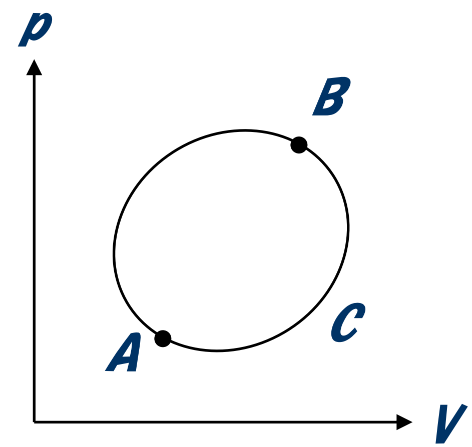
状態方程式 $f(p,V,t)=0 \Rightarrow t=t(p,V)$



$$dt = \frac{\partial t}{\partial p}dp + \frac{\partial t}{\partial V}dV$$

$$\oint_C dt = 0$$

$$\oint_C dt = \int_{A\text{左}}^{B} dt + \int_{B\text{左}}^{A} dt = \int_{A\text{左}}^{B} dt - \int_{A\text{右}}^{B} dt = 0$$

$$\therefore \int_{A\text{左}}^{B} dt = \int_{A\text{右}}^{B} dt$$

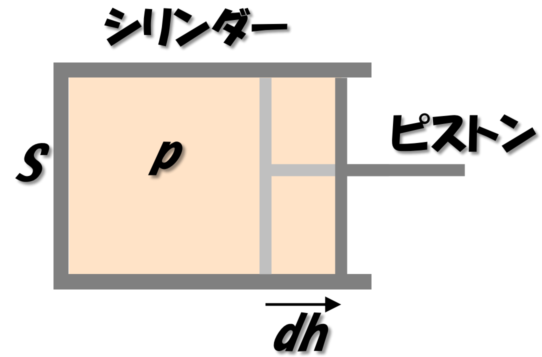
■ **温度tは経路に関係しない量である(同様にp, Vも).**

温度t, 圧力p, 体積Vは状態量

仕事ー可逆過程ー

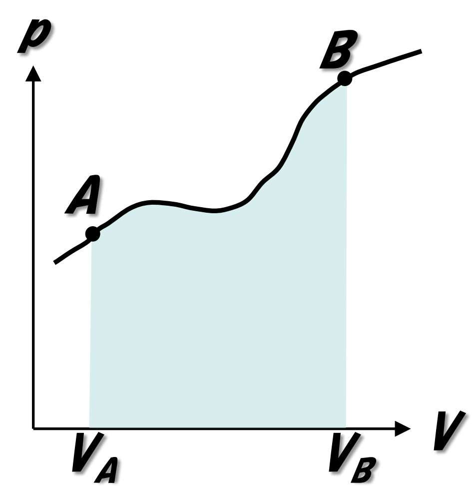
■ ピストンを dh だけ移動したとき，系が外界に対して行う仕事

$$dL = pSdh = pdV \qquad (2), (3)$$

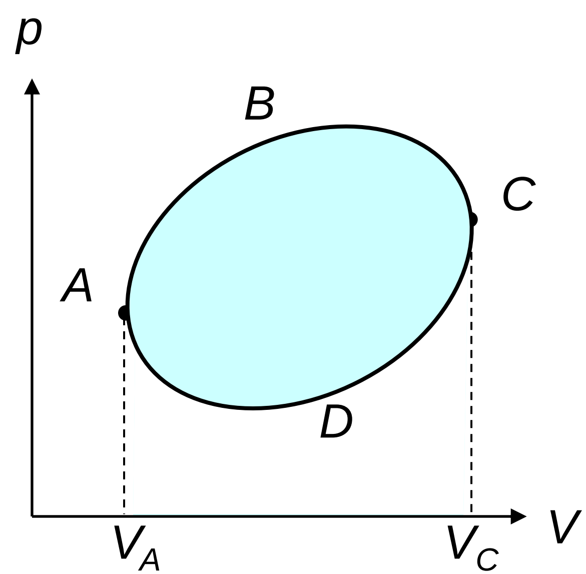


■ 有限の過程では

$$L = \int_A^B pdV \qquad (4), (5)$$



$$L=\oint_{ABCDA} pdV = \int_{V_{A\to B}}^{V_C} pdV + \int_{V_{C\to D}}^{V_A} pdV$$



$$L'=\oint_{ADCBA} pdV = -L$$

$$dL = pdV \leftarrow \boxed{dt = \frac{\partial t}{\partial p} dp + \frac{\partial t}{\partial V} dV}$$

仕事は状態量？

状態量であれば， $\oint_C dL = 0$ **でなければならない．**

一般的に， $\oint_C dL \neq 0 \rightarrow dL$ **は状態量ではない．**

dL **を通常の全微分と区別するため，** $đL,\ d'L,\ \delta L$ **と書く．**

ただし，ファルミの教科書では区別していない．

2. 理想気体(完全気体)

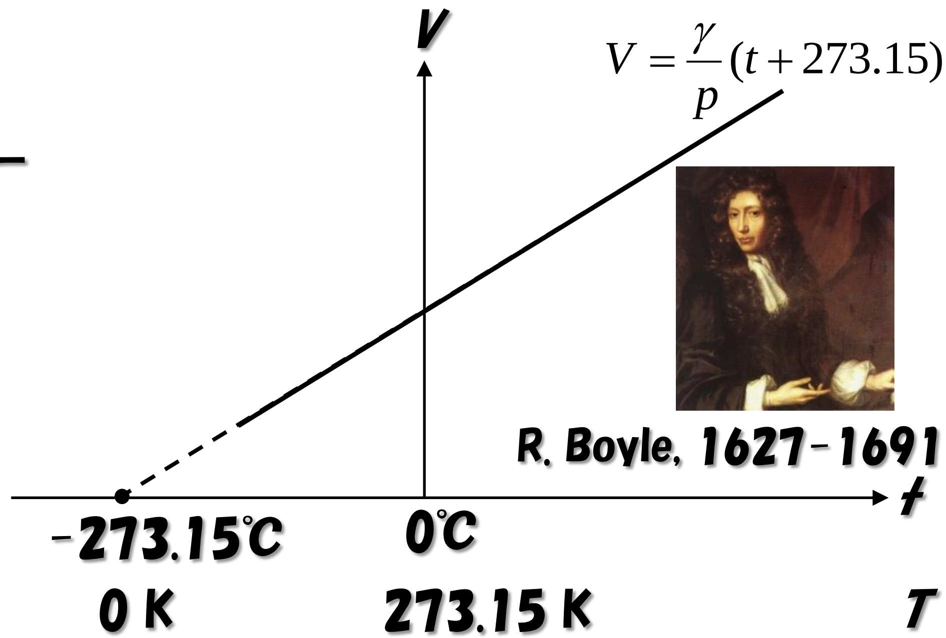
■ 十分希薄な気体の状態方程式－ボイル・シャルルの法則－

$$pV = \gamma(t + 273.15)$$

γ：比例定数

t：温度，単位は℃

1気圧における氷点と沸点を0，100とし，その間を等間隔に100等分.

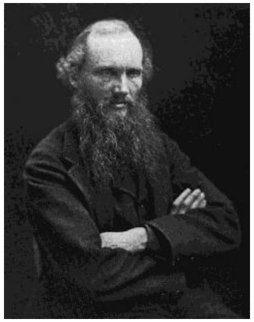


R. Boyle, 1627-1691

■ $V > 0$ ⇒ −273.15℃より低い温度は存在しない.

■ 絶対温度T 単位はケルビン [K]

$$T = t + 273.15 \quad \rightarrow \quad pV = \gamma T$$

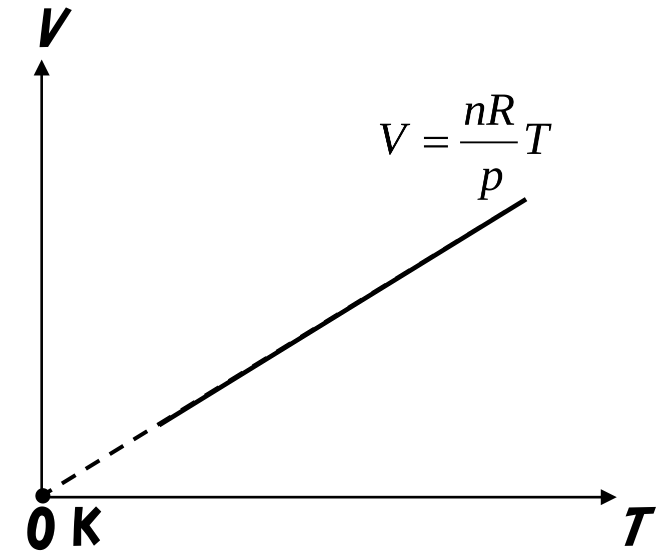


Lord Kelvin 1822-1907

現在，絶対温度の基準点は水の三重点を使用しており，その温度を273.16 Kと定義している.

■ アボガドロの法則：等温，等圧のもとでは，同体積の全ての気体は同数の分子を含む．

$$pV = \frac{m}{M} RT = nRT$$ (6)，($n=1$のとき(7))



m：気体の質量

M：気体の分子量

n：モル数　$n = m/M$

R：**気体定数**　$R = 8.314$ J/(K・mol)

1モル中に含まれる気体分子数は，種類によらず

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \ /\mathrm{mol}$$

$$pV = nN_A kT \qquad k\,(or\ k_B) = 1.3807 \times 10^{-23} \ \mathrm{J/K}$$

ボルツマン定数

分子一個当たりの気体定数

L. Boltzman
1844-1906

■ 状態方程式(6)に厳密に従う理想的な物質を，**理想気体**または完全気体と呼ぶ

■ 実際の気体は，特に低温でこの状態方程式からずれてくる．

→ ファン=デル=ワールスの状態方程式（第IV章16）

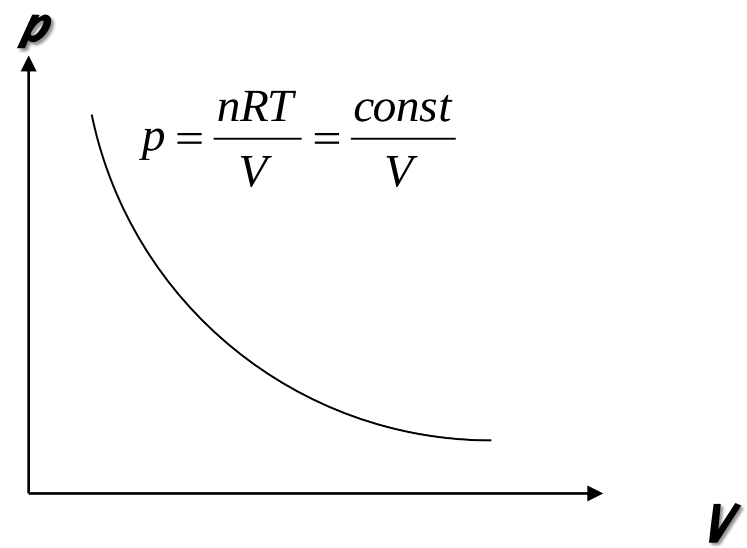
■ 気体の密度ρと圧力，温度との関係

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT} \qquad (8)$$

← (6)式より

■ 理想気体の等温過程

$$pV = const$$

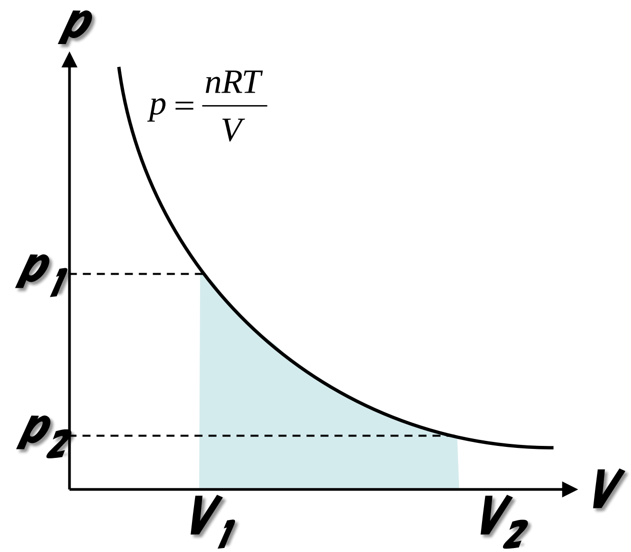


■ 等温過程での仕事

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad (9)$$



1モルの気体では $L = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ (10)

■ 等圧過程での仕事

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1)$$

■ 等積過程での仕事

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV = 0$$

■ 混合気体のおよぼす圧力

同種分子　p, T

$n_1 + n_2$
$V_1 + V_2$

$$pV_1 = n_1RT$$
$$pV_2 = n_2RT$$

$$\Rightarrow \quad pV = (n_1 + n_2)RT = n_1RT + n_2RT$$
$$V = V_1 + V_2$$

$$p_1 = n_1\frac{RT}{V},\quad p_2 = n_2\frac{RT}{V},\quad p = p_1 + p_2$$

異種分子　p, T

$n_1 + n_2$
$V_1 + V_2$

$$pV_1 = n_1RT$$
$$pV_2 = n_2RT$$

$$\Rightarrow \quad pV = (n_1 + n_2)RT$$
$$V = V_1 + V_2$$

$$p_1 = n_1\frac{RT}{V},\quad p_2 = n_2\frac{RT}{V},\quad p = p_1 + p_2$$

■ 混合気体のおよぼす圧力は，混合気体の各成分の分圧の和に等しい．

■ （定圧）熱膨張係数α，（定積）圧力係数β，（等温）圧縮率κ

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

理想気体では

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{p}\right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V}\right)_V = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial p}\frac{nRT}{p}\right)_T = \frac{nRT}{p^2 V} = \frac{1}{p}$$

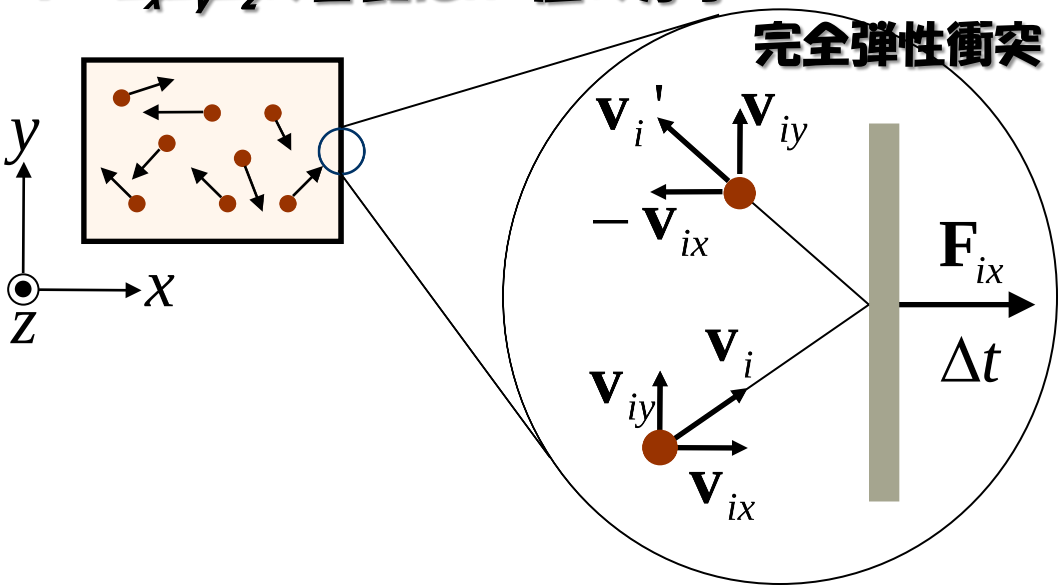
$\Rightarrow \quad \alpha = p\beta\kappa$

第1'章　気体分子運動論

■　気体分子運動論：気体分子の運動から出発して気体の性質を論ずる理論.

■　圧力と温度を分子論から導出

$V=L_xL_yL_z$の容器にN 個の分子



・1回の衝突で壁が分子から受ける力積は,

$$\mathbf{F}_{ix}\Delta t = 2m\mathbf{v}_{ix}$$

・壁が時間tの間に1分子から受ける総力積は,

$$\mathbf{F}_{ix}\Delta t \times 衝突の回数 = 2m\mathbf{v}_{ix}\frac{v_{ix}t}{2L_x}$$

・壁が1分子から受ける力は,

$$F_{ix} = \frac{m}{L_x}v_{ix}{}^2$$

・全分子から壁が受ける力は,

$$F_x = \sum_{i=1}^{N} F_{ix} = \sum_{i=1}^{N}\frac{m}{L_x}v_{ix}{}^2$$

・壁が受ける圧力は, $p_x = \frac{1}{L_y L_z} F_x = \frac{m}{L_x L_y L_z} \sum_{i=1}^{N} v_{ix}{}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^{N} v_{ix}{}^2$

同様に $p_y = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^{N} v_{iy}{}^2, \quad p_z = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^{N} v_{iz}{}^2$

・速度の平均値, また運動の等方性を使うと,

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{ix}{}^2 = \left\langle v_x{}^2 \right\rangle, \quad \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{iy}{}^2 = \left\langle v_y{}^2 \right\rangle, \quad \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{iz}{}^2 = \left\langle v_z{}^2 \right\rangle$$

$$\left\langle v_x{}^2 \right\rangle = \left\langle v_y{}^2 \right\rangle = \left\langle v_z{}^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle$$

運動の自由度が3であることに由来

$$p_x = p_y = p_z = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{1}{3} Nm \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle$$

・気体分子の運動エネルギーの和は,

$$U = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 = \frac{1}{2} Nm \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle$$

$$\Rightarrow \quad pV = \frac{2}{3} U$$

ベルヌーイの式

■ エネルギー等分配則

・気体の状態方程式とベルヌーイの式より

$$pV = RT, \quad pV = \frac{2}{3}U$$

$$\Rightarrow \quad RT = N_A kT = \frac{2}{3}U = \frac{1}{3}N_A m\left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT \quad \Rightarrow \quad \left\langle \frac{1}{2}mv_x^{\ 2} \right\rangle = \frac{1}{2}kT, \quad \left\langle \frac{1}{2}mv_y^{\ 2} \right\rangle = \frac{1}{2}kT, \quad \left\langle \frac{1}{2}mv_z^{\ 2} \right\rangle = \frac{1}{2}kT$$

運動の自由度毎に平均運動エネルギーが*kT*/2となることを示している

→ **エネルギー等分配則**

■ 温度の運動論的定義

$$\left\langle \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT$$

理想気体の運動エネルギーは温度 *T* のみの関数

10月18日　小テスト　学籍番号，学科，氏名を書かない答案はゼロ点

問題1　1気圧のもとで，0℃の理想気体が温度100℃に上昇したとき，その体積は何倍になるか有効数字2ケタで求めよ．

問題2　シリンダーとピストンからなる容器に気体1モルが入っており，以下の状態方程式に従うとする．

$$pV^{1.5} = RT$$

(1)温度T一定で，体積をVから2Vに変化したときの外界にする仕事Lは，$L = A \times \dfrac{RT}{V^{B}}$ と書ける．A，Bを数値で求めよ．

(2)定圧熱膨張係数αを求めよ．また理想気体のそれの何倍になっているか求めよ．