

・参考書

- ① フェルミの熱力学 三省堂
E Fermi Thermodynamics Dover Traditional
- ② 熱力学入門 佐々真一氏 共立
- ③ 熱力学・統計力学の前半 原島氏 培風館
- ・ハレンの熱力学 → イントロダクションから始まる
- ・熱力学の基礎

・演習書

久保亮吾 編 大学演習 熱力学・統計力学
↑有名!

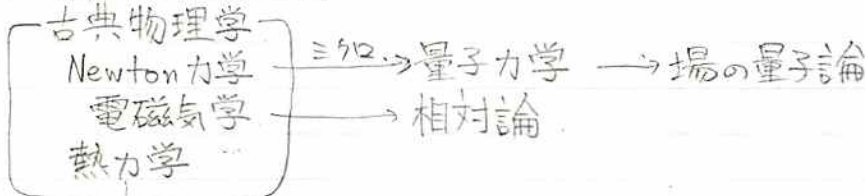
配る。

・読み物

朝永氏. 物理学とは何だ? 岩波.
山本義隆氏. 熱学思想の史的展開 ちくま.
高林武彦氏. 熱学史 海鳴社.

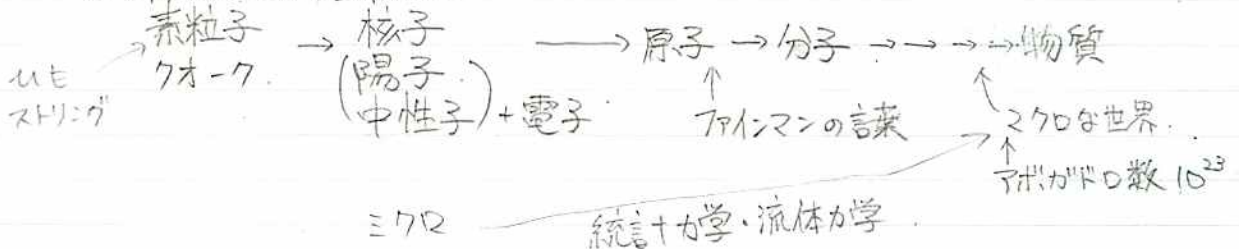
0. 熱力学序論

0.1 物理の中の熱力学



マクロ → 巨視的世界

① 自然界の階層構造



熱力学: 物質パラメータを含んだマクロ系の観測量に対する
普遍的な理論
↑物理的に測れる量
原子論・量子論の成立以前 → ミクロな予言はできない。
に完成していた。

力学: 保存力のみのときにはエネルギー保存則

仕事とエネルギー

熱力学: 実学, 熱を使って仕事をせたい. 熱機関

永久機関はできない... という原理

熱力学の第一法則 \Rightarrow 熱も含めたエネルギー保存則

" = " \Rightarrow エントロピーの存在

+ 熱力学第三法則

絶対零度には到達できない... という原理

\Rightarrow できることとできないことの区別

不可逆過程

1. 熱力学第0法則

1.1. 温度

温度: 実生活での寒暖の度合いを表す物理量

物質固有の性質を特徴づける変数

① 物質の体積 ② 電気抵抗 ③ 圧力

☆ 経験温度

\updownarrow ex. セルシウス温度 (摂氏温度)
 $t [^{\circ}\text{C}]$

☆ 熱力学温度 (絶対温度)

$T [\text{K}] = t [^{\circ}\text{C}] + 273.15 \leftarrow$ 熱力学第一法則
第二法則

1.2. 熱平衡

力学 \Rightarrow 物体が静止しているとき, 平衡状態

熱力学 \Rightarrow 熱の出入りが止まって見えるとき, 熱平衡状態

(*) ミクロな状態が止まっているわけではない

・ 経験則

二つの物体を接触させると, その状態を表わす物理量 (例えば温度)

は, しばらくすると一定の値をとる.

・ 熱力学第0法則

物体Aと物体Bが熱平衡にあり,

" A " C " がある.

このとき, 物体Bと物体Cも熱平衡にある.

(*) BとCは直接接触なし.

・ Aは温度計のようなもの

・温度の性質

温度 T_1 の物体 A と T_2 の物体 B を接して、外に熱は逃げない
ようにする。熱平衡の温度 T^* になる。このとき、

$$T_1 < T^* < T_2$$

⇒ 熱容量は負にならない。

↑ 物質パラメータ

→ 物体の温度を単位温度あげるために必要な熱量

$$C = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

1.3 状態量と状態方程式

熱力学の対象：熱平衡状態にあるマクロな物体が
運動していなくて、内部は一様かつ等方的
である。

⇒ 注目する系はいつでも同じ熱平衡状態

・状態量 熱平衡状態に対して、一意に決まる物理量

マクロな系 圧力 P

体積 V

温度 T

⇔ 力学 状態 $(\alpha, u; t)$

状態 $A(P, V, T, \dots)$

・流体(気体や液体)は、2つの状態量で十分。

実験事実 ⇒ 状態量は互いに独立でない。

⇒ 状態量間の関係

状態方程式。

ex. 温度 T , 体積 V を決めると圧力 P は決まる。

$$P = P(T, V)$$

→ 物質固有の性質

・状態量は2種類

示量変数：密度を一定として、 λ 倍したときの状態量 X が λ 倍になる。

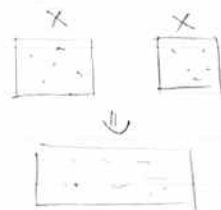
$$X(T, \lambda V) = \lambda X(T, V)$$

(ex) 体積, 熱容量, 内部エネルギー U , ... 自由エネルギー

示強変数：密度一定のもとで λ 倍しても、もとのまま。

$$X(T, \lambda V) = X(T, V)$$

(ex) P, T, \dots



② 状態方程式の性質

状態量を変化させる.

$$\left. \begin{array}{l} T \rightarrow T + \Delta T \\ V \rightarrow V + \Delta V \end{array} \right\} p \rightarrow p + \Delta p.$$

 Δp と ΔT , ΔV の関係

・偏微分.

多変数関数の微分法.

$$Z = Z(x, y) \quad \text{「ラウンド」}$$

$$\text{偏微分} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{Z(x+\Delta x, y) - Z(x, y)}{x+\Delta x - x}.$$

物理のル-ル \rightarrow y は一定.

・微分の関係式.

① 1変数関数

$$y = f(x)$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} f(x) = f' \Rightarrow dy = f' dx$$

↑ 微小変化量

傾き.

② 2変数関数

$$Z(x, y)$$

$$Z(x+\Delta x, y+\Delta y) = a_0 + a_1 \Delta x + a_2 \Delta y + O((\Delta x)^2, (\Delta y)^2, \Delta x \Delta y)$$

↑ $(\Delta x)^2$ よりも高次の項

↑ 定数

↑ テ-ラ-展開

$$\textcircled{1} \Delta x = 0, \Delta y = 0$$

$$Z(x, y) = a_0.$$

$$\textcircled{2} Z(x+\Delta x, y+\Delta y) = Z(x, y) + a_1 \Delta x + a_2 \Delta y + \dots$$

$$\Delta y = 0 \text{ とする.}$$

$$Z(x+\Delta x, y) = Z(x, y) + a_1 \Delta x + O((\Delta x)^2)$$

$$a_1 = \frac{Z(x+\Delta x, y) - Z(x, y)}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

 $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ をとる

$$a_1 = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{Z(x+\Delta x, y) - Z(x, y)}{\Delta x} + 0.$$

$$= \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y$$

$$\textcircled{3} a_2 \text{ も同様.}$$

$$Z(x+\Delta x, y+\Delta y) = Z(x, y) + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \Delta y + O(\dots)$$

$$Z(x, y) + \Delta Z$$

Δ に関する極限から、微分関係式

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

\Rightarrow 状態方程式にもじり。

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

★ 圧力一定の条件 ($dP=0$)

$$\Rightarrow 0 = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Big|_{dP=0} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

\Leftarrow 物理量の間に成り立つ関係式

★ 体積一定 ($dV=0$)

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow 1 = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (\text{4.2.7})$$

1-4. 状態方程式の例

(a) 理想気体

ボイル・シャルルの状態方程式 気体定数 R は物質に依らない定数。

$$1 \text{ mol で } PV = RT$$

希薄な気体の性質をよく説明する。

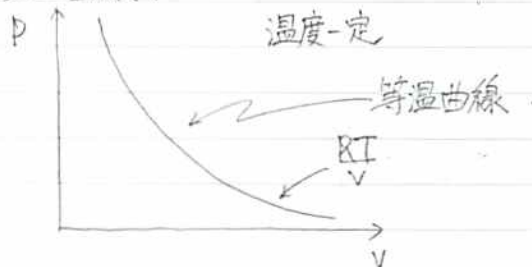
* n モルの状態方程式

$$1 \text{ mol の分子量 } \mu, \text{ 体積 } V; \quad n \text{ " " } \mu', \text{ " } V' \quad \rightarrow n = \frac{\mu'}{\mu}$$

$$\text{密度一定} = \frac{\mu}{V} = \frac{\mu'}{V'}$$

$$PV = RT = P\left(\frac{\mu'}{\mu}\right)V' \Rightarrow PV' = \mu' RT = nRT$$

* 等温曲線



(b) ファンデルワールスの状態方程式

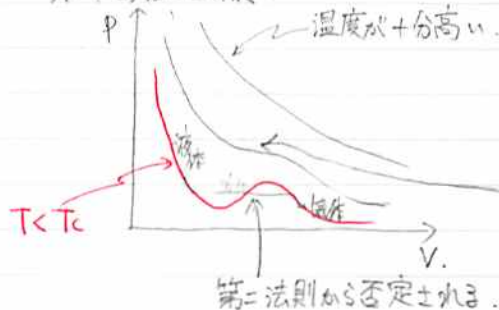
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

 $a, b > 0$ 正の定数 (T, P, V に依存しない)

物質パラメータ

 $a = b = 0$: 理想気体* n モルの状態方程式 → 宿題

* 等温曲線

ある温度 T_c と等温曲線 ($P-V$) の単調性の変化

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ at } T = T_c$$

2. 熱力学第一法則

2-1 状態変化



* 状態変化させるための操作

① 力学的作用

体積変化: 圧縮, 膨張

力学的操作による温度変化: かくはん, まじっ熱
⇒ 力学の仕事

② 熱的作用

温度変化: "熱" を加える, 奪う

ex. バーナー, クーラー, 電熱ヒーター

③ 質量的作用

濃度, 密度変化: 物質を量的に加える, とる.

ex. 食塩をたす, 水をたす.

* 過程の分類

* 等温過程 $A(T, V) \rightarrow B(T, V')$

① 力学的作用 + 熱的作用

* 断熱過程 $A(T, V) \rightarrow B(T, V')$

熱の出入りが'ない

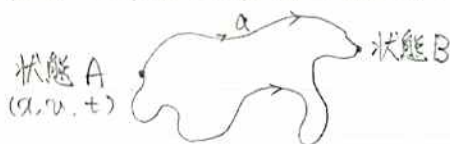
② 力学的作用のみ

③ 断熱壁の存在

2-2. 熱力学第一法則

① 力学エネルギー保存則

保存力のもとで, その力をする仕事は, 始状態と終状態のみに依存して, 途中の経路に依らない.

 $W_{A \rightarrow B}^{(a)}$ 状態AからBへ途中の経路aを通ったときの力学的工作

$$W_{A \rightarrow B}^{(a)} = W_{A \rightarrow B}^{(b)} = W_{A \rightarrow B}$$

* 仕事からエネルギーを決める.

基準点O

$$W_{O \rightarrow B} = W_{O \rightarrow A} + W_{A \rightarrow B}$$

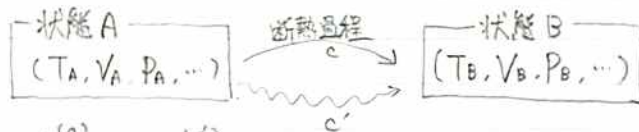
$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = W_{O \rightarrow B} - W_{O \rightarrow A}$$

状態量でない

AやBのみで決まっている位置エネルギー

② 熱力学第一法則

• 力学的作用のみからなる断熱過程によって熱力学状態AからBへ状態変化させるとき, 外から加えた仕事の総量は途中の経路に依らない.



$$W_{A \rightarrow B}^{(c)} = W_{A \rightarrow B}^{(c')}$$

* 基準点の導入

$$W_{A \rightarrow B} = W_{O \rightarrow B} - W_{O \rightarrow A}$$

$$= U_B - U_A$$

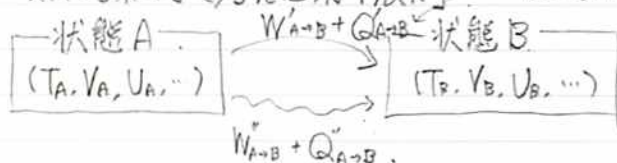
内部エネルギー

* 状態変化に伴う内部エネルギー-差が大事.

◎ 共通項は差で消える.

■ 熱について

熱的作用を考えた第1法則 — 熱的作用の“熱”



◎ 断熱のみ $W_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$

◎ 熱的作用もつかう $\rightarrow Q_{A \rightarrow B} = U_B - U_A - W_{A \rightarrow B}$

状態変化(A \rightarrow B)に伴う内部エネルギー-変化のうち,
力学仕事で足りない部分 = 熱Q.

一般に,

$$Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$$

が成り立つ. (熱力学第一法則)

◎ 外から加える力学的仕事と熱の総和は, 途中の経路に依らず一定である.

↳ 内部エネルギー-の差.

* Q, W は途中の経路に依存する.

断熱過程のみ: $Q = 0$, $W_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$

熱的作用のみ: $Q_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$, $W_{A \rightarrow B} = 0$

* Q, W は正, 負の値をとる.

・ 考えている体系が受けとる方向を正とする.

ex. 系が外に仕事をする $W < 0$

∴ 外に熱を出す. $Q < 0$.

◎ 微小変化に対する第1法則.

・ 状態Aと状態Bは非常に近い場合.

内部エネルギーは微分で表わされる.

$$\int_{A \rightarrow B} dU = U_A - U_B = Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B}$$

・ QとWは状態量ではない.

Uの差は微小量でも, QとWは微小量とは限らない \Rightarrow 微分量ではない.

第一法則: $Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$.

微小変化: $dQ + dW = dU$.

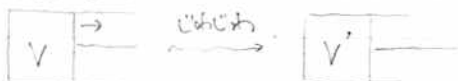
2-3. 準静的過程

系の状態変化が常に熱平衡状態を保つ過程 \Rightarrow 準静的過程

*極めてゆっくり変化させる理想的な極限操作.

*逆過程が存在する

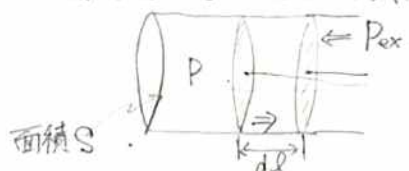
① 力学的作用



② 熱的作用

ゆっくり温める or 冷やす.

準静的過程での気体のする仕事.



・ピストンをひく仕事.

$d'W$: 外から加えられた微小な仕事.

・摩擦のない断面積 S のピストンを、微小距離 dl だけ動かす.

③ 外の圧力を P_{ex} とすると、外力 = $P_{ex}S$.

\rightarrow 外からする仕事

$$d'W = -P_{ex}Sdl = -P_{ex}dV$$

*準静的過程より、内部の圧力

$$P_{ex} \simeq P \Rightarrow d'W = -PdV$$

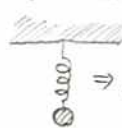
\leftarrow 微小に変わった!

④ ピストンでなくても、一般の流体でも成立.

⑤ 一般の仕事の表式は、 $-PdV$ ではない.

ひもの場合

(磁性体 μdH)
(誘電体 PdE)



$$\Rightarrow \text{仕事 } d'W = xdl$$

\leftarrow ひもの張力
 \leftarrow ひもの伸び

$$-P \leftrightarrow x$$

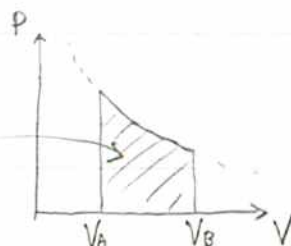
$$dV \leftrightarrow dl$$

例. 気体のする仕事

体積が V_A から V_B へ膨張

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} PdV = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

面積



* 1モル理想気体 + 準静的等温過程

$$W'_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT}{V} dV$$

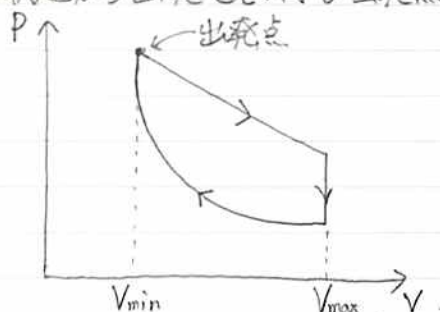
$$= RT \log \frac{V_B}{V_A}$$

宿題

等圧過程のとき, $W'_{A \rightarrow B} = \dots$
等圧?

■ サイクル過程

ある状態から出発して、再び出発点に戻る過程。



第1法則

$$0 = U_A - U_A = Q + W$$

$$\therefore Q = -W$$

⇒ 外から加えられた仕事は、

外に放出した熱に等しい。

⇔ 外にする仕事はもらう熱と等しい。

⇒ 熱をもらわないと、仕事はできない。

第1種永久機関がないことが示された。

⇒ 燃料を使わずに、外に仕事をする熱機関は存在しない。

$$Q = 0, W < 0 \text{ はありえない。}$$

第1種永久機関がない → 熱力学第1法則 (歴史的には)

2-4. 第1法則の応用

2-4-1. 熱容量

$$\text{微小変化第1法則} \Rightarrow dU = d'W + d'Q$$

$$= -PdV + d'Q$$

⇔ 気体の準静的過程

状態量としての内部エネルギー

$$\text{熱力学状態} \begin{pmatrix} T \\ V \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{状態変化}} \begin{pmatrix} T + dT \\ V + dV \end{pmatrix}$$

$$U \longrightarrow U + dU$$

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

$$= -pdV + dQ$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV$$

状態量 Q を一定としたときの熱容量 C_x

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x$$

① 定積熱容量: 体積一定の条件 $dV=0$.

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

② 定圧熱容量: 圧力一定の条件 $dp=0$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

← 第2法則により、これが「正」であることが後に示される。

* 一般に, $C_P > C_V$.

直観的には、外に仕事をする分だけ C_P の方が大きい。

例. 理想気体の場合

① 状態方程式: $PV = RT$.

② 内部エネルギーは温度だけに依存する. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

③ 定積熱容量は温度に依存しない. $C_V = \text{定数}$.

定圧熱容量

$$C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + R$$

← マイヤーの関係式
↑ 気体定数

2-4-2 断熱曲線

断熱過程: 外と熱の出入りがない状態変化.

$$dQ = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV = 0$$

$$\Rightarrow \text{形式的には, } \left(\frac{dV}{dT}\right)_{ad} = f(T, V)$$

↑ 断熱過程 adiabatic process.

- 階微分方程式を解くと.

$$V = V(T, a)$$

↑ 初期条件 (T^*, V^*)

例. 理想気体の断熱曲線.

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV.$$

$$= C_V dT + \frac{RT}{V} dV.$$

$$\rightarrow \frac{dV}{dT} = - \frac{C_V V}{RT}$$

$$\frac{C_V}{T} dT = - \frac{R}{V} dV.$$

$$C_V \log T = -R \log V + \text{定数}.$$

$$= -(C_P - C_V) \log V + \text{定数}.$$

$$\log T + (\gamma - 1) \log V = \text{定数}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\rightarrow TV^{\gamma-1} : \text{定数}.$$

PV 断熱曲線

$$\text{定数} = TV^{\gamma-1} \propto PV^{\gamma-1} = PV^{\gamma} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

断熱曲線の方が等温曲線よりも傾きが大きい. ← 一般の気体で成立.

理想気体

$$\text{傾きの比} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{ad}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \gamma > 1. \quad (4.2.47)$$

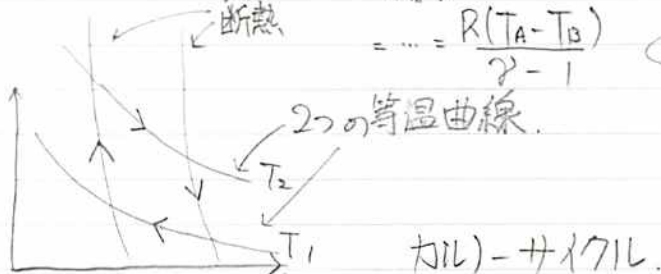
*断熱過程での仕事

状態 A (P_A, V_A, T_A) $\xrightarrow{\text{断熱}}$ 状態 B (P_B, V_B, T_B)

$$P_A V_A^{\gamma-1} = P_B V_B^{\gamma-1} = PV^{\gamma-1}$$

$$W_{A \rightarrow B}^{ad} = + \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{P_A V_A^{\gamma-1}}{V^{\gamma-1}} dV.$$

$$= \dots = \frac{R(T_A - T_B)}{\gamma - 1} \quad (4.2.47)$$



3. 熱力学第二法則

第0法則: 熱力学的平衡状態の存在と、その記述のための状態量

第1法則: 力学的エネルギー保存則の一般化

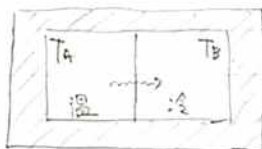
仕事と熱の等価性

第2法則: 熱の移動の際のできることとできないことの区別

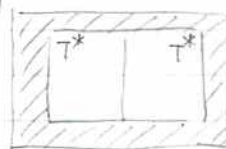
仕事と熱は完全に等価ではない

3-1. 熱の移動する方向

(a)



(b)



$$T^A > T^* > T^B$$

(a')



(b')



仕切り板をぬく

(a) → (b)

(a') → (b')

自然にはおこらない
不可逆過程

* 可逆過程と不可逆過程

可逆過程: 1つの系がある状態から別の状態に移ったとき、他の何らかの方法によって元に戻し、かつ、そのために必要な他の系も元に戻せるとき → 可逆過程

不可逆過程: 可逆過程でないとき

ex. 準静的過程は可逆過程

3-2. Clausius の原理

可逆であること: 1つでよいので、元の状態に戻し、かつ外に何の影響も残さない方法を見つける

不可逆であること: どんな方法でも可逆でないことを示す

熱力学の方針

① 基本法則としてもっともらしい不可逆過程を見つける

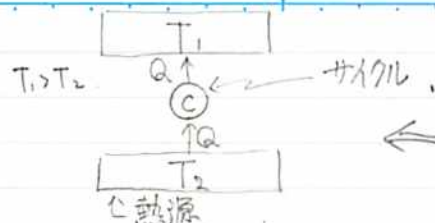
② 他の任意の過程と基本法則との関連性から判断する

ex. 過程Aが可逆ならば、基本法則に反する → Aは不可逆

• Clausius の原理 ← 基本法則として

熱力学第2法則の1つの表現

1つの系がサイクルを行って、低温の熱源から熱をもらい、そのまま高温の熱源に熱をわたすことはできない



← これは存在しない!

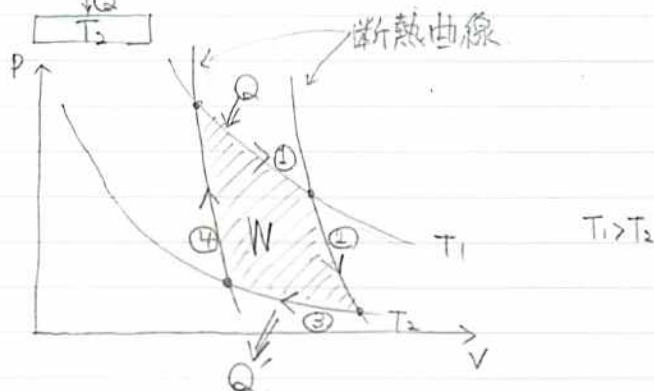
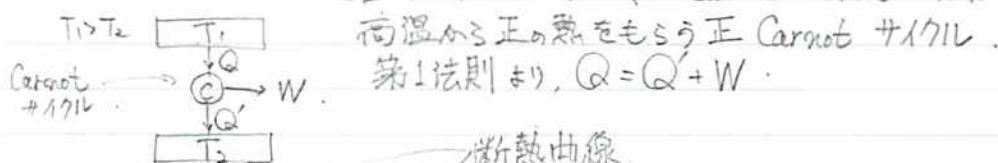
結果: 高温から低温へ熱の移動以外何もない過程は不可逆過程である。(熱伝導は不可逆)

① もし可逆だとすると, Clausius の原理に反する.

3-3. Carnot サイクル

* 2つの熱源と熱のやりとりをする.

* すべての過程は可逆過程 (逆 Carnot サイクルも存在)



- ① 等温膨張
- ② 断熱膨張
- ③ 等温圧縮
- ④ 断熱圧縮

* 正の Carnot サイクルは他に負の仕事をする.

* 逆 Carnot サイクルは負の仕事

① 逆 Carnot サイクルのする仕事

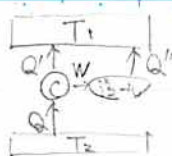
② 仕事はゼロと仮定する.

$Q' = Q$ (Clausius の原理に反する)

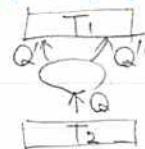
③ 外の仕事をするとする.

その仕事でおもりを持ち上げる。おもりを落とす動力を使って2-1のはね車があり、また熱を高温の熱源にわたす.

W $Q' = W$ 熱と仕事の等価性



$$Q = Q' + W = Q' + Q''$$



Clausius の原理に反する。

③ 正の Carnot サイクルは正の仕事をする (宿題)
3-4. Kelvin の原理 (Thomson の原理)

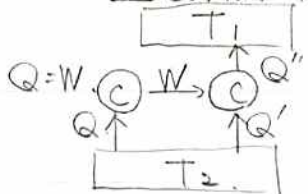
原理. 温度 T の熱源から正の熱 Q を取り出し,
それを完全に仕事 $W (=Q)$ に変換するサイクルは存在しない。



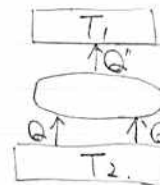
* $C \rightarrow K$.

Kelvin の原理が否定するサイクルが存在すると仮定.

逆 Carnot サイクルと合体.



第1法則
 $Q'' = W + Q' = Q + Q'$



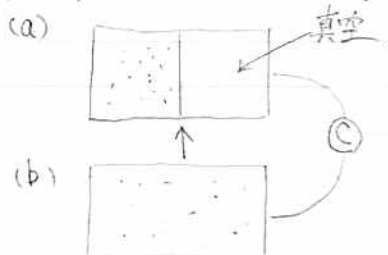
Clausius の原理に反する。

④ Ostwald の原理.

第一種永久機関: 第一種永久機関のようにエネルギー保存則には反しない.
熱 → 仕事完全変換装置.

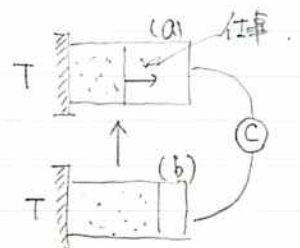
第一種永久機関は存在しない. \leftrightarrow Kelvin の原理と同じ

* 気体の真空への自由膨張



(a) から (b) の過程は可逆とする
 \rightarrow (b) から (a) へ戻すサイクル C が存在する.

(a) \rightarrow (b) へ等温膨張させる. 先ほどのサイクルで,
(b) \rightarrow (a) へ戻す熱源から熱をもらって仕事に変換する
装置ができた. これは Kelvin の原理に反する.



3-5. できることとできないこと

① 仕事→熱完全変換装置

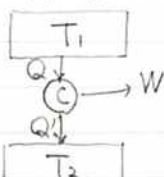
・ Kelvin の原理が否定するサイクルの逆

例. まきによる熱の発生. 熱の移動

不可逆過程 (第2法則)

Joule のはね車 → 仕事と熱の等価性 (第1法則の検証実験)

② 不完全熱機関



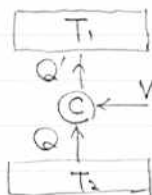
高温から熱をうけて、その一部を仕事 W としてとり出す。

残った熱 Q' は低温へ捨てる。

ex. エンジン

⇒ 2つの熱源から仕事をとり出せる

③ 不完全熱ポンプ

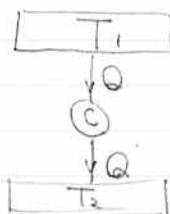


低温から熱 Q をうけて、外からの仕事 W と合わせて

高温へわたす

ex. 冷蔵庫, ヒートポンプ

④ 熱の自発的移動

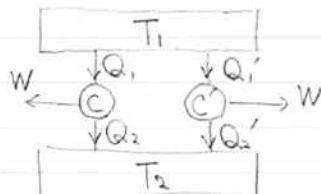


$Q > 0$ 永久熱ポンプの逆

3-6. 熱力学的温度

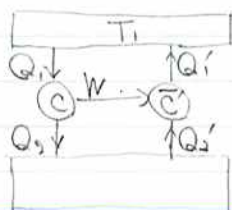
可逆サイクル (Carnot サイクル) での熱のやりとり ⇒ 熱力学的温度

* 2つの Carnot サイクル C と C' を用いて同じ仕事 W と熱の移動



このとき, $Q_1 = Q_1'$, $Q_2 = Q_2'$ が成立.

C' の逆サイクルを考える.



(a) $Q_1' - Q_1 > 0$ とする.

第1法則より, $Q_1 = W + Q_2$

$Q_1' = W + Q_2'$

$Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2$

$Q_1' - Q_1 > 0$

⇒ Clausius の原理に反する

$$(b) Q_1' - Q_1 < 0 \Rightarrow Q_2' - Q_2 < 0$$

→ 熱の自発的移動 ⇒ 不可逆過程

↪ Carnot サイクルの可逆性と矛盾

→ Carnot サイクルの熱効率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

は Carnot サイクルの種類に依存しない

* 熱源の性質は温度 T のみで決まる

→ 与えられた温度 T_1 と T_2 の熱源の元で

仕事 W と共通であれば、受けとる熱は普遍的に決まる

↙ 物質に依存しない

物質に依存しない温度の設定

$$\text{受けとる熱 } Q_1 = Q_1(T_1, T_2; W)$$

$$\text{与える熱 } Q_2 = Q_2(T_1, T_2; W)$$

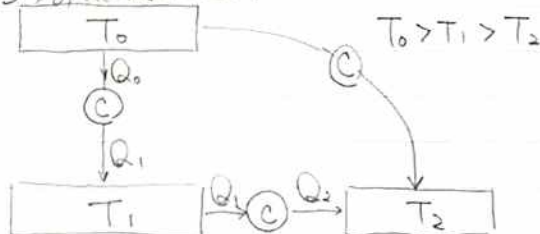
* 2回 サイクルを繰り返す

$$Q_1(T_1, T_2; 2W) = 2Q_1(T_1, T_2; W)$$

$$\frac{Q_2(T_1, T_2; 2W)}{Q_1(T_1, T_2; 2W)} = \frac{nQ_2(T_1, T_2; W)}{nQ_1(T_1, T_2; W)} = f(T_1, T_2)$$

比 Q_2/Q_1 は仕事に依存しない

* 3つの熱源のとき



$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(T_0, T_1)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(T_0, T_2)$$

示量的 → $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Phi(T_2)}{\Phi(T_1)} = \frac{T_2}{T_1}$ ← 示強変数

$$\Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Phi(T_2)}{\Phi(T_1)} \quad \uparrow \text{Kelvin}$$

$$f(T_1, T_2) = \frac{Q_2/Q_1}{Q_1/Q_0} = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}$$

→ 変数分離形

$$f(T_1, T_2) = F(T_1) G(T_2)$$

$$\Rightarrow F(T_1) G(T_2) = 1$$



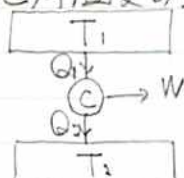
* Kelvin の絶対温度

↪ Carnot サイクルの熱の受け渡し ⇔ 絶対温度

$$\Phi(T) = aT \quad \text{定数}$$

* 歴史的経過
 経験温度 $\xrightarrow{\text{熱容量}} \text{熱} \xrightarrow{\text{熱と仕事の等価性}} \text{エネルギー}$
 絶対温度 $\xrightarrow{\text{第二法則}} \text{熱} \xleftarrow{\text{第一法則}}$

* 絶対温度の正値性



$$T_1 > T_2$$

$$Q_1 = W + Q_2, \quad W > 0.$$

$$\Rightarrow Q_1 > Q_2$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} > 1.$$

$$T_2^2 \text{ をかかると } T_2 (T_1 - T_2) > 0$$

$$T_2 > 0.$$

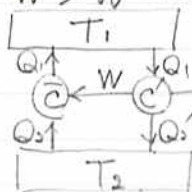
* 仕事は共通でない2つのサイクルCとC'

C: Carnot サイクル 仕事 W

C': 仕事 W' をするあるサイクル

$W' \leq W$ であることが分かる.

proof.) $W' > W$ とする.



$$W' - W > 0$$

[homework]

これはおかしい.

\Rightarrow 高温から低温へ熱をわたすサイクルは,

Carnot サイクルより多くの仕事はとて出せない.

② 2つの熱源のときの熱効率 η は Carnot サイクルが最大

$$\eta < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

③ $W' < W$ のサイクルは不可逆サイクル.

理想気体の Carnot サイクルの熱効率

• Carnot サイクルの熱効率は普遍的に決まる

2つの熱源の温度は理想気体でも同じ.

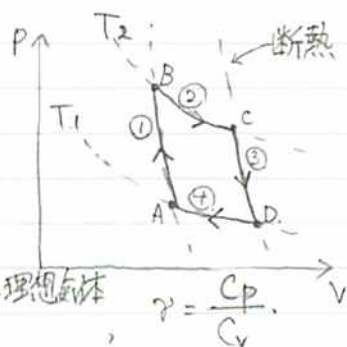
* T_1 と T_2 の等温過程と2つ断熱過程を準静的過程でサイクルをつくる \Rightarrow Carnot

* 理想気体

① 断熱 A \rightarrow B

$$Q_{A \rightarrow B} = 0$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int P dV = - \int_{V_A}^{V_B} P_A V_A^\gamma \frac{1}{V_A^\gamma} dV = \frac{1}{\gamma - 1} [P_B V_B - P_A V_A] = \frac{R}{\gamma - 1} [T_2 - T_1]$$



$PV^\gamma = P_A V_A^\gamma$ 理想気体

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

② 等温 $B \rightarrow C$

$$\Delta U = 0$$

$$W_{B \rightarrow C} = -Q_{B \rightarrow C} = - \int_{V_B}^{V_C} P dV = -RT_2 \log V_C/V_B$$

第1法則

③ ① とはほぼ同様

$$W_{C \rightarrow D} = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$$

④ ② とはほぼ同様

$$W_{D \rightarrow A} = -RT_1 \log V_A/V_D$$

* まとめて

$$\text{高温からもらう熱 } Q_2 = Q_{B \rightarrow C} = RT_2 \log V_C/V_B$$

$$\text{低温に捨てる熱 } Q_1 = -Q_{D \rightarrow A} = RT_1 \log V_A/V_D$$

外にする仕事

$$\text{熱効率 } \eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{RT_1 \log V_C/V_D}{RT_2 \log V_D/V_A} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{断熱: } P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma, P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma \\ \text{等温: } P_B V_B = P_C V_C, P_D V_D = P_A V_A \\ \frac{P_C V_C V_C^{\gamma-1}}{P_B V_B V_B^{\gamma-1}} = \frac{P_C V_C^\gamma}{P_B V_B^\gamma} = \frac{P_D V_D^\gamma}{P_A V_A^\gamma} = \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \end{array} \right.$$

3-7. Clausius の不等式

Carnot サイクルの性質

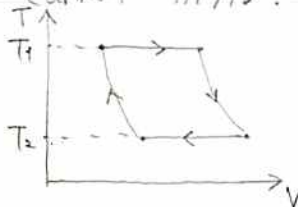
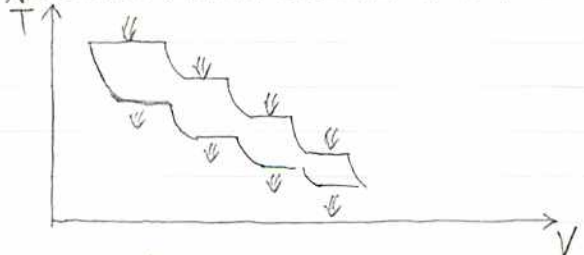
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

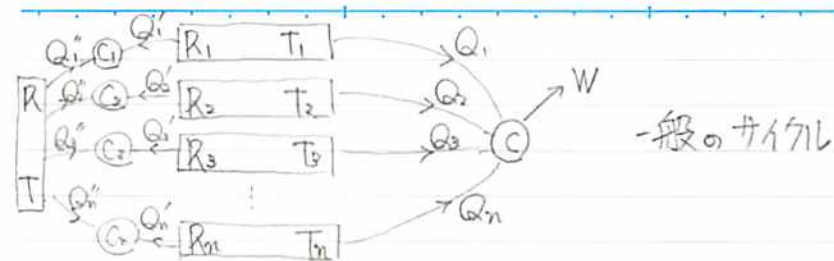
換算熱

• T_1 の換算熱と T_2 の換算熱は等価 \Rightarrow 換算熱のやりとりする量は Carnot サイクルでは不変。
(可逆)

[例] 一般のサイクルで換算熱はどうなっているか?

Carnot サイクル

 \Rightarrow 一般に複数の熱源と接するサイクル



一般のサイクル

 $C_1, \dots, C_n \rightarrow$ Carnot サイクル

R: 熱源 (温度 T)

* Carnot サイクル

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_1''}{T} = 0 = \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_2''}{T} = \frac{Q_3'}{T_3} + \frac{Q_3''}{T} = \dots$$

* 熱源 R_1, \dots, R_n は元に戻る

$$R_1: Q_1 + Q_1' = 0$$

$$R_2: Q_2 + Q_2' = 0$$

$$R_n: Q_n + Q_n' = 0$$

* 熱源 R から出る換算熱の合計

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i''}{T} = - \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad \leftarrow \text{一般サイクルがもたらす換算熱の合計}$$

* 全サイクルの仕事

$$W_{\text{tot}} = W + \sum_{i=1}^n W_i = \sum_{i=1}^n Q_i + \sum_{i=1}^n (Q_i' + Q_i'')$$

Carnot サイクル

$$= \sum_{i=1}^n (Q_i + Q_i' + Q_i'') = \sum_{i=1}^n Q_i'' \quad \leftarrow \text{熱源から全熱量}$$

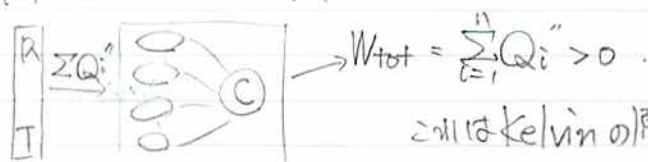
$$(a) \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ のとき } \sum_{i=1}^n Q_i' = 0$$

$$\Rightarrow W_{\text{tot}} = 0$$

\Rightarrow サイクル全体は可逆, サイクル C は可逆
(Carnot は可逆)

Carnot サイクルの一般化

$$(b) \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} > 0 \text{ のとき } \sum_{i=1}^n Q_i'' > 0$$



これは Kelvin の原理に反するので、これはない。

(c). $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$ のとき, $\sum_i Q_i < 0$



不可逆過程.
サイクル C は不可逆サイクル

まとめると,

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \Rightarrow \text{サイクルは可逆サイクル. (n=2 のとき Carnot サイクル)} \\ \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0 \Rightarrow \text{サイクルは不可逆} \\ \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} > 0 \Rightarrow \text{ありえない} \end{cases}$$

↓

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{Klausius の不等式}$$

(等式は可逆)

* T_i ... 熱源の温度と同時にサイクルの温度でもある.

可逆のとき, $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$

力学において, 保存力のとき,

$$\oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x} = 0$$

$\Rightarrow \mathbf{F}$ は保存力 \Rightarrow 位置エネルギー $V(x)$

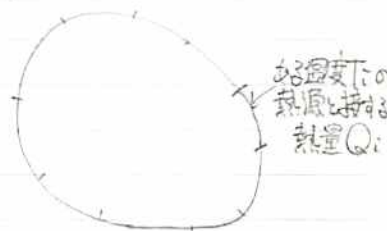
* Clausius の不等式 (積分形)

\Rightarrow 無限個の熱源と熱のやりとりをする場合.

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \xrightarrow{\text{連続極限}} \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

← サイクルの経路に沿った線積分

$$\left| \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \Rightarrow \text{エントロピー} \right|$$



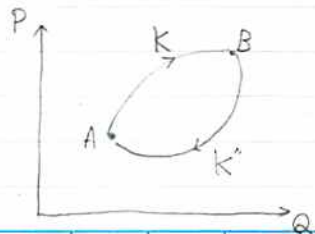
3-9. エントロピー

系をある状態 A から B まで経路 K を通って移行させる.

経路 K' を通って A に戻る.

\Rightarrow サイクルが可逆のとき (K, K' も可逆過程のとき)

$$\int_{A \rightarrow B \text{ 沿 } K} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = 0$$



★ K のかわりに可逆過程 K をとる

$$\Rightarrow \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T}$$

⇒ 可逆な過程であれば経路に依存しない

⇒ エントピー (力学の保存力の定義に似ている)

■ 状態量としてのエントピー

基準状態 O から可逆過程で状態 A まで状態変化させるときの
換算熱の総量

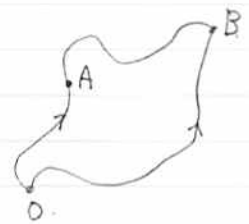
$$S_A = \int_{O \rightarrow A} \frac{dQ}{T} \quad \text{可逆過程}$$

* 状態 A (と基準 O) のみに依存

* 途中の経路に依存しない

$$S_B = \int_{O \rightarrow B} \frac{dQ}{T}$$

$$\Rightarrow S_B - S_A = \int_{O \rightarrow B} \frac{dQ}{T} - \int_{O \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T}$$



* 状態変化が十分小さいとき

A と B が接しているとき

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

$$dU = \underbrace{d'W}_{-pdV} + \underbrace{dQ}_{TdS} \quad \text{第2法則}$$

* 不可逆サイクルの場合

(Clausius の不等式より)

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A + \int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} < S_A - S_B$$



K: 可逆過程

K': 不可逆過程

(B → A への不可逆での換算熱の総量) < (エントピー-差)

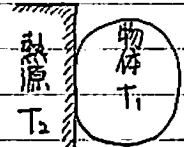
⇒ エントピー-増大則

孤立系 (外と熱のやりとりをしない系) が断熱過程のとき

$$dQ = 0 \Rightarrow 0 < S_A - S_B \Rightarrow S_B < S_A$$

熱の移動に伴うエントロピー変化

設定 { 温度 T_1 の物体を熱源 T_2 に接する。
 ・しばらくすると物体の温度は T_2 になる。



* 物体のうけ取る換算熱

$$\begin{aligned} \text{換算熱} &= \int_{T_1 \rightarrow T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T_2} \quad (\text{仮定: 物体の熱容量は一定 } C_v = \frac{dQ}{dT}) \\ &= \frac{C_v}{T_2} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

* 物体のエントロピー変化

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = C_v \log \frac{T_2}{T_1}$$

(可逆) 途々に温度変化する

$$C_v \frac{T_2 - T_1}{T_2} < C_v \log \frac{T_2}{T_1}$$

Clausius の不等式

換算熱 < エントロピー変化

エントロピーの温度依存性

⇒ 体積一定の条件でエントロピーは温度の単調関数

(証明) 不可逆過程としての熱の移動

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) > \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dQ$$

体積一定 ($dV=0$) の、仕事ゼロ

第一法則 $dU = dQ + dW = dQ$

定積熱容量 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$dU = C_v dT$$

$$U(T_2, V) - U(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) > \frac{1}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dU = \frac{1}{T_2} (U(T_2, V) - U(T_1, V))$$

$$= \frac{1}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} C_v dT > 0 \quad (\because T_2 > T_1)$$

↑ 正定値

理想気体のエントロピー

第一法則 + 第二法則 ⇒ $dU = dQ + dW = TdS - pdV$

理想気体の性質 $pV = RT, dU = C_v dT$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

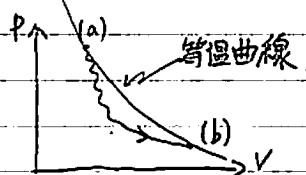
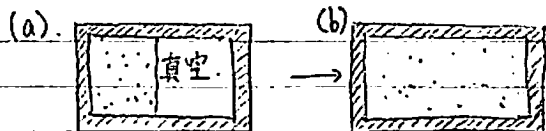
$$0 = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V} \right) = 0 \quad \rightarrow \text{完全微分の性質}$$

$$dS = C_V/T dT + P/V dV = d(\dots) \quad \text{とある} \dots \text{が存在する.}$$

$$= d(C_V \log T + R \log V)$$

$$\rightarrow S(T, V) = C_V \log T + R \log V + S_0 \text{ (積分定数)}$$

理想気体の真空への自由膨張



① 仕切り板を抜く \rightarrow 仕事ゼロ

② 断熱過程 \rightarrow 熱の出入りもゼロ

$$U(T_b, V_b) - U(T_a, V_a) = 0$$

理想気体 $\rightarrow U$ は V に依存しない $\Rightarrow T_a = T_b$

T は b へ変化

$$S(T, V_b) - S(T, V_a) = R \log V_b/V_a > 0$$

$\rightarrow (a) \rightarrow (b)$ 自由膨張 断熱変化

$S_b > S_a \Rightarrow$ 自由膨張は不可逆

4. 熱力学関数

4.1 完全な熱力学関数

熱力学状態を指定する変数: 状態量

(T, P, V, U, S, \dots)

状態間の関係: 状態方程式

どの状態量をえらぶのがよい? \Rightarrow 好みにすればよい

☆ 自然な状態量の組がある

\rightarrow (観測の容易さ)
(計算の容易さ)

T, V をえらぶ $\Rightarrow P$ を測定

内部エネルギー U は S と V の関数として与えるのが自然

$U(S, V) \rightarrow$ 物質の状態方程式, 熱容量

2つの状態間の関係

$$A(U, S, V, \dots)$$

$$B(U+dU, S+dS, V+dV, \dots)$$

第一法則 $dU = dQ + dW$

$$= TdS - PdV \quad (\leftarrow \text{準静的過程 } dW = -PdV, \text{ 可逆 } \frac{dQ}{T} = dS)$$

☆ 完全な熱力学関数: $U(S, V)$

$$\text{一般に } dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \Rightarrow U(S, V) \rightarrow T \text{ と } P \text{ がわかる}$$

◎ 状態方程式

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = f(S, V) \\ P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = g(S, V) \end{aligned} \right\} \rightarrow S \text{ について解いて, } S \text{ を消去する.} \\ \rightarrow P, T, V \text{ の関係式, 状態方程式}$$

◎ 熱容量

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} \quad \leftarrow \text{わかる!} \end{aligned}$$

状態方程式と熱容量がわかる状態量 \Rightarrow 完全な熱力学関数

◎ $U(T, V)$ の不完全性

・熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \text{エネルギー方程式 (証明は後で)}$$

$\hookrightarrow P$ の T 微分の情報が別途必要

◎ $S(U, V)$ 完全な熱力学関数

第一法則 $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V$$

\rightarrow 状態方程式 + 熱容量 がわかる. (4.1.7)

4-2. 自由エネルギー

■ T と V を変数としたときの熱力学関数は?

Helmholtz の自由エネルギー

$$F(T, V) = U - TS$$

$$\begin{aligned} dF(T, V) &= dU - d(TS) \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \end{aligned}$$

\hookrightarrow 状態方程式

◎ 内部エネルギー

$$U(T, V) = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \rightarrow \text{熱容量も OK}$$

$$= -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right)_V \quad \rightarrow \text{ミクロから予言, 統計力学}$$

* エネルギー方程式

$$F = U - TS$$

$$\xrightarrow{V \text{ は変数}} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\rightarrow - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\begin{aligned}
 -P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \leftarrow \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
 &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \xrightarrow{\times} \text{状態方程式}
 \end{aligned}$$

* Maxwell 関係式

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) &= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) \quad \text{偏微分の可換性} \\
 \rightarrow + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{自明でない関係式}
 \end{aligned}$$

* $U(S, V)$ に対する Maxwell 関係式

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

$$dG = dF + d(PV)$$

$$= -PdV - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \rightarrow \text{Maxwell 関係式}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

□ S と P を変数とする.

$$U(S, V) \rightarrow H(S, P)$$

$$\text{エンタルピー} - H(S, P) = U + PV \rightarrow \text{Maxwell 方程式} \quad ?? \text{宿題}$$

4-3. 熱力学的変化の方向

Clausius の不等式

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A \Rightarrow \frac{dQ}{T} \leq dS$$

第二法則

可逆過程

$$\text{第一法則} \quad dQ = dU - d'W$$

← 外から与えられる仕事

$$dU - d'W \leq TdS$$

① 等温過程 ($dT = 0$)

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

Helmholtz の自由エネルギー F

経路に依存

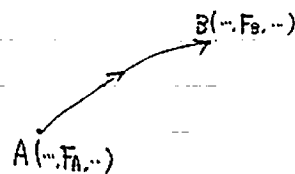
状態量

$$dF \leq d'W \Rightarrow -d'W \leq -dF$$

(等温過程のときは自由エネルギーの増加)

外から与えられる仕事

自由エネルギーの減少



★ 等温過程で系が外に行う仕事は、自由エネルギーの減少分より大きくできない

可逆過程のとき最大で、自由エネルギー差に等しい

⇒ 最大仕事の原理

② 外に仕事として自由にとり出せるエネルギー ⇒ 自由エネルギー

★ 熱力学的変化の方向は、 $dF > d'W$ を許さない

⇒ 等温で、かつ外から仕事をしないとき、 $d'W = 0$ (体積一定)

許される変化は、 $dF \leq 0$. ← 断熱過程のとき、 $dS \geq 0$ (エンタルピー増大則)

② 等温+圧力一定 (等圧, $dP=0$)

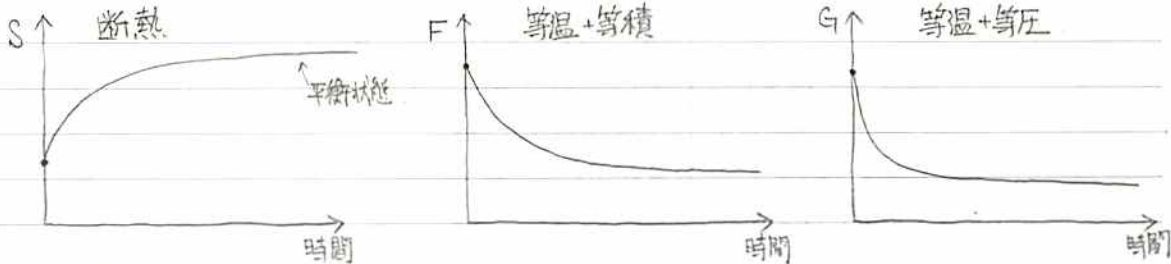
$$dW = -PdV \leftarrow \text{気体・液体のとき}$$

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

$$dT = dP = 0 \text{ より}$$

$$d(U - TS + PV) \leq 0 \rightarrow dG \leq 0$$

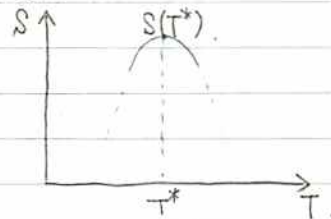
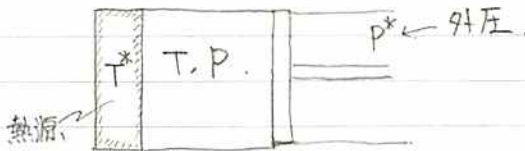
Gibbs の自由エネルギー



4-4. 熱平衡の条件

断熱系 \rightarrow エントロピーが増大するように状態変化断熱壁で囲われている系 長時間 \rightarrow 熱平衡状態 $A(T, V, P, S, U, F, G, \dots)$ $\Rightarrow A$ のまわりに仮想的状態変化させると、あらゆる状態に対し、 A よりもエントロピーが減る $\Rightarrow A$ はその周辺に変化できない

一般的安定性

 \hookrightarrow 熱力学的に安定熱力的変化の方向: $dU - TdS - dW \leq 0$ 仮想的変位 (変分) δ 温度の変分 δT 安定性の条件 $\Rightarrow \delta U - T^* \delta S + P^* \delta V > 0$ — (*) $SU \rightarrow SS$ と δV の関数で表わす.

テラー展開

$$U(S + \delta S, V + \delta V) - U(S, V) = \delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \delta V$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) \delta S \delta V$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \delta V \delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 + (\delta S \text{ の } 2 \text{ 次以上})$$

* 系の温度 T と圧力

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

$$\Rightarrow (\delta U \text{ の } 1 \text{ 次項}) = T \delta S - P \delta V$$

安定性の条件 = $(T-T^*)\delta S - (P-P^*)\delta V + \frac{1}{2} \dots$ ← 二次以上の項

⇒ δS と δV は仮想変位なので、正にも負にもなる。

$T=T^*, P=P^* \rightarrow$ 一次項は消える。二次項が重要。

2 (安定性の二次項)

$$\begin{aligned}
 &= \delta S \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right) \delta S + \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right) \delta V \right\} \\
 &\quad + \delta V \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right) \delta V + \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right) \delta S \right\} \\
 &= \delta S \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \right\} \\
 &\quad \delta T(S, V)
 \end{aligned}$$

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V$$

$$\begin{aligned}
 \text{これ、} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \leftarrow \text{FのMaxwell関係式より,}
 \end{aligned}$$

$$\delta S = \frac{C_V}{T} \delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta V$$

$$\text{また、} \delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V \quad \text{だから、}$$

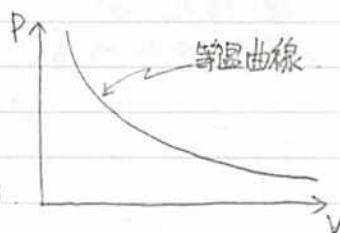
$$0 < \text{安定性の条件} = \delta S \delta T - \delta P \delta V$$

$$= \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta V \delta T - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta T \delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2$$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T} > 0, - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

↑
熱容量の正値性

* 熱容量 $C_P \geq C_V \geq 0$



☆ 熱容量の関係

$$\text{体積膨張率} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

安定性

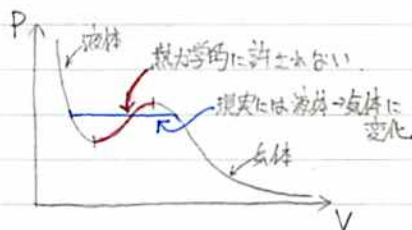
$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \geq 0$$

4-5. 二相平衡の熱力学

4-5-1. van der Waals 状態方程式

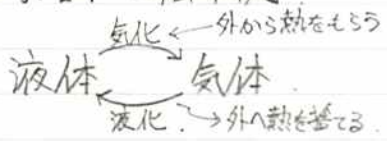
$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

(a, b, 正の定数・理想気体に修正を加えた現象論的モデル)

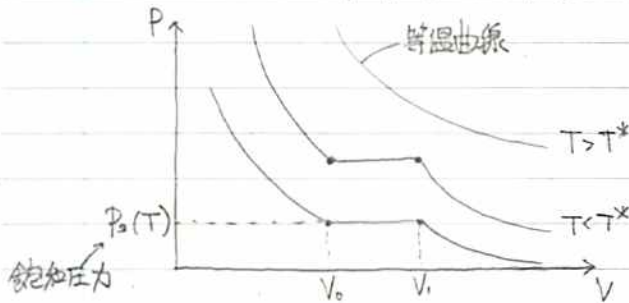
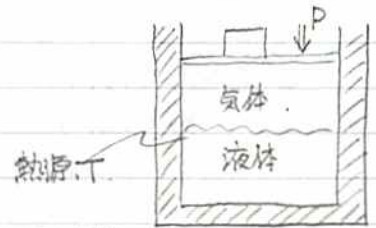


※ 試験前に大質問大会するらしい。

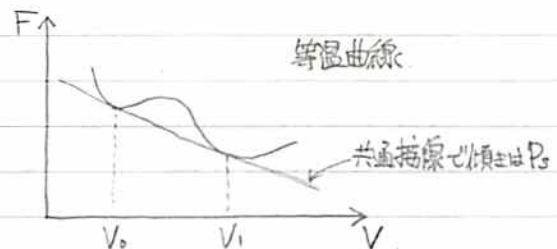
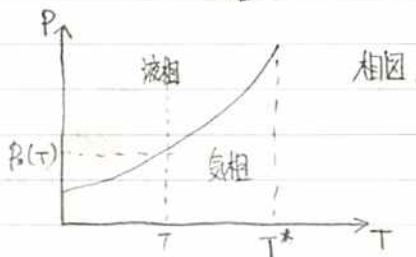
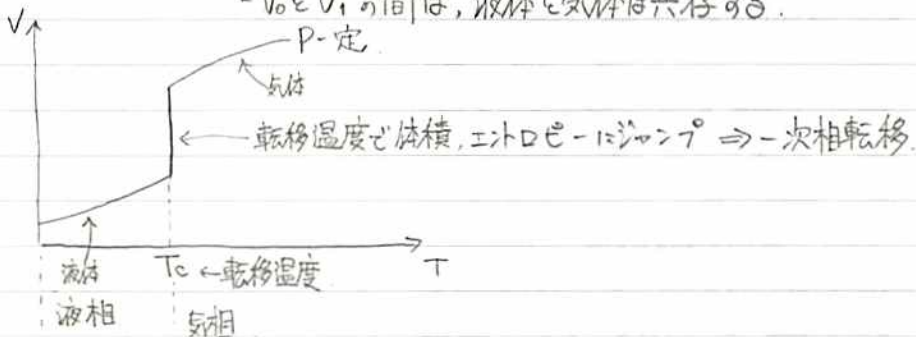
4-5-2. 二相平衡



二相平衡 \Rightarrow 気化と液化の「バランスがとれた状態」
 $\rightarrow T$ と P を一定, Gibbs自由エネルギーの最小状態



V_0 と V_1 の間は, 液体と気体は共存する.



$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{Helmholtz の自由エネルギー}$$

$$P_0(T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, V=V_0}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{切片は共通, } F(T, V) &= F(T, V_0) - P_0(V - V_0) \\ \therefore F(T, V_1) &= F(T, V_0) - P_0(V_1 - V_0) \\ \Rightarrow F(T, V_1) + P_0 V_1 &= F(T, V_0) + P_0 V_0 \\ G(T, V_1) &= G(T, V_0) \end{aligned}$$

* 相境界 ... 共存曲線の性質

① 飽和圧力 $P_s(T)$ ← 相境界

P_s の満たす条件式

Helmholtz 自由エネルギー $F(T, V)$

$$dF = -SdT - PdV$$

等温過程 ($0 \rightarrow 1$) $dF = 0$

$$\int_{0 \rightarrow 1} dF = \int_{0 \rightarrow 1} PdV = -P_s \int_{0 \rightarrow 1} dV = -P_s(V_1 - V_0)$$

$$\Rightarrow \text{両辺 } T \text{ で微分して, } \frac{d}{dT} F(T, V_1) - \frac{d}{dT} F(T, V_0) = -\frac{d}{dT} P_s(V_1 - V_0)$$

$$* dF = -SdT - PdV \Rightarrow \frac{dF}{dT} = -S - P \frac{dV}{dT}$$

$$\rightarrow -S(T, V_1) - P_s \frac{dV_1}{dT} - (-S(T, V_0) - P_s \frac{dV_0}{dT})$$

$$= -\frac{dP_s}{dT} \cdot (V_1 - V_0) - P_s \left(\frac{dV_1}{dT} - \frac{dV_0}{dT} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dP_s}{dT} = \frac{S(T, V_1) - S(T, V_0)}{V_1 - V_0}$$

$$\therefore \frac{dP_s}{dT} = \frac{Q}{T(V_1 - V_0)}$$

相境界の性質 \leftarrow 相転移前後の体積とエンタルピーのジャンプ

Clausius-Clapeyron の式

液体から気体になるときに吸収する熱: 気化熱 Q

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \int_{0 \rightarrow 1} dS = \int_{0 \rightarrow 1} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{0 \rightarrow 1} dQ = \frac{Q}{T}$$

気化熱 Q

* Carnot サイクルを用いた導出

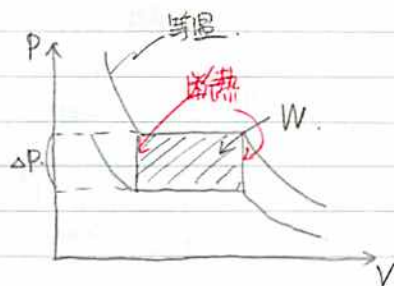
設定: T_1 と T_2 は近い. ... $T_2 = T_1 + \Delta T$

仮定: $V_0(T)$ と $V_1(T)$ は T に依存しない

$$\text{Carnot サイクル: } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\text{仕事 } W = Q_1 - Q_2 = Q_1 - \frac{T_2}{T_1} Q_1$$

$$= Q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) \Leftrightarrow \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{Q_1}{T_1(V_1 - V_0)}$$

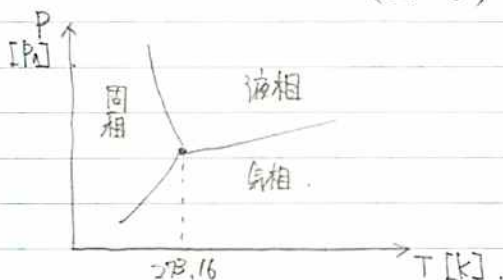


水の相図

気体-液体相転移

1気圧での沸点 100°C 1g での気化熱 539 cal 単位質量あたりの体積 気 $v_g = 1.674\text{ m}^3/\text{kg}$

(100°C)

液 $v_l = 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ 

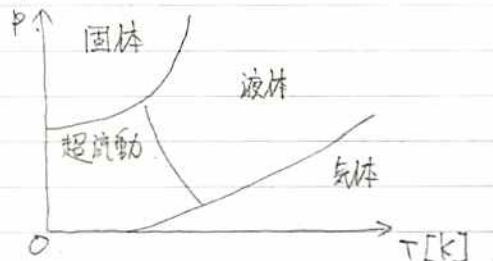
$$\frac{dP}{dT} = \dots \approx 0.035\text{ atm/K}$$

(圧力による沸点上昇)

* 固体-液体相転移

多くの物質 $\Rightarrow v_l > v_s$ 水の場合 $\Rightarrow v_l < v_s$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$$

例. ^4He 

4-6. ゴムの熱力学

4-6-1. ゴムの性質

① 大変形が可能 \Leftrightarrow 気体 \rightarrow 固体② 熱するとちぢむ \leftarrow 多くの物質とは異なる

• Gough (1805) 張力一定であたためるとちぢむ

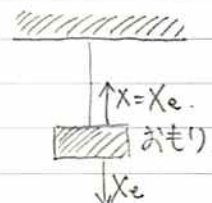
• Joule (1859) 断熱的にひばると温度があがる $\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_s > 0$ (ジュール効果)

外に熱が逃げないくらい速くひばる

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_x < 0 \text{ (ガ-効果)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_s > 0 \text{ (ジュール効果)}$$

4-6-2. ひもの熱力学

 \hookrightarrow (ゴム, 針金, ...) \leftarrow 性質のちがう物質 X : ひもの張力 \leftarrow 温度に依存 l : ひものひ

* 仕事: ひもをひく力 X とひもの張力 X はつりあひながら変化
(準静的過程)

$$dW = X dl$$

① 状態方程式: $X(T, l)$

② 熱容量 ... $C_l = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_l = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l$

気体との対応関係

$$\left(\frac{-P}{V} \right) \leftrightarrow \left(\frac{X}{l} \right)$$

* 熱力学関係式

• Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS = F(T, l)$

$$dF = dU - TdS - SdT = Xdl - SdT$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = X, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l = - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

Maxwell 関係式

• Gibbs 自由エネルギー $G(T, X) = F - Xl$

$$dG = dF - Xdl - ldX$$

$$= -SdT - ldX$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_X = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial X} \right)_T = -l \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X$$

Maxwell 関係式

* 熱力学安定性

$$C_l > 0$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial l} \right)_T > 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

* 等温過程での熱の出入り

$$dS(T, X) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X dT + \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T dX$$

$$\Rightarrow \int_{dT=0} TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T dX = T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X dX$$

針金 $\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X > 0 \Rightarrow$ 張力をふやすと dQ は正である。
 \hookrightarrow 外から熱が入る

ゴム $\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X < 0 \Rightarrow$ 外へ熱を出す

* Gough-Joule 効果

$$0 < \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_l \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_T} = - \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l$$

$$\text{Joule 効果} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_T = -1$$

$$\therefore \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l \left(\frac{\partial l}{\partial X} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = -1 \quad \text{より} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_l = - \left(\frac{\partial X}{\partial l} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_S \quad \text{だから}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = - \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial X}{\partial l} \right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X$$

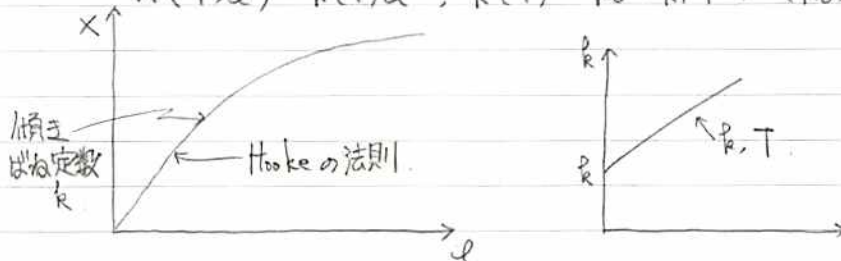
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S < 0 \leftarrow \text{ふやうの物質}$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S > 0 \leftarrow \text{Gough-Joule 効果}$$

4-6-3 ゴムの熱力学

熱力学の議論 $\rightarrow \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_X$ の符号は決まらない

$$X(T, \ell) = k(T)\ell, \quad k(T) = k_0 + k_1 T \quad (k_0, k_1 > 0)$$



$$0 > \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{k}\right)\right)_X = \frac{k_1 X}{(k_0 + k_1 T)^2} < 0$$

* ゴムの張力

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_T = k(T)\ell$$

 $\Rightarrow T$ -定で ℓ 積分

$$F(T, \ell) - F(T, 0) = \int_0^\ell d\ell' k(T)\ell' = \frac{1}{2} k(T)\ell^2$$

$$F(T, \ell) = F(T, 0) + \frac{1}{2} k(T)\ell^2$$

 \rightarrow エンタルピー

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\ell = \underbrace{-\frac{d}{dT} F(T, 0)}_{S(T, 0)} - \frac{1}{2} \frac{dk}{dT} \ell^2$$

$$= S(T, 0) - \frac{1}{2} k_1 \ell^2$$

 \Rightarrow 張力再び

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T$$

 $k_0 \ell + k_1 \ell T$

$$= k_0 \ell + k_1 \ell T$$

内部エネルギー弾性

 \rightarrow エンタルピー弾性

.....
