熱力学ミニマム

渡邉 俊夫

状態方程式

一定量の気体の状態は、圧力 p、体積 V、温度 T で定まる。

気体の圧力 p、体積 V、温度 T の間には状態方程式 $p=f(V,T)$ が成り立ち、3つの変数のうち、いずれか2つを決めると、残りの1つは自動的に決まってしまう。すなわち、独立な変数は2つである。

理想気体では、

- ボイルの法則：温度が一定のとき、気体の体積は圧力に反比例する
- シャルルの法則：圧力が一定のとき、気体の体積は温度に比例する

が成り立ち、気体の物質量（モル数）を n とすると、状態方程式は

$$pV=nRT$$

となる。ここで、R は気体定数であり、アボガドロ定数 $N_A=6.022\,140\,76\times10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$、ボルツマン定数 $k=1.38\,0649\times10^{23}\ \mathrm{J/K}$ を用いて

$$R=N_Ak=8.314\,462\,618\ \mathrm{J/mol/K}$$

である。

熱力学第一法則

気体の状態が変化したとき、その過程で気体が外部から受け取った熱量を $d'Q$、気体が外部からされた仕事を $d'W$ とすると、気体の内部エネルギー U の変化は

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

で表される。これを熱力学第一法則という。つまりは、エネルギー保存則である。

ここで、内部エネルギー U は系の状態だけで決まり、過去の履歴や変化の過程によらない状態量である。いっぽう、熱量や仕事はどのような過程で変化したかに依存し、状態量ではない。熱量を（dQ ではなく）$d'Q$、仕事を（dW ではなく）$d'W$ と表しているのは、状態量でないことを明示するためである。

気体が外部からされた仕事 $d'W$ は、気体の圧力 p と体積 V を用いて

$$d'W = -pdV$$

と表されるから

右辺の負号は、気体が圧縮されて $dV < 0$ のとき外部から仕事がされて $d'W > 0$ になることを表す。

$$dU = d'Q - pdV$$

が成り立つ。

熱力学第二法則

気体の状態が変化したとき、その過程で気体が外部から受け取った熱量 $d'Q$ は、気体の温度 T、エントロピー S を用いて

$$d'Q \leq TdS \quad \text{（等号は可逆過程のとき）}$$

と表される。これを熱力学第二法則という。熱量は状態量ではないが、エントロピー S は状態量である。

可逆過程では、熱力学第二法則は

$$d'Q = TdS$$

と表されるから、熱力学第一法則

$$dU = d'Q + d'W = d'Q - pdV$$

と合わせて

$$dU = TdS - pdV$$

が成り立つ。

エントロピー S とは何か?という議論はあるが、ここでは、可逆過程で気体が外部から受け取った熱量 $d'Q$ を、温度 T を用いて $d'Q = TdS$ と表すことができる状態量、と理解することにする。
つまり、熱量 $d'Q$ は状態量ではないが、それを温度 T で割った量 $d'Q/T = dS$ は状態量になる。
これは、仕事 $d'W$ は状態量ではないが、それを圧力 p で割った量 $d'W/p = -dV$ は状態量になるのと形式的には同じである。
理想気体のエントロピーの表式はpp. 17–18を参照。

内部エネルギー

熱力学第一・第二法則より、可逆過程では

$$dU = TdS - pdV$$

である。いっぽう、内部エネルギーの変化 dU は、エントロピー S と体積 V を独立変数とするとき、偏微分を用いて

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

と表されるから、次式が成り立つ。

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

偏微分の右下の記号は、偏微分の際に一定に保たれる変数（つまり、独立変数のもう一方）を表す。例えば、$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ は V を一定にして S を微小変化させたときの U の変化率である。

熱力学的状態方程式

熱力学第一・第二法則より、可逆過程では

$$dU = TdS - pdV$$

である。ここで、内部エネルギーの変化 dU を、温度 T と体積 V を独立変数として表すと

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

であるから

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\right] + \frac{p}{T}dV$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

熱力学的状態方程式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

をそれぞれ、体積 V と温度 T で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right)\right)_V$$

$$= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

熱力学的状態方程式

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

ここで、エントロピー S と内部エネルギー U は変化の過程によらない状態量であり、偏微分の順序を交換できることから

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V$$

が成り立ち、次式を得る。これを熱力学的状態方程式という。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = 0 \qquad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

理想気体の内部エネルギー

熱力学的状態方程式

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

より、理想気体では $pV = nRT$ が成り立つから

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right)_V - p = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0$$

となる。すなわち、温度 T が一定のとき、理想気体の内部エネルギー U は体積 V によらない。

内部エネルギー

内部エネルギーの変化 dU を、温度 T と体積 V を独立変数として表した式

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

に対して

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

を用いて、独立変数を温度 T と圧力 p に変更すると

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right]$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

理想気体の内部エネルギー

内部エネルギーの変化 dU を、温度 T と圧力 p を独立変数として表すと

$$dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

理想気体では $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であるから、上式より $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ となる。すなわち、温度 T が一定のとき、理想気体の内部エネルギー U は、体積 V にも圧力 p にもよらない。

状態量として独立な変数は2つなので、理想気体の内部エネルギーは、温度 T が一定のとき体積 V によらないことから、圧力 p にもよらないことが導かれる。

定積変化

熱力学第一法則より

$$d'Q = dU + pdV$$

である。内部エネルギー U の変化を、温度 T と体積 V を独立変数として表すと

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

であるから

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\right] + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

となる。したがって、定積変化（$dV = 0$）では

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = nC_V dT \qquad \therefore C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

と表される。ここで、C_V は定積モル比熱である。

定圧変化

熱力学第一法則より得られる式

$$d'Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

に対して

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

を用いて、独立変数を温度 T と圧力 p に変更すると

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right]$$

$$= \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

定圧変化

$$d'Q = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

より、定圧変化（$dp = 0$）では

$$d'Q = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}dT$$

$$= \left\{nC_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}dT = nC_p dT$$

と表される。ここで、C_p は定圧モル比熱である。したがって、次の関係が成り立つ。

$$C_p = C_V + \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

理想気体の定圧・定積モル比熱の関係

定圧モル比熱 C_p と定積モル比熱 C_V には

$$C_p = C_V + \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

の関係がある。理想気体では $pV = nRT$ が成り立つから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right)_p = \frac{nR}{p}$$

である。また、理想気体の内部エネルギー U は体積によらず $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ だから

$$C_p = C_V + \frac{1}{n} \cdot p \cdot \frac{nR}{p} = C_V + R$$

を得る。これをマイヤーの関係式という。

断熱変化

熱力学第一法則より得られる式

$$d'Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

に対して

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = C_V + \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を用いると

$$d'Q = nC_V dT + \frac{n\left(C_p - C_V\right)}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV$$

となる。したがって、断熱変化（$d'Q = 0$）では、次式が成り立つ。

$$C_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(C_p - C_V\right)dV = 0$$

理想気体の断熱変化

断熱変化($d'Q = 0$)では、次式が成り立つ。

$$C_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + (C_p - C_V)dV = 0$$

理想気体では $pV = nRT$ が成り立ち、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}$$

であるから

$$\frac{V}{T}dT + \frac{C_p - C_V}{C_V}dV = 0 \qquad \therefore \frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0$$

となる。ここで、$\gamma = C_p/C_V$ は比熱比である。これを積分すると

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.} \qquad \text{あるいは} \qquad pV^{\gamma} = \mathrm{const.}$$

を得る。これをポアソンの法則という。

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.}$$

より、$pV = nRT$ を用いて

$$\frac{pV}{nR} \cdot V^{\gamma-1} = \mathrm{const.}$$

$$\therefore pV^{\gamma} = \mathrm{const.}$$

となる。

理想気体のエントロピー

熱力学第一・第二法則より、可逆過程では $dU = TdS - pdV$ だから

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

である。これに、定積モル比熱と内部エネルギーの関係

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

および、理想気体では $pV = nRT$ が成り立つことを用いると

$$dS = \frac{nC_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV = n\left(C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}\right)$$

となる。これを積分して

$$S = n\left(C_V\log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{V}{V_0}\right)$$

を得る。ただし、T_0, V_0 は定数である。

理想気体のエントロピー

理想気体のエントロピー

$$S = n\left(C_V \log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{V}{V_0}\right)$$

を体積 V の代わりに圧力 p で表すと、$p_0V_0 = nRT_0$ として

$$S = n\left(C_V \log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{nRT}{pV_0}\right) = n\left(C_V \log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{p_0T}{pT_0}\right)$$

$$= n\left((C_V + R)\log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{p_0}{p}\right)$$

$$= n\left(C_p \log\frac{T}{T_0} - R\log\frac{p}{p_0}\right)$$

となる。ここで、マイヤーの関係式 $C_p = C_V + R$ を用いた。