

# 1. 熱力学の基礎

## §1.1 熱力学の基礎知識

歴史 熱力学は18世紀の19世紀の、その中心は熱学。

17世紀：ガリレオ・ガリレイ、蒸気機関、流体力学を説明しようとしたガリレイ

17世紀：ガリレイが空気の膨張を利用して気体温度計を考案  
↳ 熱学の実験と発展

18世紀：熱素説と熱の運動学説

熱素説 (カール・ラウエ)

↑  
・1787年 ラボアジエ、アインシュタインの光の粒子説の登場?  
・ラウエが熱容量や潜熱の概念を明らかにする

↓  
熱の運動学説

・キルヒヒッフ 熱は粒子の内部運動である、といふ  
・ヘルムホルツ 「絶対零度」を予言

$$\frac{100\text{C}}{15\text{g}} + \frac{10\text{C}}{20\text{g}} \rightarrow \frac{40\text{E}}{30\text{g}} \quad \frac{100 \times 10 + 10 \times 20}{30} = 40\text{C}$$

天動説と地動説のようである

ランフォードの実験 (1798年)

砲身を穿孔する際に熱が無限大に発生する → 熱は運動から生じる

デービッドの実験 (1799年)

真空中で2つの氷片をすりあわせて氷化させる実験

マイヤー (ドイツの医学者)

エネルギー保存則を熱現象まで含めて把握

ジュール (1843年)

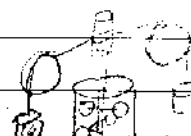
熱の仕事当量の測定

水の当量 (4.172)

$$J = 4.177 \text{ (J/cal)}$$

$$\text{仕事 } W = JQ \quad (Q: \text{熱})$$

$$(Eucは 4.186 \text{ J/cal})$$



クラウジウストルン

エネルギー保存則

ヘルムホルツ (1847年)

エントロピーの運動法則からエネルギー保存則 (熱力学第一法則) を導出

カルノー (1824年)

熱機関を理論的に考察

熱機関の効率に限界があることを示す

熱素散らさずしてか、熱から仕事をとり出すには温度差が必要であることを理論的に示す

トムソン (1848年)

熱力学第二法則 (全熱エネルギーを力学的エネルギーに変換することは不可能) を示す

クラウジウス (1850年)

エントロピーの概念を導入

その一方で「気体分子運動論」の発展

ヘルムホルツ (1838年)

気体の圧力を分子運動から説明

ドブトソン (1808年)

近代原子論

アボガドロ (1811年)

「一定温度における単位体積あたりのどの気体も同数の分子を含み」 (アボガドロ仮説)

↓

その後「統計力学」に発展

マクスウェル、マイヤー、ボルツマン、ギブス

ギブスはクラウジウス

↓

熱力学第二法則に確率的意味を与え、熱現象の不可逆性の説明と関係づけ

→ これから「熱力学」という言葉が広げられた

## 熱力学の立場

ある物体の状態を論ずる場合は、同じ分子の振る舞い問題として、統計的に結果として現れる性質(巨視的)で尺度で測られる量)で定める。

の「系全体」として扱う

。「平衡状態」あるいはそれに準ずる状態のみを扱う

### ※ 非平衡状態の熱力学

- 「緩和時間」が非常に長い時、その観測時間内での変化が起らないとする(準平衡)
- 全体には非平衡状態といえども、小さい部分は平衡状態と見做す(局所平衡)

### 熱力学の目標 (岡崎 1988)

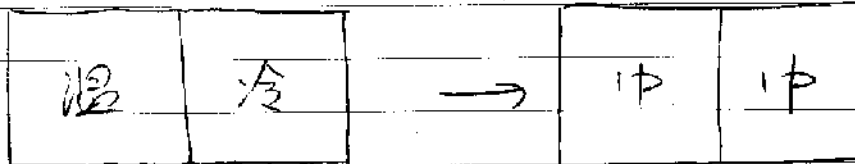
一般的なマクロな系を対象として、平衡状態の性質、平衡状態の間での任意の操作による移行変数、そしてその際のエネルギーのやりとりについて、普遍的でかつ定量的に厳密な説明を導くこと。

「統計力学が熱力学を基礎づけるのではない。熱力学との整合性こそが、統計力学を基礎づけるのである」(大野克典)

## §1.2 温度

温度: 「暖かい」「冷たい」というのは相対的な概念

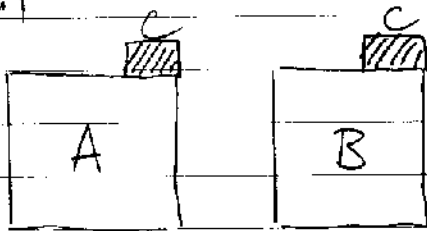
温度はこの「主観」を客観的な尺度にしたもの



熱力学の第0法則: 熱平衡状態に達する

↓  
ここで等しい値をとるものが「温度」

温度計



CをA, Bと接触させて熱平衡になったら同じ状態であれば、  
AとBも同じ状態(同じ温度)であると判断できる。

歴史

ガリレオの「温度計」: 空気の熱膨張を利用

ガリレオの後継者: 改良して目盛りをつけた

ボイハンス (1665)

沸騰している水の温度を定点にしよう!

レニウズ (1694)

水の沸点と凝固点を利用しよう!

ファーレンハイト (1714)

食塩を混ぜた雪の温度を0度、体温を96度(100度)にしよう!

水の沸点を212度にしよう! (華氏温度で)

水銀温度計とアルコール温度計を開発

→ 華倫海

レオニド (1730年)

氷の融点と水の沸点を定点にしよう!

セルシウス (1742年)

水の氷点を0度に、水の沸点を100度にしよう!  
(摂氏温度 °C)

↳ 「摂留度」

### 温度の目盛り

定点を決めて、その間をどう分けるかは任意 (温度計による)

↓

熱力学の第2法則により合理的に定義できると: 熱力学温度 (同値)

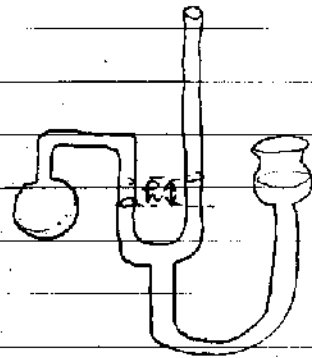
※ カルノーサイクルの効率を  $\eta$  とすると、

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (T_2 \text{ が } T_1 > T_2)$$

「定積気体温度計」も熱力学温度 (同値) とよく一致する。

$$T = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \times 100 \quad (1.2)$$

ここで  $p_{100}$ ,  $p_0$  はそれぞれ  $100^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  における気体の圧力



### 他の温度計

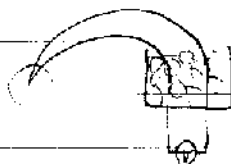
○ 白金抵抗温度計



$0^\circ\text{C}$  で  $100\ \Omega$

高温になると  $R$  が大きくなる

○ 熱電対温度計



2つの金属の熱起電力の差を測定

Pt - Ni - Cr

銅 - コニスタント

○ 光温度計

表面から放射した光子の強度と振動数分布を測る!

## §1.3 気体の法則

### (1) 理想気体

理想気体 (= 完全気体)

ボイル・シャルルの法則に完全に従い、内部エネルギーが  
密度によらず温度だけに与るもの、実在気体の希薄な極限

ボイルの法則 (1662年) → 実験的に決めた法則  
気体の温度を一定に保てば、 $p$  と  $V$  の積は一定

$$pV = \text{const} \quad (1.3)$$

シャルルの法則 (1787年) → 実験的に決めた

圧力が一定のとき気体の体積は温度  $t$  の一次関数となる

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273.15} \right) = V_0 \left( \frac{t + 273.15}{273.15} \right) \quad (1.4)$$

( $V$ : 温度  $t$  における体積  
 $V_0$ :  $t = 0^\circ\text{C}$  における体積)

体積を一定にすると気体の圧力は温度  $t$  の一次関数となる

$$p = p_0 \left( 1 + \frac{t}{273.15} \right) = p_0 \left( \frac{t + 273.15}{273.15} \right) \quad (1.5)$$

( $p$ : 温度  $t$  における圧力  
 $p_0$ :  $t = 0^\circ\text{C}$  における圧力)

### (2) 気体温度計

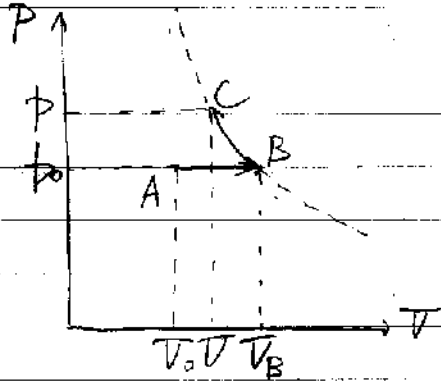
ここで絶対温度  $T = t + 273.15$  を導入し、 $T_0 = 273.15 \text{ (K)}$  とすると、  
(1.4) は

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const} \quad (1.6)$$

これをを用いて体積  $V$  から温度  $t$  を与える温度計を「定圧気体温度計」と言う。(1.4) より  $t = -273.15^\circ\text{C}$  のとき  $V = 0$  となるので、  
この温度より  $T = 1$  より小さい。そこで  $t = -273.15^\circ\text{C}$  ( $T = 0 \text{ K}$ )  
を絶対零度と定める

### (3) 気体定数

ボイルの法則とシャルルの法則を組み合わせて。



Aは  $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $t_0 = 0^\circ\text{C}$  で体積が  $V_0$  の点。

これから圧力一定の状態で温度を  $t$  にすると、(1.4)より

$$V_B = V_0 \left(1 + \frac{t}{t_0}\right) = V_0 \frac{T}{T_0} \quad (1.7)$$

等温の状態で圧縮すると(1.3)に従うので、

$$pV = p_0 V_B \quad (1.8)$$

(1.7)(1.8)より  $V_B$  を消去すれば、

$$pV = p_0 V_0 \frac{T}{T_0}$$

$$\therefore \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = \text{const} \quad (1.9) \quad \text{ボイル=シャルルの法則}$$

ここで  $0^\circ\text{C}$   $1 \text{ atm}$  (標準状態) で  $1 \text{ mol}$  の気体の体積は  $22.41 \text{ l}$  であることを用いる。

$$p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)}$$

$$T_0 = 273.15 \text{ (K)}$$

$$V_0 = 22.41 \text{ (l)} = 2.241 \times 10^{-2} \text{ (m}^3\text{/mol)}$$

より、

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 2.241 \times 10^{-2}}{273.15} = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \equiv R \quad (1.10)$$

$R$  を気体定数とよぶ。

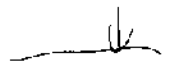
\*  $R$  の分子定数  $k_B = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23} \text{ (J/K)}$ ,  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$

式(1.1)を(1.9)に適用すれば、1 molの理想気体に対して

$$pV = RT \quad (1.11)$$

となる。更にこの式に「よければ」 $p, V, T$ のうち2つを知らればもう1つが分かることから「状態方程式」とよぶ。

2019.10.11



### §1.4 状態方程式

(1) 熱平衡にある気体や液体では状態変数(これを決め子とよぶ!)  
物体の状態が一義的に決まる状態量の組。後で詳しく説明する)  
の間にある関係式が成り立つ。これを状態方程式という。例として

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.12)$$

(1.11)式はその一つの例で、又別に示して状態変数を並び、  
状態方程式は実験で決める。1 molの気体に対しては、

$$pV = nRT \quad (1.13)$$

$pV = nRT$ を「不変の法則」と呼ぶことは出来ない。

むしろ実験的に決めた近似式、と考えるべき

しかし何れか決まっているというわけではない。

むしろこれを決めることが「物理の目標」とも言える。



→ 3つは要因が1つしかない。

使える。

↑ 応用で