

熱力学に関する覚え書き

2002.6.2. 版 by 村上

(この覚え書きは自分の理解のために作成したものであって、必ずしも記述が正しいとは限りません。間違いに気づかれた方はご指摘下さい。)

以下では流体の各部分に関して成り立っていると考えられる、熱力学的な性質について考察する。流体の各部分はいわゆる流体の運動方程式(ナビエ-ストークス方程式あるいはオイラー方程式)に従って物理的空間の中を流れてゆく(運動する)が、それ以外にも流体の各部分には熱力学的な変数により指定されるある自由度を持っている。ここではそれを熱力学的状態と呼ぶことにする。流体各部分の熱力学的状態は流体の運動に従い様々に変化するが、それはまた運動方程式を通じて流体全体の運動(流れ)にも跳返ってゆく。しかしここでは、その跳返りについては議論せず、むしろ流れに応じて各部分が受ける変化を受動的な立場で考察し、それらがどのような法則に従って変化せねばならないかを議論する。

熱力学の第0法則(熱的平衡状態の存在)

流体の互いに接する二つの(微小)部分の間に熱、物質あるいは運動量の移動が起らないとき、その二つの部分は(熱)平衡にあるという。この定義により、熱平衡にある二つの部分は同じ温度、圧力、組成比を持たねばならないことになる。すなわち、互いに熱平衡にある微小部分からなる流体のある部分は一組の温度、圧力、組成比を共有する。この考察を通して流体の微小部分の熱力学的状態というものを定義することができる。すなわち、熱平衡にある流体の微小部分の熱力学的状態は、温度、圧力及び組成比により一意的に決定される。

補足: 素朴な意味では、流体の各部分の性質は温度、密度、圧力、体積(比容)等により表現されるのであるが、ここではそれが特に温度、圧力、組成比の3つの量(組成比をここは単に一つと数えている。また、単一組成の流体では温度、圧力2つ)の量により完全に決まることを主張している。従って他の状態変数はそれら3つ(2つ)の量の関数として表現されねばならないことになるが、それゆえまた、任意の状態量は独立に選んだ3つ(または2つ)の状態量で表現されることになる。(勿論そうした表現は具体的な流体の種類や独立変数の取り方に応じて変り得る。)各部分系の(熱力学的)状態は、こうして選んだ3つ(または2つ)の独立変数を座標とする相空間に表現することができる。

熱力学の第一法則(内部エネルギーの存在)

流体の各部分には内部エネルギー E と呼ばれる状態量が定義され、その変化(状態による差)

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

となる。流体等では $dW = -pdv_s$ となるので

$$dE = \delta Q - pdv_s \quad (2)$$

とも書ける。

補足: ここで E が状態量であるとは、部分系の状態の変化(時間発展)を相空間の経路(道) $C = C(t); 0 \leq t \leq 1$ と見た場合に、その経路に添った dE の積分 $\int_C dE$ が経路の途中の取り方によらず始点 $C(0)$ と終点 $C(1)$ のみに依存して決まる事をいう。数学的には、それは dE が(相空間における微分形式として)完全微分形式であるということと同等である。この場合、微分形式 dE は積分することが可能であり、積分関数 E が相空間全体において確定する。つまり E は状態(=相空間上の位置)の関数として一意的に決まる。(記号 dE はこのことを最初から見越した表現となっている。)この意味において、仕事や熱量は状態量ではない。実際、状態変化に際し部分系に与えられた熱量 δQ 及び仕事 $\delta W = -pdv_s$ の積分は、その始点と終点だけでなく途中経過に依存して決まる。従って、熱力学の第一法則はいわゆるエネルギー保存則というよりはむしろ状態量としての内部エネルギー E の存在を主張している法則であると見るべきであろう。

熱力学の第二法則(エントロピーの存在)

流体の各部分にはエントロピー η と呼ばれる状態量が定義され、その変化(状態による差)は、その部分に加えられた熱量とその部分の温度だけから決まり、

$$d\eta \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

となる。

ただし、等号が成立するのは準静的過程の場合である。

以下では基本的に準静的過程の場合、つまり等号が成立する場合を扱う。流体の運動において部分系は常に周りの環境と平衡を保ちながら時間発展していると考えられるので、多くの場合この仮定は妥当であると考えられる。

補足: 先に述べた様に δQ は完全微分形式でないが、それを T で除した $\delta Q/T$ は(準静的過程においては)完全微分形式になる。つまり、 δQ は熱力学の相空間において一価正則な積分を持たないが、 $\delta Q/T$ は一価正則な積分を持ち、その積分関数をエントロピーと呼ぶのである。このとき $1/T$ は δQ を積分可能にするための積分因子(あるいは T が積分分母)と呼ばれるが、これを絶対温度 T の定義とすることもある。

補足2: 一般に不可逆過程において(3)式の等号は成立しないが、これは $\delta Q/T$ がエントロピーの増加を正確に反映しないことを意味する。しかし、その場合でも部分系に関する状態量としてのエントロピーは決まる。そして相空間において二つの状態を結ぶ準静的過程からなる何等かの経路を見つけ出し、その経路に沿った熱の出入りを何等かの方法で計算できるなら、

そのような経路と熱量に対して (3) 式の右辺の積分を計算することにより系のエントロピー増加を計算することができる。この意味において、熱力学の第二法則は (第一法則の場合と同様に) 状態量としてのエントロピーの存在を主張している法則であるとみるのが適切である。

式 (1) と式 (2) より

$$dE = Td\eta - pdv_s \quad (4)$$

なる関係式を得ることができる。これは熱力学における主要な状態変数 T, p, v_s, E, η の全てを含んでおり、熱力学における最も基本的な関係式といえる (と Gill は主張している)。

比熱、エンタルピー

内部エネルギー E が状態量、すなわち dE が完全微分形式であることより E を T と v_s の関数 $E(T, v_s)$ とみて微分すると

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v_s} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v_s}\right)_T dv_s \quad (5)$$

従って、(2) 式より

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v_s} dT + \left\{ p + \left(\frac{\partial E}{\partial v_s}\right)_T \right\} dv_s \quad (6)$$

を得る。ここで状態変化が等積的 ($dv_s = 0$) であるとすると、上式の右辺第二項は消えるので、

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{v_s} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v_s} \quad (7)$$

を得る。この左辺は部分系の温度を単位温度上昇させるにあたり部分系に加えられた熱量を意味していると考えられるので定積比熱 C_v に等しい。すなわち定積変化において流体の各部分に加えられた熱量はすべて内部エネルギーとして蓄えられ、その単位温度あたりのエネルギーの増加率が一般に定積比熱となる。

次に等圧変化に対する比熱 (等圧比熱) を計算する。そのためには、内部エネルギーで考えるより、エンタルピーと呼ばれる量

$$h = E + pv_s \quad (8)$$

を導入した方が考えやすい。実際この定義より

$$dh = dE + pdv_s + v_s dp \quad (9)$$

であるから、

$$\delta Q = dE + pdv_s = dh - v_s dp \quad (10)$$

を得る。ここに h を T, p の関数とみて微分したものを代入すれば

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - p \right\} dp \quad (11)$$

となる。そこで等圧変化 ($dp = 0$) を考えると、

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (12)$$

を得て、定圧比熱がエンタルピーの増加率に等しいことがわかる。この関係式を内部エネルギーを用いて書き直すには (8) 式を (p を一定にしなが) T で偏微分して

$$(C_p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_p \quad (13)$$

とすればよい。すなわち等圧変化においては、加えられた熱は内部エネルギーの増加以外にも体積膨張に伴う外界への仕事にも使われる。そこで、その部分をも込めて考えたエンタルピーという量を導入すれば、等圧変化において加えられた熱量はすべてエンタルピーの増加に変わることになる。

また、等圧変化が一般に外界への仕事を伴う事より、定圧比熱の方が定積比熱より大きくなることが予想される。(定積比熱と定圧比熱の関係の項を見よ)

比熱とエントロピー

エントロピーが状態変数であること、すなわち $d\eta$ が完全微分であることに注意し、これを T と v_s の関数 $\eta(T, v_s)$ あるいは T と p の関数 $\eta(T, p)$ とみるとにより

$$\begin{aligned} d\eta &= \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{v_s} dT + \left(\frac{\partial \eta}{\partial v_s}\right)_T dv_s \\ &= \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \quad (14)$$

という二通りの表現を得る。これとエントロピーの定義式 (3) より

$$\begin{aligned} \delta Q = Td\eta &= T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{v_s} dT + T \left(\frac{\partial \eta}{\partial v_s}\right)_T dv_s \\ &= T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_p dT + T \left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \quad (15)$$

と書くことができる。従ってもし変化が等積的 ($dv_s = 0$) であれば

$$C_v \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{v_s}$$

同様に等圧的 ($dp = 0$) であれば

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_p$$

を得る。すなわち定積比熱、等圧比熱を部分系の温度で序したものは、それぞれ等積変化、等圧変化における部分系のエントロピーの増加率である。これはエントロピーの定義から言って当然のことではあるが、注意しておくに値するだろう。

ルジャンドル変換と熱力学関数

内部エネルギー E からエンタルピー $h = E + pv_s$ への変換は (熱力学的) 相空間における独立変数を (T, v_s) から (T, p) に変える変換であった。一般に関数 $y = f(x)$ に対し $p = dy/dx$ とおき $g(p) = f(x(p)) - x(p)p$ として、変数 p の関数 $z = g(p)$ を得る変換をルジャンドル変換と呼ぶ。解析力学においてラグランジュアンをハミルトニアンに変える変換はルジャンドル変換の一種である。熱力学においても、エネルギーを表す関数にルジャンドル変換を施すことにより熱力学的相空間での独立変数の取り方を変え、その微分式の表現を簡潔にすることができる。

エンタルピー

$$H(\eta, p) = E(\eta, v_s) + pv_s \quad (16)$$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F(T, v_s) = E(\eta, v_s) - T\eta \quad (17)$$

ギブスの自由エネルギー

$$G(T, p) = F(T, v_s) + pv_s \quad (18)$$

このとき

$$dE = Td\eta - pdv_s \quad (19)$$

$$dH = Td\eta + v_s dp \quad (20)$$

$$dF = -\eta dT - pdv_s \quad (21)$$

$$dG = -\eta dT + v_s dp \quad (22)$$

(確かめよ)

マックスウェルの関係式

前項で、ルジャンドル変換により熱力学的相空間での独立変数を自由に変換できることを見たが、その関係をうまく使うことにより、熱力学的変数相互の間の重要な関係式を導くことができる。例えば、ギブスの自由エネルギー G に注目しよう。式 (22) よりこれは T と p の関数とみるのが適切である。そこで $G(T, p)$ の微分を考えると

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

これと式 (22) を見比べると、 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\eta$ 及び $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v_s$ がわかる。一方、式 (18) を (T, p) の関数とみて p 及び T で順次微分し、今みた関係式を使うと

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_p$$

を得る。ただし、 G は (T, p) だけの関数であったことより、それを p, T で順次微分したものは $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$ となることに注意しよう。同様に (18) 式を T, p で順次微分することにより

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T$$

を得る。偏微分の数学的性質よりこれらは同じものを与える筈であるから

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_p \quad (23)$$

なる関係式を得る。同様にして

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial v_s}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_s} \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial v_s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\eta \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_{v_s} = -\left(\frac{\partial T}{\partial v_s}\right)_\eta \quad (26)$$

これら 4 つの関係式をマックスウェルの関係式と呼ぶ。
(確かめよ)

式 (23) を用いると結局

$$Td\eta = C_p dT - T \left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_p dp \quad (27)$$

を得る。これはエントロピーの微分式を物質の性質に関連する量 (物質によっては定数になることもある) を用いた関係式になっており、具体的な物質におけるエントロピーを計算する際に有用である。(理想気体のエントロピーの項を見よ。)

定積比熱と定圧比熱の関係

$$C_p - C_v = v_s T \frac{\alpha^2}{\chi_T} \quad (28)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_\eta} \quad (29)$$

ただし、

$$\alpha = \frac{1}{v_s} \left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_p \quad \text{熱膨張率} \quad (30)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{v_s} \left(\frac{\partial v_s}{\partial p}\right)_T \quad \text{等温圧縮率} \quad (31)$$

$$\chi_\eta = -\frac{1}{v_s} \left(\frac{\partial v_s}{\partial p}\right)_\eta \quad \text{断熱圧縮率} \quad (32)$$

演習：これらを示せ

理想気体

ボイル-シャルルの法則 (状態方程式 $pv_s = RT$) に従う気体を理想気体と呼ぶ。(定義)

理想気体の内部エネルギーは (体積によらず) 温度だけの関数となる。

理想気体のジュール-トムソン係数は 0 である。

内部エネルギーが体積によらずかつジュール-トムソン係数が 0 である物質はボイル-シャルルの法則に従う。(従ってこれらの性質は理想気体を完全に規定する)

演習: これらを示せ

理想気体の比熱

理想気体についてはその定義 (状態方程式) より定積比熱と定圧比熱は次の簡単な関係式で結ばれる。

$$C_p = C_v + R \quad (33)$$

統計力学によれば、単原子理想気体の定積比熱は $\frac{3}{2}R$ 、二原子分子理想気体の定積比熱は $\frac{5}{2}R$ になることなどが知られている。また経験的にも気体の比熱は温度があまり高かったり低かったりしない場合には定数になる (温度によらない) ことが知られている (ルニョーの法則)。

理想気体のエントロピー

式 (27) より

$$d\eta(T, p) = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v_s}{\partial T} \right)_p dp$$

ここで理想気体の状態方程式を使うと

$$d\eta(T, p) = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

従って気体の比熱が定数であることを認めると、この式は容易に積分できて、

$$\eta(T, p) = C_p \log T - R \log p + \text{定数} \quad (34)$$

$$= C_p \log(Tp^{1-\gamma}) + \text{定数} \quad (35)$$

を得る。あるいは $\theta = Tp^{1-\gamma}$ とおくと

$$\eta = C_p \log \theta + \text{定数} \quad (36)$$

を得る。気象学においてはこの θ を特に温位 (ポテンシャル温度) と呼んでいる。

同様に、気体の比熱が定数であることを認めると、他の熱力学関数も簡単に積分できて

$$E(T, v_s) = C_v T \quad (37)$$

$$h(T, p) = C_p T \quad (38)$$

等を得る。 (示せ)