

『熱力学』講義ノート

富田博之

(総合人間学部基礎科学科情報科学論講座)

[mailto: tomita@phys.h.kyoto-u.ac.jp](mailto:tomita@phys.h.kyoto-u.ac.jp)

2000年3月初版

2000年8月修正

2001年7月修正

2002年9月改版

2003年9月5版

はしがき

講義ノートというよりもまだ備忘録のようなもので、教科書にするには未完成部分が多すぎる。講義で聞いたこと、他の参考書で調べたことを補充して受講者自身でノートを完成しないと役には立たないであろう。ただ、半年の講義で話す予定のことはほとんど書かれているからノートの土台にはなる。さいわい、製本された教科書と違って、こういう形のものなら気楽に書き込みができるだろう。

何年か前の試験の答案に「教科書を使用しないなら講義ノートを公開せよ」という要求が書かれていた。当時使っていた講義ノートというのは、旧式のワープロでメモ程度のことを書き並べたもので、20年ほどの間に毎年差し替えたり手書きで書き込みしたりして、自分でさえ順番がわからなくなるほど混乱していたから、とてもそのままでは公表できるものではなかった。答案にはさらに遠慮がちではあるが、「お世辞にも板書がうまいとは言えず判読に困る」と小さい字で添えてあった。この添え書きがなければ、このような形でノートを公開する決心はつかなかったであろう。一念発起して2000年の春休みに原ノートのメモにそって文章を埋めたものがこれである。

大学の先生というのは変にプライドが高いから、上手に挑発すれば成功することもあるのだ。「カコモン」にしてもそうだった。ある学生に「先生、けっこう同じ問題を出しているってうわさがありますよ」と言われたのがきっかけで、「よし。それなら全部公開し、その代わり毎回新しい問題を考えてやる！」とムキになってしまったのだった。

9章「気体分子運動論」は続編の「統計物理学講義ノート」第一章に収録し、代わりに発行後に質問の出た事項に関する補足説明の章とした。(2002年9月版)

目次

1	序章	1
1.1	はじめに—巨視的な法則とは？	1
1.2	(準備) 偏微分と微分形	3
2	熱力学的状態と温度	8
2.1	熱平衡状態	8
2.2	温度	8
2.3	状態方程式	9
2.4	理想気体と絶対温度	10
3	熱力学第一法則	12
3.1	内部エネルギー	12
3.2	熱と熱力学第一法則	13
3.3	準静的過程	15
3.4	熱容量, エンタルピー	16
3.5	理想気体 (ジュールの法則)	17
3.6	カルノーサイクル	19
4	熱力学第二法則	22
4.1	巨視的現象の方向性	22
4.2	可逆過程と非可逆過程	22
4.3	クラウジウスの原理	23
4.4	トムソンの原理	23
4.5	非可逆現象	25
4.6	熱力学的温度	26
4.7	エントロピー	27
4.8	クラウジウスの不等式	29
4.9	熱力学第二法則	31
4.10	カラテオドリの原理	32
5	熱力学関数	37
5.1	いろいろな熱力学関数	37
5.2	マクスウェル関係式	39
5.3	ジュール-トムソン効果	41
5.4	熱放射 (光子気体)	42
5.5	一般的な系	45

5.6	理想気体の諸性質	48
5.7	ヤコビアンの方法	49
6	熱平衡条件と安定性	50
6.1	熱力学的変化の方向と熱平衡条件	50
6.2	極値条件と熱力学的安定性	51
6.3	局所平衡の仮定	56
6.4	熱伝導現象	56
6.5	ラグランジュの未定係数法	59
7	相と相転移	61
7.1	相転移	61
7.2	クラペイロン-クラウジウスの関係	62
7.3	実在気体のファンデルワールス方程式	64
7.4	二次相転移	69
7.5	熱力学第三法則	73
8	開いた系と混合系	75
8.1	化学ポテンシャル	75
8.2	多成分系	76
8.3	ギブスの相律	77
8.4	2成分系	78
8.5	混合エントロピー	79
8.6	気体反応(質量作用の法則)	81
8.7	希薄溶液	83
9	補足	89

1章 序章

熱力学は熱とか温度が関与する物理現象をあつかう分野であって、おそらく力学や電磁気学よりも歴史は古い。つまり人類が火を使うようになったとき、いや太陽エネルギーの恵みを受ける一方で酷寒の環境を工夫して生き抜かなければならないことを意識し始めたとき以来のつきあいであろう。力学や電磁気学に始まる近代科学が分子から原子へ、原子から原子核・素粒子へと、より微視的な、より基本的な構造を追求する要素主義を徹底することにより理解を深めていったのに対して、熱力学はその方向では解決せず、巨視的な系独自の法則性を求めなければならない点で、これらとはかなり異なる様相を示す。このことは、少し極端化して気象や地震などの地球科学系やちょっとした生命体のことを思い浮かべれば理解できよう。

1.1 はじめに——巨視的な法則とは？

巨視的な系とは、ここでは粒子数にして「 $N \sim 10^{25}$ 」の程度の系をいう。例えば1リットルの水に含まれる H_2O 分子の数の程度である。

これくらいの分子が集団をなすと、1種類か2種類の分子から成る単純な系であっても、個々の構成分子の個別の性質からは説明できない、巨視系独自の安定した性質（属性）が現れる。例えば

(1) 温度，相

分子を1個取り出して「熱いか冷たいか？」「これは液体か固体か？」を問うても意味のない概念であることは明白であろう。これに対して、質量は個々の分子の質量の単純和であり、3階の窓から投げられた猫が放物線を描いて落ちていくことは、猫を構成する質点の運動の総合として説明できる。こういうものは、ここでは「巨視的法則」とは呼ばない。

(2) 熱現象の非可逆性

「暖かいコーヒーがさめてしまう。やかんの中の水が自然に沸騰することはない。」
「口から吐かれたタバコの煙は、部屋の中に拡がっていく一方で、いったん拡がってしまった煙が自然に元にもどることはない。」

などである。この非可逆性も個々の分子の性質からは説明がつきそうにない。それどころか相反する性格なのである。つまり、一つの分子に注目する限りでは、分子は部屋の中をウロウロと歩き回ったあげく、いつかは元の位置（タバコをふかしている人の口元）に必ずもどってくる。2個の分子でも、時間はかかるであろうが同時にもどってくる可能性は十分考えられる。それでは、これくらいの分子が集まるとどうして非可逆になるのであろうか？

(ひとつのたとえ話)

ジョーカーを除いた52枚のトランプのカードでは、全部で $52! \approx 8 \times 10^{67}$ とおりの順列(並べ方)がある。これを1秒に1回の速さでシャッフルするとして、最初と完全に同じ順列に出会うのは(期待値として) $52!$ 秒 $\approx 2.5 \times 10^{62}$ 年後である。これを『再帰時間』という。

さて、完全に元の状態にもどることは現実には期待できないとしても、「混ざっていく一方」に見えるのはなぜであろうか? 52枚の個々のカード(分子)の個性に注目する限り、 $52!$ とおりの組み合わせのどれかが特別な意味を持っているわけではなく、シャッフルするにつれ、全ての組み合わせが平等に次々と現れてくるだけである。にもかかわらず、シャッフルすることにより「混ざり合っていく一方」と信じて我々はゲームに興じる。

今度はカードの「赤と黒」だけに注目してみよう。最初に赤と黒にきれいに分かれていたとして、シャッフルするとどんどん混ざっていき、もう一度赤と黒に完全に分離したような順列には、やはり二度と会うことはないであろう。実際、「上半分が赤、下半分が黒」という並び方は、 $52!$ のうち「 $(26!)^2$ 」とおり、確率的には $(26!)^2/52! = 1/500$ 兆、およそ1600万年に1回お目にかかれるかどうかである。すなわち、 $52!$ の並べ方のうち殆どは、「赤と黒がまんべんなく混ざり合った、ありふれた並び方」であり、いったんこの状態に達すれば、あとはその仲間が延々と次から次へと現れてくる。これが「混ざっていく一方」ということの正体である。つまり、赤か黒かという「粗い見方」をしたときに、確率的に圧倒的に最も確からしい経過をたどっていると思えばよい。

これを先の「10の25乗」個の分子系にあてはめてみよう。始めに部屋の右半分と左半分に2種類の気体が仕分けられていたとして、いったん混合した後、再びきれいに別れた状態が実現するのは、「2の 10^{25} 乗」分の1の確率、象徴的に言えば「10の 10^{10} 乗」(=1のうしろに0が100億個)年後となる。(ここまで来ると、時間を年で計ろうと秒で計ろうと大差はない。)一方、我々宇宙の年齢は150億~200億年、わずか $10^{10} = 10000000000$ 年なのである。これだけ見ても、いったん広がった(あるいは混ざり合った)気体の分子が元の状態へもどるようなことを考えるのは、超々宇宙的な戯言であることが理解できよう。——我々が「分子・原子」として認識している物質の形態は、あくまでもビッグバンから進化を続けている宇宙の現年齢での顔に過ぎないのである。

(参考)京大学術出版会『認識と情報』(有福孝岳編)第5講「エントロピーと情報」(富田)

このように、巨視的な系の性質をおびただしい数の分子の集団の統計的性質として理解しようとする試みを「統計物理学」という。ここで注意しておかなければならないのは、巨視的法則は「我々が統計的な見方をするから現れる」のではないということである。もしそうだとしたら、これは「10の 10^{10} 乗」年待たないと実証できないことである。我々の身のまわりの巨視的法則は、この短い宇宙の進化の過程の、そのまた一瞬とも言える現在の自然において、我々の理解の仕方とは関係なく厳然と存在しているはずである。また、その中庭を猫が歩いているのも、この宇宙の進化の「最も確からしい経過なのだ」と言われて納得することができようか?

この巨視系の法則を、とりあえず「何故?」という問いかけは保留し、ありのまま体系化しておこうというのが熱力学である。実は熱力学にとっては「分子説」さえ必要ではない。

1.2 (準備) 偏微分と微分形

この講義で用いる数学的な道具のうち、高等学校卒業時で不足しているものだけ、紹介しておく。最低限、これだけ理解しておいてもらえば、1回生でも十分、内容をこなすことが可能である。あとは必要に応じて、その都度、補習する。

(1) 偏微分 1変数の関数 $u = f(x)$ が与えられたとき、「 x を少し変化させたときの関数値の変化率の極限」

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

のことを「 x についての微分(あるいは導関数)」といい、以下のような記号で書いた：

$$\frac{df}{dx}, \quad \frac{du}{dx}, \quad f'(x)$$

これを多変数の場合に拡張する。多変数の関数(簡単のため、2変数で説明する)

$$u = f(x, y)$$

があるとする。このとき、 y を定数とみなすことにより f を1変数 x の関数として扱い、以下のように「 f の x についての微分(あるいは導関数)」を定義して、偏微分という。微分記号「 d 」の代わりに「 ∂ 」を用い、「デル」「ラウンド ディ」あるいは単に「ディ」と読む。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y) - f(x, y)}{h} \quad (\text{これを } \frac{\partial u}{\partial x}, f_x(x, y) \text{ とも書く。}) \quad (1.1)$$

y についての微分も同様である。1変数の関数の導関数が関数グラフの勾配を表したように、 $(\partial f/\partial x, \partial f/\partial y)$ は、等高線が $f(x, y) = \text{constant}$ で与えられる地形の、最大傾斜の方向と勾配、すなわち勾配ベクトルを表す。3変数以上でも同様の量に対応する。

(高階微分) ここで、 $\partial f/\partial x$ も (x, y) の関数だから、さらにこの関数の「 x についての微分」「 y についての微分」を定義することができる。これを

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad (1.2)$$

のように書く。 $f(x, y)$ が普通の意味での関数として定義されたものである限り、微分の順番は重要ではなく

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (1.3)$$

の関係があるので、分母に書く変数の順番を気にする必要はない。これは、定義どおりに極限操作を書いてみればわかる。(章末の 1 参照)

(2) 微分形 ここでは「微少量の間の線形関係」くらいの軽い気持ちで理解しておけばよい。(数学で微分形式というのは、厳密に演算が定義されて一般化された、ある代数体系を意味する。(岩波書店：H. フランダーズ『微分形式の理論』訳：岩堀長慶)

x の関数 $u = f(x)$ が与えられたとき，導関数の定義

$$\frac{du}{dx} = f'(x)$$

を

$$du = f'(x)dx \quad (1.4)$$

のように書き，「 u と x の関係を微分形で書いた」という。これは高等学校の物理で，微小な変化量 Δx ， Δu に対して近似的に成り立つ関係として

$$\Delta u \simeq f'(x)\Delta x$$

と書くのと同じ意味と考えてよい。微小変化量「 du 」や「 dx 」もまた微分と呼ばれ，あとで無限に小さくする（ただし0ではない）という約束のもとで「無限小量の間成り立つ厳密な関係式」として扱う。2次，3次，... の項を気にしなくてもよいということである。これにより，近似式の気持ち悪さから逃れることができる。この意味で

$$f(x + dx) = f(x) + f'(x)dx \quad (1.5)$$

も厳密な等式と考える。なお，以下のように導関数の諸公式はそのまま適用される：

$$d(cu) = cdu, \quad d(uv) = vdu + u dv, \quad dy = \frac{dy}{dx}dx \quad \text{など。} \quad (1.6)$$

注：物理学では，ある量 x と u の間に成り立つ依存関係（法則）は，測定によって調べられる。測定は一般に「 x を少し変化させ（= 刺激），その効果としての u の変化量（= 応答）を見る」という形で行われるのが普通である。この場合， x と u の関係を精密に知るためには，与える x の変化量をできるだけ小さくすることが望ましいが，これを無限に小さくすることは不可能であり，また無意味である。したがって物理の世界では厳密な意味での無限小はあり得ない。

2変数（以上）の場合には，

$$\frac{\partial u}{\partial x} \text{ は } dy = 0 \text{ とおいたときの } du \text{ と } dx \text{ の比}$$

であるから， $u = f(x, y)$ の関数関係は微分形では以下のように書くことができる（2）。

$$du = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = f_x(x, y) dx + f_y(x, y) dy \quad (1.7)$$

(3) 全微分 次に（例えば物理測定により）変数の間の関係が微分形でわかったとしよう。

1変数の場合，微分形

$$du = A(x) dx \quad (1.8)$$

で関係（法則）が与えられれば，必ず関数 $A(x)$ の不定積分

$$f(x) = \int^x A(x') dx' \quad (1.9)$$

が存在し，これを用いて u と x の関数関係

$$u = f(x) \quad (1.10)$$

が分かる。2変数以上の場合には，こうはいかない。微少量

$$du = A(x, y, \dots) dx + B(x, y, \dots) dy + \dots \quad (1.11)$$

が与えられたとき，いつでもこれが，ある関数 $f(x, y, \dots)$ が見つかって， x, y, \dots と u の関係が $u = f(x, y, \dots)$ の形に書けるとは限らない。この形に書くことができるとき，(1.11) は「積分可能」あるいは (du は) 全微分であるという。

全微分の例： $x dx + y dy = d(x^2/2 + y^2/2)$ ， $y dx + x dy = d(xy)$
 そうでない例： $-y dx + x dy$ どうあがいても， $=d(\dots)$ の形には書けない。

全微分であるための必要十分条件は (3変数以上の場合には全ての変数の組に対して)

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (1.12)$$

である。(積分 f が存在すれば，両辺はともに $\partial^2 f / \partial x \partial y$ を与える。)

以上の条件は，力学において保存力の場合とポテンシャル(位置エネルギー)の存在のところ出会ったことがあるだろう。熱力学においてもこれが重要な役割を果たし，あとの講義の中で何度も「全微分を探す」場面に出あう。熱力学ではポテンシャルに対応する量を状態量という。次章から順に見ていくように，近代科学における熱力学は，産業革命で台頭した資本家階級の「石炭を使わずにタダで働き続ける熱機関を実現できないか？」それが無理なら，せめて「高い金で買った石炭から得たエネルギーだから100%利用したい」という，なんと生臭い実利の話で始まるが，これが洗練されて「ひたすら全微分を探し求めること」に行き着く。その最大の成果が，状態量としてのエントロピーの発見である。さて，どちらの生き方が楽しいか？ は人によるだろう。要するに

全微分であるとは，『何かある量の微小変化の形に書けること』である。

積分分母 ここでもし，ある関数 $T(x, y, \dots)$ があって，全体をこれで割ったもの

$$\frac{du}{T} = \frac{A(x, y, \dots)}{T(x, y, \dots)} dx + \frac{B(x, y, \dots)}{T(x, y, \dots)} dy + \dots \quad (1.13)$$

が全微分になるとき，すなわち，ある関数 $S(x, y, \dots)$ の微分 (= 微小変化量) の形で書けるとき， $T(x, y, \dots)$ のことを積分分母という。たとえば上の全微分でない例に対して，

$$\frac{-y dx + x dy}{x^2 + y^2} = d(\arctan \frac{y}{x}) \quad (1.14)$$

である。(\arctan は \tan の逆関数)

(4) 変数変換 関数 $u = f(x, y)$ が与えられている場合, x, y のことを独立変数, u のことを従属変数という。しかしながら熱力学では, 従属変数とその関数名を区別せず, $u = u(x, y)$ のような書き方をするのが普通である。ここで $u = f(x, y)$ の独立変数 y が x と z の関数 $y(x, z)$ であれば, u は y を介して x, z の関数 $u = f(x, y(x, z)) = g(x, z)$ である。このとき, u の z についての微分は, 1変数の場合の媒介変数についての約束と同じで (3)

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial g}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z}$$

となる。これに対して x についての微分は, 関数 f に元から含まれていた x の変化に伴う u の変化と, y に含まれた x の変化に伴う変化との両方があるため

$$\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \quad (1.15)$$

となる。ここで $\partial f/\partial x$ や $\partial g/\partial x$ のことを単に $\partial u/\partial x$ と書いてしまうと, 両辺に $\partial u/\partial x$ が現れてしまい, 区別がつかなくなる。これを区別する必要がある場合には, 「微分した変数」と「一定に保った残りの変数」の両方を明示し,

$$\text{(重要) 熱力学での約束: } \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z \text{ あるいは } \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \quad (1.16)$$

のように書く。前者は「 x と z が独立変数である場合の x についての微分」, 後者は「 x と y が独立変数である場合の x についての微分」である。

(5) すぐ必要となる公式 3変数 x, y, z の間に関数で与えられる一つの関係

$$\varphi(x, y, z) = 0 \quad (1.17)$$

がなりたっているとしよう。(陰関数関係) これに対する微分形は

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz = 0 \quad (1.18)$$

である。ここで, x を (y, z) の関数と考える立場では, たとえば $(\partial x/\partial y)_z$ は, 定義どおり z を一定, すなわち上式で「 $dz = 0$ と置いたときの dx と dy の比」で与えられるから, 次のように表される:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\partial \varphi / \partial y}{\partial \varphi / \partial x} \quad (\text{符号に注意}) \quad (1.19)$$

右辺の $/$ は普通の分数(割り算)を表している。(4) y と z , z と x に関する同様の式を組み合わせると, 以下の重要な公式が得られる:

x, y, z が一つの関数関係にあるとき

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \text{ etc.} \\ \text{(ii)} \quad & \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \end{aligned}$$

よく出てくる使い方： (i)(ii)より

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y / \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \text{ etc.}$$

1変数の場合の経験から，(i)のように「微分計算は分数計算だ」と高をくくっていると，偏微分の場合には(ii)やこの式の負符号のようなしっぺいがえしを食らうこともある。「高が符号くらい」と軽視するなかれ。この符号を間違えると，幸い解答用紙の上だけの話であるが，「圧力を上げたら体積が膨張した」，あるいは「熱を加えたら温度が下がった」なんて，それこそ「へそで茶を沸かす」ようなことを平気でやらかしてしまうことになる。

補足 (1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f_x(x, y+h) - f_x(x, y)}{h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \lim_{h' \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left(\frac{f(x+h', y+h) - f(x, y+h)}{h'} - \frac{f(x+h', y) - f(x, y)}{h'} \right) \\ &= \lim_{h' \rightarrow 0} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h'} \left(\frac{f(x+h', y+h) - f(x+h', y)}{h} - \frac{f(x, y+h) - f(x, y)}{h} \right) \\ &= \lim_{h' \rightarrow 0} \frac{f_y(x+h', y) - f_y(x, y)}{h'} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

(2) これは実際に計算を試みると少々心配になる人があるかもしれないが，微分計算というものに慣れるためには都合のよい題材である。

$$\begin{aligned} du &= f(x+dx, y+dy) - f(x, y) \\ &= f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy) + f(x, y+dy) - f(x, y) \\ &= f_x(x, y+dy) dx + f_y(x, y) dy \\ &= \left[f_x(x, y) + \frac{\partial f_x}{\partial y} dy \right] dx + f_y(x, y) dy \end{aligned}$$

$dx dy$ を含む 2 次の項 $(\partial^2 f / \partial x \partial y) dx dy$ は，あとで無限小の極限をとることを前提にして微分形を「微量についての 1 次式」と見る約束のもとでは，捨てなければならない。

(3) 微分形を使えば簡単に導かれる。

$$\begin{aligned} du &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} \left(\frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz \right) \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} dz \end{aligned} \quad (1.21)$$

(4) 微分形(1.18)を

$$dx = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} / \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dy - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} / \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dz \quad (1.22)$$

と書き換えておけばわかりやすいであろう。

2章 熱力学的状態と温度

熱力学における基本的な量，諸概念を導入するため，しばらくは単純な系に限定する。これは，1種類の物質のみから成り立っている系で，外部からの力学的な作用によって状態が変化するが，化学反応が起きたり，電気的な刺激に対して応答したりしないものとする。ピストンで体積を変化させることができる容器の中の質点系のようなものを想定すればよい。ただし，ここで「気体は分子から成り立っている」と考える必要はない。せっかく知った分子像であるから，熱力学的諸量の理解を深めるのに役立つと思われる場面では随所で補助的に登場してもらうが，本来，熱力学は分子説を前提とするものではないことを確認しながら，その論理体系の理解をすすめてほしい。

2.1 熱平衡状態

孤立した巨視的な物質系は，時間がたてばそれ以上変化しない「終局の状態」に到達する。これを熱平衡状態という。巨視系に必ずこのような熱平衡状態が存在することを主張するために，これを『熱力学第0法則』ということもある。

分子論の立場から見れば，熱平衡状態といえども個々の分子は激しく動き回り，衝突によりその速度も刻々変化している。しかしながら，同じ形の二つのグラスに同じ量だけ水を入れ，しばらくテーブルの上に放置しておけば，これ等は全く同じ状態に達したものと考え，区別することはしない。こういう「巨視的な状態」という見方，認識が可能であることが熱力学の大前提である。

熱平衡状態にある系，あるいは少し広げて大きな部屋の中の空気や地域規模の大気のように，局所的・瞬間的には熱平衡とみなせるような系を含めて『熱力学的系』という。

2.2 温度

熱現象に関して最初に確立された量は温度である。素朴には「熱い，冷たい」という感覚に関係する尺度であるが，人間の感覚は熱容量や熱伝導度によって大きく左右されるため，あてにはできない。（熱湯がかかれば一瞬で火傷を負うが，サウナでは火傷しない。）そこで，客観的に「熱い，冷たい」を表現するため，何か熱現象，たとえば水銀の熱膨張を利用して毛細管に目盛りを付けた測定装置を，基準になる『温度計』として約束しておき，注目している系と温度計を合わせた系が熱平衡に達したときに温度計が示している目盛りをその系の温度とする。このとき，経験的に知られた次の『熱力学第0法則』が必要になる：

「系Aと系Cが熱平衡に達しており，系Bと系Cが熱平衡に達しているとき，
系Aと系Bもまた熱平衡にある」

これにより、熱平衡にある二つの系の温度は等しいことになる。すなわち、温度は熱平衡の関係を表現する量であり、第0法則は以下のように表される：

$$\left[T_A = T_C, T_B = T_C \text{ のとき } T_A = T_B \right] \quad (2.1)$$

このように温度は、いったん温度計を約束してしまえば簡単に測定できる量なのであるが、これがいったい何を意味する量であるのか、その実体については、熱力学第二法則、さらには分子運動論が確立されるまで待たなければならない。

セ氏温度 1気圧 (101325 Pa) の元での水の氷点を0, 沸点を100, その間を100等分し、その範囲外へも外挿した温度目盛りを「セ氏温度」という。これは明らかに何を温度計として用いたかに依存しており、4章で定義される熱力学的温度と対比して経験温度と呼ばれることもある。これは、単に「熱い、冷たい」の順序を示すだけの、物理量としてはきわめて原始的な量であって、小学生でも「50 の2倍は100 だ」とは言わない。

2.3 状態方程式

温度を上げると系の体積が増え(熱膨張)、気体では圧力が上がる。つまり、体積 V と圧力 P も熱平衡状態を特徴づける、素朴にして重要な量である。この3つの変数の間には、扱っている系に応じた一つの関数関係が成り立つことが知られている：

$$V = V(T, P) \quad \text{または} \quad F(T, V, P) = 0 \quad (2.2)$$

普通、この (T, V, P) の間に成り立つ関係式のことを慣例として「状態方程式」という。この関係式があるということは、このうちの2つの量を決めれば第3の量は決まってしまうということである。したがって、次章以降に出てくるいくつかの状態量まで広げて、

(単純な系の)熱力学的自由度は2である。

分子論の立場に立てば、 10^{25} 個の分子それぞれが、位置と速度で6つの力学的自由度を持っており、系の力学的状態を特定しようと思えば、この気の遠くなるような数の変数の値を与えなければならないにもかかわらず、である！

(状態方程式の微分形) V を (T, P) の関数と見れば

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.3)$$

であるが、この微係数は実験的に測定される以下の量で表される：

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{：熱膨張率} \quad (2.4)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{：等温圧縮率} \quad (2.5)$$

これより

$$\text{状態方程式の微分形} \quad \beta dT - \frac{1}{V} dV - \kappa dP = 0 \quad (2.6)$$

となる。これを用いれば，もう一つの応答係数

$$\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V : \text{圧力係数} \quad (2.7)$$

は，先の2つを用いて「 $\gamma = \beta/\kappa$ 」で与えられることがわかる。これは1章の最後でふれた公式(i)(ii)の応用

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = 1 / \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.8)$$

である。

このように微分形は「格好よく書いてやれ」という趣味的な問題ではなく，測定という自然科学の方法と直接に関係した，実は最も率直な表現なのである。

2.4 理想気体と絶対温度

気体はその種類によらず希薄な極限ではボイル (Boyle) の法則を満たす。これを理想気体という。すなわち，与えられた一定量の気体において

$$\text{ボイルの法則} \quad PV = \text{温度で決まる定数} \quad (2.9)$$

この場合，圧力を一定に保っておけば体積は温度とともに増加する。そこで，この体積に比例するような温度目盛りを導入して，これを新たに T と書くことにすれば

$$PV = RT \quad (2.10)$$

と書くことができる。(体積を一定に保って圧力に比例する目盛りとしても同じであることに注意。) 比例定数 R は，あとで分子説が確立された段階において，気体の種類にはよらず共通で，気体に含まれる 分子数 によって決まることがわかった。¹

この分子論の立場からは，理想気体あるいは希薄の極限というのは，分子間に働く相互作用の力(分子が互いに離れているときに引き合う弱い引力)と，分子自身が占めている排除体積(これは斥力で表すことができる)の双方とも無視してよい状況をいう。

絶対温度 ボイルの法則はもちろん高温でしか成り立っていないが，圧力を一定に保って測定したデータを (V, T) でプロットした曲線の，ほぼ直線 ($V = RT/P$) に乗っている部分を， $V \rightarrow 0$ まで外挿したときに T -軸と交わる位置は，圧力の値や気体の種類によらず

¹話は逆で，ボイルの法則において比例定数 $R (= PV/T)$ が同じになるようにすると，どうやらその気体に含まれる「分子の数」が気体の種類によらず同じになるみたいよということ，すなわち， P と T を共通にしておけば，気体の反応において過不足なく反応が起きるためには，反応に関与する気体の体積比を適当な整数比にとればよいということが，分子説の大きな根拠になったのである。

共通になる。この温度は絶対零度と呼ばれ、およそ -273 である。そこで、この温度を新たに基準の 0 とした温度を導入し、絶対温度と呼ぶ。現在の約束では、純粋な水の 3 重点 (液体・気体・固体の 3 相が共存する温度) を

$$\text{水の 3 重点} = 273.16 \quad (2.11)$$

(注：これ以上の端数はなし) と定義して目盛りを決め、単位として「K」(ケルビン) を使う約束²になっている。セ氏温度はこの絶対温度を T として「 $T - 273.15$ 」と約束されたため、1 気圧下の氷点は正確に 0 にはならない。

この温度は、順序はもちろん比もちゃんと意味を持っており、「300K の 2 倍は 600K」つまり気体の体積が 2 倍になる温度という意味を持つ。もちろん「0 K」も、外挿としてではあるが体積が 0 になるという意味で『無』としての 0 であり、分子論的な立場では、全ての熱運動が凍りついてしまう温度である。分子数を 1 モル (アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$) とし、温度をケルビンで表すとき

$$\text{(モル) 気体定数} \quad R = 8.31 \text{ [J/mol} \cdot \text{K]} \quad (2.12)$$

である。

注：温度以外の他の物理量については、通常「MKS 単位」を用いるのが現在の物理学における標準的な約束である。すなわち、圧力は N/m^2 (あるいは Pa)、体積は m^3 である。したがって上記の J はエネルギーの単位であるジュールである。そうすると「圧力 \times 体積」はエネルギー (仕事) の量になるから、温度もエネルギーと同じ単位 (ジュール) で測ることにし、比例定数 R は、例えば 1 モルに対して $R = 1$ (無次元定数) としてしまえという考えも成り立つ。実際、分子運動論では絶対温度は分子の運動エネルギーの平均値に比例することが導かれ、この考えを支持しているように思えるが、数ある物理量のうちでも温度は、MKS では組み立てることのできない、力学量とは独立した物理量³であると理解されている。エネルギーが加法性の量 (足し算される量、「かさ」を表す量、示量変数) であるのに対して、温度はそうではなく、「強さ」を表す量 (示強変数) である。300K の水を 1 リットルずつを 2 杯混ぜ合わせても、決して 2 倍の 600K にはならない。

問 1 理想気体の熱膨張率、等温圧縮率、圧力係数を求めよ。

$$[\text{答: } \beta = 1/T, \kappa = 1/P, \gamma = P/T]$$

問 2 PV がエネルギーに対応することから、圧力はエネルギー密度、すなわち単位体積当たりのエネルギーに対応することになる。1 気圧 (およそ 10 万 Pa) をエネルギー密度で表してみよ。

²少し古い熱力学や物理化学の本では「°K」の記号が使われていることもあるが、現在は「°」を付けないことになっている。

³電流も、等量の電流を平行な導線に流したときに導線間に働く力を用いて、すなわち力学的にその単位 (アンペア A) を定義することができるが、MKS で表される力学量とは独立した量と理解されている。長さ、質量、時間だけを用いて無理やりに表現するなら、電流や電荷量の単位には m, kg, s の半整数乗が現れるが、理論物理学の分野でそのような単位系が使われていることもある。

3章 熱力学第一法則

巨視的な系の状態を変えるには、例えば気体の入ったシリンダーのピストンを押し込んで外から仕事をすればよい。このとき体積や圧力、ときには温度が変わる。これ以外に、熱を加えれば温度が上がることも昔から知られていたことである。18世紀までは、熱も物質の中に含まれる元素の1つ（熱素 caloric）と理解されていた時代もあった。これを熱素説という。温度の高いところから低いところへ「熱素が移動する」のが熱伝導である。現在ではこの立場はとらないが、熱容量とか熱エネルギーとかの用語の中にその理解の形跡が残っている。

3.1 内部エネルギー

巨視的な系は、外部から力学的な仕事を加えたとき、必ずしも系全体としての力学的エネルギー（容器全体としての並進運動エネルギーと位置エネルギー）の増加をもたらすとは限らず、系の内部にエネルギーとして吸収されてしまうことがある。これが内部エネルギーである。以後では「外部からの仕事」というとき、系全体としての力学的エネルギーの変化に関与する部分（容器を持ち上げる仕事など）は除外することにする。このとき、内部エネルギーは次のような経験事実に基づいて定義される。

孤立系が外部から仕事を受けて状態が変化するとき、受け取る仕事の総量は変化の過程（経路）にはよらず、始状態 A と終状態 B だけで決まる。すなわち、状態が与えられれば決まる量 U があって、状態が A から B まで変化するとき

$$\text{孤立系が外部から受けとる仕事 } W(A \rightarrow B) = U(B) - U(A) \quad (3.1)$$

ちょうど力学に出てくる位置エネルギーに相当するが、ここでは熱力学的状態が「位置」に対応し、変化の経路は熱力学変数で表される抽象的な空間における「道」である。

「何よ、これ？自明のことじゃない？」と思う人がいるかもしれない。力学の場合は「保存力の場では、質点がある位置 A から別の位置 B まで運ぶのに要する仕事は経路によらない」というのは、たった1個の質点についてのことであって、「さもあらむ」と承服できよう。熱力学で扱っているのは、分子論の立場で言えば「 10^{25} 個」の質点の集まりであって、たどることのできる経路は、こういう書き方では間に合わないくらい無数に存在するにもかかわらず、系の状態を表す温度 T と体積 V という、たった2つの量だけで決まる上記の量、 $U(T, V)$ が存在するというのである！

微小変化に対して、これを

$$d'W = dU \quad (3.2)$$

と表し、

¹後で出てくるように、正確には「熱の形で内部エネルギーが移動する」と言うべきなのであるが、現在でも単に「熱が移る」ですませることが多い。

一般に系が外から受け取る仕事は変化の経路によるため全微分ではないが、孤立系で起きる変化では、ある量 U の全微分になる。

と読む。「 d 」は「微小量ではあるが必ずしも全微分ではない」ことを強調するための記号で、このノートでの約束である。そのような微量の例はすでに1章で紹介した。

以上が内部エネルギーの定義である。分子論の立場では、内部エネルギーは「各分子の持つ力学的エネルギーの総和のうち、系全体すなわち重心が持つ運動エネルギーと位置エネルギーを除いたもの」という、非常にわかりやすい概念なのであるが、必ずしも分子論を前提としない熱力学では、孤立系における仕事に関する全微分の存在という経験法則に対応する量として導入されるのである。このような量を以後、状態量と呼ぶ。これに対して

熱と仕事は、状態を変える原因であって状態量ではない。

したがって「仕事の変化量」「熱の微小変化量」というような言い方はしない。

3.2 熱と熱力学第一法則

孤立系ではない一般の変化では、外から受けとる仕事は変化の過程（経路）に依存し、

$$W(A \rightarrow B) \neq U(B) - U(A) \quad (3.3)$$

である。このとき、既にそれぞれ定義された量である両辺の差

$$[U(B) - U(A)] - W(A \rightarrow B) = Q(A \rightarrow B) \quad (3.4)$$

を、系が受け取った熱という。すなわち、熱とは

内部エネルギーの変化の原因となった量のうち、仕事以外の原因である。仕事も熱も物質系が持つエネルギーそのものではなく、エネルギーの変化の原因、エネルギーの移動の形態である。したがって温度の違う物体を接触させたときに温度の高い方から低い方へ移るのは熱ではなく、正確には「熱の形態で内部エネルギーが移る」と言うべきである。これを慣例的には「熱が移る」あるいは「熱伝導」と呼んでいる。

こうして熱が定義されてしまえば、当然のことながら以下の法則が成り立つ。

（熱力学第一法則）——熱まで拡張した「エネルギー保存則」

$$W(A \rightarrow B) + Q(A \rightarrow B) = U(B) - U(A) \quad (3.5)$$

あるいは微分形では

$$d'W + d'Q = dU \quad (3.6)$$

すなわち

系の状態が変化するとき外部から受け取る仕事と熱のそれぞれは、一般に変化の過程（経路）によるが、それらを合わせたものは、過程によらず内部エネルギーの変化量に等しい。すなわち、 $d'W$ と $d'Q$ のそれぞれは全微分ではないが、その和は内部エネルギーの全微分になる。

(特別な場合)

断熱変化 $d'Q = 0$ では $d'W = dU$

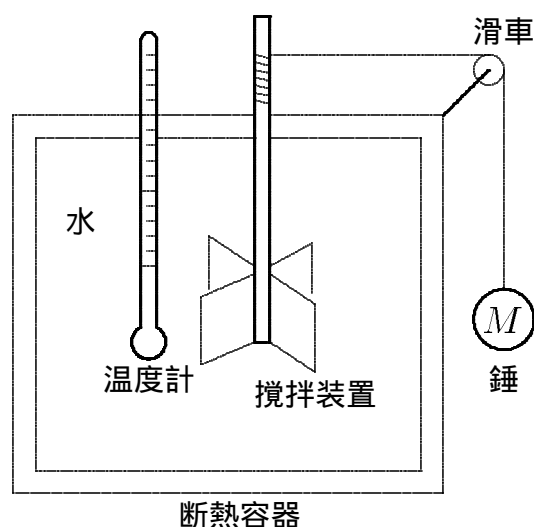
仕事なし $d'W = 0$ では $d'Q = dU$

断熱変化は、孤立系での変化以外に、文字通り「熱の出入りのない変化」を含んでいる。「仕事なし」の場合が、保存される物質のごとき熱素の誤解を生んだ原因である。

シリンダ内の気体を例にして、再び分子運動の立場で考えてみよう。ピストンをゆっくり押し込んでいくときには、すべての分子はピストンの壁に衝突すれば必ずその速さ、したがって運動エネルギーが一律・系統的に増加する。これに対して、いずれかの壁を熱い物体に接触させておけば、容器の壁を構成する分子の熱振動が気体分子に伝えられるが、この場合には気体分子は壁との衝突の際に必ず運動エネルギーが増えるとは限らず、場合によっては減速されることもあり得る。すなわち、熱的接触の場合には、平均すれば確率的に運動エネルギーが増えることの方が多いという形でエネルギーが伝えられる。前者が仕事、後者が熱であり、分子運動論の立場では、この両極端しかないと示される。(9.5) この意味では、普通に「熱」と呼ばれている現象でもそうでないことがある。例えば太陽熱がそうである。太陽からの放射すなわち光(電磁波)によって地上の物体の中の分子が揺さぶられ、運動エネルギーが増大して暖まるのであるが、分子レベルで見れば各分子は直接には電磁波(の電場)によって系統的に、いっせいに揺さぶられているという意味で、電磁波による仕事を受け取っているのである。特に効率的に仕事をしているのは、赤外線や遠赤外という光よりは比較的波長の長い、分子達から見れば十分に巨視的なスケールの電磁波である。

ジュール(Joule)の実験 断熱材で作られた容器の中に水が入られ、これを攪拌するためのスクリー(羽根車)が取り付けられている。容器の外には滑車を介して錘が取り付けられ、錘が落下するにしたがってスクリーが回転して水を攪拌するようになっている。ジュールは錘の落下距離と水の温度の上昇の間の関係を測定し、錘の位置エネルギーの変化により加えられた仕事と、直接熱を加えることにより変化した場合の熱量の間に以下の関係があることを見出した。

熱の仕事当量： $1 \text{ cal}_{15} = 4.1855 \text{ J}$



この実験は、この数値を決めたこと自体よりも、熱と仕事は温度の上昇という同じ結果をもたらすことを実証したという点で重要である。1calは水1gの温度を1°だけ上げるのに要する熱量(これは温度によって異なるため、15°の前後で1°だけ上げるのに要する熱量という意味で、cal₁₅と指定する)である。今日では、calが生活の中で定着してしまっている食品科学などの特殊な分野を除き、熱もエネルギーや仕事と同じJ(ジュール)で測ることになっている。幸い、仕事当量の数値から分かるように、calとJは大きさがケタ違いに異なるものではない。

3.3 準静的過程

熱力学的変化の途中の各瞬間に、系全体としてほとんど平衡状態（つりあい）が成り立っているとみなせるような、無限にゆっくりとした変化のことを（狭義の）準静的過程という。（p.35「付録」参照）準静的過程の特徴は

- (i) 各瞬間の系の状態を、熱平衡状態を記述する量で記述することができること
- (ii) 逆行可能であること（注：後で出てくる可逆とは異なり、同じ経路を逆行できることを意味する。）

である。実際には、例えば準静的圧力変化は、常に気体の密度が一定に保たれているようにピストンをゆっくりと（実際には音波が伝わる速さより遅ければ十分である）押し込むことで実現される。準静的温度変化は、わずかに温度差がある他の物体（熱源）と接触させて温度が一様になるまで待ち、次にさらにわずかに温度の異なる熱源と接触させて、...を繰り返せばよい。この逆の手順を行えば逆行が可能である。

本来、外部からなされる仕事は内部の状態とは無関係に与えられるものであるにもかかわらず、この「常につりあいを保ちながら」という準静的過程の性質のおかげで、外部から受け取る仕事量を、系内部の状態を表す状態変数で表現することが可能になる。これが熱力学において準静的過程という概念を導入する最大の理由である。

体積変化をもたらす準静的仕事 例えはシリンダの気体をピストンをゆっくりと押し込むことにより圧縮することを考える。ピストンを押す力を F 、気体の圧力を P 、シリンダの断面積を A とすると（ほとんど）つりあいの条件は $F = PA$ である。したがってピストンを dx だけ押し込んだときの仕事は、体積変化が $dV = -Adx$ （減少）であることから

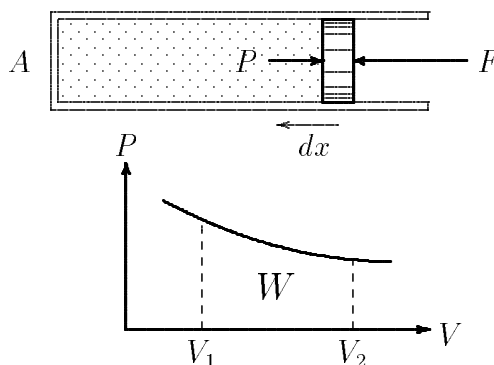
$$d'W = Fdx = -PdV \quad (3.7)$$

となる。気体が膨張する場合は、 $d'W < 0$ である。

このように、外部からの仕事を、系の内部の状態を記述する変数である (P, V) で表すことが可能になる。変化の仕方が決まり（例えば温度を一定に保ちながら押し込む、あるいは断熱的に押し込むなど）、圧力 P と体積 V の間の関係が与えられれば、体積変化による仕事は、 P - V 曲線と V -軸（横軸）の間に挟まれた面積で表されることになる。

注 先のジュールの実験におけるスクリーによる攪拌は準静的ではない。これを準静的、つまり無限にゆっくりと行うと仕事は行われぬ。スクリーと水の間働く力は水の粘性（内部摩擦）によるものであり、速度（正確には速度勾配）が0の極限では粘性力は0になるからである。したがってこの過程は逆行可能ではなく、後で出てくる可逆変化にも属さない。実際、逆に水の温度を下げてやったらスクリーが逆回転して錘を持ち上げたなんてことは、まず想像できないであろう。

このように、今のところ限定している「単純な系」では、準静的な仕事としてはピストンを押し込むくらいのことしか思いつかないのである。したがって、当分の間は仕事とい



えば、この体積変化に伴う仕事のみを意味することにする。

(問)理想気体が体積 V から V' まで準静的等温膨張するとき、外部に対してする仕事を求めよ。
 $[PdV = RTdV/V = RTd(\log V)$ より、 $W = RT \log(V'/V)$ 。このように「等温」などの条件が科
 せられると、仕事 $d'W = -PdV$ は全微分になる。今の場合、 $d'W = d(-RT \log V)$]

3.4 熱容量，エンタルピー

物質系の温度を 1K 上げるのに要する熱量を熱容量という。1 モル(または単位質量)あ
 たりの熱容量を(モル)比熱といい、物質固有の性質を特徴づける重要な量である。比熱
 は、どのような条件のもとで温度を上げるかによって異なる。

準静的仕事の表現を用いれば、第一法則は以下のように書くことができる。

$$d'Q = dU + PdV \quad (3.8)$$

2章で述べたように、単純な系の「熱力学的自由度は2」だから、内部エネルギー U は2
 つの状態変数、例えば (T, V) の関数、 $U = U(T, V)$ とみなすことができる。すなわち

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.9)$$

これを用いて比熱が定義される：

$$\text{定積比熱}(dV = 0): \quad C_V = [d'Q/dT]_{dV=0} = [dU/dT]_{dV=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (3.10)$$

(ここでも斜線/は比を表している。)これより

$$d'Q = dU + PdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \text{定圧比熱}(dP = 0): \quad C_P &= [d'Q/dT]_{dP=0} \\ &= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= C_V + \beta V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

エンタルピー index えんたるぴー @ エンタルピー ここで、新たに $H = U + PV$ という
 量(エンタルピー)を導入すれば

$$dU = dH - PdV - VdP \quad (3.13)$$

だから

$$d'Q = dU + PdV = dH - VdP \quad (3.14)$$

となり,

$$\text{定圧比熱の別の表式: } C_P = [d'Q/dT]_{dP=0} = [dH/dT]_{dP=0} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (3.15)$$

が得られる。つまり,

$$\text{定積変化では } d'Q \text{ は全微分となり } d'Q = dU$$

$$\text{定圧変化では } d'Q \text{ は全微分となり } d'Q = dH$$

である。このように, 熱も定積とか定圧の条件が科せられれば, 全微分になることがある。

ここで, 2つの測定量, C_V, C_P を用いれば, 第一法則は

$$d'Q = C_V dT + \frac{C_P - C_V}{\beta V} dV \quad (3.16)$$

と書くことができる。ここで, 断熱過程 ($d'Q = 0$) という付加条件を付けると, 熱力学的自由度は減って1となり, (T, V) の間に

$$\text{断熱関係式: } C_V dT + \frac{C_P - C_V}{\beta V} dV = 0 \quad (3.17)$$

が成り立っていることがわかる。

問 断熱圧縮率

(注: ad は断熱的 adiabatic の略である)

$$\kappa_{\text{ad}} = -V^{-1}[dV/dP]_{d'Q=0}$$

は, 上の2つの比熱と2章の等温圧縮率 κ を用いて, $\kappa_{\text{ad}} = (C_V/C_P)\kappa$ で与えられることを示せ。
[ヒント: 上の断熱関係式から dT を dV で表し, これを2章の状態方程式の微分形 $dV = \beta V dT - \kappa V dP$ に代入して, dV と dP の比を求めればよい。これは後の章で第二法則から得られる結論を用いて, もっと簡単に求めることもできる。]

6章でみるように一般に $C_P > C_V > 0$ であるから, $\kappa > \kappa_{\text{ad}} > 0$ である。したがって, (V, P) 平面上に等温変化と断熱変化を P - V 曲線 (V が横軸) で表す場合

曲線の勾配 ($= \partial P/\partial V$) はいずれも負で, いつでも断熱曲線の方が傾きが大きい。

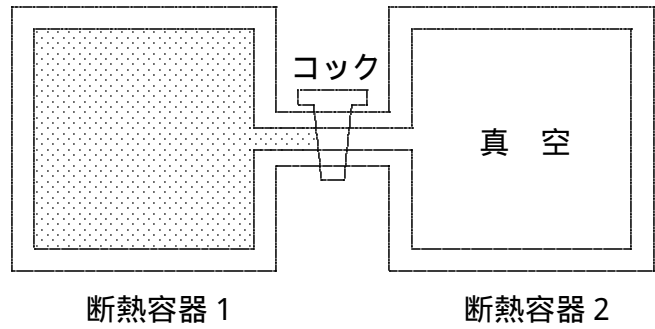
3.5 理想気体 (ジュールの法則)

熱力学では, ボイルの法則 ($PV = RT$) 以外に, ジュールの法則

$$\text{ジュールの法則: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.18)$$

すなわち「理想気体の内部エネルギーは温度だけで決まり, 体積にはよらない」を理想気体の要件として追加する。これは, あとで第二法則がわかってからは, ボイルの法則が成り立てば自動的に成り立つことが示されるのであるが, 歴史的にはゲイリュサック (GayLussac) とジュールによって実験的に発見された, 理想気体の重要な性質である。

ゲイリュサック-ジュールの実験 体積 V の2つの断熱容器の間をコックのついた細い管でつなぎ、一方には気体を入れ、一方は真空にしておく。コックを開けると気体は他方の容器の中にも広がり一様になるが、測定により温度は始めの温度と変わらないことがわかった。気体は全体として容器の外に対しては何も仕事をしていないから $d'W = 0$ 。



また断熱容器の中の変化だから $d'Q = 0$ 。したがってエネルギーの変化はなく、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad (3.19)$$

さらに実験結果として $dT = 0$ であることがわかったのであるから

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.20)$$

でなければならないことになる。²

実際には、断熱容器といえども気体の少々の温度変化に関わる熱くらいは十分吸収できるであろうという意味で、それほど信頼できる実験が行えたとは思えない。結果的には実験精度に関わりなく第二法則から導かれる正しい結論であったことから、なんとも幸運な実験であったとしか言いようがない。

この結果、定積比熱 $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ も温度 T だけの関数となる。エンタルピー $H = U + PV = U(T) + RT$ も温度だけの関数となるから、(1.15)により定圧比熱 C_P も温度だけの関数であり、理想気体では

$$C_P(T) - C_V(T) = R \quad (\text{定数}) \quad (3.21)$$

となる。[差は確かに定数であるが、それぞれは理想気体といえども定数ではなく、一般には温度に依存してよい。熱力学の範囲では、 $C_V = 3R/2$ などの結論は得られない。]

理想気体の断熱変化 断熱条件

$$d'Q = dU + PdV = C_V(T)dT + PdV = 0 \quad (3.22)$$

に状態方程式の関係 $P = RT/V$ を代入し、変数を両辺に分離すれば

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V(T)}{RT} dT \quad (3.23)$$

これを状態 1 から状態 2 まで積分して

$$\log V_2 - \log V_1 = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{RT} dT \quad (3.24)$$

²気体が何ら抵抗を受けることなく真空中に自由に押し拡がっていく過程を、自由膨張という。

となる。すなわち，断熱変化における体積変化は変化の前後の温度だけで決まり，

$$\Phi(T) = \exp \left[- \int^T \frac{C_V(T')}{RT'} dT' \right] \quad (3.25)$$

とおけば，変化の前後の体積の比は変化の前後の温度の関数の比

$$\frac{V'}{V} = \frac{\Phi(T')}{\Phi(T)} \quad (3.26)$$

の形で与えられることがわかる。もし，両比熱，したがって比熱比

$$\gamma = C_P/C_V \quad (3.27)$$

が定数とみなせるならば， $R/C_V = (C_P - C_V)/C_V = \gamma - 1$ だから

$$\frac{dV}{V} = - \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad (3.28)$$

したがって

$$(\gamma - 1) \log V + \log T = \text{constant} \quad TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (3.29)$$

これに $PV = RT$ を代入すれば，よく知られた以下の断熱変化の式が得られる：

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (3.30)$$

3.6 カルノーサイクル

サイクル（循環過程） 外部には変化が残っても，注目している系そのものは完全に元の状態へもどるような変化をサイクルという。サイクルは，これから何度も出てくる熱機関（エンジン）を抽象化した概念であると思えばよい。熱機関は，熱源から熱をもらってこれを外に対する仕事に変換する装置であるが，ダイナマイトのように「1回切りの使い捨て」ではなく，この作業を繰り返し永久に続けることができることが，その重要な要件である。

サイクルでは，その定義から

$$W(A \rightarrow A) + Q(A \rightarrow A) = U(A) - U(A) = 0 \quad (3.31)$$

これから，サイクルでは少なくとも $Q = 0$ のとき「 $(-W) > 0$ は不可能」すなわち外部に対して正の仕事をすることは不可能である。このことを

熱の供給を受けることなしに働き続ける熱機関（＝第一種永久機関）は
実現不可能である

という。

熱機関の立場からすれば，系が外部とやりとりする仕事は「外に対してする仕事を正」と約束する方が便利かもしれない。実際，熱工学の教科書なんかではそうなっている場合が多いように思わ

れる。これに対して物理や化学では、どちらかといえば物質、サイクルに用いられている作業物質の性質に興味があることが多いから、こちらの立場からは、物質のもつ内部エネルギーの変化の原因としては同格である仕事も熱も、「受け取る方向を正」と約束しておく方が便利であろう。

理想気体のカルノー（Carnot）サイクル 1モルの理想気体を作業物質として用いた以下のようなサイクルを考える。次章で「2つの熱源（高温の熱源と低温の冷却部）の間に働く理想的な可逆熱機関」のことをカルノーサイクルと呼ぶが、これが決して空想的なものではなく、理想気体の極限として現実的な具体例が存在することに意味がある。

1. 状態A 状態B：準静的等温膨張（温度 T ）
2. 状態B 状態C：準静的断熱膨張
3. 状態C 状態D：準静的等温圧縮（温度 T' ）
4. 状態D 状態A：準静的断熱圧縮

等温変化では「内部エネルギーが一定」
断熱変化では「仕事 = 内部エネルギーの変化」

を考慮すると（p.16の問およびp.19の関係を参照）

1. で外にする仕事 $|W_1| =$ 外から受け取る熱 Q
 $= RT \log(V_B/V_A)$
2. で外にする仕事 $|W_2| = U(T) - U(T')$
また、体積変化は $V_C/V_B = \Phi(T')/\Phi(T)$
3. で外から受ける仕事 $W_3 =$ 外へ放出する熱 $|Q'|$
 $= RT \log(V_C/V_D)$
4. で外から受ける仕事 $W_4 = U(T) - U(T')$ ($= |W_2|$)
また、体積変化は $V_D/V_A = \Phi(T')/\Phi(T)$

以上から³

$$\begin{aligned}
 1 \text{ サイクルで外に対してした正味の仕事} &= \text{閉曲線で囲まれた面積} \oint P dV \\
 &= |W_1| + |W_2| - W_3 - W_4 \\
 &= Q - |Q'|
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

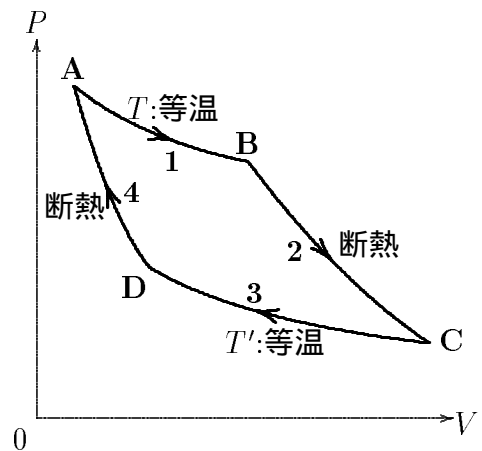
また、 $V_C/V_B = \Phi(T')/\Phi(T) = V_D/V_A$ より $V_B/V_A = V_C/V_D$, の等式を用いると

$$\frac{Q}{|Q'|} = \frac{RT \log(V_B/V_A)}{RT' \log(V_C/V_D)} = \frac{T}{T'} \tag{3.33}$$

したがって、

$$\frac{Q}{T} = \frac{|Q'|}{T'} \tag{3.34}$$

³ \oint は閉曲線に沿って1周積分することを強調するために用いられる記号である。



となる。ここで、熱機関の熱効率を以下で定義するのが自然であろう：

$$\text{熱効率 } \eta = \frac{\text{外部に対してした正味の仕事}}{\text{高温の熱源からもらった熱}} \quad (3.35)$$

今の場合

$$\text{カルノーサイクルの熱効率 } \eta_0 = \frac{Q - |Q'|}{Q} = 1 - \frac{T'}{T} (< 1) \quad (3.36)$$

となる。このように理想的なサイクルであっても熱効率を100%にすることは不可能である。熱機関には必ず「冷却部分」がないとオーバーヒートしてしまい、繰り返して働かせ続けることができないからである。強欲な資本家と言えども、買った石炭から熱の形で得たエネルギーの一部しか仕事に変えることはできなかった。それどころか初期の蒸気機関では90%以上が冷却と称して外界に捨てられ、嘗々と地球温暖化に励んできたわけである。次章では、不幸なことに2つの熱源の間で働く熱機関の熱効率は、さらに上の値よりも必ず小さくなることが示される。

4章 熱力学第二法則

ここでは、「放っておけばコーヒーがさめてしまう」という日常的な熱現象と、「熱効率 100%のエンジンは作れない」という工学的な宿命の共通性を定式化し、熱力学で最も重要な概念であるエントロピーと熱力学的温度を導入する。エントロピーは情報科学で使われるトレンドの情報エントロピーのいわば元祖であるが、ここではあくまでも身の回りの巨視的な系で発見された第二法則という経験法則に基づいて、状態量ではない熱に対応する状態量として定義される。

4.1 巨視的現象の方向性

自然界の巨視的現象は、生命体などの高級な構造を持った系でなくても、気体のようなごく単純な系においても、一般に時間的な方向性を持つ。

(例)

- (1) 気体の自由膨張 『気体は体積が増加する性質を持つ。』
- (2) 気体の混合 『2種類の気体は混ざり合う。』
- (3) 熱伝導 『熱は温度の高いところから低いところへ移る。』

いずれも、決して自然には逆の方向の現象は起こらない。この「自然に」という制約は、次節でもう少し一般化される。一方で、工学的な熱機関の研究から

- (4) 『一つの熱源だけで働き続ける熱機関は実現不可能である。』

らしいということが知られた。一見したところ全く無関係に思われるこれらの経験事実を結びつけたのが熱力学第二法則である。

4.2 可逆過程と非可逆過程

熱力学的変化が

何らかの方法で、外界への影響を含めて完全に元の状態にもどすことができるときこの変化は可逆であるという。必ずしも逆行可能、すなわち同じ経路を逆戻りできる必要はないが、もちろん逆行可能であれば可逆である。したがって

準静的過程は可逆過程である。

あとで「準静的でない過程で可逆な過程はない」という経験に基づき準静的過程と可逆過程は同一の内容を持つものとして扱われることになるが、定義はこのように異なる。

さて、非可逆変化(不可逆変化ともいう)は可逆変化の否定である。「何らかの方法で...できる」の否定は「どのような方法でも...できない」であるから

どのような方法でも、外界への影響を含めて完全には元にもどせないとき

非可逆であるという。ここでは、「自然に元にもどらない」だけでなく、何らかの人為的手段を使ってもそれを含めて元にもどすこと、すなわち何の証拠も残さずに、こっそりと元にもどすことができない、というところまで拡張されていることに注意しよう。

ここで問題になるのは「どのような方法でも...」である。「何らかの」であれば、何かうまいことと実例を見つけてしまえばよいのであるが、その逆は困ったことになる。数学ではこういう場合はちゃんと「集合」という概念があって、その「どの要素をもってしても...」を調べればよいのであるが、自然が相手の物理学ではそうはいかない。我々が「知っている限りのどの方法でも...」ではダメで、「まだ知らない方法まで含めてどの方法でも...」でなければならぬから、検証することは原理的に無理なのである。こういう場合には、物理学では「おそらくこれは正しいであろう」と思われる仮説というものを立て、それと矛盾しないかどうかで検証する立場をとる。これが自然科学と数学の分かれ道である。熱力学では、仮説よりももう少し信憑性のある原理を導入し、他の現象についてはそれと照らし合わせて矛盾しないかどうかで正しさを検証する、一種の公理系を構築することになる。

4.3 クラウジウスの原理

人類は昔から「熱が温度の低いところから高いところへ自然に移ることは絶対にない」ことを知っていた。そこで、このことは誰も否定できない自然界の大原理であると考え、
低温の熱源から高温の熱源に正の熱を移す以外に、他に何の痕跡も残さない
ようにすることはできない
をクラウジウス (Clausius) の原理という。あるいは、これは非可逆ということの定義そのものであるから
高温の熱源から低温の熱源に正の熱が移る現象は非可逆である
と言ってもよい。

4.4 トムソンの原理

これに対して、冷却部がなく文字どおりの熱源だけで働く熱機関を作ることができないという工学的な経験事実がある。おそらくこちらを知ったのはずっと新しく、早くとも蒸気機関が発明された産業革命以後であろう。これも火を使うことを知った人類が自然から負わされていた宿命であると考え、
一つの熱源から正の熱を受け取り、これを全て仕事に変える以外に、他に何の
痕跡も残さないようにすることはできない
をトムソン (Thomson) あるいはケルビン (Kelvin) の原理という。¹

¹ トムソンとケルビンとは同一人物である。業績をあげて有名になってから「なんとか卿」という称号をもらったのである。トムソンというのは、物理学史上だけでも何人も有名な人物が存在し、実際このトムソンさんも確か兄さんが同時代に同じような分野の研究を行っている。

「何の痕跡も残さない」とすることで、考えている過程がサイクルであることを前提にしている。したがって（ときどき見かけるのであるが）トムソンの原理を「熱を全部仕事に変えることはできない」とするのは誤りである。一回きりの使い捨てなら何でもできるはずである。（例を考えて見よ。）このサイクルであることを強調して、「ただ一つの熱源から正の熱を受け取って働き続ける熱機関」のことを第二種永久機関とよび、

第二種永久機関は実現不可能である

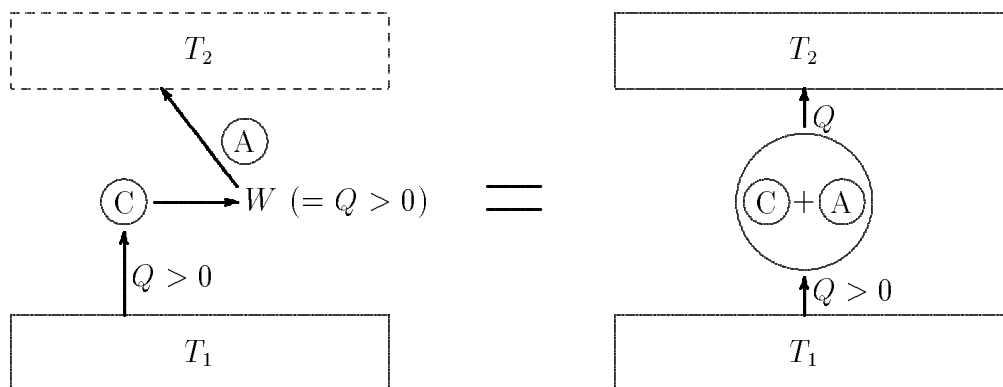
と言い換えて、オストワルド（Ostwald）の原理ということもある。

クラウジウスの原理とトムソンの原理の同等性 熱効率が100%の熱機関は作れないことを、上のトムソンの原理のように言うのければ、クラウジウスの原理とさほど遠くないことに気づくであろう。実際、両原理が同等であることを示すのは簡単である。この際、以下の経験事実を補助的に用いると容易である。

- A 「正の仕事を全部、熱に変えるサイクル（装置）は可能である。」
 （例えばジュールの実験装置のような、摩擦熱を利用した装置を作ればよい。）
- B 「正の熱の一部を仕事に変えるサイクルは可能である。」
 （既に発明され実用化されていた普通の熱機関でよい。）

1° 「クラウジウスが正しければトムソンも正しい。」これを示すためには、その対偶である「トムソンが正しくなければクラウジウスも正しくない。」ことを示せばよい。

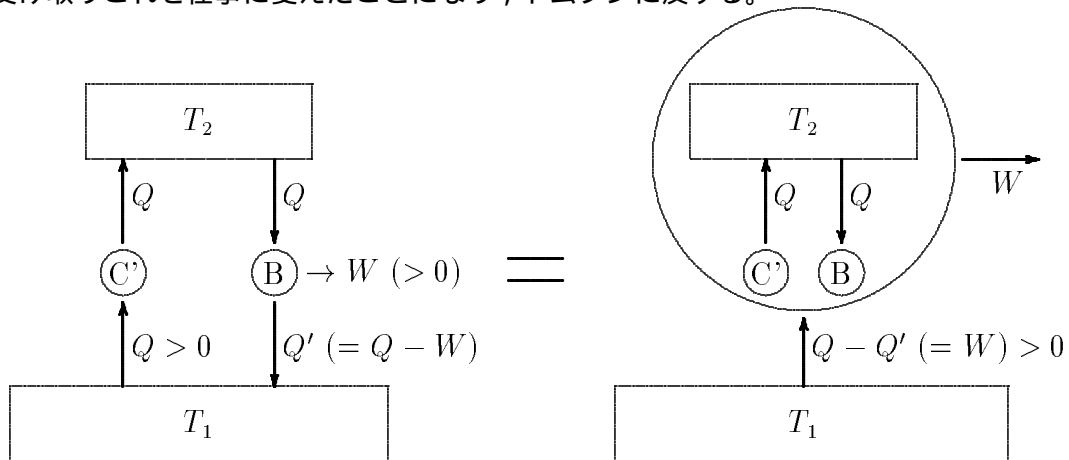
トムソンの原理に反するサイクルCがあったとして、これが低温の熱源 T_1 から受け取った熱 Q を全て仕事 $W (= Q)$ に変えたとする。これを A を用いて高温の熱源 T_2 に熱として移せば、サイクルC + A は低温の T_1 から高温の T_2 に正の熱 Q を移したことになり、クラウジウスに反する。



2° その逆「トムソンが正しければクラウジウスも正しい。」あるいはその対偶「クラウジウスが正しくなければトムソンも正しくない。」

クラウジウスに反するサイクルC'があったとし、これが低温の熱源 T_1 から高温の熱源 T_2 へ正の熱 Q を移したとする。この熱 Q を使ってサイクルBを動かし、その一部を仕事 W に変え、残り

$Q - W$ を T_1 に戻せば、サイクル「 $C' + B +$ 熱源 T_2 」は一つの熱源 T_1 から $Q - (Q - W) = W$ の熱を受け取りこれを仕事に変えたことになり、トムソンに反する。



以上で両原理は完全に同等であることがわかった。その場その場に応じて、便利な方を使えばよいのである。

4.5 非可逆現象

ある現象が非可逆であることを示すには、どちらかの原理に照らし合わせてみればよい。

「摩擦による熱発生は非可逆である。」

もしも可逆であれば、摩擦によって生じた熱を全て仕事に変える以外に何の痕跡も残さないようにできるから、トムソンの原理に反する。

「気体の断熱自由膨張は非可逆である。」

もし可逆であれば、他に何の変化も残さずに元の体積まで戻すサイクル C が存在する。ここでこれとは別に、準静的等温膨張した気体をこのサイクル C を利用し、圧縮して元の体積に戻せば、これは1つの熱源からもらった熱を仕事に変え、その後 C により元に戻っているから、トムソンの原理に反するサイクルとなる。(図は次ページ) そのようなサイクル C が存在すると仮定したことがそもそも間違いのもとである。

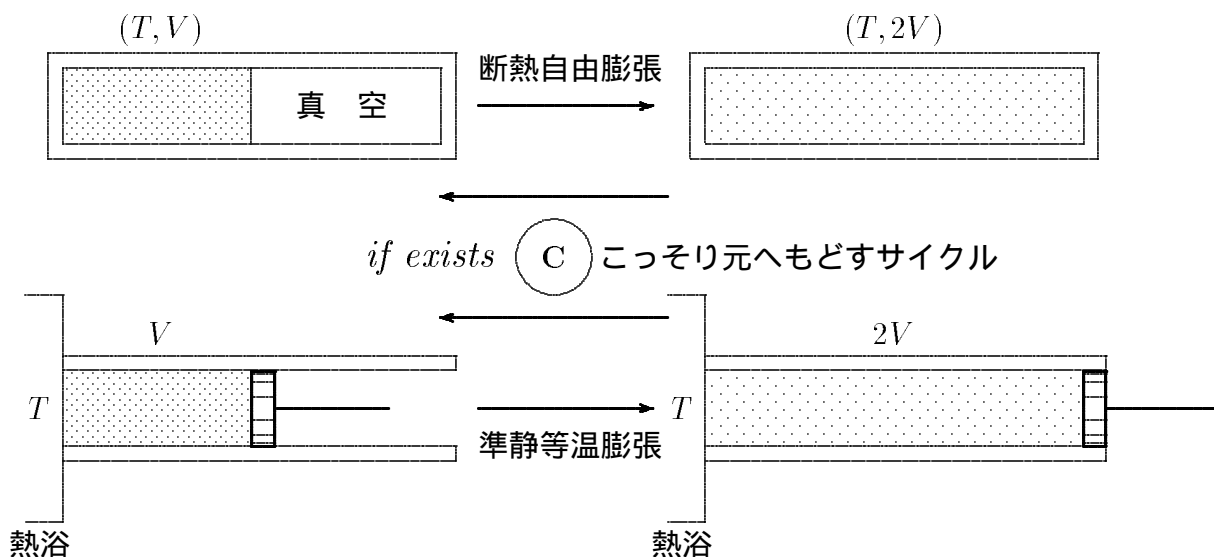
「準静的でない過程を含む過程は非可逆である」

巨視的な系で思い当たる非準静的変換は、必ず

- 1) 有限の温度差のもとでの熱伝導
- 2) 有限の圧力差のもとでの体積変化
- 3) 摩擦を伴う仕事(すなわち有限の速さの仕事)

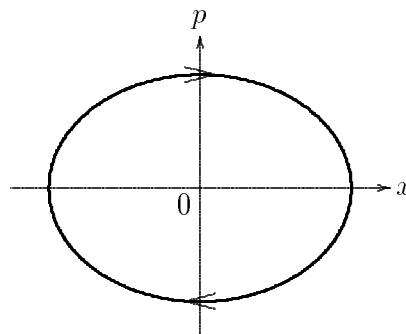
など、既に非可逆であることがわかった過程を含んでいる。したがって、(a) 『準静的でなければ可逆でない』(b) 『準静的過程は逆行可能だから可逆である』をあわせると

準静的変化 = 可逆変化



と結論することができる。内容的には同等であるが定義が異なるから、以後では場面に依じて意識的に便利な方を使い分けるか、あるいは講義では無意識のうちに混同して用いるであろう。

なお、摩擦のない純粋な力学過程は可逆であるが一般には準静的ではない。準静的というのは、力のつりあいをほとんど保ちながら無限にゆっくりと変化する運動のことを指しているからである。例えばバネにつながれた質点の振動を、座標を横軸、運動量を縦軸にした平面上（位相空間）の軌道で表現してみるとわかる。振動のどこから出発しても、楕円上を同じ時計回りの方向に回るだけで、この軌道を逆行することはない。この場合の準静的運動の軌道は楕円ではなく、運動量（速度）が殆ど0の横軸に沿った線分である。この場合は同じ線分軌道上を行ったり来たり順行・逆行をしている。



4.6 熱力学的温度

異なる温度の2つの熱源の間で働く可逆サイクルを、カルノーサイクルという。これは以下で理想的サイクルとして用いられるが、3.6で扱った理想気体の準静的変化を組み合わせたサイクルがその実例であり、理想と言っても架空の荒唐無稽なものではない。カルノーサイクルという概念が重要であるのは以下の点においてである。

順カルノーサイクルは外に対して正の仕事をし、逆カルノーサイクルは負の仕事をする

[可逆サイクルであるから、逆サイクルも存在する。もし逆カルノーサイクルがする仕事量が0であれば、これは低温の熱源から高温の熱源に正の熱を移すだけのサイクルとなり、クラウジウスに反

する。もし正であれば、これを熱に変えて高温の熱源に与えれば、やはりクラウジウスに反する。したがって逆カルノーサイクルが外にする仕事は負でなければならない。]

『何よこれ？当たり前のことじゃない？』と思うかもしれないが、実は重要な主張を含んでいるのである。すなわち

熱の移動を可逆（あるいは準静的）に行うためには、必ずその一部を仕事に変えることで「つりあい」を保ちながらでなければならない

と言っているのである。これは自由にではなく準静的に気体を膨張させるためには、ピストンを支えてほとんどつりあいを保ち、したがって外に対して仕事をさせながらでないときなかつたことに対応していると思えばよい。すぐあとで出てくるように、カルノーサイクルは熱効率最大の理想的熱機関であるが、それでも熱効率を100%にすることはできないのである。（カルノーの原理 4.8）

熱力学的温度 カルノーサイクルを用いれば以下のことを示すことができる：

任意の順カルノーサイクルが高温の熱源 T_2 から受け取る熱 Q_2 と、低温の熱源 T_1 へわたす熱 Q_1 の比は、2つの熱源の温度だけで決まり、以下の形になる（）：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\text{温度の関数 } f(T_2)}{\text{温度の関数 } f(T_1)} \quad (4.1)$$

[の証明は後ろの p.34 にあり。] これを用いて、 $f(T) \propto T$ となるように新しい温度を定義することができる。実例である 3.6 の理想気体のカルノーサイクルでは、ボイルの法則で決められた絶対温度を用いて

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (4.2)$$

であった。（注：3.6 では、 T_2, T_1, Q_2, Q_1 はそれぞれ $T, T', Q, |Q'|$ と書かれている。）そこで、再び「水の3重点を $T = 273.16$ 」と約束すれば、この新しい温度は理想気体のボイルの法則で決められていた絶対温度と同じものであることがわかる。しかしながらこの新しい定義は、理想気体であることやボイルの法則のような特定の法則にはよらない、普遍的なものであることが重要である。この温度を用いれば、同じ温度の組み合わせの2つの熱源の間で働くカルノーサイクルでは、その仕組みや作業物質が何であっても、熱効率は3章で得た結果(3.36)と同じで、

$$\eta_0 = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (4.3)$$

で与えられることになる。あとの4.8でこれが最大値であることが示される。

4.7 エントロピー

前節では熱源 T_1 を低温側と決め、こちらへわたす熱を Q_1 としたため、新しい温度を用いて等式(4.2)が成り立った。もし、2つの熱源を対等に扱い、どちらが高温である低温で

あると言わないときには、どちらの熱源からも熱は今までどおり 受け取る方向を正 と約束し、以後、 Q_1 の代わりに $-Q_1$ と書くことにすれば、

$$\text{カルノーサイクル(可逆サイクル)においては} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (4.4)$$

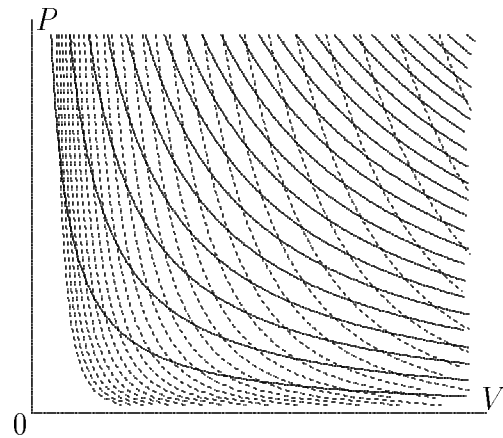
となる。これを拡張して、可逆サイクルが温度 $\{T_i\}$ の熱源と次々に接触して、各熱源から熱 $\{Q_i\}$ を受け取る時、以下の等式が成り立つことが予想される。(証明は p.35 にあり)

$$\text{一般の可逆サイクルでは} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (4.5)$$

あるいは、熱源の温度が連続的に変化し、各瞬間に微少な熱 $d'Q$ を受け取るとすれば

$$\text{可逆サイクルでは} \quad \oint_{\text{可逆}} \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.6)$$

これは、図のようにして平面を準静的等温曲線(実線)と準静的断熱曲線(破線)で表現すれば、任意の可逆サイクルは微小なカルノーサイクルに分割できることに対応する。



エントロピー 任意の閉じた経路に沿って積分が0になるということは、力学でいえば保存力の場に対応し、ポテンシャルが存在することになる。基準状態0(オー)を約束しておき、ある状態Aまで経路1に沿って可逆変化(したがって準静的変化)させたとする。このとき

$$\int_{0(\text{準静})}^A \frac{d'Q}{T} = S_A \quad (4.7)$$

は、経路に依存せず状態Aだけで決まる量、すなわち状態量である。これを記号 S で表して、エントロピーという。実際、状態Aから別の経路2を逆にたどって準静的変化で基準状態0まで戻せば、可逆サイクルとなり、

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{\text{経路1}} \frac{d'Q}{T} + \int_{\text{逆経路2}} \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.8)$$

準静的変化では逆行すれば積分は符号が変わるだけで

$$\int_{\text{逆経路2}} \frac{d'Q}{T} = - \int_{\text{経路2}} \frac{d'Q}{T} \quad (4.9)$$

であるから

$$\int_{\text{経路1}} \frac{d'Q}{T} = \int_{\text{経路2}} \frac{d'Q}{T} \quad (4.10)$$

となり，積分は経路によらない。このように状態量 S が定義されると，今度は状態 A から状態 B まで可逆変化するとき

$$\int_{A(\text{可逆})}^B \frac{d'Q}{T} = S_B - S_A \quad (4.11)$$

と書けることは，位置エネルギー（ポテンシャル）の性質と同じである。あるいは微小な可逆変化について

$$\frac{d'Q}{T} = dS \quad (4.12)$$

となる。すなわち

熱 $d'Q$ は一般に全微分ではないが，これを温度 T で割った量は全微分となり，状態量であるエントロピーの微小変化量に等しい。

つまり温度 T が積分分母（1章，p.5）である。これにより，少なくとも可逆変化（準静的変化）においては，外部から与えられる熱が，系の内部の状態量で表現できたことになり

$$\text{準静的変化では} \quad d'Q = TdS \quad (4.13)$$

となる。（参考：準静的仕事は $d'W = -PdV$ と表された。）特に断熱変化では文字通り $d'Q = 0$ であるから

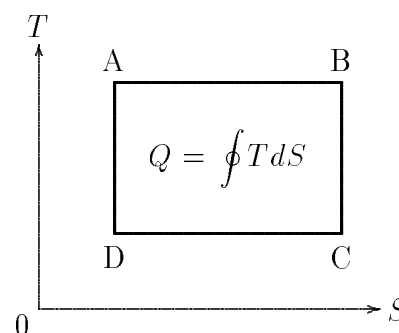
$$\text{準静的断熱変化では} \quad dS = 0 \quad (4.14)$$

したがって準静的断熱変化のことを等エントロピー変化とも言う。

図のように，準静的変化は (S, T) 平面上の曲線で表すことができ，系が受け取る熱はこの曲線と S -軸で囲まれる面積，サイクルであれば対応する閉曲線で囲まれた面積，

$$\text{可逆サイクルで受け取る熱} = \oint_C TdS \quad (4.15)$$

で表される。



4.8 クラウジウスの不等式

後ろ（p.35）にある等式(4.5)の証明でわかるように，非可逆過程を含む一般のサイクルにおいては $W = -\sum_i Q'_i > 0$ であり，この場合には不等式

$$\text{一般のサイクル:} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆のとき}) \quad (4.16)$$

が成り立つ。これをクラウジウスの不等式という。

カルノーの原理 例えば2つの熱源の間で働くサイクルの場合，高温の熱源 T_2 から熱 Q_2 を受け取り，低温の熱源 T_1 に熱 $|Q_1|$ を放熱するとすると，不等式は

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \leq 0 \quad (4.17)$$

となり，これからこのサイクルの熱効率について， $T_2 > T_1$ を考慮して

$$\text{熱効率 } \eta = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_2} \leq \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_0 \text{ (可逆サイクル)} \quad (4.18)$$

が示される。すなわち，熱効率はカルノーサイクルにおいて最大である。

ヒートポンプ式暖房 1 サイクルで電氣的な仕事 W を受け取り，温度 T_1 の室外から熱 $Q_1 (> 0)$ を汲み上げ， $Q_2 = Q_1 + W$ を温度 T_2 の室内へ供給したとすると，この場合のクラウジウスの不等式は以下となる：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{(-Q_2)}{T_2} = \frac{Q_2 - W}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

この場合の効率を，室内へ供給された熱 Q_2 と消費電力 W の比と考えれば，

$$1 < \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

である。室温 $T_2 \sim 300\text{K}$ ，温度差は $10 \sim 20\text{K}$ であるから，効率 1 の直熱型ヒーターに比べてけっこう効率がよいと考えられる。しかも順サイクルの熱機関としての効率が悪ければ悪いほど，逆運転したヒートポンプの効率はよくなるのである。

連続的変化の場合は

$$\text{クラウジウスの不等式 } \oint \frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0 \text{ (等号は可逆のとき)} \quad (4.19)$$

となる。 T_{ext} としたのは，この温度は考えている系の各瞬間の温度ではなくて，導いてきた過程をみれば明らかのように，熱 $d'Q$ をもらう相手の熱源の温度でなければならないからである。可逆サイクルすなわち準静的変化では常に温度のつりあい「 $T = T_{\text{ext}}$ 」が成り立っているから，わざわざ区別する必要がなかっただけである。もちろん，系の一様な温度 T が保証されている場合には，たとえこれが熱源の温度 T_{ext} と異なる場合であっても，系が受け取る熱を $d'Q$ とする限り， $TdS = d'Q$ としてよい。(ただし，p.36の注意を参照)

ここで，サイクルCとして

状態A (一般変化) 状態B (可逆変化) 状態A

を考えて，クラウジウスの不等式を適用すれば

$$\oint \frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} + \int_{B(\text{可逆})}^A \frac{d'Q}{T} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} + [S_A - S_B] \leq 0 \quad (4.20)$$

したがって

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} \leq S_B - S_A \quad (4.21)$$

あるいは微小変化において

$$\frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} \leq dS \quad (4.22)$$

4.9 熱力学第二法則

クラウジウスの不等式の最後の形，(4.22)において $d'Q = 0$ とおけば

$$\text{一般の断熱変化においては } dS \geq 0$$

が得られる。これを熱力学第二法則あるいはエントロピー増大則といい，

断熱変化（あるいは孤立系）では必ずエントロピーが増える方向に変化が起きると表現される。これが，この章の始めにふれた巨視的系における変化の時間的方向性を規定する，個々の現象にはよらない普遍的な表現である。

断熱変化ではない場合には，熱源は熱の供給・吸収を行っても常にそれ自身は熱平衡に保たれている（少々の熱の出入りでは変化しないことから，熱浴あるいは熱溜と呼ばれる）ため熱浴で起きている変化は準静的変化とみなすことができるから，

$$\frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} = -dS_{\text{ext}} \quad (= \text{熱浴のエントロピー変化}) \quad (4.23)$$

である。これを用いれば不等式(4.22)は

$$d(S + S_{\text{ext}}) \geq 0 \quad (4.24)$$

と，やはりエントロピー増大則の形に表現することが可能である。

非可逆性の判定 エントロピー増大則は次のように言い換えることもできる。

断熱系（孤立系）でエントロピーが増大する変化は非可逆である。

例1 理想気体の断熱自由膨張

真空に向かっていき膨張する場合，途中は温度が定義できるかどうかもわからない混沌とした状態であるが，変化の前後では温度が同じであった。そこで，変化の前後のエントロピーの差を計算するために，これとは別に連続に変化する準静的等温膨張を考えると

$$TdS = d'Q = dU(T) + PdV = C_V(T)dT + \frac{RTdV}{V} \quad (4.25)$$

ここで $dT = 0$ とおけば

$$\text{(準静等温変化で)} \quad dS = R \frac{dV}{V} = R d \log V \quad \Delta S = R \int_V^{V'} \frac{dV}{V} = R \log \frac{V'}{V} \quad (4.26)$$

したがって断熱自由膨張したとき ($V' > V$) には，確かにエントロピー差は $\Delta S > 0$ となり，非可逆であるということになる。

注：これに対して準静的等温過程では，膨張したときは外に対して仕事をした分だけ熱源から正の熱を受け取るため $\Delta S > 0$ ，逆に圧縮したときには正の熱を放出するため $\Delta S < 0$ となり，出入りした熱の正負に応じて，エントロピーは増えることも減ることもある。

例2 熱伝導

簡単のため二つの物体の熱容量は等しく、しかも定数 C であるとしよう。始めはそれぞれの温度が T_1, T_2 で、接触させたあと熱平衡に達したとき温度 T_f になったとする。このとき、熱力学第一法則（エネルギー保存則）より

$$C(T_f - T_1) = C(T_2 - T_f) \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (4.27)$$

変化の途中は、温度は一樣ではなく混沌とした状態である。そこで、変化の前後のエントロピー差を計算するため、例によって別の準静的変化を考える。例えば、それぞれの物体を隔離して別々に終温度 T_f まで準静的に変化させておいてから接触させる。あるいは、常に各物体の温度が一樣（一定ではない）に保たれるようにして少しずつ熱を移してもよい。このとき、 $d'Q_i = CdT$ を用いると、準静的変化では $dS_i = d'Q/T = CdT/T$ であるから、

$$\Delta S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T_f}{T_i} \quad (4.28)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \log \frac{T_f}{T_1} + C \log \frac{T_f}{T_2} = C \log \frac{T_f^2}{T_1 T_2} > 0 \quad (4.29)$$

となり、いきなり二つの物体を接触させたあとに起きる熱伝導過程は非可逆であるということになる。[不等式：算術平均 $(T_1 + T_2)/2 >$ 幾何平均 $\sqrt{T_1 T_2}$ を用いた。]

4.10 カラテオドリの原理

(1) 2変数の場合 任意の関数 $A(x, y), B(x, y)$ を係数とする微分形、

$$d'Q = A(x, y) dx + B(x, y) dy \quad (4.30)$$

は必ずしも全微分ではないが、

$$\frac{d'Q}{T(x, y)} = \frac{A(x, y)}{T(x, y)} dx + \frac{B(x, y)}{T(x, y)} dy \quad (4.31)$$

を全微分にするような関数 $T(x, y)$ (積分分母 1.2, p.5) が必ず存在する。すなわち、 $d'Q = 0$ を満たす (x, y) の全体は、各点で一意的に与えられる勾配

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{A(x, y)}{B(x, y)} \quad (4.32)$$

を次々に繋いでいって得られる曲線を形成する。出発点を変えて得られるこの曲線群を

$$S(x, y) = \text{constant} \quad (4.33)$$

と表すことにすると、この微分形は

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy = 0 \quad (4.34)$$

これが $d'Q = 0$ に対応していることから，双方での dy/dx の表式を等しいとおくと

$$A(x, y) / \frac{\partial S}{\partial x} = B(x, y) / \frac{\partial S}{\partial y} \quad (4.35)$$

この量を $T(x, y)$ とおけば， $A = T\partial S/\partial x$ ， $B = T\partial S/\partial y$ だから，以下のように書ける：

$$\frac{d'Q}{T} = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy = dS \quad (4.36)$$

(2) 3変数以上の場合 2変数の場合から予想できるように

$$d'Q = \sum_i A_i(x_1, x_2, \dots) dx_i = 0 \quad (4.37)$$

が曲面群

$$S(x_1, x_2, \dots) = \text{constant} \quad (4.38)$$

を形成することが，積分分母が存在する必要十分条件である。これは

どの点においても，そのいくらでも近くに（任意の点の任意の近傍に）

$$d'Q = \sum_i A_i(x_1, x_2, \dots) dx_i = 0 \quad (4.39)$$

の条件のもとでは到達できない点が存在する

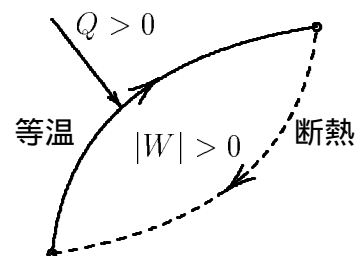
と表現される。曲面群が形成されれば， $dS = 0$ で到達できるのは同じ曲面上の点だけであり，その外側の点はいくら近くても別の曲面上の点であるからである。これを熱力学の言葉を用いて表現したのが，カラテオドリ（Carathéodory）の原理である：

系の全ての熱平衡状態には，そのいくらでも近くに，その状態から断熱過程では到達できない状態が必ず存在する。

このとき積分分母が必ず存在し，これを熱力学的温度に，これで割ることにより得られる全微分となる量をエントロピーに，対応させることができる。そこで，この原理も先のクラウジウスあるいはトムソンの原理と同等な，この自然界で成り立つ基本原理としようというわけである。両原理との同等性を示すことはやめ，ひとつだけ例を挙げておこう。

与えられた状態から，外部に正の熱を放出しながら準静的等温過程で到達する状態は，元の状態から断熱過程では到達することはできない。

（証明）もしそのような断熱過程が存在するとすると，これと元の準静的等温過程の逆行過程をつないでサイクルを作れば，これは等温過程で受け取った正の熱を，（2本の曲線で囲まれた部分の面積に対応する）正の仕事に変えるサイクルになり，トムソンの原理に反することになる。

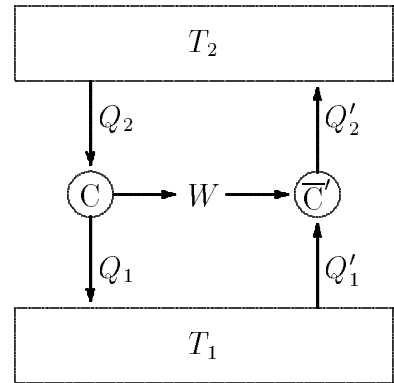


注：カルノーサイクルの熱効率の式 $\eta_0 = (T_2 - T_1)/T_2$ において，もしも冷却部の温度が $T_1 = 0$ であれば熱効率 100% となり，ケルビンの原理は成り立たない。カラテオドリの原理においても，絶対零度に到達することが可能であれば，これを經由して一つの断熱曲面上の状態から任意の状態まで断熱過程で行き着けることを示すことができる。この意味で『絶対零度には到達できない』ことを前提にしておかなければならないことが予想されよう。 「7.5 熱力学第三法則」

(4.6 の 証明)

(1) Q_1, Q_2 は T_1, T_2 と，順カルノーサイクル C が外に対してする仕事 W だけで決まり，サイクルの仕組みや作業物質が何であるかにはよらない。

[同じ仕事 W をする 2 つのカルノーサイクル C, C' があるとなれば，C のした仕事 W を用いて C' の逆サイクル \bar{C}' を運転すれば， $Q'_2 = Q_2$ (したがって $Q'_1 = Q_1$) でない限り，クラウジウスに反する。 $Q_2 - Q'_2 < 0$ は不可能であり， $Q_2 - Q'_2 > 0$ なら非可逆サイクルであるから。]



(2) このとき比 Q_2/Q_1 は W にはよらない。

[同じサイクル n 個を並列に並べて一つのカルノーサイクル (並列エンジン) とすれば明らかに

$$Q_2(T_1, T_2, nW) = nQ_2(T_1, T_2, W)$$

$$Q_1(T_1, T_2, nW) = nQ_1(T_1, T_2, W)$$

であり，両辺の比をとれば右辺には n は現れない。これが任意の n に対して成り立つためには，比 Q_2/Q_1 は W を含んでいてはならず， T_2, T_1 だけで決まる以下の形になる：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(T_2, T_1) \quad]$$

(3) $F(T_2, T_1) = f(T_2)/f(T_1)$ の形である。

[2 つの熱源の間に別の温度の熱源 T をはさみ， T_2 と T, T と T_1 の間にそれぞれ，カルノーサイクル C, C' を働かせ，C が T にわたす熱と C' が T から受け取る熱が等しく Q であるようにすると，熱源 T は結果的には元に戻ってしまうから「C + C' + 熱源 T 」で一つのカルノーサイクルとなり，

サイクル C において $Q_2/Q = F(T_2, T)$

サイクル C' において $Q/Q_1 = F(T, T_1)$

C + C' + T において $Q_2/Q_1 = F(T_2, T_1)$

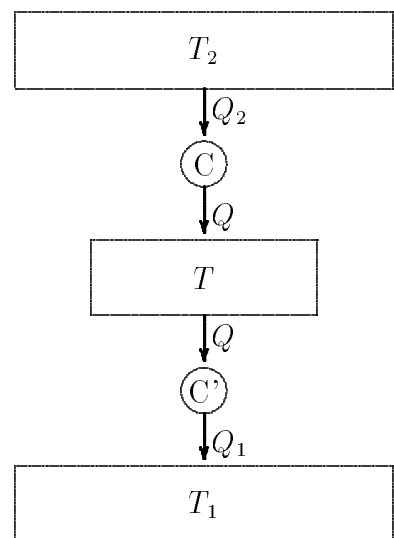
これから，任意の T に対して

$$F(T_2, T) F(T, T_1) = F(T_2, T_1)$$

でなければならない。これを満たすのは

$$F(T_2, T_1) = f(T_2)/f(T_1)$$

の形の関数に限る。]



(等式(4.5)の証明)

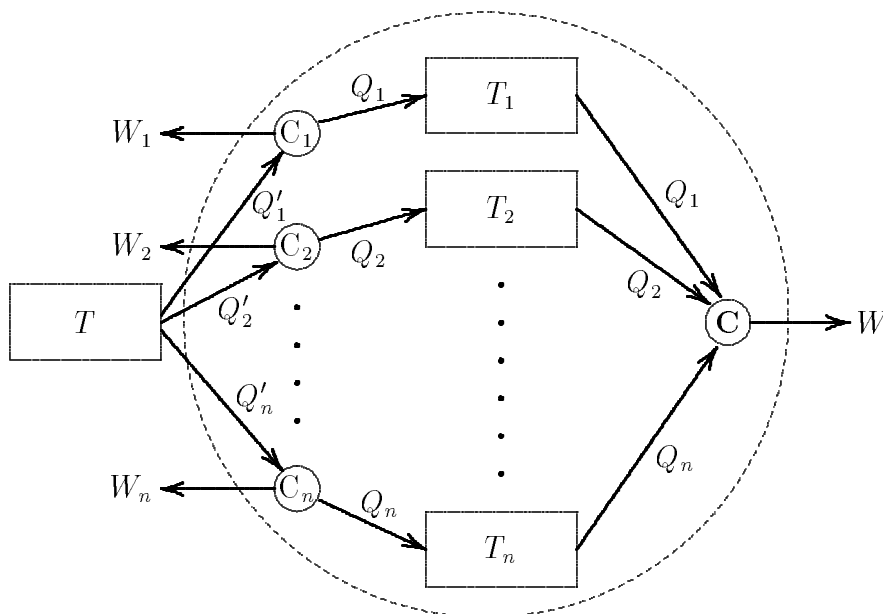
可逆サイクルCは、熱源 T_i から熱 Q_i を受け取ったとする。このとき、別にもう一つ温度 T の熱源を用意して、熱源 T と T_i の間にカルノーサイクル C_i を働かせ、熱源 T から熱 Q'_i を受け取り、熱源 T_i に熱 Q_i を戻してやる。このとき、各カルノーサイクル C_i について

$$\frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q'_i}{T}$$

したがって

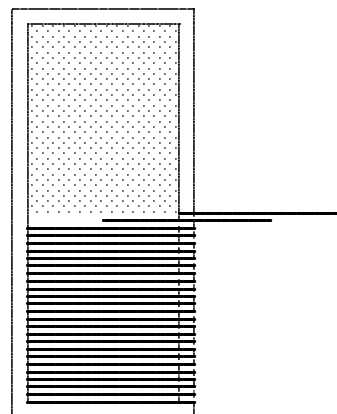
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \frac{1}{T} \sum_i Q'_i \quad (*)$$

各熱源 T_i は供給した熱 Q_i を戻してもらい元へもどるから、 $C + \{T_i\} + \{C_i\}$ を合わせたもの(図で大きな円で囲んだ部分)は可逆サイクルであり、一つの熱源 T から熱 $\sum_i Q'_i$ を受け取り、外に対して正味の仕事 $W' = W + \sum_i W_i = \sum_i Q_i + \sum_i (Q'_i - Q_i) = \sum_i Q'_i$ を行っている。もし $W' > 0$ ならトムソンの原理に反し、 $W' < 0$ なら正の仕事をすべて熱に変えたことになるから非可逆であり、可逆サイクルであることに反する。したがって $W' = 0$ であり、(*)により $\sum_i Q_i/T_i = 0$ となる。



(付録) え?『準静的・断熱・等温・非可逆過程?』

断熱シリンダの中に体積にして半分の位置まで、無限小の厚さの仕切り板をびっしりと積み重ねて入れておき、残りの半分には理想気体を入れておきます。この仕切り板を、内側(気体に接している方)から1枚ずつ、気体が回り込んでくる隙を与えることなく、すばやくパッと引き抜きます。しばらくして平衡に達してから、次の板をパッと引き抜きます。こうして仕切り板を全部引き抜いて気体の体積が2倍になる過程は何過程でしょう?



- (1) 体積は無限小ずつ変化し、各瞬間は熱平衡ですから、もちろん準静的です。
- (2) 断熱シリンダなんですから、断熱変化です。
- (3) 圧力は板に垂直で板を抜くのに力はいらぬから、仕事の出入りはありません。
- (4) したがって内部エネルギーは変わりませんから、温度も不変で等温変化です。

この気体の変化を (P, V) 平面上の曲線で表してたらどうなりますか？

これは10年ほど前に学生から持ち込んで来られて、「よくぞ考えた」と立ち往生した意地悪質問である。確かにこの場合、 (P, V) 平面上に描かれた等温曲線 ($PV = RT$) 上を移動していく。つまり、各瞬間の状態は熱平衡状態の量で表現でき、準静的に見える。しかし、断熱系でエントロピーが増えている ($\Delta S = R \log 2 > 0$) から、明らかに非可逆である。実際、仕切り板を差し込んで元に戻していくときには、1枚1枚の板の切り口にかかる圧力による力は無限小であるが、板を全部合わせて積分すると有限な仕事が必要になる。

一気に体積を2倍にする自由膨張は準静的ではなく、いわば「平面の外を通過して」点 (P, V) から点 $(P/2, 2V)$ までジャンプするであろう。今の場合も同じで、無限小のジャンプは平面の外を通過しているのだ、としか言いようがなく、「準静的」であるが可逆でない例である。実際、準静的過程を「常に熱平衡状態の量で記述できる無限小変化の積み重ね」として定義すると、可逆の集合との包含関係は、このノートで説明した状況 (準静的 = 逆行可能可逆) とは逆になり

$$\text{準静的過程} \quad \text{可逆過程} \quad (4.40)$$

である。上の例は、この包含関係の表皮1枚の境界部分にのついた意地悪な例と言えよう。

また、熱伝導の例において、2つの物体それぞれの温度は常に一樣になるように保ちながら、ほんの一瞬ずつ接触させることにより、少しずつ熱を移す場合にも同じことがいえる。各部分は常に平衡に保たれていることから、このような場合も「準静的」と呼ぶことが多い。(6.3 局所平衡の仮定) しかしながら、これは明らかに非可逆過程の典型であった。

実際に準静的過程をこのように定義して書かれた教科書 (例: キャレン『熱力学』吉岡書店, 翻訳74ページ参照) もあるし、大学院入試問題などではあまり気にせずに「準静的に何々すると...」と書かれていることも多いから注意を要する。

頭の混乱を招く同じような例がある。系の内部で拡散や化学反応などの非可逆現象が起きているが、常に一樣な温度 T が定義できるような非可逆系では、「各瞬間に系の温度と等しい温度の熱源に接触している」という特別な場合を考え、これに対して不等式(4.22)を適用すれば

$$d'Q \leq TdS \quad (4.41)$$

と書くことができるため、等式(4.13)と混同して疑問に思うことがあるかもしれない。物理化学の教科書などでこの形の不等式に出会ったときには、この注意を思い出してほしい。

熱力学の教科書の場合、特にこうした立場の違いが目立つように思う。要するに独学するときには頭を柔軟にすることだ。

5章 熱力学関数

実際の熱力学的現象を扱うには、エントロピー以外に、条件に応じていくつかの便利な状態量を使い分ける必要がある。すでにでてきた内部エネルギー、エンタルピーに加えて、2種類の自由エネルギーが定義され、これらをあわせて熱力学関数という。

5.1 いろいろな熱力学関数

(0) エントロピー $S(U, V)$

熱力学第一法則： $d'Q = dU - d'W$

T, P が一様な準静変化： $d'W = -PdV, dQ = TdS$

$$\text{この2式より} \quad : \quad TdS = dU + PdV \quad (5.1)$$

この式のことを「熱力学第一法則」と書いてある教科書もあるが、正確にはそうではなく、これは状態量であるエントロピーの定義式である。熱力学第一法則は、あくまでも熱まで拡張した「エネルギーの保存則」を表す上の第一式のことである。エントロピーは可逆的な熱のやりとりという着想から発見されたが、いったん状態量として定義されてしまえば、熱とは無関係に他の既に知られている系の熱力学変数を用いて表すことができる。すなわち、熱力学的自由度は2であったから、 (U, V) を独立変数とすると

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (5.2)$$

(1) 内部エネルギー $U(S, V)$

逆にエントロピーを独立変数と考えれば、(5.1)は

$$dU = TdS - PdV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (5.3)$$

(2) エンタルピー $H(S, P)$

$H = U + PV$ とし、 (S, P) を独立変数とすれば、 $dH = dU + PdV + VdP$ より

$$dH = TdS + VdP \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (5.4)$$

ルジャンドル(LeGendre)変換 独立変数 (x, y) の関数、 $L(x, y)$ があって、その微分形

$$dL = X(x, y)dx + Y(x, y)dy \quad (5.5)$$

が与えられているとする。このとき、独立変数を x から微係数である X 、すなわち

$$X(x, y) = \left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)_y, \quad dX = L_{xx}dx + L_{xy}dy \quad (5.6)$$

に換えると, x はこれを介して (X, y) の (陰) 関数だから

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X dy \quad (= \frac{1}{L_{xx}}dX - \frac{L_{xy}}{L_{xx}}dy) \quad (5.7)$$

したがって

$$\begin{aligned} dL &= Xdx + Ydy = X\left[\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X dy\right] + Ydy \\ &= X\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y dX + \left[X\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X + Y\right] dy \\ &= \frac{X}{L_{xx}} dX + \left[-\frac{L_{xy}}{L_{xx}}X + Y\right] dy \end{aligned} \quad (5.8)$$

となり, このままで係数は何とも見通しの悪い複雑な形をしていて, どうてい使いのものにはならない。このとき, 従属変数の方も新たに

$$(\text{ルジャンドル変換}) \quad L' = L - xX \quad (5.9)$$

と換えてしまえば, $dL' = dL - x dX - X dx$ を用いて

$$dL' = -x dX + Y(x(X, y), y) dy \quad \left(\frac{\partial L'}{\partial X}\right)_y = -x, \quad \left(\frac{\partial L'}{\partial y}\right)_X = Y \quad (5.10)$$

と, 非常にすっきりした形にすることができる。

(3) ヘルムホルツ (Helmholtz) 自由エネルギー $(S, V) \rightarrow (T, V)$, $F = U - TS$ より

$$dF = -SdT - PdV \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (5.11)$$

(4) ギブス (Gibbs) の自由エネルギー $(S, V) \rightarrow (T, P)$, $G = U - TS + PV$ より

$$dG = -SdT + VdP \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (5.12)$$

— いったい何が『自由』なのよ?! — 温度 T が一定のとき ($dT = 0$), $dF = -PdV = d'W$ である。すなわち, 内部エネルギーを $U = F + TS$ と書いたとき, F は温度一定の条件下で仕事として取り出すことが可能な『自由な』エネルギー, これに対して TS は温度を維持するために使われており, 取り出すことのできない『束縛』されたエネルギー, と読むことができる。エントロピー概念が確立された現在では, この束縛エネルギーの方は捨てられ, 相棒の『自由』エネルギーだけが生き残っているのである。だとすれば, ルジャンドル変換など持ち出さなくても (温度は知っているとして) エントロピーを知る前に以下のようにして自由エネルギーを導入することができる:

等温系が外部から仕事を受けて状態が変化するとき, 受け取る仕事の総量は変化の過程 (経路) にはよらず, 始状態 A と終状態 B だけで決まる。

すなわち, 状態が与えられれば決まる量 F があって, 状態が A から B まで変化するとき

$$\text{等温系が外部から受けとる仕事} \quad W(A \rightarrow B) = F(B) - F(A) \quad (5.13)$$

微小変化に対して, これを

$$d'W = dF \quad (5.14)$$

と表し，

一般に系が外から受け取る仕事は変化の経路によるため全微分ではないが，等温系で起きる変化では，ある量 F の全微分になる。

つまり，内部エネルギーが孤立系（断熱系）における仕事に関する全微分として導入されたのと全く同様にして，等温系における同様の量が存在することを認めれば，これがヘルムホルツ自由エネルギーである。（実際この部分は，内部エネルギーについて書いた部分を『カットアンドペースト』で運んできて，「孤立」を「等温」に， U を F に置換して整形しただけである。）

ギブス-ヘルムホルツの関係式 したがって，自由エネルギーと内部エネルギーは，結果的にはエントロピーを介さずに直接に関係づけることが可能である：

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V \quad (5.15)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P \quad (5.16)$$

例については p.83。これは統計力学でも利用される（カノニカル統計集団）。

5.2 マクスウェル関係式

1章2節でふれたように，多変数の微分形

$$dL = A(x, y, \dots)dx + B(x, y, \dots)dy + \dots \quad (5.17)$$

が全微分であるための必要条件は

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad \left(= \frac{\partial^2 L}{\partial x \partial y} \right) \quad \text{etc.} \quad (5.18)$$

である。（全ての対について要請すれば必要十分条件）これを前節で定義された4つの熱力学関数——わかっている状態量から定義された実在する関数——の微分形に適用する：

$$(1) \quad dU = TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (5.19)$$

$$(2) \quad dH = TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (5.20)$$

$$(3) \quad dF = -SdT - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5.21)$$

$$(4) \quad dG = -SdT + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.22)$$

これをマクスウェル(Maxwell)関係式という。特に下の2つは，右辺がよく知られた状態方程式 $V = V(T, P)$ が分かれば計算できる量になっており，有用である。

注：新しい関係式が与えられたため，熱力学的自由度が減ってしまうと考えるはならない。マクスウェル関係式のの一つ一つは，よく見ると従属変数の間の関係であって，決してそれぞれの場合の

独立変数の間の関係を与えているのではないからである。新しい状態量が導入されても、それは既に知っている変数の組み合わせであるから、熱力学的自由度が増えるわけではない。あるいは、新しい状態変数が導入されたら、それに応じて関係式が一つ科せられるため、自由度の増加にはならないと言ってもよい。要するに今まで見えにくかった変数の間の関係式が、見通しよく見つけられるようになったということである。それにしても、エントロピーの圧力依存性が体積の温度依存性、つまり熱膨張率で与えられるということは意外に思えるかもしれない。裏を返せば、エントロピーはそれ以上のものでもそれ以下のものでもなく、恐れずに足りずということだ。

(例1) 理想気体のジュールの法則 $dU = TdS - PdV$ より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\ &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T^2\left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (5.23)$$

したがって、もし状態方程式が、ボイルの法則がそうであるように $V = f(P/T)$ の形をしておれば、 $V = \text{一定}$ のとき $P/T = \text{一定}$ であるから

$$\text{ジュールの法則：} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

が第二法則の帰結として導かれる。

(例2) 両比熱の差、また一般に $C_P > C_V$ であること。

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = \frac{TV\beta^2}{\kappa} \quad (> 0) \end{aligned} \quad (5.24)$$

固体や液体の場合、定積比熱の直接測定は、気体の場合と異なり体積を一定に保つべき容器の熱膨張も同程度であって無視できないため、困難である。ここで得られた関係式を使えば、原理的には定圧比熱、熱膨張率、等温圧縮率という比較的測定の容易な量によって与えられることになる。 $(\kappa > 0)$ については 6.2 の例2, p.54)

(例3) 比熱の表現：以下は、よく使われる表式である。

$$C_V = [d'Q/dT]_{dV=0} = [TdS/dT]_{dV=0} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.25)$$

$$C_P = [d'Q/dT]_{dP=0} = [TdS/dT]_{dP=0} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (5.26)$$

例えば

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial S}{\partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial V} = T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial P}{\partial T} = T\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$$

理想気体はもちろんであるが、圧力 P が温度 T の一次式の形、 $P = f_1(V)T + f_2(V)$ の形であれば、比熱 C_V は温度だけで決まることになる。

5.3 ジュール-トムソン効果

ゲイリュサック-ジュールの実験 (3.5) は、「内部エネルギーを一定にして体積を変化させたところ、温度が変わらなかった」すなわち、直接的には

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \quad (5.27)$$

を確認しようとしたものと言える。これは1.2の(5) (p.6) で得た公式(ii)を適用して

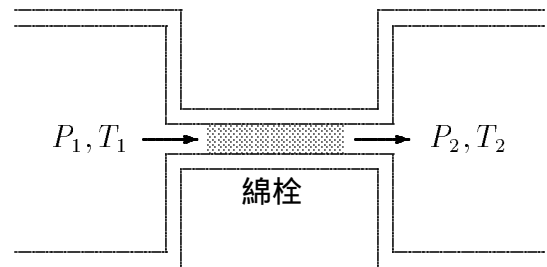
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1 \quad (5.28)$$

および、公式(i)より $(\partial V/\partial U)_T = 1/(\partial U/\partial V)_T$, また $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / C_V = [P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V] / C_V = \frac{P - \gamma T}{C_V} \quad (5.29)$$

となり、前節の例1により理想気体では0である。($\gamma = (\partial P/\partial T)_V$ は圧力係数) しかしながら、有限量の気体を使った実験では、断熱容器といえども容器の熱容量は気体のそれに比べて無視できず、少々の熱発生があっても容器に吸収されてしまい、温度は変わらないであろう。そこでこの難点を避けるため大量の気体を用いること、すなわち気体を流しっぱなしにして改善することを試みたのが、ジュール-トムソンの実験である。

ジュール-トムソンの実験 入り口側を圧力 P_1 , 温度 T_1 , 出口側を P_2 , T_2 に保ち (= 広い意味での準静的過程) , 途中を両側の圧力差を保つために堅い綿栓を詰めた管で連結して気体を流しっぱなしにし、定常状態 (時間的に変化しない状態) を維持する。容器との間にたとえ熱のやりとりがあっても、定常になった段階では考慮する必要はなく、完全な断熱変化と考えることが可能である。こうして温度変化を測定する。



1モルの気体が一方から他方へ押し入れたときに気体が受けた仕事は (圧力 P_1 で体積 V_1 だけ押し込まれ、圧力 P_2 で体積 V_2 だけ押し入れたのであるから)

$$P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (= U_2 - U_1) \quad (5.30)$$

であり、断熱変化だからこれが内部エネルギーの変化量 $U_2 - U_1$ に等しい。したがって

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad H_1 = H_2 \quad (5.31)$$

となり、この変化は等エンタルピー変化である。したがって、測定したのはエンタルピー一定の条件で圧力を変えたときの温度変化

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (5.32)$$

である。これをジュール-トムソン係数という。上の場合と同様にして

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1 \quad (5.33)$$

より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / C_P = [T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V] / C_P \quad (5.34)$$

したがって

$$\text{ジュール-トムソン係数} \quad : \quad \mu = \frac{V(\beta T - 1)}{C_P} \quad (5.35)$$

の関係が得られる。 $(\beta = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P)$ は熱膨張率)理想気体では $\mu = 0$ であるが、実在気体については測定の結果、一般に低温では $\mu > 0$ 、高温で $\mu < 0$ となることがわかった。 μ の符号が変わる温度を逆転温度といい、例えば水素ガスで200K程度である。 $\mu > 0$ の場合、 $\Delta P < 0$ のとき $\Delta T < 0$ だから

気体を圧力の低いところへ噴出させると温度が下がる

これをジュール-トムソン効果といい、逆転温度が比較的高いアンモニア、フロンガス、同代替ガスなどを用いてエアコンなどの冷却装置に利用されている。

問 理想気体の等エンタルピー変化におけるエントロピー変化量を求めよ。

[$dH = TdS + VdP = 0$ より、 $dS = -(V/T)dP = -R(dP/P)$ 、したがって $\Delta S = -R \log(P_2/P_1)$]

(注)ジュール-トムソン過程は「準静的」断熱変化にもかかわらずエントロピーが増えていることに注意。(p.36)

5.4 熱放射 (光子気体)

金属などでできた物体の温度を上げると、温度が上がるにつれ遠赤外線、赤外線から赤、橙、黄、... と光を発するようになる。これを熱放射という。物質を構成する分子の熱振動がアンテナ電流となって電磁波が放射されるのである。全ての波長の電磁波を吸収したがつて放射できる¹理想的な物体を黒体といい、これによる熱放射を黒体放射ともいう。19世紀末のヨーロッパ、とりわけプロシアにおいて鉄の生産が飛躍的に向上し、溶鉱炉の開発の要求に伴って盛んに研究が進められ、20世紀初頭に量子論を生み出すに至るといふ、現代科学史上重要な役割をはたした現象である。

山にある洞穴の中を覗くと中は真っ暗である。これは、入り口から入った光が洞穴の壁で乱反射されて再び出て来ることができず、全ての光が吸収されてしまうからである。あるいは深い真っ

¹反射と吸収は全く裏腹の関係である。外からの光(電磁波)を全て吸収できる黒体は反射率0である。反射率は物質の屈折率を用いて、外から物質へ入るときと物質内から外へ出るときとは、完全に同じ形で書ける。したがって反射率0の黒体は、内から出ていこうとする全ての電磁波を表面で逆反射することなく外へ向かって完全に放射することができる。

直ぐな井戸の底から空を眺めれば夜と同じで星が見える(そう)。——明治の始めにドイツへ留学した日本の学者が、ある研究室で『黒体を見せてやろう』といわれて金属製の器をわたされた。器に開けられた小さな穴から中を覗いてみたが何も見えない?『そう、何も見えない。それが黒体だ。』夏目漱石の作品のどこかに『大学で光の圧力を測っている』という先生が出てくる。首吊りの力学を論じる寒月君だと思っていたが見つからなくなってしまった。(追記: どうやら、野々宮さんだったようだ。)日本でも明治の初期にはそういう現代物理学の実験が始まっていたのだ。

この空洞のある器を熱していくと、今度は全ての波長の電磁波を放射できるようになる。そこで、空洞に閉じこめられた電磁波(あるいは光子の気体)を考え、そこに開けられた小さな穴から噴出してくる光子気体を黒体放射の代理とし、空洞放射という。

さて、温度 T の器でできた空洞に「閉じこめられた」電磁波の熱的性質を考察してみよう。実は、電磁波は閉じこめることはできず、器の表裏両面のあらゆる部分から内外へ向かって放射される。つまり普通の分子気体とは異なり、器の中の光子の数は一定には保たれず、体積が一定であってもその密度(単位体積あたりの光子の数)は温度によって異なる。しかしながらこの「光子気体」という考えは、後になってプランク(Planck)の光量子仮説、次いでアインシュタイン(Einstein)の光子説が出されて初めて理解されるようになったものである。19世紀にはあくまでも空洞内の連続体である電磁場の熱力学的性質として

(a) エネルギー密度は温度だけで決まる: $U/V = u(T)$

(b) 圧力(放射圧)も温度だけで決まり $P = u/3$ (注: 分子気体では $P = 2u/3$)

の2つの事実が知られていた。(電磁波は電場・磁場の波であって運動量を運び、壁に吸収あるいは壁から放射される際にはその反跳として放射圧をおよぼす。)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad (5.36)$$

一方

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{U}{V} = u \quad (5.37)$$

より

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T} \quad (5.38)$$

両辺の積分を実行して

$$\log u = \text{constant} + 4 \log T \quad u = \alpha T^4, \quad C_V = 4\alpha T^3 (\text{単位体積あたり}) \quad (5.39)$$

(α は比例定数)となる。空洞容器の小さな穴(あるいは温度 T の黒体の表面)から単位時間・単位面積あたりに放射されるエネルギー流はエネルギー密度 u に比例し(比例定数は光速度を c とすると $c/4$ であるが、この形は今必要ではない 9.3),

$$K = \frac{c}{4}u = \sigma T^4 \quad (5.40)$$

これをシュテファン-ボルツマン (Stefan-Boltzmann) の法則という。比例定数 σ はシュテファン-ボルツマン定数と呼ばれ、実験測定によれば

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} [\text{W}/\text{m}^2\text{K}^4] \quad (5.41)$$

である。(Wは仕事率のワット) これは後にプランクの光量子論により

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \quad (5.42)$$

であることが理論的に導かれた。ただし、 $k_B = R/N_A$ はボルツマン定数、 h はプランク定数である。

(エントロピー、自由エネルギー)

$$TdS = dU + PdV = d(\alpha T^4 V) + \frac{\alpha T^4}{3} dV = 4\alpha T^3 V dT + \frac{4\alpha T^4}{3} dV \quad (5.43)$$

したがって

$$dS = 4\alpha T^2 V dT + \frac{4\alpha T^3}{3} dV = d\left(\frac{4\alpha T^3 V}{3}\right) \quad (5.44)$$

エントロピー S も体積 V に比例するから、これより

$$S = \frac{4\alpha T^3 V}{3}, \quad \text{同様にして } F = U - TS = -\frac{\alpha T^4 V}{3} \quad (5.45)$$

となる。

問1 断面の周長が10mm、長さが1mの電熱線に電流を流し続けて定常に達したとき、消費電力が2.5kWで電熱線の温度が1450Kであった。これからシュテファン-ボルツマン定数を求めてみよ。電熱線はまっすぐに延ばしておき、放射された電磁波が再び電熱線に吸収されることはないと考えればよい。現在実際使われている電球のように、電熱線をコイル状、あるいは2重コイル状にしておけば、何が変わるだろうか？

問2 太陽の表面温度は、およそ5800Kである。太陽-地球間の距離 D は太陽の半径 R のおよそ200倍であるとすれば、地表で太陽光に垂直に置かれた面積 1m^2 の太陽電池が1秒間に受け取る放射エネルギーは何ワットくらいになるか？

地球の熱力学 地球は断面積で太陽放射を受け取り、自分は宇宙に対して表面積で放射を行ってエネルギー収支が釣り合っているとすれば、地球のおよその表面温度を評価することができる。(地球の半径を6400kmとして計算してみよ。) 実際には空気層に包まれていて一部(およそ30%)は反射されて地表に届かない、また地球からの赤外線は透過しにくい(温室効果)等の条件の総合として平均温度が決まっている。いずれにせよ大部分の H_2O が液体で存在する 10 前後となる。

5.5 一般的な系

ここまでは準静的な仕事として、圧力による体積変化を伴う仕事だけを考えてきたが、熱力学の対象となる系は、もちろんそれだけではない。いくつか例を挙げておこう。

(1) 磁性体

物質中の分子や原子が磁気モーメント（ミクロの磁石）を持っており、外部からの磁場によって整列することにより磁化して、マクロの磁石となるものがある。かかっている磁場の方向に磁化を生じる物質を常磁性体という。断面積 A 、長さ l 、体積 $V = Al$ の磁性体に単位長あたりの巻き数 n のソレノイドを巻き、電流を流すことで磁化するときの仕事を求めてみよう。単位長あたり巻き数 n のソレノイドに電流 J を流したときにソレノイドの内部にできる磁場の強さは、 $H = nJ$ で与えられる。磁束密度を B 、磁束を $\Phi = AB$ とし、電流を増やしていくときに生じる誘導起電力は

$$\epsilon = -nl \frac{d\Phi}{dt} = -nV \frac{dB}{dt} \quad (5.46)$$

この逆起電力のもとへ電荷 $dq (= Jdt)$ を押し込むのに要する仕事は

$$(-\epsilon)Jdt = n(Jdt)V \frac{dB}{dt} = V H dB \quad (5.47)$$

となる。以後では単位体積あたりを考えることにし、 $V = 1$ とする。この仕事の中には、ソレノイドの中が真空であっても貯えられる磁場のエネルギー密度の増加量

$$d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) = \mu_0 H dH \quad (5.48)$$

が含まれているから、単位体積の磁性体が受け取る仕事はこれを除外して

$$d^l W = H dB - \mu_0 H dH = H d(B - \mu_0 H) = H dM \quad (5.49)$$

となる。ここで $M = B - \mu_0 H$ は磁化密度である。したがって

$$dU = T dS + H dM$$

$$dF = -S dT + H dM$$

$$dG = -S dT - M dH \quad (\text{この } F \text{ と } G \text{ が逆に使われていることもある})$$

となる。エンタルピーは同じ記号 H を使ってしまったため省略した。後ろの2式に対応するマクスウェル関係式は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (5.50)$$

である。これを用いると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + H = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H = -T^2 \left(\frac{\partial(H/T)}{\partial T}\right)_M \quad (5.51)$$

もし「状態方程式」が $M = f(H/T)$ の形であれば、「内部エネルギーは温度だけで決まる」ことになる。実際、常磁性体では高温でキュリー (Curie) の法則

$$M = \chi_0(T)H, \quad \text{磁化率 } \chi_0 = \frac{C}{T} \quad (5.52)$$

(C はキュリー定数) が成り立つことが知られている。いわば理想磁性体である。また

$$TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \right] = C_H dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (5.53)$$

から、断熱変化 ($dS = 0$) では

$$\text{熱磁効果} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H / C_H \quad (5.54)$$

これを利用すれば、 $(\partial M / \partial T)_H < 0$ (上のキュリー法則ではそうである) の場合

磁化しておいた磁性体に対する磁場を切る (減らす) と温度が下がる

これを断熱消磁といい、磁性体そのものの温度を下げてその低温物性を調べる目的で、物理や化学でよく利用されている。

(2) ゴム弾性

ゴム糸の長さが x のとき働く張力が f であるとする。このとき dx だけ引き延ばすのに要する仕事は $f dx$ であるから

$$dU = TdS + f dx, \quad dF = -SdT + f dx \quad (5.55)$$

マクスウェル関係式は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_x = - \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T \quad (5.56)$$

である。張力 f は必ずしも「のび」に比例しないが、温度および長さのある範囲で以下の性質をもっていることが知られている。

(a) 張力は長さ x とともに増大する: $(\partial f / \partial x)_T > 0$

(b) 張力は温度に比例する: $f/T = \alpha(l) \quad (\alpha > 0)$

このとき、理想気体の場合と同様にして、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T + f = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_x + f = -T^2 \left(\frac{\partial (f/T)}{\partial T} \right)_x = 0 \quad (5.57)$$

すなわち、内部エネルギーは長さによらない。仕事をされてもである。実は分子間力のない理想気体の場合も同じなのであるが、温度を一定に保っている場合には、外からなされた仕事はエントロピーの減少をもたらすだけで、エネルギーの変化にはならない。すなわち、 $T = \text{一定}$ のとき、 $dS = -d'W/T$ 。逆にエントロピーが増大するときは外に向かって正の仕事をする。この意味で「ゴム弾性はエントロピー的な力」と言うことがある。さらに

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_f \left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_x = -1 \quad (5.58)$$

より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_f = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_T / \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x < 0 \quad (5.59)$$

すなわち、張力一定で引き延ばす（錘を下げておこななど）と、温度が下がる。同様にして

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{\alpha T}{C_x} > 0 \quad (5.60)$$

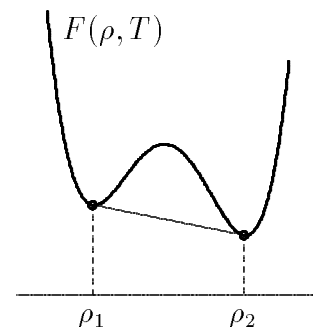
すなわち、断熱的に縮むとき温度が下がる。（注：比熱は常に正である。 6章）

ものの本に「ゴム糸の中間を口にくわえ、両手でピンと延ばしておいて手を離すと、ゴム糸が冷たくなるのがわかる」と書いてあった。さっそく実験してみたが、はねたゴム糸が口の周りを弾いて痛いだけで、温度変化はわからなかった。ままと著者の悪戯心にはめられたのだ。きっと！

(3)表面張力

異なる物質（あるいは同じ物質の異なる相）の界面には、面積をできるだけ小さくしようとする力が働く。水滴や気泡が球形になるようにする原因である。界面上に引かれた仮想的な曲線の両側の部分が引き合う単位長さあたりの力を表面張力（係数）という。表面張力はゴム膜のような弾性力とちがって、界面の変形の度合いにはよらず、温度だけで決まることが知られている。

これは、表面張力の生じるメカニズムによる。例えば同じ物質の2相が共存する場合、7章で扱うようにヘルムホルツの自由エネルギーを密度の関数として描けば図のようになり、各相の密度は2つの極小点（正確には共通接線の接点）で与えられる。境界面近くのごく薄い範囲だけは密度が一様ではなく、自由エネルギーが極小値を上回ることで密度の勾配があるため、界面が存在するとこの分だけ自由エネルギーが高くなる。これが表面張力の生じる原因である。この全過剰自由エネルギーは界面部分だけに含まれるため界面の面積に比例し、単位面積あたりでは界面の全面積にはよらない。



表面張力を $\sigma(T)$ とすると、面積が dA 増えるときになされた仕事は $dW = \sigma dA$ である。

$$dF = -SdT + \sigma(T)dA, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T = \sigma(T) \quad (5.61)$$

自由エネルギーは界面全体の面積に比例するから $F/A = (\partial F/\partial A)_T = \sigma(T)$ となり、

$$\text{表面張力 } \sigma(T) = F/A = \text{単位面積あたりのヘルムホルツ自由エネルギー} \quad (5.62)$$

である。他の状態量は、 $dF = -SdT + \sigma dA$, $U = F + TS$ より

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT}, \quad \frac{S}{A} = -\frac{d\sigma}{dT} \quad (5.63)$$

$$U = F + TS = A\left[\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right], \quad \frac{U}{A} = \sigma(T) - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (5.64)$$

となる。

5.6 理想気体の諸性質

(1) ボイルの法則： $PV = f(T)$

(2) ジュールの法則： $(\partial U/\partial V)_T = 0$

この両法則を満たすのは $f(T) \propto T$ の形の時だけである。

(3) ドルトン (Dalton) の法則： それぞれ $\{n_i\}$ モルの理想気体から成る混合気体の場合、可動で透熱的な仕切りで隔離されていたときは、各気体について

$$PV_i = n_i RT \quad (5.65)$$

が成り立っていたとする。このとき『仕切を取り除いて全体の体積を保ったまま（すなわち $V = \sum_i V_i$ ）混合しても温度と圧力は不変』という実験事実が知られている。そうすると

$$\text{混合理想気体： } PV = P \sum_i V_i = \sum_i n_i RT = nRT \quad \text{ただし } n = \sum_i n_i \quad (5.66)$$

すなわち、異種類の気体の混合気体（例えば空気）であることを意識せず、全モル数を用いて純粋気体のように扱ってよいということになる。各気体が単独で全体積 V を占めたときの圧力、 $P_i = n_i RT/V$ を分圧という。このとき

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \frac{n_i RT}{P} = \sum_i \frac{P_i}{P} V, \quad P = \sum_i P_i \quad (5.67)$$

すなわち、圧力 P を各成分が分圧 P_i ずつ分担しているという便利な見方が可能である。

(4) 熱力学諸関数

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT} \quad \text{より} \quad U(T) = U_0 + \int_{T_0}^T C_V(T') dT' \quad (5.68)$$

$$C_P(T) = \frac{dH}{dT} \quad \text{より} \quad H(T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_P(T') dT' \quad (5.69)$$

$$C_P(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{より} \quad S(T, P) = S_0(P) + \int_{T_0}^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \quad (5.70)$$

$$\text{また} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{R}{P}, \quad \text{よって} \quad S_0(P) = S_0 - R \log \frac{P}{P_0} \quad (5.71)$$

以上より

$$S(T, P) = S_0 - R \log \frac{P}{P_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \quad (5.72)$$

同様にして

$$S(T, V) = S_0 + R \log \frac{V}{V_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \quad (5.73)$$

$$\begin{aligned} G(T, P) &= H - TS \\ &= H_0 - TS_0 + \int_{T_0}^T C_P(T') dT' + RT \log \frac{P}{P_0} - T \int_{T_0}^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \end{aligned} \quad (5.74)$$

5.7 ヤコビアンの方法

熱力学に出てくるやっかいな偏微分計算にとって便利な方法がある。 n 変数の関数 n 個の組

$$u_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \tag{5.75}$$

に対して、ヤコビアン (Jacobian) と呼ばれる量を以下で定義する。(det は行列式)

$$\frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \det \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\} \tag{5.76}$$

$\{\partial u_i / \partial x_j\}$ は、 $\partial u_i / \partial x_j$ を ij -成分とする行列を表す。このとき以下の公式が有用である。

公式 1 : [媒介変数] $\{u_i\}$ が $\{y_i\}$ を介して $\{x_i\}$ の関数であるとき

$$\frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} \frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} \tag{5.77}$$

すなわち、常微分のとおり同じように分数計算が可能ということである。

(証明)

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial u_i}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial x_j} \quad \text{行列の積演算と同じ形式}$$

また、任意の 2 つの正方行列 A, B に対して

$$\det(AB) = (\det A)(\det B)$$

公式 2 : [偏微分との関係] 関数 $u = u(x, y, z, \dots)$ が与えられたとき

$$\text{普通の偏微分} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z,\dots} = \frac{\partial(u, y, z, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)} \tag{5.78}$$

(証明) $u_1 = u, u_2 = y, u_3 = z, \dots, x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z, \dots$ とすればヤコビアンは

$$\begin{vmatrix} \partial u / \partial x & \partial u / \partial y & \partial u / \partial z & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}$$

例 断熱圧縮率と等温圧縮率の比 (3章4節の問に出てきたもの p.17)

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_{\text{ad}}}{\kappa} &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \bigg/ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)} \bigg/ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \\ &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \bigg/ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_V}{C_P} \end{aligned}$$

6章 熱平衡条件と安定性

熱力学的系を、外部条件を変えるなどにより無理やり平衡状態から引き離せば、系は新しい平衡状態に向かって変化する。5章でみたように第二法則により新しい状態変数が導入され、熱力学変数の間のいくつかの重要な関係を見出すことができたが、第二法則はもともと変化の方向性を与えるものである。これを規定する不等式を用いて、様々な条件下での熱平衡状態の安定条件を求めることができる。すでに前章までに用いてきたが、例えば比熱は必ず正でなければならないとするのはこの条件による制限である。

6.1 熱力学的変化の方向と熱平衡条件

4.8で熱力学第二法則の一般的な表現として、クラウジウスの不等式

$$\frac{d'Q}{T_{\text{ext}}} \leq dS \quad (6.1)$$

を得た。 T_{ext} は熱 $d'Q$ をもらった相手の熱源の温度である。これを変形することにより、さまざまな条件下での表現が得られる。

(1)断熱変化 文字どおり $d'Q = 0$ であるから

$$\text{断熱変化では } dS \geq 0 \quad (6.2)$$

さて、熱平衡状態は第2章で導入したように巨視系でそれ以上変化しない終局の状態であった。したがって、断熱系の熱平衡状態は、エントロピーが最大（その周りの状態に比べて極大）の状態でなければならない。そうでなければ、まだ実際に変化が起きることが可能であるからである。すなわち

$$\text{断熱系（または孤立系）の熱平衡状態では } S = \text{極大} \quad (6.3)$$

次に、第一法則 $d'Q = dU - d'W$ を用いて (6.1) を書き換えれば

$$\frac{dU - d'W}{T_{\text{ext}}} \leq dS \quad (6.4)$$

(2)等エントロピー変化（断熱ではない） $dS = 0$ では $dU \leq d'W$ となり

(2-1)仕事なし（例えば定積変化 $d'W = -PdV = 0$ ）では

$$\text{実際に起きる変化 } dU \leq 0 \quad (6.5)$$

したがって

$$\text{エントロピー一定で仕事なしのとき、平衡状態では } U = \text{極小} \quad (6.6)$$

(3) 等温変化 $T_{\text{ext}} = T$ の熱源の場合に不等式 (6.4) を適用して

$$dU - d'W \leq TdS \quad \text{または} \quad d(U - TS) = dF \leq d'W \quad (6.7)$$

$d'W < 0$ のときこれを $|d'W| \leq |dF|$ と書いて

等温の系から取り出すことのできる仕事は、可逆のときに最大でヘルムホルツ自由エネルギーの減少量に等しい(「最大仕事の原理」)

と表現することもある。あるいは、この事実によりヘルムホルツの自由エネルギーが定義されたと考えてもよい。

(3-1) 等温サイクル では $dF = 0$ だから

$$\text{等温サイクル: } d'W \geq 0 \quad (\text{トムソンの原理}) \quad (6.8)$$

仕事を準静的仕事 $d'W = -PdV$ に限るときには、不等式 (6.7) は

$$dF + PdV = dG - VdP \leq 0 \quad (6.9)$$

(3-2) 等温定積変化 ($dT = 0, dV = 0$)

$$\text{実際に起きる変化} \quad dF \leq 0 \quad (6.10)$$

したがって

$$\text{温度一定, 体積一定のとき, 平衡状態では} \quad F = \text{極小} \quad (6.11)$$

(3-3) 等温定圧変化 ($dT = 0, dP = 0$)

$$\text{実際に起きる変化} \quad dG \leq 0 \quad (6.12)$$

したがって

$$\text{温度一定, 圧力一定のとき, 平衡状態では} \quad G = \text{極小} \quad (6.13)$$

6.2 極値条件と熱力学的安定性

熱力学的安定性 平衡条件がある状態量の極小として規定されている場合、仮に何らかの原因¹でその状態から状態が変化した場合には、その状態へ向かって実際の変化が起きて元へ戻ることが可能なため、この状態は安定である。もしこの場合に、逆に極大になっていたとすれば、何らかの原因でそこから少し離れると、実際に起きる変化でこの状態量は減少するため、その状態からどんどん離れてしまい、この状態は不安定である。

¹熱的揺らぎ、または単に揺らぎという。分子論的に見れば、分子は常に熱運動を行っており、平衡状態においても系内の各部分での熱力学的諸量は必ずしも一定していない。

(仮想変化) (懸想とは違うよ! 思わずこう書いてしまう寂しい人が時々いる。)

多変数の関数 $f(x_1, x_2, \dots)$ が, 点 $\boldsymbol{x}^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots)$ で極小となる条件は, \boldsymbol{x} の値が \boldsymbol{x}^0 から仮に $\delta \boldsymbol{x} = (\delta x_1, \delta x_2, \dots)$ だけ変化したとして, これについて f を展開し

$$\begin{aligned} \delta f &= \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^0 \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right)^0 \delta x_i \delta x_j + \dots \\ &= \delta^{(1)} f + \delta^{(2)} f + \dots \end{aligned} \quad (6.14)$$

とおいたとき (注: 右肩の 0 は, \boldsymbol{x}^0 での値を表す)

$$\text{極小条件: } \delta^{(1)} f = 0, \quad \delta^{(2)} f > 0 \quad (6.15)$$

である。もちろん, 極大なら $\delta^{(2)} f < 0$ である。実際には変数の間には一般には何らかの拘束条件が科せられていることが多く, その場合の極値条件はもう少し複雑である。

注: ここで δx は, 実際に起きる微小変化 dx と違って (実際には不可能であるかもしれないにもかかわらず) 『もし仮に変化したとしたら』という架空の変化を表すのに用いられている。解析力学に出てくる『仮想仕事の原理』—力学的釣り合いの条件を求めるのに (釣り合っているなら変化するはずはないのに!) 仮にその位置から少し変位したとしたら, ... とやるのと同じである。黙っておれば初心者は気が付かないだろうに, なんとも几帳面なことだ! — dx とは違って, 必ずしも無限小量とは考えないから, 必要であれば 2 次の項, 3 次の項, ... も書く。

例 1 接触して熱のやり取りだけする 2 つの物体から成る孤立系

この場合, 全系のエントロピーは, それぞれの 部分のエントロピーの和 で与えられるとする。(次節参照) すなわち

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \quad (\text{ただし } V_1, V_2 \text{ は定数}) \quad (6.16)$$

このとき, 極値条件は

$$\delta^{(1)} S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} \delta U_2 = \frac{\delta U_1}{T_1} + \frac{\delta U_2}{T_2} = 0 \quad (6.17)$$

ただし, 全体が孤立系だから

$$\text{拘束条件: } U_1 + U_2 = \text{一定} \quad \delta U_1 + \delta U_2 = 0 \quad (6.18)$$

があるため, 変数 U_1, U_2 は独立ではなく, $\delta U_1, \delta U_2$ は, たとえ架空の変化といえども各自が勝手には変化できない。したがって

$$\delta^{(1)} S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 = 0 \quad (6.19)$$

任意の δU_1 (小さいが値は 0 ではなく, いくらでもよい) についてこの等式が成り立つためには, 係数 = 0 でなければならないから

$$\text{極値条件 (平衡条件の 1 部): } T_1 = T_2 \quad (= T \text{ と置く}) \quad (6.20)$$

となり、すでに温度の定義として「熱力学第0法則」として前提にしてきた関係が得られる。(これと矛盾しないような熱力学の体系が構成されたことを確認しただけであって、これにより第0法則が導かれたわけではないことに注意。)

次に極大条件(安定条件)は、(6.17)の最後の表式を用いて²

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}S &= \left(\frac{\partial T_1^{-1}}{\partial U_1}\right)_{V_1} (\delta U_1)^2 + \left(\frac{\partial T_2^{-1}}{\partial U_2}\right)_{V_2} (\delta U_2)^2 \\ &= -\frac{1}{T_1^2} \left(\frac{\partial T_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} (\delta U_1)^2 - \frac{1}{T_2^2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} (\delta U_2)^2 \\ &= -\frac{1}{T^2} \left[\frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}}\right] (\delta U_1)^2 < 0\end{aligned}\quad (6.21)$$

ここで、最後の段階で $T_1 = T_2$ および $\delta U_2 = -\delta U_1$ を用いた。2物体の組み合わせは任意であるから、この不等式が成り立つためには [] の中の各項が正でなければならず、

物質の(定積)比熱は正でなければならない

という重要な結論が導かれる。一方、5.2の例2で得た等式 ($C_P - C_V = TV\beta^2/\kappa$) と、次の例2(の後半)で得られる結論 ($\kappa > 0$) をあわせると、定圧比熱を含めて

$$C_P > C_V > 0$$

例2 ゆっくりと動く可動壁で仕切られ体積だけやり取りする2つの系から成る全体積一定 (= 仕事なし) の等エントロピー系

各部分は準静的断熱変化をし、シリンダでは摩擦熱が発生する。例1と同様にして

$$U = U_1(S_1, V_1) + U_2(S_2, V_2), \quad V_1 + V_2 = \text{一定}, \quad S_1, S_2 \text{ は定数} \quad (6.22)$$

$$\delta^{(1)}U = \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1}\right)_{S_1} \delta V_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2}\right)_{S_2} \delta V_2 = -P_1 \delta V_1 - P_2 \delta V_2 = -(P_1 - P_2) \delta V_1 = 0 \quad (6.23)$$

$$\text{平衡条件} \quad P_1 = P_2$$

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}U &= -\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_{S_1} (\delta V_1)^2 - \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_{S_2} (\delta V_2)^2 \\ &= \left(\frac{1}{V_1 \kappa_1^{\text{ad}}} + \frac{1}{V_2 \kappa_2^{\text{ad}}}\right) (\delta V_1)^2 > 0\end{aligned}\quad (6.24)$$

(じゃまだから、断熱を表す adiabatic の ad は右肩に書いた。) したがって

²(6.17) から (6.21) を計算する際に、 $T_i^{-1} \delta(\delta U_i)$ の項が心配になるかもしれない。これは

$$\frac{1}{T_1} \delta(\delta U_1) + \frac{1}{T_2} \delta(\delta U_2) = \frac{1}{T} \delta(\delta U_1 + \delta U_2) = \frac{1}{T} \delta[\delta(U_1 + U_2)] = 0$$

となり、考慮しなくてよい。

物質の(断熱)圧縮率は正でなければならない。

同様に、温度一定で体積だけやりとりする2つの系の平衡条件(F 極小)から等温圧縮率 $\kappa > 0$ を示すことができる。これと、3.4の間または5.7の例で得た等式 $\kappa_{\text{ad}}/\kappa = C_V/C_P$ 、および上の例1で得た結論 $C_P > C_V$ をあわせれば、以下の関係が示される。(3.4, p.17)

$$\kappa > \kappa_{\text{ad}} > 0$$

もし圧縮率が負であるような結論に出会った場合には、それは実現不可能な、荒唐無稽な状態だと言わなければならないのである。実際に、理論的に導かれた状態方程式には、そのような部分が含まれることがある。(7.3 ファンデルワールス状態方程式)

例3 2相共存条件 純粋な物質の2相、例えば液相と気相が閉じた容器の中で共存する場合を考えよう。容器の条件をどう与えるかによって、いくつかの考え方が成り立つ。

(3-1) 全体として体積一定の断熱容器

各相のモル数を n_1, n_2 、モルあたりの熱力学変数を、 $(U_1, V_1, S_1), (U_2, V_2, S_2)$ とすると

$$S = n_1 S_1(U_1, V_1) + n_2 S_2(U_2, V_2) \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} S &= S_1 \delta n_1 + \frac{n_1}{T_1} \delta U_1 + \frac{n_1 P_1}{T_1} \delta V_1 \\ &+ S_2 \delta n_2 + \frac{n_2}{T_2} \delta U_2 + \frac{n_2 P_2}{T_2} \delta V_2 \end{aligned} \quad (6.26)$$

上記の6個の独立変数 $(n_1, U_1, V_1), (n_2, U_2, V_2)$ に対して、3つの拘束条件

$$\begin{aligned} 1) \quad n_1 + n_2 &= \text{一定} & \delta n_2 &= -\delta n_1 \\ 2) \quad n_1 U_1 + n_2 U_2 &= \text{一定} & n_2 \delta U_2 &= -n_1 \delta U_1 - (U_1 - U_2) \delta n_1 \\ 3) \quad n_1 V_1 + n_2 V_2 &= \text{一定} & n_2 \delta V_2 &= -n_1 \delta V_1 - (V_1 - V_2) \delta n_1 \end{aligned}$$

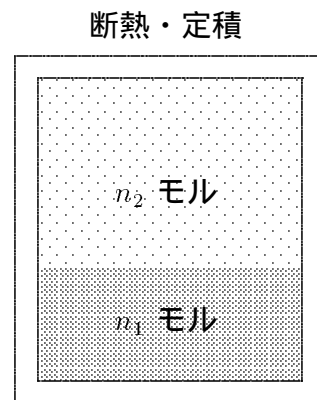
があるため自由度は3である。実際、これ等を代入して

$$\begin{aligned} \delta^{(1)} S &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) n_1 \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) n_1 \delta V_1 \\ &+ \left[\left(S_1 - \frac{U_1 + P_1 V_1}{T_1} \right) - \left(S_2 - \frac{U_2 + P_2 V_2}{T_2} \right) \right] \delta n_1 = 0 \end{aligned} \quad (6.27)$$

$\delta U_1, \delta V_1, \delta n_1$ の3つは独立で任意だから

$$2 \text{相平衡条件: } T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad G_1 = G_2 \text{ (モルあたり)}$$

最後の条件は、 $G = U + PV - TS$ の定義を用いて書き換えた。安定条件に付いては省略する。[拘束条件が複雑なこの例については、5.5のラグランジュの方法でもう一度扱う。そこで



はもっと簡単に上記の結論を導くことができる。]

(3-2) 全体として体積一定の等温容器 ($T = \text{一定}$)

各相のモル数を n_1, n_2 , モルあたりの熱力学変数を, $(V_1, F_1), (V_2, F_2)$ とすると, T は共通で定数だから

$$F = n_1 F_1(T, V_1) + n_2 F_2(T, V_2) \quad (6.28)$$

$$\delta^{(1)} F = F_1 \delta n_1 - n_1 P_1 \delta V_1 + F_2 \delta n_2 - n_2 P_2 \delta V_2 \quad (6.29)$$

拘束条件は

$$1) n_1 + n_2 = \text{一定} \quad \delta n_2 = -\delta n_1$$

$$2) n_1 V_1 + n_2 V_2 = \text{一定}$$

$$n_2 \delta V_2 = -n_1 \delta V_1 - (V_1 - V_2) \delta n_1$$

したがって

$$\delta^{(1)} F = n_1 (P_1 - P_2) \delta V_1 + [(F_1 + P_1 V_1) - (F_2 + P_2 V_2)] \delta n_1 = 0 \quad (6.30)$$

$G = F + PV$ を用いると

$$\text{等温系での2相平衡条件: } P_1 = P_2, \quad G_1 = G_2 \text{ (モルあたり)}$$

(3-3) 全体として圧力一定の等温容器 ($T = \text{一定}, P = \text{一定}$)

1 モルあたりのギブス自由エネルギーを G_1, G_2 とすると

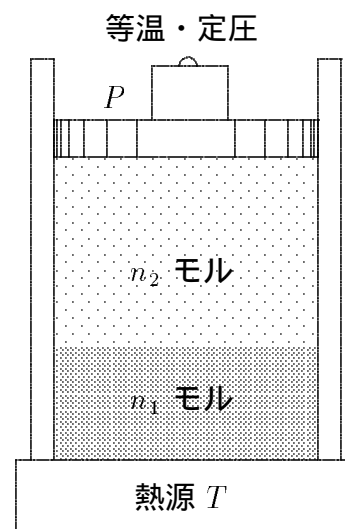
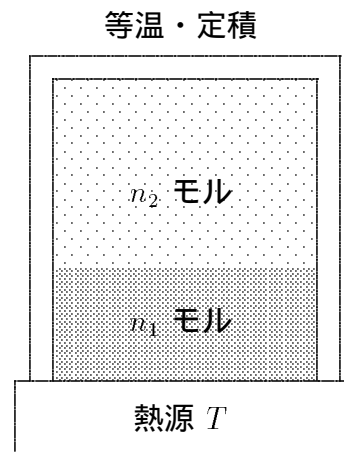
$$G = n_1 G_1(T, P) + n_2 G_2(T, P) \quad (6.31)$$

$$\delta^{(1)} G = G_1 \delta n_1 + G_2 \delta n_2 = (G_1 - G_2) \delta n_1 = 0 \quad (6.32)$$

したがって, この場合は最も簡単で

$$\text{等温定圧系での2相平衡条件: } G_1 = G_2 \text{ (モルあたり)}$$

1 モルあたりのギブス自由エネルギーのことを, 化学ポテンシャルという。(8章)



熱のやり取りに関する平衡条件が温度で, 体積のやり取りに関するそれが圧力で表されるのに対して, 粒子 (モル数) のやり取りについての平衡 は化学ポテンシャルで表される。

6.3 局所平衡の仮定

エントロピーにせよ自由エネルギーにせよ、定義された場所にもどってみれば、明らかに系の熱平衡状態における状態量として定義されている。エントロピー増大則（あるいはクラウジウスの不等式）が主張するのは、ある平衡状態 A と、外的条件などを変えたときに行き着くべき別の平衡状態 B があるとき、その2つの熱平衡状態のエントロピーを比較して後者の方が大きければ、その方向にしか変化が起きないということであって、変化の途中の状態のエントロピーについては何も言っていない。決してエントロピーが連続に増加するとは言っていないのである。一方、前節における「熱平衡状態 = エントロピーの極大」という主張は、熱平衡状態の近傍に連続にエントロピーを拡張しない限り「極大」は意味を持たない。

もちろん巨視的な物質系が、遠く離れた状態のことだけを知って変化の道筋を予め定めるはずはなく、そこへたどり着くための、すぐ近傍から始まる連続した経路について、変化の方向性を規定する何らかの原理に基づいて変化を始めるはずである。そこで用いられるのが局所平衡の仮定である。巨視系における変化は殆どの場合、空間的には各部分で、時間的には各瞬間に平衡状態が成り立っているとみなせるような状態の連続として変化するというのである。この場合、系全体のエントロピーは、既に前節の例で繰り返し用いたように、各部分で熱力学変数の関数として決まる通常どおりのエントロピー関数の総和で与えられると考え、これに対して極大（極小）原理を適用する。すなわち、局所平衡のエントロピーは、各部分・各瞬間における単位体積あたりのモル数、すなわちモル数密度が $n(\mathbf{r}, t)$ 、内部エネルギー密度が $u(\mathbf{r}, t)$ のとき

$$S(t) = \int s(u(\mathbf{r}, t), n(\mathbf{r}, t)) dV \quad (6.33)$$

とする。ここで、エントロピー密度 $s(u, n)$ は、平衡状態における1モルあたりのエントロピーがモルあたりの体積 V と内部エネルギー U の関数 $S(U, V)$ で与えられているとして、

$$s(u, n) = n S\left(\frac{u}{n}, \frac{1}{n}\right) \quad (6.34)$$

で与えられるとする。

局所平衡の仮定も、エントロピーが局所エントロピーの和で与えられるとすることも、全く自明なことではない。気体が真空に向かって自由膨張するときとか、爆発とか、超音速ジェット機が発生するショックウェーブとか、発達した乱流状態、相転移に伴う臨界状態など、そうはいかない状態はいくらでもある。逆に生命体のように、たとえエントロピー（または他の熱力学関数）を局所的なエントロピー（熱力学関数）の和で表せたとしても、それをを用いて熱力学第2法則により変化の方向性を規定できるとはとうてい信じられない。

6.4 熱伝導現象

局所平衡の仮定で論じられる最も簡単な現象は、熱伝導である。気体や液体などの流体では、対流や拡散により物質自身が移動して熱力学的量を運ぶが、これ以外に、物質移動

のない固体中でも起きるエネルギーの移動がある。すなわち，系の各部分の温度が異なるとき，互いに隣り合って接している部分において，物質の移動を伴うことなく熱の形で内部エネルギーが移動する。これを熱伝導という。このときの内部エネルギーの流れの密度（隣り合う部分の境界の単位面積を単位時間に通過するエネルギー量）を熱流という。熱流は温度勾配がさほど激しくない場合，大きさは温度勾配に比例し，方向は温度勾配の逆方向である。すなわち，温度勾配の方向を x とするとき

$$\text{熱流 } j_q = -\tau \frac{dT}{dx} \quad (6.35)$$

この比例定数 τ を熱伝導度といい，ある範囲の温度域で物質によって決まる定数とみなしてよい。熱伝導以外に，化学反応などエネルギーが発生したり吸収されたりする現象が起きていないときには，エネルギー保存則により，ある微小部分 dx に含まれる内部エネルギー udx の時間変化は， dx の両端での熱流の出入りの差だけで決まるから

$$\frac{d}{dt}(udx) = j_q(x) - j_q(x + dx) \quad \frac{du}{dt} = -\frac{dj_q}{dx} = \tau \frac{d^2T}{dx^2} \quad (6.36)$$

で与えられる。したがって，時間的に定常状態になっている場合には $j_q = \text{一定}$ となり

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \quad T = c_1x + c_2 \quad (6.37)$$

両端で境界温度に一致するように積分定数 c_1, c_2 を決定すれば，温度分布が決まる。

一般の境界条件においては，問題はこのように1次元的にはならない。この場合は温度勾配ベクトルを用いて³（演算子 ∇ については，この節の最後の説明 参照）

$$\text{熱流 } \mathbf{j}_q = -\tau \nabla T \quad (6.38)$$

で与えられる。また，エネルギーの保存則は次式で表される。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q \quad (6.39)$$

この形の方程式を連続の式といい，質量，電荷など，保存される物理量がある場合に必ず出てくる式である。これに対してエントロピー密度は，今はモル数密度の変化は考えていないから $ds = du/T$ より

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_q \quad (6.40)$$

一方，温度差のある所を熱が流れるのであるから，エントロピーの流れと熱流は

$$\mathbf{j}_s = \frac{\mathbf{j}_q}{T} \quad (6.41)$$

と関係づけられると考えられる。これを用いると

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \left[\mathbf{j}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \right] \quad (6.42)$$

³熱流を $\mathbf{j}_q = \lambda \nabla(1/T)$ とし， λ を熱伝導度という場合もある。

となり、連続の式の形にはならない。これはエントロピーが保存量ではなく、系内で起きている非可逆現象（今の場合、熱伝導）によって生成されるからである。(6.42)式の右辺第2項がこれを表しており、(6.38)とあわせると

$$\mathbf{j}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = \tau \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 = \lambda \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 > 0 \quad (6.43)$$

となり、エントロピー生成は常に正である。

熱流の式(6.38)と連続の式(6.39)の両者をあわせると

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \tau \nabla^2 T \quad (6.44)$$

これを熱伝導方程式という。もし、内部エネルギー密度が

$$u = CT + \text{constant} \quad (C \text{ は単位体積あたりの比熱}) \quad (6.45)$$

の形で与えられるならば、熱伝導方程式は

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \nabla^2 u \quad \text{ただし } D = \tau/C \quad (6.46)$$

となり、拡散方程式の形になる。このため、 D （または τ そのもの）を熱拡散率ともいう。物質中の『熱素』が粒子のように密度の高いところから低いところへ向かって拡散するとみなした名残であろう。定常状態では(6.44)は

$$\nabla^2 T = 0 \quad (6.47)$$

となる。この形の方程式はラプラス(Laplace)方程式と呼ばれ、静電ポテンシャルの問題など、物理学の多くの場面で出てくるため、多様な解法が工夫されている。

(問) 半径 a, b の同心円筒の間に熱伝導度 τ の物質が詰められ、各円筒の温度が T_1, T_2 に保たれているときの温度分布を求めよ。[定常だから $2\pi r j = \text{一定} = c_1$, $-\tau dT/dr = j = c_1/2\pi r$, これを積分して $T(r) = -(c_1/2\pi\tau) \log r + c_2$, 境界条件より $T(r) = T_1 - \{(\log r - \log a)/(\log b - \log a)\}(T_1 - T_2)$]

付録() ここで ∇ は

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (6.48)$$

で定義されるベクトル的な演算子で、『ナブラ』または『アトレッド』と読む。スカラー量（ここでは温度 T ）に作用したときには、 $\text{grad } T$ とも書かれ、勾配ベクトル

$$\nabla T = \text{grad } T = \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (6.49)$$

を与える。ベクトル量に作用するときは、スカラー積として作用する場合、 $\text{div } \mathbf{j}$ とも書かれ、『発散』と呼ばれるスカラー量

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \text{div } \mathbf{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \quad (6.50)$$

である。このほか、ベクトル量にベクトル積的に作用する場合もあり、『回転』または『循環』と呼ばれるベクトル量で

$$\nabla \times \mathbf{a} = \text{rot } \mathbf{a} = \left(\frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z}, \frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x}, \frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) \quad (6.51)$$

である。また ∇ と ∇ のスカラー積も可能で

$$\nabla \cdot \nabla = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6.52)$$

で定義され、ラプラシアンという。一方、ベクトル積は $\nabla \times \nabla = 0$ である。

6.5 ラグランジュの未定係数法

6.2 の例のような多変数の間に拘束条件がある場合の極値条件を求めるのに、ラグランジュ (Lagrange) の未定係数法と呼ばれる便利な方法がある。

n 変数の関数 $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ を、 r 個の拘束条件、

$$G_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (6.53)$$

のもとで極値にする $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ を求めたい。すなわち

$$\delta G_k = \sum_{i=1}^n \frac{\partial G_k}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (6.54)$$

のとき

$$\delta F = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (6.55)$$

(6.55) における n 個の仮変分 $\{\delta x_i\}$ は独立ではない。 r 個の 1 次方程式 (6.54) を、 r 個の未知数 $\{\delta x_j\} (j = n-r+1, \dots, n)$ について解いて、これを $(n-r)$ 個の仮変分 $\{\delta x_i\} (i = 1, 2, \dots, n-r)$ で表しておく

$$\delta F = \sum_{i=1}^{n-r} \left[\frac{\partial F}{\partial x_i} + \sum_{j=n-r+1}^n \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \right] \delta x_i = 0 \quad (6.56)$$

とすれば、 $(n-r)$ 個の仮変分 $\{\delta x_i\} (i = 1, 2, \dots, n-r)$ は独立であるとして行うことができるから、(6.56) の全ての係数 [.....] = 0 とおけば、原理的に 解けることになる。

(未定係数法) この代わりに、 r 個の未知数 $\{\lambda_k\} (k = 1, 2, \dots, r)$ を導入して (結果的には独立な未知数の数が $(n-r) + r = n$ となる)

$$\delta F + \sum_{k=1}^r \lambda_k \delta G_k = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial F}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial G_k}{\partial x_i} \right] \delta x_i = 0 \quad (6.57)$$

とし、 n 個の仮変分 $\{\delta x_i\} (i = 1, 2, \dots, n)$ を全て独立であるかのように扱って、各係数

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial G_k}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.58)$$

とする。この方程式は n 個あるから、これを $\{x_i\}$ について解いて解を $\{\lambda_k\}$ の関数として

$$x_i^0(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r) \quad (6.59)$$

と表す。これを r 個の拘束条件 (6.53) に代入すれば、 r 個の未知数 $\{\lambda_k\}$ を決めることができる。これを (6.59) に代入すれば、これが F の極値を与える点となる。元の n 個の変数 $\{x_i\}$ がすべて対等に扱われるため、先の方法に比べ計算がやさしくなる。証明は省略するが、以下の例で分かるように、幾何学的には曲面が接する条件を求めていると思えばよい。

例 条件 $G = ax + by + cz - 1 = 0$ のとき、 $F = x^2 + y^2 + z^2$ の極小値を求めよ。

$$\delta F + \lambda \delta G = (2x + \lambda a)\delta x + (2y + \lambda b)\delta y + (2z + \lambda c)\delta z = 0 \quad (6.60)$$

これから

$$x = -\frac{\lambda a}{2}, \quad y = -\frac{\lambda b}{2}, \quad z = -\frac{\lambda c}{2} \quad (6.61)$$

これを拘束条件に代入して

$$G = -\frac{\lambda(a^2 + b^2 + c^2)}{2} - 1 = 0 \quad \lambda = -\frac{2}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (6.62)$$

これから、極値を与えるのは

$$x^0 = \frac{a}{a^2 + b^2 + c^2}, \quad y^0 = \frac{b}{a^2 + b^2 + c^2}, \quad z^0 = \frac{c}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (6.63)$$

また F の極小値は、これを代入して

$$F_{\min} = \frac{1}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (6.64)$$

を得る。

問 ラグランジュの方法を用いて、5.2の例3の(3-1)を解いてみよ。

[未定係数を μ, β, λ として

$$\begin{aligned} & \delta^{(1)}S + \mu\delta(n_1 + n_2) + \beta\delta(n_1U_1 + n_2U_2) + \lambda\delta(n_1V_1 + n_2V_2) \\ &= (S_1 + \mu + \beta U_1 + \lambda V_1)\delta n_1 + \left(\frac{1}{T_1} + \beta\right)n_1\delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} + \lambda\right)n_1\delta V_1 \\ &+ (S_2 + \mu + \beta U_2 + \lambda V_2)\delta n_2 + \left(\frac{1}{T_2} + \beta\right)n_2\delta U_2 + \left(\frac{P_2}{T_2} + \lambda\right)n_2\delta V_2 = 0 \end{aligned} \quad (6.65)$$

ここで、全ての仮変分を独立とみなして各係数 = 0 とおく：

$$-\beta = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \text{より} \quad T_1 = T_2 \quad (6.66)$$

$$-\lambda = \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{より} \quad P_1 = P_2 \quad (6.67)$$

$$\mu = -S_1 + \frac{U_1}{T_1} + \frac{P_1V_1}{T_1} = -S_2 + \frac{U_2}{T_2} + \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{より} \quad G_1 = G_2 \quad] \quad (6.68)$$

7章 相と相転移

純粋物質の場合、基本的な相として気相・液相・固相の3相があることはよく知っているだろう。この相という概念も個々の分子の性質からは得られない、巨視的系独自の概念である。ここでは、前章までに用意した熱力学の最も簡単な応用として、相と相転移の問題を扱う。相転移は、最も単純な純粋物質の系であっても、例えば圧力を一定に保ちながら温度上げていくと密度が不連続な飛びを示し、水が凍ったり蒸発するなど、顕著な現れ方をするがゆえに、古くから大いに関心もたれてきた現象である。

7.1 相転移

相転移 温度、圧力などの熱力学変数を徐々に変化させたとき、系の巨視的性質が突然、不連続な変化を起こすことがある。これを相転移という。

相 何らかの状態量が不連続に変化すれば、その前後の状態を区別することが可能である。この区別をする概念が相である。物理や数学でよく「位相」という用語が出てくるが、ここは難しく考えることはない。要するに「様相」の「相」である。純粋な物質であっても液体と気体の共存のように、1つの系の中で異なる様相——例えば異なる密度——をもつ巨視的部分が共存することがある。この場合、均質な各部分に1つの相を対応させる。

例 純粋物質の基本3相	固相 ⇔ <融解/凝固> ⇔ 液相
	液相 ⇔ <気化・蒸発/液化・凝縮> ⇔ 気相
	固相 ⇔ <昇華> ⇔ 気相
強磁性体	自発磁化相(永久磁石状態) ⇔ <キュリー温度> ⇔ 常磁性相
合金	秩序相(AB相) ⇔ <キュリー温度> ⇔ 一様混合相
	AB分離状態 ⇔ <キュリー温度> ⇔ 一様混合相
超伝導体	超伝導相(電気抵抗0) ⇔ 常伝導相(普通の電気抵抗)
超流動(液体He)	超流動層(粘性率0) ⇔ <λ転移> ⇔ 常流動相

相転移の分類 不連続の性質によって相転移を分類することができる。独立変数として外部から制御しやすい (T, P) 、したがって熱力学関数はギブス自由エネルギー $G(T, P)$ で考えるのが普通である。

(1) 自由エネルギーの1階微分が不連続：1次相転移

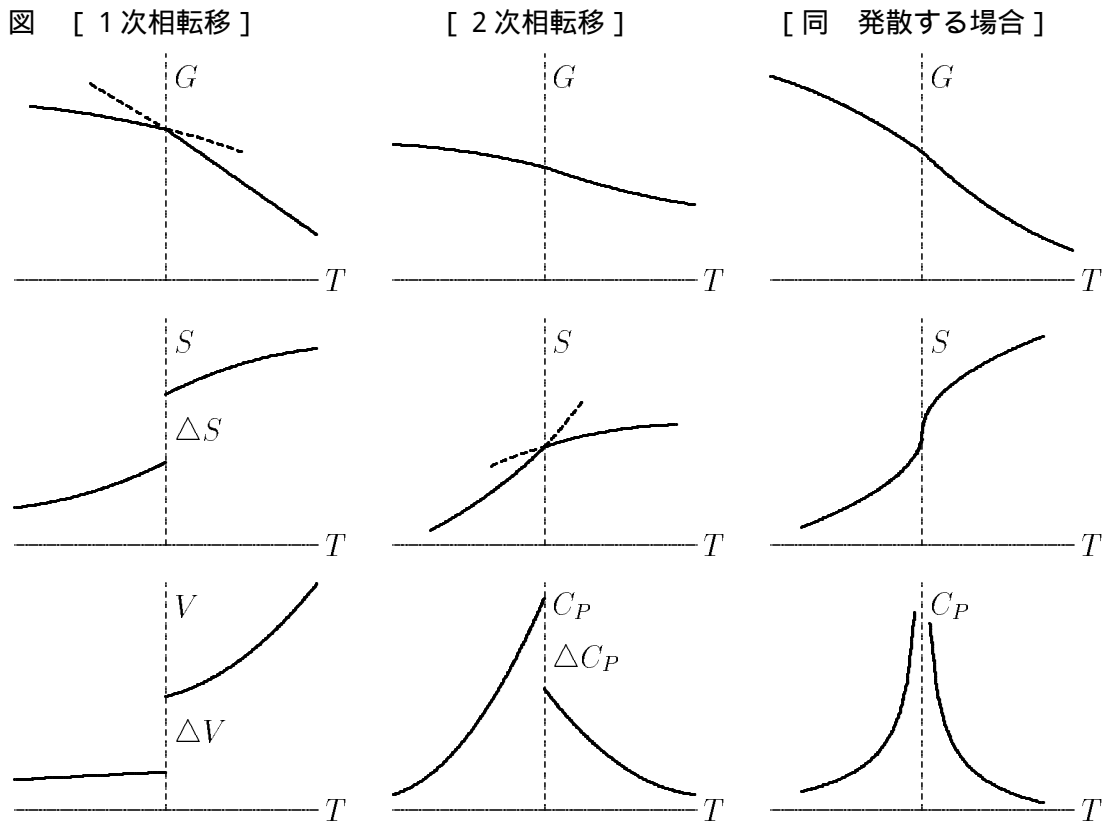
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{潜熱(気化熱, 融解熱など)として現れる。}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{モル体積または密度の不連続}$$

(2) 自由エネルギーの2階微分が不連続：2次相転移

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \quad \text{定圧比熱が不連続（発散もあり）}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\kappa \quad \text{等温圧縮率が不連続（発散もあり）}$$



7.2 クラペイロン-クラウジウスの関係

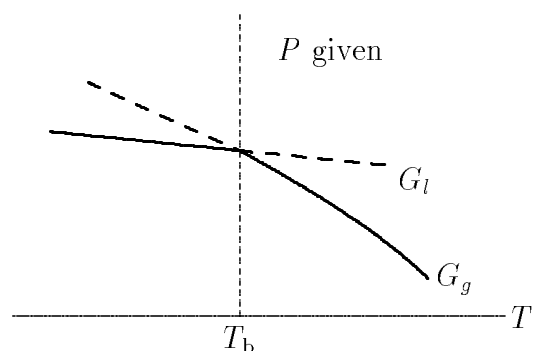
純粋物質で2相（液相 liquid・気相 gas）が共存する条件は、それぞれの相でのモルあたりギブス自由エネルギー（化学ポテンシャル）を G_l, G_g とするとき、6.2より

$$G_l(T, P) = G_g(T, P) \quad (7.1)$$

2変数の間に一つの関係式があるから自由度は1となり、 (T, P) の間に関数関係が成り立つ。

$T = T_b(P)$ と書くとき、沸点という。

$P = P_s(T)$ と書くとき、飽和蒸気圧という。



すなわち、沸点とは『与えられた圧力のもとで気相と液相の2相が共存する温度』である。

クラペイロン-クラウジウスの関係 (T, P) の間に関数関係があれば、それは (T, P) 平面上の曲線として表される。これを共存曲線（液体-気体の場合、蒸気圧曲線）という。この曲線の表式を与えるのがクラペイロン (Clapeyron)-クラウジウスの関係である。

共存曲線上の接近した2点 $A(T, P)$ と $A'(T + dT, P + dP)$ を考える。それぞれの状態で両相のギブス自由エネルギーが等しい：

$$A \text{ 点} : G_l(T, P) = G_g(T, P) \quad (7.2)$$

$$A' \text{ 点} : G_l(T + dT, P + dP) = G_g(T + dT, P + dP)$$

あるいは、展開して

$$G_l(T, P) - S_l dT + V_l dP = G_g(T, P) - S_g dT + V_g dP \quad (7.3)$$

ここで

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

を用いた。(7.2) と (7.3) より

$$(S_g - S_l)dT = (V_g - V_l)dP$$

よって

$$\text{液体} \cdot \text{気体共存曲線} : \frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L_b}{T_b \Delta V} \quad (7.4)$$

ここで、エントロピーの不連続変化量に対応する熱量

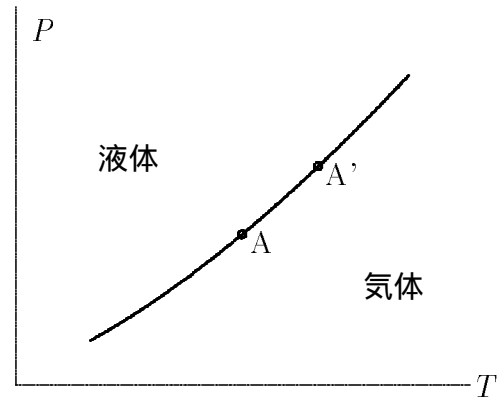
$$L_b = T_b(S_g - S_l) = H_g - H_l \quad (7.5)$$

を潜熱（今の場合は気化熱）という。 $\Delta V = V_g - V_l$ は体積の不連続変化量である。普通は、 $V_g \gg V_l$ である。（例えば水1モルでは、液体約18cc が気体約22ℓ，約1000倍になる。）

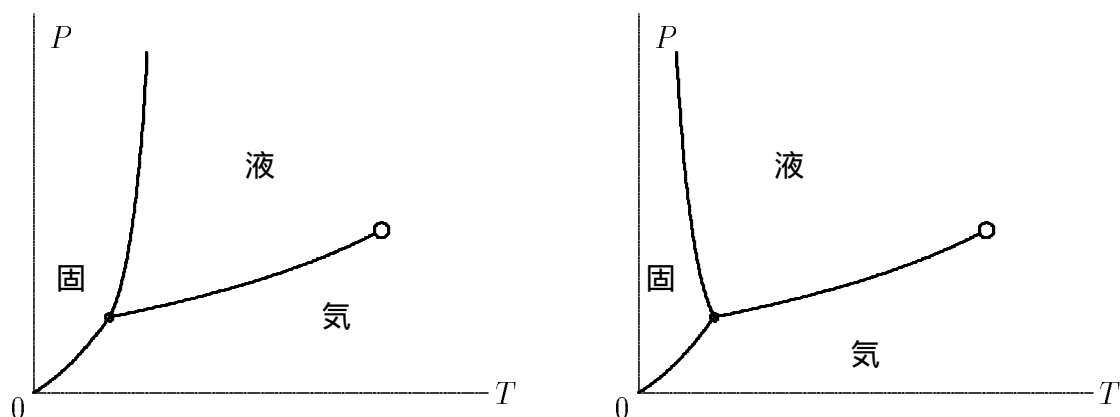
固体 (solid) ・液体の場合にも同様にして

$$\text{固体} \cdot \text{液体共存曲線} : \frac{dP}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} = \frac{L_m}{T_m \Delta V} \quad (7.6)$$

が得られ、潜熱 L_m は融解熱または凝固熱と呼ばれるが、この場合には両相のモル体積は同程度 ($\Delta V \simeq 0$) であるため、共存曲線の勾配はきつく、しかも $V_s < V_l$ の場合と $V_s > V_l$ の場合の両方がある。地球上で最もありふれた物質である水は、後者である。この場合、圧力が上がると融点 T_m が下がり、氷が融け出すことはよく知られた現象である。[スケートのエッジの効果、氷河が流れる、など]



3相図 与えられた変数の組 (T, P) において実現している物質の相を表す地図を相図という。(混合物では濃度または組成比も相転移を引き起こす変数になる。) 相の境界線が上で求めた共存曲線である。



- 1) 液体・気体の境界線には端があり，臨界点という。臨界点を迂回すれば，液体・気体は不連続な相転移を経ずに互いに移行できる。両者が共存するときに始めて両相の区別が可能になる。
- 2) 固体・液体の境界線には（多分）端はないと思われる。ただし，非常に高压では分子（原子）がつぶれてしまうため，異なる物質になると考えられる。[例 金属水素]
- 3) 固相は，同じ物質でも結晶構造の違いにより一般にいくつもの異なる相が存在する。
- 4) 固相・液相・気相の3相が共存する場合は，関係式が2つあるため自由度は0となり，ただ1点が決まる。これを3重点という。

例 水 : (3重点){273.16K, 0.00603気圧} (臨界点){674.4K, 218.3気圧, 密度0.32g/cm³}
 酸素 : (3重点){54.36K, 0.00150気圧} (臨界点){154.8K, 50.1気圧, 密度0.41g/cm³}

分子レベルで見れば，物質の相は物質の構造の対称性に対応する。液体と気体はいずれも完全な連続対称性（並進ならびに回転）を持ち，この意味では両相に区別はない。これに対して固体は結晶構造をとるため，連続な対称性を持たず，結晶構造の空間的周期条件を満たす並進・回転対称性に限られる。物質によって各種の結晶構造が可能で，複数の固相が現れるのが一般的である。

7.3 実在気体のファンデルワールス方程式

実際の気体の状態方程式は，高温以外ではボイルの法則は成り立たない。いろいろな気体についての実測の結果得られたものの代表的な一つがファンデルワールス (Van der Waals) 状態方程式

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (7.7)$$

または

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (7.8)$$

である。 a, b は気体の種類に応じて、実験データを最もよく再現するように選ばれる定数である。後の表現から推察できるように、 b は分子が大きさを持つことによる排除体積に対応し、 $b \sim N_A v_0$ (v_0 は1分子の体積)、また、 a は分子間の弱い引力に起因するが、そのような理論的根拠に基づいて得られたものではなく、あくまでも実験データをフィットするように決められた実験式である。

ファンデルワールス状態方程式は、もともと気体についての実測から得られたのであるが、解析的に扱いやすい形をしていることと、以下のような意味での不連続性と臨界点をもつため、液体・気体の相転移を説明する都合のよい教材としてよく使われる。

上式の分母をはらってしまって

$$(PV^2 + a)(V - b) - RTV^2 = 0 \quad (7.9)$$

と書けば、これは V について3次方程式だから、与えられた (T, P) の値に対して、これを満たす実数解 V が、(i) 3つある場合と、(ii) 1つしかない場合がある。(7.9)式の場合、図示してみると確かに3実数解をもつ範囲があり、『どのような圧力 P の値に対しても3実数解を持たなくなる温度 T_c 』を臨界点に対応させることができる。実際、この温度以下では P - V 曲線(等温線)は極大・極小点を持ち、その2点の間のモル体積に対応する状態は

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad (7.10)$$

したがって、等温圧縮率が $\kappa < 0$ となり、熱力学的に不安定なため実現不可能である。したがって、温度を一定に保ったまま圧力を上げていくと、遅くともこの極大点を過ぎると不安定になり、モル体積が不連続に跳ばざるを得ない。この意味でいずれどこかで不連続転移が起きることが予想できる。

臨界点は3次方程式の解が3重解になる条件を求めればよく、初等的な計算で

$$RT_c = \frac{8a}{27b}, \quad V_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7.11)$$

が得られる。それぞれは a, b を含んでいるため気体の種類によるが

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} (= 0.375\dots)$$

は a, b を含んでおらず各気体に共通であることが期待される。実際の気体では、近似式の素朴さを考えれば偶然すぎるほど、この値に近い。[例 水: 0.23, Ar: 0.292, He: 0.31]

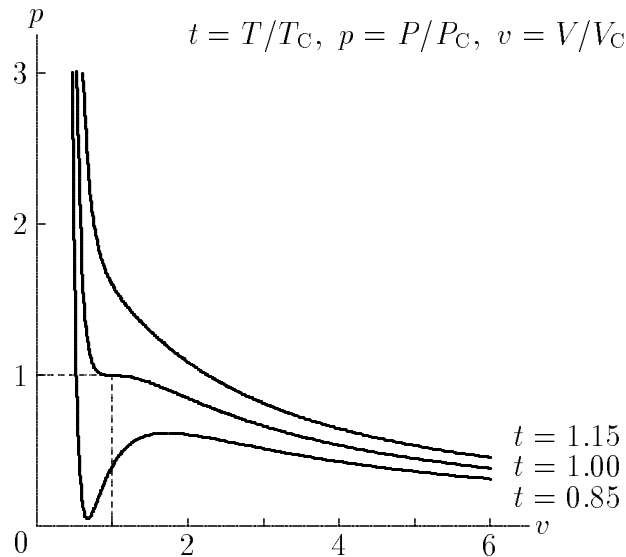
各変数を臨界点の値で規格化した新しい変数

$$t = T/T_c, \quad v = V/V_c, \quad p = P/P_c$$

を用いると、状態方程式は

$$p = \frac{8t}{3v - 1} - \frac{3}{v^2} \quad (7.12)$$

となり，気体の種類によらない形に書くことができる。これに対応状態の原理という。この式そのものは実在気体の性質を正確には表現していないが，状態方程式が臨界点の近くでこのような物質によらない普遍的な形に書けるという結論自体は，相転移に関する後々の研究にとって重要なヒントになった。



マクスウェルの等面積則 それでは臨界点以下で共存点はどのように決まるであろうか？モル体積が不連続変化を起こすから，モル体積の大きい方を「気体」，小さい方を「液体」と呼ぶことにする。共存条件

$$G_l = G_g$$

をヘルムホルツ自由エネルギーで書き直して

$$F_l + P_s V_l = F_g + P_s V_g \quad (7.13)$$

ただし圧力は共通で，共存状態の圧力，すなわち飽和蒸気圧 P_s である。これより

$$\frac{F_g - F_l}{V_g - V_l} = -P_s = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_{V=V_l, V_g} \quad (7.14)$$

これは次ページの図のように

2 接点を結ぶ直線の勾配 = 接線の勾配

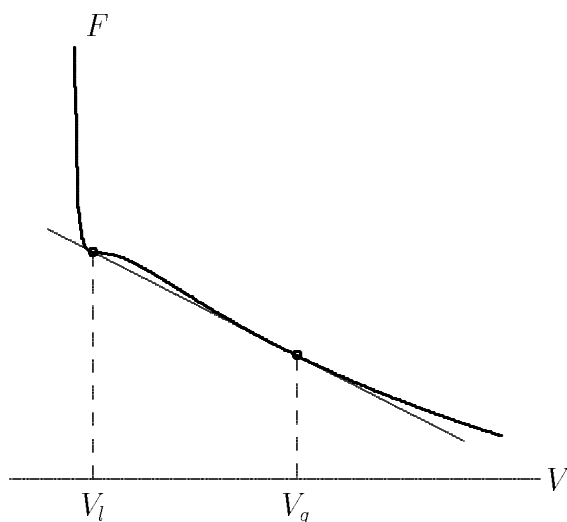
であることを言っており，共存条件は

ヘルムホルツ自由エネルギーに共通接線が引けること

である。気相と液相のモル組成比 $x = n_l / (n_l + n_g)$ は，平均モル体積を \bar{V} とすると

$$\bar{V} = x V_l + (1 - x) V_g \quad \frac{1 - x}{x} = \frac{\bar{V} - V_l}{V_g - \bar{V}} \quad (\text{内分点}) \quad (7.15)$$

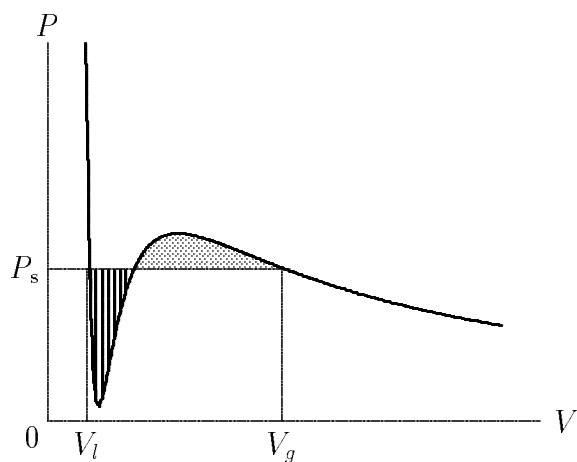
で与えられる。



共存条件は、さらに

$$P_s(V_g - V_l) = -(F_g - F_l) = \int_{V_l}^{V_g} P(T, V) dV \quad (7.16)$$

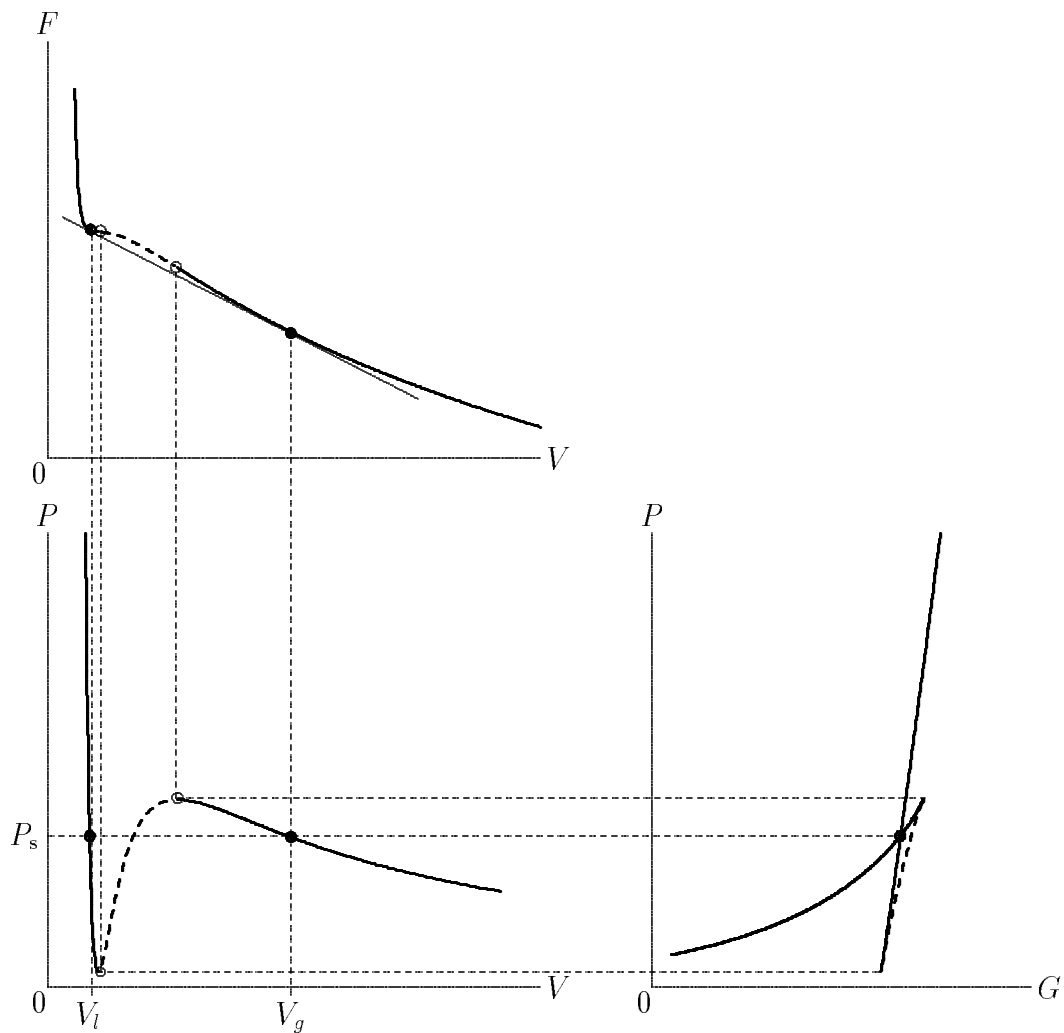
と書き直せばわかるように、下図のように状態方程式を表す P - V 曲線において、極大値と極小値の間に凹凸部分の面積がちょうど等しくなるような直線を水平方向に引くことができ、これが飽和蒸気圧 P_s を与えることになる。これをマクスウェルの等面積則という。



以上の導出では、積分する際に一部分は $\kappa < 0$ となる不安定で実現不能の「危ない道」を通っており、完全な証明にはなっていない。ファンデルワールス方程式の場合には、この部分を通ることなく上記の結論を導くことは可能である。[久保亮五『大学演習：熱学・統計力学』(裳華房) p.145]

準安定状態 等温曲線上の、共存点と極大または極小点の間の部分は、 $\kappa < 0$ ではないから、熱力学的に不安定ではない。実際、静かに圧力を上げていく(下げていく)ときには、共存点を過ぎてもしばらくは不連続に飛ぶことなく、等温曲線上をたどる場合がある。この状態を準安定状態という。例えば、液体状態の方がギブス自由エネルギーが低いような

条件に達していても、液滴ができれば界面を伴うため表面エネルギーの分だけ自由エネルギーが増えてしまい、体積に比べて表面積を無視することができない小さい液滴は安定化できず蒸発してしまう。したがって、何らかの原因である程度大きな半径（臨界半径）の液滴が発生しない限り液滴の成長、したがって液化は始まらないのである。実際には、例えば水の場合、過飽和の水蒸気中でゴミや煙の分子、イオン、ガラス表面などに水の分子が吸着して、効果的には大きな半径の液滴が生じることにより、液化が始まる。（核形成）



準安定状態は圧力を一定に保って温度を変えていく場合にも存在する。水を静かに熱していったとき、沸点を超えても沸騰が起こらず、ある温度まで達して始めていきなり沸騰することがある。突沸といい、化学実験などで必ず注意されることである。この場合には、効果的には大きな気泡を発生しやすい多孔質の小さな物体（素焼きのかけらなど）を入れておいて突沸を防ぐことができる。

7.4 二次相転移

2相の間で1階微分量であるエントロピーとモル体積が連続，すなわち

$$S_1(T, P) = S_2(T, P), \quad V_1(T, P) = V_2(T, P) \quad (7.17)$$

の2つの関係式があるから，一般に自由度は0になる。したがって共存状態が存在するとすれば，ただ1点が決まる。これが臨界点である。特別な場合として，この2つの等式が全く同値なときには，自由度は減らず1のままであるが，同値であるための条件から，別の関係式が要請される（例2）。

例1 強磁性体のキュリー転移

独立なミクロ磁気モーメントの集まりである常磁性体の状態方程式

$$M = f(T, H) \simeq \chi_0(T)H, \quad \chi_0(T) = C/T \text{ (キュリーの法則)} \quad (7.18)$$

において，もし磁気モーメント m の間に互いに平行に向こうとする力が働いているならば，一つの磁気モーメントにとって周りにある（整列した）磁気モーメントの効果は，磁化密度 M に比例して外部磁場が強められたことと同等になると考えられる。（平均場近似）このとき，状態方程式は

$$M = f(T, H + \gamma M) \quad (7.19)$$

となる。これを M についての方程式と考えて， M について解くと，新たに

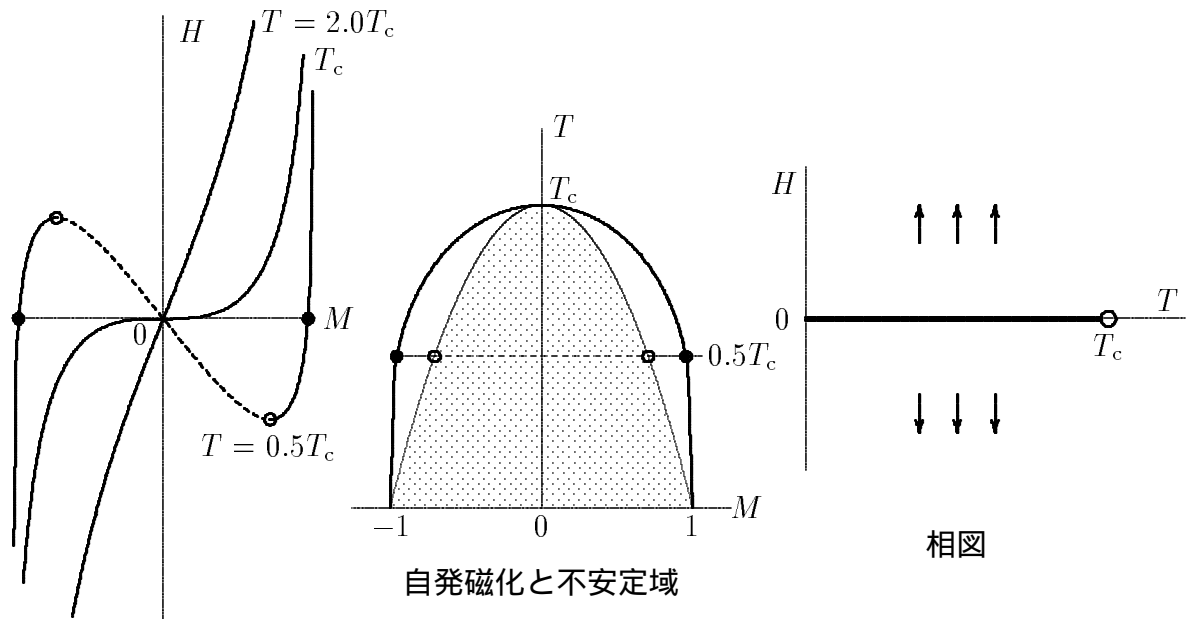
$$M = \tilde{f}(T, H) \quad (7.20)$$

の形の関係が得られるであろう。特に， H が小さいときの勾配 $(\partial M / \partial H)_{H=0}$ から

$$M = \chi_0(H + \gamma M) \quad M = \frac{\chi_0}{1 - \gamma\chi_0} H \quad (7.21)$$

$$\text{磁化率: } \chi(T) = \frac{\chi_0}{1 - \gamma\chi_0} = \frac{C}{T - T_C}, \quad (T_C = \gamma C) \quad (7.22)$$

となり， $T = T_C$ では磁化率 χ が発散し2次相転移となる。この温度以下では， $H = 0$ でも $M = \text{有限}$ になる可能性（自発磁化）があり，温度一定のとき磁化の値が $H = 0$ で不連続な跳びを示し，1次相転移となる。以上はキュリー-ワイス(Weiss)の理論と呼ばれる。



さらに磁場 H が非常に強いときには、磁化 M が飽和して一定の値に近づくため、低温では(7.19)を満たす解 $M(H, T)$ ($y = f^{-1}(M)$ と $y = \gamma M + H$ の交点として得られる) が複数存在する可能性がある。これを実現する関数としては、統計力学を用いてある種の近似から得られる式

$$f(T, H) = \tanh \frac{CH}{T} \quad (7.23)$$

がよく使われる。これを用いて(7.19)を、 H を M の関数とみなして解けば

$$H = \frac{T}{2C} \log \frac{1+M}{1-M} - \gamma M \quad (7.24)$$

これは温度により上の左図のように変化する。極大・極小点(図中の白丸)は

$$\frac{\partial H}{\partial M} = \frac{T}{C(1-M^2)} - \gamma = 0 \quad M^2 = 1 - \frac{T}{\gamma C}$$

で与えられる。キュリー温度は、その温度以上では極値を持たなくなる温度であるから、

$$T_C = \gamma C$$

これを用いれば

$$\text{状態方程式: } \frac{C}{T_C} H = \frac{T}{2T_C} \log \frac{1+M}{1-M} - M \quad (7.25)$$

$$\text{自発磁化曲線}(H=0): \frac{T}{T_C} = 2M / \log \frac{1+M}{1-M} \quad (7.26)$$

$$\text{磁化率: } \chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} \simeq \frac{C}{2(T_C - T)} \quad (T \leq T_C) \quad (7.27)$$

$$\text{不安定限界 (極値点): } M = \pm \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (7.28)$$

となる。この例も，こうした量を具体的に書き下すことができるため，ファンデルワールス方程式と並んでよく用いられる教材である。

例2 液体ヘリウムの λ 転移 低温（数K）で超流動相が現れ，比熱が「 λ 字型」の不連続を示すため転移は2次であることが知られている。この場合の常流体相との共存相は自由度0の点ではなく自由度1の境界線である。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \beta V dP \quad (7.29)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \beta V dT - \kappa V dP \quad (7.30)$$

を用いれば，(7.17)のそれぞれに対してクラペイロン-クラウジウスの関係を導いたのと同様の手順を行って

$$S_1(T, P) = S_2(T, P) \quad \text{より} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{C_{P1} - C_{P2}}{\beta_1 - \beta_2} \quad (7.31)$$

$$V_1(T, P) = V_2(T, P) \quad \text{より} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \quad (7.32)$$

この二つが同値であるためには，エーレンフェスト (Ehrenfest) の関係

$$(C_{P1} - C_{P2})(\kappa_1 - \kappa_2) = TV(\beta_1 - \beta_2)^2 \quad (7.33)$$

が成り立っていないなければならない。

例3 ファンデルワールス気体の臨界点 状態方程式

$$P = \frac{3RT}{3V - V_C} - \frac{9RT_C V_C}{8V^2}$$

より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{a}{V^2} \quad U(T, V) = U_0(T) - \frac{a}{V} \quad (7.34)$$

$U_0(T)$ は理想気体と共通な部分（運動エネルギー部分）であり， $T \geq T_C$ では

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_0}{dT} = C_{V0} \quad (7.35)$$

は何も特異性を示さない。これに対して $C_P (= C_V + TV\beta^2/\kappa)$ は

$$dP = \frac{3R}{3V - V_C} dT - \frac{9R[4TV^3 - T_C V_C (3V - V_C)^2]}{4V^3(3V - V_C)^2} dV \quad (7.36)$$

より

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{4V^2(3V - V_C)}{3[4TV^3 - T_C V_C(3V - V_C)^2]} \quad (7.37)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{4V^2(3V - V_C)}{9R[4TV^3 - T_C V_C(3V - V_C)^2]} \quad (7.38)$$

$$[\dots] = 4(T - T_C)V^3 + (4V - V_C)T_C(V - V_C)^2 \quad (7.39)$$

より

$$C_P = C_{V_0}(T) + \frac{4RTV^3}{4(T - T_C)V^3 + (4V - V_C)T_C(V - V_C)^2} \quad (7.40)$$

となり，臨界点では， $V_C = 0$ のとき

$$C_P - C_V \simeq \frac{R}{t} \quad \left(t = \frac{T - T_C}{T_C} \right) \quad (7.41)$$

の形で発散する。 $T < T_C$ では，共存する各相について求める。

$$F = F_0(T) + RT \log(3V - V_C) + \frac{9RT_C V_C}{8V} \quad (7.42)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_0(T) + R \log(3V - V_C) \quad (7.43)$$

$T = T_C(1 + t)$, $V = V_C(1 + v)$ とおくと

$$\begin{aligned} P &= \frac{3RT_C(1 + t)}{2V_C(1 + 3v/2)} - \frac{9RT_C}{8V_C(1 + v)^2} \\ &= P_C \left[1 + 4t \left(1 - \frac{3}{2}v + \dots \right) - \frac{3}{2}v^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (7.44)$$

$t < 0$ では

$$\frac{P - P_C}{P_C} = 4t \left(1 - \frac{3}{2}v + \dots \right) - \frac{3}{2}v^3 = 4t \quad (7.45)$$

の解が， $v = 0$ 以外にあって

$$v = \pm 2\sqrt{|t|} \quad (7.46)$$

この v の値 (v_l, v_g) において

$$S = S_0(T) + R \log 2V_C + \frac{R}{2} \log(1 - 9|t|) \quad (7.47)$$

となり，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{dS_0}{dT} + \frac{9R}{2T_C} \quad C_V = C_{V_0} + \frac{9R}{2}, \quad \Delta C_V = \frac{9R}{2} \quad (7.48)$$

C_P については，(7.40) の分母を計算すれば

$$\text{分母} = 4T_C V_C^3 \left(t + \frac{3}{4}v^2 + \dots \right) \simeq 8T_C V_C^3 |t| \quad (7.49)$$

となり

$$C_P - C_V \simeq \frac{R}{2|t|} \quad (7.50)$$

の形で発散する。

7.5 熱力学第三法則

4章の最後で少しふれたように、絶対零度が実現されると第二法則，例えばトムソンの原理の論拠の一角が崩れてしまう。これに関与するのが熱力学第三法則である。これをこの章で扱うのは、第三法則は同一物質の異なる相の問題として考察され、巨視系の均質一様な状態である相という概念が必要であったからである。

ネルンスト-プランクの定理 まず実験的に確立されたのは

化学的に一様な物質のエントロピーは、圧力や密度あるいは相が異なっても、絶対零度に近づくにしがたい、有限な一定値に近づく

すなわち

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_1(T, P_1) = \lim_{T \rightarrow 0} S_2(T, P_2) \quad (7.51)$$

である。(ネルンスト(Nernst)の定理) この値が有限であれば、これをエントロピーの基準点とし

あらゆる物質のエントロピーは絶対零度で0に近づく

すなわち

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, P) = 0 \quad (7.52)$$

としてもよい。(ネルンスト-プランクの定理) この事実は、統計力学においてエントロピーが微視的状态数に対応づけられたとき、絶対零度ではただ1つの量子力学的状態だけが実現されることで説明されることになるが、この段階ではあくまでも経験法則の1つである。第三法則はまた、

有限回の過程でもって絶対零度に到達することは不可能である

とも表現される。これが最初の表現と同等であることは以下のようにして示される。

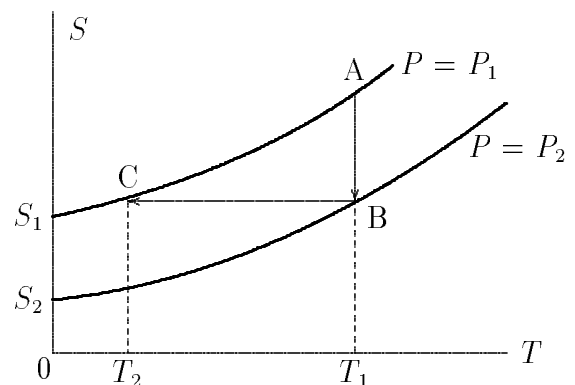
図のように (S, T) 平面上に、圧力 P_1, P_2 の2本の等圧曲線が描かれているとする。このとき状態 $A(T_1, P_1)$ から温度一定で準静的に状態 $B(T_1, P_2)$ まで変化させ、次に準静断熱的に状態 $C(T_2, P_1)$ まで変化させたとする。このとき

$$S_B = S(T_1, P_2) = S(0, P_2) + \int_0^{T_1} \frac{C_P}{T} dT \quad (7.53)$$

$$S_C = S(T_2, P_1) = S(0, P_1) + \int_0^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad (7.54)$$

また、 $S_C = S_B$ であるから

$$\Delta S = S(0, P_1) - S(0, P_2) = \int_0^{T_1} \frac{C_P}{T} dT - \int_0^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad (7.55)$$



もしネルンストの定理が正しくなければ, $\Delta S > 0$ である。このとき, 適当な温度 T_1 を選んで右辺の最初の積分が ΔS に等しくなるようにすれば, 第2項 = 0, すなわち $T_2 = 0$ にすることができたことになる。逆に $T_2 = 0$ とすることができたとすれば, $\Delta S > 0$ になり, ネルンストの定理に反する。

熱力学第三法則が正しいとき, 各種の量について以下のような条件が要請される。

(1) $T \rightarrow 0$ のとき (定圧) 比熱は0に近づく: $\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$

$S =$ 有限であれば, P 一定のとき

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{TS}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial}{\partial T} TS \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} (S + T \frac{\partial S}{\partial T}) = \lim_{T \rightarrow 0} S + \lim_{T \rightarrow 0} C_P$$

S の極限值が同じ (ネルンストの定理) であれば,

$C_P \rightarrow 0$ でなければならない。

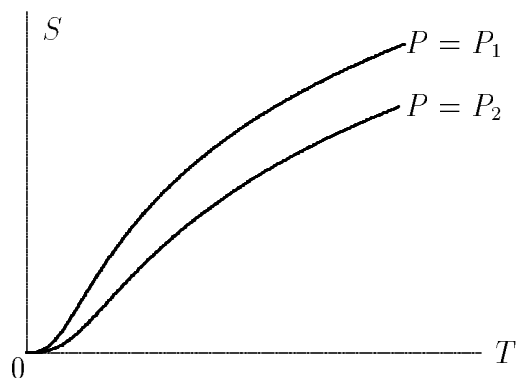
実際に, 例えば非金属固体では

$$C_P(T) \propto T^3 \quad (\text{『}T^3 \text{ 則』})$$

金属では

$$C_P(T) \propto T \quad (\text{電子比熱})$$

が知られている。



(2) 熱膨張率は0に近づく: $\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0$

マクスウェル関係式から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow 0 \quad (\text{ネルンストの定理より})$$

(3) 圧力係数は0に近づく: $\lim_{T \rightarrow 0} \gamma = 0$

マクスウェル関係式から

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

また

$$S(T, V) = \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT'$$

これから

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{(T)} &= \frac{\partial}{\partial V} \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT' = \int_0^T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} dT' = \int_0^T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} dT' = \int_0^T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} dT' \\ &= \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_0^T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{(T)} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{(T=0)} \end{aligned}$$

など。

8章 開いた系と混合系

ここまでは、系を構成する物質の量（モル数）は一定としてきた。これを閉じた系という。純粋系では1モルのことがわかれば十分で、モル数は重要な意味を持つ量ではない。しかしながら一般には、実際に外部との間に物質のやりとりがある場合（開いた系）、異なる相の間や化学反応のように系の内部で物質（分子）のやりとりがある場合、さらに混合系の場合などでは、モル数（粒子数）の比が意味を持った重要な変数になる。

8.1 化学ポテンシャル

これまでに出てきた状態変数は

示強変数： T, P

示量変数しりょうへんすう@示量変数： V, U, H, S, F 、（モル数 n または粒子数 N ）である。純粋系の物理化学的性質は (T, P) を与えれば決まり、全体の量にはよらない。このとき、示強変数の名のとおり

$$V(T, P, n) = nV(T, P, 1), \quad U(T, P, n) = nU(T, P, 1) \quad \text{etc.} \quad (8.1)$$

が成り立つ。これを巨視系の加法性¹という。これに対して、変数を例えば (S, P) にとった場合

$$V(S, P, n) \neq nV(S, P, 1) \quad (\text{この場合 } , = nV(S/n, P, 1) \text{ である}) \quad (8.2)$$

となるように、加法性を議論するには示強変数 (T, P) を独立変数として用いるのが一番便利である。 (T, P) を独立変数にする場合に最も簡潔な書き方ができるのは、ギブス自由エネルギー $G(T, P)$ であった。すなわち

$$\text{加法性：} \quad G(T, P, n) = nG(T, P, 1) \quad (8.3)$$

n を新たに独立変数とみて

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (8.4)$$

すなわち、モル数 n についての偏微分係数

$$\mu(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} \quad (= G(T, P, 1)) \quad (8.5)$$

を化学ポテンシャルという。加法性の条件(8.3)より、 $dG = nd\mu + \mu dn$ だから、(8.4)と比較して

$$-SdT + VdP - nd\mu = 0 \quad (8.6)$$

¹これは少数個の分子系では決して成り立たないことであって、必ずしも自明なことではない。やはり巨視的系に対する経験則というべきことがらの一つである。

でなければならない。これをギブス-デュエム (Duhem) の関係という。要するに、純粋系では モル数を変数として加えても自由度は増えない ということを意味している。

他の示量変数については、例えば $F(T, V, n) \neq nF(T, V, 1)$ であるが

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu, \quad \text{同様にして} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu$$

は成り立つ。

8.2 多成分系

モル組成が $\{n_1, n_2, \dots, n_\alpha\}$ の、 α -成分系

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_\alpha) \quad (8.7)$$

を考えよう。このとき「第 k 成分の化学ポテンシャル」を

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P, n'_k} \quad (8.8)$$

とする。(添え字の n'_k は、 k 成分以外のモル数は一定に保つことを意味する。) この場合の加法性は、任意の λ に対して²

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_\alpha) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_\alpha) \quad (8.9)$$

と表すのが便利である。このとき、両辺を λ で微分してから $\lambda = 1$ とおくことにより

$$\sum_{k=1}^{\alpha} n_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P, n'_k} = G \quad G = \sum_{k=1}^{\alpha} n_k \mu_k \quad (8.10)$$

となる。この式で注意しなければならないことは、1成分のときの化学ポテンシャルが1モルあたりのギブス自由エネルギーであったように、あたかも『各成分がそれぞれ n_k モル分ずつ、各自の化学ポテンシャルを持ち寄った』形をしているが、各成分の μ_k は決して分離していたときのそれではなく、あくまでも他の成分の組成に(一般には)依存していることである。1成分の場合と同様に

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k dn_k = \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k dn_k + \sum_{k=1}^{\alpha} n_k d\mu_k \quad (8.11)$$

² 「 p 次」の同次式の場合、

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots) = \lambda^p f(x_1, x_2, \dots) \quad \text{より} \quad \sum_k x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = p f$$

が成り立つ。(オイラー (Euler) の定理)

より

$$\text{ギブス - デュエムの関係: } -SdT + VdP - \sum_{k=1}^{\alpha} n_k d\mu_k = 0 \quad (8.12)$$

が得られる。前と同様にこれは、加法性という物理的条件に対応するこの関係式が1つあることにより、独立変数が $(\alpha + 2)$ より1減るということを意味している。このことは直接には、濃度（モル組成比）

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_j n_j} \quad (8.13)$$

を用いれば、『混合物の物理化学的性質は濃度で決まり $\mu_k = \mu_k(T, P, \{x_j\})$ ，この濃度の間には拘束条件として一つの関係式

$$\sum_k x_k = 1 \quad (8.14)$$

が成り立っているため、自由度は1減る』という言い方をする方がわかりやすいかも知れない。

8.3 ギブスの相律

α -成分系において、 β -種類の相が共存している場合を考えよう。ギブス自由エネルギーは

$$G = \sum_{b=1}^{\beta} G^{(b)}(T, P, n_1^{(b)}, n_2^{(b)}, \dots, n_{\alpha}^{(b)}) \quad (8.15)$$

であり、変数の数は $2 + \alpha\beta$ である。これに対して拘束条件は

(1) 共存条件： 共存している相の 各成分 に対して

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(\beta)} \quad (k = 1, 2, \dots, \alpha) \quad (8.16)$$

で、 $\alpha(\beta - 1)$ 個の関係式がある。

(2) 加法性条件： 各相においてギブス-デュエムの関係が成り立つから

$$-SdT + VdP - \sum_k n_k^{(b)} d\mu_k^{(b)} = 0 \quad (b = 1, 2, \dots, \beta) \quad (8.17)$$

の β 個の関係式がある。

以上より、独立変数の数は $(2 + \alpha\beta) - \alpha(\beta - 1) - \beta = 2 + \alpha - \beta$ ，したがって

$$\text{自由度 } f = 2 + \alpha - \beta \quad (\geq 0) \quad (8.18)$$

を得る。これがギブスの相律の最も簡単な場合である。

最も簡単な純粋系 ($\alpha = 1$) の場合、 $\beta \leq 3$ となり、

純粋系では、同時に共存できるのは高々3相までである。

$\beta = 1 \rightarrow f = 2$: (T, P) は、ある範囲内で独立に与えることができる。

$\beta = 2 \rightarrow f = 1$: $T = T(P)$ または $P = P_s(T)$ 共存「曲線」が決まる。

$\beta = 3 \rightarrow f = 0$: 点になってしまう。すなわち「3重点」が決まる。

8.4 2成分系

2成分系 ($\alpha = 2$) では, $\beta \leq 4$ であるが, 次の二つの場合だけを考えよう。

(1) $\beta = 1$ (1相のみ) $f = 3$

これは, (T, P) 以外に濃度も (ある範囲で) 自由に変えることが可能であることを意味している。この自由度がなければ, その日の気象条件によって飲める酒の濃度 (度数) が決まってしまうことになる!

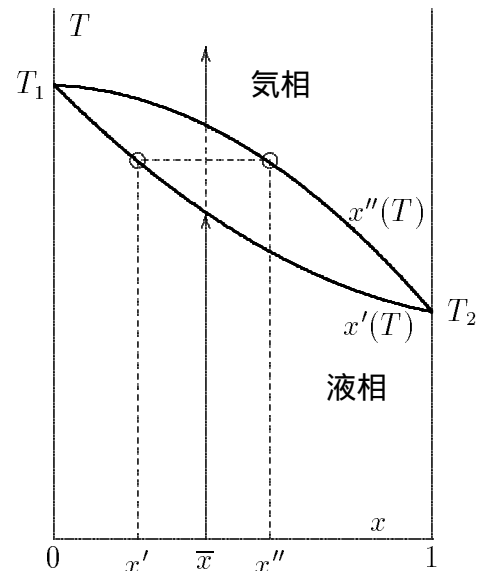
(2) $\beta = 2$ (2相共存) $f = 2$

今度は, (T, P) を与えると各相での濃度が決まる。各相での第2成分の組成比

$$x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \quad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''} \quad (8.19)$$

を濃度と呼ぶことにする。このとき

$$x' = x'(T, P), \quad x'' = x''(T, P) \quad (8.20)$$



共存条件

$$G = (n_1' + n_2')G'(T, P, x') + (n_1'' + n_2'')G''(T, P, x'') \quad (8.21)$$

共存条件から, 各成分の化学ポテンシャルは2相で共通で

$$\mu_1' = \mu_1'' (= \mu_1 \text{とおく。}), \quad \mu_2' = \mu_2'' (= \mu_2 \text{とおく。}) \quad (8.22)$$

各相での1モルあたりのギブス自由エネルギーは

$$G' = (1 - x')\mu_1(T, P) + x'\mu_2(T, P) \quad (8.23)$$

$$G'' = (1 - x'')\mu_1(T, P) + x''\mu_2(T, P) \quad (8.24)$$

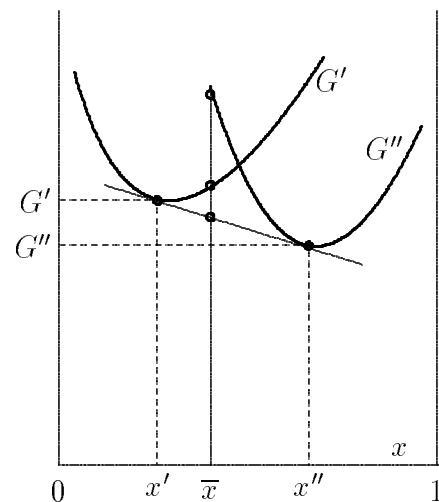
これから

$$\frac{G'' - G'}{x'' - x'} = \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) \quad (8.25)$$

一方, それぞれを x' (x'') で微分して

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial x'}\right)_{T,P} = \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) = \left(\frac{\partial G''}{\partial x''}\right)_{T,P} \quad (8.26)$$

以上の式は, 各相のギブス自由エネルギー曲線に共通接線が引けることを示している。共存する各相のモル数は以下のように『てこの規則』で決められる:



平均組成比を \bar{x} として

$$n'x' + n''x'' = (n' + n'')\bar{x} \quad n'(\bar{x} - x') = n''(x'' - \bar{x}) \quad (8.27)$$

このとき，共通接線の接点の間では，内分点である共存相のギブス自由エネルギー和の方が，必ず，いずれの単相の場合のそれよりも低くなる。すなわち

$$G = n'G'(T, P, x') + n''G''(T, P, x'') \leq (n' + n'') \min\{G'(\bar{x}), G''(\bar{x})\} \quad (8.28)$$

8.5 混合エントロピー

断熱容器の中で2種類の理想気体A,Bを自由に混合させたとき，必ず混ざる一方であって逆の現象は決して起こらない。したがってこの過程では，熱の出入りはもちろん仕事もないにもかかわらず，エントロピーは増えているはずである。このエントロピーを求めてみよう。

最初は2種類の気体は仕切られていて，温度と圧力は共通で (T, P) ，モル数と体積がそれぞれ (n_1, V_1) と (n_2, V_2) であったとする。ドルトンの法則(5.6)により，混合後も同じ温度と圧力になる。そこで例によって，エントロピー変化量を計算するために，同じ終状態に至る全く別の連続な準静的変化を導入する。

i) まず別々に体積 $V_1 + V_2$ まで，準静的等温膨張させる： このとき，エントロピー変化量は

$$TdS = PdV \quad \text{より} \quad dS = \frac{PdV}{T} = \frac{n_i R dV}{V} \quad (i = 1, 2) \quad (8.29)$$

したがって

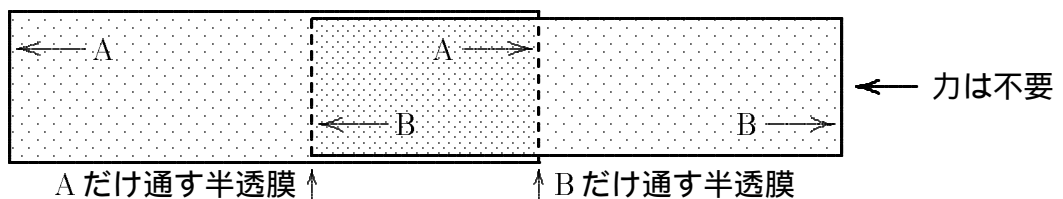
$$\Delta S_i = n_i R \log \frac{V_1 + V_2}{V_i} = n_i R \log \frac{n_1 + n_2}{n_i} = -n_i R \log x_i \quad (8.30)$$

両方あわせて

$$\Delta S = -R(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2) \quad (8.31)$$

ii) 次に下のような「入れ子」装置を作り，準静的断熱過程 ($dS = 0$) で押し込む：

一方には気体A(分子)だけを通すことのできる半透膜，他方にはBだけを通す半透膜が張られている。この場合，半透膜の性質により力の釣り合いがとれているため，ゆっくりと押し込むのに仕事を必要としない。したがって， $d'Q = d'W = 0$ だから $dU = 0$ となり，押し込んだ後も温度は変わっておらず，圧力は P であり，同じ終状態を実現できる。



以上により、全過程を通してのエントロピー増加は i) における ΔS だけであり、 $\Delta S > 0$ である。一般に数種類の気体から成る混合気体の場合は、モル組成を $\{n_i\}$ 、濃度を $x_i = n_i / \sum_j n_j$ として³

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \log x_i \quad (8.32)$$

これを混合エントロピーという。他の熱力学的諸量は以下で与えられる：

$$S = \sum_k n_k [S_k^0 - R \log x_k], \quad U = \sum_k n_k U_k^0, \quad H = \sum_k n_k H_k^0 \quad (8.33)$$

$$\begin{aligned} G = H - TS &= \sum_k n_k [H_k^0 - T S_k^0 + RT \log x_k] \\ &= \sum_k n_k [G_k^0 + RT \log x_k] \end{aligned} \quad (8.34)$$

それぞれ肩に 0 を付けた量は、単独で存在するときの 1 モルあたりの状態量である。これから⁴

$$\text{混合気体の化学ポテンシャル} \quad \mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k} = \mu_k^0 + RT \log x_k \quad (8.35)$$

を得る。ここで、 G_k^0 と μ_k^0 は同じものである。この表式が以下で重要な役割を果たす。

ギブスのパラドックス 混合エントロピーの式(8.32)をよく見ると、各成分のモル組成比を含んでいるだけで、それぞれの気体を識別する量(質量など)は何も含まれていない。したがって、せっかく苦心して計算したのに「実は仕切で仕切られていたのは同じ気体だったんだよ。ご苦労さん」という場合でも適用可能な形をしており、この場合でも $\Delta S > 0$ を与える。一方、温度 T と圧力 P が共通な同種の気体は混ぜあわせても何も起こらず、熱力学的性質は変わらない(これぞ『加法性』!) から、 $\Delta S = 0$ のはずである。公式の導出の過程で「半透膜」を用いてあり、同種の気体の場合はこの部分の論拠が崩れてしまうが、そのようないかがわしいものを用いずに同じ結果を導くことができないのかどうかは定かではない。また、物質の差異が連続的であって無限小の差しかない 2 種類の気体の極限では、どちらの結論が正しいのだろうか?—ありがたいことに熱力学の対象になる原子・分子の世界では、粒子の差は同位元素といえどもはっきりと核子 1 個または数個分の質量という有限な差を持っており、決して連続には存在していない。—このように混合エントロピーは、後にエントロピーが情報量と結びついていく必然性を暗示していると言える。

³ 『 $\Delta S > 0$ 』を示すのは難しいことではない。単に「 $x_i < 1$ だから」で終り。

⁴ これは、加法性の要請による当然の帰結であったにもかかわらず、 G の表式の [...] 中の $x_j = n_j / \sum_l n_l$ の中の n_k (分母にも含まれている!) についての微分のことを気になる人がいる。これは以下のようにして消えるから心配ない。 $\log x_j = \log n_j - \log(\sum_l n_l)$ より

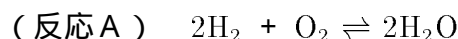
$$\partial \log x_j / \partial n_k = \delta_{jk} / n_k - 1 / \sum_l n_l \quad (\delta_{jk} = 1 \text{ if } j = k, \delta_{jk} = 0 \text{ otherwise})$$

$$\sum_j n_j (\partial \log x_j / \partial n_k) = 1 - \sum_j n_j / \sum_l n_l = 1 - 1 = 0$$

8.6 気体反応 (質量作用の法則)

ここまで来ると、もはや分子説を単に補助的な立場に押し込めておく必要はない。分子概念を用いる方が議論が格段に簡単になる。

化学反応に関与する成分も、反応によってできる生成物もすべて気体であるような化学反応を考えよう。例えばよく知られた



である。この場合、系は{水素、酸素、水}の混合気体であるが、各成分のモル数が反応によって変化する。ただし、各成分のモル数の間には、反応式によって決まる拘束条件がある。例えば上の反応Aでは、『水素・酸素・水』のモル数変化量は 2 : 1 : - 2 である。一般の化学反応式を

$$\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons \sum_j \nu'_j X'_j$$

と書こう。各成分の前に書かれる係数 $\{\nu_i\}$ は簡単な整数になることが知られており、これも分子論の強力な根拠になった事実である。ここでは 右辺に出てくる係数を負 として扱うことにする。このとき、各成分のモル数 $\{n_k\}$ の変化量の間には、「右辺では負」という符号の約束まで含めて

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \dots \quad (8.36)$$

の拘束条件がある。ここで、反応の進んだ度合いを表す新しい変数 ξ を導入する。いわば反応式の右向きを正の方向と見るような一種の「座標」である。これを用いれば反応式による拘束条件は

$$\delta n_k = -\nu_k \delta \xi \quad (8.37)$$

と表すことができる。すなわち、反応式 1 つに対して座標 ξ の自由度が 1 つ与えられるだけである。

化学平衡条件 与えられた (T, P) のもとで反応が進み、組成比が一定の値に達して変化が起きなくなった状態を化学平衡という。この場合の平衡条件は、反応による粒子数 (モル数) の変化に対して「ギブス自由エネルギーが極小」であるから、(8.34)、(8.35) および拘束条件 (8.37) を用いて

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum_k \left(\mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right) \delta n_k \\ &= - \left[\sum_k \nu_k \left(\mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right) \right] \delta \xi = 0 \end{aligned} \quad (8.38)$$

である。 $\delta \xi$ は任意であるから、 $[\dots] = 0$ となり、反応式 1 つに対してこのような平衡条件が 1 つ与えられることになる。⁵

⁵ここで $[\dots]$ を

$$\sum_k \nu_k \left(\mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right) = A$$

平衡条件 (8.38) を書き直せば

$$\sum_k \nu_k \log x_k = -\frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \mu_k^0(T, P) \quad (8.39)$$

あるいは

$$\prod_k x_k^{\nu_k} = K(T, P) \quad (8.40)$$

となる。これを質量作用の法則という。ここで

$$K(T, P) = \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \mu_k^0(T, P) \right] \quad (8.41)$$

を平衡定数といい、反応式によって決まる (T, P) の関数である。化学では、例えば先の「反応 A」の場合、成分 X_k のモル組成比 x_k を $[X_k]$ のように表現して

$$\frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K(T, P) \quad (8.42)$$

と書くことがある。反応物と生成物の構成比は、この式を満たすようになるまで反応が進んで平衡に達するということになる。これでわかるように、反応を（右向きに）促進するには、『反応物をどんどん供給し、生成物をせっせと除去する』というあたりまえのことをやればよい。

ルシャトリエ-ブラウンの法則 平衡定数 $K(T, P)$ の (T, P) 依存性を調べることにより、外的条件の変化により平衡状態（したがって組成比）がどのように変わるかを知ることができる。この目的には対数表式

$$\log K(T, P) = -\frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \mu_k^0(T, P) \quad (8.43)$$

を用いるのが便利である。

1) 圧力依存性

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial \mu_k^0}{\partial P} \right)_T \quad (8.44)$$

μ_k^0 は 1 モルあたりのギブス自由エネルギーだから $(\partial \mu_k^0 / \partial P)_T = V = RT/P$, したがって

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P} \right)_T = \left(-\sum_k \nu_k \right) / P \quad (8.45)$$

とおいて化学親和力と呼ぶことがある。反応式がいくつも共存する場合にはそれを区別する添え字を付けることにすると、化学反応がある場合のギブス自由エネルギーの微分形は

$$dG = -SdT + VdP - \sum_a A_a d\xi_a$$

となる。すなわち、化学親和力が反応座標 ξ に対する「力」である。

となる。ここで $(-\sum_k \nu_k)$ は反応が「右へ $\Delta\xi = 1$ 」進んだときの全モル数の増加量である。例えば反応Aでは「 $2+1=3$ モルから2モルが生成される」ので負、したがって K は P の減少関数である。このとき P を大きくすると K は小さくなるから、反応物/生成物の組成比を減らす方向へ、すなわち反応が右へ進んで新しい平衡に達することになる。これは全モル数を減らす方向、すなわち圧力を減らす方向である。したがって

圧力を変えると、その効果を減らす方向に反応が進み、新しい平衡に達すると言える。

2) 温度依存性

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R} \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial(\mu_k^0/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{RT^2} \sum_k \nu_k H_k^0 \quad (8.46)$$

ここで、5.1のギブス-ヘルムホルツの関係を用い、各成分の1モルあたりのエンタルピーを導入した。

$$\sum_k \nu_k H_k^0 = Q \quad (8.47)$$

は、等圧条件のもとで反応が「右へ $\Delta\xi = 1$ 」進んだときの全エンタルピーの減少量、したがって発生する反応熱である。 $Q > 0$ のときは発熱反応、 $Q < 0$ のときは吸熱反応である。 $Q > 0$ のときは、 K は T の増加関数であり、温度を上げると平衡定数 K が大きくなり、反応が左へ進んで、すなわち吸熱の方向へ進んで新たな平衡に達する。したがって

温度を変えると、その効果を減らす方向に反応が進み、新しい平衡に達すると言える。

このように

外的条件を変えると、それに逆らう方向に反応が進み新しい平衡に達することになる。これをルシャトリエ (le Chatelier)-ブラウン (Braun) の原理という。

8.7 希薄溶液

気体以外の混合系、例えば希薄溶液の場合に、不思議なことに気体の混合エントロピーの表式を応用することが可能である。

希薄溶液の場合、圧倒的に多い方を溶媒、他方を溶質という。それぞれのモル数を n_1, n_2 として、この場合は濃度を

$$c = \frac{n_2}{n_1} \quad (\ll 1) \quad (8.48)$$

と定義するのが便利である。ここまで使ってきた組成比は

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{c}{1 + c} = c(1 - c + c^2 - \dots) \quad (\ll 1) \quad (8.49)$$

である。

このとき、モルあたりの（平均）体積は

$$\begin{aligned} V(T, P, n_1, n_2) &= n_1 V(T, P, 1, c) \\ &= n_1 \left[V(T, P, 1, 0) + \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{T, P}^{c=0} c + \dots \right] \\ &= n_1 V_1(T, P) + n_2 V_2(T, P) \quad (+ \dots) \end{aligned} \quad (8.50)$$

となり、(.....)を無視すると見かけ上「各成分の和」の形に書ける。（線形近似という。）しかしこの場合の各成分の「モル体積」は

$V_1(T, P) = V(T, P, 1, 0)$ ：純粋な溶媒の1モルあたりの体積

$V_2(T, P) = (\partial V / \partial c)_{c=0}$ ：溶質を少し混ぜたときの体積増加率

であって、後者は純粋な溶質のモル体積とは全く異なり（サッカーボールの詰まった 1m^3 の箱の中に砂粒 1ℓ を混ぜてみよ）、場合によっては負になることさえ可能である。同様に内部エネルギーについても

$$U(T, P, n_1, n_2) = n_1 U_1(T, P) + n_2 U_2(T, P) + \dots, \quad U_2(T, P) = \left(\frac{\partial U}{\partial c} \right)_{T, P}^{c=0} \quad (8.51)$$

と書ける。これに対してエントロピーは、 $c = 0$ で特異性があるため⁶、このような展開はできない。 U, V に対する展開を用いて

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{n_1(dU_1 + PdV_1)}{T} + \frac{n_2(dU_2 + PdV_2)}{T} \quad (8.52)$$

と書いたとき（注：ここでは化学反応は考えていないから n_1, n_2 は定数である）、第1項は明らかに純粋な溶媒のエントロピーで

$$\frac{n_1(dU_1 + PdV_1)}{T} = n_1 dS_1$$

である。したがって、第2項も

$$\frac{dU_2 + PdV_2}{T} = d \left(\frac{S}{n_2} - \frac{n_1 S_1}{n_2} \right) \quad (8.53)$$

と書くことができるから、何らかの量の全微分である。何ものかわからないが、ともかくこの量を S_2 と書くと

$$dS = n_1 dS_1 + n_2 dS_2 \quad (8.54)$$

と書くことができ、積分して

$$S(T, P, n_1, n_2) = n_1 S_1(T, P) + n_2 S_2(T, P) + C(n_1, n_2) \quad (8.55)$$

⁶理想気体においても

$$\Delta S = -R(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2) = Rn_1[(1+c) \log(1+c) - c \log c]$$

となり、 $c = 0$ では対数関数のため展開できない。

となる。積分定数は (T, P) によらないから、運動方程式を解く場合と同様に「初期条件」を与えることにより決めることができる。例えば、圧力を $P \rightarrow 0$ とすれば、全ての物質は蒸発してしまい、理想混合気体に近づくから、積分定数は

$$C(n_1, n_2) = -R(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2) \quad (8.56)$$

と決まる。こうして希薄溶液に気体の混合エントロピーが入り込んでくるのである。この積分定数は前ページの脚注にあるように $c = 0$ で特異的であり、 c について展開できない。

これを用いるとギブス自由エネルギーは

$$G(T, P, n_1, n_2) = n_1 G_1(T, P) + n_2 G_2(T, P) + RT(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2) + \dots \quad (8.57)$$

したがって

$$\mu_1 = G_1(T, P) + RT \log(1 - x) \quad (8.58)$$

$$\mu_2 = G_2(T, P) + RT \log x \quad (8.59)$$

と書くことができる。ここでも $G_1(T, P)$ は純粋な溶媒の化学ポテンシャルであるが、 G_2 はそうではなく、

$$d\left(\frac{G_2}{T}\right) = \frac{V_2}{T} dP - \frac{U_2 + PV_2}{T^2} dT \quad (8.60)$$

で与えられる「得体の知れない量」である。 μ_1 の表現には、混合エントロピーのときと同様に 溶質が何であるか を表す量が入っていないことを注意しておこう。

(1) 沸点上昇

溶質が不揮発性の場合、液相・気相共存において気相は溶媒分子のみの純粋気体とみなすことができる。このとき共存条件は、溶媒に対してだけ要請され

$$G_g(T, P) = G_l(T, P) + RT \log(1 - x) \quad (8.61)$$

である。ここで、 $G(T, P, 1, 0)$ は純粋な溶媒 1 モルの液体状態のギブス自由エネルギーであるから、 $G_l(T, P)$ を使った。与えられた圧力 P のもとで $G_g(T, P) = G_l(T, P)$ を満たす温度が沸点 T_b であった。 $x \ll 1$ のときは、上の等式を満たす T は T_b からそれほど離れてはいないから、 $\Delta T = T - T_b$ について展開して

$$\begin{aligned} R \log(1 - x) &= \frac{G_g(T, P)}{T} - \frac{G_l(T, P)}{T} \\ &\simeq \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{G_g}{T} - \frac{\partial}{\partial T} \frac{G_l}{T} \right] \Delta T \\ &= -\frac{H_g^0 - H_l^0}{T_b^2} \Delta T \end{aligned} \quad (8.62)$$

$\log(1 - x) \simeq -x$ だから

$$\Delta T = \frac{RT_b^2}{L_b} x \quad (L_b = H_g^0 - H_l^0 \text{ は溶媒の気化熱}) \quad (8.63)$$

となり，溶質のモル濃度に比例して沸点が上昇する。これを沸点上昇という。公式を見てわかるように，比例定数は（不揮発性であること以外）溶質が何であるかにはよらない。

(2) 氷点降下

溶液と固相が共存し，固相が純粋な溶媒物質のみから成ると考えてよい場合には，(1) と全く同様にして

$$\text{氷点降下} \quad \Delta T = -\frac{RT_m^2}{L_m} x \quad (8.64)$$

が得られる。氷に食塩や砂糖をかけると融けだす現象，厳寒期の橋上の道路が凍結しないようにするために用意されている塩化マグネシウムなどがこれである。

(3) ファントホッフ (Van't Hoff) の法則

(1) と同じ系で，温度 T が与えられている場合，同様にして

$$-Rx \simeq \frac{\Delta P}{T} \left[\frac{\partial G_g}{\partial P} - \frac{\partial G_l}{\partial P} \right] = \frac{\Delta P}{T} (V_g - V_l) \quad (8.65)$$

これから

$$\Delta P = -\frac{RT}{V_g - V_l} x \quad (8.66)$$

これを飽和蒸気圧降下あるいはファントホッフの法則という。

(4) 浸透圧

溶液と溶媒液が，溶媒分子だけを通す半透膜を介して共存しているとき，溶液を薄めようとする熱力学的傾向（『エントロピー的な力』）が働き，平衡状態ではこれを押し返してつりあうための圧力差が必要である。これを浸透圧という。（注：『溶液に向かって侵入しようとする圧力』ではない。）

共存条件は溶媒物質に対して

$$G'(T, P') = G''(T, P'', 1, 0) + RT \log(1 - x) \quad (8.67)$$

純粋な溶媒の化学ポテンシャルを G' ，溶液側の（純粋なときの）化学ポテンシャルを G'' と書いたが，どちらも液体状態の溶媒だから全く同じ関数である。これから

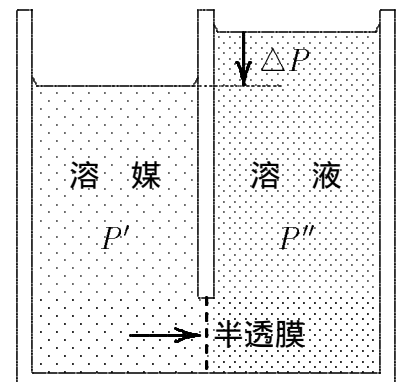
$$\begin{aligned} -RTx &= G(T, P') - G(T, P' + \Delta P) \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \Delta P = V_1 \Delta P \end{aligned} \quad (8.68)$$

V_1 は溶媒のモル体積である。これから

$$\text{浸透圧} \quad \Pi (= \Delta P) = \frac{RT}{V_1} x \quad (8.69)$$

となる。溶液全体の体積 $V = n_1 V_1$ と溶質のモル数 $n_2 = (n_1 + n_2)x$ を用いれば

$$\Pi V = n_2 RT \quad (8.70)$$



と理想気体の状態方程式と同じ形になり覚えやすい。希薄溶液の中で溶質分子は互いに相互作用することなく、あたかも理想気体分子のようにうろつき回っていると思えばよい。

(5) ヘンリー (Henry) の法則

以上の例は、溶質の化学ポテンシャルを用いずに議論でき、溶質が何であるかによらない現象であった。溶質の性質に依存する現象を一つだけ扱っておく。

炭酸ガスを水に溶かした場合のように、気相は溶質のみと考えてよい場合がある。この場合には共存条件は、溶質分子に対して

$$G_g(T, P) = G_2(T, P) + RT \log x \quad (8.71)$$

両辺を P で偏微分して

$$V_g = V_2 + RT \left(\frac{\partial \log x}{\partial P} \right)_T \quad (8.72)$$

V_2 は気体が溶けたことによる溶液の体積増加率であるから、 $V_2 \ll V_g$ としてよく

$$\left(\frac{\partial \log x}{\partial P} \right)_T = \frac{V_g}{RT} = \frac{1}{P} \quad x = c(T)P \quad (8.73)$$

すなわち、溶媒に溶ける気体の量は、温度 T が一定のとき圧力 P に比例する。この場合の比例定数 $c(T)$ は溶媒だけでなく溶質の種類にもよる。

(付録) 飽和水蒸気量

これは希薄溶液の問題ではないが、混合エントロピーを用いて同じような扱いができるので追加しておく。

7.2 で定義したように、沸点とは与えられた圧力のもとで1つの物質の気相と液相が共存する温度であり、その温度以下では全て液相になるはずであった。にもかかわらず、常温でも水は蒸発し、空気中には一定量の水蒸気が含まれるのは何故であろうか？これは、上記の沸点の定義は「水と純粋な水蒸気の共存」を言っており、空気中の水蒸気を考えるときには、気相は「空気と水蒸気の混合気体」と考えなければならないからである。

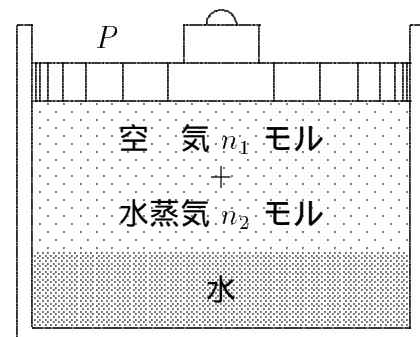
気相は空気 n_1 モルと水蒸気 n_2 モルの混合気体、液相は純粋な水としてよい場合、共存条件は水に対して

$$G_g(T, P) + RT \log x = G_l(T, P) \quad (8.74)$$

分圧の法則から

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{P_2}{P} \quad (8.75)$$

これを用いると、理想気体のギブス自由エネルギーの圧力依存性、 $G_g(T, P) = G_g(T, P_0) + RT \log(P/P_0)$ を考慮して



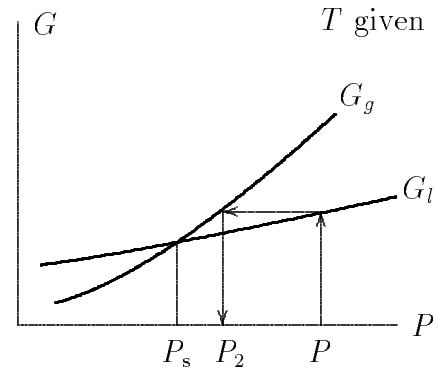
$$G_g(T, P) + RT \log x = G_g(T, P) + RT \log \frac{P_2}{P} = G_g(T, P_2) \quad (8.76)$$

であるから，共存条件は

$$G_g(T, P_2) = G_l(T, P) \quad (8.77)$$

となる。すなわち，圧力 P の液体の水と 分圧 P_2 の水蒸気 との共存条件を考えればよいことになる。このため，標準気圧で沸点（およそ 100 ）以下の室温の空気中にも水蒸気が存在できるのである。

温度 T のときの飽和蒸気圧を P_s とする。 $P > P_s$ のとき，図のようにして等式 (8.77) を満たす圧力 P_2 を求めれば，分圧の法則により空気中に含まれる水蒸気量（モル比 $x = P_2/P$ ）が決まる。これを飽和水蒸気量といい，この平衡に達したときが湿度 100% の状態である。逆に， $P < P_s$ のときは， $P_2 > P$ となるから，水が無くなるまで蒸発してしまう。



（問）液体ではモル体積 V_l はほぼ一定とみなして $G_l(T, P) \simeq G_l(T, P_s) + V_l(P - P_s)$ ，気体は理想気体と近似することにより，水蒸気分圧および飽和モル濃度を求めてみよ。

[答： $P_2 = P_s \exp[V_l(P - P_s)/RT]$ ， $x_2 = (P_s/P) \exp[V_l(P - P_s)/RT]$]

9章 補足

- (1) p.6: (1.15) の関係は様々なバージョンでたびたび出てくるので、ここで正確に理解しておいて欲しい。例えば内部エネルギー U は温度 T と体積 V が与えられたら決まり、関数 $U(T, V)$ のように表される。一方、独立変数を温度 T と圧力 P としてもよいから、このときには体積 V が T と P の関数となり、内部エネルギーは先の関数を用いれば、 $U(T, V(T, P))$ のように T と P の関数として表される。このとき U は直接に第一変数の T だけでなく、第二変数の V を介しても T に依存するから

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

となる。

- (2) p.16: ここはいったい何をやっているのか意味がわからないという声がよく出る。内部エネルギーという量は、少なくとも分子論の立場に立てば定義は自明である。しかしながらこれを実際に測定で決めよと言われたら、実に困った量なのである。(粒子数という量もそうであろう。) ここの結果を用いれば、(3.10) 式より

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

(3.12) 式より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V} - P$$

したがって、 C_V, C_P, β を測定すれば、内部エネルギーの温度 T 、体積 V 依存性が与えられ、関数形 $U(T, V)$ がわかることになる。

- (3) p.17: 分子論の立場に立てば、分子系の力学的エネルギーに直接関係するのは内部エネルギー U であり、 U が基本的な量という印象を受けるかも知れないが、分子のことを気にしない熱力学においては、 U と H は状態量としての資格は対等であることに注意しよう。それぞれ体積一定・圧力一定という条件のもとでの熱の出入りを表現する状態量である。内部エネルギーは断熱条件のもとでの仕事の出入りを表す量でもあったが、別に「温度一定」という条件のもとでの仕事の出入りを表す量として、ヘルムホルツ自由エネルギー F という量も導入される。(5章)
- (4) p.21: 次の章で見るように、2つの熱源(熱源と冷却器)の間で働く熱機関の中では、カルノーサイクルが熱効率最大である。つまり(実際には実現不可能な)理想的熱機関として熱効率の上限を与えている。ここで熱効率というのは、自動車で言えば「燃費」、つまり与えられたエネルギー源を用いてどれだけの仕事ができるかという

概念であって、その仕事の速さは問わない。カルノーサイクルは準静的サイクルだから無限にゆっくりとしたサイクルなのである。自動車あるいは実用上の熱機関の性能としては、燃費とは別に単位時間にどれだけの仕事ができるか（車なら出せる時速）を表す「仕事率」も重要な要素であるが、熱力学ではこれを問題にしない。「いい仕事をしてますね」と「仕事が速い」は別ということ。

- (5) p.27: 「理想気体でないカルノーサイクルとはいったい何だ?」という声があがることがある。理想気体ではなく実在する普通の気体を用いて3章最後で述べたのと全く同じ準静的サイクルを行わせたものが、実例の一つである。この場合(4.1)の結論は、理想気体のボイルの法則を用いて定義された絶対温度を使用しておけば、実在気体のカルノーサイクルでも(3.34)と同じ等式

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

が成り立つことを意味していると理解してもよいだろう。カルノーサイクルの理想熱機関としての性質は、決して作業物質として理想気体を用いたことによるものではない。

- (6) p.32: 例2において、「2つの系を一瞬間ずつ接触させては切り離し、それぞれで温度が一樣になるまで待ってから同じことを繰り返す」としても計算は同じで、考え方も簡単である。しかしながら、こちらは部分的に平衡とみなされる「広義の準静的過程」であって、非可逆である。
- (7) p.40: 例2と同様に、この補足の(1)の応用として $V = V(P, T(P, S))$ について

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

を用いれば、等温圧縮率 $\kappa = (-1/V)(\partial V/\partial P)_T$ と断熱圧縮率 $\kappa_{\text{ad}} = (-1/V)(\partial V/\partial P)_S$ の間の関係 $\kappa - \kappa_{\text{ad}} = TV\beta^2/C_P$ を導くこともできる。あるいは $C_P/C_V = \kappa/\kappa_{\text{ad}}$ を(5.24)に適用しても得られる。不等式 $\kappa > \kappa_{\text{ad}}$ はどういう意味を持つだろうか?

- (8) p.44: エントロピー S については、やはり体積に比例すると考えてよいことから $S = s(T)V$, したがって

$$s(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} \frac{du}{dT}$$

から求めることもできる。(2番目の等式は F に関するマクスウェル関係式より)

- (9) p.48 (4) 熱力学関数: 多変数の関数の場合でも、積分するとき(エントロピー $S(T, P)$ やギブスエネルギー $G(T, P)$ でそうしているように)「1変数の関数の場合と全く同じようにして、まず温度 T で積分してから次に圧力 P について積分」でいいのか? と

いう疑問が起きるかもしれない。「全微分である」あるいは積分が存在するとは、そういうことなのである。つまり、ある状態から別のある状態まで、どのような経路をたどっても同じ値に行き着くことが、全微分であるということである。力学や静電気に出てくる保存力の場合とポテンシャルの関係と全く事情は同じである。

- (10) p.53 例 1 : (6.21) 式の次の行で「2 物体の組み合わせは任意であるから」としているが、「2 物体が同じ物質で出来ている場合を考えれば」でよい。
- (11) p.53 例 2 : 「ゆっくりと動く可動壁」というのは、例えばシリンダの内壁との間に十分な摩擦があるため無限にゆっくりとしか動けないようにしてある、と考えて欲しい。この場合「それぞれの気体は圧力の釣り合いがとれていない以上、ピストンに力を及ぼしており、ある体積だけ変化したのだから仕事をしたことになるではないか」という疑問が生じるだろう。しかしながら、ここでは外部系であるシリンダの立場から見れば、シリンダの方は仕事をされておらず、ただ熱が発生しただけなのである。つまりこれは「(気体の) エントロピー変化なしに熱を吐き出す仕掛け」と理解すればよいだろう。外系であるシリンダでは正の熱を受け取ったためエントロピーが増えており、確かにこの方向 ($dU < 0$) にしか変化は起きない。つまりシリンダが冷えることによりピストンが逆に動いて気体に仕事をし、 $dU > 0$ の方向に変化が起きることはあり得ない。これに対してピストンに装着された棒を外から支えながら動かす場合には、外部と仕事のやりとりが行われ、どちら向きにでも変化は可能である。
- (12) p.53 これと正反対の問題もある： 体積 $2V$ の断熱シリンダの真ん中に断熱的で摩擦なしに自由に動けるピストンがピンで固定されており、両側にそれぞれ体積 V で温度 T_1, T_2 の理想気体が 1 モルずつ入っている。したがって圧力は釣り合っていない。固定ピンをはずしたあと平衡に達したときのピストンの位置を求めよ。(不定問題「断熱ピストン」)
- (13) p.80 : (8.35) において、単独で存在するときの化学ポテンシャルすなわちモル・ギブスエネルギーは (5.74) により

$$G^0(T, P) = G^0(T, P_0) + RT \log P/P_0 \quad (P_0 \text{ は適当な基準圧力})$$

と書ける。一方、モル組成比 x_i は分圧を用いれば、 $x_i = P_i/P$ であることから、(8.35) は

$$\mu_k(T, P) = \mu_k^0(T, P_k)$$

つまり「分圧下での各純粋気体の化学ポテンシャル」と解することもできる。(p.88 「飽和水蒸気量」) 「それなら混合気体のギブスエネルギーは、各成分の分圧下での化学ポテンシャルを持ち寄っただけで、あたりまえの結論じゃないか？」と言わないでほしい。純粋気体では、1 気圧 2 モルのギブスエネルギーは、あくまでも 1 気圧 1 モルのギブスエネルギーの 2 倍であり、決して 0.5 気圧 1 モルのギブスエネルギーの 2 倍ではない！

索引

- 圧力係数 10
アトレッド 58
1次相転移 61
陰関数関係 6
エーレンフェスト (Ehrenfest) の関係 71
エネルギー保存則 13
エンタルピー 37
エントロピー 28
エントロピー生成 58
エントロピー増大則 31
エントロピー的な力 46, 86
オイラー (Euler) の定理 76
オストワルド (Ostwald) の原理 24
温室効果 44
温度 8
温度計 8
温度勾配 57
- 化学親和力 82
化学平衡 81
化学ポテンシャル 55, 75
可逆 22
可逆過程 22
核形成 68
仮想変化 52
加法性 75
過飽和 68
カラテオドリの原理 32
カルノー (Carnot) サイクル 20
カルノーサイクル 26
カルノーの原理 29
気体定数 11
気体の混合 22
気体の自由膨張 22
希薄溶液 83
ギブス (Gibbs) の自由エネルギー 38
ギブス-デュエム (Duhem) の関係 76
ギブスの相律 77
ギブスのパラドックス 80
ギブス-ヘルムホルツの関係式 39
基本3相 61
逆転温度 42
逆行可能 15
- キュリー (Curie) の法則 46
キュリー-ワイス (Weiss) の理論 69
共接続線 66, 78
局所平衡 56
極値条件 52
巨視的法則 1
空洞放射 43
クラウジウス (Clausius) の原理 23
クラウジウスの不等式 29
クラペイロン-クラウジウスの関係 63
経験温度 9
ゲイリュサック-ジュールの実験 18
ケルビン 11
ケルビン (Kelvin) の原理 23
光子気体 42
勾配ベクトル 3, 58
黒体 42
黒体放射 42
ゴム弾性 46
孤立系 12
混合エントロピー 79
混合理想気体 48
- 再帰時間 2
サイクル 19
3重点 11, 64
磁化 45
磁化率 71
示強変数 11, 75
湿度 88
質量作用の法則 81
自発磁化 69
自由エネルギー 38
従属変数 6
自由膨張 18
ジュール 14
ジュール-トムソン係数 42
ジュール-トムソン効果 41, 42
ジュール-トムソンの実験 41
ジュール (Joule) の実験 14
ジュールの法則 17, 40, 48
シュテファン-ボルツマン (Stefan-Boltzmann) の法則 44

- シュテファン-ボルツマン定数 44
 準安定状態 67
 準静的過程 36
 準静的仕事 15
 準静的等温膨張 16
 常磁性体 45
 状態方程式 9
 状態量 5, 13
 示量変数 11
 浸透圧 86
 積分可能 5
 積分分母 5, 29
 セ氏温度 9
 絶対温度 10
 絶対零度 11, 73
 潜熱 61, 63
 全微分 5
 相 61
 相図 64
 相転移 61

 第一種永久機関 19
 対応状態の原理 66
 第二種永久機関 24
 太陽電池 44
 太陽熱 14
 多成分系 76
 断熱圧縮率 17, 49
 断熱関係式 17
 断熱自由膨張 25, 31
 断熱消磁 46
 超流動相 71
 定圧比熱 16
 T^3 則 74
 定積比熱 16
 てこの規則 78
 電子比熱 74
 等エンタルピー変化 41
 等エントロピー変化 29, 50
 等温圧縮率 49
 等温圧縮率 9, 17
 等温サイクル 51
 等温定圧変化 51
 等温定積変化 51
 等温変化 51
 統計物理学 2

 独立変数 6
 閉じた系 75
 トムソン (Thomson) の原理 23
 ドルトン (Dalton) の法則 48

 内部エネルギー 12, 37
 内部摩擦 15
 ナブラ 58
 2次相転移 62
 2相共存条件 54
 熱 13
 熱拡散率 58
 熱源 15
 熱効率 21, 30
 熱磁効果 46
 熱素 58
 熱素 (caloric) 12
 熱素説 12
 熱伝導 22, 32, 56
 熱伝導度 57
 熱伝導方程式 58
 熱の仕事当量 14
 熱平衡 8
 熱平衡条件 50
 熱平衡状態 8
 熱放射 42
 熱膨張率 9
 熱容量 16
 熱力学関数 37
 熱力学第一法則 13
 熱力学第三法則 34, 73
 熱力学第0法則 8
 熱力学第二法則 31
 熱力学的安定性 51
 熱力学的温度 27
 熱力学的系 8
 熱力学的自由度 9
 熱流 57
 ネルンスト (Nernst) の定理 73
 ネルンスト-プランクの定理 73
 濃度 77

 発散 58
 反応座標 82
 ヒートポンプ 30
 非可逆過程 22
 比熱 16

- 比熱比 19
- 微分形 3
- 氷点降下 86
- 表面張力 47
- 開いた系 75
- ファンデルワールス (Van der Waals) 状態
方程式 64
- ファントホフ (Van't Hoff) の法則 86
- 沸点 62
- 沸点上昇 85
- プランクの光量子論 44
- 平衡定数 82
- ヘルムホルツ (Helmholtz) 自由エネルギー
38
- 偏微分 3
- ヘンリー (Henry) の法則 87
- ボイル (Boyle) の法則 10, 48
- 放射圧 43
- 飽和蒸気圧 62
- 飽和水蒸気量 87

- マクスウェル (Maxwell) 関係式 39
- マクスウェルの等面積則 67
- 摩擦による熱発生 25
- 未定係数法 59
- 無限小量 4

- ヤコビアンの方法 49

- ラグランジュの未定係数法 59
- ラプラシアン 59
- ラプラス (Laplace) 方程式 58
- ラムダ転移 71
- 力学過程 26
- 理想気体 10
- 理想的な可逆熱機関 20
- 粒子 (モル数) のやり取り 55
- 臨界点 64
- 臨界半径 68
- ルシャトリエ (le Chatelier)-ブラウン (Braun)
の原理 83
- ルジャンドル (LeGendre) 変換 37
- 冷却装置 42
- 冷却部分 21
- 連続の式 57