

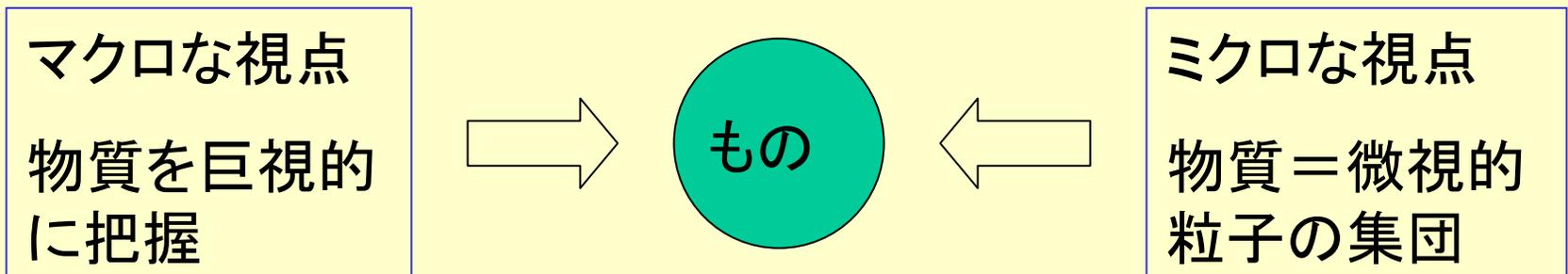
# 基本概念, 状態方程式

# 熱力学：目標と視点

- 「もの」の性質を調べる方法。
- 「考え方」の把握が大事。よく考えること！

(狭い意味での)熱力学

統計力学



# SI単位系

- 力学：長さ m , 質量 kg, 時間 s
- 2つの SI 基本単位が登場  
物質質量：mol (モル)  
温度：K (ケルビン)

# 物質質量: mol

- 個数を数える単位
- 粒子(分子, 原子)が  $6.02 \times 10^{23}$  個ある =  
1モルの物質  
アボガドロ定数 ( $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ )
- 分子量M(原子量)  
実用的には, グラム単位での, 1モルの質量

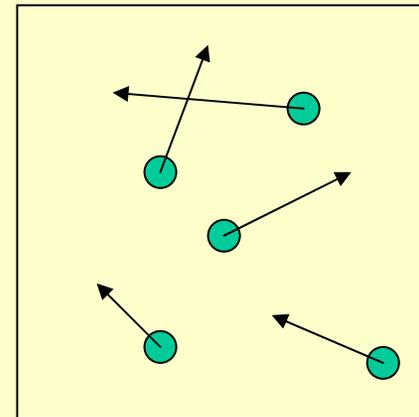
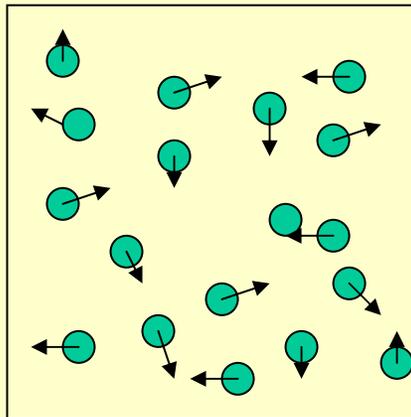
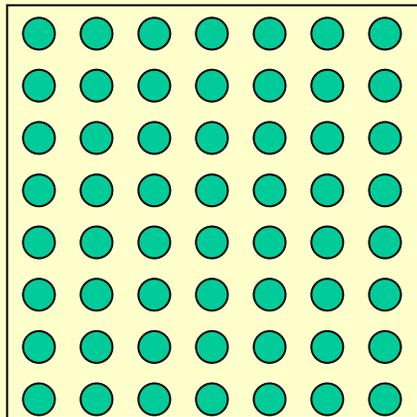
# 温度(絶対温度):K

- 温度:「暑い, 冷たい」
- 日常生活: 摂氏温度 °C
  - 1気圧: 0°C水が凍る
  - 1気圧: 100°Cで水が沸騰
  - ...「絶対的」な意味はない
- 絶対温度 K(ケルビン)

$$C = \frac{5}{9}(F - 32)$$

摂氏 < セルシウス (スウェーデン: 1742) < 摂爾修

華氏 < ファーレンハイト (ドイツ: 1724) < 華倫海



固体

液体

気体

低い

高い

温度

ゆるやか

分子●の運動

激しい

# 絶対温度

- 温度の正体→分子の運動のはげしさ  
→微視的粒子の(平均)エネルギー
- すべての粒子が静止した状態(注:量子力学的見方)  
=最低エネルギー  
→ 温度の限界(下限)  
→ 「絶対零度」  
→ それを基準とした温度「絶対温度」

$$0\text{K} = -273.15^{\circ}\text{C}$$

# 理想気体

気体の状態を表す物理量(状態量)

- 圧力 ( $p$ ) 体積 ( $V$ ) 温度 ( $T$ )
- ボイルの法則 ( $p$ は $V$ に逆比例)  
圧力 大 $\rightarrow$ 体積 小; 圧力 小 $\rightarrow$ 体積 大
- シャルルの法則 ( $V$ は $T$ に比例)  
温度 大 $\rightarrow$ 体積 大; 温度 小 $\rightarrow$ 体積 小

# 理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

- この式を満たす気体が理想気体  
(普通の気体をかなり良く記述)
- $R =$  気体定数  $= 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- 実在気体: ファンデルワールスの式 (8.6)

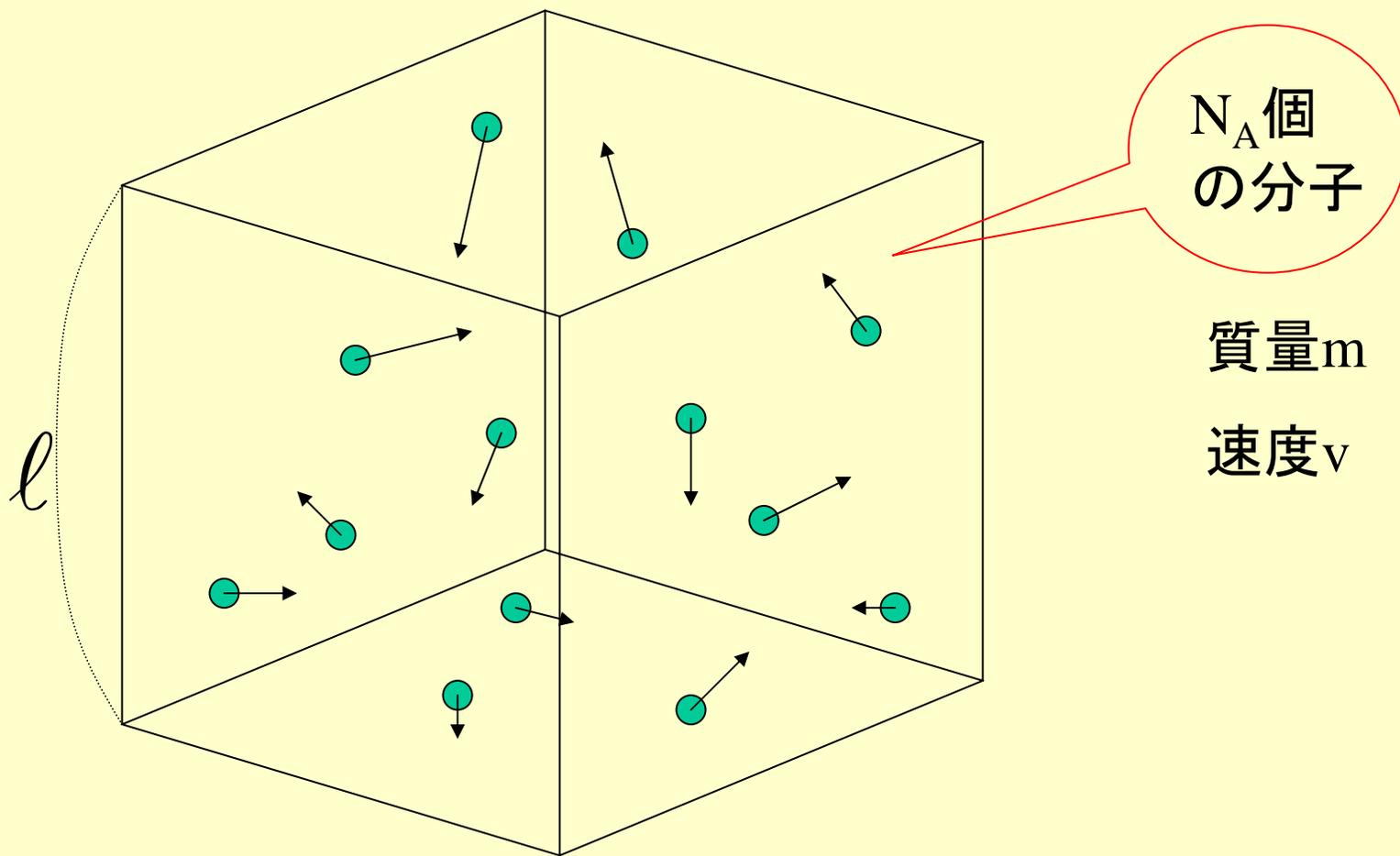
# 前半おわり ⇒ 気体分子運動論へ

# 気体分子運動論

1モルの気体  
状態方程式

$$pV = RT$$

- [目標]マクロな量で記述された状態方程式を, ミクロな視点から基礎づける
- 気体 = 分子の集団 = 自由な質点の集団  
理想気体という近似



立方体の箱に1モルの気体を閉じ込める

# 気体の物理量 $p, V, T$

これらの気体のマクロな物理量を  
ミクロな視点から定義する

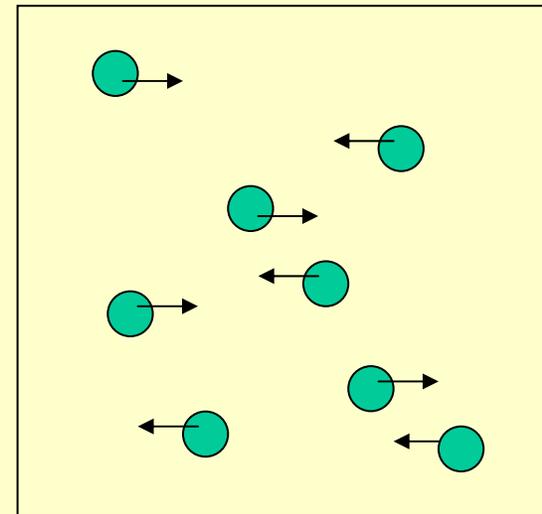
- 体積: 自明  $\rightarrow$   $V = \ell^3$

# 気体の物理量 $p, V, T$

- 圧力の正体

分子が壁に衝突して  
与える力の総和

<とりあえずの仮定>す  
べての分子は同じ速さ  
 $v$ で特定の方向に往復  
運動している → あとで  
修正する



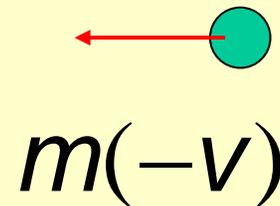
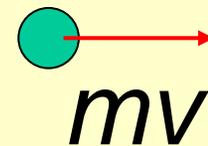
1個の分子が1つの壁  
に与える「平均の」力

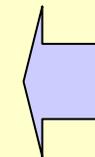
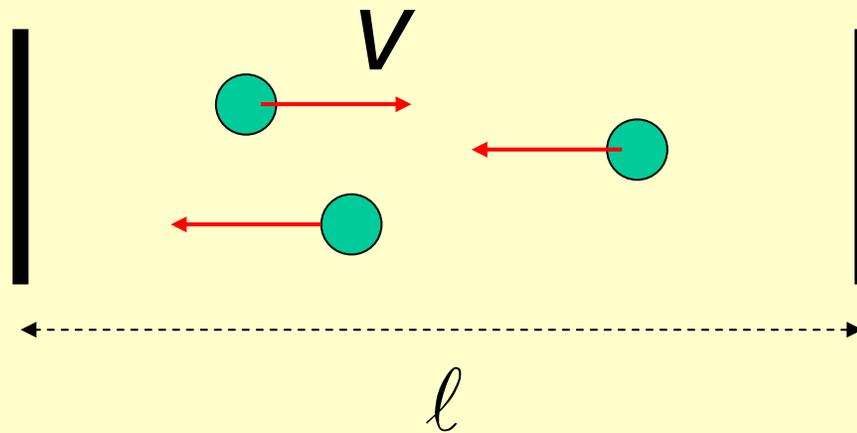
$$F = \frac{dp_m}{dt} \cong \frac{\Delta p_m}{\Delta t}$$

運動量  $p_m = mv$

1回の衝突での  
運動量変化

$$\begin{aligned}\Delta p_m &= mv - (-mv) \\ &= 2mv\end{aligned}$$





ある壁についての  
衝突の時間間隔

$$\Delta t = \frac{2l}{v}$$

1個の分子がある壁に対して与える平均的な力

$$F = \frac{\Delta p_m}{\Delta t} = \frac{mv^2}{l}$$

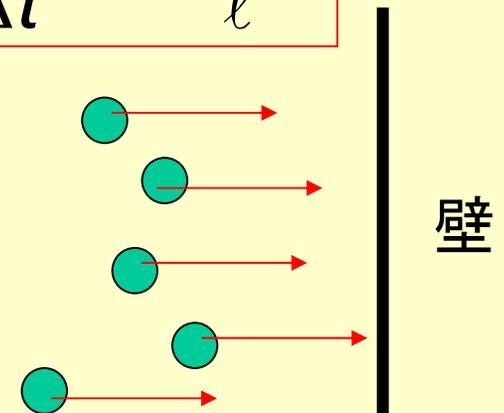
# 圧力

$$F = \frac{\Delta p_m}{\Delta t} = \frac{mv^2}{l}$$

$$p = \frac{\text{全部の力}}{\text{面積}} = \frac{N_A F}{l^2}$$

個数

$$= \frac{N_A mv^2}{l^3} = \frac{N_A mv^2}{V}$$



正方形

一辺  $l$

# 圧力

$$p = \frac{N_A m v^2}{V}$$



$$p = \frac{N_A m \langle v^2 \rangle}{3V}$$

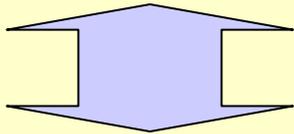
- <とりあえずの仮定>すべての分子は同じ速度  $v$  で同じ方向に運動している。修正する。
- 今の計算では、6つの面のうち、2つの面だけに圧力が働く。均等にするため3で割る。
- 個々の分子の速度は異なる。速度の2乗の平均値でおきかえる。<>…平均値を表す記号

# 温度の正体

分子の平均エネルギー

$$pV = \frac{N_A m \langle v^2 \rangle}{3}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$



比較

$$pV = RT$$

$$\frac{2}{3} N_A \langle \varepsilon \rangle = RT$$

$$\text{気体1モルのエネルギー} = N_A \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$$\frac{2}{3} N_A \langle \varepsilon \rangle = RT$$

ボルツマン定数

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T$$

3を分離した理由？

この「3」の出どころは  
分子が空間の3つの  
方向に運動できるとい  
うことである

エネルギー等分配の法則

ミクロな運動の1自由度あたり

$$\frac{1}{2} k_B T$$

# 理想気体

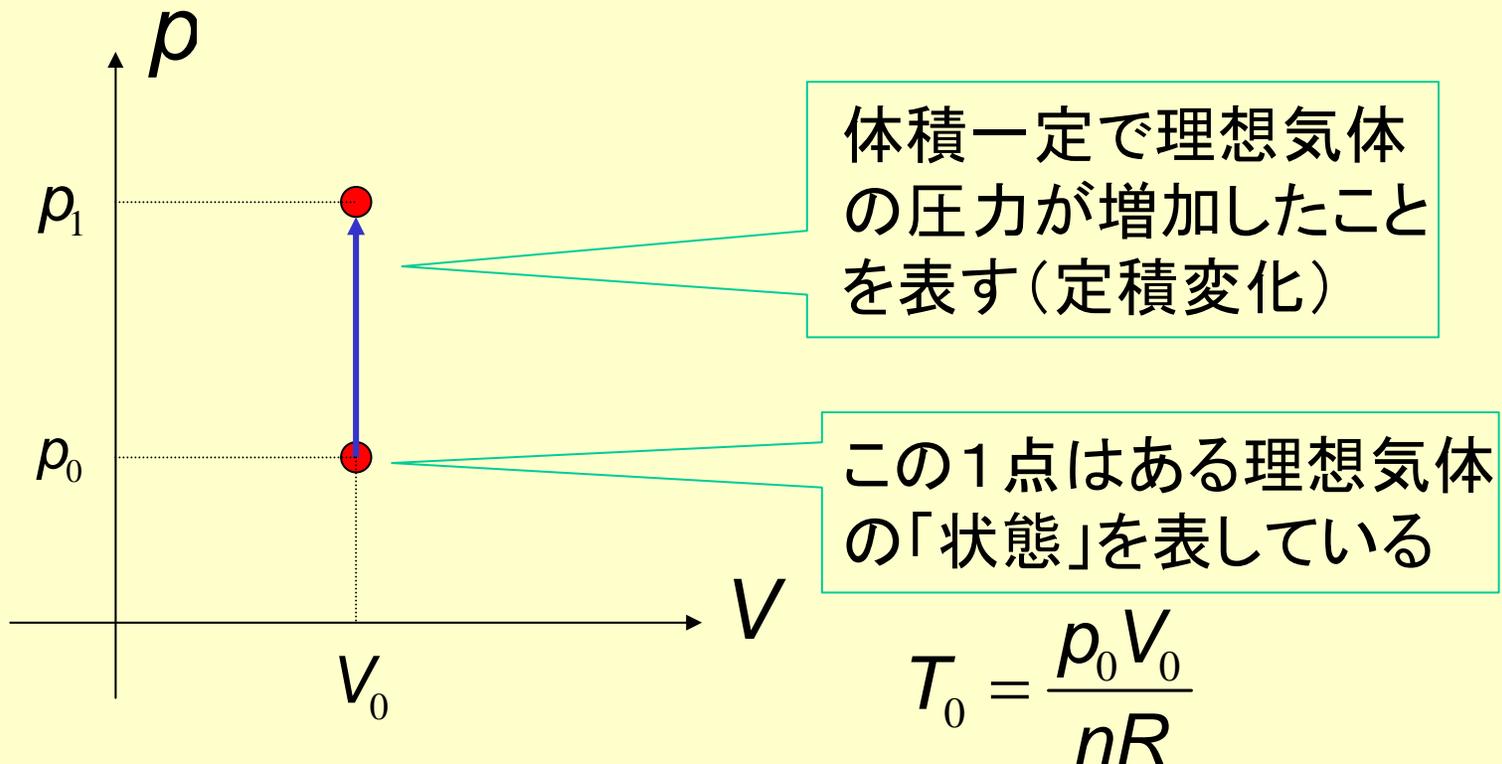
**気体**：熱力学の議論を具体的に展開するための「作業物質」

気体の状態を表す物理量

- 圧力 ( $p$ ) = 力 / 面積, 単位 Pa
- 体積 ( $V$ ) : 単位は  $m^3$
- 温度 ( $T$ ) : 単位は K
- モル数 ( $n$ )

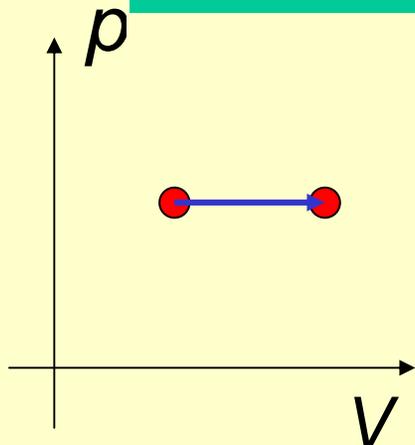
# 気体の状態の表現：p-V図

気体の状態変数：p, V, T … 独立なものは2つ

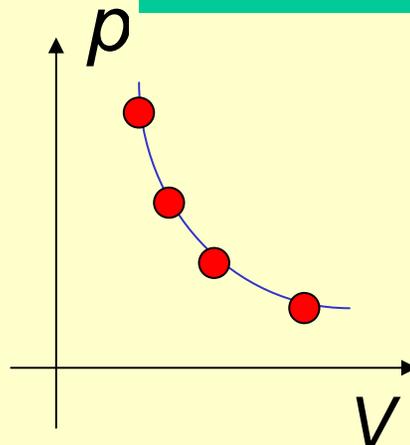


## p-V 図の例

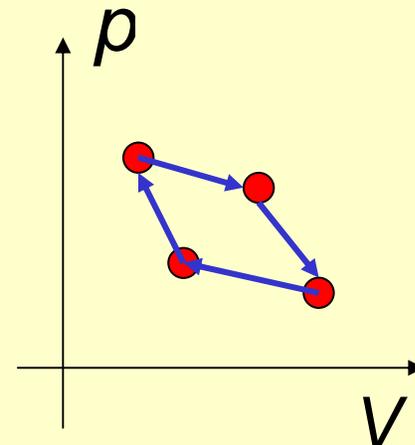
定圧変化



等温変化



サイクル



$$pV = nRT = \text{一定}$$

場合によっては、p-T や V-T の組み合わせも使う。