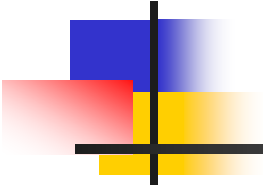


熱力学

2025/9/13

高木 直



熱とは

熱とは,

系に含まれる膨大な数(アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 個程度)のミクロな粒子に運動や振動をさせることができるエネルギーの指標

熱量は, そのエネルギーの量のことであり, 単位は J (Jule)

熱は, 系が熱的に動作する際の動作経路に応じたエネルギーの流れとして与えられ, 経路変数である

他の経路変数として, 仕事量がある, これに対して, 熱力学系におけるエネルギーを含む他の変数は状態に応じて(熱平衡時の)値が決まる状態変数である

熱力学が煩雑であり理解しにくい理由は, 経路変数である熱を扱い, また, 後述する不可逆過程を扱う学問であることが大きい



ボイル・シャルルの法則

蒸気機関の発明に始まる産業革命とともに、熱力学が学問として発展した

実際に観測されるマクロな物理現象の仕組みを体系化したものであり、さまざまな科学技術のよりどころとなる学問としてその後の物理学、化学に大きな影響を与えてきた

始まりはボイル・シャルルの法則の発見から

$$\frac{PV}{T} = nR \quad (\text{気体によらず一定})$$

$$\longrightarrow PV = nRT = Nk_B T \quad \text{理想気体の状態方程式}$$

圧力 P ($\text{Pa} = \text{N} / \text{m}^2$) 体積 V (m^3) 絶対温度 T (K)

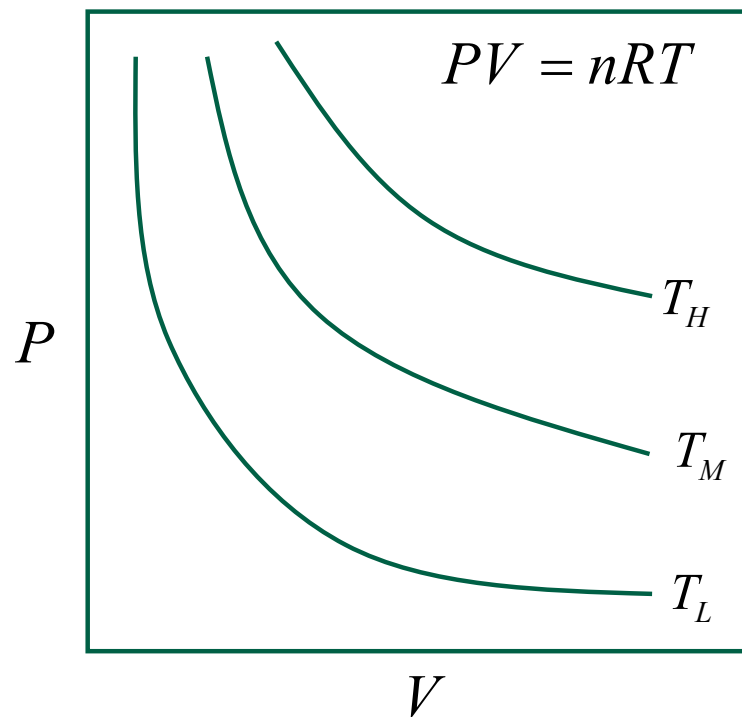
モル数 n (mol) (1モルは アボガドロ数 ($N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 個) から成る気体の量のこと)

気体分子の個数 N 気体定数 $R = 8.31$ ($\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol}$)

ボルツマン定数 $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23}$ (J / K) (気体分子1個当りに対する気体定数)

ボイル・シャルル法則

PV 状態図の様子



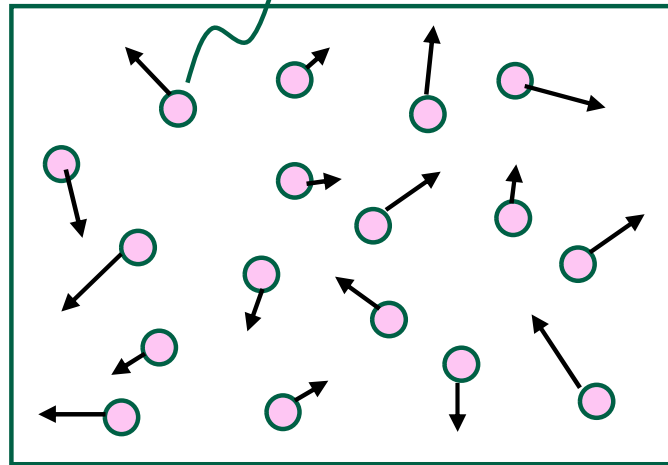
内部エネルギー

内部エネルギー

系に含まれる気体分子などの膨大な数のミクロ粒子の不規則な運動に伴う運動エネルギー^(注1)の総和として与えられる

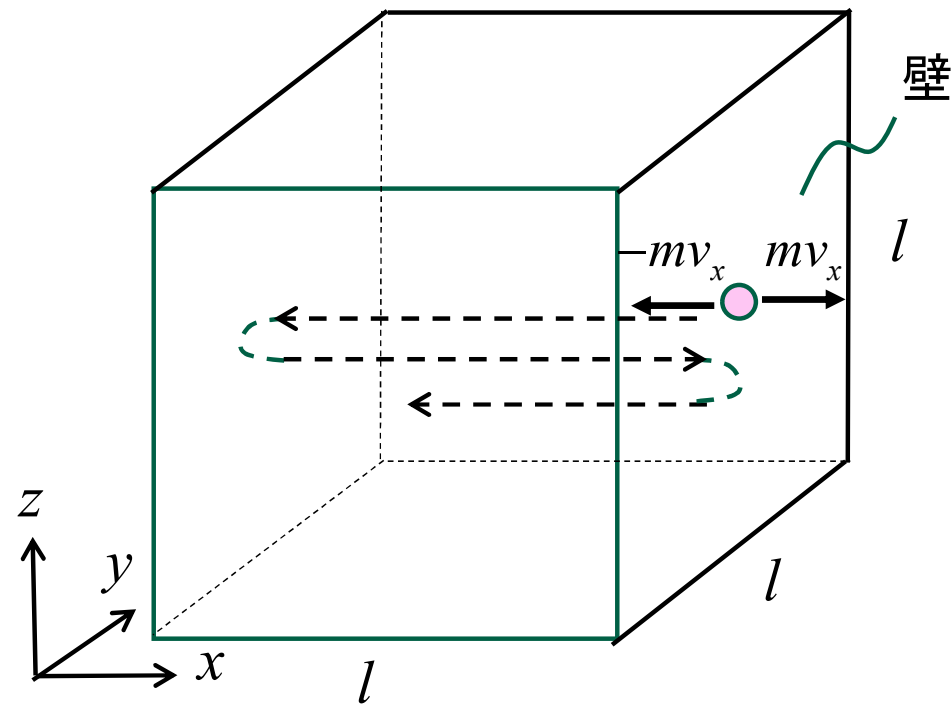
(注1) 厳密には分子間ポテンシャルエネルギーも含まれるが、気体の自由運動においては無視して考える

ミクロ粒子(質量 m , 速度 v)



系(内部エネルギー U)

気体粒子の描像から内部エネルギーを導出



気体粒子の描像から内部エネルギーを導出

1個の気体粒子が壁と1回衝突した時の力積 $f_t = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$

1個の気体粒子が1秒間に壁に衝突する回数 $\frac{v_x}{2l}$

1個の気体粒子が壁に与える力(1秒間に壁に与える力積) $f = f_t \cdot \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}$

1個の気体粒子の2乗平均速度 $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$
 $\longrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

N個の気体粒子が壁に与える平均の力 $F = N \langle f \rangle = N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{l}$
 $= \frac{1}{3} N \frac{m \langle v^2 \rangle}{l}$

気体粒子の描像から内部エネルギーを導出

N個の気体粒子が壁に与える平均圧力

$$P = \frac{F}{l^2} = \frac{1}{3} N \frac{m \langle v^2 \rangle}{l^3} = \frac{1}{3} N \frac{m \langle v^2 \rangle}{V} \quad \longrightarrow \quad PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$

気体の状態方程式との関係から

$$PV = nRT = Nk_B T = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$
$$\longrightarrow \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{気体分子1個当りの平均運動エネルギー}$$

系の内部エネルギー(系に含まれる気体分子の運動エネルギーの総和)

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT$$



粒子の自由度とエネルギー

3次元運動する粒子1個の平均運動エネルギー $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$

x, y, z 方向に対する粒子1個の平均運動エネルギー

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

各運動の自由度に対して, それぞれ $\frac{1}{2}k_B T$ が割り当てられる

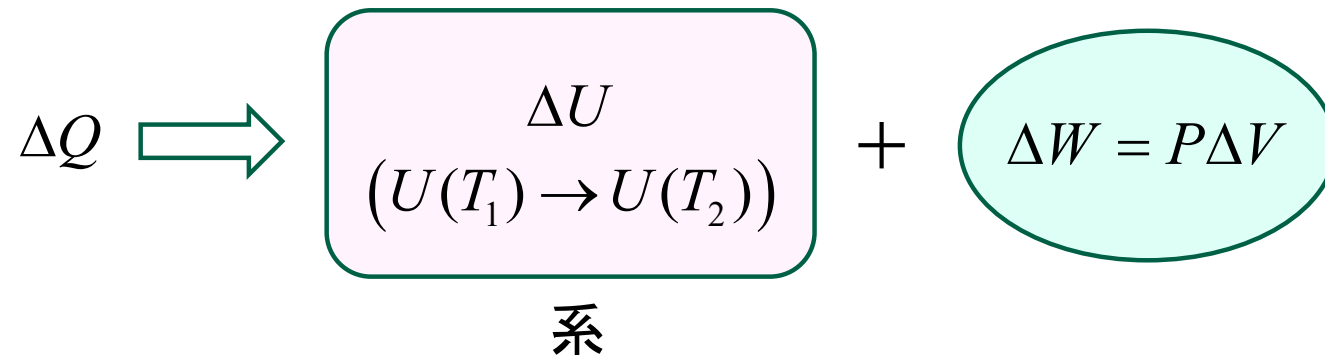
2原子分子の回転運動や結晶における熱振動, 等, 運動の自由度が増えるごとに $\frac{1}{2}k_B T$ が割り当てられる

熱力学第1法則

系に熱量 ΔQ のエネルギーを与えると、一部は仕事 $\Delta W = P\Delta V$ に変換され(外部に放出され)、残りは系の内部エネルギーの増大 ΔU に使われる

熱力学第1法則(熱に対するエネルギー保存則)

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = \Delta U + P\Delta V$$



熱力学第1法則の微分形

$$d'Q = dU + d'W = dU + PdV$$

(熱力学では、経路変数 Q, W の微少量には d' を用いる)



理想気体の比熱

モル比熱(1モルの気体温度を1K高めるのに必要な熱量)

定積モル比熱 C_V ($dV = 0$ として1モルの気体温度を1K高めるのに必要な熱量)

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad \longrightarrow \quad dU = C_V dT$$

自由度3の1モルの理想気体 ($U = \frac{3}{2}RT$) の場合 $C_V = \frac{3}{2}R$

定圧モル比熱 C_P ($dP = 0$ として1モルの気体温度を1K高めるのに必要な熱量)

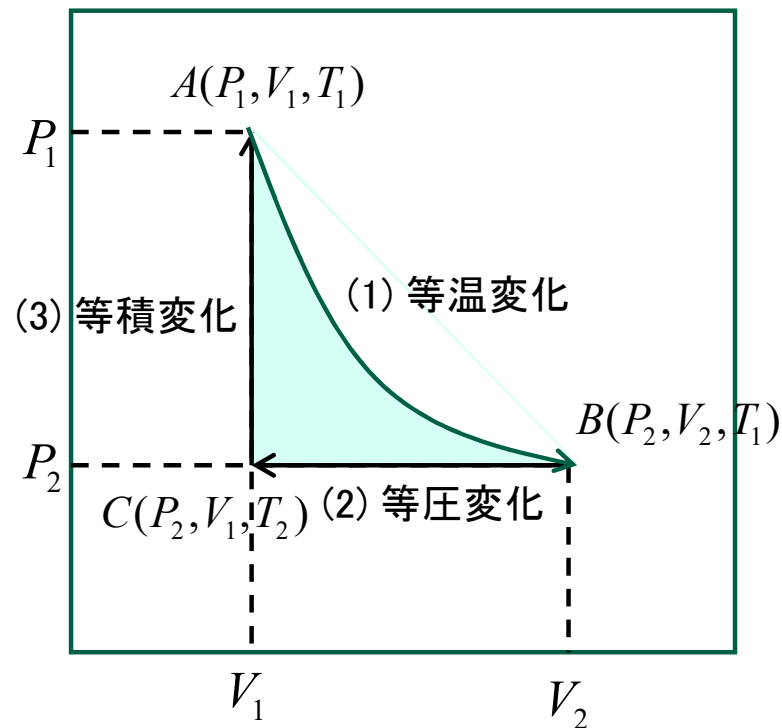
$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{dU}{dT} + P \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P} \right) \right)_P \\ &= C_V + R \end{aligned}$$

準静的変化の解析

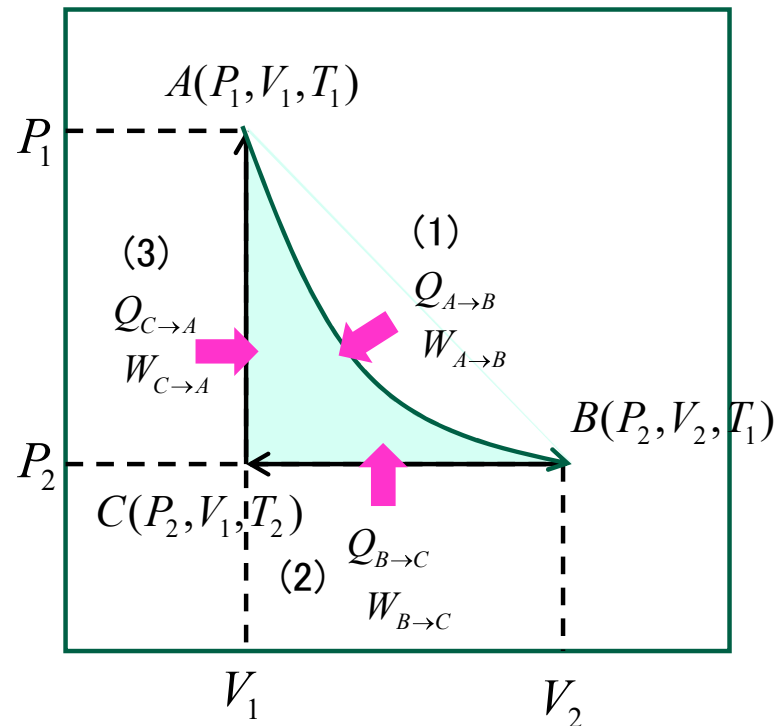
準静的変化＝ゆっくりじわじわ変化＝可逆変化

＝すべての経路上の点で熱平衡を実現しながら変化

⇒すべての経路上の点での変数の値が、その点の
(圧力 P , 体積 V , 温度 T などの)状態量で決まる



準静的変化の解析



熱力学第1法則に基づく以下の微分表示を用いる

$$d'Q = dU + d'W = C_V dT + PdV$$

以下の解析では1モルの理想気体からなる系を考える

準静的変化の熱解析

(1) 等温変化 $dT = 0$

$$Q_{A \rightarrow B} = \int_A^B d'Q = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -Q_{B \rightarrow A}$$

(2) 等圧変化 $dP = 0$

$$Q_{B \rightarrow C} = \int_B^C d'Q = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P (T_2 - T_1) = -Q_{C \rightarrow B}$$

(3) 等積変化 $dV = 0$

$$Q_{C \rightarrow A} = \int_C^A d'Q = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) = -Q_{A \rightarrow C}$$

$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 循環過程の全流入熱量

$$\begin{aligned} Q_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A} &= Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow A} = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + (C_P - C_V)(T_2 - T_1) \\ &= RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$



準静的変化の仕事解析

(1) 等温変化 $dT = 0$

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -W_{B \rightarrow A}$$

(2) 等圧変化 $dP = 0$

$$W_{B \rightarrow C} = \int_{V_2}^{V_1} P_2 dV = P_2(V_1 - V_2) = R(T_2 - T_1) = -W_{C \rightarrow B}$$

(3) 等積変化 $dV = 0$

$$W_{C \rightarrow A} = W_{A \rightarrow C} = 0$$

$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 循環過程の全仕事量

$$W_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow A} = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + R(T_2 - T_1)$$

$$\longrightarrow Q_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A} = W_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A}$$

準静的断熱変化の解析

断熱変化 $d'Q = dU + d'W = C_V dT + PdV = 0$ から

$$C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

$R = C_P - C_V$ および $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ を用いて

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

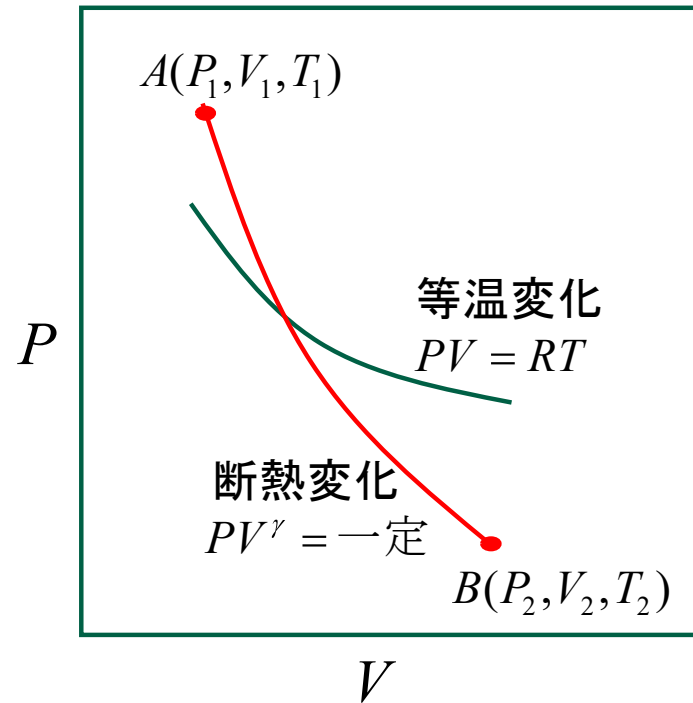
積分して $\ln(T) + (\gamma - 1) \ln(V) = C_0$ (定数)

$$\longrightarrow TV^{\gamma-1} = C_1 \text{ (定数)}$$

さらに $T = \frac{PV}{R}$ を用いて $PV^\gamma = C_2$ (定数)

ちなみに、等温変化の場合は $PV = RT$ (定数)

準静的断熱変化の解析



断熱変化から

$$Q_{A \rightarrow B} = U_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = 0$$

以下で, これを実際に計算して確かめてみる

準静的断熱変化の解析

$U_{A \rightarrow B}$ の計算

$$U_{A \rightarrow B} = \int_A^B dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$W_{A \rightarrow B}$ の計算

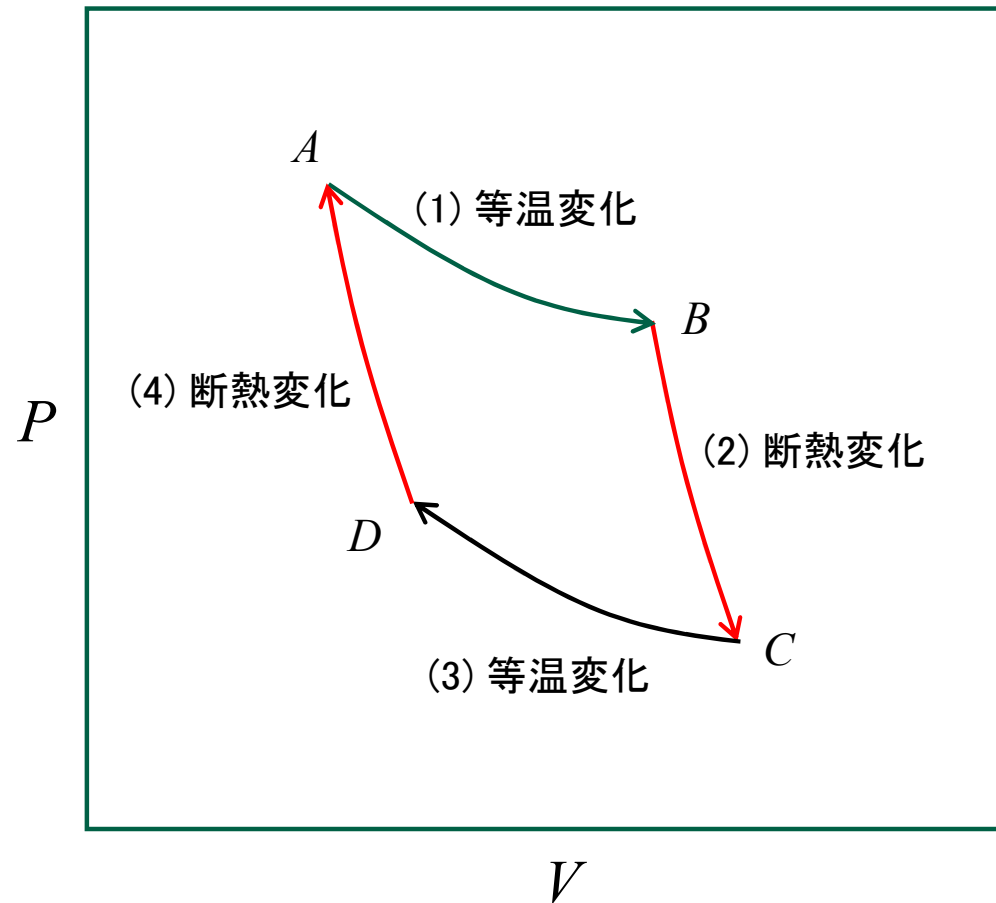
断熱変化における以下の関係式を用いると

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P V^\gamma = (\text{定数})$$

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= \int_A^B d'W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \\ &= \frac{1}{1-\gamma} P_1 V_1^\gamma (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_1 V_1^\gamma V_2^{-\gamma+1} - P_1 V_1) \\ &= \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = \frac{C_P - C_V}{1 - C_P / C_V} (T_2 - T_1) = C_V (T_1 - T_2) \end{aligned}$$

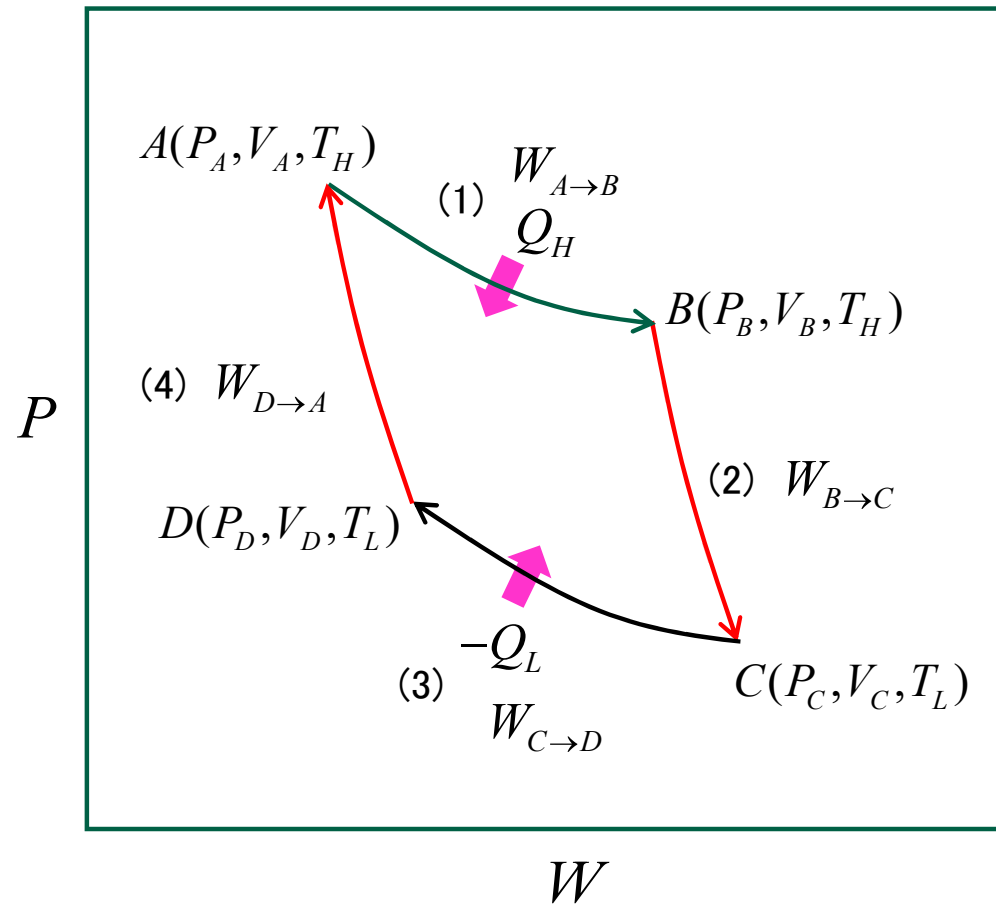
$$\longrightarrow U_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = 0$$

カルノーサイクルによる熱機関



(1), (2), (3), (4)は準静的変化(従って, 可逆変化)

カルノーサイクルによる熱機関



系に流入する熱を正として描いている

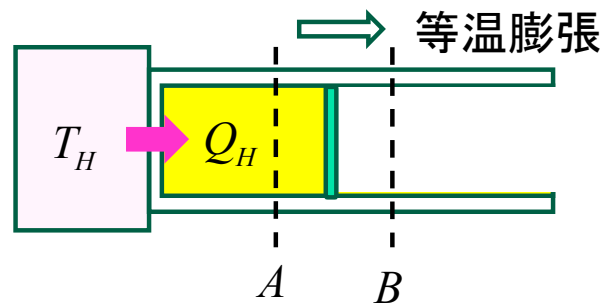
$-Q_L$ の熱の流入は, Q_L の熱の流出を意味する

カルノーサイクルによる熱機関

(1) 等温変化

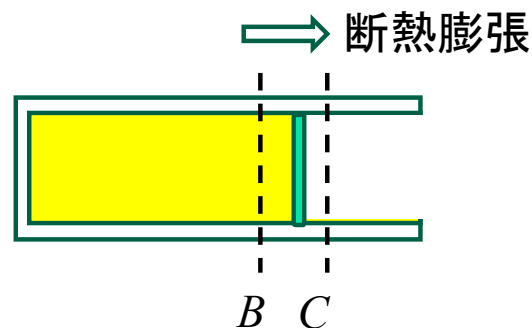
系に流入する熱量 $Q_H = \int_A^B d'Q = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_H}{V} dV = RT_H \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

系が外部にする仕事 $W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = RT_H \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (>0)$



(2) 断熱変化

系が外部にする仕事 $W_{B \rightarrow C} = \int_{V_B}^{V_C} P dV = C_V (T_H - T_L) \quad (>0)$

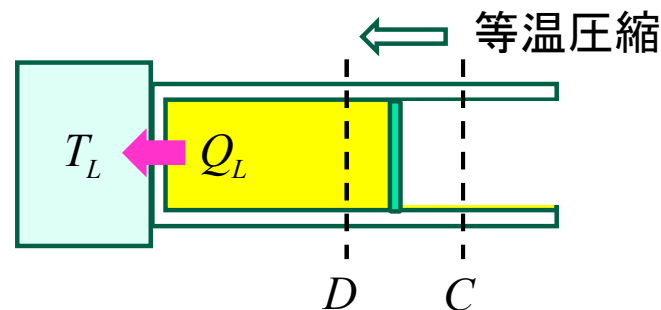


カルノーサイクルによる熱機関

(3) 等温変化

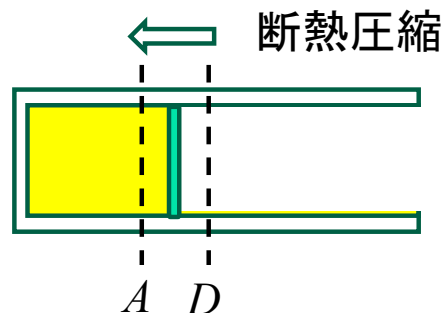
系に流入する熱量 $-Q_L = \int_C^D d'Q = \int_{V_C}^{V_D} P dV = \int_{V_C}^{V_D} \frac{RT_L}{V} dV = RT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$

系が外部にする仕事 $W_{C \rightarrow D} = \int_{V_C}^{V_D} P dV = RT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \quad (< 0)$



(4) 断熱変化

系が外部にする仕事 $W_{D \rightarrow A} = \int_{V_D}^{V_A} P dV = C_V (T_L - T_H) \quad (< 0)$





カルノーサイクルによる熱機関

循環過程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ の流入熱量 Q_T

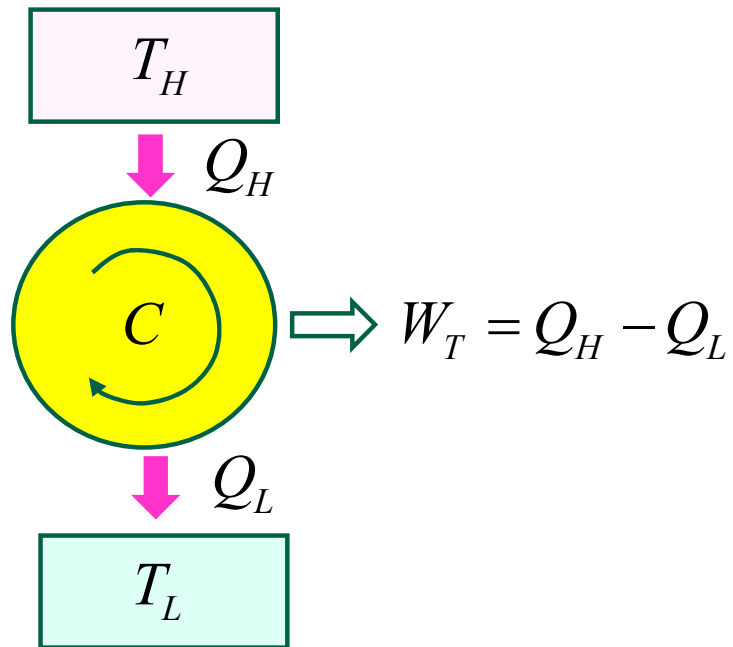
$$Q_T = Q_H + (-Q_L) = RT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + RT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

循環過程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ の仕事量 W_T

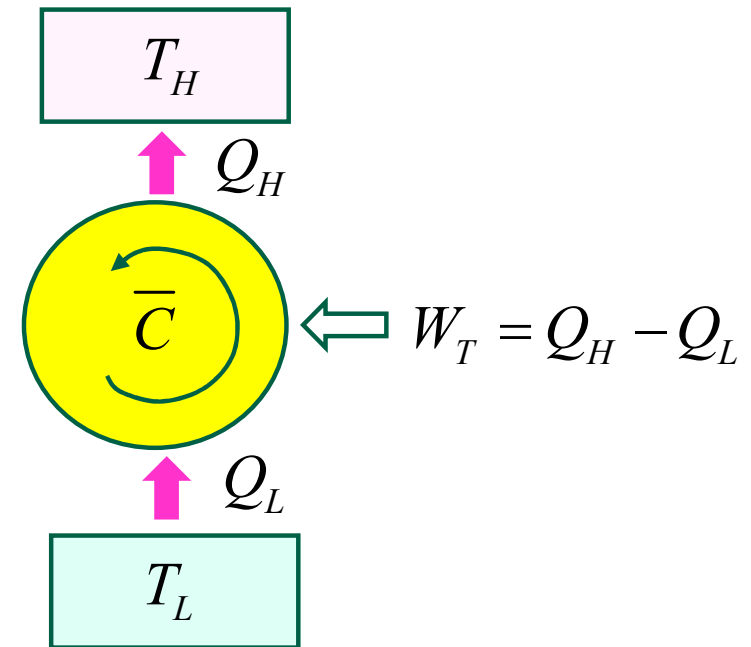
$$\begin{aligned} W_T &= W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A} \\ &= RT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + C_V(T_H - T_L) + RT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + C_V(T_L - T_H) \\ &= RT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + RT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \\ \longrightarrow \quad Q_T &= Q_H - Q_L = W_T \end{aligned}$$

カルノーサイクルの動作モデル

カルノーサイクルの動作モデル



逆カルノーサイクルの動作モデル
準静的可逆動作が可能



(冷蔵庫の冷却の原理, ただし,
冷蔵庫は準静的動作でないが)

カルノーサイクルによる熱効率

熱効率の定義 $\eta = \frac{W_T}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$

ところで、断熱変化では

$$T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1} (= \text{定数}) \quad T_H V_A^{\gamma-1} = T_L V_D^{\gamma-1} (= \text{定数})$$

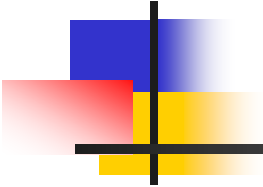
辺々を割り算して

$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \longrightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\longrightarrow Q_H = RT_H \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad Q_L = RT_L \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right) = RT_L \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\longrightarrow \eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

カルノーサイクルの熱効率 η は、
熱源の温度 T_H , T_L のみで決まる



熱力学第2法則

現実の物理現象においては、不可逆な変化が存在する

熱力学第2法則は、熱力学的な過程の中に不可逆過程が存在することを認めること

熱力学第1法則と合わせて、熱力学の理論体系の根幹をなす

熱力学第2法則

熱力学第2法則

(A) クラウジウスの原理

他に何の変化も残さずに, 熱を低温の物体から高温の物体に移すことはできない

⇕ 同値 (付録A)

(B) トムソンの原理

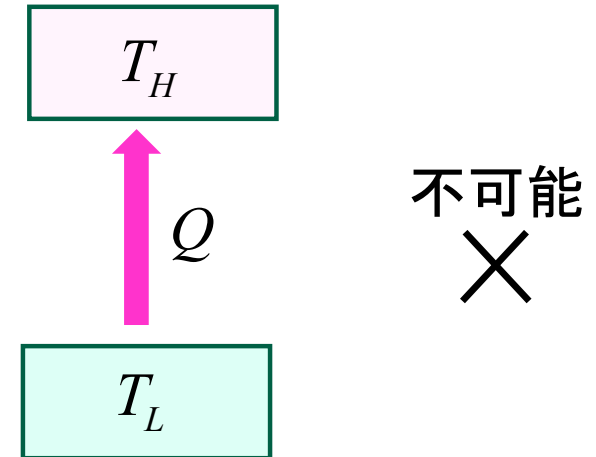
他に何の変化も残さずに, ただ一つの熱源から熱を取りだし, それをすべて仕事に変え, 自身は元の状態に戻ることは出来ない

⇕ 同値

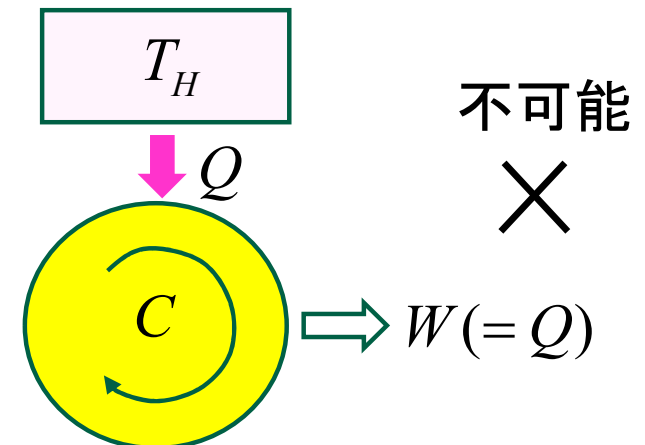
(c) オストワルドの原理

第2種の永久機関は存在しない

(A) クラウジウスの原理



(B) トムソンの原理



不可逆過程の例

ストッパーを外し, (A)→(B)に断熱変化する時,
これが不可逆変化であることを示す

$$d'Q = 0 \quad \text{断熱}$$

$$d'W = 0 \quad \text{真空に対して仕事はしない} \\ \text{(反作用が無い, のれんに腕押し)}$$

$$\longrightarrow dU = d'Q - d'W = 0 - 0 = 0$$

(A)→(B)で, 内部エネルギーは変わらない($dU = 0$)
その結果, 温度も変わらない($dT = 0$)

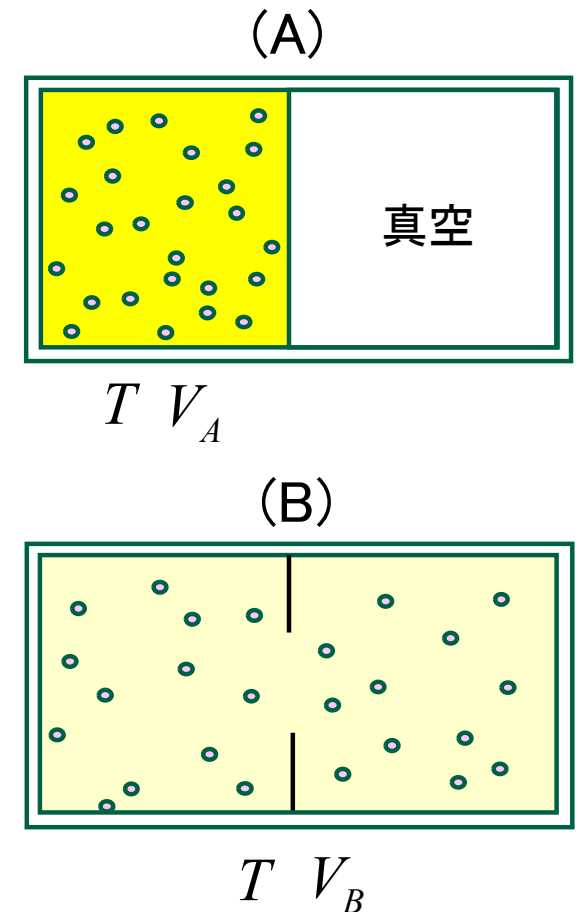
次に以下の仮想実験を考える

(I) (A)→(B)を準静的等温変化で実現する, この時

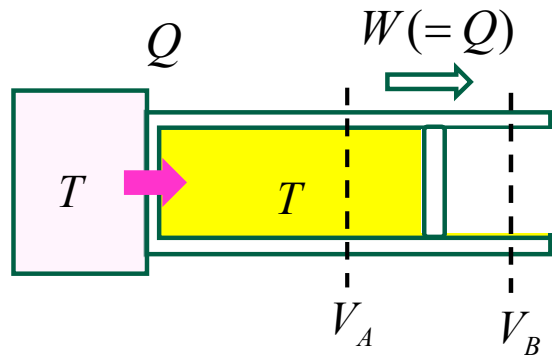
$$Q = W$$

(II) (A)→(B)が可逆変化であると仮定すると,

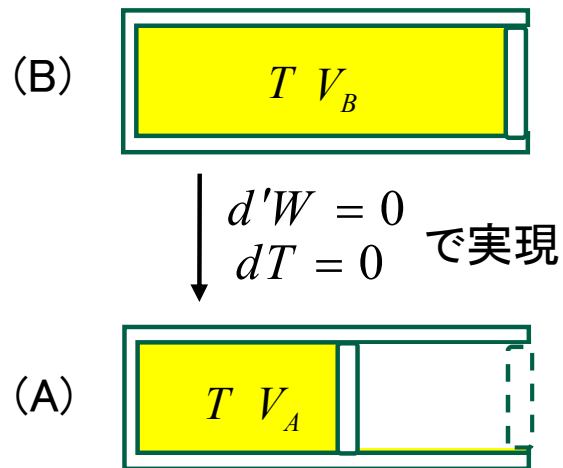
(B)→(A)変化も $d'W = 0$, $dT = 0$ で実現可能ということになる



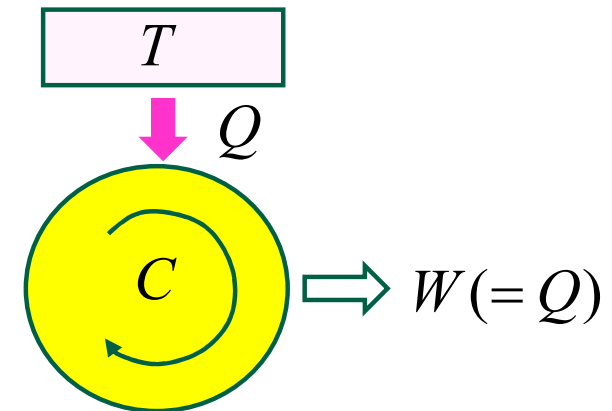
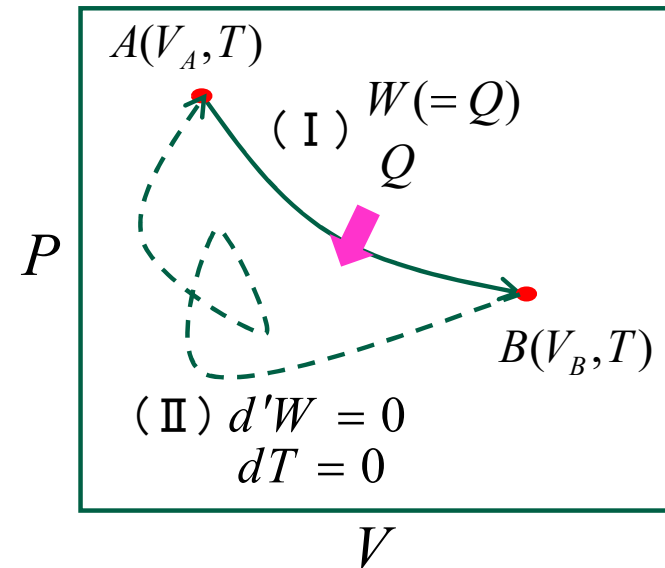
不可逆過程の例



(I) (A)→(B) 準静的等温変化



(II) (A)→(B)の逆過程
が可能であると仮定



熱力学第2法則(トムソンの原理)に反する

(A)→(B) を可逆変化としたことが原因

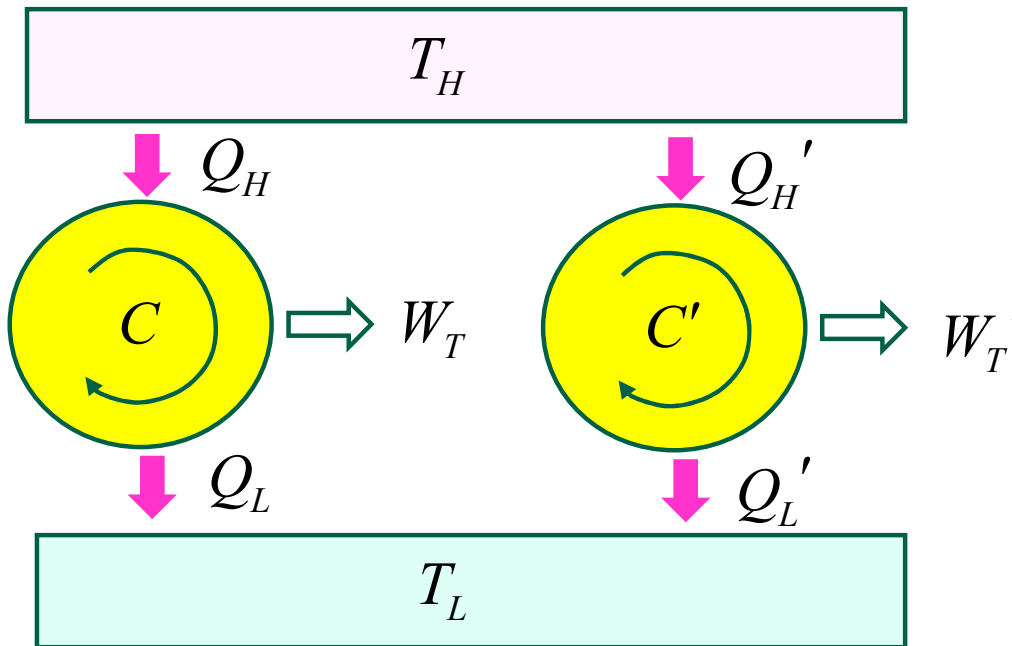
→ (A)→(B)変化は不可逆過程

不可逆過程を含む熱機関の熱効率

カルノーの定理

温度が一定の2つの熱源の間に働く可逆機関 C の熱効率 η は、作業物質によらずすべて等しく、温度 T_H, T_L だけで決まり、しかも最大の熱効率となる

同じ熱源の間に働く不可逆過程を含む不可逆機関 C' の熱効率 η' は、必ず η より小さい



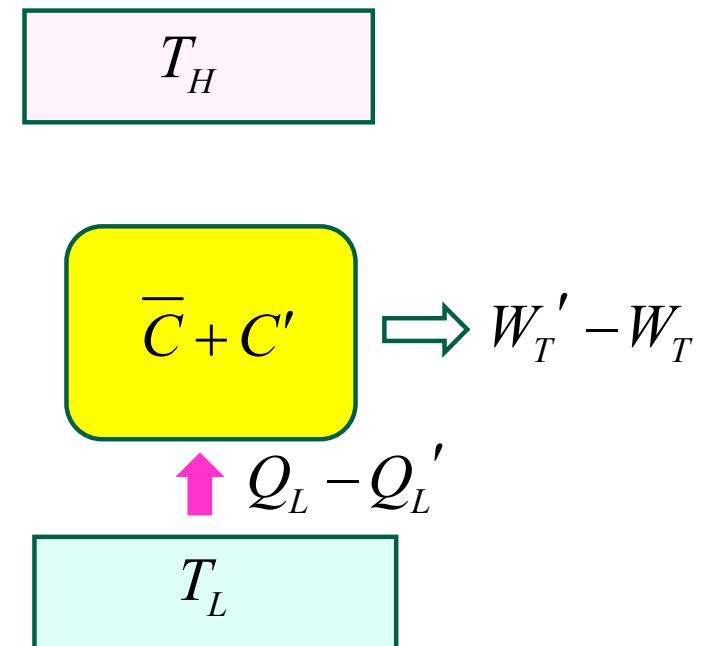
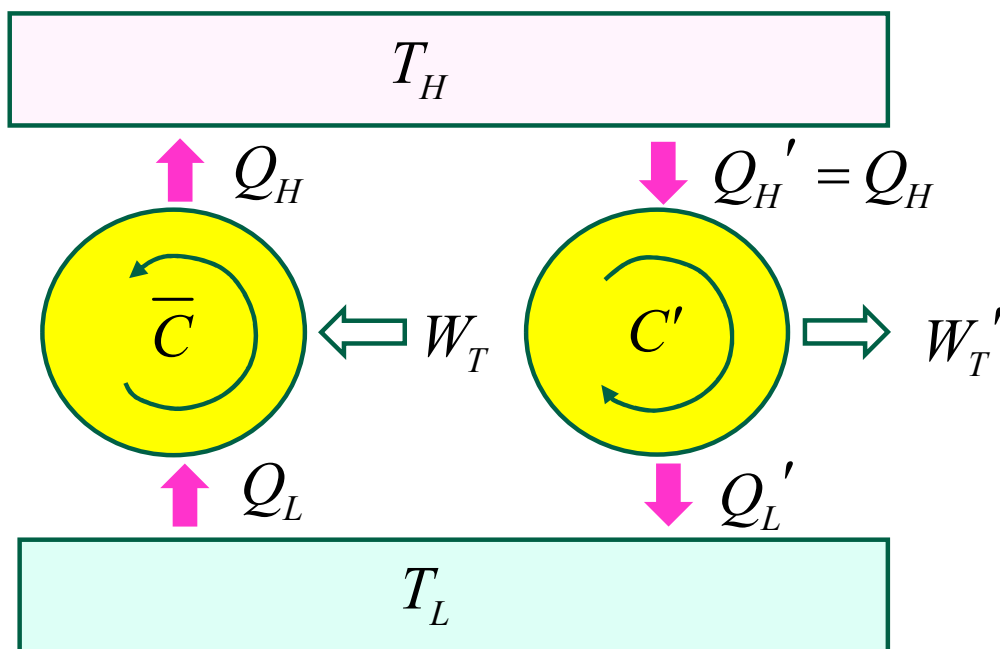
$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\eta' = 1 - \frac{Q'_L}{Q'_H}$$

$$\eta \geq \eta'$$

等号は C' も可逆機関の場合

不可逆過程を含む熱機関の熱効率

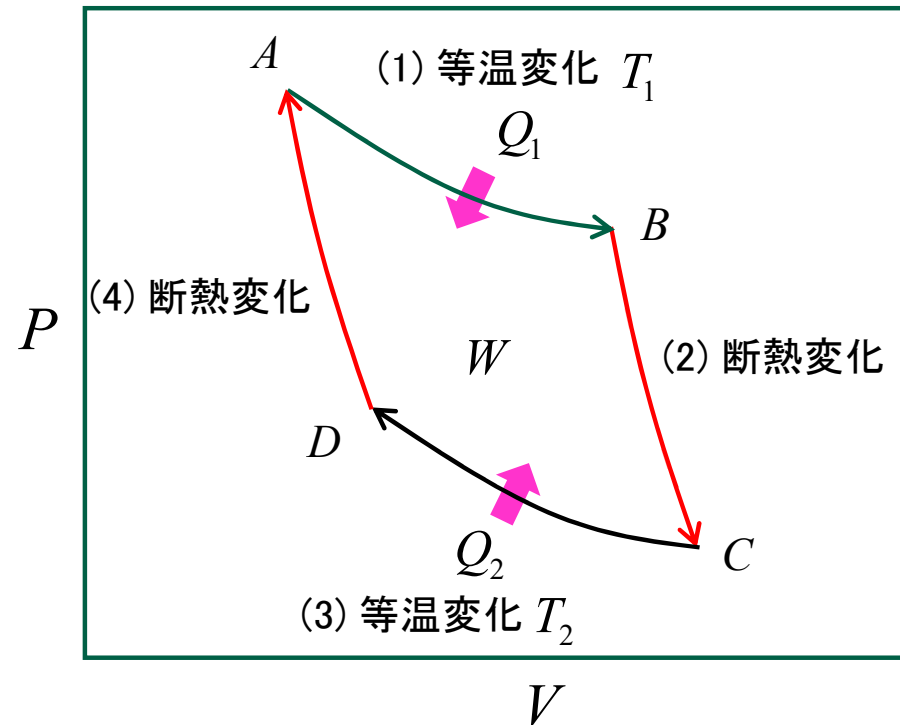


$Q_L - Q'_L = W'_T - W_T > 0$ の関係は熱力学第2法則から実現不可

$Q_L - Q'_L = W'_T - W_T \leq 0 \longrightarrow Q_L \leq Q'_L$ である必要がある
等号は C' も可逆機関の場合

$$\longrightarrow \eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \geq 1 - \frac{Q'_L}{Q_H} = \eta' \longrightarrow \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q'_L}{T_L} \leq 0$$

カルノーサイクルからエントロピーを導入



流入熱量を正とし、カルノーサイクルを図のように表わす
この時、効率以下で表わせる

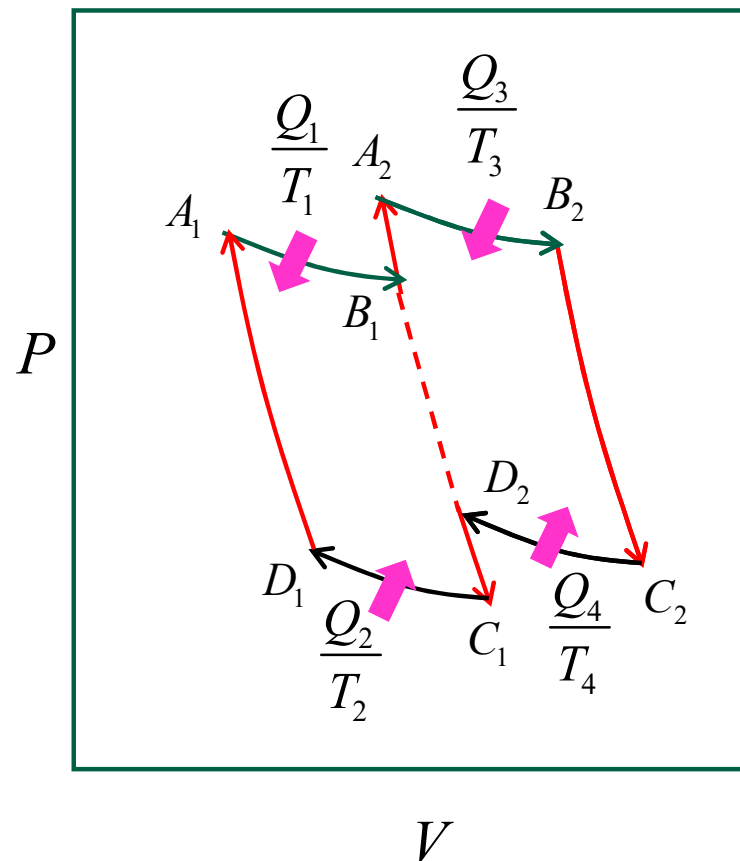
$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

カルノーサイクルからエントロピーを導入

2つのカルノーサイクルを重ねた図のようなサイクルを考える

$A_1 \rightarrow B_1 \rightarrow A_2 \rightarrow B_2 \rightarrow$
 $C_2 \rightarrow D_2 \rightarrow C_1 \rightarrow D_1 \rightarrow A_1$ 循環過程において次式が成り立つ

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$



カルノーサイクルからエントロピーを導入

複数($n/2$ 個)のカルノーサイクルを
図のように重ね合わせて循環過程を
作る, この時次式が成り立つ

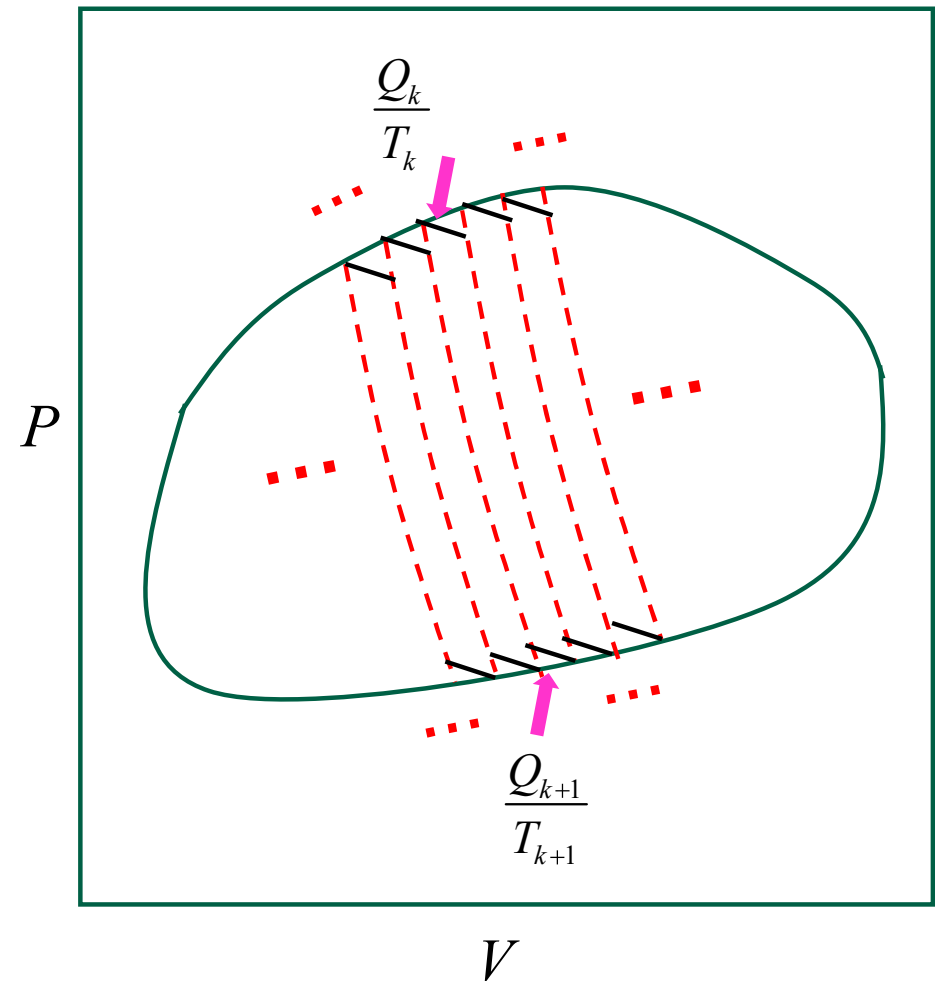
$$\sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} = 0$$

さらに $n \rightarrow \infty$ として微細化したカル
ノーサイクルを重ね合わせたものを考
える

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} = 0$$

以下の周回積分で表わせる

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} = 0$$



カルノーサイクルからエントロピーを導入

周回経路 C を経路 $C1 + C2$ で表わすと

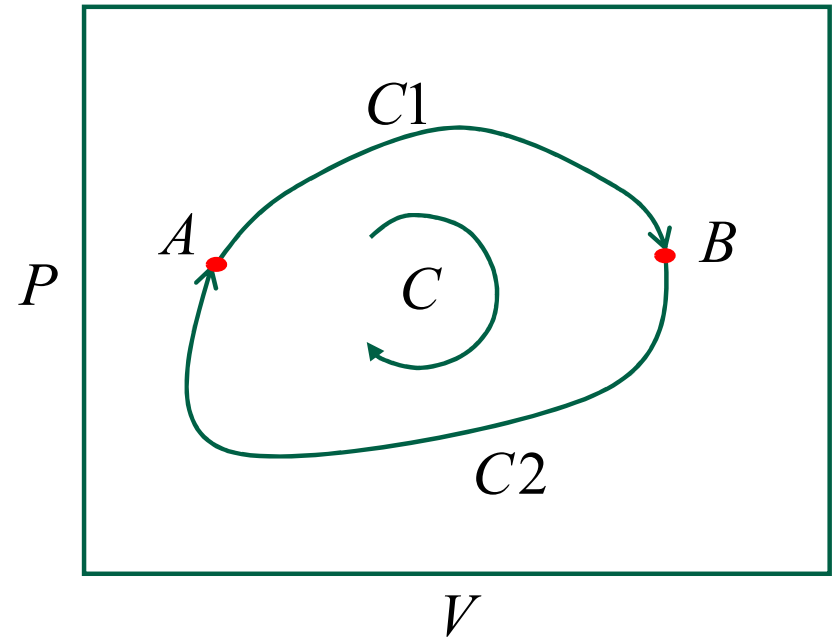
$$\oint_C \frac{d'Q}{T} = \int_{A(C1)}^B \frac{d'Q}{T} + \int_{B(C2)}^A \frac{d'Q}{T} = 0$$

可逆過程であることから

$$\int_{B(C2)}^A \frac{d'Q}{T} = - \int_{A(\overline{C2})}^B \frac{d'Q}{T}$$

$$\longrightarrow \int_{A(C1)}^B \frac{d'Q}{T} = \int_{A(\overline{C2})}^B \frac{d'Q}{T}$$

$A \rightarrow B$ の変化に対して, 経路 $C1$, $\overline{C2}$ は任意に選べる



カルノーサイクルからエントロピーを導入

$A \rightarrow B$ の積分は A, B の状態が与えられれば一意に決まり、次式が成り立つ

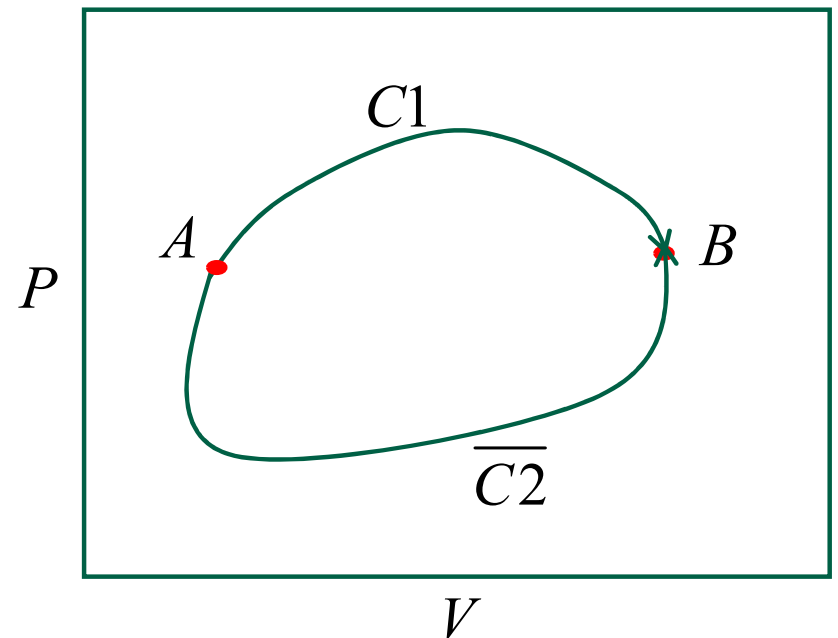
$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} = S_B - S_A = S_{A \rightarrow B}$$

$S_{A \rightarrow B}$ を状態 A, B 間のエントロピー差, また,
 S_A, S_B を状態 A, B のエントロピーと定義する

エントロピーは状態変数である

微分形で表わすと

$$\frac{d'Q}{T} = dS \longrightarrow d'Q = TdS$$



エントロピー増大法則

不可逆変化を含む循環過程では次式の不等式が成り立つ

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} = \int_{A(\text{不可逆})}^B \frac{d'Q}{T} + \int_{B(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} = \int_{A(\text{不可逆})}^B \frac{d'Q}{T} + S_A - S_B \leq 0$$

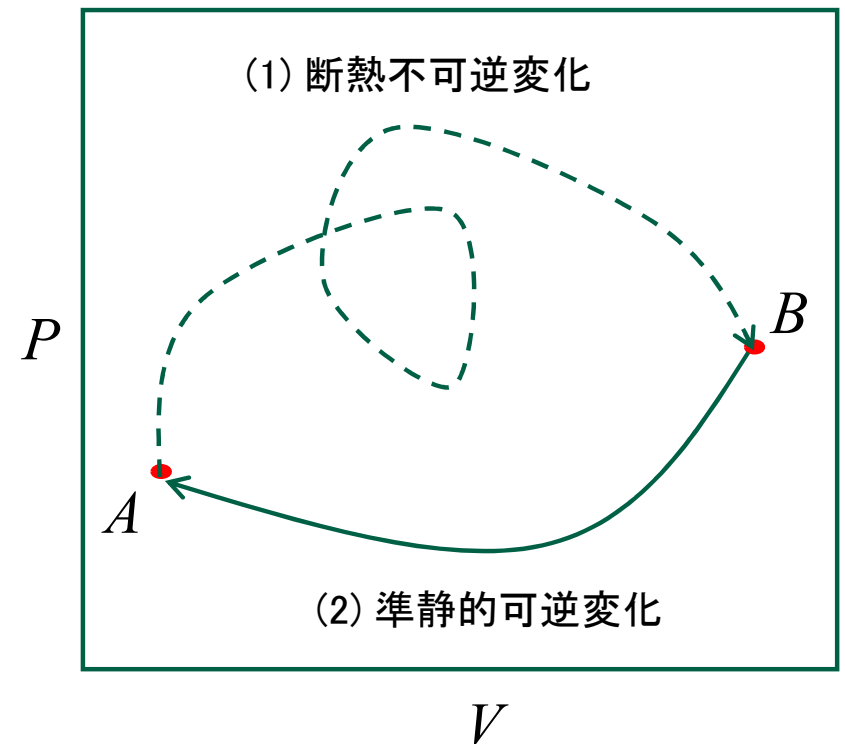
等号は準静的(従って可逆)変化のみによる場合, 不等号は不可逆変化を含む場合

断熱変化では $d'Q = 0$ から

$$\int_{A(\text{不可逆})}^B \frac{d'Q}{T} + S_A - S_B = 0 + S_A - S_B \leq 0$$
$$\longrightarrow S_A \leq S_B$$

断熱不可逆変化では, エントロピーが増大する方向に変化する

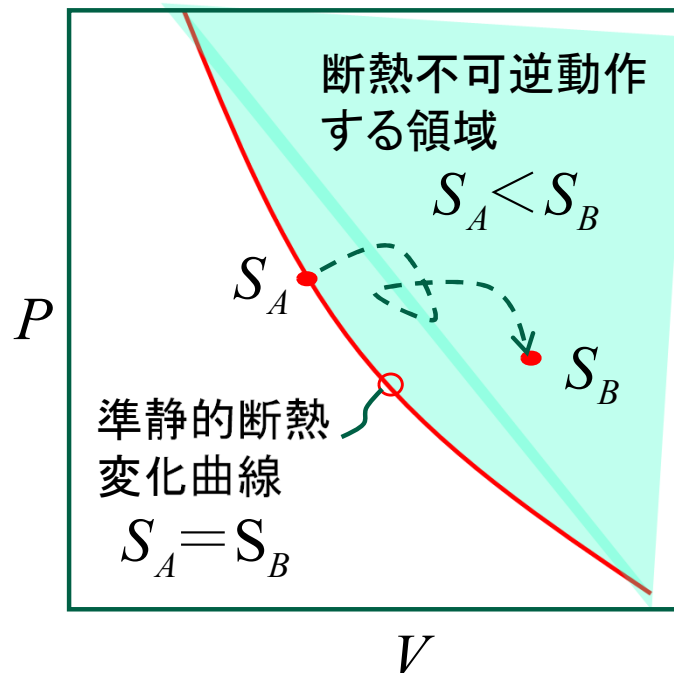
なお, 等号は断熱変化が準静的(従って可逆)な場合



エントロピー増大法則

外部と断熱された孤立した系において、不可逆変化が起こる場合、変化は必ずエントロピーが増大する方向に生じる

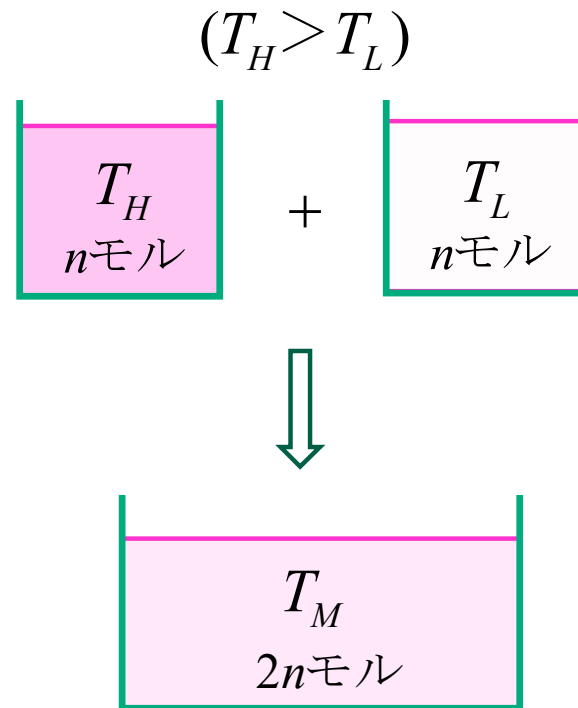
エントロピーの増大変化は、ストッパー等による制約を取り除くと、自発的に生じ、エントロピーが極大となるまで続く、極大となる点で熱平衡状態となり変化は止まる



温度の異なる液体の混合のエントロピー(例)

圧力 P が一定の環境で, n モル, 温度 T_H の熱湯と, n モル, 温度 T_L の冷水とを混合して, $2n$ モル, 温度 T_M のぬるま湯を作る

この時のエントロピーの変化を求める



温度の異なる液体の混合のエントロピー(例)

内部エネルギーは保存されることから

$$nC_P T_H + nC_P T_L = 2nC_P T_M \longrightarrow T_M = \frac{1}{2}(T_H + T_L)$$

混合による熱湯のエントロピー変化 ΔS_H , 冷水のエントロピー変化 ΔS_L はそれぞれ以下で与えられる

$$\Delta S_H = \int_{T_H}^{T_M} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_H}^{T_M} \frac{nC_P dT}{T} = nC_P \ln \left(\frac{T_M}{T_H} \right) \quad (<0)$$

$$\Delta S_L = \int_{T_L}^{T_M} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_L}^{T_M} \frac{nC_P dT}{T} = nC_P \ln \left(\frac{T_M}{T_L} \right) \quad (>0)$$

総合のエントロピー変化 ΔS_T は以下で与えられる

$$\Delta S_T = \Delta S_H + \Delta S_L = nC_P \ln \left(\frac{T_M^2}{T_H T_L} \right)$$

温度の異なる液体の混合のエントロピー(例)

$$T_M^2 - T_H T_L = \frac{1}{4}(T_H + T_L)^2 - T_H T_L = \frac{1}{4}(T_H - T_L)^2 > 0$$

$$\longrightarrow \frac{T_M^2}{T_H T_L} > 1$$

$$\longrightarrow \Delta S_T = nC_P \ln \left(\frac{T_M^2}{T_H T_L} \right) > 0$$

エントロピーは増大する方向に自発的に変化する, 温度 T_M でエントロピーは極大となり, 熱平衡状態が実現され, 変化は止まる

なお, めるま湯から熱湯と冷水を作る変化はエントロピーが減少する方向の変化であり自発的には決して起こらない

このことから, この変化は不可逆過程である



エンタルピーと自由エネルギー

エネルギーが保存されるのであれば、使われたエネルギーは別の形のエネルギーとしてどこかに蓄えられるのであるから、省エネルギーなど必要ないはずである

しかし、実際には以下のように、エネルギーには有効利用出来る有効エネルギーと有効利用できない無効エネルギーとがある

$$\text{全エネルギー} = \text{有効エネルギー} + \text{無効エネルギー}$$

例えば、石油などのエネルギー源は燃やして、暖をとったり、機械運動に変換したり、電気エネルギーを作り出すことが出来るが、その結果、石油は CO_2 など、エネルギーとして使えないものになってしまう

これは後戻り出来ない不可逆過程である

有効エネルギーは、自由に使えるエネルギーという意味から自由エネルギーとも呼ばれ、無効エネルギーは、自由に相対する単語を用いた束縛エネルギーとも呼ばれ、以下のように与えられる

$$\text{全エネルギー} = \text{自由エネルギー} + \text{束縛エネルギー}$$



エンタルピーと自由エネルギー

熱力学では、全エネルギーに相当する項をエンタルピーと呼び記号 H で表記し、自由エネルギーに相当する項をギブス自由エネルギーと呼び記号 G で表記する、また、束縛エネルギーに相当する項は温度とエントロピーの積 TS で与えられる

すなわち、次式で表わせる

$$H = G + TS$$

一方、全エネルギーに相当するエンタルピー H は内部エネルギー U と熱力学ポテンシャル $\Phi = -PV$ を用いて次式でも与えられる

$$H = U - \Phi = U + PV$$

これから、次式の関係がある

$$H = G + TS = U + PV$$



エンタルピーと自由エネルギー

なお、全エネルギー H における自由エネルギーはギブス自由エネルギー G であるが、一方、内部エネルギー U の中に含まれる自由エネルギーはヘルムホルツ自由エネルギー F と呼ばれ、次式の関係がある

$$F = U - TS = G - PV$$

H を微分形式で表わすと以下となる

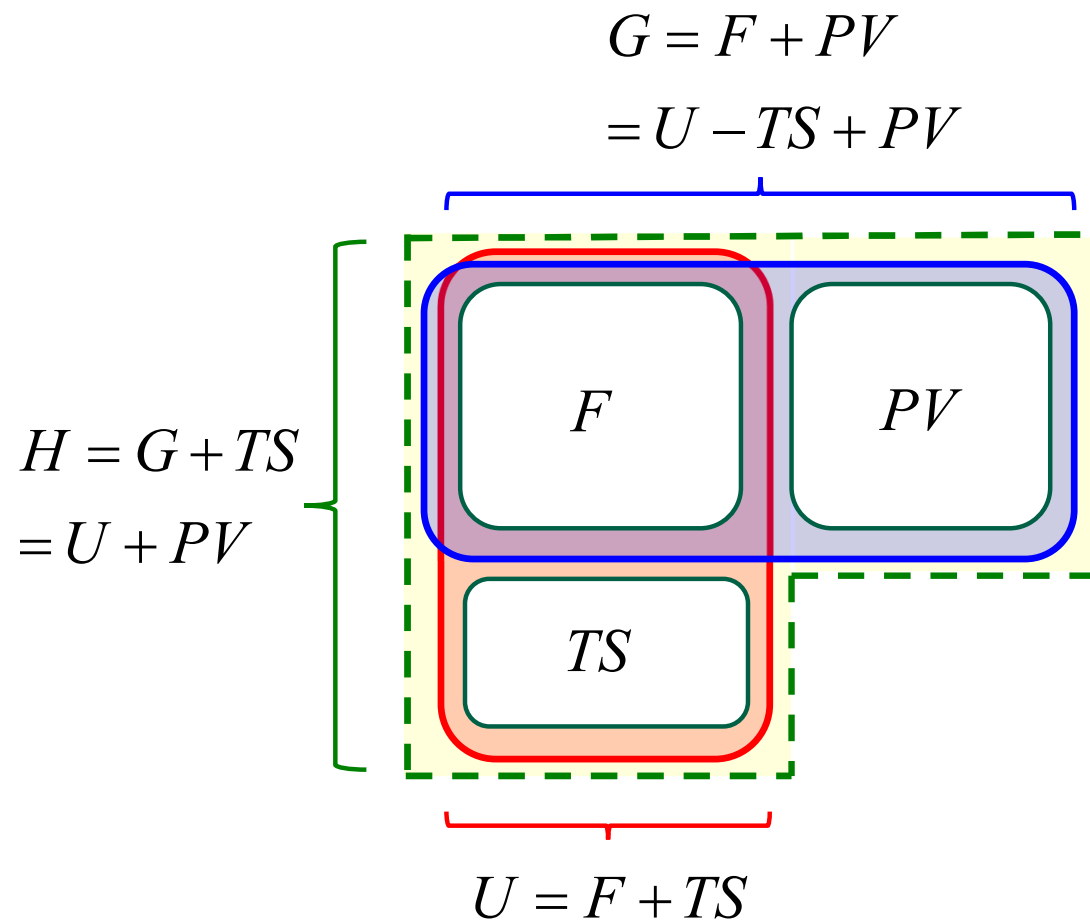
$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

さらに、等圧変化 ($dP = 0$) する系を考えると(熱力学第1法則から) 次式が成り立つ

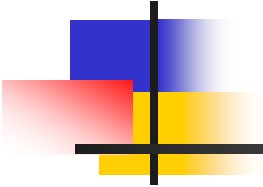
$$dH = dU + PdV = d'Q$$

$d'Q$ の熱エネルギーの流入により、エンタルピーが dH 増大することを示しており、 H は系の全エネルギーに相当すると捉えることができる

エントルピーと自由エネルギー



H	エントルピー
U	内部エネルギー
G	ギブス自由エネルギー
F	ヘルムホルツ自由エネルギー
S	エントロピー
P	圧力
V	体積
T	絶対温度



エントロピーと自由エネルギー

エネルギーの有効利用という観点からは、自由エネルギー G が高い程有利といえるが、皮肉なことに、 G が高い程、系は不安定であり、 G が低くなる方向に不可逆的に、自発的に変化(反応)していく

G が極小となる点で変化は止まり熱平衡状態となる

孤立系で、 H が一定の時、次式が成り立つ

$$dH = dG + d(TS) = dG + TdS + SdT = 0$$

さらに温度が一定($dT = 0$)の時には次式となる

$$dG + TdS = 0$$

これから、自由エネルギーが減少する時、エントロピーは増大していき、両者は表裏の関係にある



熱力学変数の相関関係

エネルギー変数 H , U , G , F の全微分表示による相関関係を求める

これは、熱力学第1法則の微分形から導出される

$$d'Q = TdS = dU + PdV$$

$$\longrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - PdV$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned}$$

$$\longrightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP = TdS + VdP$$



熱力学変数の相関関係

$$\begin{aligned}dG &= dU - d(TS) + d(PV) \\&= TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP \\&= -SdT + VdP\end{aligned}$$

$$\longrightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = -SdT + VdP$$

$$\begin{aligned}dF &= dU - d(TS) = TdS - PdV - TdS - SdT \\&= -SdT - PdV\end{aligned}$$

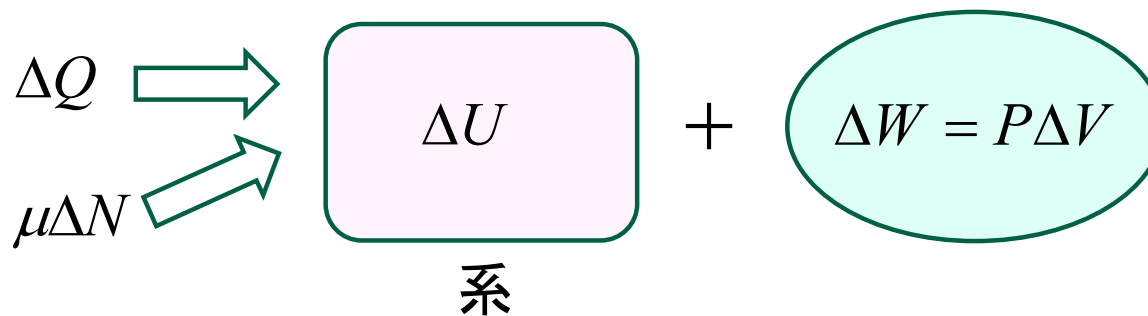
$$\longrightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - PdV$$

粒子数が変動する系の場合

外部から ΔN の粒子が流入する系の場合、熱力学第1法則は以下のように拡張される必要がある

拡張熱力学第1法則(熱および粒子に対するエネルギー保存則)

$$\Delta Q + \mu \Delta N = \Delta U + \Delta W = \Delta U + P \Delta V$$



ここで、 μ は化学ポテンシャル^(注2)で1粒子当りのギブス自由エネルギーに相当、従って $\mu N = G \longrightarrow \mu \Delta N = \Delta G$

(注2) 化学ポテンシャルは物質の変化(反応)の方向を決める物理パラメータとして化学分野において重要な役割を持つ、また、化学ポテンシャルは、量子物理および半導体分野における重要な物理パラメータであるフェルミエネルギー(そのもの)である

粒子数が変動する系の場合

拡張熱力学第1法則の微分形

$$d'Q + \mu dN = dU + d'W = dU + PdV$$

可逆過程では, $d'Q$ はエントロピー S を用いて以下で表わせる

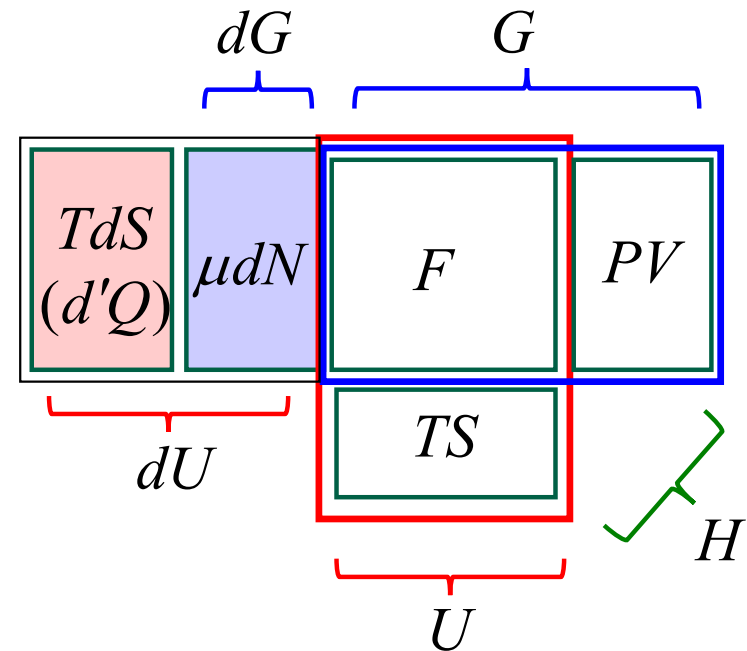
$$d'Q = TdS$$

これから,

$$dU = TdS + \mu dN - PdV$$

体積一定 ($dV = 0$) の時,

$$dU = TdS + \mu dN = TdS + dG$$



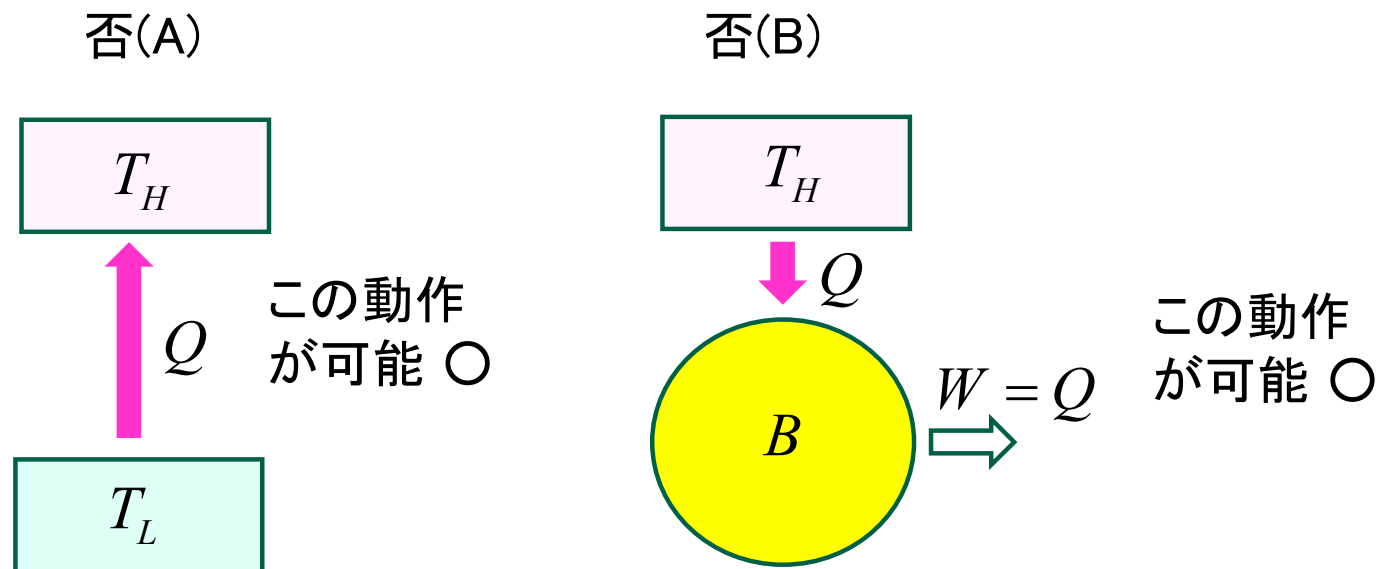
付録A (A)と(B)が同値の証明

(A) クラウジウスの原理 \longleftrightarrow (B) トムソンの原理

(A)と(B)が同値であることの証明は、命題「(A)ならば(B)」の証明および命題「(B)ならば(A)」の証明により示される

I 命題「(A)ならば(B)」の証明は、対偶「否(B)ならば否(A)」の証明でよい

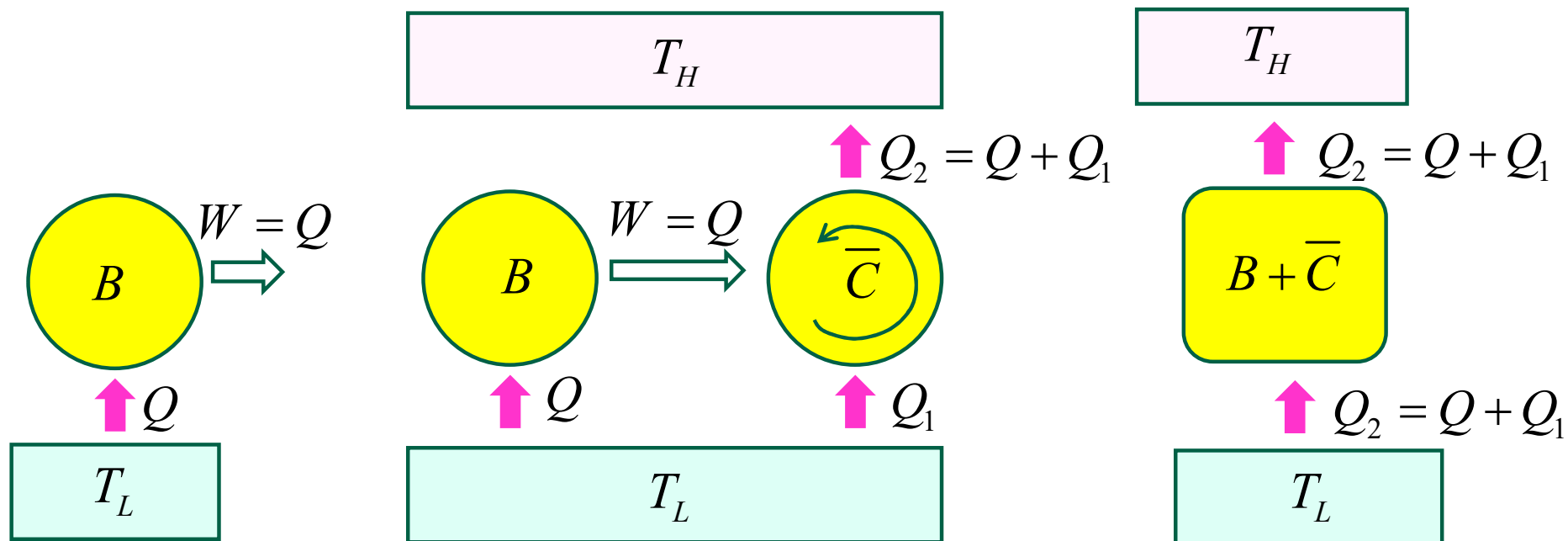
II 命題「(B)ならば(A)」の証明は、対偶「否(A)ならば否(B)」の証明でよい



付録A (A)と(B)が同値の証明

I 対偶「否(B)ならば否(A)」の証明

否(B) \longrightarrow 否(B)に逆カルノーサイクルを追加 \longrightarrow 否(A)



付録A (A)と(B)が同値の証明

II 対偶「否(A)ならば否(B)」の証明

