

熱力学 概要

戸田昭彦(広島大学)

熱力学は温度が関与する巨視的な現象を対象とする。巨視的な現象とは、膨大な数(例えば1モル)の分子・原子や、電磁波・光などの輻射の集団が起こす現象である。

熱力学の法則により、自然界における変化の向き、最終的な安定状態が決まる。物質の状態変化や化学反応、電磁波の輻射が関与する全ての現象・分野の基礎となることで、巨視的な系である地球環境あるいは宇宙も適用対象となり、高い普遍性を有する。

熱力学の法則は、分子・原子や輻射の集団の統計的振る舞いによって巨視的な現象が引き起こされることを前提とはしていない。「温かさの異なる2物体を接触させると、必ず一方向に変化が生じ、最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る」という、私たちの普段の経験に基づく。さらには、全体としてはどのようにしても元に戻すことができない不可逆過程が存在することを認める。その上で、実験により確認された熱の仕事等量や内部エネルギーを加えたエネルギー保存則の下、論理的に整理することで、熱力学の諸法則が得られる。巨視的な現象が必ず従うべき、これら諸法則から成る学問体系が応用にも活かされている。(参考) <https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/heat3.gif>

熱力学の基本法則

第0法則 (「温度」の定義)

熱的な釣り合い(熱平衡)を表す状態量として「温度」が定義される。

第1法則 (第1種永久機関の不可能性, エネルギー保存則)

物体のもつ内部エネルギー(物体を構成する分子・原子の総エネルギー)について、力学的な仕事による変化に加え、熱の仕事当量に基づく加熱・冷却による変化を取り入れる。

第2法則 (第2種永久機関の不可能性, 巨視的な変化の不可逆性)

エネルギー保存則に反しない全ての巨視的な変化が自然に(自発的に)起こりうるとは限らない。ある種の巨視的な変化は一方向にしか起こらない(不可逆である)。

第0-2法則により、平衡状態について熱力学温度目盛とエントロピーを定義することができ、第2法則の一つの表現となるエントロピー増大の原理が導かれる。

第3法則 (「絶対零度」について)

「絶対零度」は到達不可能な極限の最低温度である。
「エントロピー」の基点となることが、量子力学により根拠づけられる。

熱力学的平衡条件, 熱力学不等式

安定で一様な平衡状態の存在、この平衡状態へと向かう自発的な変化を保証する条件式。

熱力学法則の応用

「自由エネルギー」などの熱力学関数の導入。
物質の集合状態(相)変化への適用。
物質の化学反応への適用。

全体の参考書

1. 三宅 哲「熱力学」裳華房 (ISBN:4785320354)
2. Enrico Fermi「Thermodynamics」Dover Publications, 「熱力学」三省堂 (ISBN:4385306591)
3. 朝永 振一郎「物理学とは何だろうか」上 岩波新書 (ISBN:4004200857)

熱平衡, 状態量, 状態方程式

熱力学第0法則

理想気体

状態量(状態変数)
示量変数, 示強変数
 $V, n(N) \quad p, T$

温度目盛
絶対温度 T

$$pV = nRT$$

状態変数 $f(x, y)$ の満たすべき性質

状態方程式

$$\begin{aligned} \Delta f_{A \rightarrow B} &= \int_A^B df = f_B - f_A && \text{経路に依らない} \\ df &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy && \text{全微分可能} \\ \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y && \text{順序に依らず} \\ &&& \text{結果は同じ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{等温圧縮率} \quad \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ \text{体膨張率} \quad \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \text{理想気体: } \kappa_T &= \frac{1}{p}, \quad \alpha = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

熱力学第1法則

エネルギー保存則

熱の仕事当量

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W \\ dU &= q + w \end{aligned}$$

可逆過程

準静的過程 $w_r = -p dV$

熱容量 $q = C dT$

理想気体の性質

断熱変化

定積, 定圧熱容量

$$C_V, C_p$$

$$pV = nRT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$q = 0 \Rightarrow dU = w$$

$$\text{理想気体の断熱変化} \quad pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma$$

熱力学第2法則

サイクル, 熱源, 熱機関

トムソンの原理



クラウジウスの原理

結合サイクルによる証明



エントロピー増大の原理



理想気体の自由膨張



最大仕事の原理

理想気体の可逆なカルノーサイクル

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

熱機関の効率の上限

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq \eta_r = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

可逆機関の効率(理想気体のカルノーサイクル)

カルノーの定理

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

絶対温度は熱力学的温度である。

エントロピー

クラウジウスの不等式

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

エントロピー

$$q_r = T dS$$

第1法則

$$dU = T dS - p dV$$

エントロピー増大の原理

理想気体の自由膨張

熱力学第3法則

絶対零度:到達不可能な温度の下限, S の原点

$$S > 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

最大仕事の原理

熱力学関数

内部エネルギー
 $U(S, V)$

エンタルピー

$$H(S, p) = U + pV$$

ヘルムホルツ自由エネルギー

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

ギブズ自由エネルギー

$$G(T, p) = U - TS + pV$$

化学ポテンシャル $\mu(T, p)$

$$G = \mu N$$

$$\mu(T, p) = G(T, p, 1)$$

$$dU = T dS - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$dH = T dS + V dp = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$dF = -S dT - p dV = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV, \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$dG = -S dT + V dp = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp, \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

マクスウェルの関係式

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

熱力学的平衡条件

断熱系	S 最大
等温・等積系	F 最小
等温・等圧系	G 最小

部分系の共存条件

$$\begin{pmatrix} T \\ p \\ \mu \end{pmatrix} \text{ 共通}$$

平衡の種類	平衡の指標となり 示強変数となる状態量	状態変化を表す 示量変数	エネルギーの次元をもつ 移動量
熱平衡	温度 T	エントロピー S	熱 $Q = T\Delta S$
力学平衡	圧力 p	体積 V	仕事 $W = -p\Delta V$
相平衡 化学平衡	化学ポテンシャル μ	粒子数 N	化学仕事 $\mu\Delta N$

熱力学不等式

例) $S(U, V)$ が上に凸の増加関数 $\rightarrow$ 定積熱容量 $C_V > 0$

定圧熱容量 $C_p > 0$ 断熱圧縮率 $\kappa_S > 0$ 等温圧縮率 $\kappa_T > 0$

エントロピー $S(U, V)$ は U, V の増加関数で上に凸

ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V)$ は T の減少関数で下に凸

V の減少関数で上に凸

ギブズ自由エネルギー $G(T, p)$ は T の減少関数で上に凸

p の増加関数で上に凸

相平衡

相と相図

1次の相転移

クラペイロン・クラウジウスの式
2相の共存, ル・シャトリエの法則
ギブズの相律
過冷却・過加熱

化学平衡 (気体)

理想気体の混合のエントロピー

質量作用の法則
平衡定数
反応熱, ル・シャトリエの法則