

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

# 統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター 神谷利夫

フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

# 教科書

阿部 龍蔵 著

熱統計力学

裳華房 (1995/03)

¥2,800+税

ISBN-10: 4785320605

ISBN-13: 978-4785320607

1. 熱力学第一法則
2. 熱力学第二法則
3. 分子運動論
4. 熱平衡系の古典統計力学
5. 古典統計力学の応用
6. 正準集団と大正準集団
7. 熱平衡系の量子統計力学
8. 理想フェルミ気体
9. 理想ボース気体

監修 小出昭一郎・阿部龍蔵

## 熱統計力学

阿部龍蔵 著

裳華房

# 講義予定 MAT.C203 火・金 15:25~17:05

授業 10月2日(月)~11月27日(月) 10月31日(火) 金曜の授業を行う

10月27日(金), 28日(土), 30日(月) 工大祭(準備・片付け含む)のため授業休み 11月22日(水)、11月28日(火)~12月45日(月) 期末試験・補講

- |                   |   |      |
|-------------------|---|------|
| 第01回 10/4         | 熱力学の復習  | (神谷) |
| 第02回 10/8         | 気体分子運動論 Maxwell分布                             | (神谷) |
| 第03回 10/11        | Maxwell分布、古典統計力学の基礎 I (位相空間)                  | (神谷) |
| 第04回 10/15        | 古典統計力学の基礎 II<br>(微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布) | (神谷) |
| 第05回 10/18        | 正準理論、量子統計力学における等確率の原理                         | (神谷) |
| 第06回 10/22        | (Zoom予定)大正準理論、量子統計力学の基礎                       | (神谷) |
| 第07回 10/25        | 量子統計力学の基礎、古典統計力学の応用と問題                        | (神谷) |
| 第08回 10/29        | 統計分布の復習                                       | (伊澤) |
| 第09回 11/1         | 固体の比熱   | (伊澤) |
| 授業休み 11/5 (工大祭準備) |   |      |
| 第10回 11/8         | 理想Bose気体、光子と熱輻射                               | (伊澤) |
| 第11回 11/12        | 理想Fermi期待、金属中の電子                              | (伊澤) |
| 第12回 11/15        | 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング                         | (伊澤) |
| 第13回 11/19        | 相転移   | (伊澤) |
| 第14回 11/26        | 復習(統計力学全般)                                    | (神谷) |
| 第15回 12/3         | 試験  |      |

# § 1 熱力学第一法則: 復習

- 温度と熱
- 状態量と状態方程式
- 内部エネルギー
- 熱力学第一法則

# 【重要】熱力学における公理：熱力学三法則

- **熱力学第零法則**:  $T_A = T_B$  であり  $T_C = T_A$  であれば、 $T_C = T_B$   
2つの系 A, B が熱平衡にあり、第三の系 C がこのうちのいずれかと熱平衡にあれば、もう一つの系とも熱平衡にある
- **熱力学第一法則 (エネルギー保存の法則)**
  - 一般の系:  $\Delta U = Q + W$   
系に生じるエネルギー変化  $\Delta U$  は 系外とやり取りする熱  $Q$  か仕事  $W$  だけ
  - 孤立系 :  $\Delta U = 0$  (系外との  $Q, W$  のやり取りがない)  
孤立系において全エネルギー (内部エネルギー) は一定に保たれる
- **熱力学第二法則 (エントロピー増大の法則)**  
孤立系において自発変化が起こると、  
系のエントロピーはそれにより増大する:  $\Delta S > 0$
- **熱力学第三法則 (エントロピーには原点がある)**  
絶対温度が 0 K に近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。
  - 完全結晶状態 (基底状態が縮退していない) である物質について
  - 熱力学三法則の中ではもっとも妥当性が怪しい。

## 【重要】まとめ：状態変数、状態量

状態変数: マクロな系の平衡状態を一意的に規定する変数。

$$n_i, T, P, V$$

これら4種の状態変数のうち自由に変えられるのは3種だけ  
物質ごとに、 $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約がある: 状態方程式

理想気体の例:  $P(n, T, V) = nRT / V$

状態量: 系の状態を表す物理量。

$$U, S, H, F, G \text{ など}$$

- 平衡状態では、状態変数の一意的関数  $f(n_i, T, P, V)$   
(履歴に依存しない)

⇔  $W, Q$ などは履歴に依存するので状態量ではない

# 【重要】 § 1.4 熱力学第一法則

## 熱力学的エネルギー保存則

状態 A の系に仕事  $W$  と熱  $Q$  を同時に加えて状態 B に変化するとき、  
=> 内部エネルギーは  $W + Q$  だけ増加する。  
( $W, Q$  は系に加わる向きを + にとる)

$$U_B = U_A + W + Q$$

系に圧力を印加した際に  
系に加えられる仕事  $W = -P\Delta V$

# 課題回答



# 課題 2024/10/4

課題：Legendre変換と自由エネルギーの  
関係について述べよ  
数行程度の説明でよい

講義中に回答する

## 質問 2023/10/3

Q: 統計力学にはなぜ「統計」とつくのか

今日の講義が回答

Q: 授業で紹介された教科書は、購入必須でしょうか。  
それとも推奨でしょうか。

推奨と考えてください

# 質問 2023/10/3

Q: 現実世界では、限りなく可逆過程に近い現象は起こりうるのか

A: 振り子

スターリングエンジン (カルノーサイクルに最も近い)

など、エネルギー散逸がない現象は可逆過程である場合がある

ただし、厳密に可逆過程だと、

観測すら許されない・仕事を取り出すこともできない

## 第1種永久機関

外部からエネルギーを与えることなくエネルギーを取り出せる機関

熱力学第一法則を破る

## 第2種永久機関

外部からエネルギーを与えることも外部にエネルギーを与えることもなく

動く機関

熱力学第一法則は破らない

エントロピーが増える過程があれば、第二法則により実現不可

現在まで、第2種永久機関と認められたものはない

## 質問 2023/10/3

Q: 熱力学第二法則によって、過去に行けないことがわかるといっていたが、そのほかに熱力学第二法則からわかる面白い事象はありますか？

Q: 未来に行けることはありますか？

A: 今日の講義の参考スライド参照

# 課題 2024/10/8

課題1：統計分布関数はなぜエネルギーに関して指数関数の形になっているのか、  
数行以内で説明せよ

課題2：質問があれば書いてください

提出方法：T2SCHOLAR

ファイルは、一般的に読める形式であればよい。  
(JPEGなどの画像ファイルも可)

提出期限：10月10日(木) 23:59:59

## § 2 熱力学第二法則: 復習

- 可逆過程と不可逆過程
- エントロピー
- 自由エネルギー
- 平衡の条件
- 化学ポテンシャル

## § 2.2 エントロピーと第二法則: クラウジウスの原理とトムソンの原理

熱力学第一法則では説明できない経験的法則:  
熱移動の不可逆性

### ・クラウジウスの原理

- ・熱は低温部から高温部へ自発的には移動しない (2.1)  
*ex.)* 熱伝導

### ・トムソンの原理

- ・熱の全部は自発的には力学的な仕事に変わらない (2.2)  
*ex.)* 摩擦熱

(「自発的には」 = 「外部に何ら変化を残さないで」)

⇒ 熱・温度変化を支配する未知の法則がある  
熱力学第二法則

# 【重要】エントロピー

熱は自発的には高温から低温にしか移動しない

=> 数学的に表現する**状態関数**が必要: 温度に関する**単調関数**

- カルノーサイクル (可逆過程):

高温熱源  $T_1$  と低温熱源  $T_2$  の1カルノーサイクルで、  
それぞれの系に  $Q_1, Q_2$  の熱量を与える場合を考える

熱効率の定義  $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$  と

カルノーサイクルの効率  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$  より、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{クラウジウスの式})$$

- カルノーサイクルと不可逆過程

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{クラウジウスの不等式})$$

$$\text{エントロピー: } S_{\text{系}} = Q_{\text{系}} / T_{\text{系}}$$



## 【重要】 § 2.5 エントロピー増大則

エントロピー:  $S_{\text{系}} = Q_{\text{系}} / T_{\text{系}}$

**熱力学第二法則: 全宇宙のエントロピーは必ず増大する**

• 全宇宙 (= 系 + 系外)

解放系のエントロピーは減少することがある:

例: 生物は代謝によってエントロピーを外部に放出し、  
自分自身のエントロピーを減少させている

例: 「片づける」ことは、エントロピーを外部に放出している

• 断熱過程 ( $\delta Q = 0$ ), 孤立系ではエントロピー増大則が成立する

# エントロピー: 時間の矢

物理的時間: 物理方程式は可逆的 ( $F = m \frac{d^2 r}{dt^2}$ )。

過去にも未来にも行ける      ..はず？

多数の粒子が存在する場合:

統計的に、過去の状態へ戻ることがあり得なくなる

・ エントロピー増大の法則

**エントロピーにより時間の方向が限定される: 熱力学的時間**

# 時間とは何か？

- **古代の時間:**  
1年のうちのどの季節にいるかを把握し、農耕(大河の氾濫など含む)に利用  
自然現象(太陽=>1年、月=>12か月・30日)により定義される  
地域、季節によって時間は異なる(江戸時代: 昼・夜をそれぞれ6等分)。支配者は時間を支配する
- **絶対時間**(ニュートン): 物理的時間の始まり  
力学(の運動方程式)を支配する時間概念  
万人に共通
- **相対的時間**(アインシュタイン): **相対性理論における物理的時間。現代の標準**  
物理的時間は、観測者に対する運動(速度)や重力(座標系)によって異なり、  
座標変換により**時間と空間は相互に変換**される  
相対的(互いに運動しているA, Bについて、Aから観測したBの時間も、Bから観測したAの時間もお互いに遅く進む)  
相対論には「固有時間」という座標系に依存しない時間があるが、  
物理方程式を支配しているのは相対的時間

物理的時間: 物理方程式は可逆的。過去にも未来にも行ける ..はず？

- **熱力学的時間:** エントロピーにより時間の方向が限定される
- 量子力学: 観測により波動関数の収縮が起こる(波動関数の確率解釈: コペンハーゲン学説)  
=> 未来の予測は不可能?  
=> 多世界解釈
- 時間も空間も離散的?  
プランク長  $t_p = \sqrt{\hbar G/c^3} = 1.62 \times 10^{-35}$  m、プランク時間  $t_p = \sqrt{\hbar G/c^5} = 5.39 \times 10^{-44}$  s

# タイムトラベル?: 認識と時間

私たちは、3次元の空間と1次元の時間によって張られている **四次元時空**にいる

- 私たちは、どのようにして **空間の移動** を認識しているか？  
視覚、その他、外部を把握する物理現象により、位置が同じかどうかを判断する
- 私たちは、どのようにして **時間の移動** を認識しているか？  
時間が移動したことを判断できる方法が必要: 物理現象
- 私たちは、どのようにして **時間の移動方向** を認識しているか？  
乱雑さ (エントロピーの増大) を経験的に認識している？

## もし、時間が巻き戻って過去に行ったとして、認識できるか？

- 物理の方程式は可逆なので、あり得ない話ではない
- しかし、過去に戻ったとき、「現在」の記憶は残っていない。  
「現在」を認識できなければ「過去に行ったという認識」もない

タイムマシンのパラドックス:

「私」を「過去」や「未来」の一部とは独立な存在としているために生じる

## もし、私が未来に行ったとして、認識できるか？

- 時間が早送りになったとき、「早送りの時間」を「普通の時間」と区別できるか？
- 時間を飛び越えたら？ 飛び越えた時の間にも物理方程式で状態変化が起こっている？

# なぜ時間は一方向にしか進まないのか？

## 東大が解明に向け前進

～量子力学から熱力学第二法則の導出に成功

2017/9/7 PC Watch <https://pc.watch.impress.co.jp/docs/news/1079587.html>

解説記事 [http://noneq.c.u-tokyo.ac.jp/wp-content/uploads/2021/10/Kaisetsu\\_KIS2018.pdf](http://noneq.c.u-tokyo.ac.jp/wp-content/uploads/2021/10/Kaisetsu_KIS2018.pdf)

量子力学のシュレディンガー方程式などは時間反転に対して対称  
=> 熱力学第二法則を説明できない？

カノニカル分布などの統計力学の概念を使うことなく、

**多体系の量子力学**から

熱力学第二法則を導出することに成功。

さらに、「ゆらぎの定理」と呼ばれる熱力学第二法則の一般化を  
同様の設定で証明することにも成功した。

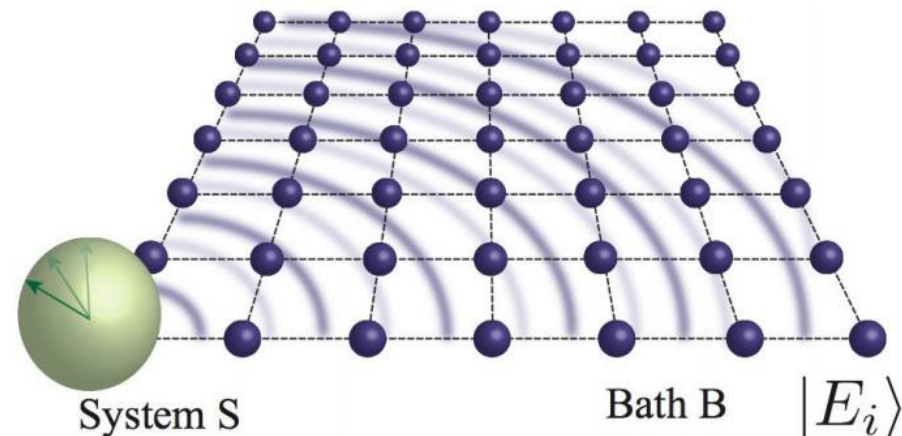
本研究の設定の模式図。

全系はシステムSと熱浴Bからなる。

熱浴の初期状態はエネルギー固有状態。

熱浴は格子上の量子多体系で、相互作用は局所的。

システムSは熱浴の一部とのみ相互作用している



## § 2.7 系内の情報だけで第二法則を知る: 自由エネルギー

温度  $T$  の熱浴 (外系) から同じ温度の系 A へ熱量  $\delta Q$  をわたす場合

**熱力学第一法則:**  $\Delta U = \delta Q + \delta W$  ( $\delta W$  は系 A に加えられる仕事)

**熱力学第二法則:** 全宇宙のエントロピー変化:  $\Delta S_{univ} \geq 0$

問題: 全宇宙のエントロピーを知ることはできない

A のエントロピー変化 :  $\Delta S$

熱浴 (外系) のエントロピー変化:  $\Delta S_{res} = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{\Delta U - \delta W}{T}$

全宇宙のエントロピー変化:  $\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{res} = \Delta S - \frac{\Delta U - \delta W}{T} \geq 0$

等温過程  $T$  では

$$-\delta W \leq -\Delta(U - TS)$$

**系 A の変数だけでわかるように変形した第二法則**

# 【重要】自由エネルギー

等温過程では  $-\delta W \leq -\Delta(U - TS)$

系Aの  $U - TS$  の減少量  $-\Delta(U - TS)$  だけを  
系外への仕事  $-\delta W$  に変換できる

$TS$  : 束縛エネルギー

$U - TS$ : 自由エネルギー

$F = U - TS$ : ヘルムホルツ (の自由) エネルギー (状態関数)

以前は「自由エネルギー」と呼ばれていたが、

IUPAC\*は1962年に「自由エネルギー」を使わないことを推奨している

*\*International Union of Pure and Applied Chemistry*

# 定圧過程: エンタルピーとギブス(の自由)エネルギー

定圧過程 ( $\Delta P = 0$ ) を考え、体積膨張以外の仕事を  $\delta W$  とする

$$\Delta U = \delta Q - P\Delta V + \delta W$$

$H = U + PV$ : エンタルピー を定義すると、

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \delta Q + \delta W$$

熱浴 (外系) のエントロピー変化

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta H - \delta W}{T}$$

全宇宙のエントロピー変化  $\Delta S_{univ}$  と系の  $\Delta S$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{res} = \Delta S - \frac{\Delta H - \delta W}{T} \geq 0$$

$$-\delta W \leq -\Delta(H - TS) = -\Delta G$$

$G = U + PV - TS$ : ギブスエネルギー



## § 2.7 平衡の条件

一般的な平衡を考える (可逆過程とは限らない)

$$\delta Q \leq TdS \quad (2.21) \quad \Rightarrow TdS - \delta Q \geq 0$$

熱力学第一法則:  $dU = -PdV + \delta Q$  (1.24)

$$\Rightarrow TdS - dU - PdV \geq 0 \quad (2.35)$$

**定温・定積条件**の場合

$$TdS - dU \geq 0 \quad \Rightarrow \quad d(TS - U) = -dF \geq 0$$

**$dF \leq 0$ : 実際の状態変化は**

**自由エネルギーが減少する方向に進む**

**$F$ が極小: 平衡**

## § 2.7 平衡の条件

定温・定圧条件の場合

$$TdS - dU - PdV \geq 0 \Rightarrow d(TS - U - PV) = -dG \geq 0$$

$$G = U + PV - TS \quad (2.31)$$

**$dG \leq 0$ : 実際の状態変化は  
自由エネルギーが減少する方向に進む**

**$G$ が極小: 平衡**

## § 2.8 化学ポテンシャル

### 粒子数が変わる場合

系:  $n$ 種類の粒子から構成され、各粒子数を  $N_1, N_2, \dots, N_n$  とする  
 ( $N_1, N_2, \dots, N_n$  は連続変数と考える)

可逆過程の熱力学第1法則  $dU = -pdV + TdS$  (2.23) を拡張

$$dU = -PdV + TdS + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.38)$$

化学ポテンシャル  $\mu_j$ :  $V, S$  を一定に保ち、  
 成分  $j$  の粒子を1個増やした時の内部エネルギーの増分

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{V, S, (N_i, i \neq j)} \quad (2.39)$$

$$\Rightarrow dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.40)$$

## § 2.8 化学ポテンシャル

### 粒子数が変わる場合

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.40)$$

同様に、

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.41)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.41)$$

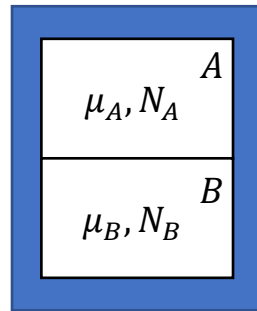
$$\mu_j = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,(N_i,i \neq j)} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,(N_i,i \neq j)} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,(N_i,i \neq j)} \quad (2.43)$$

系が一種類の粒子から構成される場合

$$G(T, p, N) = N\mu \quad (2.45)$$

## § 2.8 化学ポテンシャルと第二法則

2-12図



系AとBからなる孤立系 (箱)

1種類の粒子、粒子のやり取りがある

全粒子数は一定、温度 $T$ 、圧力 $P$ は同じ

$$dS_A = \frac{p}{T} dV_A + \frac{dU_A}{T} - \frac{1}{T} \mu_A dN_A \quad (2.46)$$

$$dS_B = \frac{p}{T} dV_B + \frac{dU_B}{T} - \frac{1}{T} \mu_B dN_B \quad (2.47)$$

孤立系なので  $dU_A + dU_B = dV_A + dV_B = 0$

全体のエントロピー変化は  $dS = dS_A + dS_B = -\frac{1}{T} (\mu_A dN_A + \mu_B dN_B)$

粒子数一定だから  $dN_A + dN_B = 0$

$$dS = -\frac{1}{T} (\mu_A - \mu_B) dN_A \geq 0 \quad (2.48)$$

粒子は化学ポテンシャルが大きい状態から小さい状態へ移動

平衡状態: 同じ粒子種の化学ポテンシャルが同じ (化学的平衡)

# 【重要】熱力学的平衡の三条件

2つの系間で以下の平衡が成立していること

1. 熱的平衡 (温度が同じ)
2. 力学的平衡 (圧力が同じ)
3. 化学的平衡 (各粒子の化学ポテンシャルが同じ)

# Legendre変換: 熱力学の独立変数

状態変数: マクロな系の平衡状態を一意的に指定する変数。

$n_i, p, V, T$  の4種類の状態変数のうち自由に換えられるのは3種だけ

束縛条件: 状態方程式

=> 独立変数は3種類

以下、 $n_i$  は変化しない場合を考える

- 独立変数は  $(p, V, T)$  のうち 2つ  
残りの1つは他の2変数の関数
- どの変数の組を選べばよいか？

Legendre変換:どの変数の組を選べばよいか？

答:問題を解くのに便利な組を選ぶことができる

多変数関数の変数は、  
Legendre変換によって  
共役な変数に変換できる



# Legendre変換: 独立変数と関数

・ 2変数の場合:  $f = f(x, y)$

$$\text{全微分形式: } df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$x, y$  を変化させた時に  $f$  の変化が定まる: **独立変数は  $x, y$**

$$df = Xdx + Ydy \text{ と置き換えると見やすくなる } (X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x)$$

ここで、関数  $g$  を  **$g = f(x, y) - xX$**  とすると、

$$dg = df - xdX - Xdx = -xdX + Ydy$$

**独立変数を  $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, y$  に置き換えた新しい関数  $g(X, y)$**

**上記の過程で独立変数を置き換える変換: Legendre変換**

( $X$  は  $x$  から導出される変数: 共役な変数)

# Legendre変換の特性

$x, y$  を独立変数とする関数  $f(x, y)$  から

$$g = f(x, y) - xX$$

の変換により、**独立変数を  $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ ,  $y$  に置き換えた関数  $g(X, y)$  が得られる**

$$df = Xdx + Ydy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dg = -xdX + Ydy = \left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X dy$$

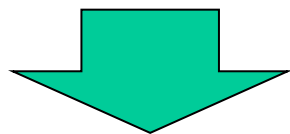
**特徴:**

- ・ 変数  $x$  を  $x$  による微分  $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$  ( $x$  の**共役変数**) を変数として置き換える

変数  $x$  を**共役変数  $X$  に置き換える変換**

- ・  $Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X$  の関係があり、

**$f(x, y)$  および  $g(X, y)$  への独立変数  $y$  の数学的寄与は等価である。**



**問題を解くのに便利な独立変数をもつ関数を選ぶ**

# Legendre変換の例: $U \Rightarrow F$

Legendre変換:  $f = f(x, y)$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = Xdx + Ydy$$

$$g = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = f(x, y) - xX$$

$$Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \text{ の関係がある}$$

例: 熱力学第一法則から  $dU(S, V) = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$

内部エネルギー  $U$  の独立変数は  $S$  と  $V$

$\Rightarrow$  独立変数  $S$  を  $T$  に変える

$$g = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \text{ で } x \Rightarrow S, y \Rightarrow V \text{ に対応。 } \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$F = U(S, V) - ST$$

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV$$

$F$  の独立変数は  $T$  と  $V$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \text{ の関係がある}$$

# 熱力学関数のLegendre変換

$p, V, T, S$  のうち2つが独立変数

(共役な変数の組  $(P, V)$  と  $(T, S)$  から、それぞれ1つずつ)

$$U = \delta Q + \delta W \quad : \quad dU(S, V) = +TdS - pdV$$

$$H = U - (-pV) \quad : \quad dH(S, p) = +TdS + Vdp$$

$$F = U - ST \quad : \quad dF(T, V) = -SdT - pdV$$

$$G = H - ST \quad : \quad dG(T, p) = -SdT + Vdp$$

	独立変数	便利な条件
$U$	$S, V$	断熱 ( $dS = 0$ ), 定積 ( $dV = 0$ )
$H$	$S, p$	断熱 ( $dS = 0$ ), 定圧 ( $dp = 0$ )
$F$	$T, V$	定温 ( $dT = 0$ ), 定積 ( $dV = 0$ )
$G$	$T, p$	定温 ( $dT = 0$ ), 定圧 ( $dp = 0$ )

定温・定圧条件の問題を  $U$  を使って解いても構わないが、余計な計算が増える

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R \quad (pV = RT)$$

# 【重要】まとめ：自由エネルギー

## 自由エネルギー：

- 平衡状態を決める ( $\Delta G = 0$ )
- 状態変化の方向を決める ( $\Delta G < 0$ )
- $-\Delta G$  は系外へ行える最大仕事を与える
- 状態変数の束縛条件により、異なる自由エネルギーが対応する

$V, Q$ 一定 (定積・断熱)	: 内部エネルギー	$U$
$P, Q$ 一定 (定圧・断熱)	: エンタルピー	$H = U + PV$
$V, T$ 一定 (定積・定温)	: Helmholtzエネルギー	$F = U - TS$
$P, T$ 一定 (定圧・定温)	: Gibbsエネルギー	$G = U + PV - TS$
$P, T, \mu$ 一定 (定圧・定温・ $N$ 可変) など	: ゼロポテンシャル	$G^* = G + \mu N$

- どの自由エネルギーを使っても、問題は解ける (Legendre変換)。  
対象の問題を解きやすい自由エネルギーを選べばいい。

# 準静的過程、可逆過程、不可逆過程

## 準静的過程

系が熱力学的平衡の状態を保ったまま、ある状態から別の状態へと(ゆっくり)変化する過程

【非常に重要】状態方程式は熱平衡状態、準静的過程で成立  
真空中への気体の拡散などには使えない

## 可逆過程

ある系の状態が別の状態に変化したとき、外部と系との間でやり取りした熱と仕事を元に戻して、外部に何ら変化を残さずに系を元の状態に戻すことができる過程

- ・ 変化の途中において、系内および系外との間で熱平衡(外温=内温)、力学的平衡(外圧=内圧)、化学的平衡(化学ポテンシャルが同じ)が保たれていることが必要。
- ・ 準静的過程でエネルギー散逸がなければ可逆過程

## 不可逆過程

実際の過程では、外圧 $>$ 内圧となり、系外がした仕事は系におよぼした仕事よりも大きいため、系外がした仕事の一部は損失になる。

外温と内温が違う場合に熱の出入りがあるとエントロピーが増大するので、これも不可逆過程

# 補足資料

## § 2.7 熱力学関数の関係式

$$U(T, V): dU = dq - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

体積一定であれば、 $\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 、定積比熱  $C_V$  の定義： $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$H(T, p): dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

圧力一定であれば、 $\frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 、定圧比熱  $C_p$  の定義： $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

このとき  $C_p$  が一定の温度範囲内では、 $dH = C_p dT$  から  $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = C_p \Delta T = q_p$  である。つまり、温度を  $\Delta T$  変えるのに必要な熱量が  $C_p$  から計算できることになる。

熱力学エネルギー関数

$$U(S, V): dU = TdS - pdV, \quad H(S, p): dH = TdS + Vdp$$

$$F(T, V): dF = -SdT - pdV, \quad G(T, p): dG = -SdT + Vdp$$

マクスウェルの関係式(Maxwell relationship) (マクスウェルの関係 (Maxwell relations))

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

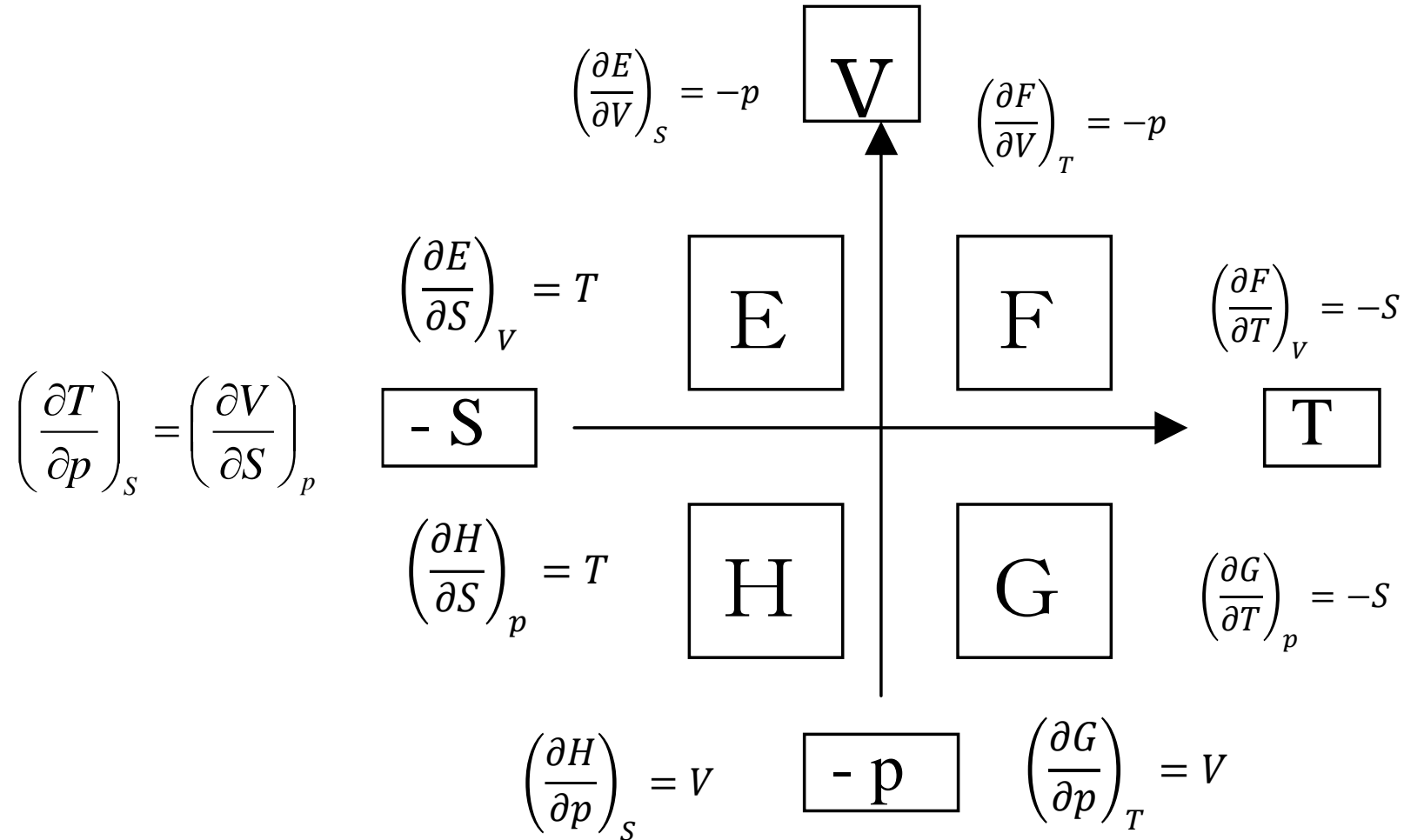
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$



# 熱力学関数の関係図の覚え方

昔の教科書に多く使われていた内部エネルギーの記号  $E$  とヘルムホルツエネルギーの記号  $F$  を使うと、簡単な規則で覚えることができる。

- ・ 中央のエネルギー関数は、第2象限から時計回りにアルファベット順 ( $E, F, G, H$ ) に並べる。
- ・ 共役な状態変数  $S-T$  と  $p-V$  で横軸、縦軸を描き、始点にはマイナスをつける ( $-S, -p$ )。



# 統計力学と場の量子論

R.P. Feynmanの経路積分量子化

K. Wilsonの繰り込み群

- 統計力学と場の量子論はある意味で等価である
- 離散的な時空の上で定義した場の量子論は、形式的に統計力学とみなせる
- その仮想的な統計力学の(2次以上の)相転移点が連続時空の場の量子論に対応する

富谷昭夫、これならわかる機械学習入門 (講談社、2021) p.209

第10章 Column「統計力学と場の量子論」

K.G. Wilson and J. Kogut, “The renormalization group and the  $\epsilon$  expansion”, Phys. Rep. 56, 1-61, 1979

園田英徳、今度こそわかるくりこみ理論 (講談社、2014)

新井朝雄、河東泰之、原隆、廣島文生、量子場の数理 (数学書房、2014)

# まぎらわしい 用語のまとめ

# 系と熱、エネルギー、物質の出入り

	熱 (エントロピー)	仕事 (エネルギー)	物質
孤立系	不可	不可	不可
断熱系	不可	可	不可
閉鎖系	可	可	不可
開放系	可	可	可

# 準静的過程、可逆過程、不可逆過程

## 準静的過程

系が熱力学的平衡の状態を保ったまま、ある状態から別の状態へと(ゆっくり)変化する過程

【非常に重要】状態方程式は熱平衡状態、準静的過程で成立  
真空中への気体の拡散などには使えない

## 可逆過程

ある系の状態が別の状態に変化したとき、外部と系との間でやり取りした熱と仕事を元に戻して、外部に何ら変化を残さずに系を元の状態に戻すことができる過程

- ・ 変化の途中において、系内および系外との間で熱平衡(外温=内温)、力学的平衡(外圧=内圧)、化学的平衡(化学ポテンシャルが同じ)が保たれていることが必要。
- ・ 準静的過程でエネルギー散逸がなければ可逆過程

## 不可逆過程

実際の過程では、外圧 $>$ 内圧となり、系外がした仕事は系におよぼした仕事よりも大きいため、系外がした仕事の一部は損失になる。

外温と内温が違う場合に熱の出入りがあるとエントロピーが増大するので、これも不可逆過程

# 断熱過程

## 断熱過程

変化の過程で、外部との熱のやりとりがない過程

$$\delta Q = dU + \delta W = 0$$

## 準静的断熱過程

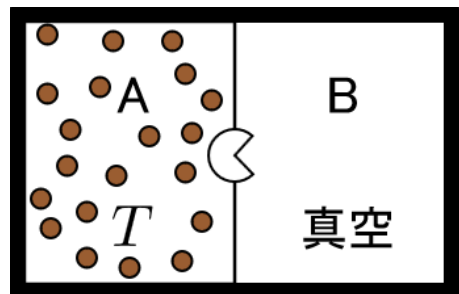
外部と**仕事のやりとりのみ**が存在する**準静的**な過程。  
この時、過程は可逆である。

可逆な過程なので  $dS = \delta Q/T$ , 断熱過程なので  $\delta Q = 0$  より、  
 $dS = 0$  : 「**等エントロピー過程**」とも呼ばれる

例：カルノーサイクルの断熱過程

# 準静的変化でない例: 断熱自由膨張

熱の出入りの無い系において、  
気体分子の移動できる体積のみが急激に広がるような現象



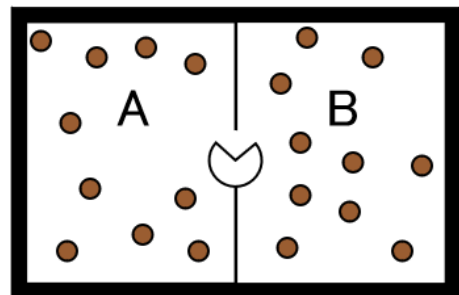
断熱材

系Aと系Bを仕切っていたコックを開いて、粒子が自由に行き来できるようにする。  
系Bは真空なので系Aの粒子が系Bに移動する時には仕事をしない  $\Rightarrow \delta W = 0$ 。

断熱条件により、 $\delta Q = 0$ 。

熱力学第1法則より  $dU = 0$ 。

結果、温度は変化しない。



**断熱自由膨張は準静的な変化ではないので、  
状態方程式が使えない。**

※  $PdV + VdP = nRdT$  が成立しない

$\Rightarrow$  **断熱自由膨張ではポアソンの関係式**

**$PV^\gamma = const, TV^{\gamma-1} = const$ が成立しない**

体積は変化しているが温度は変わっていないことから  
確認できる。

# 準靜的斷熱過程



## § 1.6 (準静的)断熱変化

断熱変化・断熱過程: 系外と熱の出入りがない状態変化

温度が変わる: 定温過程と対

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \quad (1.39)$$

$$\Rightarrow dV = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}{\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]} dT \quad (1.40)$$

温度を  $dT$  変化させたときの体積変化  $dV$  が計算できる

この微分方程式を適当な初期条件で解けば、温度  $T$  における体積  $V(T)$  がわかる

## § 1.6 (準静的)断熱変化

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \quad (1.39)$$

を適当な初期条件で解けば、温度  $T$  における体積  $V(T)$  がわかる

**理想気体の場合**  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

定積比熱  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  を (1.39)式に代入して

$$C_v dT + P dV = 0$$

1モルの場合  $P = RT/V$  から、 $C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0$

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.42)$$

この微分方程式を解いて  $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.43)$$

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (1.44)$$

$$\gamma = C_p/C_v: \text{比熱比} \quad (1.41)$$

# § 1.6 準静的断熱変化

- $TV^{\gamma-1} = \text{const.} (\gamma - 1 > 0)$
- $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$   
 $\Rightarrow \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1}$

**断熱圧縮**  $V_0/V_1 > 1$

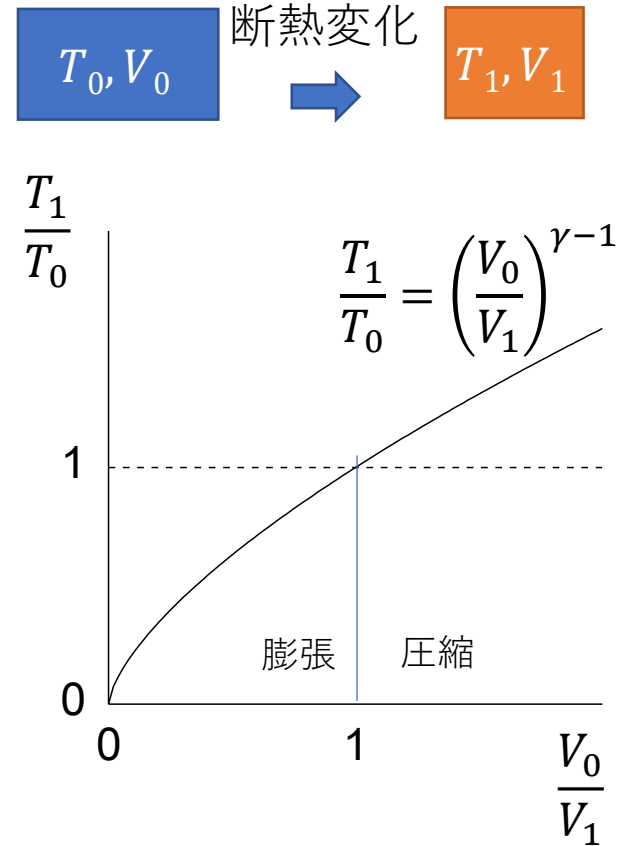
$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} > 1$$

→ **温度が上がる**

**断熱膨張**  $V_0/V_1 < 1$

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} < 1$$

→ **温度が下がる**



## § 1.6 断熱線と等温線

断熱変化  $PV^\gamma = \text{const.} (\gamma > 1)$

等温変化  $PV = \text{const.}$

$(V_0, P_0)$  で交差

**断熱線**

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$$

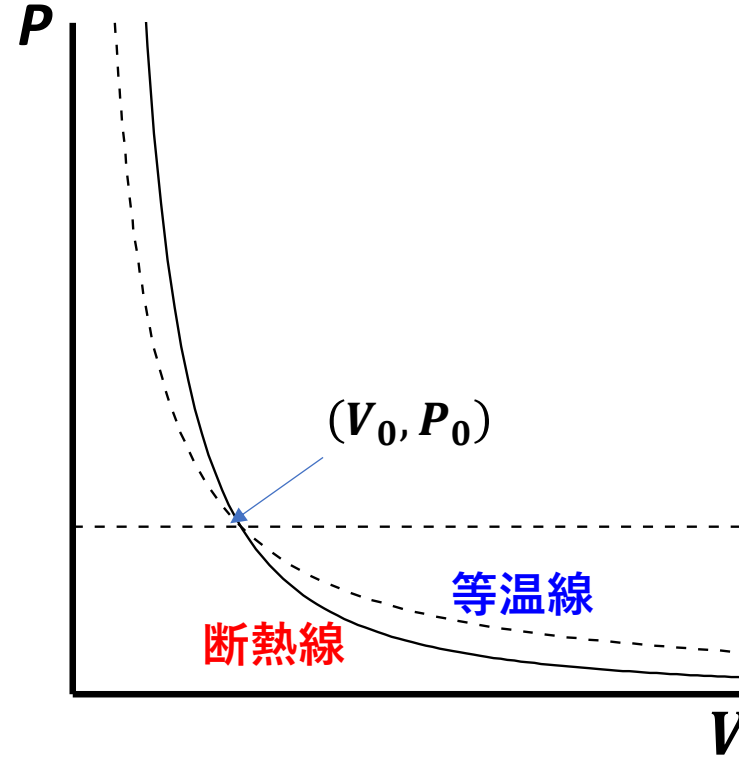
$$P = P_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^\gamma$$

**等温線**

$$PV = P_0V_0$$

$$P = P_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)$$

1-7図 断熱線と等温線



**断熱線の変化は等温線よりも急峻**

## § 1.6 準静的断熱変化

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \quad (1.39)$$

を適当な初期条件で解けば、温度  $T$  における体積  $V(T)$  がわかる

**理想気体の場合**  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

定積比熱  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  を (1.39) 式に代入して

$$C_v dT + P dV = 0$$

1モルの場合  $P = RT/V$  から、 $C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0$

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

比熱比  $\gamma = C_p/C_v$  を定義すると (1.41)

$\gamma = 5/3$  : 単原子分子(He, Ne,...)

$\gamma = 7/5$  : 2原子分子(H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>,...)

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.42)$$

この微分方程式を解いて

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.43)$$

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (1.44)$$

ポアッソンの法則

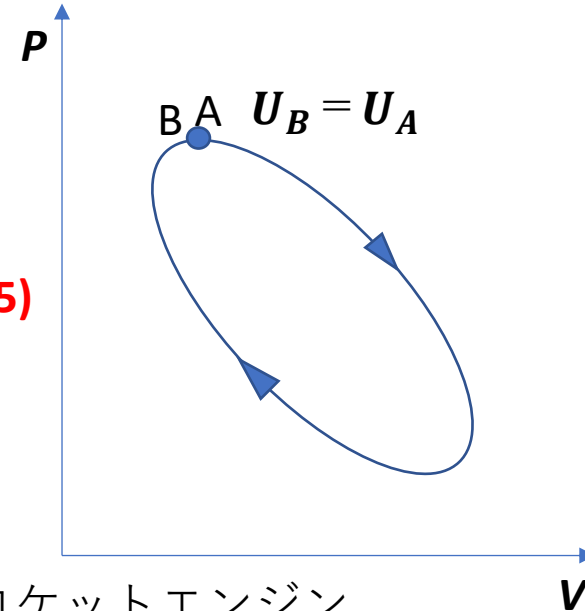
# カルノーサイクル

# § 1.7 カルノーサイクル

**サイクル:** ある一つの状態から出発して、  
再びその状態に戻る一回りの状態変化

終状態 = 始状態 ( $U_B = U_A$ )

**熱力学第一法則 (1.21):**  $W + Q = U_B - U_A = 0$  (1.45)



**熱機関:** 熱を仕事に変える装置

蒸気機関、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ロケットエンジン

**作業物質:** 熱機関に利用される物質

水蒸気、フロン (Hydro Chloro Fluoro Carbon, フロン規制前の空調)、  
代替フロン (Hydro Fluoro Carbon, 空調) など

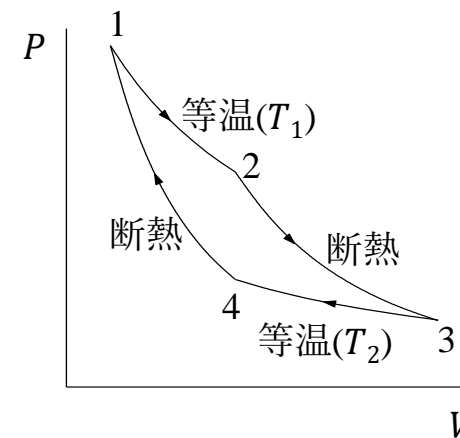
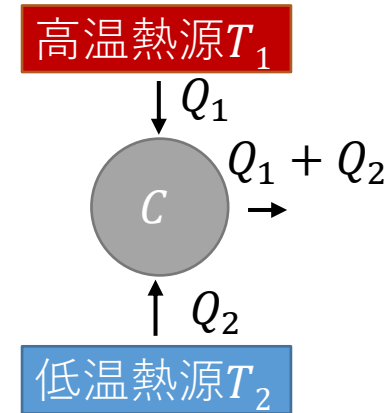
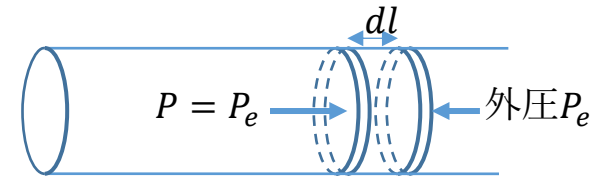
## カルノーサイクル

理想気体を作業物質とする理想的な熱機関  
準静的過程のみで構成

# § 1.7 カルノーサイクル

- $n$ モルの理想気体を封入した摩擦のないシリンダーを考える
- 今までに出てきた等温過程と断熱過程で、準静的なサイクルの思考実験をする
- 熱源として、高温熱源  $T_1$  と低温熱源  $T_2$  を用意する
- 熱サイクルとして、
  - 1→2) 高温熱源による等温膨張
  - 2→3) 断熱膨張 (理論的に扱いやすい)
  - 3→4) 低温熱源による等温収縮
  - 4→1) 断熱圧縮

を考える。





# § 1.7 カルノーサイクル (理想的な可逆熱機関)

1 → 2: 等温膨張

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV =$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (1.46)$$

気体は高温熱源から  $Q_1$  の熱量をうけとる

2 → 3: 断熱膨張

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow W = U(T_2) - U(T_1)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

3 → 4: 等温圧縮

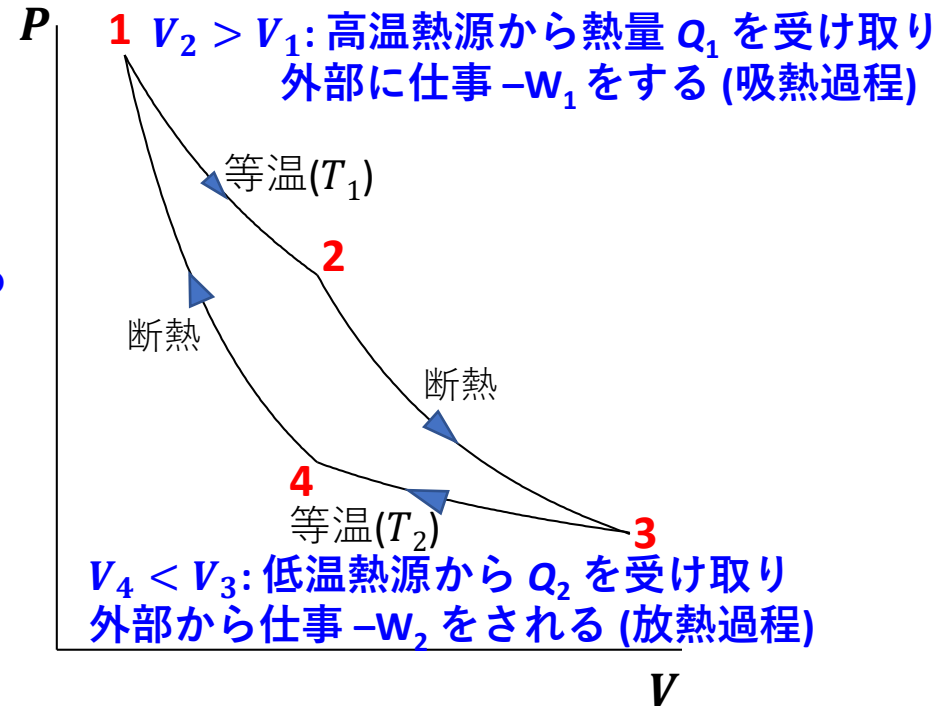
$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_2 = -W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (1.48)$$

気体は低温熱源へ  $|Q_2| = -Q_2$  の熱量を放出

4 → 1: 断熱圧縮

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow W = U(T_1) - U(T_2)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1.47)$$



1サイクルが完了:

始状態も終状態も同じ

$$\Delta U = W + Q = 0$$

系が外部にした仕事  $-W$  は

系が吸収した総熱量  $Q = Q_1 + Q_2$  に等しい

$$-W = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$= nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.49)$$

# § 1.7 カルノーサイクル

- カルノーサイクルは「準静的」な熱機関  
=> 可逆過程である

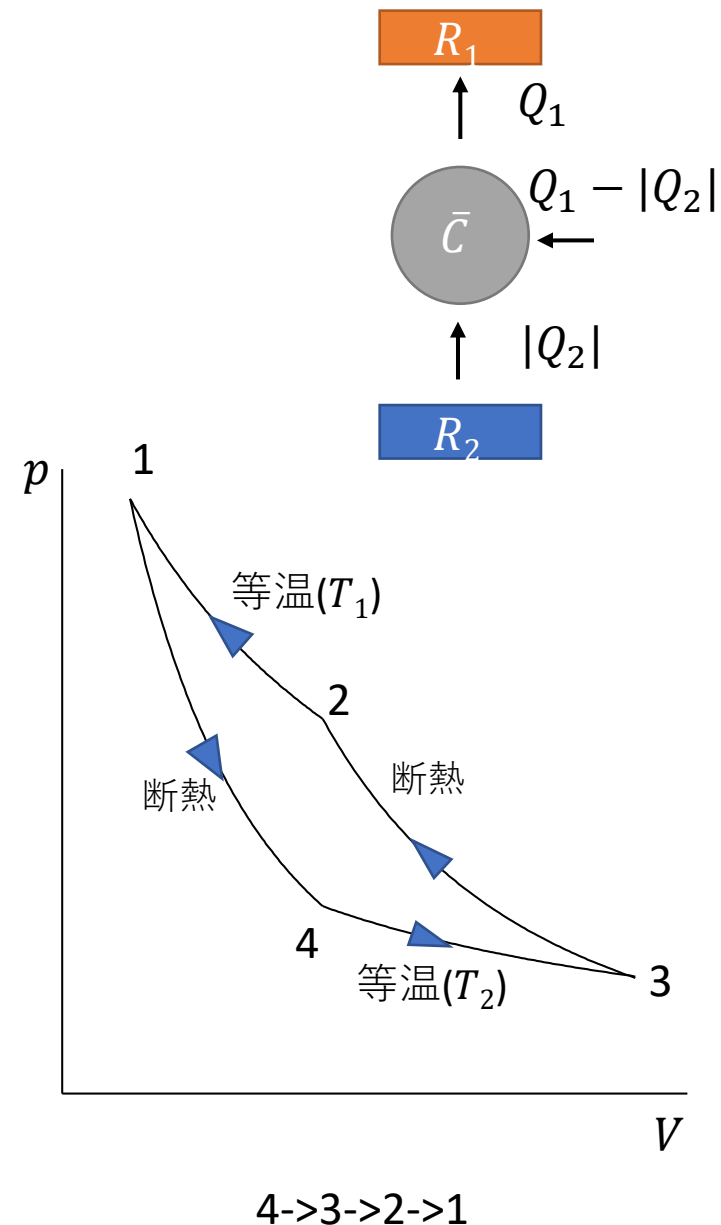
証明: カルノー効率を表す二つの式

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \text{ より、}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{クラウジウスの式})$$

エントロピーの増大がない。可逆過程である。

- 実際の熱機関の効率はカルノーサイクルを超えられない
- 逆カルノーサイクル (カルノー冷凍機)
  - 作業物質の外部から  $Q_1 - |Q_2|$  の仕事をする  
ことで、低温熱源から  $|Q_2|$  の熱を奪い、  
高温熱源に  $Q_1$  の熱を与える。
  - $Q_1, Q_2$  の符号が反転  
(状態変化の向きを逆転させると符号も反転)



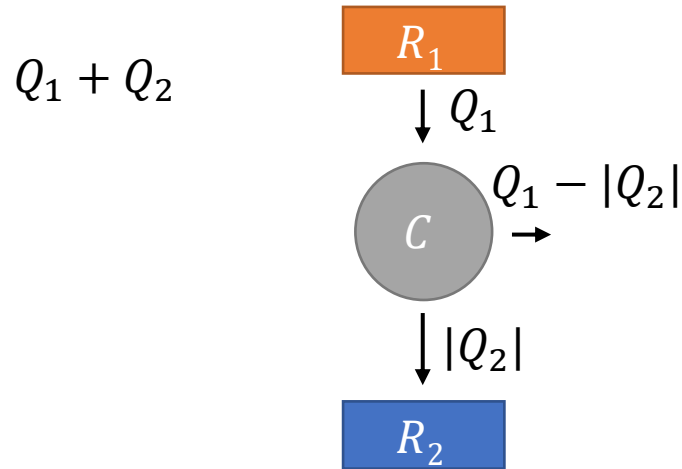
# § 1.7 カルノーサイクル

1サイクル: 高温熱源から  $Q_1$  を受け取るが、  
外部にする **仕事  $-W = Q_1 - |Q_2|$**  は  
低温熱源に捨てた  $Q_2$  分だけ小さい

**効率  $\eta$**

熱量  $Q_1$  のうち、何%が仕事として役に立ったかを示す量

1-9図 カルノーサイクル  
における熱量の授受



(b)

$R_1$  から熱量  $Q_1$  を受け取り、  
 $R_2$  に熱量  $Q_2$  を捨てることで  
仕事  $-W = Q_1 - |Q_2|$  に変える

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (1.50)$$

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.51)$$

熱機関は **高温熱源の温度が高く、  
低温熱源の温度が低いと  
効率が悪い**

問 1000 K の高温熱源と 300 K の低温熱源の間で働くカルノーサイクルの効率は？

$$\eta = \frac{1000 - 300}{1000} = 70\%$$

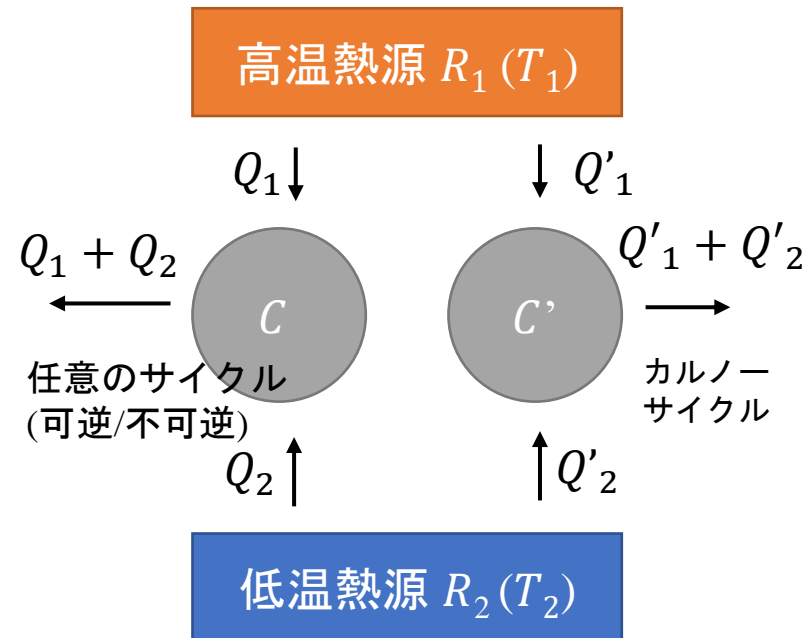
- ・ 可逆・不可逆サイクルの  
数学的表現
- ・ エントロピーの発見・導出

## § 2.3 可逆・不可逆サイクルの数学的表現

$C$ : 任意のサイクル

$C'$ : カルノーサイクル

2-5図 可逆サイクルと  
不可逆サイクル



1サイクルで外部にする仕事

$$C: W_C = Q_1 + Q_2 \quad C': W_{C'} = Q'_1 + Q'_2$$

$$W = Q_1 + Q_2 + Q'_1 + Q'_2$$

- ・ 仮定:  $R_2$ に変化が起こらないように $Q'_2$ を設定

$$Q_2 + Q'_2 = 0 \quad (2.3)$$

- ⇒  $R_1$ は熱量 $Q_1 + Q'_1$ を失い、  
外部に $Q_1 + Q'_1$ の仕事をしたことになる

- ・ トムソンの原理: 熱の全部は仕事に変わらない:

$$Q_1 + Q'_1 \leq 0 \quad (2.4)$$

でなければならない

⇒  $|Q_1 + Q'_1|$ の仕事が熱に変換された

$C$ が可逆サイクルの場合:

- ・ 逆向きの状態変化が可能であり

$$Q_1 + Q'_1 \geq 0$$

$Q_1 + Q'_1 \leq 0$ と両立するには

**$Q_1 + Q'_1 = 0$ : 可逆過程の条件**

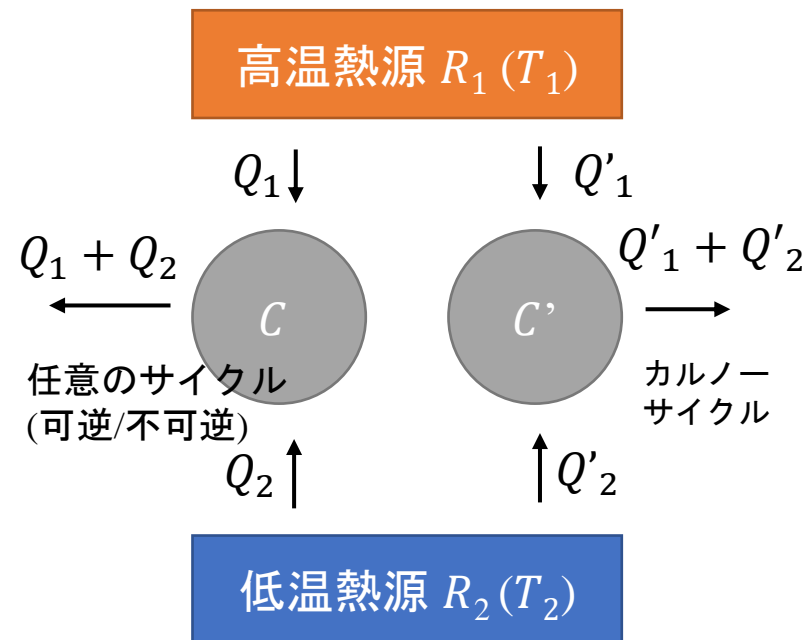
- ・  **$Q_1 + Q'_1 < 0$ : 不可逆過程**

## § 2.3 可逆・不可逆サイクルの数学的表現

$C$ : 任意のサイクル

$C'$ : カルノーサイクル

2-5図 可逆サイクルと  
不可逆サイクル



- $C'$ はカルノーサイクルだから  
クラウジウスの式 (1.52) が成立

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0 \quad (2.5)$$

- $Q_2 + Q'_2 = 0 \Rightarrow Q'_2 = -Q_2$  を代入

$$\frac{Q'_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow Q'_1 = \frac{T_1 Q_2}{T_2}$$

- $Q_1 + Q'_1 \leq 0$  に代入すると ( $T_1 > 0$ )

$$Q_1 + \frac{T_1 Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2.6)$$

クラウジウスの不等式

- $C$ が外部に仕事をするから  $Q_1 > 0$  ( $T_2 > 0$ )

$$\frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$$

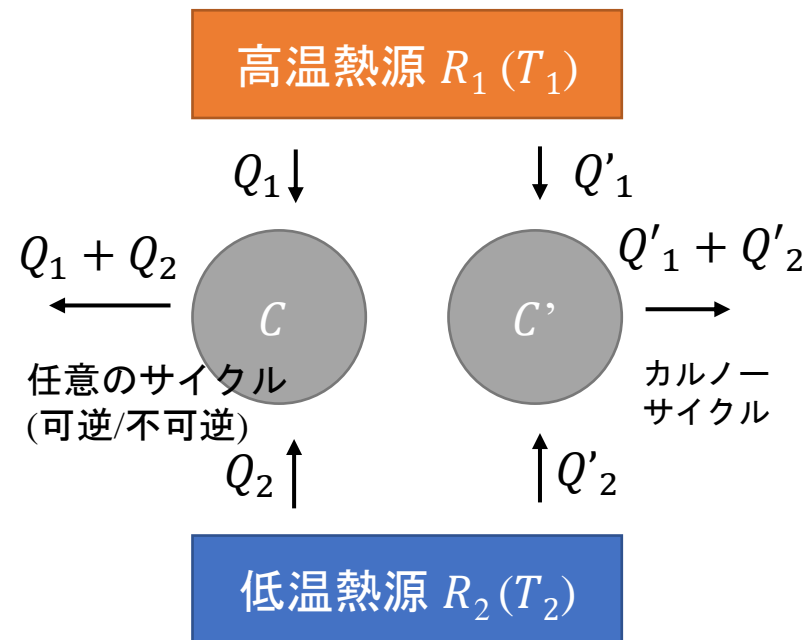
- 効率  $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$  (2.7, 8)

## § 2.3 可逆・不可逆サイクル: まとめ

$C$ : 任意のサイクル

$C'$ : カルノーサイクル

2-5図 可逆サイクルと  
不可逆サイクル



あらゆる過程 (トムソンの原理)

$$Q_1 + Q'_1 \leq 0 \quad (2.4)$$

可逆過程

$$Q_1 + Q'_1 = 0$$

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0 \quad (2.5)$$

$$\text{効率 } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.7, 8)$$

不可逆過程

$$Q_1 + Q'_1 < 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (2.6)$$

$$\text{効率 } \eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

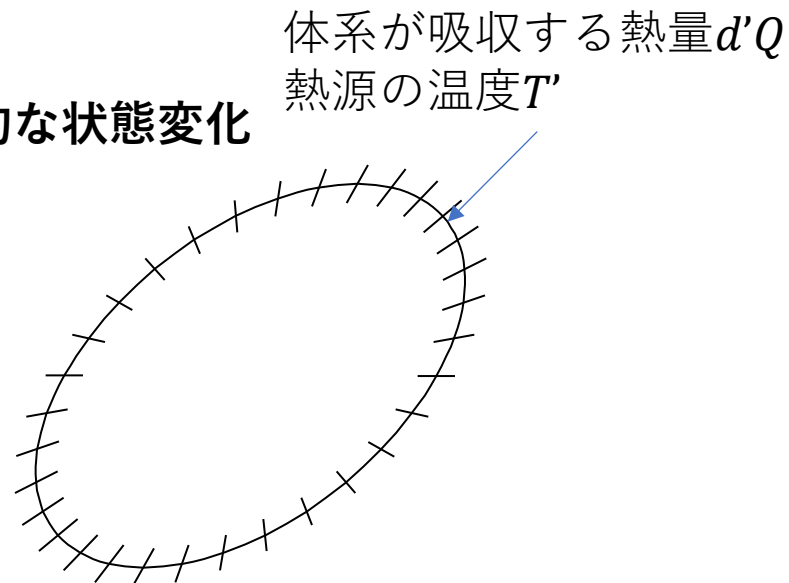
## § 2.4 連続的な状態変化

### 連続的に温度が変わる熱源との熱交換のサイクル

- 1 サイクルを閉曲線として、小部分に分割
- 小部分
  - 吸収する熱量  $\delta Q$
  - **熱源の温度  $T'$  (一般の場合、系の温度  $T$  とは異なる)**
- クラウジウスの不等式を適用すると経路積分

$$\oint \frac{\delta Q}{T'} \leq 0 \quad (2.12)$$

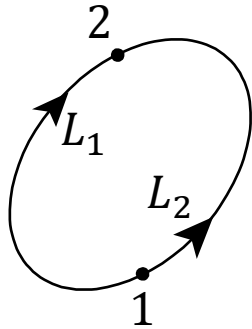
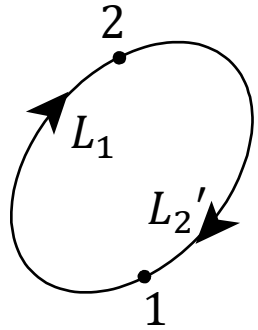
2-8図 連続的な状態変化





## § 2.5 エントロピー

2-9図 可逆過程で2通りの経路を考える



可逆サイクルを考える: 系の温度  $T =$  熱源の温度  $T'$

- 順経路: 状態1  $\Rightarrow L_1 \Rightarrow 2 \Rightarrow L_2' \Rightarrow$  状態1

$$\oint \frac{\delta Q}{T'} = 0 \Rightarrow \int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{L_2'} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2.13)$$

- 逆経路: 状態1  $\Rightarrow L_2 \Rightarrow 2 \Rightarrow L_1 \Rightarrow$  状態1

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (2.14)$$

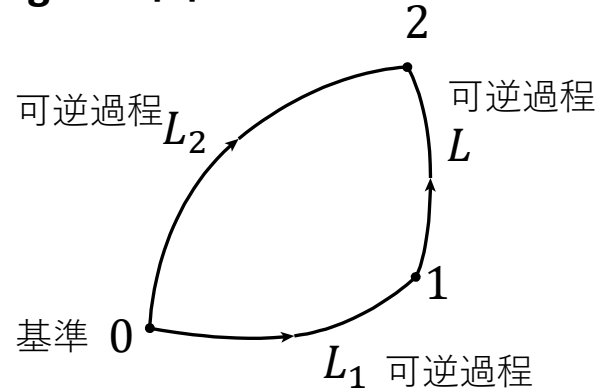
(2.14)の積分は、状態1,2のみで決まり、経路に依存しない  
 $\Rightarrow$  状態量である

適当に基準状態 0 を決めて、状態  $0 \Rightarrow 1, 0 \Rightarrow 2$  の可逆過程で  
 以下の量を見ると、経路に依存しない状態量になる

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} = S(1), \int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = S(2) \quad S: \text{エントロピー}$$

## § 2.5 エントロピー

Fig.2-10図



### エントロピー $S$

$$\int_{L_1} \frac{d'Q}{T} = S(1), \quad \int_{L_2} \frac{d'Q}{T} = S(2) \quad (2.16)$$

$$\int_{L_1} \frac{d'Q}{T} + \int_L \frac{d'Q}{T} = \int_{L_2} \frac{d'Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_L \frac{d'Q}{T} = S(2) - S(1) \quad (2.17)$$

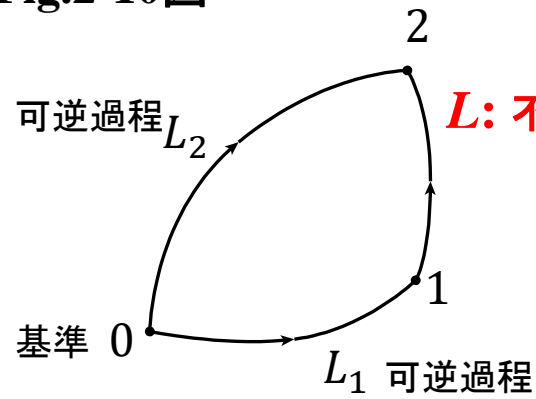
2が1に限りなく近づく極限を考える

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.18)$$

$$(dV = -\frac{d'W}{p} \text{ に似ている})$$

## § 2.5 不可逆変化とエントロピー

Fig.2-10図



$L$ : 不可逆過程  $\Rightarrow$  系の温度  $T \neq$  熱源の温度  $T'$

$$\int_{L_1} \frac{d'Q}{T'} + \int_L \frac{d'Q}{T'} - \int_{L_2} \frac{d'Q}{T'} < 0$$

$$\Rightarrow S(1) + \int_L \frac{d'Q}{T'} - S(2) < 0$$

$$\Rightarrow \int_L \frac{d'Q}{T'} < S(2) - S(1) \quad (2.19)$$

$$\frac{\delta Q}{T'} < dS \quad (2.20)$$

( $T'$ : 熱源の温度)