

2019年度駒場講義
基礎科目 物質科学

熱力学 参考資料

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻
福山 寛

この資料は、あくまで講義の説明を補足するための参考資料であり、講義や教科書の内容と正確に対応している訳ではない。そして、ここに書かれた内容は、期末試験の予備知識としては要求しない。

絶対零度の存在と温度目盛

一定体積の容器に閉じ込めたさまざまなモル数の理想気体の圧力は、一つの温度に向かってゼロに近づくよう振る舞う

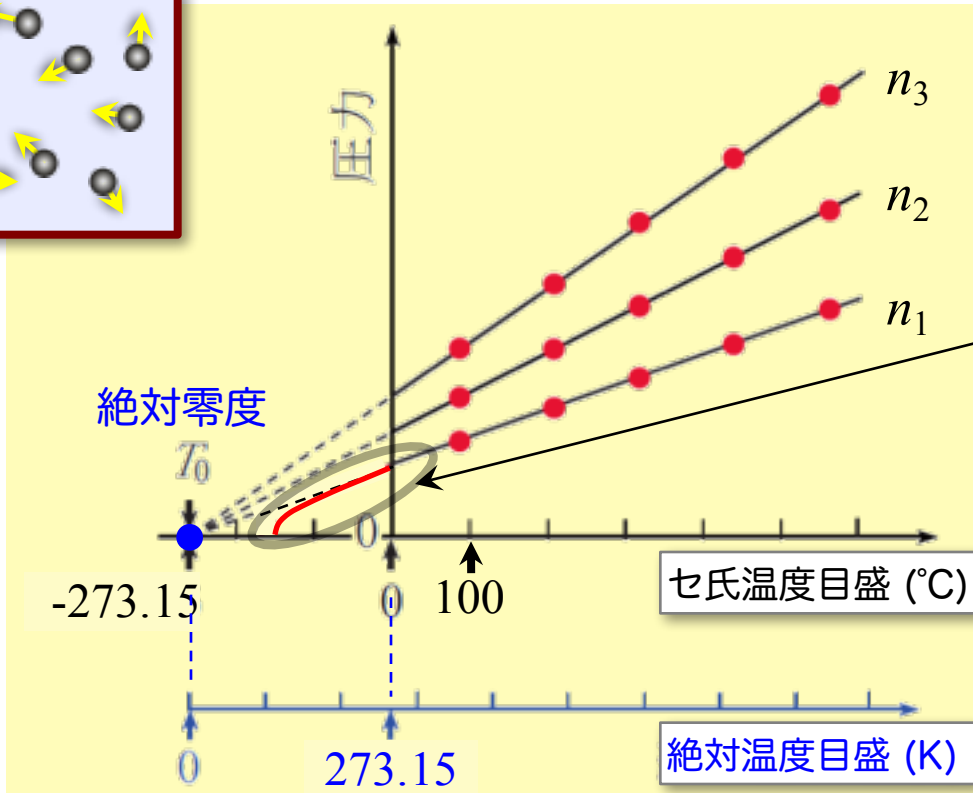
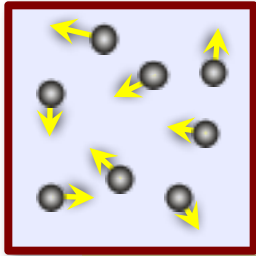
(ボイル・シャルルの法則)

$$PV = nRT$$

理想気体の状態方程式で決まる温度は熱力学温度に等しい (気体温度計)

気体定数 : $R = 8.31 \text{ J/mol K} = 1.98 \text{ cal/mol K}$

(ヘリウムガス)



実在気体は低温で直線からずれる

→ 分子間引力

: 水の氷点を0、沸点を100°Cとする

$$\Delta T = 1^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$$

: 絶対零度を0、水の三重点を273.16Kとする

$$\Delta T = 1^\circ\text{F (華氏温度)} = 5/9 \text{ K}$$

熱と仕事の等価性 (熱力学第1法則)

熱量 Q と仕事 W は等価 熱の仕事等量: $J = W/Q = 4.186 \text{ J/cal}$

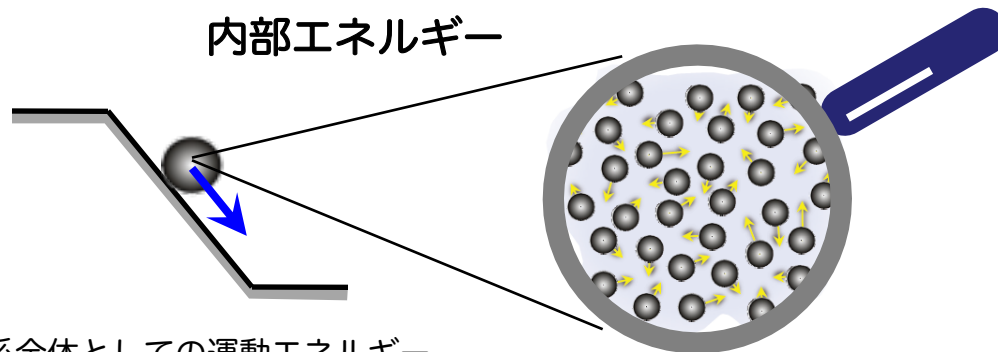


ジェームスP. ジュール
(1818-1889)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \text{熱力学第1法則 (エネルギー保存則)}$$

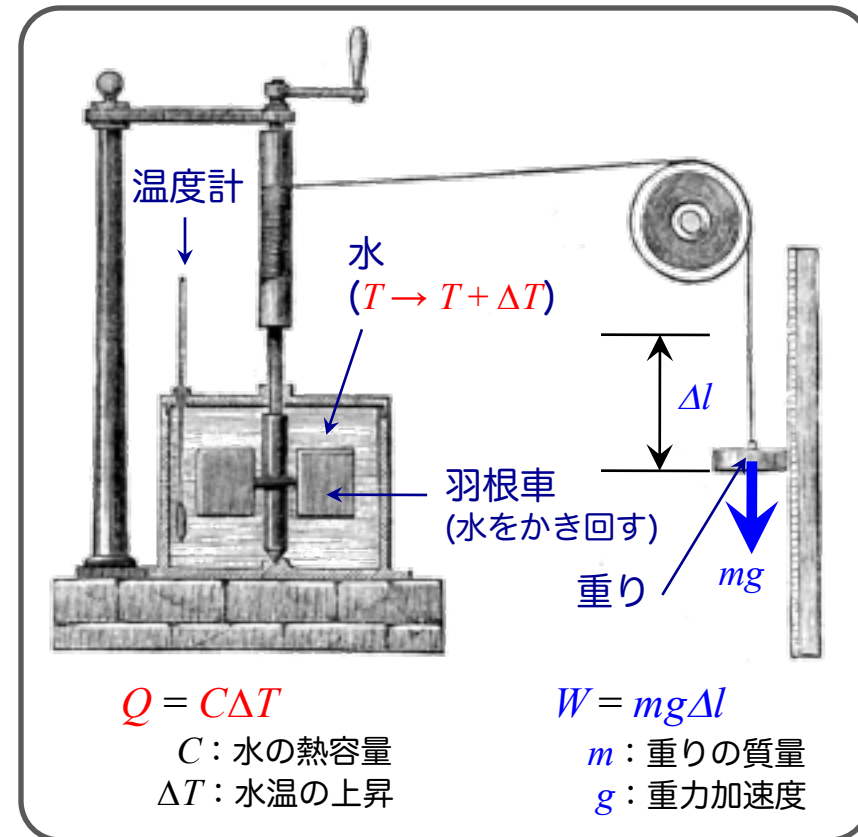
U : 内部エネルギー (物質内部のミクロな運動や状態のエネルギーの総和)

$$\Delta W = -P\Delta V \text{ (圧力に対する仕事),}$$
$$= H\Delta M \text{ (磁力に対する仕事), etc.}$$



系全体としての運動エネルギーは U に含めない

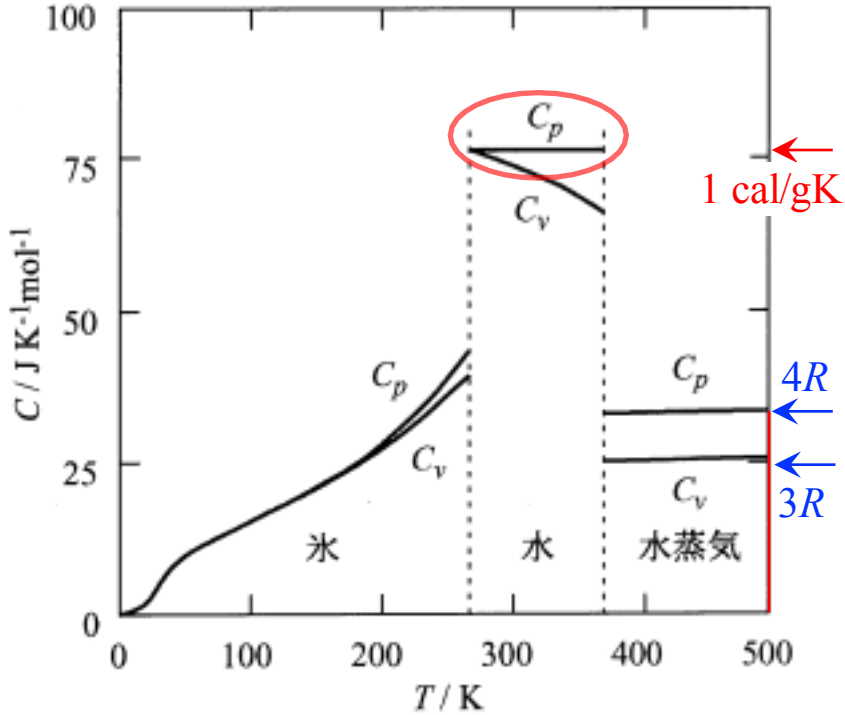
系内部のエネルギーの総和が U



H₂Oの物性

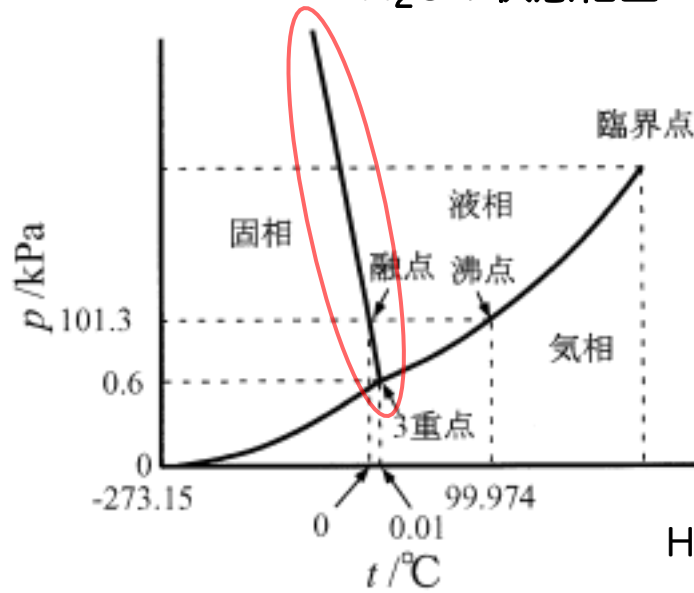
阿竹徹, J. Soc. Inorganic Mater., Japan **12**, 391 (2005)

H₂Oの比熱の温度依存性



液体の比熱が非常に大きい
水素結合の寄与が大きい

H₂Oの状態相図



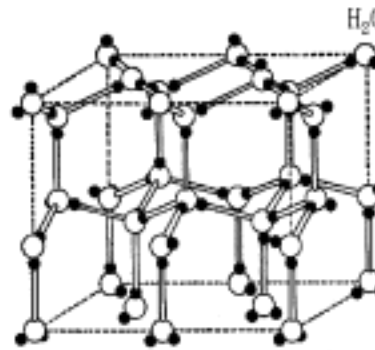
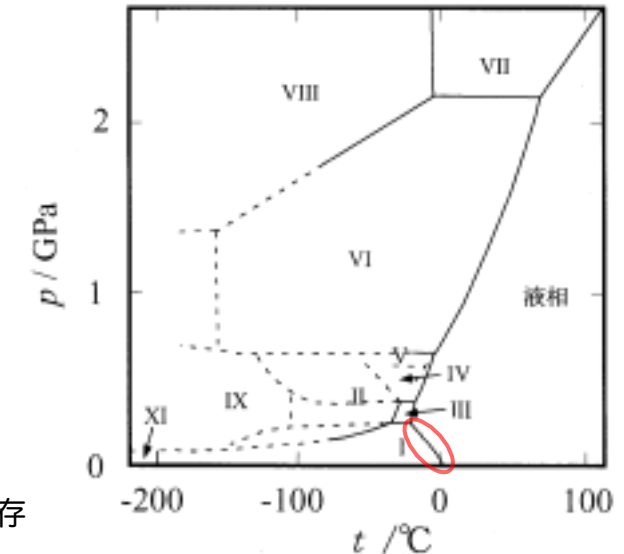
$$(S_L - S_S) < 0,$$

$$(V_L - V_S) < 0$$

$$\therefore$$

$$dP/dT = \frac{(S_L - S_S)}{(V_L - V_S)} < 0$$

H₂Oの状態相図 (超高压領域)



六方晶H₂O (I_h相) の構造

非常に低密度で、融解後もこの構造が少し残存

種々の物質の比熱

理科年表より

水のモル質量 = 18.02 g mol⁻¹

モル熱容量

76.0 JK⁻¹mol⁻¹

水の定圧比熱容量 c_p /J·K⁻¹·g⁻¹, 飽和水蒸気圧下

単体(固体)の定圧モル熱容量 C_p (l, 液体; g, 気体)

単体	C_p /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹				
	100 K	200 K	298.15 K	400 K	600 K
亜鉛(Zn)	19.33	23.98	25.48	26.4	28.4
アルミニウム(Al)	13.04	21.58	24.34	25.6	28.1
アンチモン(Sb)	20.59	24.35	25.43	25.9	27.4
硫黄(斜方)(S)	12.80	19.41	22.60	—	—
ウラン(U)	22.36	25.99	27.45	29.6	34.5
塩素(Cl ₂)	42.26	(l) 66.21	(g) 33.84	35.3	36.6
カドミウム(Cd)	22.11	24.92	26.04	27.2	(l) 29.7
カリウム(K)	24.64	26.95	29.51	(l) 31.5	30.1
カルシウム(Ca)	19.50	24.73	26.28	27.4	30.6
金(Au)	21.41	24.43	25.38	25.8	26.8
銀(Ag)	20.17	24.27	25.49	25.9	27.1
クロム(Cr)	9.71	20.08	23.35	26.1	29.4
ケイ素(Si)	7.276	15.63	19.99	22.1	24.2
コバルト(Co)	13.95	22.28	24.95	26.5	29.7
臭素(Br ₂)	43.61	53.79	(l) 75.71	(g) 36.7	37.3
水銀(Hg)	24.25	27.28	(l) 27.98	27.4	27.2
スズ(白色)(Sn)	22.38	25.44	26.36	29.0	(l) 30.5
ダイヤモンド(C)	0.247	2.336	6.115	10.2	16.1
石墨(C)	1.658	4.937	8.527	11.9	16.9
フラーレン C ₆₀ (C)	1.61	5.00	8.75	12.02	—
鉄(Fe, α)	12.05	21.46	24.97	27.4	32.1
銅(Cu)	16.00	22.72	24.45	25.3	26.8
ナトリウム(Na)	22.41	25.99	28.23	(l) 31.5	29.7
鉛(Pb)	24.43	25.87	26.82	27.5	29.4
ニッケル(Ni, α)	13.63	22.47	26.05	28.8	34.6
白金(Pt)	19.66	24.81	26.75	26.3	27.4
パラジウム(Pd)	17.82	24.24	26.2	26.6	27.7
ホウ素(B)	1.07	6.05	11.1	13.8	17.5
マグネシウム(Mg)	15.70	22.67	24.81	26.3	28.6
ヨウ素(I ₂)	45.65	51.57	54.4	(l) 37.2	(g) 37.6
リチウム(Li)	12.76	20.59	23.64	27.6	(l) 29.6
リン(黄)(P)	13.73	21.09	23.8	—	—
ロジウム(Rh)	15.11	22.62	24.5	26.4	28.2

t/°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4.2174	4.2138	4.2104	4.2074	4.2045	4.2019	4.1996	4.1974	4.1954	4.1936
10	4.1919	4.1904	4.1890	4.1877	4.1866	4.1855	4.1846	4.1837	4.1829	4.1822
20	4.1816	4.1810	4.1805	4.1801	4.1797	4.1793	4.1790	4.1787	4.1785	4.1783
30	4.1782	4.1781	4.1780	4.1780	4.1779	4.1779	4.1780	4.1780	4.1781	4.1782
40	4.1783	4.1784	4.1786	4.1788	4.1789	4.1792	4.1794	4.1796	4.1799	4.1801
50	4.1804	4.1807	4.1811	4.1814	4.1817	4.1821	4.1825	4.1829	4.1833	4.1837
60	4.1841	4.1846	4.1850	4.1855	4.1860	4.1865	4.1871	4.1876	4.1882	4.1887
70	4.1893	4.1899	4.1905	4.1912	4.1918	4.1925	4.1932	4.1939	4.1946	4.1954
80	4.1961	4.1969	4.1977	4.1985	4.1994	4.2002	4.2011	4.2020	4.2029	4.2039
90	4.2048	4.2058	4.2068	4.2078	4.2089	4.2100	4.2111	4.2122	4.2133	4.2145

高温水の定圧比熱容量 c_p /J·K⁻¹·g⁻¹, 飽和水蒸気圧下

t/°C	c_p	t/°C	c_p	t/°C	c_p	t/°C	c_p	t/°C	c_p
100	4.22	160	4.34	220	4.61	280	5.29	340	8.12
110	4.23	170	4.37	230	4.69	290	5.59	350	10.1
120	4.24	180	4.40	240	4.77	300	5.75	360	15.0
130	4.26	190	4.45	250	4.87	310	6.08	370	45.2
140	4.28	200	4.50	260	4.99	320	6.54	373	244
150	4.31	210	4.55	270	5.12	330	7.19	374	12100

有機化合物の定圧モル熱容量 C_p (l, 液体; g, 気体)

有機化合物	C_p /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹				
	100 K	200 K	298.15 K	400 K	600 K
アセトン	65.6	117	125	(g) 92.05	122.8
アニリン	52.30	95.14	192.0	—	—
安息香酸	63.93	102.89	146.81	(l) 253.3	—
エチルアルコール	46.97	(l) 91.92	111.4	(g) 87.86	112.2
オクタン	100.8	164.0	254.1	(g) 244.0	327.5
酢酸	50.3	67.2	123.4	(g) 81.67	105.2
シクロヘキサン	58.62	109.5	(l) 156.5	(g) 149.9	225.2
ジメチルアミン	53.30	(l) 126.2	(g) 69.04	87.40	118.9
トルエン	61.9	(l) 134	162	(g) 139.1	194.9
尿素	41.30	67.03	93.14	—	—
ベンゼン	50.42	83.75	(l) 136.1	(g) 111.9	157.9
メタン	54.81	—	(g) 35.79	40.74	52.49
メチルアルコール	43.56	(l) 70.71	81.6	(g) 51.42	67.03

実在気体の状態方程式

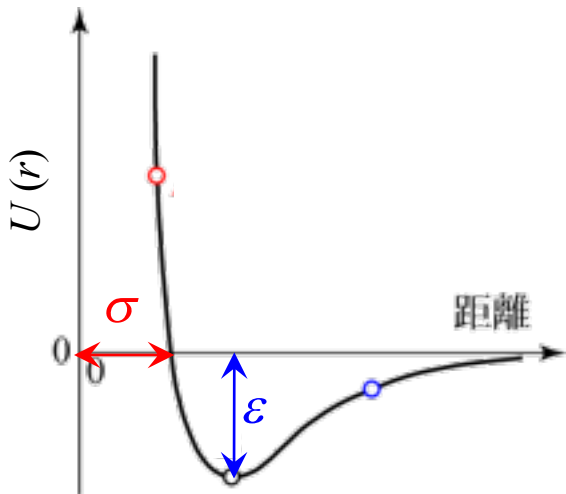
理想気体の状態方程式 $P = k_B T / V$ に
分子間に働く引力と斥力を取り入れると
実在気体の気-液相転移をうまく説明できる。

ファン・デル・ワールスの状態方程式：

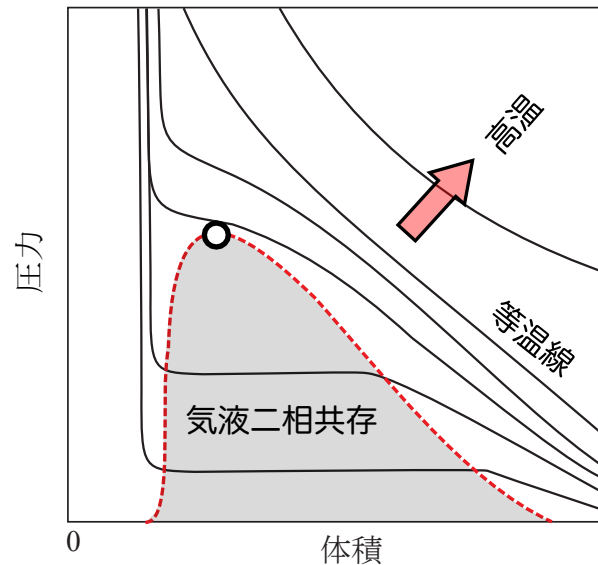
$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$a \propto \epsilon \sigma^3$: 引力項

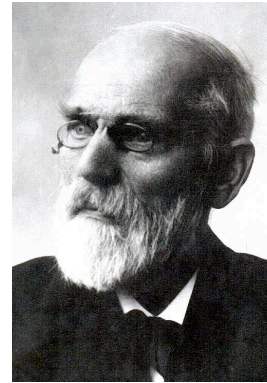
$b \propto \sigma^3$: 斥力項



レナード-ジョーンズ型ポテンシャル



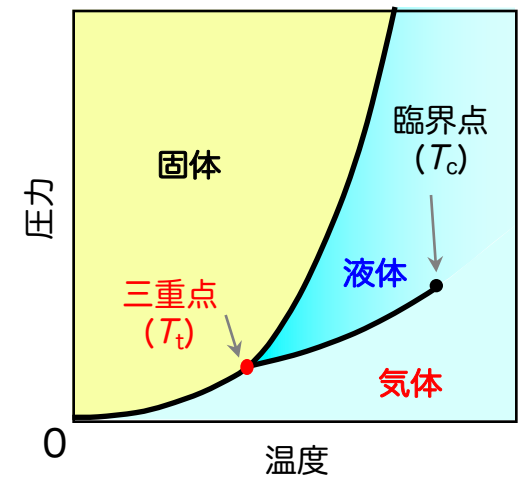
ヨハネス D. ファン・デル・ワールス
(1837-1923)



ノーベル物理学賞
(1910)

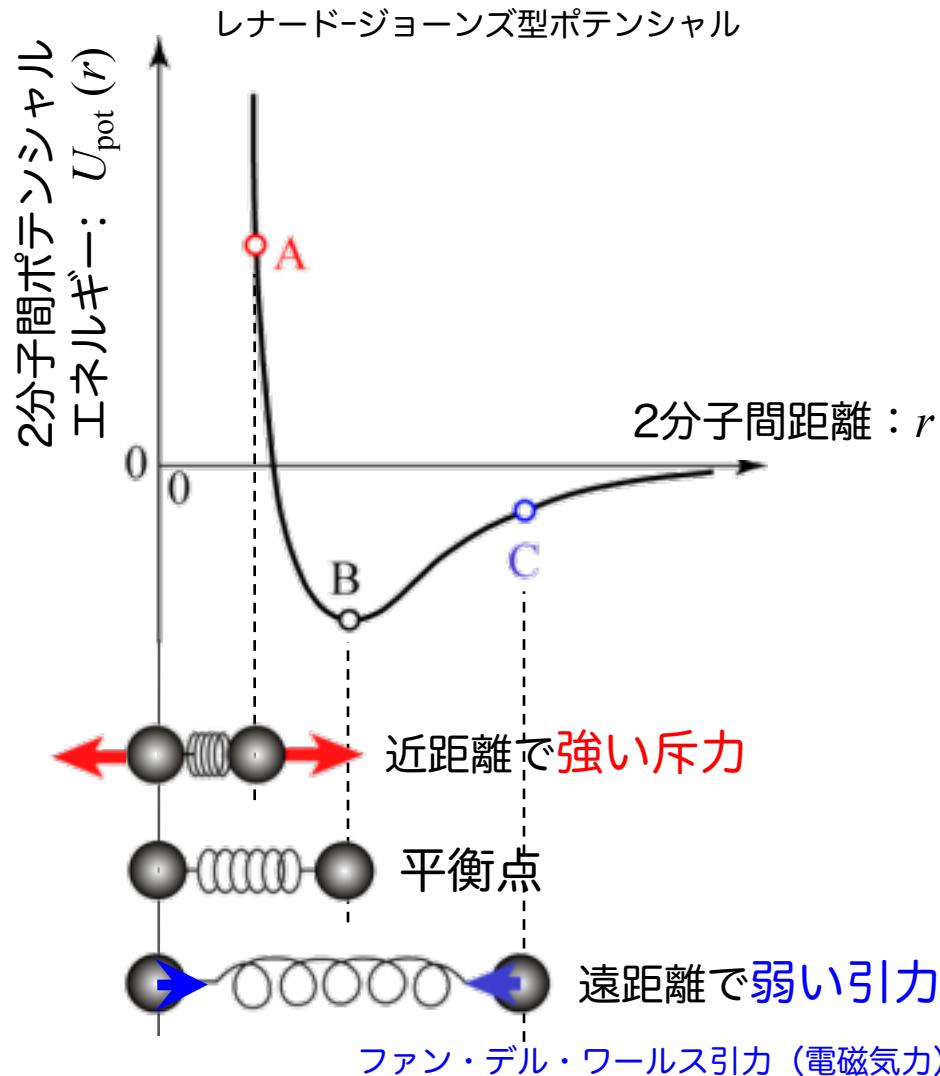
気体と液体の状態方程式
の研究に対して

ヘリウムすら液化できるはずと予言



現実の気体 (実在気体) は理想気体ではない

分子同士に働くポテンシャルエネルギーと力 (分子間力、分子間相互作用)



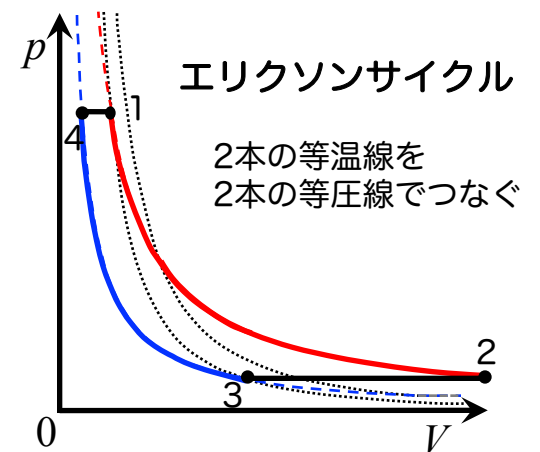
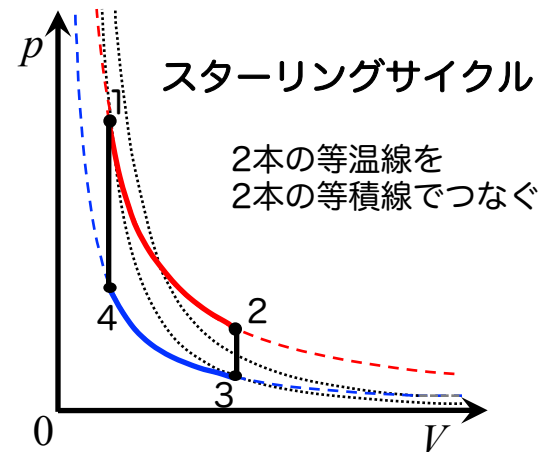
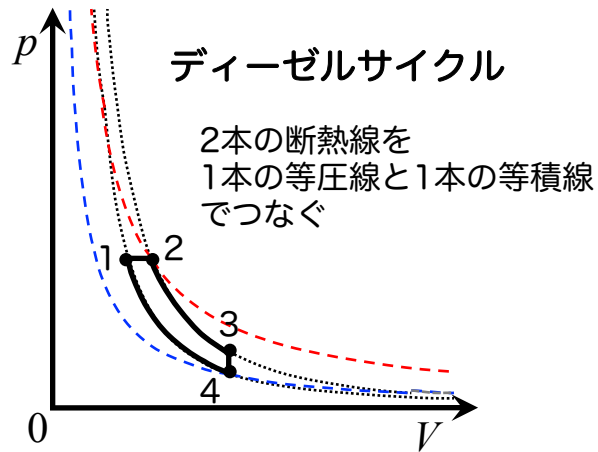
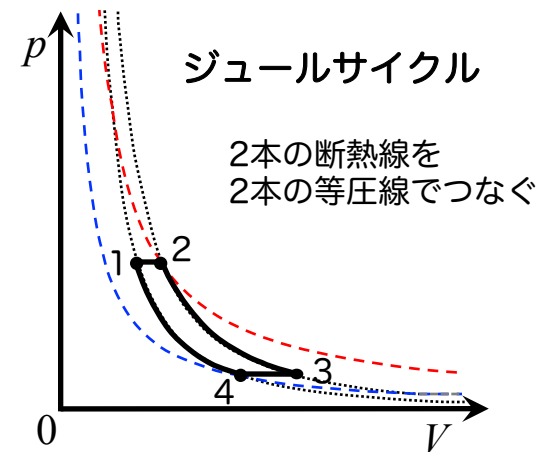
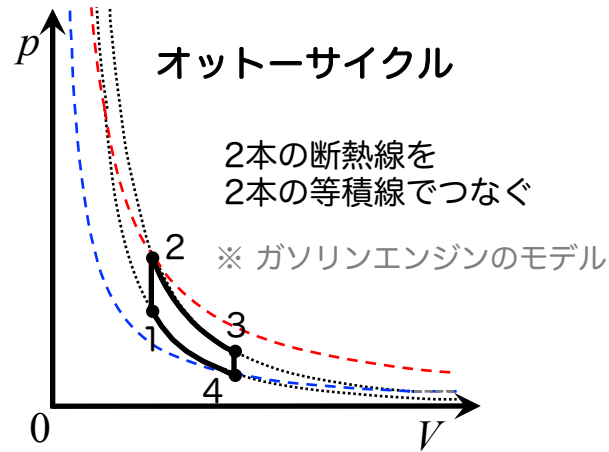
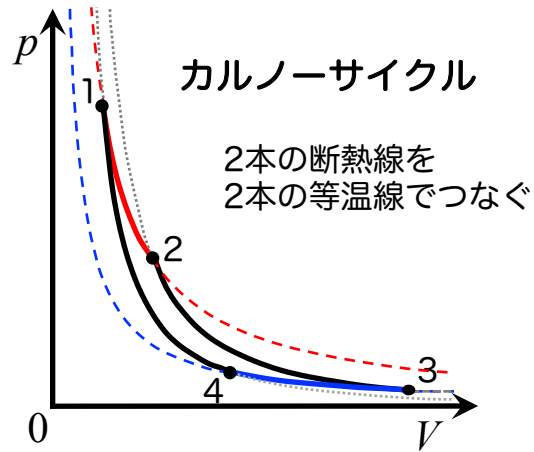
ポテンシャルエネルギー：
二つの物体あるいは粒子間に力が働くとき、その源となるエネルギー

位置エネルギー：
地球と物体との間に働く重力の源となるポテンシャルエネルギー

力 (F): この場合は分子間力
ポテンシャルエネルギーの距離 (r)微分

$$F(r) = -\frac{dU_{\text{pot}}(r)}{dr}$$

さまざまな熱サイクル



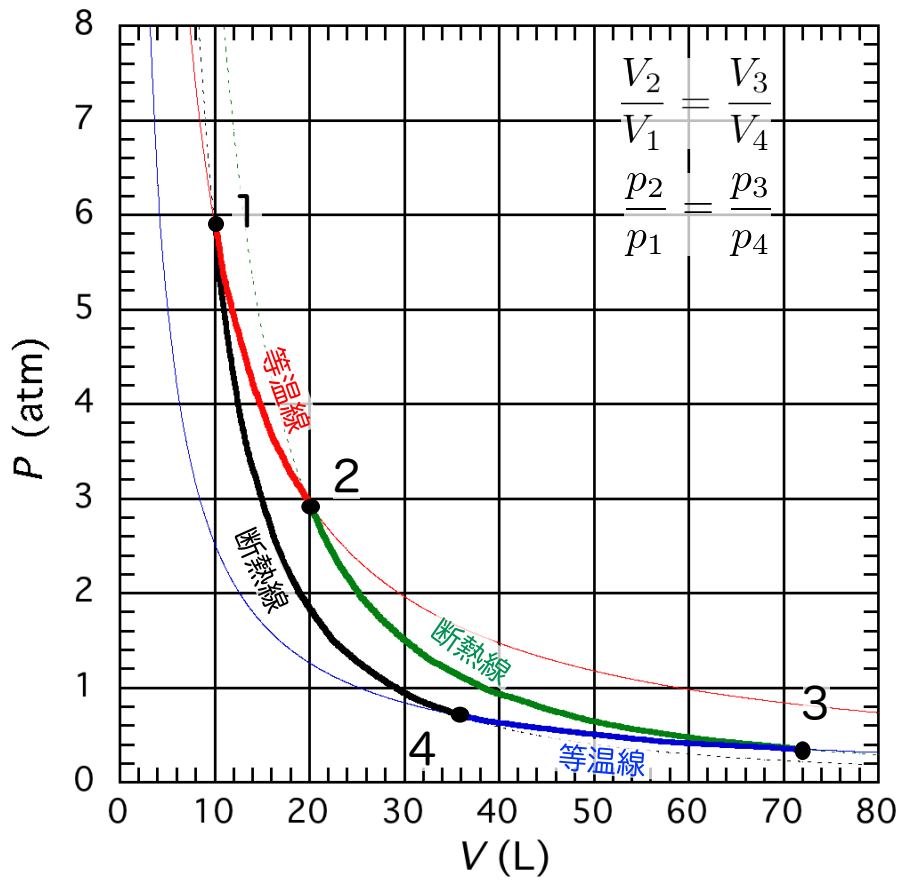
線型グラフと両対数グラフ

$\gamma = 5/3 (= 1.67)$
 $= 7/5 (= 1.40)$
 $= 4/3 (= 1.33)$

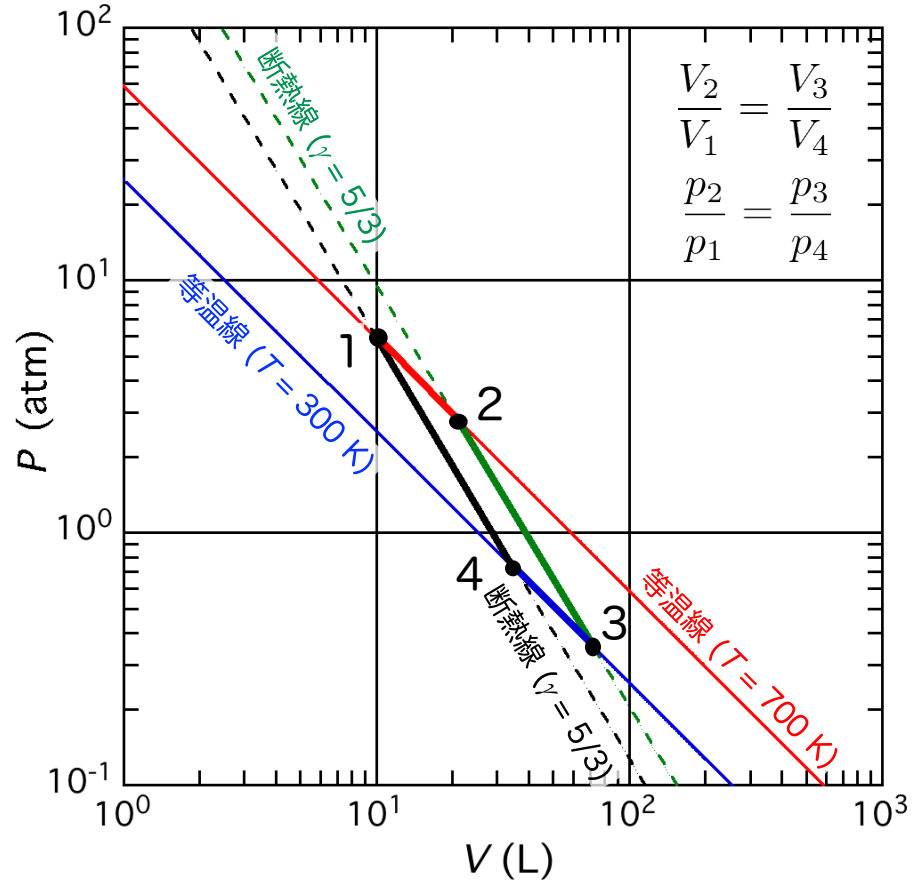
理想気体の等温変化： $pV = nRT$ → V - p 両対数グラフでは、傾き -1 の直線

理想気体の断熱変化： $pV^\gamma = \text{const.}$ → V - p 両対数グラフでは、傾き $-\gamma$ の直線

カルノーサイクルの線型グラフ表示



カルノーサイクルの両対数グラフ表示



エントロピーのミクロな意味

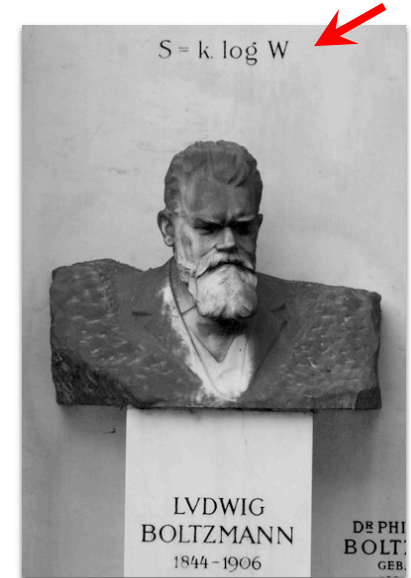
熱平衡状態にある孤立したマクロな物体では、
 ミクロな状態は全て同じ確率で実現し (等重率の原理)、
 ミクロな状態数 W が最大の状態が実現する (エントロピー最大)

$$S = k_B \ln W \quad \text{エントロピーのミクロ(統計力学的)な定義}$$

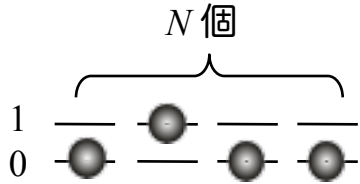
$$W : \text{ミクロな状態数} \quad k_B : \text{ボルツマン定数} \\ = 1.380\,6488 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

粒子数 N はアボガドロ数 $N_A (= 6.02 \times 10^{23})$ 程度の巨大な数

※ \ln は底が $e (= 2.718\dots)$ の対数 (\log_e)



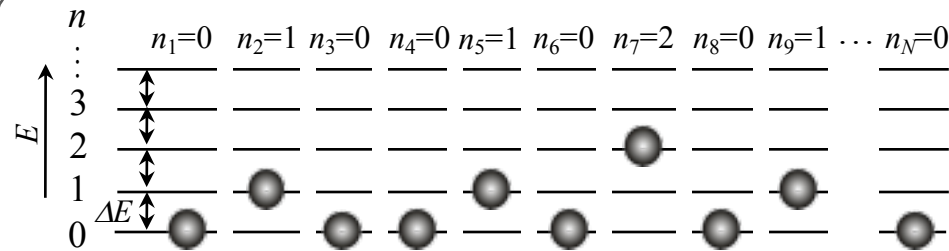
ウィーン中央墓地にある
ボルツマンの墓



N 個の粒子が 0, 1 ふた通りの
ミクロな状態を取り得るとき

$$W = 2^N$$

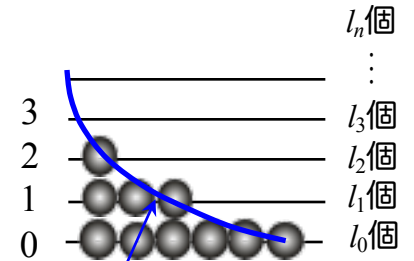
$$\therefore S = k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2$$



N 個の粒子が、 ΔE の等間隔で離散した状態を取り得るとする。
 全エネルギー(内部エネルギー)が $M\Delta E$ のとき、その $M (= n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_N)$ を与える n_i の組み合わせは以下の様に多数ある。

$$W = {}_{M+N-1}C_{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{\{M!(N-1)!\}}$$

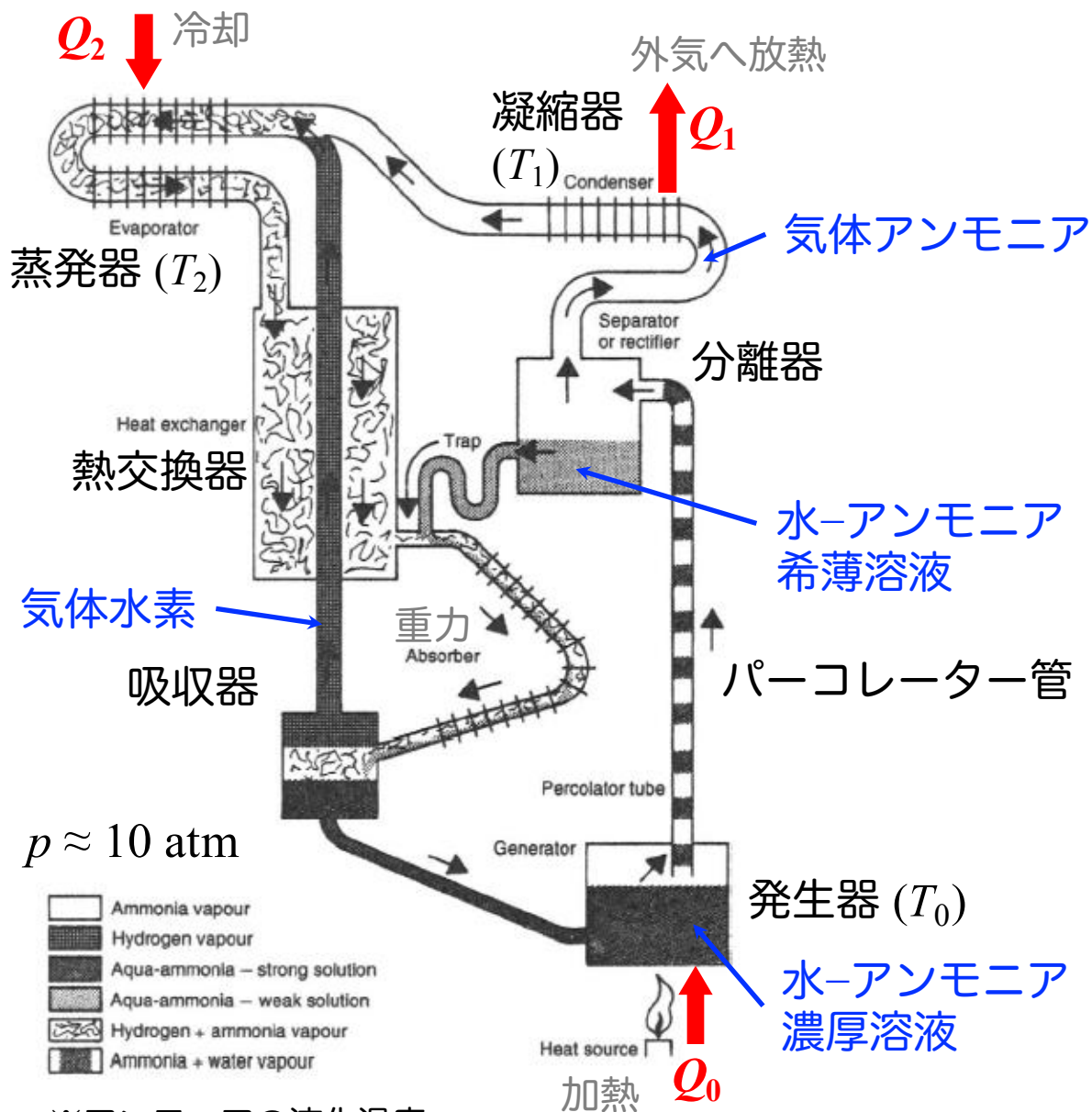
$$\therefore S \approx N \left\{ \left(1 + \frac{M}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) - \left(\frac{M}{N}\right) \ln \left(\frac{M}{N}\right) \right\}$$



ボルツマン分布：
 $l_n \propto e^{-E_n/k_B T}$

ここで、 $N \gg 1$ なのでスターリングの公式 $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ を使った

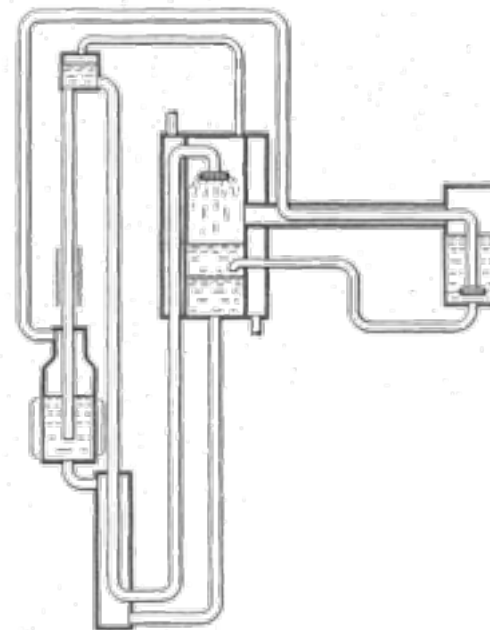
ガス冷蔵庫 (Absorption Refrigerator)



※アンモニアの液化温度：
 $T = 20^\circ\text{C}$ at $p = 8.46 \text{ atm}$)

- Invented by B. von Platen and C. Munters (1920)
- Sold by Electrolux, Sweden (1925)

- Einstein and Szilárd refrigerator (1926)



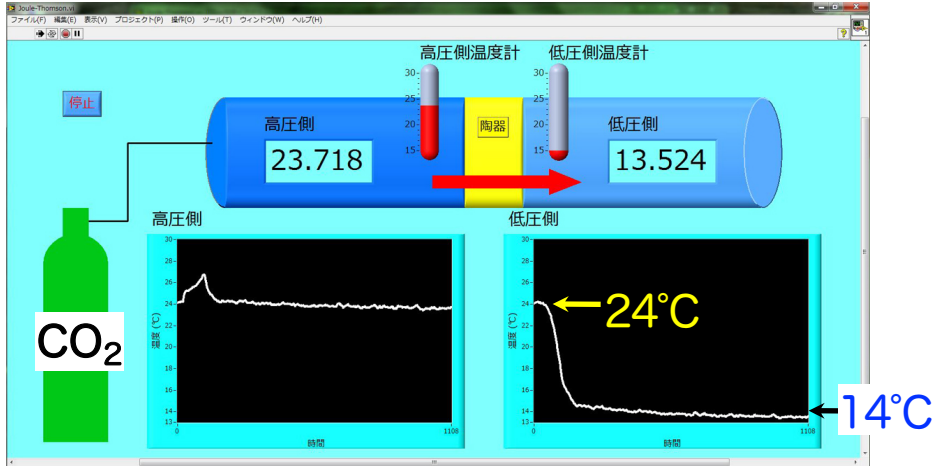
Einstein Refrigerator

Patent number US1781541 -- November 11, 1930

*Albert Einstein
Leo Szilard*

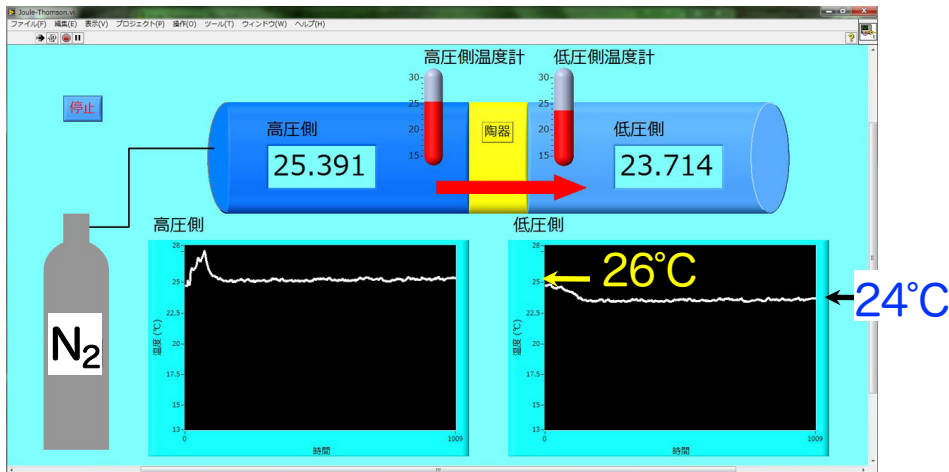
ジュール・トムソン効果のデモ実験

CO₂では大きな冷却効果



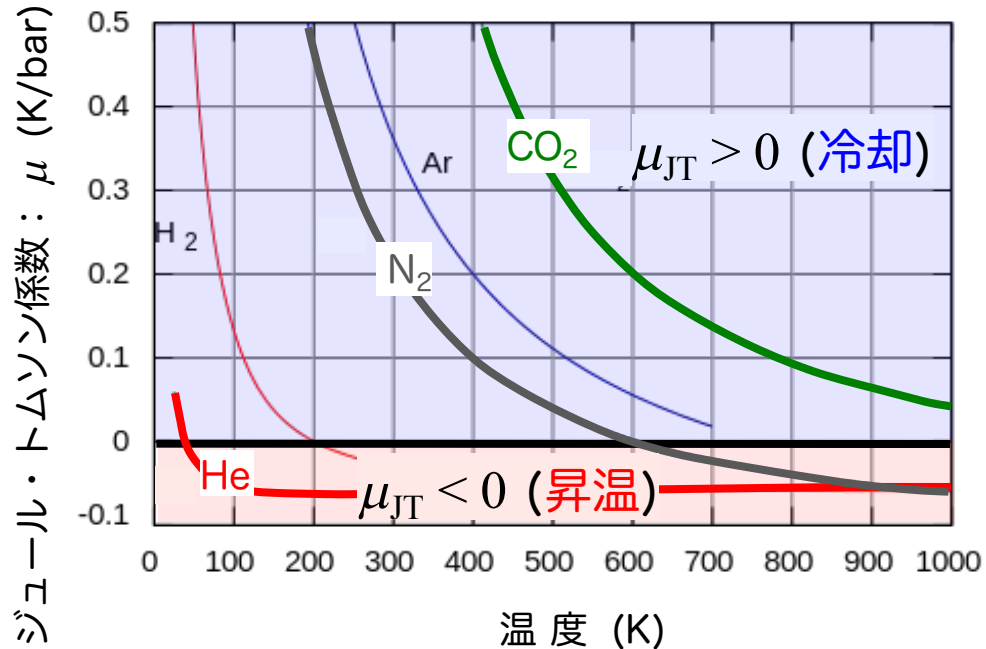
東京大学低温センター (2013)

N₂ではわずかな冷却効果



ジュール・トムソン係数：

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad H: \text{エンタルピー}$$

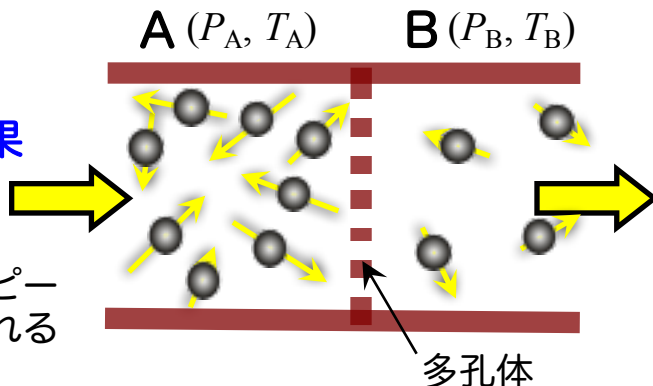


ジュール・トムソン冷却 (ガスの液化)

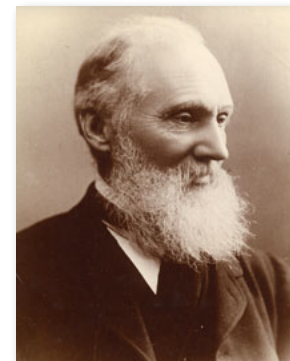
多孔体を隔てた二つの空間A, Bでの圧力差が保たれるよう ($P_A > P_B$) **実在気体**を定常的に流すと、両空間の気体に温度差 ($T_A \neq T_B$) がつく

ジュール・トムソン効果

このとき、気体のエンタルピー $H (= U + pV)$ が一定に保たれる

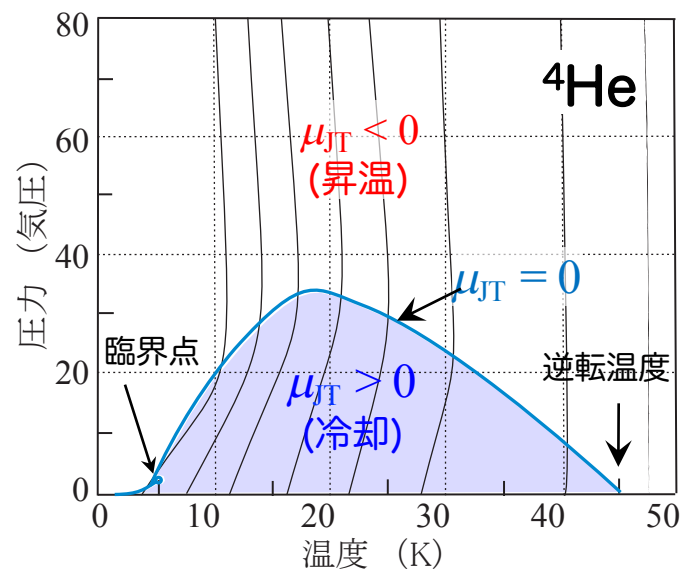
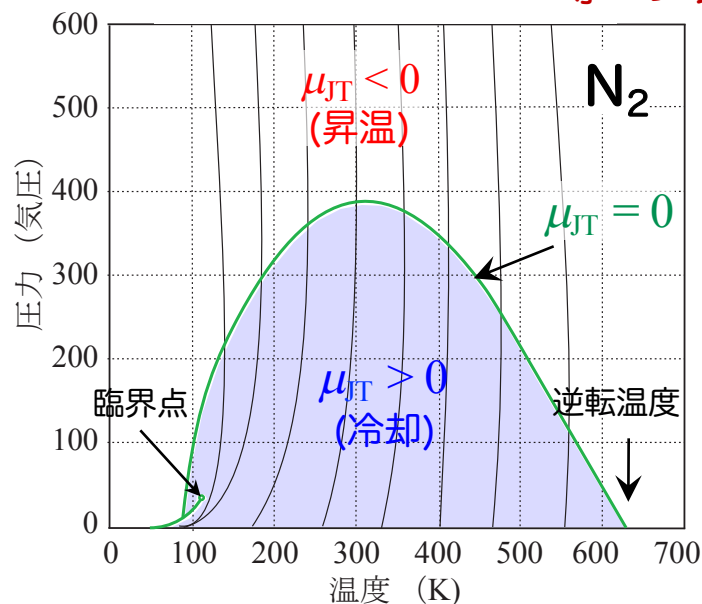


ジェームスP. ジュール
(1818-1889)



ウィリアムトムソン
(ケルビン卿)
(1824-1907)

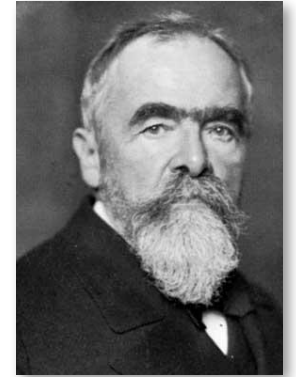
等エンタルピー線と逆転曲線



空気の液化

1885年 リンデ (ドイツ) が**空気の工業的液化**に成功

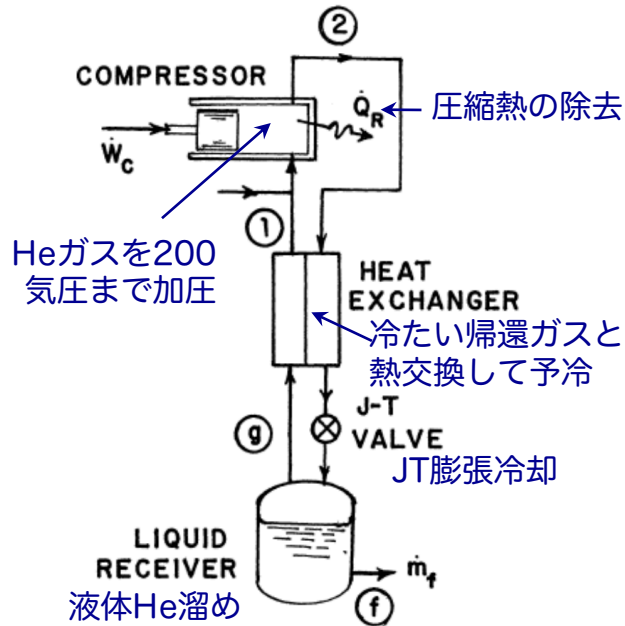
ジュール・トムソン弁とカウンターフロー式熱交換器の組み合わせ



カール・フォン・リンデ
(1842-1934)



リンデ液化機の製品第1号



1898年 デュワー(英国)が
水素の大量液化に成功

液体水素(H_2)の沸点：
20 K (-253°C)

残るはヘリウムのみ

酸素(O_2)の液化	沸点90 K (-183°C)	製鉄に利用され産業革命を促進
アルゴン(Ar)の液化	沸点87 K (-186°C)	溶接時の不活性ガス
窒素(N_2)の液化	沸点77 K (-196°C)	食品の冷凍保存・長距離運送

ヘリウムの液化

カマリン・オネス (ライデン大学)が、1908年7月10日に5段階の予冷プロセスを経て**ヘリウムの液化に成功**

1. クロロメタン (-90°C)
2. エチレン (-145°C)
3. 空気 (-183°C)
4. 水素 (-253°C)
5. ヘリウム (-269°C)



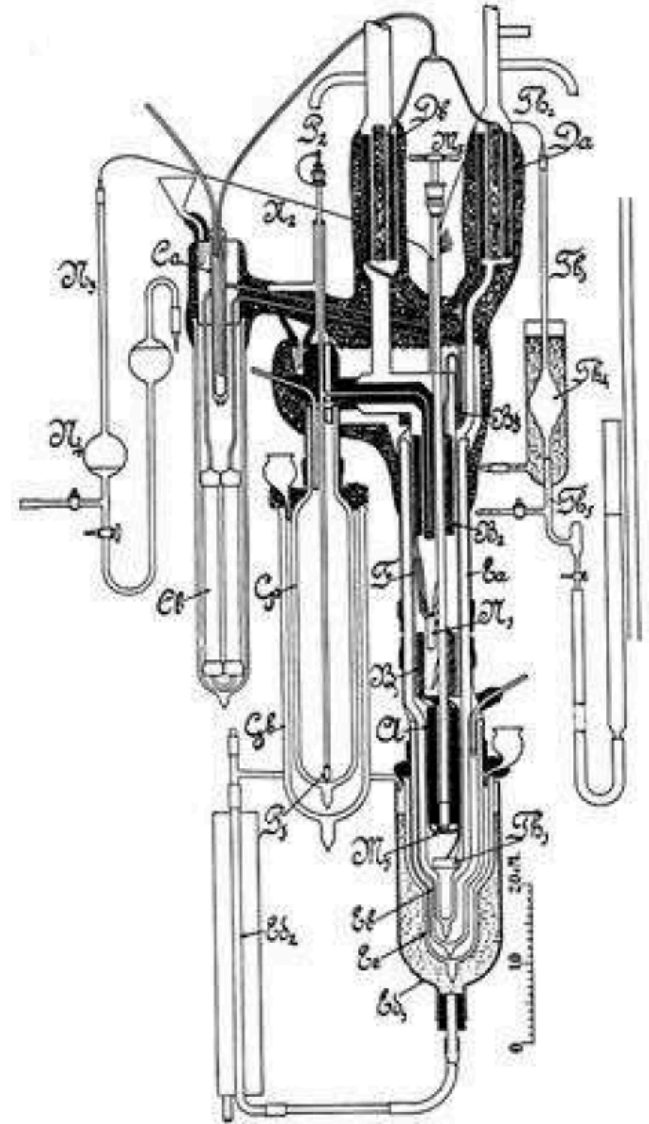
ハイク・カマリン・オネス
(1853-1926)



ノーベル物理学賞 (1913年)

低温における物質の性質に関する研究、
とりわけ液体ヘリウムの生成に対して

液体ヘリウム(He)の沸点 4.2 K (-269°C)



H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. of Leiden 108, 3 (1908)

クラジウス-クラペイロンの式から飽和蒸気圧曲線を求めてみる。

以下の非常に粗い近似を用いる。

- $q = \text{const.}$: 潜熱の温度依存性は大きくない
- $V_g \gg V_l$: 実際には4~5倍
- 沸点の気体を理想気体と見なす

すると、式(3.14)から

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\Delta V} \approx \frac{qp}{RT^2} \quad \therefore \frac{dp}{p} = \frac{q}{R} \frac{dT}{T^2}$$

両辺を積分すれば、

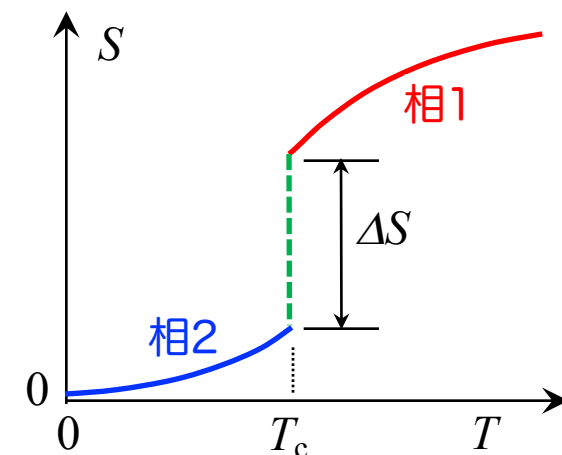
$$\ln p = -\frac{q}{RT} + \alpha \quad \alpha: \text{積分定数}$$

$$\therefore p = e^{-q/RT + \alpha} = e^\alpha e^{-q/RT} \propto e^{-q/RT} //$$

飽和蒸気圧曲線は温度の指数関数で近似できる。

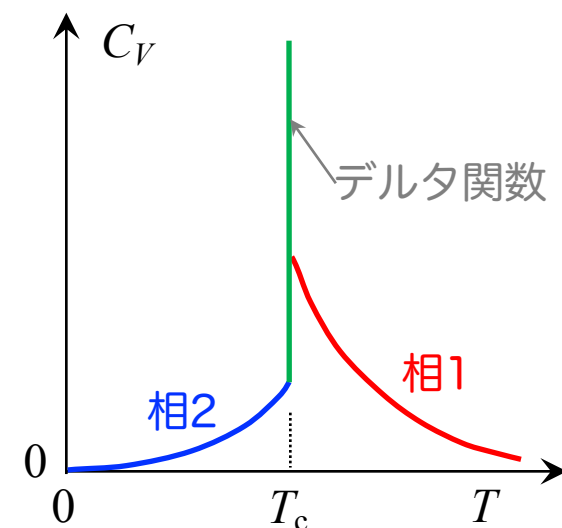
一次相転移の特徴 例) 気液転移、融解・凝固(結晶化)転移、etc.

- ・ 転移点で二つの相は、示強的状态量 (p, T など) は等しいが、示量的状态量 (V, S など) が異なる (飛びがある)。
(別表現: 熱力学関数 (F, G) の一次微分量に飛びがある)
- ・ **二相共存**状態が現れる。
- ・ 転移点で、ある相からもう一つの相に移り変わる際、**潜熱** q の放出・吸収を伴う。そのため、転移温度で比熱が発散する



デルタ関数: $T = T_c$ でのみゼロでない値 (無限大) をもち、温度で積分すると有限値を与える

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \int_{T_c - \Delta T}^{T_c + \Delta T} C_V dT &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} T_c \int_{T_c - \Delta T}^{T_c + \Delta T} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \\ &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} T_c \{ S(T_c + \Delta T) - S(T_c - \Delta T) \} = T_c \Delta S \end{aligned}$$

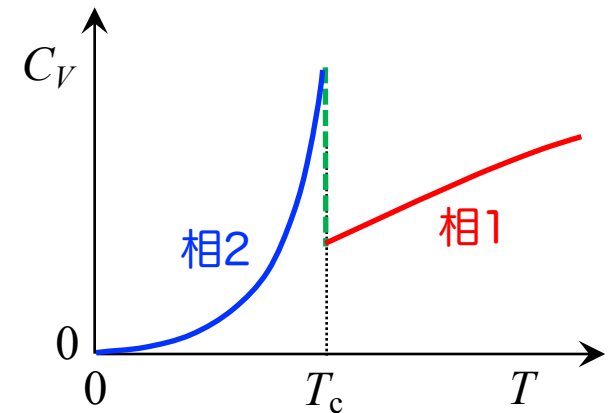
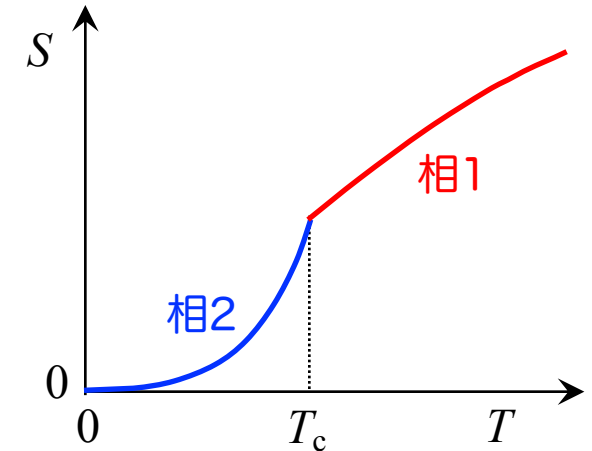


二次相転移 例) 磁気転移、誘電転移、超伝導・超流動転移、etc.

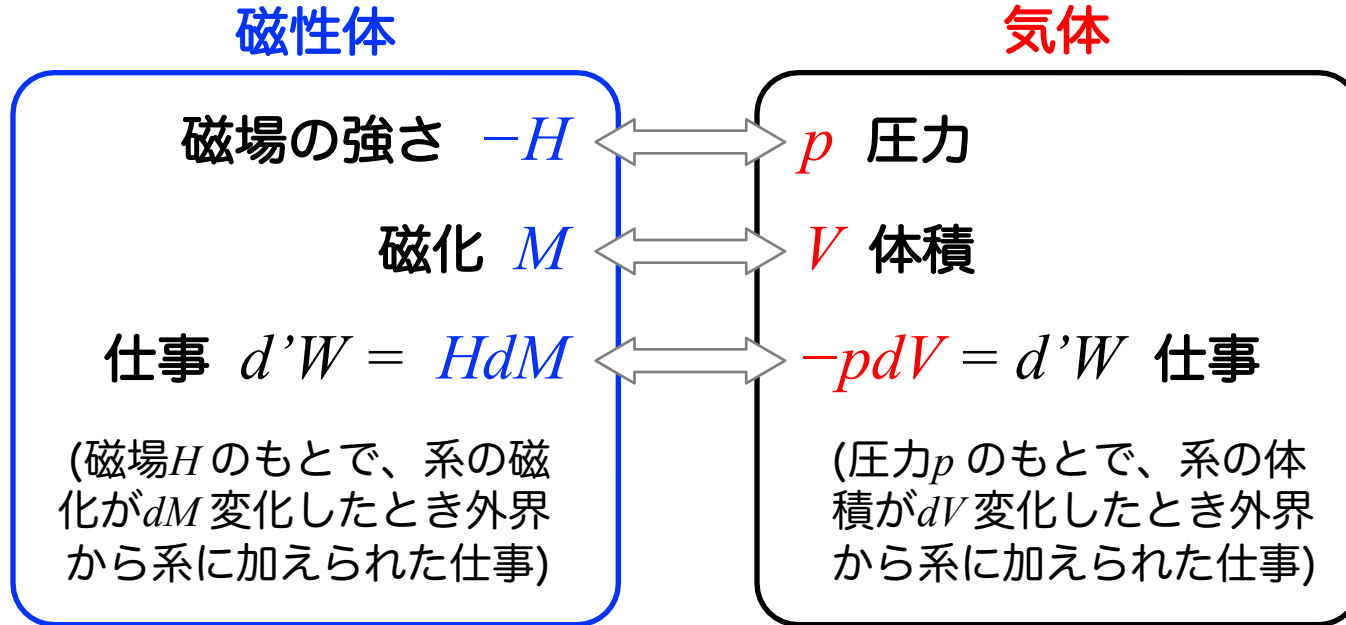
二次転移では、転移点で次の3式が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0 \\ \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_p = 0 \\ \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p}\right)_T = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

- ・ 二転移点でつの相が、示強的状态量 (p, T など) も熱力学関数 (F, G) の一次微分量 (V, S など) もどちらも等しいが、二次微分で表される比熱が異なる値をもったり (飛びがある)、発散的な異常を示す。
- ・ 二相共存状態はない。
- ・ 転移点で、潜熱の放出・吸収は伴わない。



磁性体の熱力学



磁場 H の中におかれた磁化 M をもつ磁性体をその位置に保つために外界から加える力 F は

$$F = -MH \quad H // M // F$$

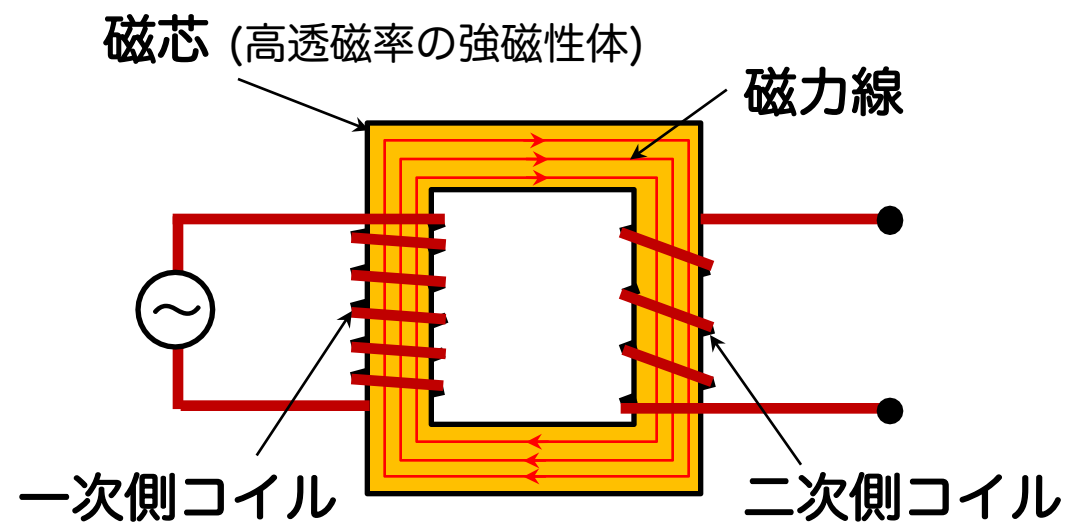
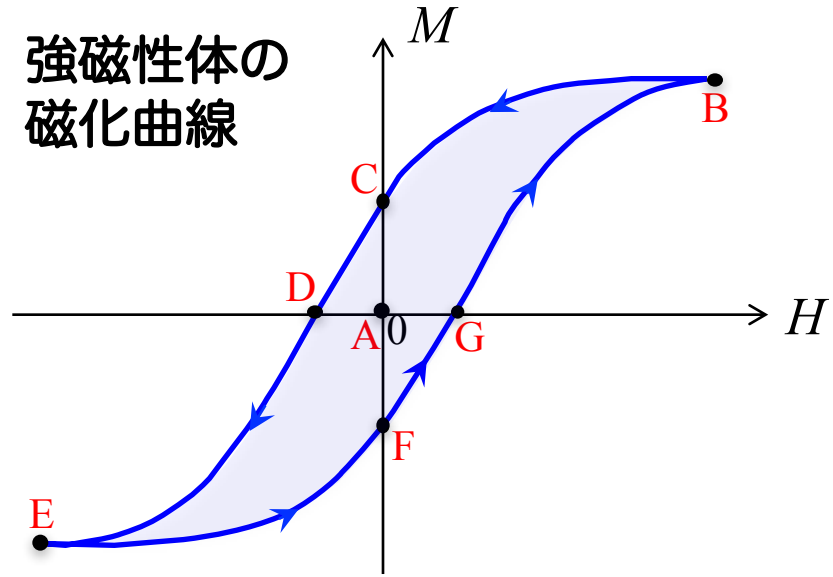
- 力の源はスピンのゼーマンエネルギー (相互作用エネルギー、あるいは位置エネルギー)
- H も M も正負どちらの符号の値も取り得る

圧力 p の気体を体積 V 断面積 σ のシリンダー中に閉じ込めておくために外界から加える力 F は

$$F = \sigma p$$

- 力の源は分子の運動エネルギー
- p も V も正の値しか取らない

トランス(交流変圧器)の発熱



外界からなされた仕事 W

= 磁気ヒステリシスループが $M-H$ 相図内で囲む面積

$$W = \oint_L H dM$$

これは、熱力学第一法則より外界に放出する熱量に等しい ($-Q = W$)

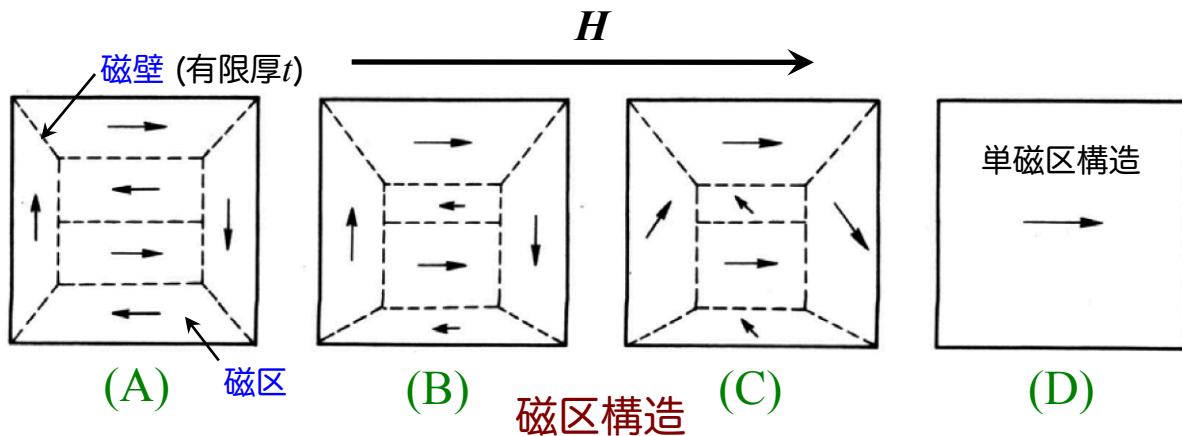
気体の状態相図

外界からなされた仕事 W_{gas}
= 熱サイクルが $V-p$ 相図内で囲む面積

$$W_{\text{gas}} = \oint_L -pdV$$

ヒステリシス損 \Rightarrow IHヒーターの原理 (渦電流発熱もある)

強磁性



$$E_{\text{mag}} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 : \text{磁気エネルギー}$$

$$E_{\text{ex}} \propto S_{\text{DW}} t : \text{磁壁の交換エネルギー}$$

