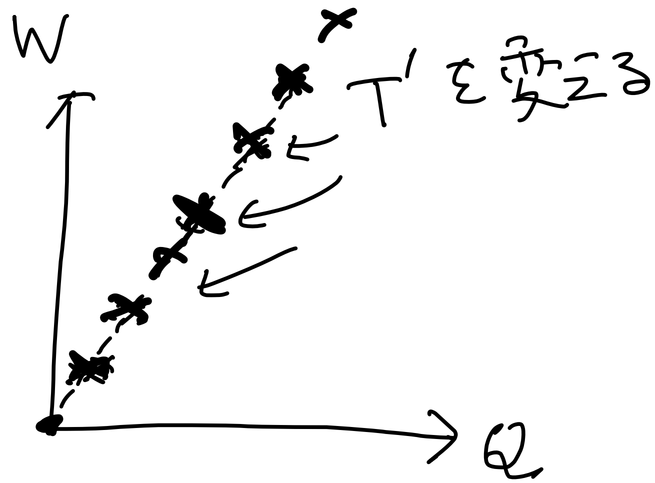
So what?

§ 熱と仕事の等価性 (2)



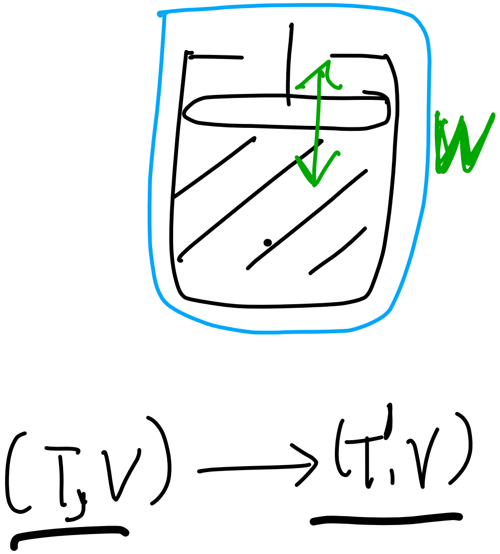


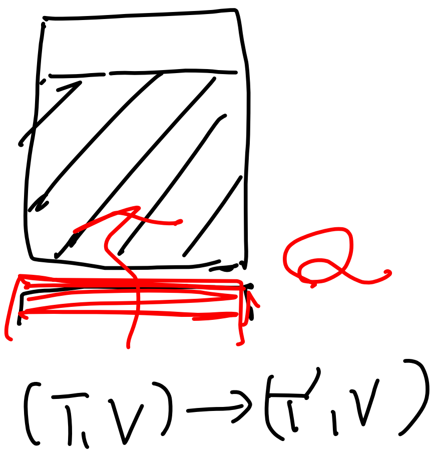
$(T, V) \to (T', V)$　　　$(T, V) \to (T', V)$

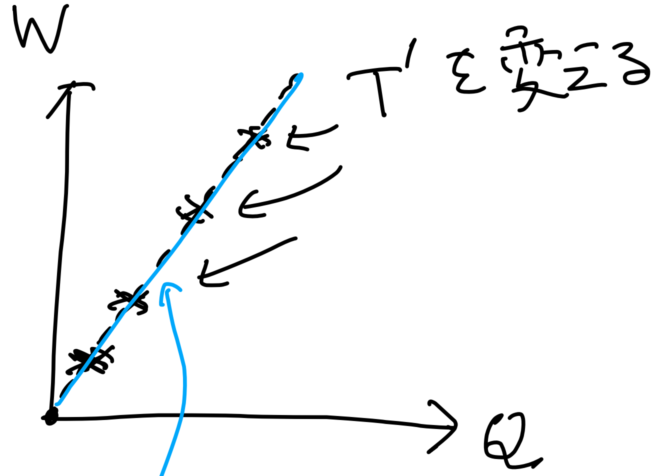


まぁ、そうか…。

§ 熱と仕事の等価性 (3)



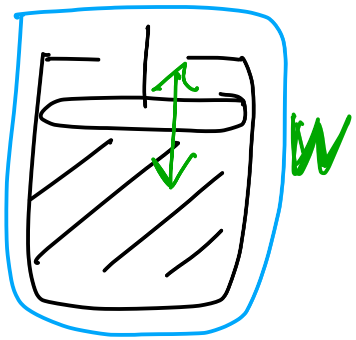


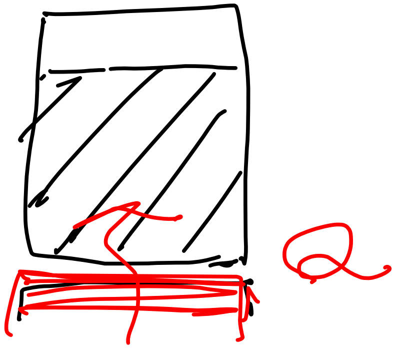


どんな物質に対しても
同じ直線にのる!!

普遍性 (ユニバーサリティー)

§ 熱と仕事の等価性 (4)





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

$$W = \underset{\sim}{J} \cdot Q$$

- 普遍定数
- C_* に依存

$W = Q$ となるように C_* を決める!!

(熱と仕事の単位の統一)

§ 一般化 (実験)

$(T, V) \longrightarrow (T', V')$ 過程 (≡ 平衡状態間遷移)

$$W[(T,V) \xrightarrow{1} (T',V')] + Q[(T,V) \xrightarrow{1} (T',V')] \qquad \xrightarrow{1} : 過程1$$

$$= W[(T,V) \xrightarrow{2} (T',V')] + Q[(T,V) \xrightarrow{2} (T',V')] \qquad \xrightarrow{2} : 過程2$$

$\Rightarrow$ $W[(T,V) \rightarrow (T',V')] + Q[(T,V) \rightarrow (T',V')]$

は 過程に依存せず (T, V) と (T', V')

だけで決まる.

§ 結果

物質の種類 A, 物質量 N ごとに

$$W[(T,V)\to(T',V')]+Q[(T,V)\to(T',V')]$$
$$=U(T',V')-U(T,V)$$

となる $U(T,V)$ が 規準状態の任意性を除いて一意に決まる!

$U(T,V)$: 内部エネルギー

(cf $U(T,V;A,N)$)

§ 解釈

$U(T, V)$ ： 物体の内部に蓄えられている
エネルギー

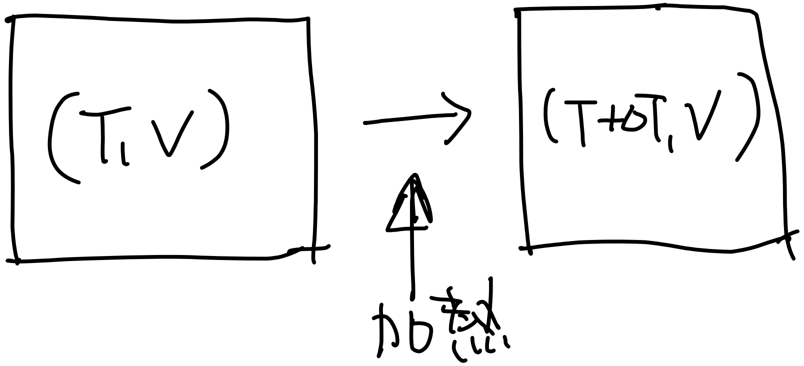
$$U(T', V') - U(T, V) = Q[(T, V) \to (T', V')] + W[(T, V) \to (T', V')]$$

$$\Longleftrightarrow \quad \Delta U = Q + W$$

熱力学第一法則

～ Intermission ～

§ $U(T,V)$の決定(1): T依存性



$$U(T+\Delta T,V)-U(T,V)$$

$$= Q[(T,V)\to(T+\Delta T,V)]$$

$$= C(T,V)\,\Delta T$$

$$C(T,V) = \lim_{\Delta T\to 0}\frac{U(T+\Delta T,V)-U(T,V)}{\Delta T}$$

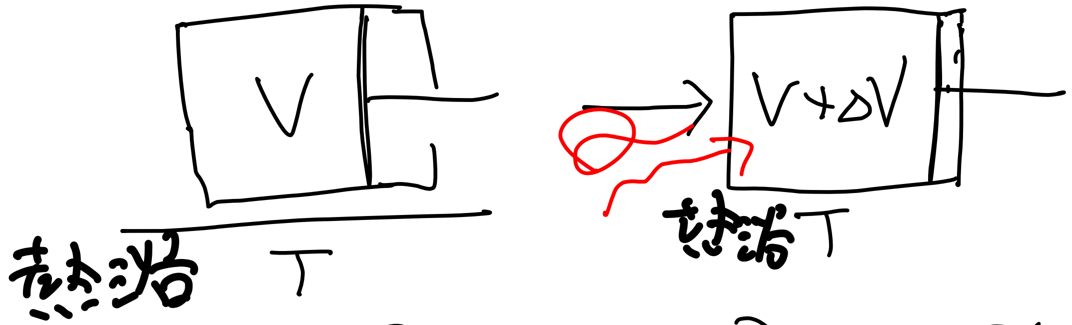
$$= \frac{\partial U(T,V)}{\partial T}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

∂: デル
: ラウンドディー

・偏微分
・多変数関数の微分

§ $U(T,V)$ の決定 (2) : V 依存性



$$U(T, V+\Delta V) - U(T,V) = Q[(T,V)\to(T,V+\Delta V)] + W[(T,V)\to(T,V+\Delta V)]$$

$$= \ ? \ \boxed{-p(T,V)\Delta V}$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V - p(T,V)\Delta V$$

(T: 絶対温度)

不思議な経験則
とにかく認める

$$\Rightarrow \quad \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{\text{エネルギー方程式}}$$

導出は7月!

§ 例 理想気体

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad C = \frac{3}{2}NR$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}NR \quad \Longrightarrow \quad U(T,V) = \frac{3}{2}NRT + \underbrace{\varphi(V)}$$

Vのある関数
Tに依存しない

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= -\frac{NRT}{V} + T\frac{NR}{V} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{d\varphi(V)}{dV} = 0$$

$$\varphi(V) = \varphi_0 \quad \text{(定数)}$$

(T,V)に依存しない.

$$\therefore \underline{U(T,V) = \frac{3}{2}NRT + \varphi_0}$$

($\varphi_0 = 0$ が標準)

§レポート（成積評価なし）

ファンデルワールス気体

$$P = \frac{NRT}{V-Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2 , \quad C = \frac{3}{2}NR$$

に対して、$U(T,V)$を決定せよ。

エネルギー方程式を使ってもよい。