

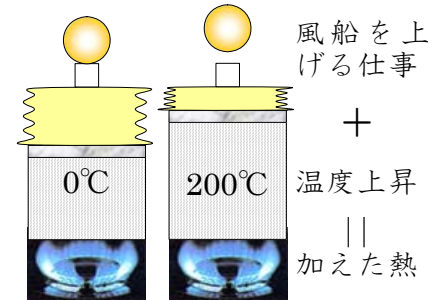
第一章 熱エネルギー保存

I. 熱力学第一法則

熱エネルギーの保存則を「熱力学第一法則」とよぶ。それは、

加えた熱 = 力学的エネルギー + 内部エネルギー + 外部へした仕事
の形式でまとめることができる。通常、熱力学を考えると、「力学的エネルギー = 0」の場合が多いので、

加えた熱 = 内部エネルギー + 外部へした仕事
である。例えば、気体が吸収した熱は、気体の温度を上げ、膨張することにより外へ仕事をする。



数式化するために、

- Q : 加えた熱
- U : 内部エネルギー
- W : 外部へした仕事

の記号を使う。それぞれ増加分として

$$d'Q, dU, d'W$$

とすると、¹ 熱エネルギー保存則は、

$$d'Q = dU + d'W$$

である。ここで、理想気体では、

$$PV = nRT, dU = \frac{3}{2}nRdT, d'W = PdV$$

であるが、例えば、

$$d'W = PdV$$

の右辺は、全微分（脚注1）になっていない。もちろん、 P が一定であると、 $P=P_0$ として、

$$d'W = PdV = P_0dV = d(P_0V)$$

になり全微分になる。ところで、これに、 $PV = nRT$ を用いると、

$$d'W = PdV \stackrel{PV=nRT}{=} \frac{nRT}{V}dV$$

になる。従って、 $d'W$ を T で割った

$$\frac{d'W}{T} = \frac{nR}{V}dV = nRd \ln V = d(nR \ln V) \quad nR: \text{は定数}$$

と全微分で書ける。² そのため、 $d'Q$ の代わりに $d'Q$ を T で割った

¹ ここで、 $d'W$ は微小量をあらわすが、全微分形ではないので、 dW と書かずに $d'W$ と表記する。ちなみに、 dU は、 $dU = dT = d\left(\frac{3}{2}nRT\right)$ なので全微分形であるが、 dU と $d'W$ の和は $d'Q$ が全微分形で書けないので $d'Q$ は全微分形になれない。また、 $dU = d'Q - d'W = a(x,y)dx + b(x,y)dy$ と書けたとき、右辺が全微分形になれる時については、「A.付録1：全微分形」を参照。

$$\frac{d'Q}{T}$$

は

$$\begin{aligned}\frac{d'Q}{T} &= \frac{dU}{T} + \frac{d'W}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} nRdT + nRd \ln V \right) = \frac{3}{2} nRd \ln T + nRd \ln V = nR \left(\frac{3}{2} d \ln T + d \ln V \right) \\ &= nR (d \ln T^{3/2} + d \ln V) = nRd \ln (T^{3/2}V) = d \left[nR \ln (T^{3/2}V) \right]\end{aligned}$$

のように全微分量になる。この量を、

$$\boxed{dS = \frac{dQ'}{T}}$$

と表し、 S を

エントロピー

と呼び、熱力学で非常に重要な物理量になる。しかし、あくまで $d'Q$ と $d'W$ は微小量なので、

$$\begin{aligned}\int d'Q &= Q \quad (\text{全投入熱エネルギー}) \\ \int d'W &= W \quad (\text{全仕事})\end{aligned}$$

は成立している。

A. 付録 1 : 全微分形

いま、微分方程式

$$df(x, y) = a(x, y)dx + b(x, y)dy$$

とする。このとき、

1) y を一定 ($dy=0$) にすると

$$df(x, y) = a(x, y)dx + b(x, y)dy = a(x, y)dx$$

なので、両辺を dx で割って

$$a(x, y) = \left. \frac{df(x, y)}{dx} \right|_{y=\text{一定}} \equiv \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$$

である。

2) x を一定 ($dx=0$) にすると、同様に、

$$df(x, y) = a(x, y)dx + b(x, y)dy = b(x, y)dy$$

² T が V の関数でないような特殊な場合は $d'W = \frac{nRT}{V}dV = nRTd \ln V = d(nRT \ln V)$ のように全微分形になれる。

一般には T が V の関数なので、 $d'W$ 全微分形になれない。従って、 $\frac{d'W}{T} = \frac{nR}{V}dV = V$ のみの関数にする。

なので

$$b(x, y) = \left. \frac{df(x, y)}{dy} \right|_{x=\text{一定}} \equiv \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$$

である。

従って、

$$\frac{\partial a(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial b(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$$

を得る、つまり、

$$\frac{\partial a(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial b(x, y)}{\partial x}$$

が全微分形になる条件である。