

§1 熱力学の復習

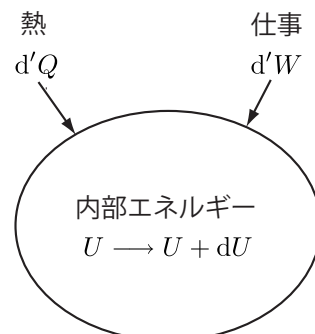
統計力学を構築してゆく準備の第一として、熱力学の要点を以下にまとめる。

[1] 熱力学第一法則 (熱を含むエネルギー保存則)

$$dU = d'Q + d'W. \quad (1)$$

内部エネルギー dU は経路によらない (U は保存量あるいはポテンシャル)。熱 $d'Q$ と仕事 $d'W$ は経路に依る。気体の微小仕事 $d'W$ は、 P を圧力、 dV を体積変化として、次式で表現できる。

$$d'W = -PdV. \quad (2)$$



[2] 熱力学第二法則 (熱・エントロピー・不可逆性)

熱力学第二法則は、 T を絶対温度、 S をエントロピーとして、次の Clausius 不等式と等価である。

$$d'Q \leq TdS. \quad (3)$$

等号は準静的過程 (= 可逆過程) で成立する。エントロピー S は熱平衡状態の空間における状態量 (= ポテンシャル) である。

以上が熱力学の基礎のすべてである。以下では熱力学の対象として気体を考え、(2) 式を採用する。また、考察を可逆過程に限定することにする。

[3] 可逆過程 (= 平衡状態の空間) の熱力学

可逆変化においては $d'Q = TdS$ が成立する。この式と (2) 式を (1) 式に代入すると、可逆過程における気体の内部エネルギーの微小変化が以下のように表せる。

$$dU = TdS - PdV. \quad (4a)$$

(4a) 式を積分することにより、気体の内部エネルギー U が、エントロピー S と体積 V の関数として $U = U(S, V)$ と求まる。しかし、この目的のためには、 $T = T(S, V)$ と $P = P(S, V)$ を実験的に決定する必要がある。

(4a) 式は、また、両辺を T で割ることにより、

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV. \quad (4b)$$

とも表現できる。 $T = T(U, V)$ と $P = P(U, V)$ を実験的に決定できれば、(4b) 式を積分することにより、エントロピー $S = S(U, V)$ が得られる。

[4] Legendre 変換 (独立変数の取り替え)

Helmholtz の自由エネルギーを次式で定義する。

$$F \equiv U - TS. \quad (5)$$

F の微小変化は、 $d(TS) = TdS + SdT$ と (4a) 式を用いることにより、以下のように表せる。

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV. \quad (6)$$

$S = S(T, V)$ と $P = P(T, V)$ を実験的に決定できれば、(6) 式を積分することにより、気体の自由エネルギー $F = F(T, V)$ が得られる。

[5] 熱力学の御利益

平衡熱力学の使い方は以下のようにまとめることができる。

- (a) ある一つの熱力学関数、例えば $U = U(S, V)$ を、実験で得られたデータから構成する。
- (b) その熱力学関数を用いて、他の物理実験の結果を予言する。

例えば、内部エネルギー U を、 (S, V) の代わりに (T, V) の関数として構成することを目標とし、そのために必要な実験データは何かを明らかにしよう。出発点は (4a) 式である。そのエントロピーを $S = S(T, V)$ と考えると、微小変化 dS は

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (7a)$$

と表現できる。この式を (4a) 式に代入すると、内部エネルギーの微小変化が、

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right] dV \quad (7b)$$

と表せる。この式の右辺第一項は、体積を一定に保って温度を微小変化させたときの内部エネルギー変化を表す。従って

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (8)$$

は定積熱容量に他ならない。一方、(7) の dV の係数も、(6) 式が全微分であることに由来する Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (9)$$

を用いて書き換えることができる。このようにして、(7) 式が、

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (10a)$$

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV. \quad (10b)$$

と表現できる。定積熱容量 C_V は実験で測定できる。一方、右辺第二項の係数も、状態方程式 $P = P(T, V)$ を実験的に求めることができれば計算できる量である。つまり、定積熱容量 $C_V(T, V)$ と状態方程式 $P(T, V)$ の実験的決定により、内部エネルギー $U(T, V)$ の関数形を決定できることが明らかになった。

例として理想気体の内部エネルギーを考えよう。その状態方程式は、 n モルの気体について $P = nRT/V$ で与えられる。ただし R は気体定数である。従って、(10b) 式第二項の係数は、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{nR}{V} - P = 0$$

と計算される。つまり、理想気体の内部エネルギーは体積 V に依存しないことが状態方程式から導かれた。

[6] 粒子数が増える場合の平衡熱力学 (気体)

外界と粒子をやり取りする場合の dU の表式は、次式で与えられる。

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (11)$$

右辺第三項は系の粒子数が dN だけ増加することによる内部エネルギー変化を表し、係数 μ は化学ポテンシャルと呼ばれる。対応して、(5)式で定義された Helmholtz 自由エネルギー F の微小変化は、

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (12)$$

となる。さらに、次の Legendre 変換で与えられる Ω を考えると便利である。

$$\Omega = F - \mu N \quad : \text{熱力学ポテンシャル.} \quad (13)$$

その微小変化 $d\Omega$ は、 $d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu$ と (12) 式を用いると、以下のように表せることがわかる。

$$d\Omega = dF - (\mu dN + Nd\mu) = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (14)$$

(14) 式を積分することにより、熱力学ポテンシャル Ω が、温度 T 、体積 V 、および化学ポテンシャル μ の関数として求められる。

この Ω をよく知られた物理量で書き換えよう。そのために (T, V, μ) の中で示量変数は V のみであり、 Ω も示量変数であることに注目する。従って、系の体積を x 倍すると、次式が成立することになる。

$$\Omega(T, xV, \mu) = x\Omega(T, V, \mu).$$

この式を x で偏微分した後に $x = 1$ と置くと、

$$V \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \Omega$$

が導かれる。この式に (14) 式から得られる関係

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -P$$

を代入すると、最終的に

$$\Omega = -PV \quad (15)$$

が結論される。

[7] 熱力学から統計力学へ

統計力学の目標は以下のようにまとめられる。

- (a) 熱力学を微視的に基礎づける。
- (b) 熱力学では実験的に決定するしかなかった物理量、例えば定積比熱 C_V や状態方程式 $P = P(T, V)$ を、微視的に計算できるようにする。

これらに関連して、熱力学に出てくる内部エネルギーや体積は、力学的にも定義できることに注意しておく。しかし、エントロピーのみは例外で真に熱力学的な量であり、その統計力学的定義が以下で重要な課題となる。