

Chapter 10 熱力学の基礎のまとめ

いったん熱力学を勉強してしまった後では、教科書とは逆の論理（天下り式）で熱力学を再構成してしまった方がおぼえやすく簡単である。その方法を説明する。以下に示すものは論理的には必ずしも完全ではないが（たとえば準静的過程をきちんと定義していない）、ポイントを押さえるという意味で、完全にするより煩雑にならないことを重視している。

10-1. 基礎となる前提

前提1：平衡状態とよばれる状態が存在し、その状態に応じて一意的に値が決まる変数を状態変数と呼ぶ。通常の流体では、2つの状態変数で平衡状態を定めることができる。

前提2：内部エネルギー U 、エントロピー S 、体積 V という示量性の状態変数が存在する。
体積 V はものの大きさとして定義される。
その他の量の意味付けは、あとで熱力学第1法則、第2法則が出てきた時点で行う。

前提3： $U(S,V)$ は完全な熱力学関数である。

前提4：温度 T と圧力 P は
$$dU = TdS - PdV$$

によって定義される。
すなわち、

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

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

である。
これらの量の意味付けは、あとで行う。

前提5：温度は正の量である。したがって、内部エネルギー $U(S,V)$ はエントロピーの単調増加関数である。

10-2. 熱力学第1法則、第2法則

前提6：エネルギーは保存する。内部エネルギーは、微視的な分子や原子の力学的エネルギーの総和である。

熱力学第1法則：エネルギーの移動の仕方として、熱と仕事がある。
そこで、

$$U(S_1, V_1) - U(S_0, V_0) = Q[(S_0, V_0) \rightarrow (S_1, V_1)] + W[(S_0, V_0) \rightarrow (S_1, V_1)]$$

と書くことができる。

熱力学第2法則：

(1) 温度 T の環境で熱 Q が入ってくると、エントロピー $\frac{Q}{T}$ が入る。

(2) エントロピー S は流体の内部で非負の量発生する。

可逆過程では発生しない。

$$S_1 - S_0 \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

この法則がエントロピーの意味を与える。

(注意) 熱力学の第1法則と第2法則の性格の違い

第1法則はエネルギー保存則で、これは平衡だろうが非平衡だろうがいつでも成り立つ。上の式の形では、始状態と終状態は平衡を仮定しているが、エネルギー保存則自体にはそのような制約さえも無い。

第2法則は、2つの平衡状態間の関係である。途中は非平衡であってよく、途中に非平衡な過程が入ると正の量発生する。始状態と終状態が非平衡な場合に用いることができるかどうかは微妙な問題で、少なくとも初等的講義の範囲外である。非平衡な状態では、そもそも温度やエントロピーを定義できるかどうかはわからない(場合による)。しかし、地球科学で扱うような場合は、通常局所的には温度やエントロピーを定義できる(たとえば、お天気の議論をするときに普通に温度を使っているように)。

圧力 P の意味付け：

断熱準静的に体積を ΔV 変化させる。第1法則、第2法則より

$$U(S, V + \Delta V) - U(S, V) = W[(S, V) \rightarrow (S, V + \Delta V)]$$

前提4から

$$U(S, V + \Delta V) - U(S, V) = -P\Delta V$$

したがって、

$$W[(S, V) \rightarrow (S, V + \Delta V)] = -P\Delta V$$

そこで、圧力 P は、同じ仕事の出入りに対して、体積の変化しにくさを表す量だということがわかる。

また、ピストンを押し引きして体積をじわじわ変化させることを考えると、圧力 P はピストンにかかる単位面積の力であるという意味があることがわかる。

温度 T の意味付け：

体積を変えず準静的にエントロピーを ΔS 変化させる。第2法則より

$$Q[(S, V) \rightarrow (S + \Delta S, V)] = T\Delta S$$

だけの熱が系に入っているはずである。そこで、温度 T は、同じ熱の出入りに対して、エントロピーの変化しにくさを表す量だということがわかる。

その他の意味付けはあとで 10-6. で行う。

10-3. 熱力学関数 (熱力学ポテンシャル)

ヘルムホルツ自由エネルギーを導いたような変換はたくさんできる。それらをまとめてゆく

4つの熱力学関数 (熱力学ポテンシャル)

(1) 内部エネルギー U

$$dU = TdS - PdV$$

完全な熱力学関数 $U(S, V)$

(2) ヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$

$$dF = -SdT - PdV$$

完全な熱力学関数 $F(T, V)$

(3) エンタルピー $H = U + PV$

$$dH = TdS + VdP$$

完全な熱力学関数 $H(S, P)$

(4) ギブスの自由エネルギー $G = U - TS + PV$

$$dG = -SdT + VdP$$

完全な熱力学関数 $G(T, P)$

そのほかに、エントロピーを U, V の関数と考えることも理論上よくある

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

完全な熱力学関数 $S(U, V)$

マックスウェルの関係式

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

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad \text{より} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \quad \text{より} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad \text{より} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Gibbs-Helmholtz の式

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

10-4. 変化の方向

第2法則から、ものごとの変化の方向がわかる。
ただし、起こりうるということと実際に起こるということとは異なることに注意する。第2法則が示しているのは起こる方向だけである。

(1) 断熱過程

熱力学第2法則によりエントロピーが増える方向に変化が進む
 $S_1 - S_0 \geq 0$

(2) 等温過程 (環境の温度は常に、系の始状態と終状態は温度が)

熱力学第1法則

$$U(T, V_1) - U(T, V_0) = Q[(T, V_0) \rightarrow (T, V_1)] + W[(T, V_0) \rightarrow (T, V_1)]$$

熱力学第2法則

$$S(T, V_1) - S(T, V_0) \geq \frac{Q[(T, V_0) \rightarrow (T, V_1)]}{T}$$

より

$$F(T, V_1) - F(T, V_0) \leq W[(T, V_0) \rightarrow (T, V_1)] \quad (\text{最小仕事の原理})$$

とくに

(2a) サイクル過程では

$$0 \leq W \quad (\text{ケルビンの原理})$$

系は外部に仕事をすることはできない (仕事をされることはできる)

(2b) 仕事がなされないとき

$$F(T, V_1) - F(T, V_0) \leq 0$$

ヘルムホルツ自由エネルギーが小さくなる向きに変化が進む

10-5. 等圧過程

ここでは等圧過程 $(T_0, V_0; P) \xrightarrow{ib} (T_1, V_1; P)$ を次のように定義する

環境の圧力は常に P

系の始状態と終状態は圧力が P

系がされる仕事は、圧力によるものだけで

$$W[(T_0, V_0; P) \xrightarrow{ib} (T_1, V_1; P)] = -P(V_1 - V_0)$$

このとき系が吸収する熱は

$$\begin{aligned} & Q[(T_0, V_0; P) \xrightarrow{ib} (T_1, V_1; P)] \\ &= U(T_1, V_1; P) - U(T_0, V_0; P) - W[(T_0, V_0; P) \xrightarrow{ib} (T_1, V_1; P)] \\ &= U(T_1, V_1; P) - U(T_0, V_0; P) + P(V_1 - V_0) \\ &= H(T_1, V_1; P) - H(T_0, V_0; P) \end{aligned}$$

となる。すなわち、エンタルピーは等圧過程で吸収される熱を表す。そこで、たとえば化学反応や相変化に伴う議論にはエンタルピーが出てくることが多い。

等圧かつ等温過程における変化の方向

(a) 言い方その1

熱力学第2法則より

$$T[S(T, V_1; P) - S(T, V_0; P)] \geq Q[(T, V_0; P) \xrightarrow{ib} (T, V_1; P)]$$

上の関係により

$$T[S(T, V_1; P) - S(T, V_0; P)] \geq H(T, V_1; P) - H(T, V_0; P)$$

したがって、
 $G(T, V_1; P) - G(T, V_0; P) \leq 0$

(b) 言い方その2

等温過程ゆえ、最小仕事の原理により

$$F(T, V_1; P) - F(T, V_0; P) \leq W[(T_0, V_0; P) \xrightarrow{ib} (T_1, V_1; P)] \\ = -P(V_1 - V_0)$$

ゆえ、

$$G(T, V_1; P) - G(T, V_0; P) \leq 0$$

いずれにしても、ギブス自由エネルギーが小さくなる向きに変化が進む。

10-6. 平衡条件

2つの流体 (T_A, P_A) と (T_B, P_B) が可動透熱壁で接しているものとする。全体は動かない断熱壁で覆われているとする。これから示したいことは

$$T_A = T_B, \quad P_A = P_B$$

すなわち、平衡な2つの流体の温度と圧力は等しいということである（これは、温度と圧力が平衡の指標となることを示している）。

まず、力の釣り合いから

$$P_A = P_B$$

となることは明らかである。

次に、2つの流体の間の壁が動かない透熱壁だとする。少しの熱 $\delta Q(A \rightarrow B)$ が流体AからBに流れたとする。このとき、

$$\text{流体Aが失うエントロピーは } \frac{\delta Q(A \rightarrow B)}{T_A}$$

$$\text{流体Bが得るエントロピーは } \frac{\delta Q(A \rightarrow B)}{T_B}$$

である。その合計で全体のエントロピーの増加は

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \delta Q(A \rightarrow B)$$

である。もし $T_A > T_B$ なら $Q(A \rightarrow B) < 0$ 、 $T_A < T_B$ なら $Q(A \rightarrow B) > 0$ とすれば $\Delta S > 0$ となり、そのように熱が流れてしまって変化が起こる。つまりそのような状態は平衡状態ではない。このことから次のことがわかる。

定理1：平衡状態では $T_A = T_B$

定理2：熱は温度が高い方から低い方に流れる