

# 熱力学・統計力学

土岐博

2009 June 8

<http://www.rcnp.osaka-u.ac.jp/~toki/thermodynamics.pdf>

## 1 日常にある熱力学

「生命とは何か」という質問は多くの人が明らかにしたいと考えている命題でしょう。生命を考えると、人間などの個体を対象とすると考えて来たが、その個体を形作っている多数の細胞にも固有の生命があることが発見されています。生命現象はあらゆる次元（サイズ）で行われているようである。生きている「個体」という観点から見れば、多くに人間が存在する社会も、その社会の集まりである国もまた生命体と呼べるかもしれない。非常に現代的な問題だと思う。

その問題を考える時にまずは驚くのはその生命体の中に存在する構成子の数は圧倒的に多い。水1グラムを集めて来てもその中にはほぼアボガドロ数 ( $6 \times 10^{23}$ ) だけの水の分子が存在している。このアボガドロ数の自由度を持つ物体がどんな性質を持つかという質問をするとすると、それを個々の構成子の性質から議論していくのは明らかに無理がある。水分子の性質を積み上げていくだけではなくて、全体としてどんな圧力でどんな温度でどんな大きさを持っている時にどんな機能を持つのかという質問が適している。そんなマクロな世界の「運動」を記述出来るのが熱力学である。

その意味では、熱力学ほど日常に近い学問はない。温度が高いとか低いという言葉は常に使う。夏になると触るものは全てが熱く、全てが同じような温度を持っていると経験する。一方冬には触るもの全てが冷たい。それもほぼ同じ温度を持っているようである。温度は一定になるものようである。なぜか。次には、そんなに温度の話をするのに温度を定量的に表現するのはかなり厄介である。熱力学は粒子数が天文学的な数（アボガドロ数）の粒子が集まった系の物理であり、一つ一つを追いかけるのではなくて、全体の

状態を記述しようと言うものである。それだけ、つかみ所がないところが欠点であり、物理学者の最も苦手とする学問と言える。それだけ、全体をざっくりと見て議論をするのを得意とする生物の人たちにとって、案外理解しやすい学問かもしれない。当然、しっかりと考えの基本を教えてもらう必要がある。

この授業で絶対に分かって欲しいことは、エントロピーである。この言葉（概念）は日常にはほとんど出てこない。しかし、多数の自由度が絡むマクロな系ではこれほど重要な物理量はない。少数系ではエネルギーが支配的であり、安定状態はそのエネルギーが最小の状態が実現される。しかし、粒子数が天文学的で温度が高い時にはそれよりはエントロピーが最大の状態が実現される。ただ、概念的に難しいので日常にはエントロピーはあまり使われない。しかしもっとこの概念がエネルギーと同じように常に使われるべきであると考えます。

ただ、エントロピーが増大することは重要な事実である。生物は自らでこのエントロピーをコントロールすることで生命現象を継続している。自分の部屋を見てみよう。生活をするために色んなものが家に持ち込まれる。溜め込んでいくとあっとゆう間に乱雑になる。この乱雑さがエントロピーである。一番安定な状態である。しかし、これでは快適さが失われる。エントロピーを減らして整頓する必要がある。そのためにはいるものといらないものを自らで働いて分けていない分を外に放出する必要がある。このようにすることでのみ家の中が快適な生活空間になる。まさしく一つの生命体である人間である個体はこの活動を日常的に行っている。

したがって、生命現象を理解するにはエントロピーを理解することが最も重要である。次には、ある程度の温度で生活している生命体はこのエントロピーが必要不可欠である。このエントロピー（乱雑さ）のお陰で生物の運動は自然である。ロボットの動きとここまで違うのはエントロピーのお陰なのである。生物体はちっぽけな細胞の集まりであるが、ロボットはモーターとか金属片がくっ付いている。動きがロボットの的なのは機能だけが設計されていて無駄がないからである。生物体は無駄が一杯有るからスムーズなのである。

ところで、熱力学は非常に難しい。つかみ所がない。私自身は熱力学が学生の時には全然理解出来なかった。今になってみると、私が理論思考だから熱力学が難しかったのかもしれない。むしろ、天文学的な粒子の集まりが生み出す現象を記述する方法であると考えることが大事なのであろう。ニュートン力学を捨てる所から話しを始めるべきなのであろう。生物を志す人の方がうまく理解出来るかもしれない。

私も頑張ってみるので、学生の皆様の是非考えながらついて来て欲しい。  
なおこの講義ノートは土岐のHPにおかれています。自由に download し

て使ってください。

<http://www.rcnp.osaka-u.ac.jp/~toki/thermodynamics.pdf>

## 2 熱平衡状態

### 2.1 熱平衡と温度

この講義では砂川重信の熱力学の本を使用する。この講義では通常我々が経験する温度や熱についての力学を明らかにする。さらには、簡単な練習問題をやりながら、熱力学で出てくる問題にも慣れるようにしたい。[1] 少し違う角度から表現している本としては宮下精二の熱力学の本がある。この本も参照しながら講義ノートを作っていく。[2] さらに微量の関係の議論には微分積分の概念を必要とする。私（土岐）の微分方程式の解法が役に立つ。[3]

熱と温度の違いをまずは理解する。

1. 熱はある温度の物体に内在するエネルギーである。
2. 温度はある物体の熱的状态を指定する物理量である。

その理解のために次の公式を導入する。

$$Q = mCT \quad (1)$$

ここで、 $C$  は比熱と呼び、 $1 \text{ gr}$  の物体を温度を  $1$  度上昇させるのに必要な熱量  $Q$  を与える。水の比熱は  $C = 1 \text{ cal/gr} \cdot \text{deg}$  である。したがって、この式の意味は質量が  $m$  で比熱が  $C$  の物質が温度  $T$  の時に  $Q$  の熱エネルギーを持つとする。これを理解するために二つの問題をまず考えてみる。

例題 1 :  $10^\circ\text{C}$  の水  $10\text{gr}$  と  $20^\circ\text{C}$  の水  $10\text{gr}$  を混合させるとき、全体として  $20\text{gr}$  の水は何度になるか。

答え：最終温度を  $T$  とする。 $Q$  をエネルギーと考えてエネルギーのやり取りを考えることにする。

$$(\text{得るエネルギー}) = 10 \times 1 \times (T - 10)$$

$$(\text{失うエネルギー}) = 10 \times 1 \times (20 - T)$$

これらが等しくなるには  $T = 15^\circ\text{C}$  となる。

例題 2 :  $10^\circ\text{C}$  の水  $10\text{gr}$  と  $20^\circ\text{C}$  の水銀  $10\text{gr}$  を混合させるとき、最終温度は何度になるか。ただし、水銀の比熱は  $C = 0.03 \text{ cal/gr} \cdot \text{deg}$  である。

答え：最終温度を  $T$  とする。

$$(\text{得るエネルギー}) = 10 \times 1 \times (T - 10)$$

$$(\text{失うエネルギー}) = 10 \times 0.03 \times (20 - T)$$

これらが等しくなるには

$$T - 10 = 0.03(20 - T) \quad (2)$$

$$T = 10.6/1.03 = 10.3$$

自分でやってもらうために二つの問題を書いておく。

問題 1 : 10°C の水 10gr と 50°C の水銀 100gr を混合させるとき、最終温度は何度になるか。ただし、水銀の比熱は  $C = 0.03 \text{ cal/gr} \cdot \text{deg}$  である

問題 2 : 20°C の水 100gr と 50°C の水 500gr を混合させるとき、水は何度になるか

次には温度を定義する。これまでの議論では二つの物質を混合すると二つの物質ともに同じ温度になることを暗に仮定していた。しかし、このことは日常生活の中で抵抗なく受入れることができるだろう。このことが言っているのは、時間が経てば全てのある系の中に含まれる全ての物質の温度は共通になることが一番自然界において安定な状態であるといえる。このことを理解する必要がある。今は、その事実を受入れておくことにしよう。このことを理解することが熱力学の本質といえる。

温度の定義の仕方は、日常的には水の氷が解ける温度を 0°C とし、水が蒸発する温度を 100°C と定義する。アメリカでは異なる温度の定義をするが、ここでは触れないことにする。それよりはもっと物理学に取って重要なことは絶対温度と呼ばれる温度の存在である。これは気体の性質に関係する。すなわち、気体の圧力を一定にして温度を変化させると温度とともに比例して大きくなる。これを式の形に書くと次の関係が実験で発見された。

$$V = aT \quad (3)$$

ここで、 $a$  は気体の性質や重さや体積に関係する量である。この関係を多くの気体で測定すると、全ての気体が温度を下げると体積を小さくし、それが完全にゼロになる温度が共通で存在するように観測される。その時の温度を絶対ゼロ度と呼ぶ。その温度は摂氏では、

$$0^\circ K = -273^\circ C \quad (4)$$

となる。絶対温度の単位としては K を用いる。したがって、日常使われている摂氏と絶対温度は次の関係になる。絶対温度での温度を  $T^\circ K$  とすると、摂氏での温度である  $t^\circ C$  とは次の関係になる。

$$T = 273 + t \quad (5)$$

例題を一つと問題を一つ書いておく。

例題 1 :  $30^{\circ}\text{C}$  は絶対温度では何度か。

答え :  $273$  を加えれば良い。したがって、

$$(30 + 273)^{\circ}\text{K} = 303^{\circ}\text{K} \quad (6)$$

問題 1 :  $450^{\circ}\text{K}$  は摂氏では何度か。

## 2.2 理想気体の状態方程式

アボガドロ数は  $6 \times 10^{23}$  である。この数字がミクロの世界とマクロの世界を結びつけている。すなわち、気体（原子や分子）をアボガドロ数個、集めてくると  $22.4\text{l}$  の体積をもつ。このように膨大な量の気体の性質として体積と圧力と温度がある。熱力学はこのように多くの粒子が集まった系の性質を記述する学問であると言える。

気体を箱に閉じ込める。その時にその気体の集団を規定する物理量は温度  $T$  と体積  $V$  と圧力  $P$  とモル数  $n$  である。天文学的な系の表現するのにわずかにこれだけの量で指定出来るのは驚くべきことである。さらに興味深いのはこれらの物理量の間の一つの関係式がある。その関係式をその気体の状態方程式と呼ぶ。その関係は次のようになる。

$$PV = nRT \quad (7)$$

ここで  $R$  は測定値で  $R = 8.3\text{J/mol} \cdot \text{K}$  である。熱力学の対象物質は気体の場合が多いが、この関係式が成り立つ気体のことを理想気体という。

例題 1 : 酸素が 1 モルある時に温度が  $0^{\circ}\text{C}$  で気圧  $P$  が 1 気圧の時に体積  $V$  はいくらか。

答え : 1 気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{N/m}^2$  である。  $1\text{J} = \text{Nm}$  なので、

$$\begin{aligned} 1.013 \times 10^5 V &= 1 \times 8.3 \times (273 + 0) \\ V &= \frac{8.3 \times 273}{1.013 \times 10^5} = 22.4 \times 10^{-3} [\text{m}^3] \end{aligned} \quad (8)$$

したがって、 $V = 22.4\text{l}$  である。

問 1 : 温度  $0^{\circ}\text{C}$ 、1 気圧の酸素 1  $\text{l}$  の質量は  $1.43\text{gr}$  である。酸素を理想気体として気体定数  $R$  の値を求めよ。

## 2.3 熱と仕事とエネルギー

熱はエネルギーの一種だが自由に他の力学エネルギーなどに変換出来ない。これが熱力学が他の力学とは大いに違っている所である。熱がエネルギーであると結論するのに多くの努力を必要とした。決定的になったのはジュールの系統的な実験である。位置エネルギーや運動エネルギーはニュートンの法則や力学の考察でよく理解されていた。ジュールの実験では、色んな液体に仕事を行いどれだけの熱が発生したかの測定を行った。その結果与えた仕事量(エネルギー)  $W$  とそこから生じた熱  $Q$  には比例関係があることが判明した。それを等価原理と呼ぶ

$$\frac{W}{Q} = J = 4.2J/cal \quad (9)$$

これで、ジュールという仕事の単位と cal という熱の単位は同種のものであるということになった。つまり熱もエネルギーである。このように熱がエネルギーの一種であると言う事実は非常に重要な発見である。

そこで、熱力学の第一法則が誕生する。つまりはこの式はただ単純に熱はエネルギーと同じ物理量であると言っているだけである。ある体系の内部エネルギーの増加分 ( $U_B - U_A$ ) は外部から体系に移った熱量  $Q$  と外部がその体系に行った仕事量  $W$  の和になる。これを式で表現しておく。

$$Q + W = U_B - U_A \quad (10)$$

しかし、重要なことは熱という概念と他の力学で定義される運動エネルギーや位置エネルギーとは別のものとして扱われていることである。

例 1 :  $20^\circ\text{C}$ ,  $50\text{gr}$  の水を器に入れて熱し、 $200\text{cal}$  の熱を加えると同時に水をかき回して、 $84\text{J}$  の仕事をした。水の温度はいくらになるか。

答え : 加えた仕事をカロリーに変える。

$$\begin{aligned} W/Q &= 4.2J/cal \\ Q &= 84J/(4.2J/cal) = 20cal \end{aligned} \quad (11)$$

したがって、水の系に入れられたエネルギーは

$$(200 + 20)cal = 50 \times (T - 20) \quad (12)$$

したがって、最終温度は  $T = 24.4^\circ\text{C}$ 。

問 1 : ジュールの実験において  $1\text{Kgr}$  のおもりを  $1\text{m}$  つり上げた状態から、

0 m の所まで落ちていくエネルギーを利用して容器の中の液体の温度の上昇を観測したとする。その時の液体に加わる熱エネルギーは何カロリーか。

熱力学の第一法則をもう少し理解しよう。物質の温度（物質の熱力学的状態）を変化させる方法として熱を加えることが一つの方法である。もう一つの方法はその物質系に仕事をするることである。ジュールの行ったかき混ぜるという行為は仕事をするることである。しかし、温度が変わったということは仕事をしたエネルギーが熱力学的なエネルギーに変換されて、物質の温度が変わったと解釈される。このように熱と仕事を区別するのは、それぞれが違う物理的な法則に従うことによる。このあたりを理解することが熱力学の勉強の目的である。

### 3 第一法則の定式化

#### 3.1 仕事と準静的過程

ここから、物理学としての熱力学を展開しよう。物理学にするというのは定量的にするという意味である。恐らくは熱力学の本を開けると随所に微分形式で色んな式が表現されている。特に、物理学では微少量の間には非常に簡単な関係があることが基本になっている。そこで、以前に導入した熱  $Q$  と仕事  $W$  と内部エネルギー  $U$  の関係を微少量で表すことにする。

$$\delta Q + \delta W = dU \quad (13)$$

ここで、左辺にかかれた物理量は受け渡されるエネルギー量である一方で、右辺にある内部エネルギーは積分した時にその積分の最初の値と最後の値の変化量で状態の変化が表現出来る量だからである。

ここで二つの微少量が導入されていることに注目しよう。熱量や仕事量は状態間で受け渡しをすることができる量である。社会生活におけるお金のようなものである。その際の微少量を表現するのに  $\delta$  が使われている。一方で内部エネルギーはその物質の持っている性質である。社会生活ではある人が持っている財産のようなものである。この微小な変化は  $d$  を用いて表現する。熱力学ではこの状態を表す物理量と状態を変化させるのに使われる物理量を区別して表現する。熱力学の大切な物理量であるエントロピーを導入するのにこの区別をしておくことは役に立つが、熱力学の初心者は違えて微少量を表現していることにあまり気を払う必要が無いと思う。この受け渡しできる物理量と状態を表す物理量に慣れてもらうために一つ例題を書いておく。

例題 1 : 財産を 1 億円持っている人が 5000 円の手間賃を支払って 1 万円を獲得した。この人の財産はいくらになるか。

答え : 5000 円出して 1 万円を獲得したのだからその差額、5000 円が財産に加わる。したがって、現在の財産は 1 億 5000 円である。

問題 1 : 熱量として 5 キロカロリーを加えたが仕事として 10 キロカロリーの働きをした。この人の内部エネルギーはいくら増加したか。

これから考えたいのは気体をあつためた時の気体を閉じ込めている系の変化についての問題である。液体の時は温度が変化してもそんなに体積は変化しないが、気体の場合は  $PV = nRT$  の関係式があるので温度が上がるということは同時に体積も変化することを意味している。

体積が  $V$  のシリンダーに気体が閉じ込められている。地球上にそのシリンダーがあり、実験が行われているとするとその系が安定に存在しているということは外部が 1 気圧なので釣り合いのために、気体の持つ圧力は 1 気圧である。その系に徐々に熱を加えていく。そうするとじっくりと体積が増加することになる。体積は気体の状態を定義する物理量なので気体が 1 気圧で準静的に仕事をして、体積が増大したと考える必要がある。その時の仕事量は

$$\delta W = -PdV \quad (14)$$

と与えられる。すなわち、気体は仕事を受けたのではなく仕事をしたので符号としては負のものを使う必要がある。さらには体積  $V$  は状態を表す物理量なのでその変化を  $d$  を使って表現してある。つまりは、微小な仕事量  $\delta W$  の仕事をその物質系が行ったので、体積である状態量が  $dV$  だけ変化したのである。

仕事が  $PdV$  と書けることを理解するために力学での仕事との関係を付けておく。圧力  $P$  は単位面積あたりに働く力である。即ちある面積  $S$  に力  $F$  が働いた時に圧力は  $P = F/S$  となる。この力でその面がある距離  $x$  動いたとすると、その力は  $W = F \times x$  と書ける。面積が  $S$  のものが  $x$  動いたので体積は  $V = Sx$  変化したことになる。これを仕事の関係式に代入すると  $W = PS \times x = PV$  となる。 $x$  を微量とすると  $V$  も微量になる。したがって、上の関係式が得られる。

この仕事の中身が体積が変化することであることを考慮して、上の式を変更する。

$$\delta Q = dU + PdV \quad (15)$$

この式の教えてくれているのは熱  $\delta Q$  を加えると内部エネルギーも増加するが、体積も増加するということを言っている。一つの式で二つの量がどのよ



うになるかは分からないので、さらにもう一つの条件を与えてやる必要がある。

### 等積過程

まずはこの実験で体積が増えないようにシリンダーのふたをきっちりと押さえてあるとする。そうすると、 $dV = 0$ なので、

$$\delta Q = dU \quad (16)$$

となる。これは加えた熱は全て内部エネルギーを増やすのに使われるとされている。 $U = mCT$  と与えられているので、有限にするために両辺を積分する。この微少量を積分するという概念になれよう。

$$\int \delta Q = \int_{U_1}^{U_2} dU \quad (17)$$

これが両辺を積分するという意味である。これにより両辺が有限な値になる。

$$Q = U_2 - U_1 \quad (18)$$

さらに、 $U = mCT$  とあたえられているので

$$Q = mC(T_2 - T_1) \quad (19)$$

となる。ある大きさの  $Q$  が与えられると温度が  $T_1$  から  $T_2$  に上昇する。これにより最初の温度が分かっていると最後の温度が分る。この条件を使ってジュールは実験を行った。つまりは、仕事エネルギーが熱エネルギーに変換されてその熱エネルギーが液体に与えられたことによって温度が上昇したのである。

### 等圧過程

次には圧力を一定にする場合を考える。即ち  $P$  は一定であるとする。丁度、地球上で実験をしている場合である。シリンダーのふたは自由に動くようになっていて、気体の圧力は1気圧のままであるとして熱を加えるのである。この場合には

$$\delta Q = dU + PdV = d(U + PV) \quad (20)$$

がなりたつ。すなわち、この式を積分すると、ある熱  $Q$  を加えると最初に状態が  $(U + PV)_1$  だったものが熱を加えて  $(U + PV)_2$  に変化するのである。

$$Q = (U + PV)_2 - (U + PV)_1 \quad (21)$$

この内部エネルギーと圧力と体積の積を足したものをエンタルピーと呼ぶ。これを  $H$  と書くことが多いので、次の式を書いておく。

$$H = U + PV \quad (22)$$

実験室ではこのエンタルピーという言葉がよく使われることになる。

#### 断熱過程

熱を加えない場合には断熱過程である。この場合には  $\delta Q = 0$  なので、 $dU + PdV = 0$  となる。外に仕事をする場合には内部エネルギーを減らす必要がある。仕事をしてもらう場合には内部エネルギーが増加する。これは日常生活ではよく経験する。冷蔵庫はこの断熱膨張を使っている。即ち、気体のある程度の体積にしておいて、勝手に膨張させると、その気体は体積を大きくするという仕事をするので自らの内部エネルギーを下げる必要がある。即ち温度が下がるのである。

例題 1 : 断面積が  $3 \times 10^{-3} m^2$  のシリンダー中に圧力  $1 \times 10^5 N/m^2$  の気体を入れて、圧力を一定に保ちながら  $100 cal$  の熱を加えたら、気体は滑らかに動くピストンを  $10 cm$  動かした。気体が外にした仕事はいくらか、またこの時の気体の内部エネルギーはどれだけ増加したか。

答え :

$$\delta Q = dU + PdV \quad (23)$$

を使う。  $\delta Q = 100 cal$  である。シリンダーが動いたので気体が行った仕事は

$$PdV = 1 \times 10^5 N/m^2 \times 3 \times 10^{-3} m^2 \times 0.1 m \quad (24)$$

$$= 3 \times 10 Nm = 30 J = 30/4.2 cal = 7.1 cal \quad (25)$$

したがって、内部エネルギーの増加分は  $dU = 100 cal - 7.1 cal = 92.9 cal$  である。これをジュールで表すと、 $dU = 390 J$  である。

問題 1 :  $n$  モルの気体を取り、圧力  $P$  を一定に保ちながら、温度を  $T_1$  から  $T_2$  に上げた時のこの気体のなす仕事を求めよ。また、温度  $T$  を一定に保ちながら体積を  $V_1$  から  $V_2$  にする時の仕事はいくらか。

答え : 気体が外部になす仕事量を計算するには体積の変化を求める必要がある。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) \quad (26)$$

理想気体なのでこれらの体積を求めることができる。

$$PV = nRT \quad (27)$$

を使う。  $P$  が一定なので、  $V_1 = nRT_1/P$  で  $V_2 = nRT_2/P$  である。したがって、

$$W = P(nRT_2/P - nRT_1/P) = nR(T_2 - T_1) \quad (28)$$

次には温度が一定で体積の変更を行うので、圧力が変化することを考慮する必要がある。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (29)$$

このように同じような質問だが、どのような条件で体積を変えるかで気体が外部にする仕事の値は変わってくる。

問題 2 : 1 モルの理想気体の温度を  $20^\circ\text{C}$  に保ちながら、その圧力を 30 気圧から 1 気圧まで降下させた。このとき気体が外になした仕事はいくらか。

答え :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (30)$$

この体積と圧力を関係付けることが必要である。

$$P_1 V_1 = nRT = P_2 V_2 \quad (31)$$

したがって

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (32)$$

上の式に圧力を代入すると

$$W = nRT \log \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = 1 \times 8.31 \times (273 + 20) \times \log(30/1) = 8280 J \quad (33)$$

## 3.2 比熱

熱力学に少し入って来たので最初に話しをした比熱の話しを定式化してみよう。熱力学の第一法則は

$$\delta Q = dU + PdV \quad (34)$$

と表現されている。この式では熱力学の第一法則における仕事は体積を変化させることだけに使われていると仮定している。言葉で表現すると、考えている系に熱を加えれば、その熱エネルギーは内部エネルギーを上げることに加えて、外に仕事をするに使われる。これまでは熱を加えた時の体積の変化についての議論を行って来た。内部エネルギーの変化を考えることにする。

熱力学系を表現するのに温度と体積と圧力がある。興味深いことにこれらの状態を表現する物理量の間には関係があり、その関係が状態方程式の形で与えられている。そこで、内部エネルギーはこれらの3つの変数のうちで二つに関係があると独立変数を取ることにしよう。その3つのうちで、まずは温度と体積を採用しよう。すなわち、

$$U = U(T, V) \quad (35)$$

この際に、当然だがPはこれら  $T, V$  の関数として与えられていることも頭に入れておく必要がある。さて、熱を加えると当然ながら内部エネルギーは上昇する。もし、体積が変わらないとすると、そのまま温度を上昇させる。これを今までは

$$Q = mC(T_2 - T_1) \quad (36)$$

と表現して来た。このことを数学の式として表現しておく。 $dU$  は内部エネルギーの微小な変化量だが、その際の独立変数が  $T$  と  $V$  なら、数学的には次のように書く。

$$dU(T, V) = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} dV \quad (37)$$

この式の中には見慣れない記号がある。微分をするという記号が  $d$  から  $\partial$  に変化している。これは二つの変数がある時にそれをその内の一つを少し変化させる時にもう一つの変数をどのようにするのかということ考虑した微分だということである。即ち丸い  $d$  は一つの変数で微分をする時にもう一つの変数は動かさないでとめておくという意味である。この記号を熱力学では習慣的に次のように書く。

$$\frac{\partial U(T, V)}{\partial T} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (38)$$

私としては数学の記号をそのまま使いたいが、熱力学の他の教科書との関係を考えると一応は熱力学の書き方を採用しておく方が無難なようである。したがって、右辺の書き方をした時には数学的には左辺の意味を持つ、即ち右辺のように書いた場合でも  $U$  は  $T$  と  $V$  の関数であり、その内の一つの変数  $T$  で微分をするのだが、そのさいにもう一つの変数  $V$  を動かさないと解釈する。

このようにして、熱力学の第一法則を書くと

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV\end{aligned}\quad (39)$$

この段階では左辺は非常に複雑な関係式になっている。この段階で体積を一定にするとこの式の右辺の  $dV$  はゼロになる。すなわち、 $dV = 0$  とおく。そうすると、次のような簡単な式を得る。

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (40)$$

この式では微小な熱量を加えると微小な温度が上昇する関係になっている。その際の係数が微分の形で与えられている。この式を定量化するには、例えば、1モルの気体を取った時の値を  $C_V$  とするという約束をすると

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (41)$$

となり、これをモル比熱と呼ぶことにする。その単位は  $J/mol \cdot K$  とする。以前の比熱は 1 gr について与えられたものでそれを小さい添字で書くことにする。すなわち、 $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  でその単位は  $cal/gr \cdot K$  である。

問題 1 : 酸素 1 モルの気体の重さは 32 グラムになる。酸素のモル比熱が  $C_V$  と与えられている時に、重さで定義される比熱  $C_v$  はいくらになるか。

さて、次にはもっと複雑な比熱を導入する。すなわち、気体に熱を加える際に体積は変化するとし、その代わりに圧力を一定にするという場合を考える。この際には、圧力を一定にするという条件を入れやすいようにするために、独立変数として  $T$  と  $P$  を使うことにする。すなわち、 $U = U(T, P)$  と書

く。この際でももちろん、変数  $T, P, V$  の間の関係は状態方程式から与えられている。そのようにすると  $U$  の微小変化は次のように書ける。

$$dU(T, P) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (42)$$

この場合には熱力学の第 1 法則を使うには一つの微少量も書き換える必要がある。即ち  $V$  も温度と圧力の関数として次の関係を与える。

$$dV(T, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (43)$$

これらの式を熱力学の第一法則に代入する。

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + P \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] \quad (44) \\ &= \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \end{aligned}$$

この式で、圧力を一定  $\delta P = 0$  にした時の微小な熱量を与えた時の微小温度の関係を得ることができた。

$$\delta Q = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT \quad (45)$$

ここで、微小な熱量と微小な温度変化との間の関係を得ることができた。この式での係数を等圧比熱と呼ぶ。

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (46)$$

すなわち、圧力が一定の条件での等圧比熱を知るには内部エネルギーの増加と体積の増加を考慮する必要がある。

次には二つの比熱の関係を付ける。 $C_V$  が  $V$  を一定にして測定されているとする。その上で、 $C_P$  を  $P$  を一定にして測定する。したがって、体積一定の比熱を導出した際の式に  $dV$  の関係式を代入する。これは圧力一定の条件を使うためである。

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (47) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] \end{aligned}$$

この式で  $dP = 0$  とおくとつぎの関係式を得る。

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \\ &= \left[C_V + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT\end{aligned}\quad (48)$$

したがって、等圧比熱とモル比熱は次の関係式になる。

$$C_P = C_V + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (49)$$

明らかに  $C_P$  の方が  $C_V$  よりも大きな値になる。したがって、熱力学系のこれらの値が分かるとその系の内部エネルギーを得ることができる。

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= C_V dT + \left[\frac{C_P - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} - P\right] dV\end{aligned}\quad (50)$$

これらの物理量の間関係を理解するために理想気体で成り立つ関係式を次に求めることにする。

### 3.3 第一法則と理想気体

これまでの話しでは熱力学系を表現する物理量の間関係は与えてこなかった。この章では理想気体の関係式があるとすると全ての関係式が決まるので、もっと使える式を作ることができる。そのために改めて理想気体の状態方程式を書いておく。

$$PV = nRT \quad (51)$$

ここで、この状態方程式は圧力  $P$  と体積  $V$  と温度  $T$  の関係である。さらに  $n$  はモル数で  $R$  は理想気体の定数である。  $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  である。

ジュールの法則の議論をする。ジュールはこのモル(等積)比熱  $C_V$  と等圧比熱  $C_P$  を関係付けるために新しい実験をやった。そのさいに新しいジュールの実験では、気体を適当な体積の器に入れておいてその体積を変えないし、熱も加えないし、さらには仕事もしないという条件が満足される装置を作って、そのさいに満たすべき関係式を求めたものである。この際に熱も加えな

いし、仕事もしないので、熱力学の第一法則で  $\delta Q = 0$  であり、 $\delta W = 0$  である。そうすると

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \quad (52)$$

であり、内部エネルギーは増加しない。即ち最初の内部エネルギーを  $U_1$  最後の内部エネルギーを  $U_2$  とすると、それらは等しい。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (53)$$

これを以前に求めた式に代入すると

$$C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (54)$$

理想気体の状態方程式を使うとこの微分は計算することができる。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(nRT/P)}{\partial T}\right)_P = nR/P \quad (55)$$

したがって、上の式は

$$C_P - C_V = nR \quad (56)$$

となる。この式をマイヤーの関係式という。

問題 1 : 理想気体の場合のモル比熱  $C_V$  と等圧比熱  $C_P$  のマイヤーの関係式を使って、 $C_V = 120 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  の気体の時の  $C_P$  を求めよ。

## 4 熱力学の第 2 法則

この章では熱力学で一番分かりにくく、しかも一番重要な概念であるエントロピーを導入する。多くの人にとってはこの導入の所が理解が難しく、熱力学は苦手であるという感情をもつ。出来るだけ、短く、出来るだけ簡潔にこのエントロピー導入のエッセンスについて述べたい。



#### 4.1 カルノーサイクル：効率的熱機関

熱はエネルギーである。それではその熱を変換して、出来るだけ効率的な仕事をする熱機関を作りたいという願望でカルノーが考案したのがカルノー熱機関（サイクル）である。基本的な考え方は高温の熱源と低温の熱源を用意する。熱機関を高温側の温度と一致させた上で接触させ熱機関の体積を準静的に増加させる。この過程で熱を高温熱源から取り出す。次に断熱膨張させて体積を大きくすることにより温度を下げ低温側の温度と一致させる。その上で体積を小さくしこの過程で熱を低温熱源に与える。その上で断熱収縮させて高温熱源の温度に一致させる。これをカルノーサイクルと呼ぶ。このカルノー過程の特徴は熱源からの熱エネルギーのやり取りを同じ温度で行うことである。カルノーサイクルはこのような特徴を持っており、このようにすることで最大限の効率で働く熱機関を提唱した。このカルノーサイクルの熱力学を考えていく過程で保存量が存在することを発見した。この保存量からエントロピーという概念が導出された。

上記の過程をサイクルと呼ぶのは熱機関が最初にある熱力学変数を持っているものが、熱源と熱エネルギーのやり取りをして、もう一度同じ熱力学変数を持つことによる。このことを圧力と体積の平面で表したものが図1に示してある。このサイクルの中で等温過程において熱量のやり取りが行われ

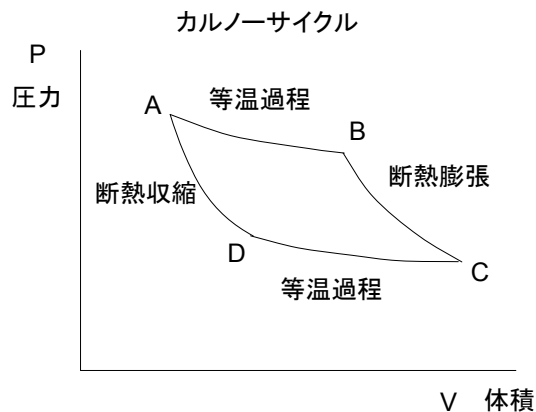


Figure 1: カルノーサイクルにおける温度と圧力の変化

る。この熱量を  $Q_1$  および  $Q_2$  と書く。この時の温度を  $T_1$  および  $T_2$  と書く。カルノーはこの過程で  $Q_1 = Q_2$  だと考えていた。つまりは、高温側から熱エネルギーを受け取り、低温側に同じ熱エネルギーを返すことができる熱機関であるという考えをしていた。この途中では熱機関の体積を膨張させたり収

縮させたり出来る。この力学的な変化を利用して外部に仕事をさせようと考えていた。

ところが、熱力学の第一法則から考えると、この関係は成り立たず、むしろ  $Q_1 - Q_2 = W$  となる。すなわち、高温側から得た熱エネルギーと低温側へ与えた熱エネルギーの差は仕事となる。この関係式を考察する中で、熱力学の第2法則が生まれた。すなわち、クラウジウスによって導入された熱力学の第2法則は、ほかに何の変化も与えることなく、熱を低温の物体から高温の物体に移すことは出来ない。という法則である。

この法則を使って、カルノーサイクルを考察することにより次の保存量を得ることができた。

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (57)$$

これが非常に重要な帰結であった。すなわち、カルノーサイクルでは高温側から  $\frac{Q_1}{T_1}$  を得て、低温側に  $\frac{Q_2}{T_2}$  を渡すことができる熱機関であるといえる。

問題1：エントロピーの導入の際の大きな動機になったのがカルノーの熱機関の考察である。このカルノーの実験を把握するのは相当に入り組んでいる。そこで、カルノーの熱機関を記述している部分を勉強してA4で1ページのレポートを書け。

問題2：カルノーの熱機関で高温側の温度を  $T_1 = 80^\circ\text{C}$  とし、低温側の温度を  $T_2 = 20^\circ\text{C}$  とする。 $Q_1 = 400\text{cal}$  とした時に、 $Q_2$  はいくらか。また、その時に外部になす仕事量はいくらか。

## 4.2 エントロピー

この考察を行ったクラウジウスはこの保存される量を変換量とよんだ。つまりはカルノーサイクルで高温度側から得られる保存量はこの熱量を温度で割ったもの  $Q_1/T_1$  で、低温側に渡される保存量は同じ大きさの  $Q_2/T_2$  である。したがって、 $Q_2$  は  $Q_1$  より小さく、その差は仕事に使われた。

数学的にもう少し正確に書くと、熱量は熱源から仕事機関に移された熱エネルギーなので、それを微量で表現することになると次の関係が得られる。

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (58)$$

この変化量で与えられる  $S$  で与えられる物理量をエントロピーと呼ぶ。このエントロピーは状態を表す物理量であり、その微小変化は  $dS$  と書くことにする。この関係を以前のように熱量に対する関係と表現すると

$$\delta Q = TdS \quad (59)$$

この量の両辺を積分すると

$$Q = T(S_2 - S_1) \quad (60)$$

つまりは同じ温度の際に熱エネルギーが変化する時にはエントロピーが変化するのである。もう少し言葉を変えて書くと、熱を熱源に与える際にはその熱源にあるエントロピーを  $S_1$  から  $S_2$  に増加させるのである。仕事をすると体積が変化するのと同じように、熱を増減させるとエントロピーが変化するのである。それが熱であるといえる。つまりは熱力学の第2法則は熱の増減が他に何の変化も与えずに行えない。という言葉は熱の増減にはエントロピーの増減が伴うということになる。

このエントロピーは状態量である。温度や体積、圧力と同じ物質の性質を表すマクロな物理量である。温度や体積などは分かる気がするが、このエントロピーは熱力学で一番大事な状態を表す物理量だがなかなか実感が湧かない。

そこで、簡単にいえばそのたくさんの自由度のある系がどれだけ乱雑かを表す量であると言っておく。すなわち、自分の家で生活していると周りが雑多に汚くなっていく、その時にはいつでもエントロピーが高くなったという表現をすれば良い。少し、熱力学を知っているような気になる。このエントロピーを減らすにはこの乱雑さの要因をその系から外に放出する必要がある。

このエントロピーの導入により、熱力学が完成する。すなわち、これまでは熱エネルギーという言い方で熱力学の第一法則が表現されていた。

$$\delta Q = dU + PdV \quad (61)$$

このエントロピーは熱量の変化量と直接関係があり、それで表現することになると

$$TdS = dU + PdV \quad (62)$$

この方程式が熱力学の基本方程式である。この方程式は状態量の間関係を与えており、全ての熱力学的な関係式がここから生まれる。この方程式が熱力学の第2法則と言っても良い。

そこで理想気体のエントロピーを求めておこう。それを例題の形で導入する。

例題 1 : 理想気体のエントロピーを求めよ。

答え : まずは熱力学の基本方程式を書く。

$$TdS = dU + PdV \quad (63)$$

この両辺を積分してエントロピーを計算するが理想気体の関係式を導入する。まずは内部エネルギーは

$$dU = C_V dT \quad (64)$$

と書ける。さらには状態方程式は

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (65)$$

したがって、微分方程式は次のようになる。

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (66)$$

この両辺を積分すると

$$S = C_V \log T + nR \log V + S_0 \quad (67)$$

ここで  $S_0$  は積分定数である。

## 5 熱力学的諸関数

熱力学の基本方程式が求まった。すなわち、

$$TdS = dU + PdV \quad (68)$$

である。この基本方程式を使うことで熱力学の様々な関係式を求めてみよう。

### 5.1 色々なエネルギー

エントロピーは今のところは殆ど馴染みがない。しかし、それを熱力学的な状態を表す物理量の仲間であることを受入れることにしよう。そうすると、

これまでに導入されて来た、 $T$ ,  $P$ ,  $V$ に加えて、 $S$ も状態を表現する重要な物理量となる。

#### 断熱過程

断熱過程では熱の出入りがない。したがって、 $dS = 0$ である。したがって、

$$PdV = -dU \quad (69)$$

であり、内部エネルギーを減少させることにより外部に仕事をすることができる。断熱膨張では体積が増加する際にその系の温度は減少する。

#### 等温過程

等温過程では仕事は基本方程式から

$$PdV = -d(U - TS) \quad (70)$$

と書くことができる。すなわち、外部に仕事が行われる時には内部エネルギーが自由に減少するのではなくて、そこからエントロピーの分だけ引き算した量が減少する。このエネルギーのことをヘルムホルツの自由エネルギーと呼ぶ。これを

$$F = U - TS \quad (71)$$

と書く。

#### 等温等圧過程

化学の実験は多くの場合に大気圧のもとで行われる。さらに熱エネルギーが変化する際に通常の仕事ばかりではなくて化学的な仕事をする場合を考えよう。その化学的な仕事量を  $\delta w$  とする。そうするとこれまでの基本式にこの項を付け加えた次の方程式を使う。

$$TdS = dU + PdV + \delta w \quad (72)$$

したがって、

$$\delta w = -d(U + PV - TS) \quad (73)$$

化学エネルギーとして仕事ができる量は

$$G = U + PV - TS \quad (74)$$

このエネルギーをギブスの自由エネルギーと呼ぶ。この自由エネルギーを減少させることにより化学的な仕事をすることができる。

## 5.2 熱力学の基本方程式の変形

### 内部エネルギー

熱力学の基本方程式を変形して、色んな物理量を導出しよう。まずは、基本方程式を内部エネルギーの項を左辺に持って行って書くことにする。

$$dU = TdS - PdV \quad (75)$$

この式の意味する所は内部エネルギーは体積とエントロピーの関数であり、内部エネルギーを  $S$  で微分したものは  $T$  であり、 $V$  で微分したものは  $P$  である。これを次のように書く。

$$dU(S, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (76)$$

したがって、温度や圧力は次のような数式で与えられる。

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ -P &= \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \quad (77)$$

さらにはもう一度微分すると2階微分はその順序によらないので、その値は等しく次の関係が得られる。

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_S = \left( \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right)_V = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \quad (78)$$

したがって、次の関係式が得られる。

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (79)$$

内部エネルギーは  $S$  と  $V$  の関数であった。その独立変数を変えることで色んなエネルギーを定義することができる。そのさいにルジャンドル変換と呼ばれる概念を用いる。数学的には次の等式がある。

$$d(ST) = SdT + TdS \quad (80)$$

この関係を使って、これまで  $S$  が変数であったものを  $T$  が変数である物理量に変換することができる。

### ヘルムホルツの自由エネルギー

内部エネルギーに上の数学の等式を使うために  $TS$  を引いた量を導入し、その微少量を計算する。

$$d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (81)$$

と書ける。即ち、

$$F = U - TS \quad (82)$$

は  $T$  と  $V$  を独立変数に持つエネルギーである。このエネルギーのことをヘルムホルツの自由エネルギーと呼ぶ。この  $F$  は  $T$  と  $V$  を独立変数に持つ自由エネルギーで物理学では良く登場する。この全微分を取ると

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (83)$$

したがって、エントロピーや圧力は  $F$  から、次のように導出される。

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ -P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (84)$$

温度も体積も物理学では良く用いられる物理量なので、この関係式を使って、エントロピー  $S$  や圧力  $P$  が導出出来る。さらには2階微分の関係式から次の関係が得られる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (85)$$

### ヘルムホルツの自由エネルギー

次には温度  $T$  と圧力  $P$  を独立変数に持つ自由エネルギーを導入する。そのために次のルジャンドル変換を使う。

$$d(PV) = PdV + VdP \quad (86)$$

この等式を  $dF$  に加える。

$$d(F + PV) = -SdT + VdP \quad (87)$$

この式で定義されるエネルギーは

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (88)$$

はギブスの自由エネルギーと呼ぶ。化学反応は大気中で行われることが多いので化学でよく使われる自由エネルギーである。このギブスの自由エネルギーを使って  $S$  や  $V$  を計算することができる。

$$\begin{aligned} -S &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ V &= \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (89)$$

さらには 2 階微分から次の関係式が得られる。

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (90)$$

### エンタルピー

さらに、別の物理量を独立変数に持つエネルギーがある。次のルジャンドル変換  $d(PV) = PdV + VdP$  を内部エネルギーに足し算する。

$$d(U + PV) = TdS + VdP \quad (91)$$

この  $P$  と  $S$  を独立変数に持つエネルギーをエンタルピーと呼ぶ。

$$H = U + PV \quad (92)$$

この全微分を計算する。

$$dH(S, P) = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \quad (93)$$

この関係式を使って次の関係を得ることができる。

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \\ V &= \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{aligned} \quad (94)$$



もう一度微分を取ると次の関係式を得ることができる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (95)$$

#### マックスウエルの関係式

これまでに出て来た2階微分から得られる関係式をまとめてマックスウエルの関係式と言う。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & (96) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \end{aligned}$$

このマックスウエルの関係式はエントロピー  $S$  を含む関係式を求める際に  $S$  を含まない関係式で表現出来るので良く利用される。

このマックスウエルの関係式はなかなか抽象的な関係式である。 $S$  が分かりにくい物理量なのでそれを導出するための関係式と頭に入れておくのが良いと思われる。記憶する際には、2つのことを頭に入れておくが良い。 $T, S, P, V$  の4つが状態を表現する物理量だが、そのうち、 $T, S$  が対になっており、 $P, V$  が対になっている。その対が必ず、マックスウエルの関係式の対角の位置に来る。次には、一番上の式は  $S, V$  が独立変数なので、内部エネルギーから導出されている。2番めは  $T, V$  が独立変数なので、ヘルムホルツの自由エネルギーから導出されている。3番めは  $T, P$  が独立変数なので、ギブスの自由エネルギーから導出されている。4番めは  $S, P$  が独立変数なので、エンタルピーから導出されている。これらの独立変数はそれぞれの関係式で必ず分母に来ている。後は符号だが、それぞれのエネルギーでの独立変数の項の符号が直接現れている。

例題1：エンタルピーでの独立変数は  $P, S$  である。エンタルピーが

$$H = U + PV \quad (97)$$

と与えられることを示せ。その際にエンタルピーの全微分は次のように書

ける。

$$dH(S, P) = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \quad (98)$$

温度  $T$  や体積  $V$  はエンタルピーから次のように与えられることを示せ。

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \\ V &= \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{aligned} \quad (99)$$

答え：熱力学の基本方程式は

$$TdS = dU + PdV \quad (100)$$

したがって、内部エネルギーの全微分は  $S, V$  を独立変数とするエネルギーであると書ける。

$$dU = TdS - PdV \quad (101)$$

さらにエンタルピーは

$$H = U + PV \quad (102)$$

と書けるので、その全微分は

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \quad (103)$$

したがって、

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \\ V &= \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{aligned} \quad (104)$$

例題 2：熱力学で定義される諸量の関係を付けたい。その一つとして次の関係式を導出せよ。

$$TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (105)$$

答え：この問題では左辺に  $TdS$  があるので、熱力学の基本方程式を使う。右辺では  $dU + PdV$  なので、 $dU$  を  $T$  と  $V$  の関数としての表現を使うことで答える方向性を定める。

内部エネルギーは

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (106)$$

熱力学の第2法則は

$$TdS = dU + PdV = C_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (107)$$

さらには  $P$  と  $U$  の関係を付けるので

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (108)$$

の関係式を使い、 $F = U - TS$  を使うと

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (109)$$

これらの関係式を上に入ると

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (110)$$

問題1：熱力学で定義される諸量の関係を付けたい。その一つとして次の関係式を導出せよ。

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (111)$$

答え：熱力学の第2法則と内部エネルギーを  $P$  と  $T$  の関係とする関係式を使う。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (112)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (113)$$

熱力学の第2法則は

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ &= \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \end{aligned} \quad (114)$$

ところで、圧力一定の時には  $\delta Q = -d(U + PV)$  なので、最初の項は  $C_P$  と表される。ところで、 $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$  なので

$$V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (115)$$

したがって、上の式は次のように書ける。

$$\begin{aligned} TdS &= C_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \\ &= C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \end{aligned} \quad (116)$$

問題2：理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  が体積  $V$  と温度  $T$  の関数として

$$F = -C_V T \log T - nRT \log V \quad (117)$$

で与えられているとする。この時、この気体の状態方程式、エントロピーおよび内部エネルギーを求めよ。

答え：圧力とエントロピーはヘルムホルツの自由エネルギーをそれぞれ、 $V$  および  $T$  で微分して得られる。

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = nRT \frac{1}{V} \quad (118)$$

したがって状態方程式として良く知られた形が出てくる。

$$PV = nRT \quad (119)$$

エントロピーは

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = C_V \log T + C_V + nR \log V \quad (120)$$

内部エネルギーは  $F = U - TS$  より

$$\begin{aligned} U &= F + TS & (121) \\ &= -C_V T \log T - nRT \log V + T(C_V \log T + C_V + nR \log V) \\ &= C_V T \end{aligned}$$

問題3：次の公式（ヘルムホルツの式）を証明せよ。

$$U = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V \quad (122)$$

答え：この微分を行う。

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \frac{1}{T} + T^2 F \frac{1}{T^2} = TS + F = U \quad (123)$$

## 6 熱力学的安定性

りんごが木から落ちる。水が滝の上方から落ちる。これらの現象は物質がより安定な状態に移る性質を持っているからである。力学の場合にはニュートンの法則がそれを説明する。熱力学の場合には温度の違う物質をくっけると同じ温度になる。この同じ温度になるという性質はどこから生じているのであろうか。熱力学の基本方程式は

$$TdS = dU + PdV \quad (124)$$

である。この熱の性質はこの基本方程式に何を要請しているのであろうか。

### 6.1 不可逆過程とエントロピーの増大

温度の異なる二つの熱力学系が同じ温度になる現象を別の言葉で表現すると、熱は高温部から低温部に流れることである。低温部から高温部に流れることはない。熱力学の基本方程式を導出する際にクラウジウスが導入した熱力学の第2法則を文章で表現したものである。クラウジウスはカルノーサイクル

の考察から「他に何の変化も起こさずに熱を低温部から高温部に移すことは出来ない。」と表現した。このことは熱力学の基本方程式にはどのように反映されるのであろうか。

温度が  $T_1$  である熱力学系 1 が温度が  $T_2$  の熱浴に接した場合を考える。最初に  $T_1 > T_2$  とし、そこで起こるエントロピーの変化を考える。この際には熱エネルギー  $\Delta Q$  が高温側から低温側に流れる。高温部のエントロピーの減少は

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta Q}{T_1} \quad (125)$$

一方で、熱浴のエントロピーの増加は

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_2} \quad (126)$$

したがって、全体では

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (127)$$

このことから、熱が高温部から低温部に移行する時には全系のエントロピーが増加していることがわかる。一方で  $T_1 < T_2$  の場合には上の式で  $\Delta Q < 0$  とすれば良いので、結局は総エントロピーは増加している。

したがって、熱力学の第 2 法則を次のように文章では表現出来る。「熱の流れは全系のエントロピーを増大させる向きに起こる。」それではどの段階で熱の流れが止まるのか。熱が流れ出ると、その系の温度が下がる。この変化を続けていくと、どこかの段階で温度が同じになる。このようになると熱の流れは無くなる。即ち安定な状態になったのである。したがって、安定な状態はエントロピーが最大になった状態であると言える。

これは非常に興味深いことを教えてくれている。熱力学では何らかの変化を熱力学系に加えると必ずエントロピーが増大する方向に変化が起こる。エントロピーを乱雑さと表現するとすると、熱力学現象は自然現象では一番安定な状態は最も乱雑な状態であると言っている。多粒子系では何らかの意図がなければ最も乱雑な状態が実現される。

すなわち、熱力学では必ずエントロピーが増加する方向に変化する。このエントロピーが増加する現象を不可逆過程と呼ぶ。一方でカルノーサイクルでは同じ温度で熱浴と熱機関をくっつけて熱の移動を行ったのでそれぞれの熱浴と熱機関はエントロピーは変化しているが、全エントロピーは収支がバランスしていてエントロピーの増加はない。したがって、カルノーサイク

ルは可逆過程であると言える。

問題 1 :  $0^{\circ}\text{C}$ , 3kg の水を  $100^{\circ}\text{C}$  に保たれた熱浴に接触させる。水が  $100^{\circ}\text{C}$  になったとき、水と熱浴の全体のエントロピーは何 (J/K) だけ増加するか。

答え : 3kg の水は熱浴から熱をもらう。熱容量は  $3000\text{cal}/\text{K}$  なので、 $0^{\circ}\text{C}$  から  $100^{\circ}\text{C}$  に増加する間に水の得るエントロピーは

$$\Delta S_1 = 3000 \int_{273}^{373} \frac{dT}{T} = 3000 \log \frac{373}{273} = 936\text{cal}/\text{K} \quad (128)$$

一方で熱浴側は

$$\Delta S_2 = -3000 \times 100/373 = -804\text{cal}/\text{K} \quad (129)$$

減少する。したがって全体のエントロピーは

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 936 - 804 = 132\text{cal}/\text{K} = 554\text{J}/\text{K} \quad (130)$$

増加する。

問題 1 :  $40^{\circ}\text{C}$  の水 5kg の中に、 $-10^{\circ}\text{C}$  の氷を 1kg 入れて、1 気圧のもとで良くかき混ぜて熱平衡状態にした。この時の最終温度と系のエントロピーの変化量を求めよ。水の比熱は  $1\text{cal}/\text{gK}$ 、氷の比熱は  $0.5\text{cal}/\text{gK}$ 、また氷の融解熱は  $80\text{cal}/\text{g}$  である。

答え : まずは最終温度を求める。その温度を  $T$  とする。5kg の水が失う熱エネルギーと氷が得るエネルギーが一致するとして  $T$  を求める。

$$5000 \times 1 \times (40 - T) = 1000 \times (0.5 \times 10 + 80 + 1 \times T) \quad (131)$$

$$T = (5000 \times 40 - 5000 - 1000 \times 80)/6000 = 19 \quad (132)$$

したがって、温度は  $19^{\circ}\text{C}$  になる。次には 5kg の水が失うエントロピーは

$$\Delta Q_1 = 5000 \int_{40+273}^{19+273} \frac{dT}{T} = 5000 \log \frac{292}{313} = -347\text{cal}/\text{K} \quad (133)$$

一方で氷が得るエントロピーは

$$\begin{aligned} \Delta Q_2 &= 1000 \times \left( 0.5 \log \frac{273}{263} + 80/273 + \log \frac{292}{273} \right) \\ &= 1000 \times (0.019 + 0.293 + 0.067) = 379\text{cal}/\text{K} \end{aligned} \quad (134)$$

したがって、増加するエントロピーは

$$379 - 347 = 32\text{cal}/\text{K} = 134\text{J}/\text{K} \quad (135)$$

## 6.2 熱力学系の安定化

熱力学の第1法則では

$$\delta Q = dU + PdV \quad (136)$$

と表現した。これは熱は仕事エネルギーなどと同じエネルギーの仲間であることを言っている。したがって、エネルギー保存則だと言える。すなわち、系に熱エネルギーを加えるとそのエネルギーは内部エネルギーを増加し外部に仕事をするのに使われる。この熱エネルギーと仕事エネルギーを別の物理量のように表現するのは熱力学の第2法則があるからである。すなわち、熱力学では不可逆過程ではかならずエントロピーが増大する。同じエネルギーだがこのエントロピーが増大することが仕事のエネルギーと区別して書くことの重要なポイントである。ところでカルノーサイクルのように準静的可逆過程の議論からエントロピーを次の式で導入した。

$$\delta Q = TdS \quad (137)$$

この恒等式があるので、熱力学の基本方程式は

$$TdS = dU + PdV \quad (138)$$

と表現したのである。

不可逆過程では安定的な状態ではなく変化する状態で、上の関係は一般には成り立たない。特に、熱が高温部から低温部に流れる現象ではエントロピーが増大している。即ち、熱力学的に安定な状態でなければ、安定な状態に移って行く際にはエントロピーが増大するのである。したがって一般の変化する場合には、上の関係は等号の関係ではなくて不等号の関係になる。

$$\delta Q < TdS \quad (139)$$

この関係から次の非常に重要な関係が出てくる。すなわち、熱力学の第1法則はエネルギーの保存則で次のように表現されている。

$$\delta Q = dU + PdV \quad (140)$$

これは可逆過程でも不可逆過程でもどちらでも常に成り立つ必要がある。エネルギーが保存するという物理学の最も基本的な概念である。したがって、不安定な熱力学系が変化を起こす方向を示す不等号の関係と合わせると

$$TdS > dU + PdV \quad (141)$$



となる。この関係は熱力学の基本法則を不可逆過程に適応して表現した方程式だと捉えることができる。

この不安定な状態に有る熱力学系の式はエントロピーが独立変数になっており熱力学系を規定する温度などの量を変数に持つように変形しよう。そのために上の式を次のように書く。

$$dU < TdS - PdV \quad (142)$$

さらに  $F = U - TS$  の全微分を計算すると

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (143)$$

したがって、 $dF$  に対しては次の不等式が成り立つ。

$$dF < -SdT - PdV \quad (144)$$

したがって、等温・等積では  $dT = dV = 0$  なので、ヘルムホルツの自由エネルギーはその値を下げる方向に不可逆過程が進む。

$$dF < 0 \quad (145)$$

その上で、変化が止まった熱力学系が安定な状態に有る場合では  $dF = 0$  となっている。

さらにはギブスの自由エネルギーは  $G = U - TS + PV = F + PV$  なので、この全微分は

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = dF + PdV + VdP \quad (146)$$

したがって、

$$dG < -SdT + VdP \quad (147)$$

したがって、等温・等圧では  $dT = dP = 0$  なので、ギブスの自由エネルギーはその値を下げる方向に不可逆過程が進む。

$$dG < 0 \quad (148)$$

その上で、変化が止まった時に熱力学的に安定な状態に有る熱力学系では  $dG = 0$  になっている。

### 6.3 エントロピー増大の法則と平衡の条件

二つの系が壁を隔てて接している時に平衡の条件を求めよう。二つの系はエネルギーや体積や粒子数を変更することができる壁で分けられているとする。この時に全エネルギー、体積、粒子数が一定の条件を課すことにする。

$$\begin{aligned}U_1 + U_2 &= U \\V_1 + V_2 &= V \\N_1 + N_2 &= N\end{aligned}\tag{149}$$

この時にどのような条件でそれぞれの内部エネルギーなどが決まるのかを考えたい。熱力学系ではエントロピーが最大の値を取る。したがって、全系のエントロピーを計算すると次のようになる。

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)\tag{150}$$

壁の所では内部エネルギーなどが変化することによって全エントロピーを最大にするのでその変化量をそれぞれ  $\delta U$ ,  $\delta V$ ,  $\delta N$  と書くことにする。するとそれぞれの系は全体のエネルギーなどを保存しながら次のように変化する。

$$\begin{aligned}U_1, U_2 &\rightarrow U_1 + \delta U, U_2 - \delta U \\V_1, V_2 &\rightarrow V_1 + \delta V, V_2 - \delta V \\N_1, N_2 &\rightarrow N_1 + \delta N, N_2 - \delta N\end{aligned}\tag{151}$$

その時の全エントロピーはこの変化量の関数になる。

$$S = S(\delta U, \delta V, \delta N)\tag{152}$$

エントロピーが最大になる時が安定なので、それぞれの変化をさせたときにもう変化しないという条件（極値の条件）が成り立つ。

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial \delta U} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \delta V} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \delta N} &= 0\end{aligned}\tag{153}$$

この条件を使って二つの系の変化量で表現すると

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U}\right)_{V,N} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U}\right)_{V,N} = 0\tag{154}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S_1}{\partial V}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V}\right)_{U,N} &= 0 \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial N}\right)_{V,U} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N}\right)_{V,U} &= 0\end{aligned}$$

これらの偏微分は次のように計算される。熱力学の基本等定式は次のように書ける。

$$TdS = dU + PdV \quad (155)$$

さらに、粒子数の変化まで加えると

$$TdS = dU + PdV - \mu dN \quad (156)$$

したがって、

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (157)$$

この関係から次のような関係が得られる。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} &= \frac{P}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} &= -\frac{\mu}{T}\end{aligned} \quad (158)$$

したがって、上の関係式は

$$\begin{aligned}T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1 &= \mu_2\end{aligned} \quad (159)$$

この関係式はエントロピーが最大の原理から導出される。つまりは、熱力学的に安定な状態では温度が共通になり、圧力が共通になり、化学ポテンシャルが共通になる。

## 7 熱力学での相と相転移

### 7.1 気相液相相転移

気相液相相転移を考える。例えば大気中におかれた水の沸騰現象を考察する。この現象は熱力学でどのように記述されるのであろうか。圧力が一定の条件のもとに温度を変化させる。温度を一定にしておいて圧力をかえる。沸騰現象はどのように記述されるのであろうか。独立変数として  $T$  と  $P$  を選ぶので熱平衡の条件はギブスの自由エネルギー最小の条件を使う。これから、気相と液相の自由エネルギーを次のように書く。

$$\begin{aligned}G_g &= G_g(T, P) \\G_l &= G_l(T, P)\end{aligned}\tag{160}$$

この二つの関数を  $T$  および  $P$  を関数としてプロットすると図 2 に示すよう

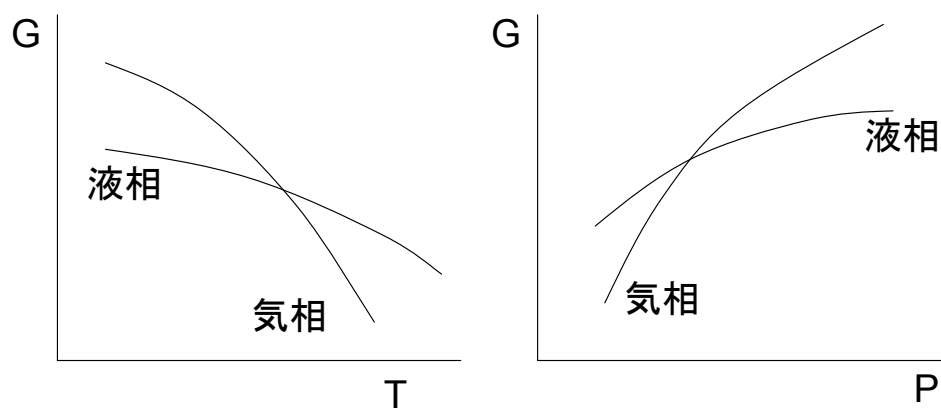


Figure 2: 液相と気相でのギブスの自由エネルギーの温度依存性と圧力依存性

になり、圧力が一定の条件の時にはある  $T$  で、また温度一定の時にはある  $P$  で二つの関数が交差する。低い方が安定なので、交差する点を境にして、気相と液相が実現される。しかし、交差する点ではその一回微分が不連続になる。気相での  $T$  による微分量であるエントロピーと液相での  $T$  による微分で

あるエントロピーは値が違っている。エントロピーは次のように書ける。

$$\begin{aligned} S_g &= - \left( \frac{\partial G_g}{\partial T} \right)_P \\ S_l &= - \left( \frac{\partial G_l}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (161)$$

気相のエントロピーの方が大きく、温度の高い側では気相の方がGが小さいので、温度が上昇するにつれてこの温度ではエントロピーが増大する。エントロピーの差は次のようになる。

$$\Delta S = S_g - S_l \quad (162)$$

したがって、この液相から気相に等温で変化する際にはエントロピーが大きくなることで内部エネルギーが上昇する。このエネルギー  $T\Delta S$  は蒸発熱に対応する。すなわち、その物質の状態を液体から気体に変化させるのに必要なエネルギーである。何が起きているかという液体の時には分子はお互いに近くにいたものが気体に移っていく際に内部状態が乱雑になることを意味している。別の言い方では  $G = U - TS + PV$  で、液相から気相になる際に  $TS$  が大きくなる分だけ、 $U$  が増加することで全体の  $G$  が相転移点で変化しないのである。

一方で、 $P$  のプロットで交わった所では温度が一定で  $G$  の値は等しいが、この点でもある物理量が変化している。実際に  $G$  の  $P$  による微分は体積である。

$$\begin{aligned} V_g &= \left( \frac{\partial G_g}{\partial P} \right)_T \\ V_l &= \left( \frac{\partial G_l}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (163)$$

この際は液相から気相に移る際に体積が増加している。

$$\Delta V = V_g - V_l \quad (164)$$

この際には体積が増加するので内部エネルギーがその分減少することで、 $G$  が同じ値であるようにする。

次には、次の式を満足する相転移点  $(T_c, P_c)$  を求める。

$$G_g(T_c, P_c) = G_l(T_c, P_c) \quad (165)$$

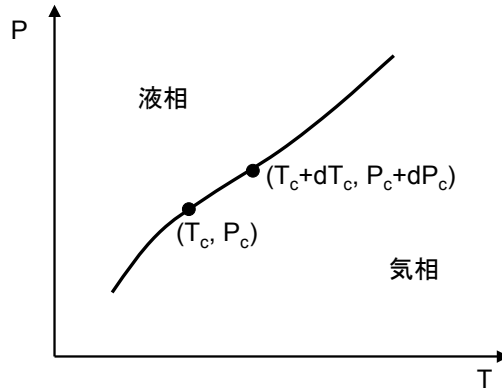


Figure 3: 温度圧力平面での相転移点  $(T_c, P_c)$  の関係

この式は相転移点の間関係を与える。すなわち、一つの方程式が二つの変数  $T_c, P_c$  で与えられているので  $P$  と  $T$  平面の中でこの方程式を満たす線で与えられる。この線上にある  $T, P$  は  $T_c, P_c$  であり、上の方程式を満足する。この線の傾きとエントロピーの増加、圧力の増加との関係を付けたい。そのためにこの線上の1点  $(T_c, P_c)$  と  $(T_c + dT_c, P_c + dP_c)$  離れた点でのギブスの自由エネルギーの関係を調べる。この両点とも相転移点なので次の関係式を満足する。

$$\begin{aligned} G_g(T_c, P_c) &= G_l(T_c, P_c) & (166) \\ G_g(T_c + dT_c, P_c + dP_c) &= G_l(T_c + dT_c, P_c + dP_c) \end{aligned}$$

ここで2番目の式の左辺と右辺をそれぞれ  $(T_c, P_c)$  のまわりで展開する。

$$G_g(T_c + dT_c, P_c + dP_c) = G_g(T_c, P_c) + \left( \frac{\partial G_g}{\partial T} \right)_P dT_c + \left( \frac{\partial G_g}{\partial P} \right)_T dP_c \quad (167)$$

$$G_l(T_c + dT_c, P_c + dP_c) = G_l(T_c, P_c) + \left( \frac{\partial G_l}{\partial T} \right)_P dT_c + \left( \frac{\partial G_l}{\partial P} \right)_T dP_c \quad (168)$$

したがって、次の関係を得ることができる。

$$\left( \frac{\partial G_g}{\partial T} \right)_P dT_c + \left( \frac{\partial G_g}{\partial P} \right)_T dP_c = \left( \frac{\partial G_l}{\partial T} \right)_P dT_c + \left( \frac{\partial G_l}{\partial P} \right)_T dP_c \quad (169)$$

さらに次の関係を与える。

$$\frac{dT_c}{dP_c} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (170)$$

潜熱として  $\Delta Q = T_c \Delta S$  を用いると

$$\frac{dT_c}{dP_c} = \frac{T_c \Delta V}{\Delta Q} \quad (171)$$

この関係式はクライペイロン・クラウジウスの関係と呼ばれている。

## 7.2 ファンデアワールス状態方程式

理想気体の状態方程式は  $PV = NR_N T$  である。実際の気体は気相や液相を持つ。その現象を理解するためにファンデアワールスの状態方程式が導入された。この状態方程式を使うことで相転移の様子がよく理解出来る。この状態方程式は次の式で表現される。理想気体の状態方程式を書き直すと

$$Pv = R_N T \quad (172)$$

ここで  $v = V/N$  である。ファンデアワールスの状態方程式は

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (173)$$

と書ける。 $a$  は分子間引力による圧力の降下、 $b$  は気体分子ひとつの体積による排除体積である。この状態方程式は位相転移が記述出来る。

この状態方程式は圧力が大きくて体積が大きい時にはスムーズな曲線になる。温度を下げていくと曲線が3次関数になる。その様子が図に示されている。単純関数から複雑関数に移る温度が臨界温度と呼ばれている。その条件は

$$\frac{dP}{dv} = \frac{d^2P}{dv^2} = 0 \quad (174)$$

この関係式から臨界温度を求めると

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{8a}{27R_N b} \\ P_c &= \frac{a}{27b^2} \\ v_c &= 3b \end{aligned} \quad (175)$$

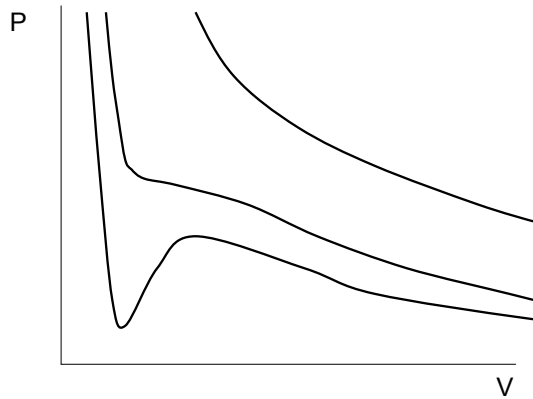


Figure 4: ファンデアワールスの状態方程式。臨界温度以上、臨界温度、および臨界温度以下で書いた状態方程式

その上で、これらの臨界量でそれぞれの変数を割り算した変数を定義する。

$$t = \frac{T}{T_c} \quad (176)$$

$$p = \frac{P}{P_c}$$

$$u = \frac{v}{v_c}$$

これらを使うと  $a, b$  を含まない方程式になる。

$$\left(p + \frac{3}{u^2}\right)(3u - 1) = 8t \quad (177)$$

問題 1 : ファンデアワールス状態方程式

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (178)$$

で臨界点は

$$\frac{dP}{dv} = \frac{d^2P}{dv^2} = 0 \quad (179)$$



で与えられる。この条件から臨界量を求めよ。また、この臨界量  $(T_c, P_c, v_c)$  でそれぞれの物理量を割ったものを次のように定義する。

$$\begin{aligned} t &= \frac{T}{T_c} \\ p &= \frac{P}{P_c} \\ u &= \frac{v}{v_c} \end{aligned} \quad (180)$$

そうすると、ファンデアワールス状態方程式は  $a, b$  を含まない無次元の方程式で書けることを示せ。

$$\left(p + \frac{3}{u^2}\right)(3u - 1) = 8t \quad (181)$$

### 7.3 2相共存とマックスウエルの等面積則

ファンデアワールス状態方程式は気相と液相の相転移を具体的に表現出来る優れた状態方程式である。しかも、現実の物質の振る舞いを非常にうまく表現している。実際に  $a, b$  を適当に選ぶと、現実の物質の状態方程式をうまく表現する。

現実の状態方程式では臨界温度で液相から気相に変化する際に温度を一定にして体積が膨張する。一方でファンデアワールス状態方程式では3次関数の形をしていてどこにも温度が一定で体積が膨張する事実は入っていない。この事実をうまく盛り込む必要がある。この方法をマックスウエルの等面積則という。ファンデアワールス方程式のどこに体積のとびを入れれば良いのか。つまりは相転移を起こす圧力をどこに選べば良いのかを考えたい。

正しい  $P_c$  においては、気相と液相のヘルムホルツの自由エネルギーには次の関係がなりたつ。

$$F_g(V_g) = F_l(V_l) - P_c(V_g - V_l) \quad (182)$$

これはギブスの自由エネルギーが等しいという条件から導かれる。

$$G_g(P_c) = F_g(V_g) + P_c V_g = F_l(V_l) + P_c V_l = G_l(P_c) \quad (183)$$

ところで、ヘルムホルツの自由エネルギーの体積依存性は

$$F(V) = F(V_0) - \int_{V_0}^V P(V) dV \quad (184)$$

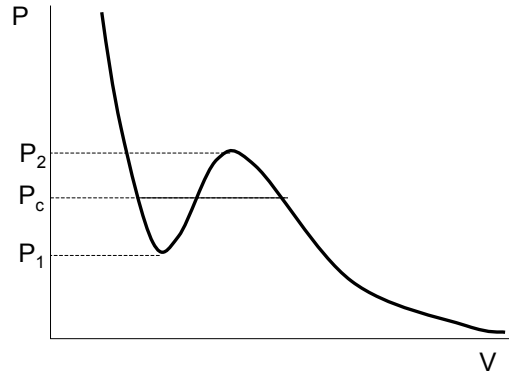


Figure 5: 1 時相転移の場合の臨界圧力を決める方法

この  $V$  に  $V_g$  を  $V_0$  に  $V_l$  を代入すると上の式との対応を付けることができる。さらには気相の自由エネルギーと液相の自由エネルギーのノーテーションを導入する。

$$F_g(V_g) = F_l(V_l) - \int_{V_l}^{V_g} P(V) dV \quad (185)$$

すると次の関係式を得ることができる。

$$\int_{V_l}^{V_g} P(V) dV = P_c(V_g - V_l) \quad (186)$$

この関係式を図で表現するとファンデアワールス状態方程式で単調ではない部分の  $P = P_c$  という直線と直線より下の状態方程式の線とで囲まれた面積と、直線より上の状態方程式の線とで囲まれた面積は等しいことを意味している。これは良くマックスウエルの作製法 (Maxwell construction) と呼ばれて良く使われる。

この同じ条件はギブスの自由エネルギーが等しいという条件からも導くことができる。すなわち、

$$G(P) = G(P_0) + \int_{P_0}^P V(P) dP \quad (187)$$

液相と気相の  $G$  は変わっては行けないので

$$G_g(P_c) = G_l(P_c) + \left( \int_{P_c}^{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} + \int_{P_2}^{P_c} \right) V(P) dP \quad (188)$$

したがって、

$$\left( \int_{P_c}^{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} + \int_{P_2}^{P_c} \right) V(P) dP = 0 \quad (189)$$

が成り立つ。すなわち、面積が等しいという条件が導出出来る。

問題 1 : ファンデアワールスの状態方程式においてマックスウエルの等面積則を使って、臨界圧力を温度の関数として求めよ。

## 8 熱力学のまとめ

熱力学は一般的には非常に難しい学問分野であるとされている。それは熱という漠然とした概念を取り扱うことの難しさに起因していると言える。さらには、基本法則が何なのかが正確には述べられていないことが問題であろう。すなわち、力学ではニュートンの運動方程式であり、量子力学ではシュレディンガーの波動方程式であり、電磁気学ではマックスウエルの 4 つの連立方程式である。その一方では、熱力学では基本法則がはっきりとは表現されていないように見える。

この授業ではまず、安定状態にある熱力学系の従うべき方程式を熱力学の基本方程式として導入するように話しを進めた。その上で、あえて熱力学の基本方程式は

$$TdS = dU + PdV \quad (190)$$

とした。この関係式では熱力学系の状態を表現する物理量として良く知られている、温度  $T$ 、圧力  $P$  と体積  $V$  と内部エネルギー  $U$  に付け加えて新たにエントロピー  $S$  が加わった方程式になっている。これらの物理量で熱力学系はどんな性質を持つものが規定される。しかし、エントロピーは普段は聞き慣れない物理量なので、むしろこの関係はエントロピーを与える式であると言う方が良いかもしれない。このようにすると熱力学系が安定状態に有る時にはどのような関係を持っているのが導出される。また、良く科学の議論で登場するヘルムホルツの自由エネルギーやギブスの自由エネルギーがどのような時に使われるのかもよく理解出来る。

そのうえで、熱力学では熱力学系が不安定状態にある時にはこのエントロピーが増大する方向に変化が起こることを基本的な概念としている。熱力学以外では全ての運動過程は可逆的であるが、熱力学では変化の方向が定められており、エントロピーという不可思議な物理量が増大することがその基本

法則に加えられる。このことが他の学問との大きな違いであると言える。この性質により、熱力学系が接する時には全系の温度や圧力や化学ポテンシャルが一定の値をとるように系は変化を起こす。すなわち、温度、圧力、化学ポテンシャルが至る所で同じになった状態が安定な状態である。その時には上記の熱力学の基本方程式が成り立っているのである。

それでは最大の難問であるエントロピーとは何者なのか。この量をあえて乱雑度と表現しておきたい。そのように見るとこの物理量は日常に常に登場する我々には避けることの出来ない現象に到達する。整頓されている部屋はエントロピーが低い。すなわち、乱雑度が小さい。一方で乱雑な部屋はエントロピーが高い。乱雑度が大きいとする。そうするとちょっと怠けた生活をすると身の回りが乱雑になっていくのが経験から分かるであろう。これは熱力学の教えていることと一致している。自然に任せるとエントロピーが増加するのである。エントロピーを増加させないようにするには努力を必要とする。このように考えると熱力学はいかに重要な学問であるかが理解出来るであろう。社会現象、生物現象、経済現象その全ての自然界のいとなみに熱力学が潜んでいるのである。

物理学は自然現象を理解することを目的としている。現代科学が始まって以来多くの自然の成り立ちを明らかにして来た。それらは古典力学や電磁気学、量子力学やまた物質の立場からは素粒子物理学、原子核物理学、物性物理学などとして体系づけられている。これら全ての分野を出来るだけ少ない記述で表現した本がある。熱力学が物理学の中でどのような位置をしめているかも理解出来る。[4]

## References

- [1] 砂川重信「熱・統計力学の考え方」岩波書店（1993）
- [2] 宮下精二「熱力学の基礎」サイエンス社（1995）
- [3] 土岐博「解いて分かって使える微分方程式」共立出版（1997）
- [4] 大槻義彦、大場一郎編「新物理学事典」ブルーバックス；講談社（2009）