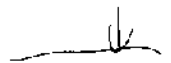


式(1.1)を(1.9)に適用すれば、1 molの理想気体に対して

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

となる。更にこの式に「 p, V, T のうち2つを知らばもう1つが分かる」とから「状態方程式」とする。

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」として使えばいい。
少し実験的に決めた近似式、と考えるべき
しかし正確に決まるというわけではない。
これを決めることは「物理の目標」とも言える。



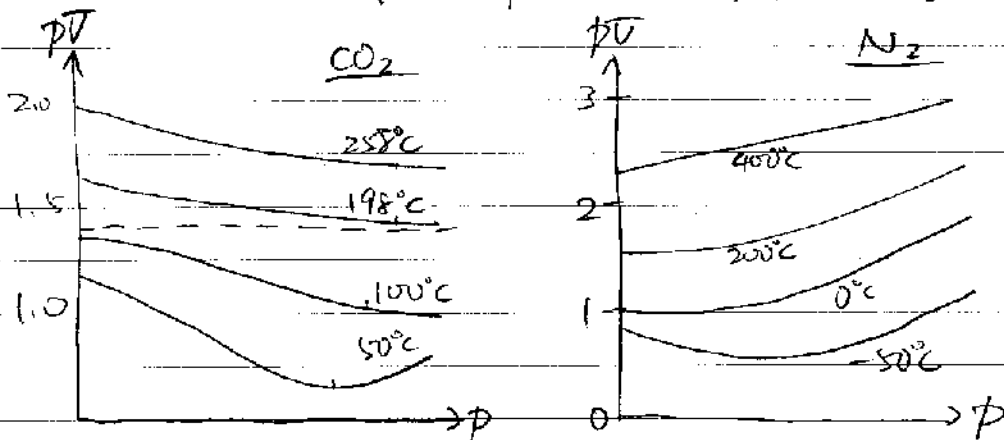
→ 3つの要因がわかる。

使える。

↑ 応用で

(2) 実在気体の状態方程式

低温, 高圧の条件では $pV = nRT$ からずれてくる。



(A) ファン・デル・ワールスの状態方程式

$pV = nRT$ から出発し, p と V に補正を加える

① (気体の体積) = (分子体積) + (すきまの体積)

分子体積は変化しないとする (各気体ごとの定数)

すきまの体積は, 気体分子の大きさから同じ法則に従う

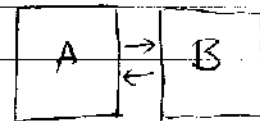
② 気体分子の相互作用

分子同士の弱い引力により凝縮しようとする



p 以外に「凝縮圧」が存在する, と考える

この凝縮圧は, $\frac{a}{V^2}$ (a は気体ごとの定数) として表す。



凝縮圧は A, B の両方の間に存在する分子数の積に比例する

とあるが, p から引く
半導体実験の結果から考えると
このように

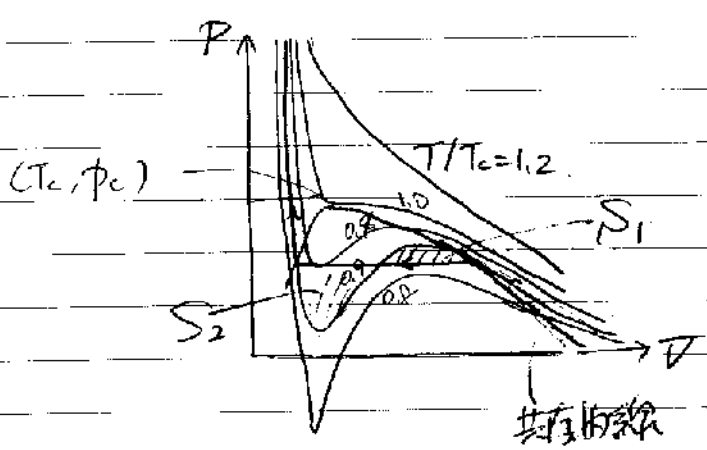
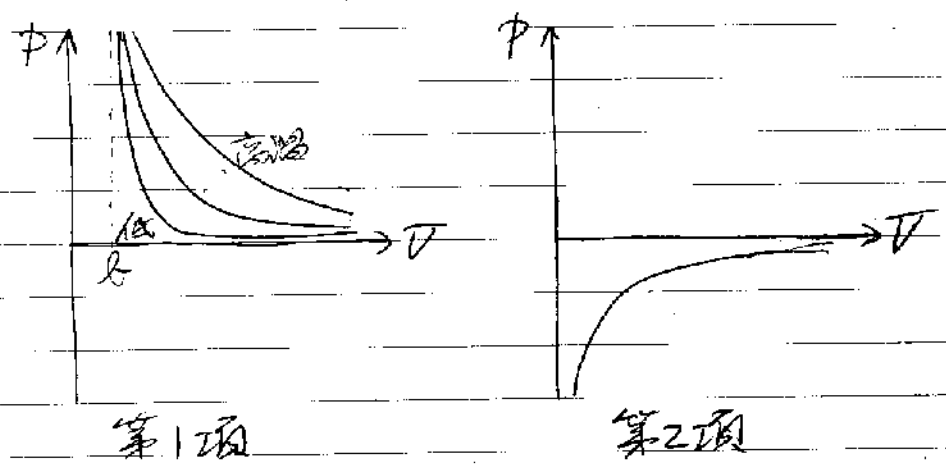
以上より ファン・デル・ワールスの状態方程式は

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.16)$$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.16)'$$

* $V \rightarrow \infty$ で理想気体になる

(1.16) の振る舞いを調べる。



偏微分を調べる
 する必要があります!

$T > T_c$ では単相減少

$T = T_c$ では (T_c, p_c) で $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = 0, (\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_T = 0$: 臨界状態

気相の圧縮係数

$T < T_c$ では途中で凝結(液化)が始まり、全部が液化

するまで圧力一定維持。そして全部液化し終わると中は急激に上昇する

(飽和蒸気圧)

$$\therefore S_1 = S_2 \text{ (マクスウェルの規則)}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\text{より、} V_c = 3b, p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$$

(a) ビリアル展開 (カズリグ・オネスの状態方程式)

→ $T \rightarrow \infty$ の極限で $pV/RT \rightarrow \infty$ となることを考慮して
 T の逆方向で展開したものを「ビリアル展開」と言う。

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right) \quad (1.15)'$$

ここで B を第2ビリアル係数, C を第3ビリアル係数とする。
 これは温度と分子間ポテンシャルの形から定まる。

例えば 図1-4 の CO_2 の pV - p 図を見ると, 温度 T が一定の時に
 pV は一定ではなしく p に依存する。そこで, pV を次の式で
 近似する。

$$pV = nRT + Bp \quad (1.14)$$

B は p - p 曲線において勾配を表す, p の増大に対応して
 B は負から正に変化するが, その途中に $B=0$ となる点がある。
 この時の温度をボイル温度と呼び, ここで (1.14) は (1.13) になる。
 (1.14) を変形すると, $n=1$ のとき

$$pV = RT + B \frac{RT}{V} = RT \left(1 + \frac{B}{V} \right)$$

↓
 理想気体の
 状態方程式

これはビリアル展開の第2項までと, $T_0 = T_0$ に
 対応する。

§1.5 熱力学的丁量

(1) 状態変数

体積: 外部状態 (気体の分子の位置) で決まる
の「外部変数」

圧力, エンタルピー: 気体分子の状態を決める「内部変数」

状態変数: 物体 or 物体系の状態を指定する物理学的丁量

例, 圧力, 温度, 体積, ...

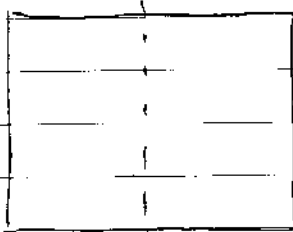
示強変数: 体系の質量を増減しても変わらない丁量

例, 温度, 圧力, 濃度, ...

示量変数: 体系の質量に比例して増加する丁量

例, 体積, 内部エネルギー, エンタルピー, ...

例示丁



熱平衡にある気体

p, V, T

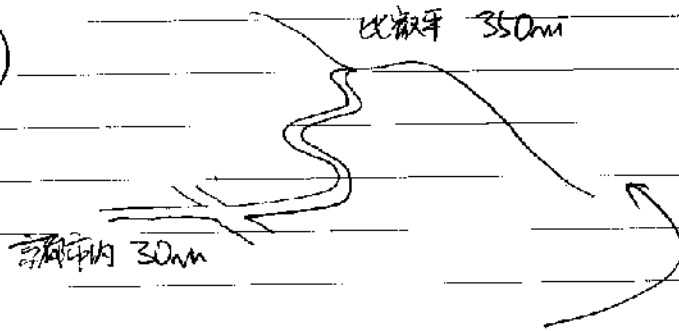
1分だけの変化: $V \Rightarrow$ 示量

" 変化なし: $p, T \Rightarrow$ 示強

(2) 状態量

状態量: 狭義の状態変数。平衡状態に「落ち付く」その状態に達する経路によらずに定まる物理量 \leftrightarrow 非状態量

例)



標高差 330m \Rightarrow 状態量
間の距離 \Rightarrow 非状態量



状態量は全微分である \Rightarrow とかいで「き」

$$dU = Pdx + Qdy \quad (1.18)$$

* 全微分

お子量 z が 2 変数関数で書けるとする。

$$z = f(x, y)$$

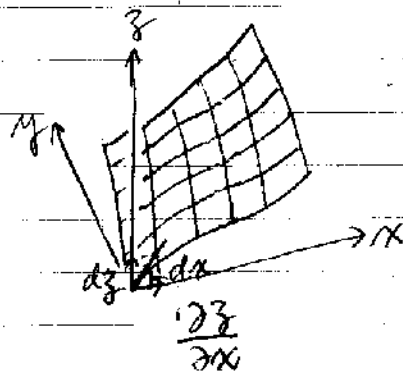
ここで y を一定にして x のみを変化させたときとすると、

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_{y=\text{const}} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

と書ける。ここで左辺を「偏微分」と呼び、次のように書く。

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

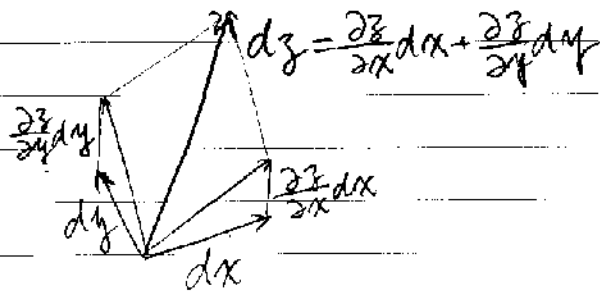
$\frac{\partial z}{\partial x}$ は $y = \text{const}$ の平面内での
勾配で、 x 方向への微小変位 dx
に対して z 方向の微小変位 dz は、



$$(dz)_{y=\text{const}} = \frac{\partial z}{\partial x} dx$$

と書ける。同様に x を一定にしたときの y 方向への微小変位を
考えると、

$$(dz)_{x=\text{const}} = \frac{\partial z}{\partial y} dy$$



以上より、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

と書ける。total 偏微係数の添字は一定にした変数

(1.18) $dU = PdX + QdY$ が全微分であるとする。

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y, \quad Q = \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X$$

P を Y で偏微分すると (1.18) が全微分であるから、 Y の偏微分が一致する。

$$\frac{\partial P}{\partial Y} = \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial Y \partial X} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right) = \frac{\partial Q}{\partial X} \quad (1.19)$$

3変数の場合 $dU = PdX + QdY + RdZ$ のとき U の全微分であるから、

[例題] $P\left(\frac{\partial Q}{\partial Z} - \frac{\partial R}{\partial Y}\right) + Q\left(\frac{\partial R}{\partial X} - \frac{\partial P}{\partial Z}\right) + R\left(\frac{\partial P}{\partial Y} - \frac{\partial Q}{\partial X}\right) = 0 \quad (1.21)$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY \quad \text{と} \quad \pm \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = -1 \quad \text{を用いる。}$$

$$dZ = 0 \quad \text{と} \quad \text{用いる。}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY = 0$$

両辺を dX で割る。

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \frac{dY}{dX} = 0$$

ここで $\frac{dY}{dX}$ は $dZ = 0$ のときの微分係数から、 $\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z$ と書ける、ゆえに

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = 0$$

左辺第一項は Z を X, Y の関数とみているから、 Y は一定なので $Z = f(X)$ と考えていることと同じ。従って

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \frac{1}{\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y}$$

と書けるので、 Z を X の関数と見ると

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = -1$$

が得られる。