

熱力学的温度

温度の定義

現在の温度の定義は、平衡状態における分子の運動エネルギーを、エントロピーという統計値で微分したものである。

$$T = \frac{\Delta Q}{\Delta S}$$

S : エントロピー変化
Q : 熱量(の変化量)
T : 絶対温度

示強性……………物質の(全)量に比例しない性質。温度は示強性です。

T(絶対温度)は、 ΔQ (熱量)に比例する。熱量は、エネルギーです。
(大気・水循環が定常に行われて、 ΔS が一定ならば)気温は ΔQ (地表付近の廃熱量)に比例する。

グラフにおいて、横軸(X軸)が絶対温度ならば、縦軸(y軸)はエネルギーである。
縦軸が二酸化炭素濃度であるかのようなごまかしに、惑わされないようにして下さい。

気体の状態方程式を全微分(偏微分)することにより

$$PV = (nR)T \quad \therefore T = \left(\frac{1}{nR} \right)_{一定} PV$$

T(P,V)……………TはP,Vの関数

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

Tの微小変化は、
(Vを一定にして) TをPで微分したものに、Pの微小変化を乗じたものと
(Pを一定にして) TをVで微分したものに、Vの微小変化を乗じたものの和になる。

熱力学第一、第二法則より

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Tは、(Vが一定のとき)UをSで微分したもの
『温度とは、(体積が一定ならば)内部エネルギーをエントロピーで微分したもの』である。

エンタルピーから温度を考察してみよう

$$H = U + PV$$

H: エンタルピー

$$dH = TdS + VdP$$

Hは(S, P)を独立変数とする関数である。

エンタルピーを全微分して

$$\begin{aligned} dH &= H(S+dS, P+dP) - H(S, P) \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \\ &= TdS - VdP \end{aligned}$$

よって、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Tは、(Pが一定のとき)HをSで微分したもの
『温度とは、(圧力が一定ならば)エンタルピーをエントロピーで微分したもの』である。

Vは、(Sが一定のとき)HをPで微分したもの
『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(エントロピーが一定ならば)エンタルピーを圧力で微分したもの』である。

