

§ 大学の単位とは 2単位 = 講義 90分×15回 + 合計 67.5時間の予習・復習の自己学習
= 1回の講義聴講 + 1回当たり 4.5時間の自己学習

予習 **最も大事なことは「手を動かすこと」＝紙と鉛筆を使って式の導出などの計算を行う事！**

式と式の行間を埋めること！行間に思考に基づく仮定があり、それが理系的論理思考である。

自分でも読める美しい文字で！！

意味の理解は後からでもよい。疑問点と要点をまとめたノートを持って講義に臨もう。

自己学習ノートの作成例

2: 331-1010-より12665

2-7

示量性

$$X(\alpha V_1, \alpha V_2, P_1, P_2) = \alpha X(V_1, V_2, P_1, P_2) \quad \text{Eq. (2.6)}$$

示量性

$$Y(\alpha V_1, \alpha V_2, P_1, P_2) = Y(V_1, V_2, P_1, P_2) \quad \text{Eq. (2.7)}$$

問題: $S(U, V, N) = K(UVN)^d \quad \text{Eq. (2.8)}$ $z^d S(U, V, N)$
が示量性を満たすdは何か?

解: 331 示量量は U, V, N であるから $z^d S(U, V, N)$ は $z^d S(U, V, N)$ とすると、
 $S\left(\frac{U}{2}, \frac{V}{2}, \frac{N}{2}\right) = \left(\frac{UVN}{2^3}\right)^d = 2^{-3d} K(UVN)^d$ とする。
 $S\left(\frac{U}{2}, \frac{V}{2}, \frac{N}{2}\right) = \frac{1}{2} S(U, V, N)$ であるから $2^{-3d} = \frac{1}{2}$ である必要がある。
 $2^{-3d} = \frac{1}{2}$ であるから $d = \frac{1}{3}$ とする (答) $\frac{1}{3}$

- 計算をきちんと手を動かして行う
- 日本語を補って論理が追えるように書く
- 答えがどれか分かるように書く
- 疑問点は素朴なもののほどよい
- 自分なりに解答を作ってみるとよい

2-8

疑問点: 示量量は、どのような関数形か?

例. $\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (2.13)$

左辺は示量量か? 示量量と割り、2.13,
 $d = \frac{1}{3}$ とし $S(U, V, N) = K(UVN)^d$ と仮定して、
 $\frac{\partial S}{\partial V} = K(UV)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{1}{3}\right) V^{-\frac{2}{3}}$ となる。
 U, V, N に $\frac{1}{2}U, \frac{1}{2}V, \frac{1}{2}N$ を代入する。
 $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{2} K\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{2}{3}} (UN)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{2}{3}} V^{-\frac{2}{3}}$
 $= K(UV)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{1}{3}\right) V^{-\frac{2}{3}}$ となり示量性が示される。

疑問点: どのような $S(U, V, N)$ であるか? S は
示量的な315. $\frac{\partial S}{\partial V}$ は示量性と示量的か?

→ 示す. $\frac{\partial S}{\partial V}$ は $\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{S(U, V+\Delta V, N) - S(U, V, N)}{\Delta V}$
となる。分子が示量的、分母が示量的となる。
従って $\frac{S(U, V+\Delta V, N) - S(U, V, N)}{\Delta V}$ は示量的。
 $\Delta V \rightarrow 0$ ともなり通す。

復習 絶対に必要 基本事項の確認と演習問題の解答

学習のポイント **手を動かして**、演習問題（本講義ノートもしくは他書の基本問題）を解くこと。

講義を聴くだけで解る科目ではない！

※ 大学の講義は一人一人の学びのきっかけに過ぎない。講義内容をトリガーにして各自で深めること。
君は自分の未来の道を見つけるための時間を授業料で買っているのである。

§ 熱力学と統計力学

熱力学 巨視的物理量に対する数学的枠組みの必要性
 高校で学んだ $PV = NRT$ の分子運動論からの再検討
 統計力学と格子気体モデル
 分子論と巨視的理論の解離

はじめにエントロピーありきでの展開

例題 エントロピー表示で次のようにあらわされる気体の系がある。

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right) \quad \text{※ 単原子分子の場合は } c = \frac{3}{2} \quad (1)$$

S はエントロピー, U, V, N はそれぞれ内部エネルギー, 体積, 物質数である。また, S_0, U_0, V_0, N_0, c は定数である。 R は気体定数である。 \ln は自然対数。なお, $dU = TdS - PdV + \mu dN$ であり, ここで μ は化学ポテンシャル, P は圧力, T は温度である。

- 1) 内部エネルギー表示 $U[S, V, N]$ に書き換えよ。
- 2) U を S, V, N を変数とする多変数関数とすると, 偏微分を用いて U の全微分 dU を書け。
- 3) T, P をそれぞれ U の偏微分として書け。
- 4) T, P をそれぞれ $[S, V, N]$ の関数として書け。
- 5) T を S の微分から求めよ。
- 6) この気体に変形しないシリンダーの中に入っており, ピストンで蓋をされている。シリンダーの壁は熱を通し, 温度 T_R の熱源と接しているとする。気体はゆっくりとピストンを押して外部系に仕事をした。気体は体積 V_1 から V_2 まで膨張した。系の内部エネルギーの変化量 ΔU を求めよ。
- 7) 6) の膨張過程の際に, 気体が外部系にした仕事 L_M を求めよ。
- 8) 6) の膨張過程の際に, 熱浴から系に流れ込む熱 Q を求めよ。
- 9) 6) の膨張過程の際に, 気体のエントロピー変化 ΔS を求めよ。
- 10) 断熱された容器にこの気体が入っている。仕切りを外すことで気体が V_1 から V_2 まで膨張する。この時の $\Delta U, \Delta S, Q, L_M$ を求めよ。

※ この例題が素直に解けた諸君は, 熱力学 1 の単位獲得者に値する。歯が立たなかった諸君は, どこが理解できていないのかを内省してください。

解 1) 内部エネルギー表示 $U[S, V, N]$ に書き換えよ。

2) U を S, V, N を変数とする多変数関数とすると、偏微分を用いて U の全微分 dU を書け.

3) T, P をそれぞれ U の偏微分として書け.

4) T, P をそれぞれ $[S, V, N]$ の関数として書け.

5) T を S の微分から求めよ.

6) 以降の問いは後述

ミクロな分子論的描像 と マクロな熱力学的描像

理想気体の気体分子運動論と状態方程式

高校の物理では、容器内の気体は圧倒的多数の理想気体分子から成っており、そして気体分子の壁への衝突から気体が壁に及ぼす圧力を見積もった。

気体分子運動論であつかう圧力の定義が、熱力学の圧力の定義と等しいという仮定が必要であった。

$$P = \frac{nm\langle v^2 \rangle}{3V} \quad \leftarrow \text{資料 1-1 (i)} \quad (2)$$

ここで、 V ：気体容器の体積， n ：容器内の分子数， m ：分子の質量， v ：分子の速度， $\langle \dots \rangle$ は…の平均

さらに状態方程式にたどり着くためには、次の仮定が必要であった。

$$k_B T = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3} \quad \leftarrow \text{資料 1-1 (ii)} \quad (3)$$

ここで、 T ：温度， k_B ：ボルツマン定数

そして理想気体の状態方程式にたどり着いた。

$$\text{i.e., } PV = nk_B T \quad (4)$$

モル数： N で書けば、

$$PV = NRT \quad R = k_B N_A \text{ は気体定数} \quad N = \frac{n}{N_A} \quad (5)$$

即ち、 T が m と v で表現できなければ、状態方程式に到達しない。

しかし、式(3)は自明ではない。この仮定が無ければ状態方程式には至らない。

ボルツマンの原理と理想気体の状態方程式

Step 1

粒子の配置（微視的状态）の数 W を数える。

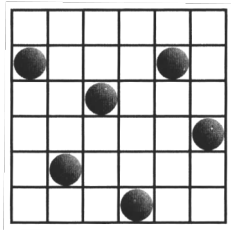
Step 2

ボルツマンの原理: $S = k_B \ln W$ を用いてエントロピー: S に変換する。

Step 3

 S を偏微分して、欲しい巨視的な量（熱力学的量）を求める。

例題 3 ステップと格子気体モデル



□ セルの数 M 個 (1個のセルの体積: v)
 ● 気体分子数 n 個

図1 気体の格子モデル

図1のように M 個のセル(1個のセル体積: v)に n 個の気体分子を配置する。気体は希薄なので $M \gg n$ とする。ただし、1個のセルには1個の気体分子しか入れないとする。

Step 1

 n 個の気体分子を M 個のセルに配置する場合の数 W を求めよ。

解: $W = \frac{M!}{(M-n)! n!}$ (6)

説明: n 個の気体分子に番号を付けて区別できるとすると、1番目の分子の配置は M 個のセルに配置することが可能。2番目の分子は $(M-1)$ 個のセルに配置することが可能。 $n=2$ であれば、 $M(M-1)$ 通りである。これは $M!/(M-2)!$ である。分子数が n 個であれば、 $M!/(M-n)!$ である。

分子が区別できないので、 $n!$ で割ると

式(6) $W = \frac{M!}{(M-n)! n!}$ となる。

という配置と考える (分子は区別していないから)

分子に番号をつけて区別しているときは W として $2 (=2 \cdot 1 = 2!)$ 倍余計に数えている
 \Rightarrow したがって $2!$ で割る必要がある

3分子

① をまず配置
 ② に ③ と ③ が入るがこれには2通りの入れ方がある

最初に ① を配置する際に ② と ③ でもよいことを考えると3倍余計にカウント
 \Rightarrow したがって $3 \cdot 2! = 3!$ で割る必要がある

4分子

3つの ● には3分子のときの理屈で3!のパターンがある
 ① の選び方は4種類 \Rightarrow したがって $4 \cdot 3! = 4!$ で割る必要がある

n 分子なら $n!$ で割る必要がある

Step 2

エントロピー S を求めよ。

解: ボルツマンの原理より, $S = k_B \ln W$ (7)

ここで, $k_B = 1.3806488 \times 10^{-23} [\text{m}^2 \text{kg} / (\text{s}^2 \text{K})]$

Step 3

適当な変数で偏微分を行い、巨視的物理量を求めよ。

解: 例えば、状態方程式は $P(V, T)$ なので、

$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$
 \rightarrow この式の導出は次回以降

(8)

問題：式(8)を実行して状態方程式を求めよ。

解： **Step 1** 式(6), **Step 2** 式(7)より

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \frac{M!}{(M-n)! n!} = k_B (\ln M! - \ln(M-n)! - \ln n!)$$

↓ ← $\ln x! \approx x \ln x - x$: スターリングの公式 (大きな数の階乗を解析関数に置き換える公式)

↓ ← $n \ll M$ なので, $\frac{n}{M} \approx 0$, そして, $\ln 1 = 0$

$$S \approx k_B (n \ln M - n \ln n) \quad (9)$$

これに対して, $V = \nu M$ (1個のセル体積: ν) (10)

$$\therefore S = k_B \left(n \ln \frac{V}{\nu} - n \ln n \right) = k_B (n \ln V - n \ln \nu - n \ln n) \quad (11)$$

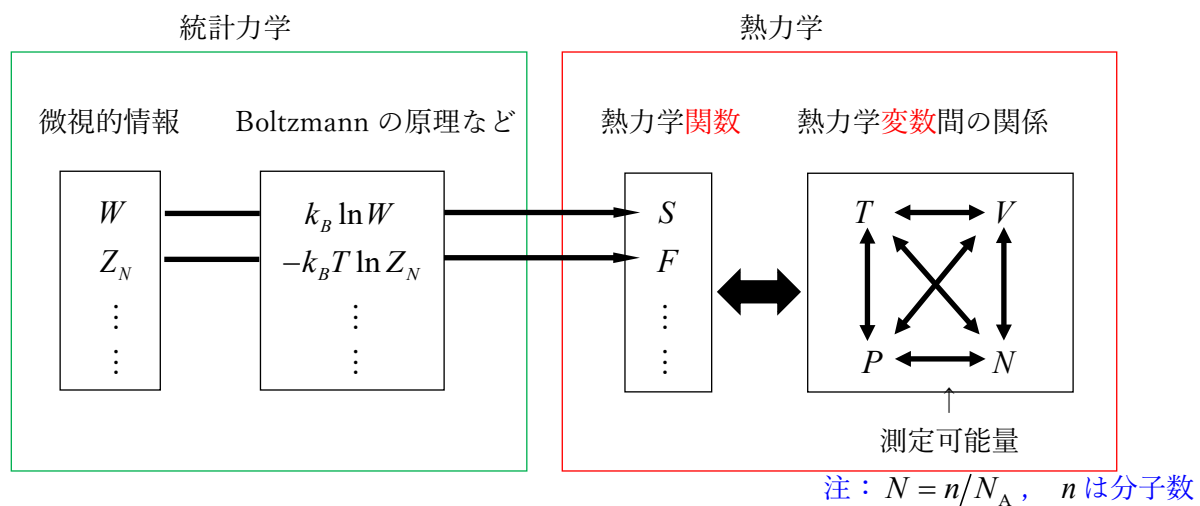
Step 3

$$\therefore \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{k_B n}{V} \quad //$$
 (12)

n は気体分子数なので, モル単位 ($N = \frac{n}{N_A}$, ここで N_A はアボガドロ数) に直すと,

$$PV = NRT \quad // \quad \leftarrow \text{理想気体の状態方程式} \quad (13)$$

※ この導出では式(3)を使っていない!



もう一つの **Step 3**

Step 3 は式(8) $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$ だけではない。例えば、

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \text{ここで、} U \text{ は系の内部エネルギー} \quad (14)$$

※ 内部エネルギーとは気体分子の位置エネルギーと運動エネルギーの総和

問題： 式(14)を実行せよ。

解： 式(11)より、 $S = k_B (n \ln V - \ln v^n n^n)$

説明： ところが、この式は変数 U に依存していない。なぜならば、この格子気体モデルにおいて、気体分子は相互作用をしないので、粒子配置による位置エネルギーは考えていないし、更に 粒子は格子のセルに配置しているだけなので、運動エネルギーも考慮されていないからである。

したがって、

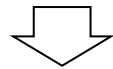
$$\frac{\partial S}{\partial U} = 0 \quad \text{となり、} T \text{ は不定となる。} \quad // \quad (15)$$

不思議！ 気体の状態方程式を得るだけなら、粒子配置のエントロピーについて考えればよかった。 **cf** 式(13)

しかし、気体の格子モデルは不十分で、通常理想気体について成立する、

$$U = cnk_B T \quad \text{ここで、} ck_B \text{ は 1 粒子当たりの比熱} \quad (16)$$

という関係式は得られない！！ そこで、



内部エネルギーについても考慮した理想気体のエントロピーが、次式で与えられるとして

$$S[U, V, N] = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \quad (17)$$

ここで、 R ：気体定数、 N_0, S_0, V_0, c は定数、単原子分子の場合は、 $c = \frac{3}{2}$

式(14)に代入しての偏微分を行うと、

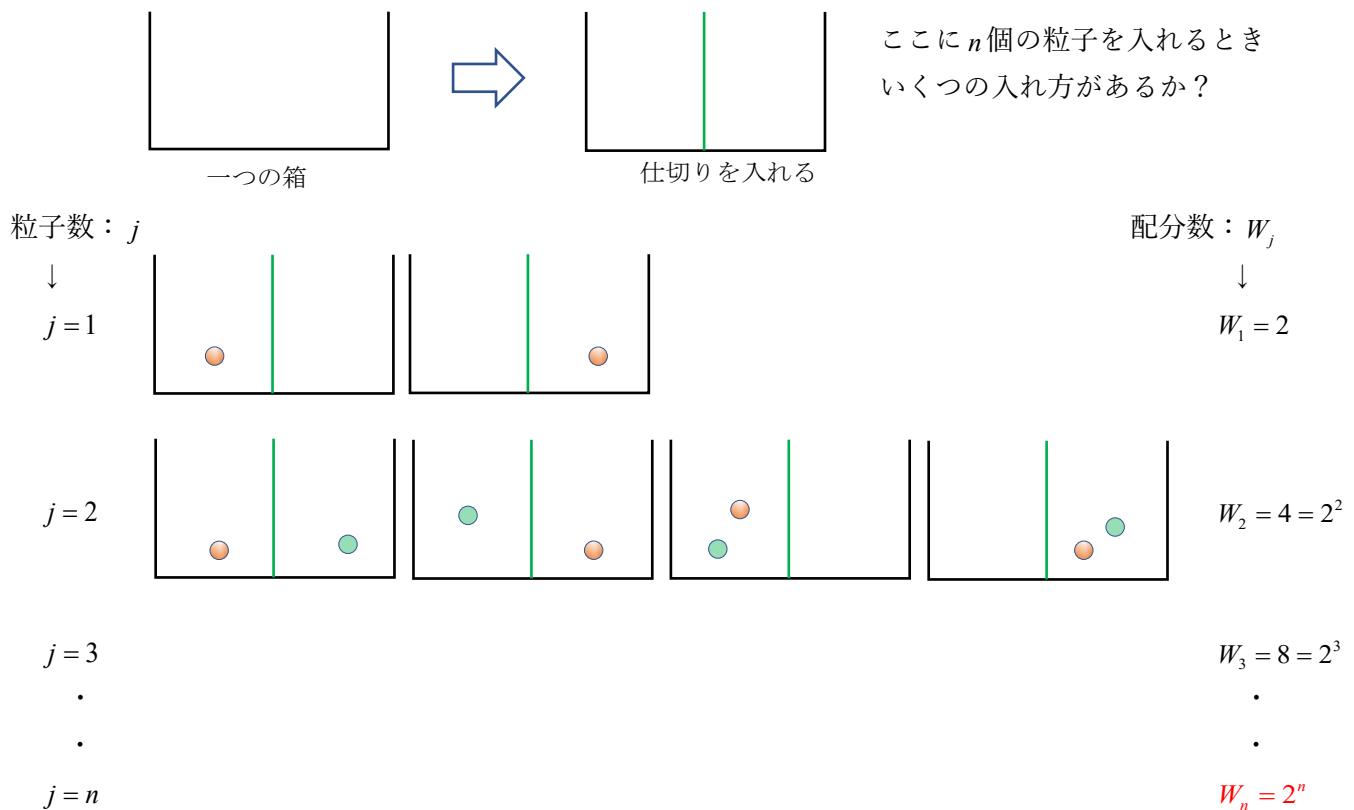
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \quad (18)$$

※ 古典論や量子論の膨大な数の粒子の運動方程式を解くだけでは、我々が観測している巨視的な量（例えば温度）へは繋がらない。例えば仮にアボガドロ数個の水分子についてその運動方程式を解けたからといって熱力学の理解なしに我々が実験で捉えていることを説明できるわけではない。『その集団の温度は？』という問いを発した時点で熱力学が必要になってしまうのである。

『マクロな現象は、ミクロな情報の積み重ねだけで理解できるとは限らない』。

※ しかるべき変数でエントロピーが記述できていれば、その偏微分で巨視的熱力学量が求められる。

エントロピーの微視的意味と巨視的意味

例1 粒子●の配分数: W_n 例2 全配分数の対数が粒子数 n に比例する

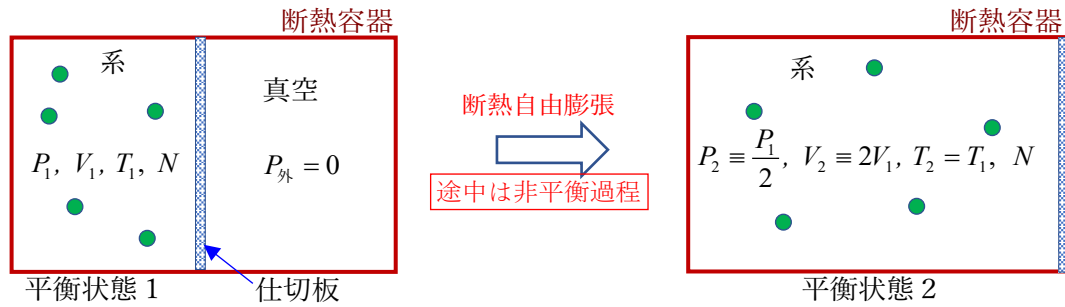
例1より, $\ln W_n = \ln 2^n = \ln(2 \times 2^{n-1}) = \ln 2 + \ln 2^{n-1} = \ln 2 + \ln 2 + \cdots + \ln 2 = n \ln 2$ (19)

i.e., $\boxed{\ln W_n = n \ln 2}$

つまり, $\ln W_n \propto n$

言い換えると, $\ln W_n$ は示量的 ということ！

例3 断熱自由膨張 ($d'Q=0$ の場合の $N[\text{mol}]$ の理想気体) のエントロピー変化: $\Delta S = S_2 - S_1$ を求めよ

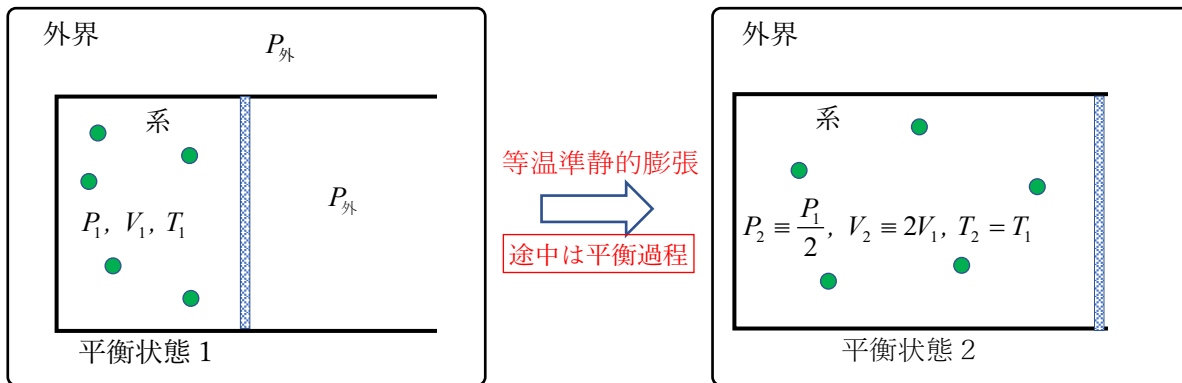


上記の変化途中は、断熱過程で不可逆な非平衡過程であるので、 $\Delta S > 0$ のはずである。

理想気体の断熱膨張では温度は変化しない ($T_1 = T_2$)。ボイルの法則 ($PV = \text{一定}$) より、 $V_2 = 2V_1$ ならば

$$P_2 V_2 = P_1 V_1, \text{ and } V_2 = 2V_1, \text{ then } P_2 = \frac{P_1}{2}$$

エントロピーは状態量であるから、平衡状態 1 と平衡状態 2 のエントロピーの差を求めればよい。途中の過程には依存しない。そこで、下図のように、途中を準静的等温過程として計算してもよい。



仕事: $\Delta L = - \int_{V_1}^{2V_1} P_{\text{外}} dV$

ここで、 $P_{\text{外}} = P \leftarrow$ 変化途中の P

$$= -NRT_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{1}{V} dV$$

$\leftarrow \because PV = NRT_1$

$$= -NRT_1 \ln \frac{2V_1}{V_1} = -NRT_1 \ln 2 < 0$$

(20)

熱: $\Delta Q = [\Delta U - \Delta L]_{\Delta U=0} = -\Delta L$

$\leftarrow \because \Delta U = 0 \leftarrow$ 等温過程なので、内部エネルギーは変化しない

$$= NRT_1 \ln 2 > 0$$

$\leftarrow \because$ 式(20)の仕事を代入

(21)

よって、エントロピー変化は

$$\Delta S = \int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} \frac{d'Q}{T_1}$$

$\leftarrow \because$ 等温準静的過程なので等号が成立する。 $dS = \frac{d'Q}{T}$

$$= \frac{1}{T_1} \int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} d'Q = \frac{1}{T_1} \Delta Q$$

$\leftarrow \because \int_{\text{状態1}}^{\text{状態2}} d'Q = Q$; 系に入ってきた熱 (式(21)) そのもの

$$= \frac{NRT_1 \ln 2}{T_1} = NR \ln 2 > 0$$

(注 $\ln 2 \doteq 0.693147 \dots$)

(22)

例 2 と例 3 の結果を比較する

式(19)より $\ln W_n = n \ln 2$ ←状態数 微視的視点 配置の数のみ考慮

式(22)より $\Delta S = NR \ln 2$ ←熱力学 巨視的視点 エネルギー収支考慮

$$\therefore \Delta S = NR \ln 2 = NN_A k_B \ln 2 = n k_B \ln 2 = k_B \ln W_n \quad \text{ここで, } R = N_A k_B, \quad NN_A = n$$

n は粒子数, N はモル数

$$\text{i.e., } \Delta S = k_B \ln W_n \quad (23)$$

ボルツマンのエントロピー

エントロピーは系の微視的状态数を W として,

$$S = k_B \ln W \quad \text{と与えられる} \quad (24)$$

与えられた条件の下で可能な微視的状态が, すべて同じ確率で出現する 巨視的状态が熱平衡状態である.

孤立系が, 平衡でない状態から出発すると, 可能な微視的状态が次々と変化し, 状態数が増加し, それらがすべて同じ確率で実現すると, エントロピーは最大となり, 平衡状態に達する.

まとめ

Step 1	粒子の配置 (微視的状态) の数 W を数える.
Step 2	ボルツマンの原理: $S = k_B \ln W$ を用いてエントロピー: S に変換する.
Step 3	S を偏微分して, 欲しい巨視的な量 (熱力学的量) を求める.

$$S = k_B \ln W \quad \text{系の微視的視点と巨視的視点に関係づける式}$$