

熱力学のシケプリ

桂 法称

2000 年度夏学期

目次

1	熱力学の第 0 法則	2
2	熱力学の第 1 法則	2
2.1	熱力学の第 1 法則の微分形式による表現	2
2.2	比熱	2
2.3	断熱過程	2
2.4	気体分子運動論	2
3	熱力学の第 2 法則	3
3.1	熱機関、クラウジウスの不等式	3
3.2	エントロピー	3
3.3	ジュール・トムソン効果	4
3.4	統計力学的エントロピー	4
4	熱力学の第 3 法則 (ネルンストの定理)	4
5	熱力学ポテンシャル	4
5.1	等温過程	4
5.2	等圧過程	5
5.3	マクスウェルの関係式	5
6	化学ポテンシャルと相平衡	5
6.1	平衡条件、ギブス=デュエムの式	5
6.2	2 相平衡、クラウジウス=クライペロンの式	5
6.3	ファンデルワールスの状態方程式、2 相平衡での化学ポテンシャル	6

1 熱力学の第 0 法則

物体 A と B が熱平衡にあり、A と C も熱平衡にあるとき、B と C も熱平衡にある。この法則から、A を温度計として使うことにより、経験的温度が定義できる。

2 熱力学の第 1 法則

2.1 熱力学の第 1 法則の微分形式による表現

気体の体積が V_1 から V_2 に移るとき気体が行う仕事 \overline{W} は、圧力を p とすると、 $\overline{W} = \text{[1]}$ である。特に、1 モルの理想気体については、 $\overline{W} = \text{[2]}$ である。熱力学の第 1 法則は、内部エネルギーの微小変化を dU 、与えられた熱量、仕事を $d'Q$, $d'W$ とすると、 $dU = \text{[3]}$ とかけ、さらに [1] から $dU = \text{[4]}$ とかける。これより、第 1 法則はエネルギー保存則と等価である。ここで、 U を T, V の関数と考え、 T, V は状態量なので $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ が成り立ち、 U は微分形式で $dU = \text{[5]}$ とかける。

2.2 比熱

[5] を [4] に代入して、 $d'Q = \text{[6]}$ となり、これより定積比熱 $C_V = \text{[7]}$ 、定圧比熱 $C_p = \text{[8]}$ となる。また、エンタルピー $H = U + pV$ を導入すると、 $C_p = \text{[9]}$ とかける。

2.3 断熱過程

イギリスのジュールは、気体が断熱自由膨張するとき、温度が変わらないことを実験により発見した。この結果から、第 1 法則と [5] より、 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = \text{[10]}$ であるので、 U は T だけの関数であることがわかる。よって、 $C_V = \text{[7]}$ を積分して、 $U(T) = \text{[11]} + U_0$ ($U_0 = U(0)$) を得る。これより、1 モルの理想気体に対して、 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \text{[12]}$ なので、 [8] に [10] , [12] を代入して、 $C_p - C_V = \text{[13]}$ が得られる。これを、マイヤーの関係式という。

断熱過程について、 $d'Q = 0$ 。また、 [11] の両辺を微分して $dU = \text{[14]}$ 、また $p = \frac{RT}{V}$ を [4] に代入して、 $\text{[15]} = 0$ を得る。これを微分方程式と見て、 $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ で積分すると、 $TV^{\text{[16]}} = (\text{const})$ 。また、比熱比 $\gamma = C_p/C_V$ を用いると、 $\text{[17]} = (\text{const})$ が得られる。これをポアソンの関係式という。

2.4 気体分子運動論

気体分子運動論により、第 1 法則のミクロな基礎付けをしよう。質量 m の気体分子の速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ が、容器の壁 ($x = L$) と弾性衝突した後、 $\mathbf{v}' = (-v_x, v_y, v_z)$ となるので、運動量変化 $\Delta \mathbf{p} = (\text{[18]}, 0, 0)$ である。また、時間 Δt の間に面積 ΔS の壁に衝突する分子の個数 ΔN は、分子の体積密度 $n = \frac{N}{V}$ (N :全分子の個数、 V :容器の体積) を用いて $\Delta N = \text{[19]}$ とかける。これより圧力 $p = \frac{\langle \Delta p_x \Delta N \rangle}{\Delta t \Delta S} = \text{[20]} \langle v_x^2 \rangle$ (ただし、 $\langle \text{物理量} \rangle$ は平均を表す)。ここで、統計的に $\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$ より、 $pV = \text{[21]}$ となる。さらに、内部エネルギー U を用いると、 $pV = \text{[22]}$ とかける。 [22] と 1 モルの理想気体の状態方程式

から、1分子の平均の運動エネルギーは、ボルツマン定数 k を用いて、 $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \text{〔23〕}$ 。ただし、アボガドロ定数を N_A とすると、 $k = \text{〔24〕}$ である。また、 〔22〕 から、1モルの単原子分子理想気体について、 $C_V = \text{〔25〕}$ 、 $C_p = \text{〔26〕}$ である。さらに、1モルの2原子分子理想気体については、回転の自由度が加わるので、 $C_V = \text{〔27〕}$ 、 $C_p = \text{〔28〕}$ である。

続いて、壁をゆっくり動かす場合について考えてみよう。気体分子の速度を $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ とし、 x 方向に速度 v_0 で動く壁と弾性的に衝突して速度が $\mathbf{v}' = (v'_x, v_y, v_z)$ になったとすると、 $v'_x = \text{〔29〕}$ である。ここで、気体分子の運動エネルギーの変化を計算すると、 v_0 は v_x よりもかなり小さいので、運動エネルギーの変化は $\Delta K \simeq \text{〔30〕}$ である。これより、 $\frac{\Delta U}{\Delta t \Delta S} = \frac{(\Delta K \Delta N)}{\Delta t \Delta S} = \text{〔31〕}$ 。容器の体積変化を ΔV とすると、 $\Delta U = \text{〔32〕}$ 。よって、気体の断熱変化についてミクロな基礎付けをすることができる。

3 熱力学の第2法則

3.1 熱機関、クラウジウスの不等式

クラウジウスは、熱を低温から高温に移し、他に何の変化も残さないようにすることは不可能である(熱伝導の不可逆性)を、トムソンは、温度が異なる物質から熱を取り、それを全て仕事に変えて他に何の変化も残らないようにすることは不可能である(第2種永久機関の否定)をそれぞれ別々に発表した。後にこれらは熱力学の第2法則の等価な記述形式であることがわかった。

異なる温度の熱浴の間で働き、熱を高温熱浴から取り出して仕事に変え、残りを低温熱浴に放出するサイクル運動をする装置を熱機関という。高温熱浴から取り出した熱量を Q_2 、低温熱浴に放出した熱量を Q_1 とすると、熱機関の効率 $\eta = \text{〔33〕}$ である。また、上の原理から2つの異なる温度の熱浴の間に働く可逆機関の効率は作業物質によらず必ず等しく、不可逆機関の効率より大きい、というカルノーの定理が導かれる。さらに、この定理によって熱力学的絶対温度が定義できる。すなわち、2つの熱浴の絶対温度を T_1, T_2 ($T_1 < T_2$) とすると、可逆機関の効率は $\eta = \text{〔34〕}$ とかける。一般の熱機関について、 $\eta \leq 1$ より、 Q_1, Q_2, T_1, T_2 を用いて、不等式 〔35〕 が得られる。一般に注目する系がたくさんの熱浴と作用しながらサイクル運動するとき、系が吸収する熱を Q_i 、熱浴の温度を T_i とすると、不等式 〔36〕 が成り立つ。これをクラウジウスの不等式という。さらに極限を考えると、 〔36〕 は、 〔37〕 とかける。

3.2 エントロピー

系のある熱平衡状態 A を基点とし、他の任意の熱平衡状態 B への可逆な変化に対し、 $\int_A^B \frac{d'Q}{T}$ の値は積分経路によらず終点 B の状態のみによって決まる状態量である。クラウジウスは、 $\int_A^B \frac{d'Q}{T} = S(B) - S(A)$ とし、 S をエントロピーと名づけた。不可逆な過程については、クラウジウスの不等式から、 $\int_A^B \frac{d'Q}{T} < S(B) - S(A)$ が成り立つ。例えば、断熱自由膨張の場合は $d'Q = 0$ より、 $S(B) > S(A)$ である。一般に孤立系のエントロピーは増大する(エントロピー増大の法則)。 $\int_A^B \frac{d'Q}{T} = S(B) - S(A)$ を両辺微分して、 $d'Q = \text{〔38〕}$ が得られる。さらに、(4) に代入して、 $dS = \text{〔39〕}$ 。ここで、1モルの理想気体について 〔14〕 と $\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$ を 〔39〕 に代入して、その式を $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$ で積分すると、 $S(T, V) = \text{〔40〕} + S_0$ ($S_0 = S(T_0, V_0)$)。 〔38〕 と 〔5〕 から $dS = \text{〔41〕}$ 。 dS が完全微分であることから、 $(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \text{〔42〕}$ 、 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = \text{〔43〕}$ 。ここで、 $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ であることから、 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = \text{〔44〕}$ という関係式が得られる。これはエントロピーが状態量

であるという性質のみから導かれた一般的な関係式である。理想気体のとき、これはジュールの法則を表す。

3.3 ジュール・トムソン効果

シリンダーに断熱的な綿栓を詰め、左側を圧力 p_1 、温度 T_1 に保ち、右側の圧力 p_2 を変化させたとき温度 T_2 がどうなるかを測定することを考える。左にある 1 モルの気体が右に通るとし、その体積を左で V_1 、右で V_2 とすると、内部エネルギーの差は $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ なので、エンタルピー H は保存される。ここで H を S と T の微分形式で書くと、 $dH = \text{[45]}$ 。これより、 $dS = \text{[46]}$ を得る。ここで、 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ を上に代入した式から、 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \text{[47]}$ 、 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \text{[48]}$ を得る。また、 $\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$ であることから、 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \text{[49]}$ という関係式が得られる。ここで、 [9] と上の H の完全微分から $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \text{[50]}$ という式が得られる。これをジュール・トムソン係数という。これが正のときは圧力の低いところに気体を噴出させると温度が下がり、負のときは温度が上がる (理想気体では 0 となる)。これをジュールトムソン効果という。経験的溫度 θ の関数として定まる絶対温度を $T(\theta)$ 、経験的溫度による定積比熱を C_p' とすると、上のジュール・トムソン係数の式から、 θ の積分として、 $\log\left(\frac{T}{T_0}\right) = \text{[51]}$ が求まる。(ただし $T_0 = T(0)$)

3.4 統計力学的エントロピー

統計力学的エントロピーは、粒子数 N 、体積 V 、エネルギー U が与えられたときに可能な微視的状態の個数 W とボルツマン係数 k を用いて、 $S = \text{[52]}$ とかける。このことを実際に理想気体について適用してみよう。体積 V を微小体積 v の部分に分割したとき、 N 個の粒子の分布方法は [53] 通りである。次に、粒子 1 個の質量を m とすると、運動量の 2 乗の平均値は、 N, U を用いて、 $\langle p^2 \rangle = \text{[54]}$ である。つまり、運動量空間 $p_x - p_y - p_z$ において、粒子の運動量は半径 $\sqrt{\langle p^2 \rangle}$ の球内に分布しているので、微小運動量 p_0 の部分に分割したとき、その場合の数は [55] 通りである。これより W が求まり、 $S = \text{[56]} + C(\text{const})$ と求まる。この式は、 [11] 、 [24] から [40] と等価であることがわかる。上と同じ要領でこの方法をファンデルワールス気体に適用すると、 $S = \text{[57]} + C'(\text{const})$ である。

4 熱力学の第 3 法則 (ネルンストの定理)

量子論によると絶対零度では微視的状態は基底状態と呼ばれるエネルギー最低状態に落ち着き、その状態は一意的に決まる*1。すなわち、 $T = 0$ で $W = 1$ より、 $S = 0$ 。

5 熱力学ポテンシャル

5.1 等温過程

第 1 法則、第 2 法則より $dU = \text{[4]} \leq \text{[58]}$ 。これより、等温過程において気体の状態が (U_1, S_1) から (U_2, S_2) に変化するとき、外にする仕事 $\bar{W} \leq \text{[59]}$ が成り立つ。ここで、 U, S を用いて、 $F = \text{[60]}$ とすると、 $\bar{W} \leq F_1 - F_2$ である。この F をヘルムホルツの自由エネルギーと呼び、等温過程で取り出せる力学的

*1 これが当てはまらない例外的な場合もある。

エネルギーの上限はこの差で与えられる。体積一定のときは、 F が減少する方向に変化する。

5.2 等圧過程

等圧過程において気体の体積が V_1 から V_2 に変化するとき、外にする仕事 $\bar{W} = p(V_2 - V_1) \leq F_1 - F_2$ となる。ここで、 $G = \text{(61)}$ と定義すると $G_1 \geq G_2$ 。この G をギブスの自由エネルギーという。また可逆過程の場合、 $dF = \text{(62)}$ より、 $dG = \text{(63)}$ 。これらは、 (45) 、 (58) に形がよく似ている。

5.3 マクスウェルの関係式

一変数関数のグラフに対し、その曲線の接線の群がわかっているとき、その曲線は接線群の包絡線として一意的に定まる。同様に二変数関数のグラフに対して、その曲面の接面群がわかっているとき、その曲面は一意的に定まる。上の場合、 $dU = \text{(58)}$ から、 U は S と V の関数 $U(S, V)$ として定まり、これは 3 次元空間 (S, V, U) の中で曲面を与える式である。 $U(S, V)$ がわかっていると、他の熱力学的量は全て S と V の関数として決まる。また、この (S, V) を U の自然な独立変数という。そして、上で触れた U, F, G, H を熱力学関数といい、それらは自然な独立変数を $(S, V) \rightarrow \text{(64)} \rightarrow \text{(65)} \rightarrow \text{(66)}$ と変えたもので、それぞれルジャンドル変換、 $F = \text{(60)}$ 、 $G = \text{(61)}$ 、 $H = \text{(69)}$ 、 $U = \text{(70)}$ を施すことで、循環的に得られる。(熱力学関数の)2 階偏導関数に関する定理 $\left(\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}\right)$ から、独立な変数 T, V, p, S について、4 つの関係式 (71) 、 (72) 、 (73) 、 (74) が得られる。これをマクスウェルの関係式という。

6 化学ポテンシャルと相平衡

6.1 平衡条件、ギブス=デュエムの式

粒子数のやりとりや反応による種類の変化がある系を開いた系と呼ぶ。簡単な例としては容器内にしきりがあり、そのしきりに小さな穴が開いている系を考えることができる。系の温度を T とし、しきりの右側の体積、粒子数を V_1, N_1 、左側を V_2, N_2 とすると、平衡条件は $F(T, V_1, V_2, N_1, N_2) = F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2)$ が最低値をとるところである。ところで、 $N_1 + N_2 = N$ なので、平衡条件は偏微分を用いて (75) とかける。この (75) を化学ポテンシャルといい、今後 μ で表すことにする。また、先ほどのルジャンドル変換の関係から、 $\mu = \left(\frac{\partial(\text{熱力学関数})}{\partial N}\right)$ と一般にかける。 $G(T, p, N)$ は示量変数なので、 $G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N)$ が成り立つ。両辺を λ で微分して、 $\lambda = 1$ とすると、 $G = \text{(76)}$ という関係式が得られる。これと $dG = \text{(77)}$ から、 $\text{(78)} = 0$ という恒等式が得られる。これをギブス=デュエムの式という。ここで、粒子 1 個あたりのエントロピーを s 、粒子 1 個あたりの体積を v とすると、 (78) から $d\mu = \text{(79)}$ が得られる。また、 $G = \text{(76)}$ を 2 回逆ルジャンドル変換することによって、 $U = \text{(80)}$ が得られる。これは、微小変化の相似拡大がもとの関数と考えているのでスケール則という。

6.2 2 相平衡、クラウジウスクライペロンの式

同じ物質の異なる集合状態 (気体、液体、固体) を相と呼ぶ。2 つの相 A、B があつたとき、2 相の平衡条件は、熱平衡 ($T_A = T_B = T$)、圧力平衡 ($p_A = p_B$)、化学平衡 ($\mu_A = \mu_B$) である。いま、2 相平衡の

条件を満たしながら T, p を変化させる。相 A の 1 粒子のエントロピー、体積を s_A, v_A 、相 B のそれらを s_B, v_B とすると、(79) から $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{AB} = (81)$ 。ここで、1 粒子あたりの潜熱 $l_{AB} = (82)$ を導入すると、 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{AB} = (83)$ 。これを、クラウジウス-クライペロンの式という。

6.3 ファンデルワールスの状態方程式、2 相平衡での化学ポテンシャル

ファンデルワールスの状態方程式 $(p + \frac{a}{v^2})(V - b) = RT$ を 1 粒子の体積 v 、 $a = a'N^2$ 、 $b = b'N$ 、 $R = kN$ を用いて $p = (84)$ と書き換えられる。この式をグラフにすると、低温では圧力が高くなると体積が大きくなるような不安定な状態が存在することになってしまう。これは、2 相が分離したためである。ここで、粒子 1 個あたりの F を f とすると、温度一定のとき 1 粒子の体積が v_0 から v に変化するとき、 $f(T, v) = (85) + f(T, v_0)$ 。この関数は極値を持ち、2 重接線が引ける。すなわち、同じ傾きをもつ 2 点が存在する。ここで、 $p = (86)$ なので、2 点で圧力が等しい。また、 F のルジャンドル変換と $G = (76)$ から $\mu = (87)$ 。よって、化学ポテンシャルが接線の式になっていることがわかる。よって、上の 2 点では化学ポテンシャルも等しい。

さらに、2 相が混在した系について考える。A 相の 1 粒子の体積、粒子数を v_A, N_A 、B 相のそれらを v_B, N_B とすると、混在した系の 1 粒子あたりの F 、 $f_{\text{mix}}(T, v) = (88)$ 。ここで、系全体の 1 粒子あたりの体積 v を導入すると、 $f_{\text{mix}}(T, v) = (89)$ である。これが 2 相平衡での自由エネルギーで、先ほどの 2 重接線にあたる。