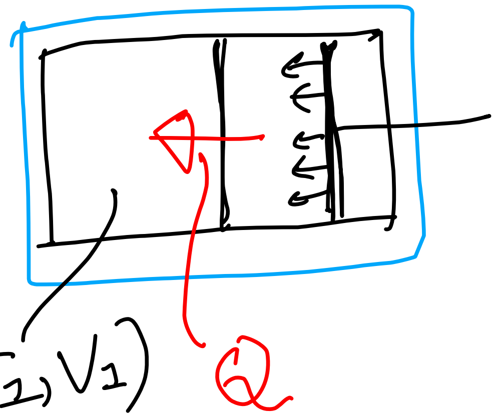
熱力学講義 II

20/05/20

佐々真一

§ 熱



(T_1, V_1)

体積変化なし

温度変化あり

$|\Delta T| \ll T_1$

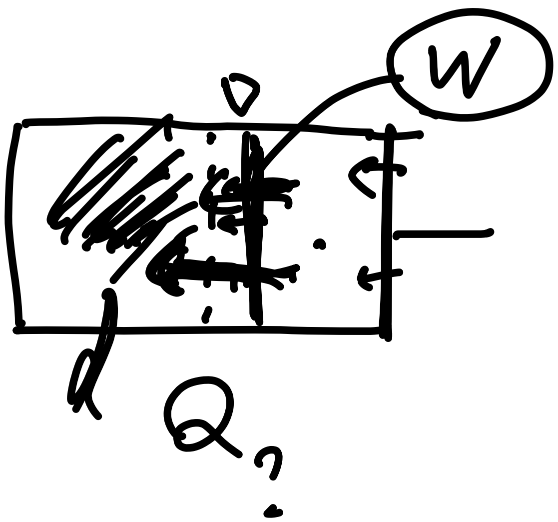
$$Q \equiv \underbrace{C(T_1, V_1)}_{\text{既知}} \Delta T$$

一般の場合

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

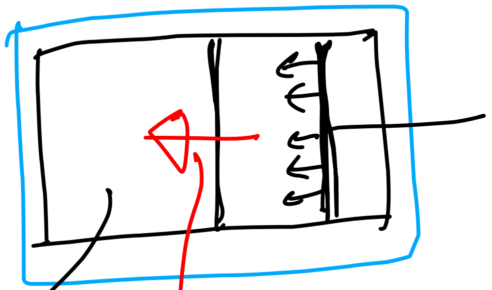
正確に書くと,

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


W
d
Q
?

§ 熱

T：固定



(T_2, V_1)

Q

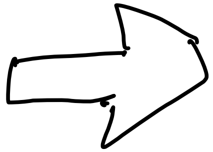
体積変化なし

温度変化あり

$|\Delta T| \ll T_1$

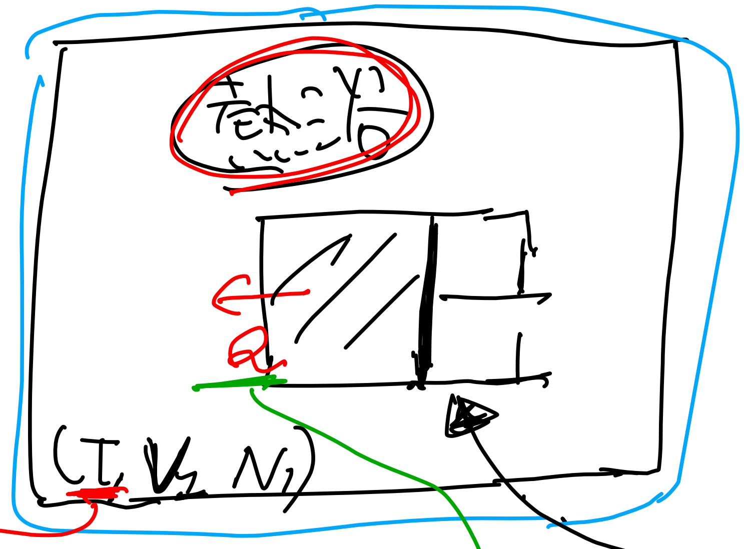
$Q \equiv \underbrace{C(T_2, V_1)}\Delta T$

既知



$V_1 \to \infty$
$N_1 \to \infty$

N_1/V_1：固定

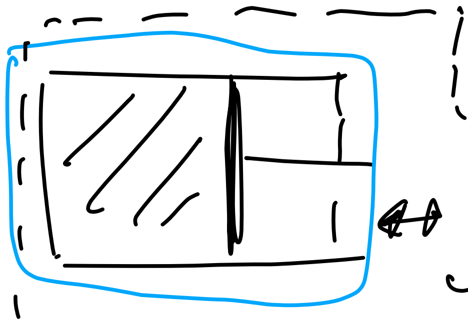


パラメータ

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

力が変位に依存する場合

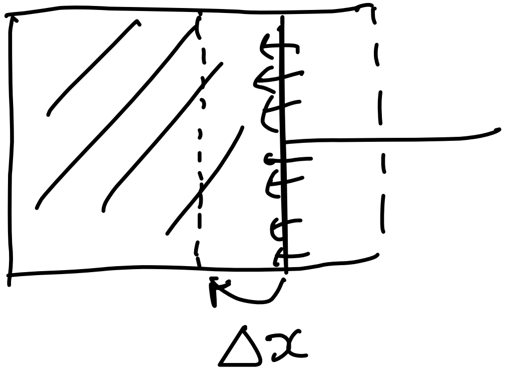
⇓

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

$\Delta V = -A\Delta x$

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

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

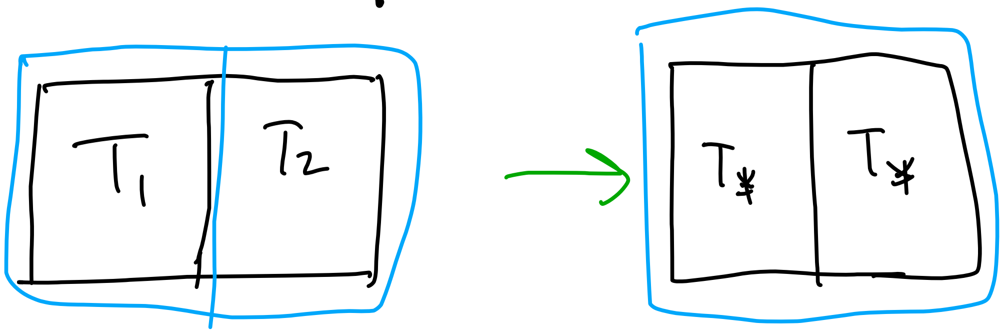
微小変化.

平衡状態 $p(T,V) = p$

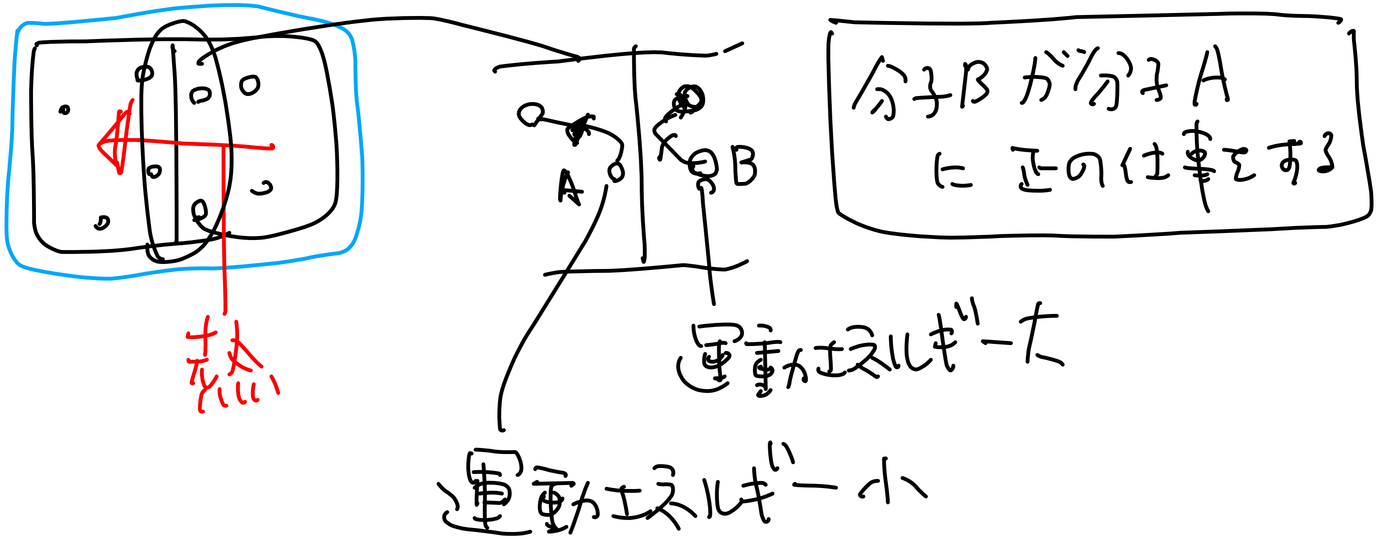
〃

気体の圧力

§ 熱と仕事



$T_1 < T_2$

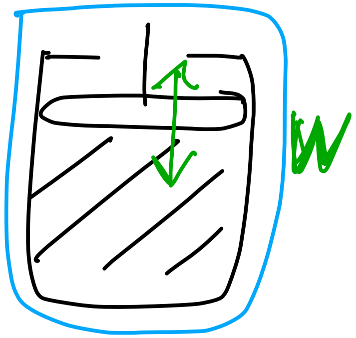


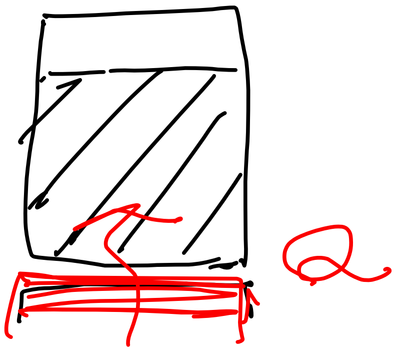
「熱」もミクロな世界では「仕事」？

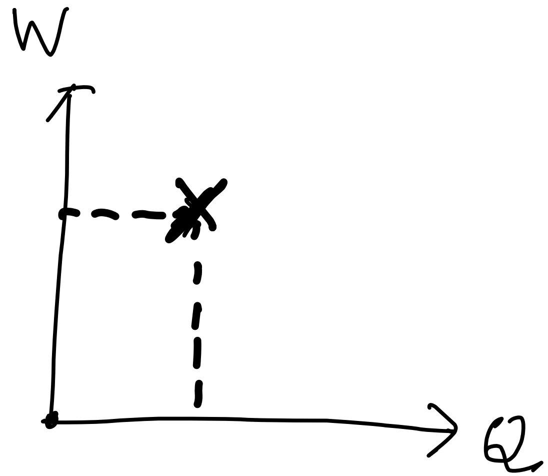
$\underbrace{\text{「仕事」}}_{\text{力学における}}$

~ Intermission ~

§ 熱と仕事の等価性 (1)





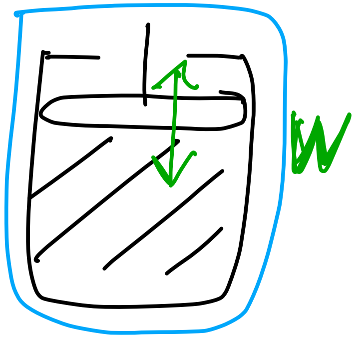


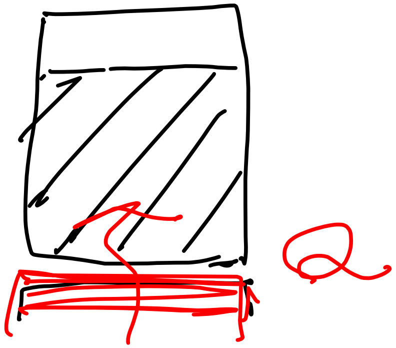
$(T, V) \longrightarrow (T', V)$

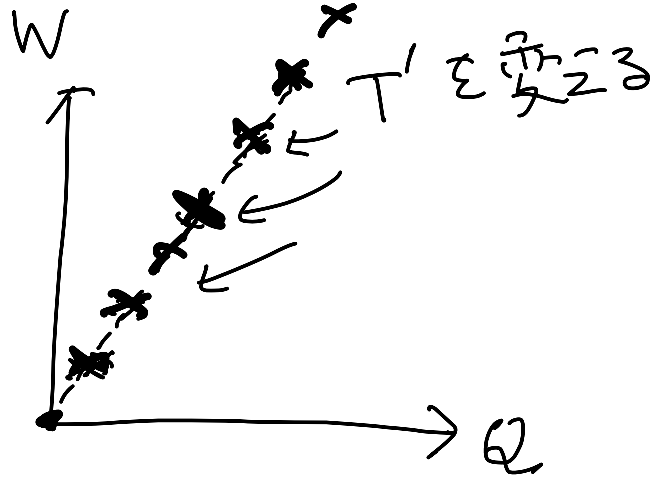
$(T, V) \longrightarrow (T', V)$

So what?

§ 熱と仕事の等価性 (2)



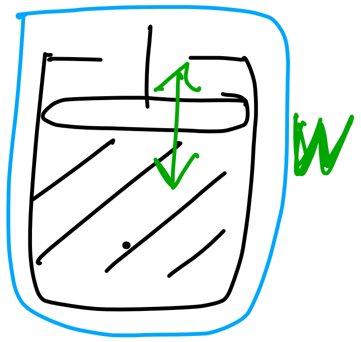




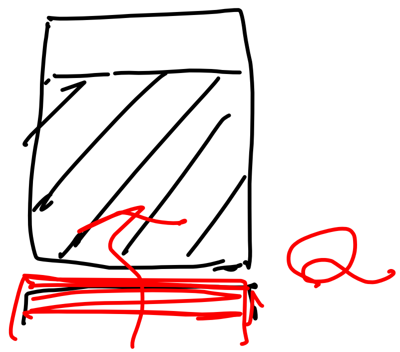
$(T, V) \longrightarrow \underline{(T', V)}$　　$(T, V) \longrightarrow \underline{(T', V)}$

まぁ、そうか…。

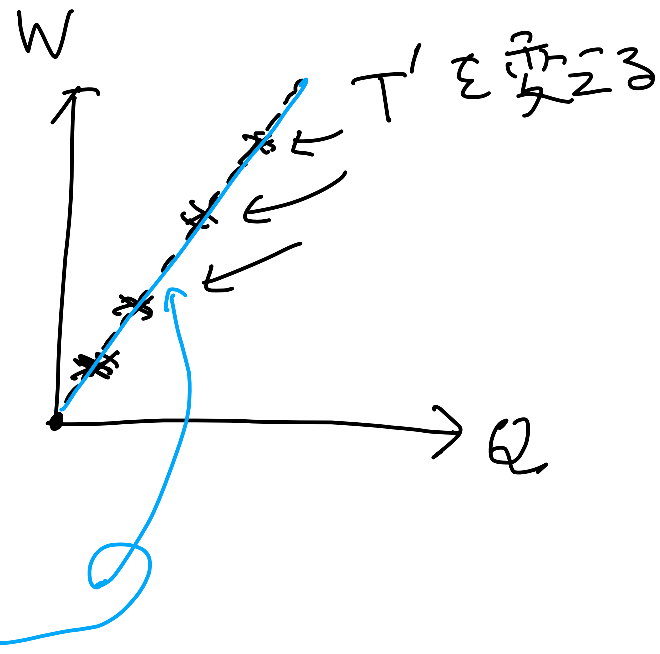
§ 熱と仕事の等価性 (3)



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



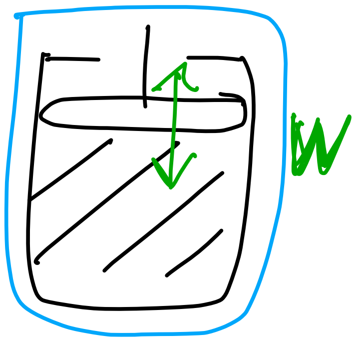
$(T, V) \rightarrow (T', V)$



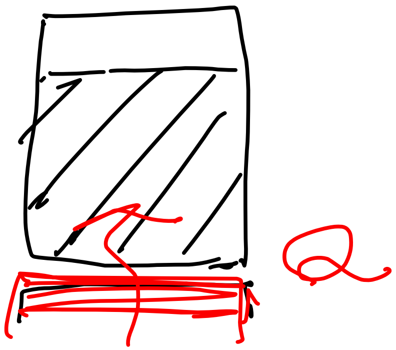
▶ どんな物質に対しても同じ直線にのる!!

普遍性（ユニバーサリティー）

§ 熱と仕事の等価性 (4)



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



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

$$W = J \cdot Q$$

- 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）

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

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

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

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

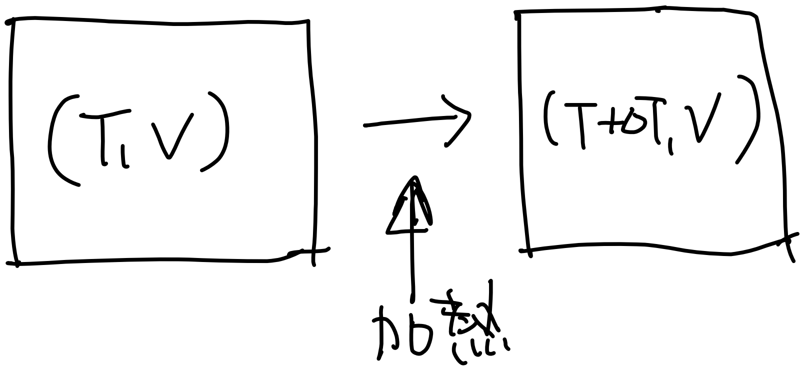
$$U(T', V') - U(T, V) = Q[(T, V) \to (T', V')] + W[(T, V) \to (T', V')]$$

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

熱力学第一法則

～ Intermission ～

§ $U(T,V)$ の決定 (1)：T依存性



$$U(T+\Delta T, V) - U(T, V)$$
$$= Q[(T,V) \longrightarrow (T+\Delta T, V)]$$
$$= C(T,V)\,\Delta T$$

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

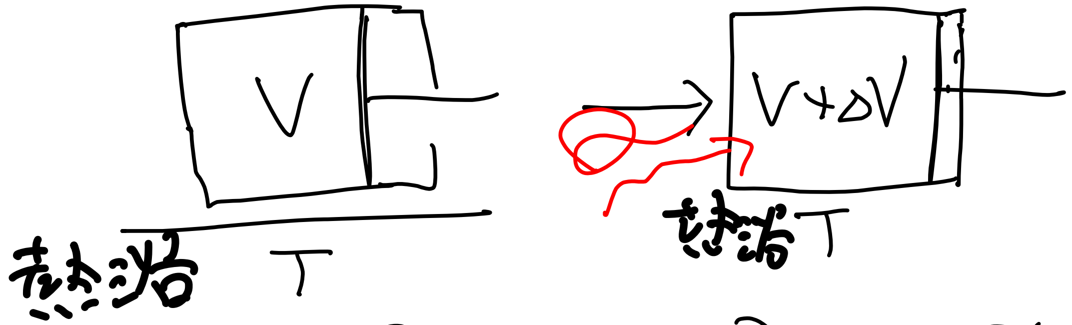
∂：デル
：ラウンドディー

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

← ・偏微分
・多変数関数の微分

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

§ U(T, V) の決定 (2) : V 依存性



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

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

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

(T: 絶対温度)

不思議な経験則とにギャップを埋める

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

導出は7月!

§ 例 理想気体

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

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

Vのある関数
Tに依存しない

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

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

$\varphi(V) = \varphi_0$ (定数)

(T, V)に依存しない。

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

($\varphi_0 = 0$ が標準)

§ レポート（成績評価なし）

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。