

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
(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 | |

評価方針 (前半 神谷担当分)

評価

- ・ 講義終了時に出すレポート課題
 - ・ 他の人と相談すること、ChatGPTなどを利用するのはOK
 - ・ ただし、主部分がコピーの場合、また、提出者が理解していないと判断したら未提出扱いとする
- ・ 期末試験

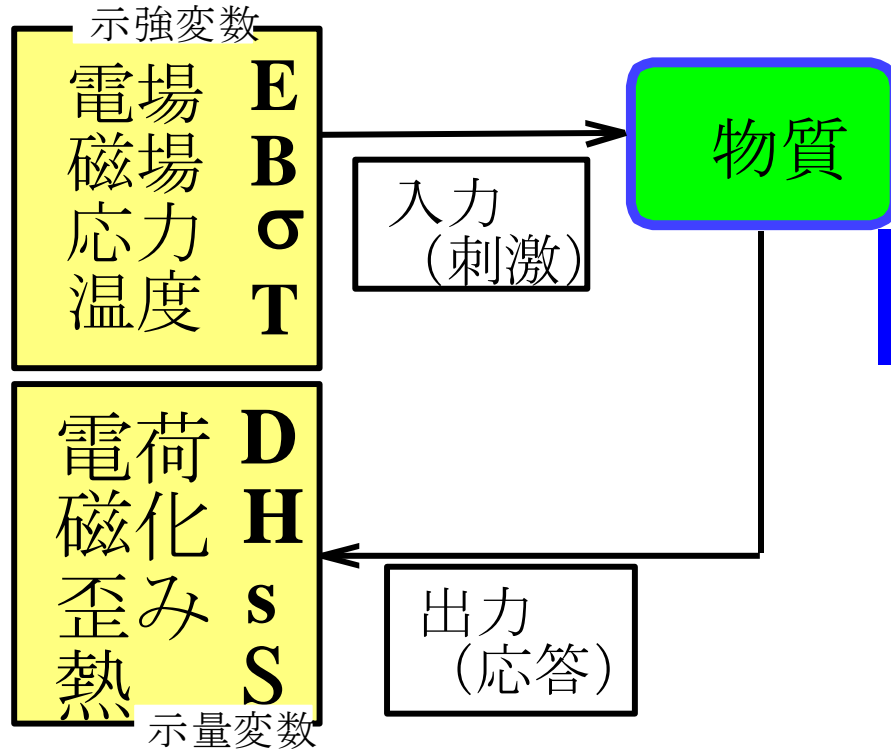
期末試験の出題範囲

- ・ 基本的に教科書の範囲
ただし、Einsteinモデル+量子統計の比熱、電子の磁化率は含む
- ・ 基本的な考え方の理解を重視
- ・ 数式展開を暗記しないといけない問題は出さない。
- ・ 公식을覚えていないとわからない(不定)積分などは試験問題中で与える
- ・ ただし、基本的な考え方に必要な数式、たとえば状態の数 W 、Stirlingの式、Boltzmannの原理、統計分布関数の形と使い方、などについては、出題の範囲。

どうやって物性を計算するか

基本：自由エネルギーがわかれば、あらゆる物性が計算できる

物性とは何か？ 「入力」を「出力」に変換する係数



物性：熱力学的エネルギーの微分

$$G = U - TS - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$$

$$D_k = \frac{\partial G}{\partial E_k} = \sum_j \varepsilon_{kj} E_j + \sum_{i,j} d_{kij} \sigma_{ij}$$

$$\varepsilon_{kj} = \frac{\partial^2 G}{\partial E_k \partial E_j}$$

熱力学: 巨視変数のみを使って状態を理解する

巨視変数: 温度 T 、圧力 P 、体積 V 、物質量 n_i 、
エントロピー S (熱量 $Q = ST$)

(他に電場 E , 磁場 B など入るが、扱わない)

⇔ **微視変数:** 原子、電子などの座標、運動量、電子配置

自由エネルギー: 平衡状態、状態変化 (反応)、物性を決定

なぜ熱力学がわかりにくいか

- 抽象的 (S, G ってなに?)
- 平衡状態と非平衡状態をどうやって区別する?
- 偏微分の嵐 \Rightarrow 偏微分方程式を解く
- 物性値の表が与えられないと何も計算できない

自由エネルギー

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

熱力学の問題:

現実の物質の自由エネルギーを
計算する方法が与えられていない

統計力学: 微視理論から状態を理解する

統計力学の役割

1. 自由エネルギー U, H, F, G を微視理論で表現する
物性を計算できる
2. 自由エネルギー U, H, F, G を巨視変数 T, P, V, S で表現する
熱力学と対応させられる

巨視変数・状態量を微視理論で計算する例

$$U = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{i < j} U_{i,j}(\mathbf{r}_{ij}):$$

原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー、
電子のエネルギーの総和

統計力学: 微視理論から状態を理解する

問題点

- $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
=> 統計的取り扱いが必須
- そもそも T とは何か、 P はどのように計算するか

第2回以降の講義で説明する

§ 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

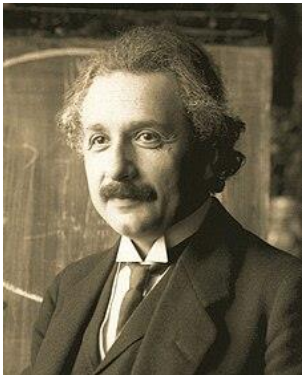
§ 2 熱力学第二法則: 復習

- 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

熱力学の特徴

- 熱力学三法則を公理として数学的に閉じている
=> 数学的に完全な理論体系

Albert Einstein



“The laws of thermodynamics are the only physical laws of nature that I am convinced will hold forever, even if the theory changes.”

熱力学の法則は、他の全ての理論が「変わる」場合でも不変であることが確実である唯一の物理的法則である

【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 ΔU 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。

熱力学の問題の解き方

- **数学的に完全**: 前提を正しく把握すると機械的に解ける
- 熱力学とは、基本的に「**平衡状態**」を記述するための学問
 - **平衡状態**の問題は**始状態と終状態**だけから問題は解ける
始状態と終状態の**状態関数**に注目
- **熱力学三法則**を使う
- **熱力学変数** p, V, T, n_i を把握する。
熱力学変数の変換には偏微分方程式を使う
- 平衡状態を把握し、**状態量**を計算する
- 状態変化においては、**物質の状態方程式**を使う
- **平衡 (可逆) 過程**では (孤立系)全体のエントロピー変化 ΔS は 0
- **非平衡 (不可逆) 過程**では $\Delta S > 0$
- 状態変化の条件 (断熱、定温、定積、定圧) を把握し、適切な熱力学関数 (S, U, F, H, G) を選択する

§ 1.1 温度と熱

温度 T : 物体の熱的状态を指定する物理量

歴史的な定義 (Wikipedia):

寒い・暑いといった寒暖を定量的に表すものとして導入

セ氏 (Celsius) 温度 $C [^{\circ}\text{C}]$: 水の凝固点 0°C ~ 水の沸点 100°C を 100等分

力氏* (Fahrenheit) 温度 $F [^{\circ}\text{F}]$: $C = (5/9) (F - 32)$

起源には諸説。 (*豆知識: 中国語名 華倫海得より)

彼が得られた最低温度 (屋外温度) $0^{\circ}\text{F} = -17.8^{\circ}\text{C}$ 、体温 $\sim 100^{\circ}\text{F} = 37.8^{\circ}\text{C}$ を使った?

温度計: 温度目盛を作製するには2点の定義定点が必要

物質の性質を利用して温度目盛りを等分

最初の温度計 : ガリレオ・ガリレイ (異説あり)。空気の熱膨張を利用

目盛付き温度計: オーレ・レーマー。水の沸点を60度、水の融点を7.5度とし、赤ワインの熱膨張を利用。

§ 1.1 温度と熱

物理的な定義

シャルルの法則:

$T = 273.15 + t_c$ (1.2)式 とすると、 $V/T = \text{一定}$ となる

T : 絶対温度 [K]

=> 重要な結論: -273.15°C より低い温度は存在しない

後に確認される:

絶対温度を使うと、エントロピーが $S = Q/T$ と単純になる

注: エントロピーを表現するには、温度に関する単調増加関数 $f(T)$ を用いて $S = Q/f(T)$ であればよい。

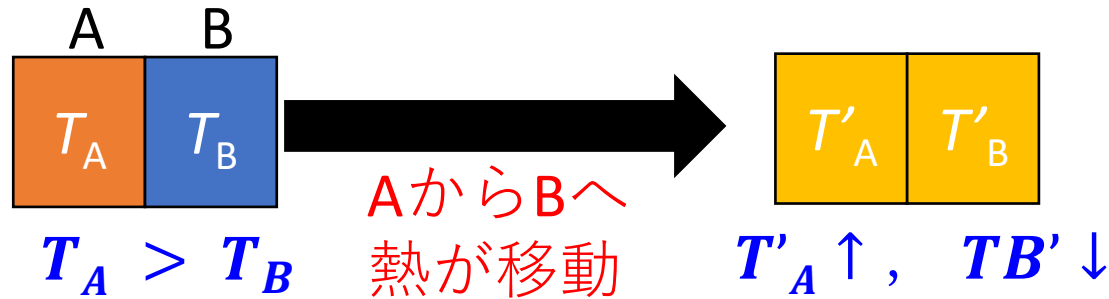
場合によっては $S = Q/(\exp(T) - 1)$ になっていたかもしれない

余談: なぜ物理的な根拠がない歴史的な温度目盛が、
絶対温度と簡単な比例関係で対応し、エントロピーが簡単になったのか

- ・物質の温度による変化は絶対温度 T と線形関係にあるものが多い

§ 1.1 温度と熱

経験的に知られていた: 温度が高い物体 A と低い物体 B を接触させると
前者は冷えて、後者は温まる



=> AからBへ 「熱が移動した」という

- 熱量 Q : 熱を数量的に表したものの

歴史的な単位: カロリー [cal]: 1 gの水の温度を1 K上げるのに必要な熱量

現在は ジュール [J] を使うことが推奨されている

【重要】エネルギー保存則

- 力学的エネルギーの保存 (Newtonの運動方程式)

$$F = m \frac{dv}{dt} \text{ から、} \int F dx = \int m \frac{dv}{dt} dx + C = m \int \frac{dv}{dt} \frac{dx}{dt} dt + C = m \int \frac{dv}{dt} v dt + C = \frac{1}{2} m v^2 + C$$

F が粒子に与えている力の場合: **仕事は運動エネルギーに等しく変換される**

F をポテンシャルが作る力 $F = -\frac{d\phi}{dt}$ の場合

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \phi = K + \Phi \text{ (積分定数 } C \text{ を全エネルギー } E \text{ に置き換え)}$$

運動エネルギー K とポテンシャルエネルギー Φ の

和は保存される



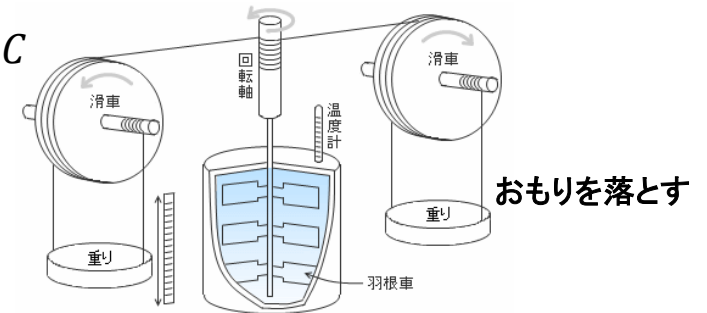
- 熱的エネルギーへの拡張 (蒸気機関の開発、産業革命へ)

カルノー、マイヤー、ジュールなどの実験: 機械的仕事は**比例定数**を用いて熱量に**変換**される

• 力学的仕事 W [J] で発生する熱量 Q [cal] は比例する:

$$W = J Q \quad (1.3) \quad \text{熱の仕事当量: } J = 4.19 \text{ J/cal} \quad (1.4)$$

単位を合わせると **力学エネルギーと熱量は保存する: $E = K + \Phi = K' + \Phi' + JQ$**
熱量はエネルギーの一形態である



羽根車が水をかき混ぜる
水温が上昇する

<http://wakariyasui.sakura.ne.jp>

エネルギー保存則のさらなる拡張

- 電気エネルギーへの拡張
ジュールなどの実験: 水に入れた電線に電流を流すと、
電力は比例定数を用いて熱量に変換される
電気エネルギーを加えたエネルギーの総和は保存する
- 電磁気エネルギーへの拡張 (Maxwellの方程式)
電磁気エネルギーを加えたエネルギーの総和は保存する
- 光子エネルギーへの拡張 (Einsteinの光電効果の理論)
光子エネルギー $h\nu$ を加えたエネルギーの総和は保存する
- 質量エネルギーへの拡張 (Einsteinの特殊相対性理論)
質量エネルギー mc^2 を加えたエネルギーの総和は保存する
=> 核爆弾、原子力発電

現在の保存則の考え方

ネーターの定理 (1915):

系に連続的な対称性がある場合はそれに対応する保存則が存在する
=> 少しわかりやすく

「全エネルギー関数*」に微分可能な対称性がある場合は
それに対応する保存則が存在する

* 正確にはラグランジアン $L(t, p_i, x_i) = \text{運動エネルギー} - \text{ポテンシャルエネルギー}$

- 時間に関する並進対称性 : エネルギー保存則
- 空間に関する並進対称性 : 運動量保存則
- 回転に関する対称性 : 角運動量保存則
- 波動関数の位相に関する対称性 : 粒子数 ($|\psi|^2$) 保存則
- ゲージ対称性 : 電荷保存則

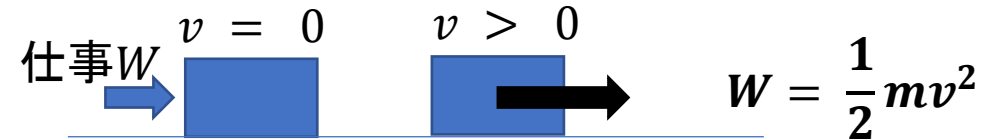
現代素粒子物理学 (= 宇宙物理学 = 大統一理論)

1. 実験結果から要請される対称性をもつラグランジアンを作る
2. ラグランジアンをLegendre変換してハミルトニアンを作る
3. ハミルトニアンから導出される結果が
他の実験結果を説明できるかどうかを検証する

【重要】 § 1.4 熱力学第一法則

エネルギー保存則

力学の場合:



物質: 熱力学・統計力学では「系」として考える

系には 熱量 Q を与えたり、仕事 W をすることができる

内部エネルギー U :

系を構成している原子、分子、電子がもつエネルギーの総和 W, Q を与えられることにより、その分が物質中に蓄えられる

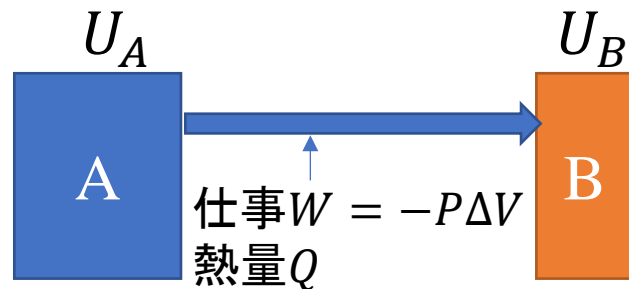
熱力学では内部エネルギーの「中身」はわからないが、
仕事と熱量を含めて「保存されるように変わる量」として
「内部エネルギー U 」を考える

熱力学で (統計力学では $U = K + \phi$ で計算される)

【重要】 § 1.4 熱力学第一法則

熱力学的エネルギー保存則

1-5図 熱力学第一法則



静止している状態 A の物体に
仕事 W と熱 Q を同時に加える \Rightarrow 状態 B へ変化
内部エネルギーは $W + Q$ だけ増加する。

W, Q は
物体 (系) に加わる向きを + にとる

$W > 0$: 物体に仕事を加える

$W < 0$: 物体が仕事をする

$Q > 0$: 物体に熱を加える

$Q < 0$: 物体が熱を放出する

$$W = -P\Delta V$$

$$U_B - U_A = W + Q \quad (1.21)$$

【重要】 § 1.2 状態量と状態方程式

物理的に同じ平衡状態を一意的に決定するために
必要な変数の組は何か？

状態変数 (経験的に確認されている)
(他に 電場 E , 磁場 B などもあるが、この講義では扱わない)

n_i , T , P , V
物質の量 温度 圧力 体積

経験的に、これら 4 種の状態変数のうち自由に換えられるのは 3 種 だけ

物質の個性: 状態方程式 $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約

状態方程式の例: 理想気体 $P(n, T, V) = nRT/V$

n, T, V が決まると、 P は一意的に決まる。

状態量

- ・系の状態を表す物理量

状態変数が与えられたら平衡状態は一意的に決まる (履歴 (過去の变化過程) に依存しない)

状態変数の一意的関数 $f(n_i, T, P, V)$ で表される

示量変数と示強変数

示量変数 (示量性量): 同じ状態の物体2つを合体させたときに2倍になる量

V, S, n_i (U, H, F, G) など

示強変数 (示強性量): 同じ状態の物体2つを合体させたときに変わらない量

T, P など

示量変数と示強変数は対の関係があるものがある (共役な物理量)

示量変数	示強変数	エネルギー
V	P	PV
S	T	$ST (= Q)$
n_i	μ_i	$n_i\mu_i$
$C = dQ/dT$		

§ 1.2 理想気体の状態方程式

状態変数: n_i, T, P, V : 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

- ・ ボイルの法則 $PV = \text{一定}$
- ・ シャルルの法則 $V/T = \text{一定}$

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (1.12)$$

$$\text{気体定数 } R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 1.98 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \quad (1.13)$$

理想気体の特徴

- ・ 圧力を高くすると体積はいくらでも0に近づく
- ・ 原子・分子間に相互作用がない
 => 内部エネルギー U は T のみの関数になる
 (P, V に依存しない)

§ 1.2 実在気体の状態方程式: Van der Waalsの状態方程式

理想気体の問題

- ・ 原子・分子には有限の大きさがある: $V = 0$ になることはない
- ・ 原子・分子間には引力があるので物質は安定に存在している

Van der Waalsの状態方程式:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.14)$$

van der Waals定数: b : 排除体積効果
 a : 分子間引力 ($-a / V^2$) の効果

※ $a = b = 0$ の場合は理想気体の状態方程式に一致

その他の状態方程式

http://sekigin.jp/science/chem/chem_03_4_2.html

【参考】

ファンデルワールスの状態方程式 (van der Waals equation)

オランダの物理学者ヨハネス・ディーデリク・ファン・デル・ワールス (Johannes Diderik van der Waals, 1837年～1923年) は、分子の大きさと分子間力を考慮した気体の状態方程式を 1873年の博士論文「液体と気体の連続性について」の中で提唱した。

$$P = nRT / (V - nb) - a n^2 / V^2$$

ビリアル方程式 (virial equation)

気体の状態を、とくに高圧または凝縮温度付近まで精度よく表すために用いられる状態式の一つで、気体の圧力およびモル体積をそれぞれ P 、 V としたとき、モル体積 V の逆数の冪級数 (べききゆうすう: power series) に展開するビリアル展開 (virial expansion) で表した方程式。

$$PV = nRT (1 + B/V + C/V^2 + \dots)$$

B , C , \dots は、それぞれ第二ビリアル係数, 第三ビリアル係数 \dots という。ビリアル係数 (virial coefficient) は、体積に依存しない温度だけの関数である。

ディーテリチの状態方程式 (Dieterici equation)

実在気体の圧力と体積との関係を表す式の一つ。

$$P \cdot \exp \left(\frac{na}{RTV} \right) = nRT / (V - nb)$$

a , b は定数で、定圧条件ではファンデルワールスの状態方程式と同じ形になる。

ペン＝ロビンソンの状態方程式 (Peng-Robinson equation)

ペン (Ding-Yu Peng) とロビンソン (Donald B. Robinson) が提案したファンデルワールスの状態方程式を発展し、高圧条件下で用いられる状態方程式。

$$P = RT / (v - b) - a \alpha / \{v(v + b) + b(v - b)\}$$

レドリッヒ＝クオンの状態方程式 (Redlich-Kwong equation)

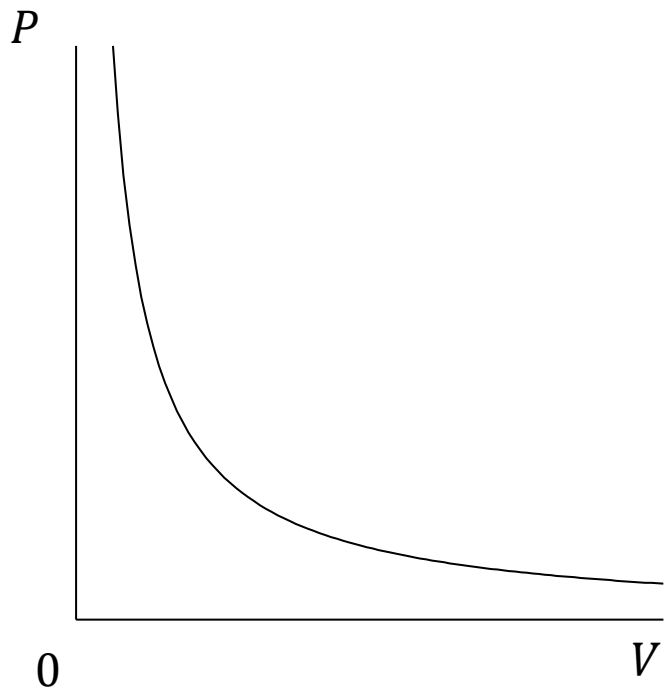
化学工学で用いられるファンデルワールスの状態方程式を改良した状態方程式。

$$P = nRT / (V - nb) - a n^2 / \{ T^{0.5} V(V + nb) \}$$

§ 1.2 等温線 (P - V 図)

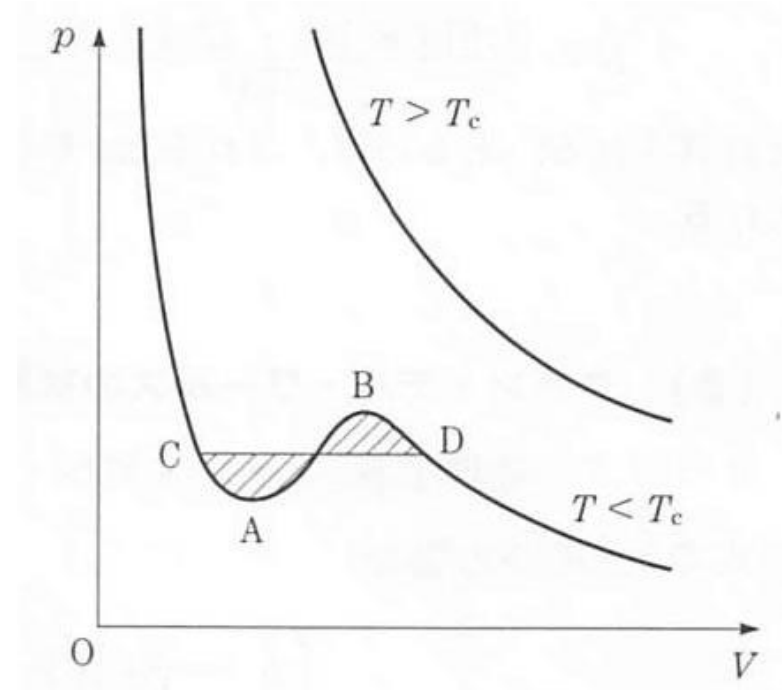
1-1図 理想気体の等温線

$$P = \frac{RT}{V}$$



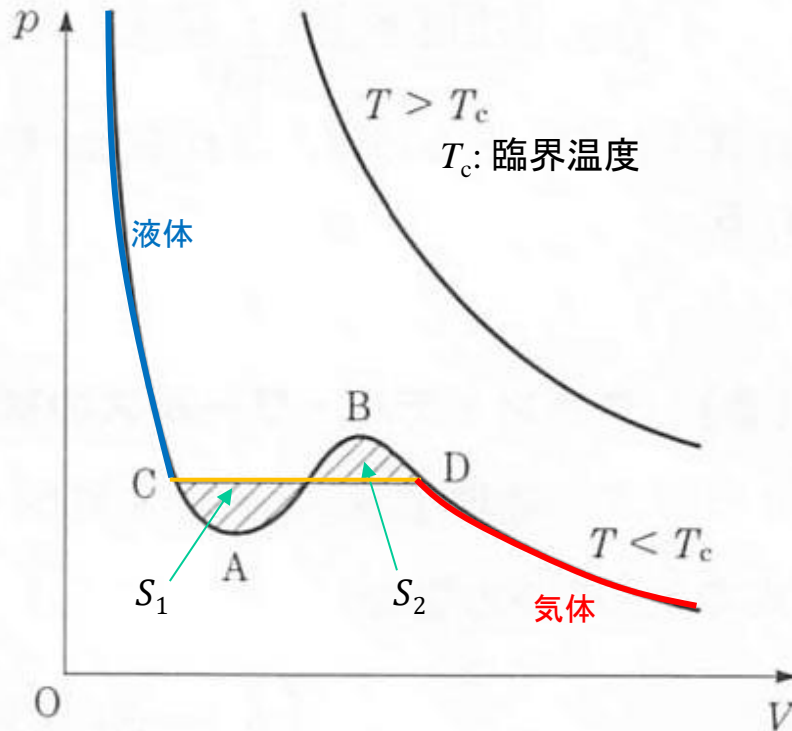
1-2図 Van der Waals気体の等温線

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

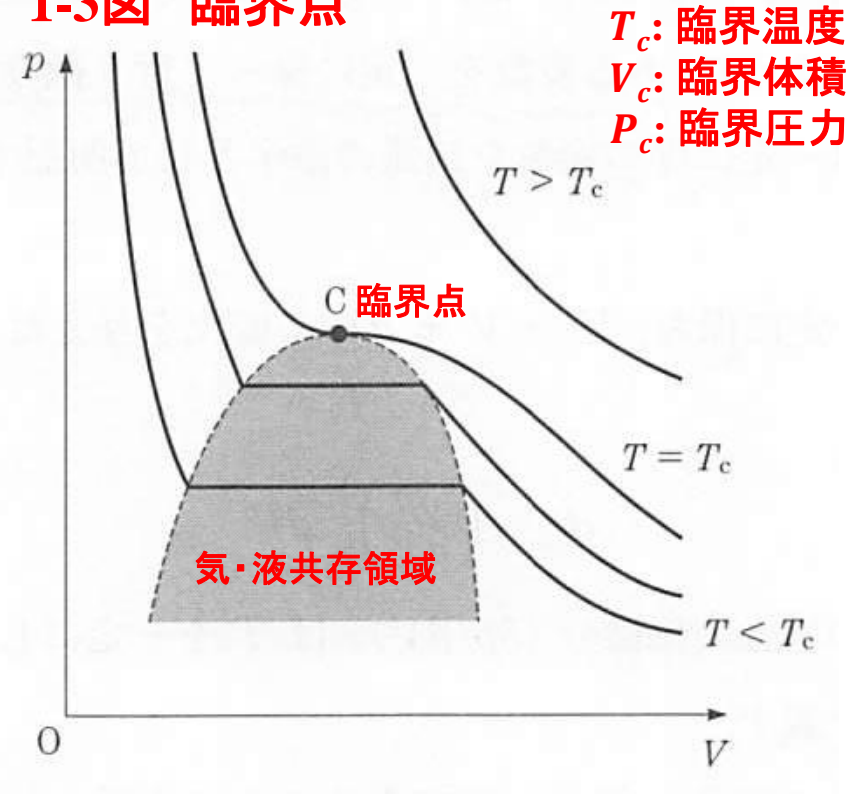


§ 1.2 Van der Waals式の解釈

1-2図 Van der Waals気体の等温線



1-3図 臨界点



- ・ 圧力が A ~ B の領域では **同じ P に対して異なる V が存在**
Van der Waals 方程式は **不安定な解**。実際の物質では **相分離** が起こる
- ・ 自由エネルギーの考察から: **Maxwell の規則**

詳細は [http://www.fnorio.com/0105van der Waals%27 equation of state1/van der Waals%27 equation of state1.htm](http://www.fnorio.com/0105van_der_Waals%27_equation_of_state1/van_der_Waals%27_equation_of_state1.htm)

- ・ C ~ D の領域では **液相 C と気相 D に分相する**
- ・ 実際の物質では C ~ D の領域では **圧力は P_t で一定になる**
- ・ P_t は 図の面積が $S_1 = S_2$ の条件から決まる

Van der Waals気体の等温線の計算例

臨界定数

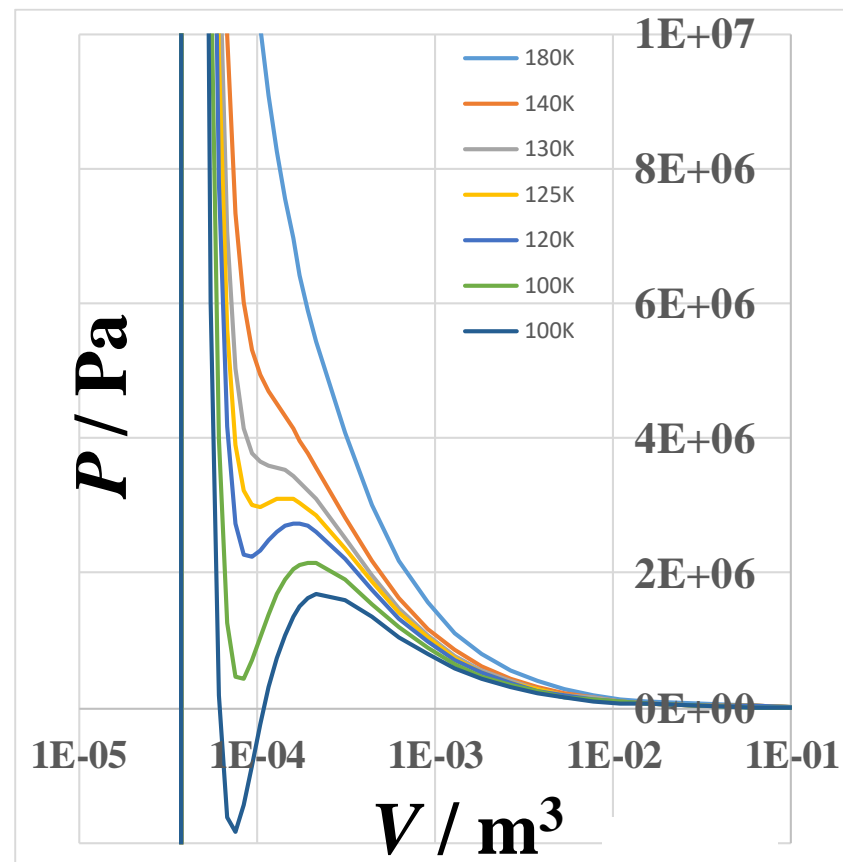
$$T_c = \frac{8a}{27bR}, P_c = \frac{a}{27b^2}, V_c = 3b$$

臨界定数から van der Waals定数を逆算できる

$$a = 3P_c V_c^2, b = \frac{V_c}{3}, R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$$

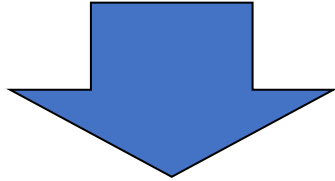
	T_c / K	p_c / Pa	$V_c [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$	$a [\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \text{mol}^{-2}]$	$b [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
空気	132.5	3.77E+06	8.81E-05	1.35E-01	3.66E-05
He	5.201	2.27E+05	5.75E-05	3.45E-03	2.38E-05
H ₂	33.2	1.32E+06	6.38E-05	2.48E-02	2.67E-05
N ₂	126.2	3.40E+06	8.92E-05	1.41E-01	3.92E-05
O ₂	154.58	5.04E+06	7.34E-05	1.38E-01	3.19E-05
CO ₂	304.21	7.38E+06	9.44E-05	3.65E-01	4.28E-05
H ₂ O	647.3	2.21E+07	5.71E-05	5.53E-01	3.30E-05

CO₂での計算例



§ 1.4 準静的過程

平衡状態のままだと、異なる状態の議論ができない



仮想的な変化過程を考える:

「状態を変えるが、平衡条件を満たしている」

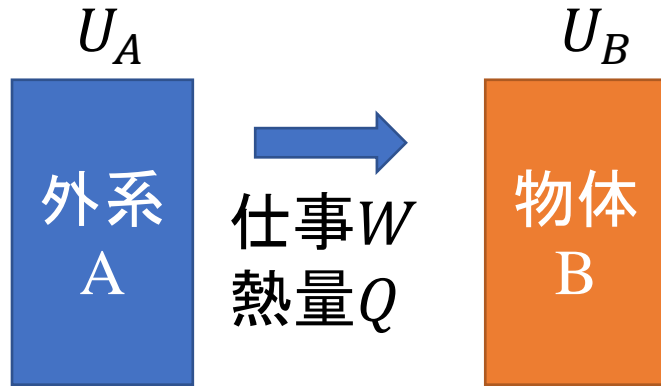
準静的過程: 系が熱力学的平衡の状態を保ったまま、
ある状態から別の状態へとゆっくり変化する過程

必要な条件: 外圧 = 内圧、外温 = 内温

熱のやり取りは あってもよい ($\Delta S = 0$)

「準静的」かつ「エネルギー散逸がない」過程は**可逆過程**

§ 1.4 準静的過程



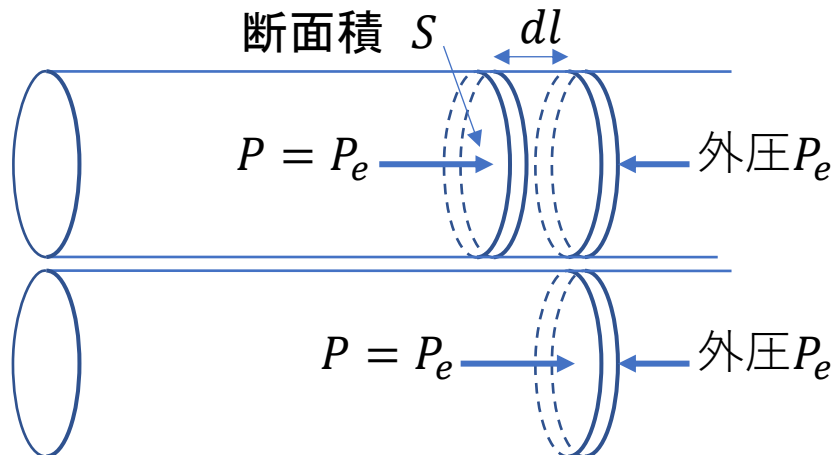
注: 状態量の微小変化 : d で表す
 状態量でない量の微小変化 : δ で表す

A \Rightarrow B の変化が非常に小さい場合 (微小変化)

- ・ 内部エネルギー変化: 微分量 $dU = U_B - U_A$
- ・ W, Q は状態量ではないので微分 dW, dQ では表せない

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.22)$$

1-6図 気体に加わる仕事



微小変化に伴う仕事

$$\delta W = -P_e S dl = -P_e dV \quad (1.23)$$

§ 2.1 可逆過程と不可逆過程

• 可逆過程 (可逆変化)

- 時間の流れを逆にしても実現可能な現象

単振動

摩擦が働かない
落体の運動

準静的な
水の蒸発

• 不可逆過程 (不可逆変化)

- 時間の流れを逆にしたら実現不可能な現象

低温から低温への
熱量の移動

ジュール熱が発生する
電流回路

摩擦熱

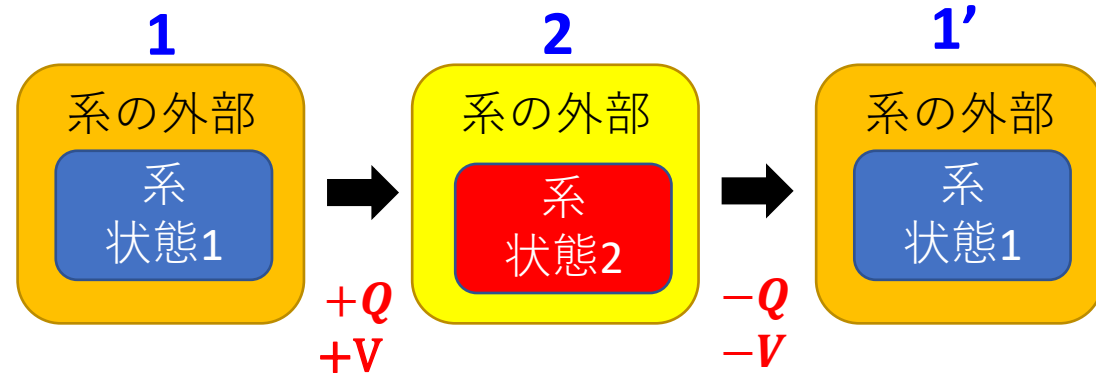
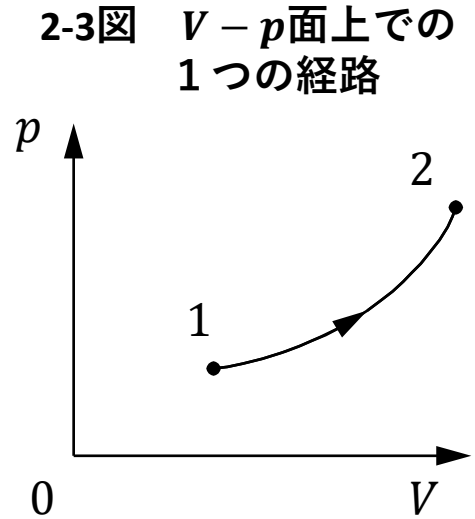
水中のインクの拡散

エネルギー散逸:

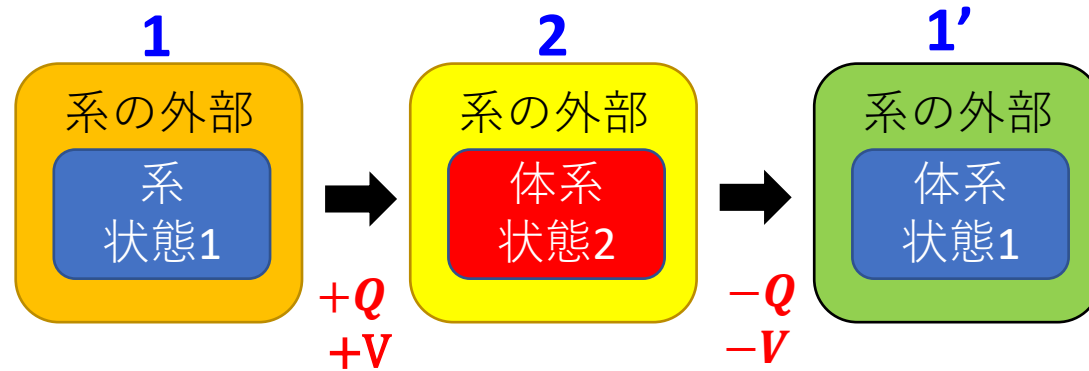
エネルギーが、**可逆的に回収できない**形態のエネルギーに変換されること
例: 拡散、熱 (多数のフォノンへの変換)

§ 2.1 可逆過程と不可逆過程の区別

ある変化を起こさせて、系の状態を状態1から状態2へ変化させたのち、状態1に戻す



1と1'で、系の外部の状態が同じであれば可逆過程



1と1'で、系の外部の状態が異なれば不可逆過程 (例: 系外の温度 \neq 系の温度)

§ 2.1 可逆過程と不可逆過程の区別

可逆過程かどうかの判断が難しいことも多い:

逆説的になるが、

ΔS を計算して $\Delta S = 0$ であれば可逆過程
と判断できる

§ 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: $S_{\text{系}} = Q_{\text{系}} / T_{\text{系}}$

• 断熱過程 ($\delta Q = 0$), 孤立系の場合

- $\frac{\delta Q}{T'} \leq dS \Rightarrow dS \geq 0$
- 可逆断熱過程 $dS = 0$
- 不可逆断熱過程 $dS > 0$

• 全宇宙 (= 系 + 系外)

- 外部からの熱の供給はない (孤立系 \Rightarrow 断熱過程)
- 熱伝導・摩擦などの現象 (不可逆過程)

熱力学第二法則: エントロピー増大則
全宇宙のエントロピーは必ず増大する

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:

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。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

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。

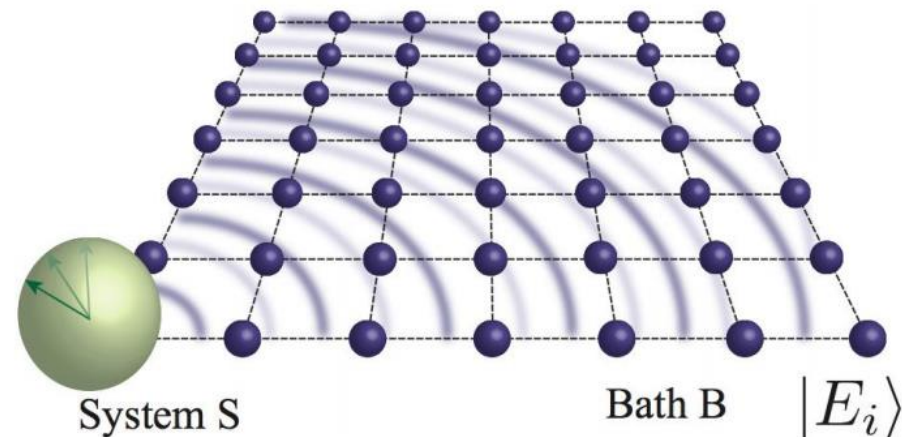
本研究の設定の模式図。

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 の系A から 同じ温度の系外へ熱量 δQ をわたす場合

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 : ΔS

A外のエントロピー変化: $\Delta S_E = -\delta Q / T$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S \geq \delta Q$$

熱力学第一法則: $\delta Q = \Delta U + \delta W$

$$T\Delta S \geq \Delta U + \delta W$$

$$-\delta W \leq (\Delta U - T\Delta S)$$

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 $U - TS$ の減少量だけを外系への仕事 $-\delta W$ に変換できる

TS : 束縛エネルギー

$U - TS$: 自由エネルギー

孤立系の等温・等積過程: 体積膨張以外の仕事 δW を考える

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

状態1から状態2へ積分して

$$-W \leq (U - TS)_2 - (U - TS)_1 = F_2 - F_1$$

$F = U - TS$: 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 δW 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 ΔS_{univ} と系の ΔS

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

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

$G = U + PV - TS$: ギブスエネルギー

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**

$df = Xdx + Ydy$ 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、

$$dg = df - x dX - X dx = -x dX + Y dy$$

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

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

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

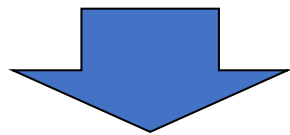
特徴:

- 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べる

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

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

§ 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)

$$\Rightarrow \delta Q = dU - PdV$$

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

定温・定積条件の場合

$$TdS - dU \geq 0$$

$$\Rightarrow d(TS - U) \geq 0$$

**$dF \leq 0$: 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

$$TdS - dU + PdV \geq 0$$

$$\Rightarrow d(TS - U - PV) \geq 0$$

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

**$dG \leq 0$: 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 μ_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、

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

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

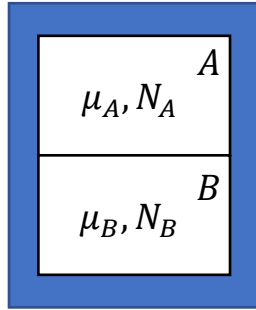
$$\mu_j = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,(N_i,i \neq j)} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,(N_i,i \neq j)} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,(N_i,i \neq j)} \quad (2.43)$$

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】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】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 ΔU 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】 § 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 $W = -P\Delta V$

【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, μ 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。

【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 (化学ポテンシャルが同じ)

補足資料

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

§ 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 ΔT 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))

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

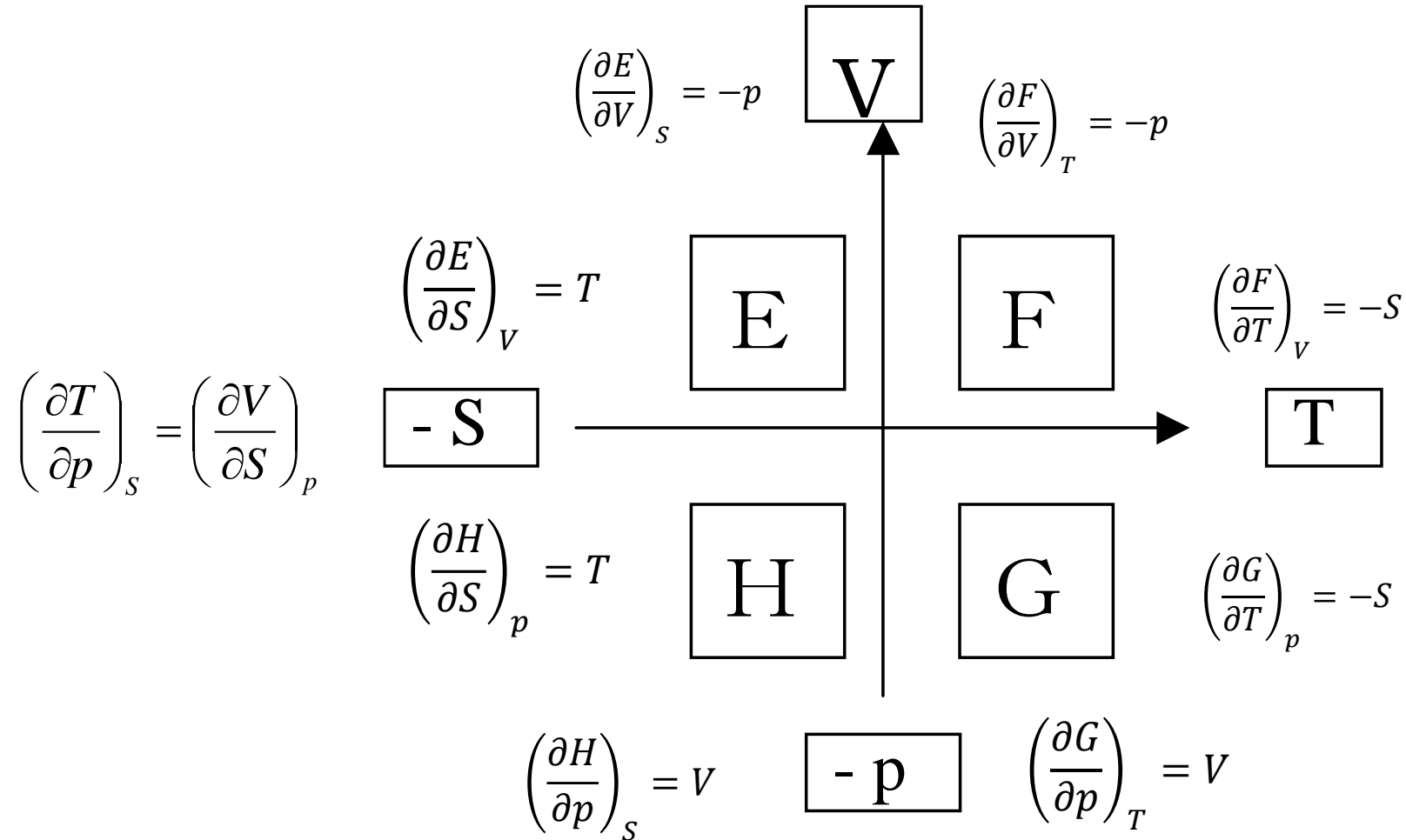
$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

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

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 ($-S, -p$)。



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

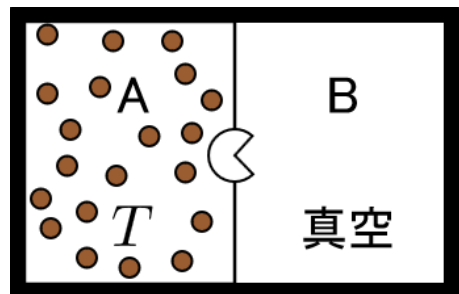
外部と**仕事のやりとりのみ**が存在する**準静的**な過程。
この時、過程は可逆である。

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



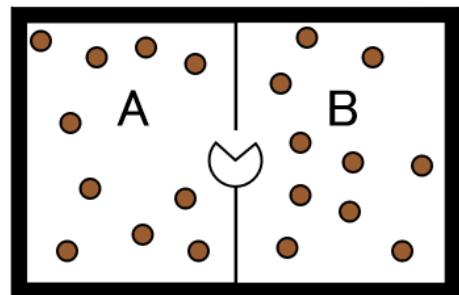
断熱材

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 $V_0/V_1 > 1$

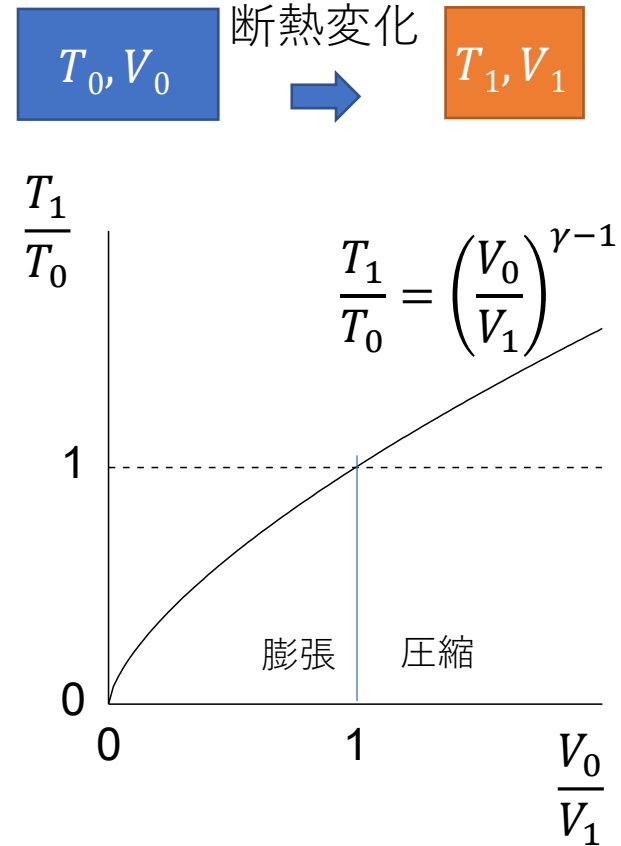
$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} > 1$$

→ **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

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

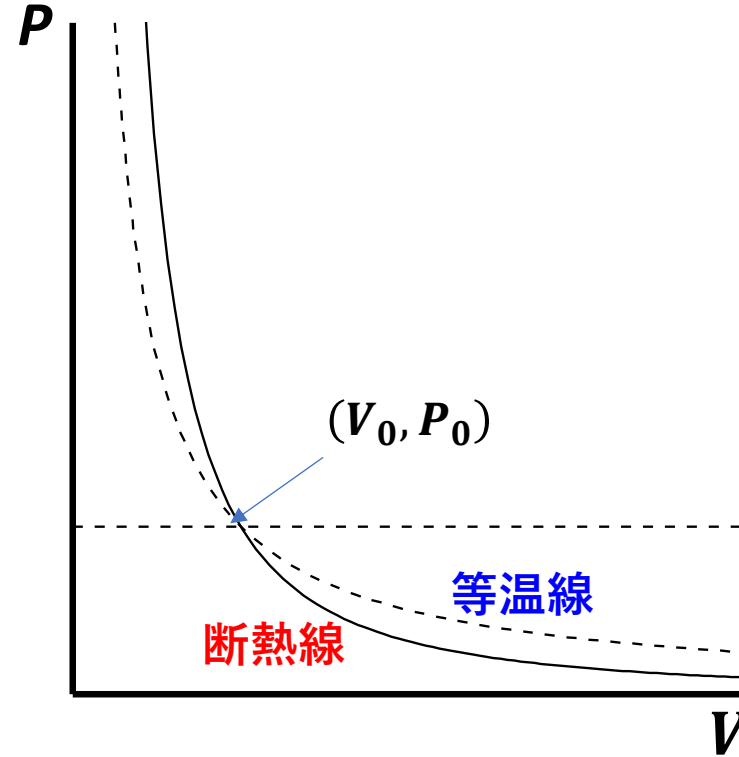
$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma$$

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_2 , O_2 ,...)

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

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

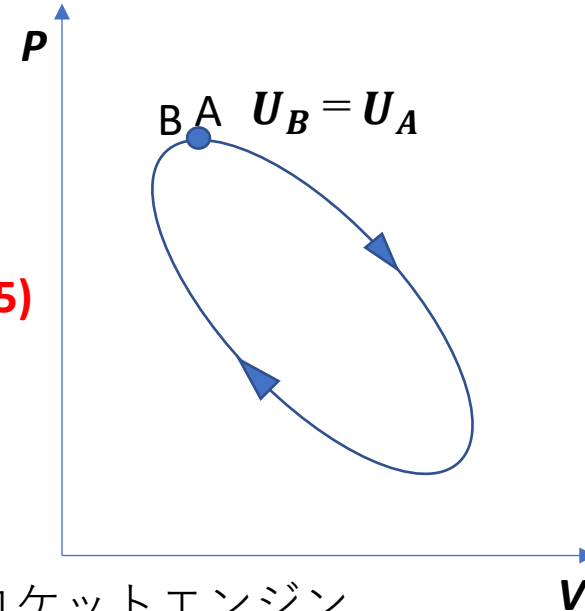
カルノーサイクル

§ 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

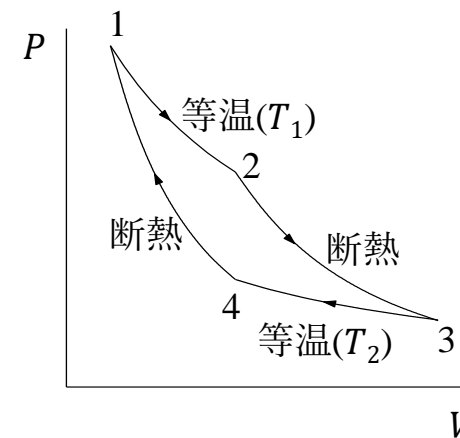
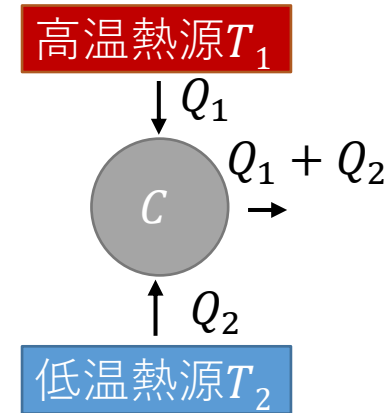
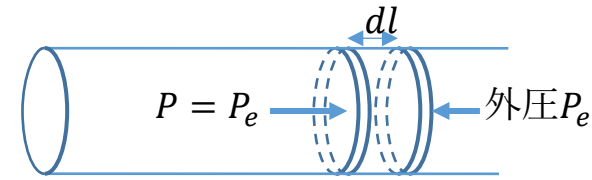
カルノーサイクル

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

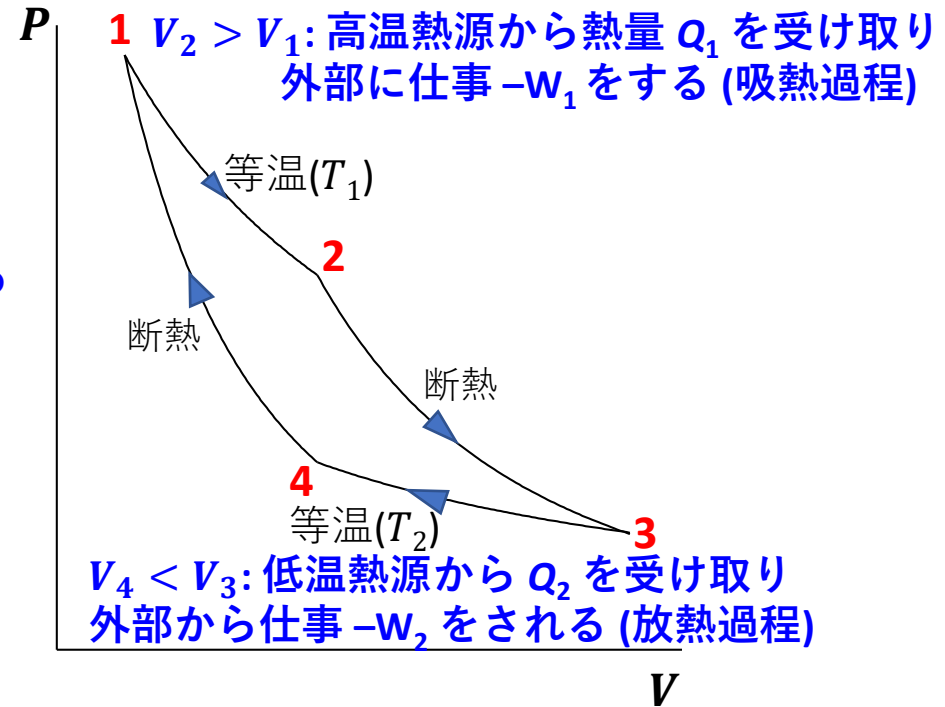
$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_2 = -W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (1.48)$$

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

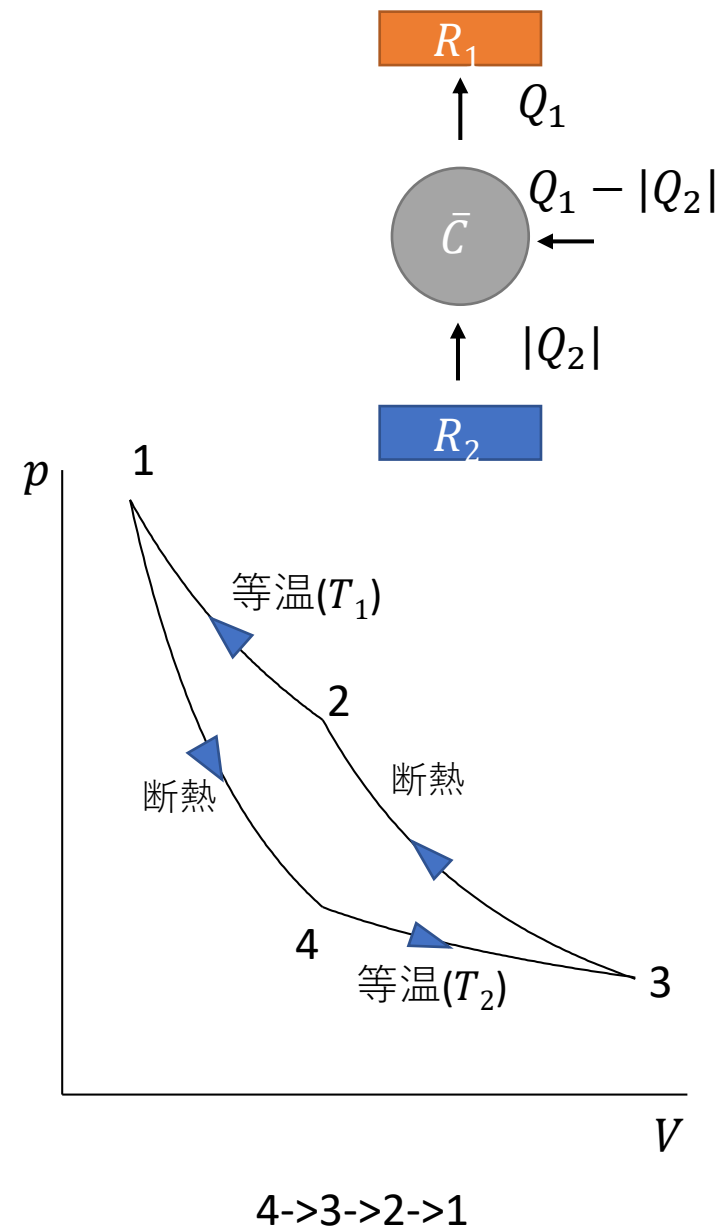
証明: カルノー効率を表す二つの式

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

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

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)



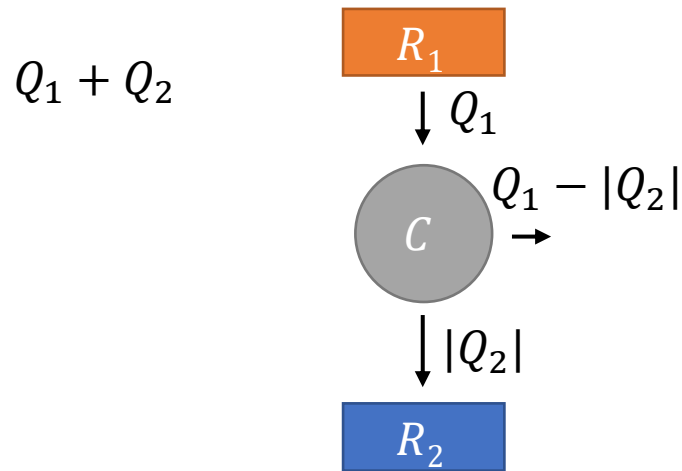
§ 1.7 カルノーサイクル

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 η

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？

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

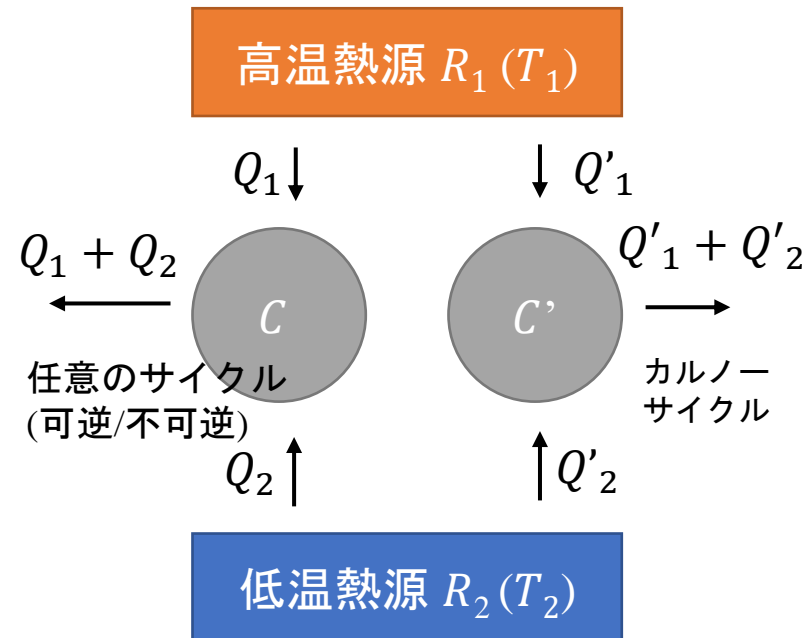
- ・ 可逆・不可逆サイクルの
数学的表現
- ・ エントロピーの発見・導出

§ 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

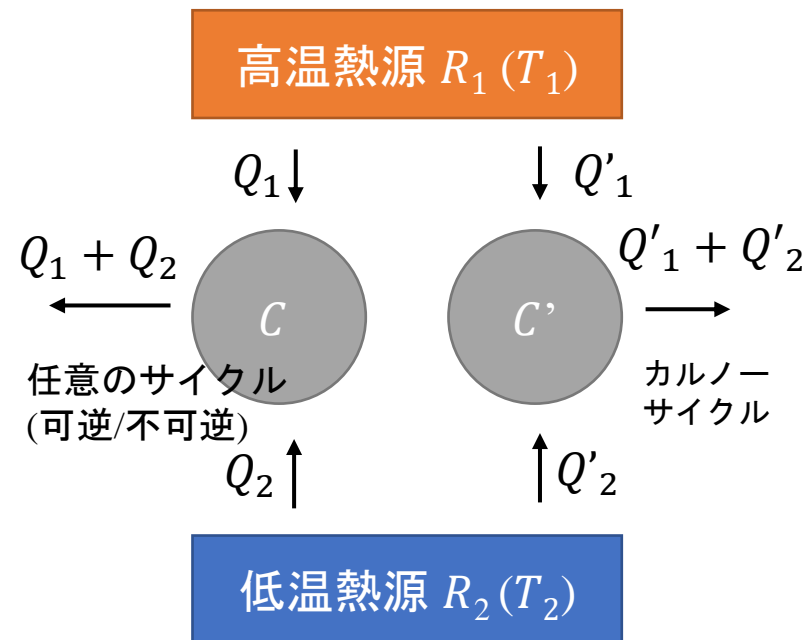
- ・ **$Q_1 + Q'_1 < 0$: 不可逆過程**

§ 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 $Q_1 > 0$ ($T_2 > 0$)

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

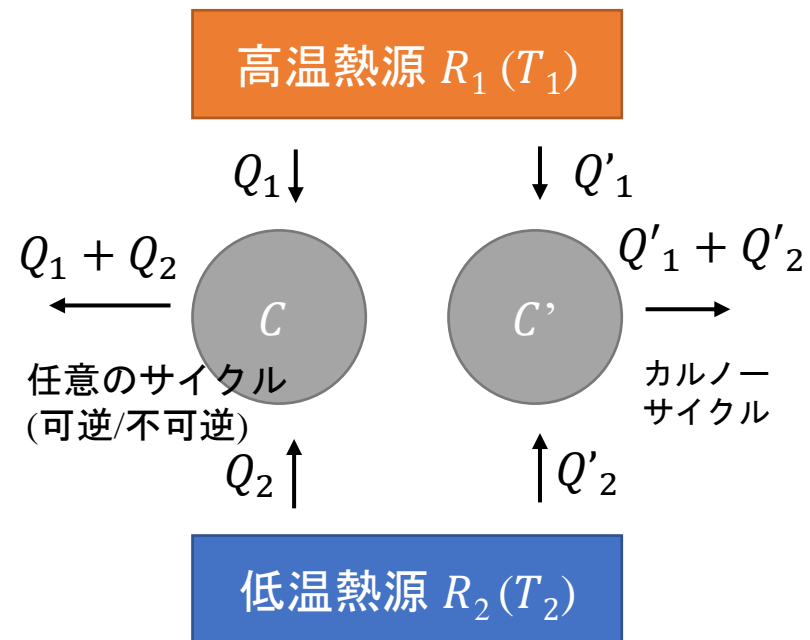
- 効率 $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ (2.7, 8)

§ 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

$$Q_1 + Q'_1 < 0$$

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

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

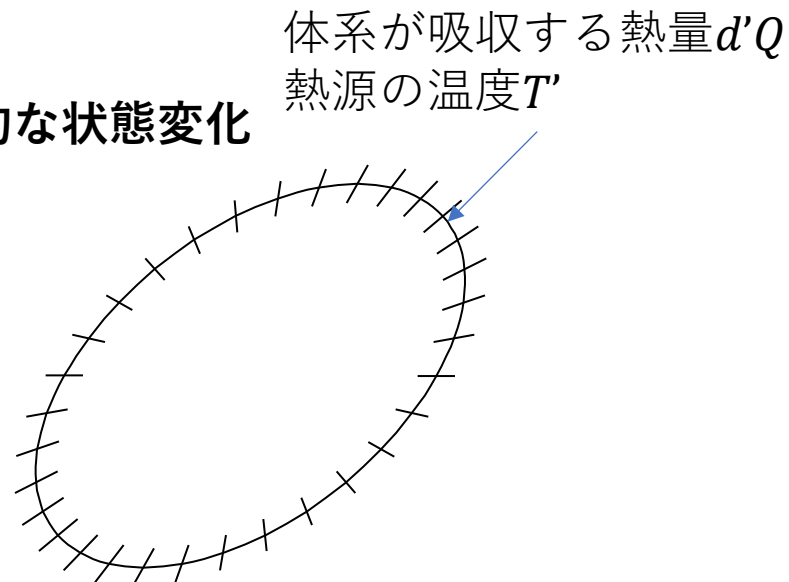
§ 2.4 連続的な状態変化

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 δQ
 - **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

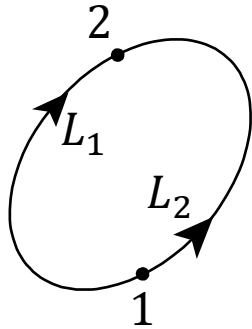
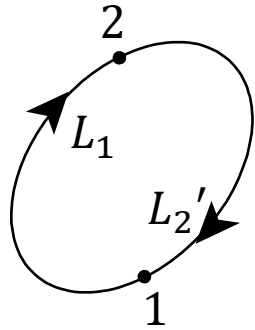
$$\oint \frac{\delta Q}{T'} \leq 0 \quad (2.12)$$

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

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

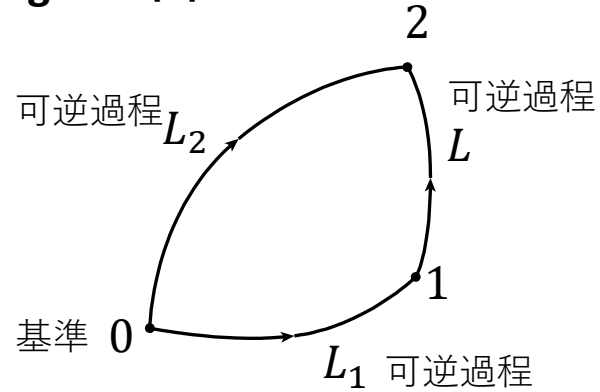
(2.14)の積分は、状態1,2のみで決まり、経路に依存しない
 \Rightarrow 状態量である

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

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

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

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

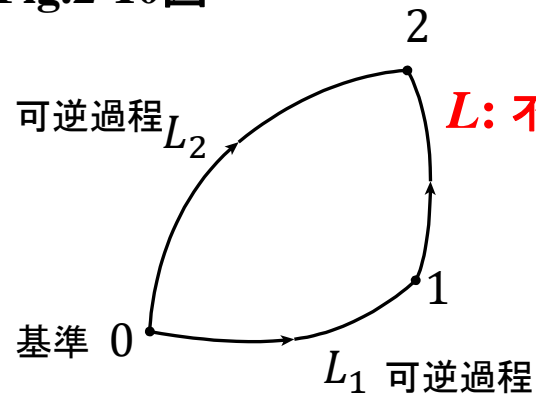
2が1に限りなく近づく極限を考える

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

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

§ 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)