

6 平衡熱力学の基礎

ここでは、熱力学第一法則と第二法則に基づいて、平衡熱力学の基礎を構築する。

6.1 熱力学第一法則と第二法則のまとめ

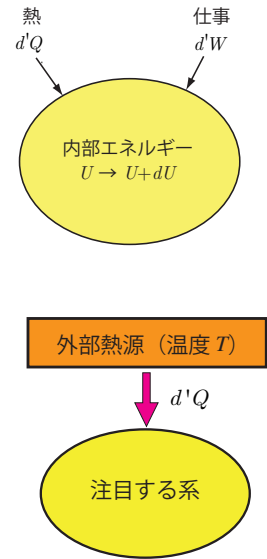
熱力学第一法則と第二法則は、数式で次のように表現できた。

$$dU = d'Q + d'W \quad (6.1a)$$

$$d'Q \leq TdS \quad (6.1b)$$

第一法則は、完全微分としての内部エネルギーの増分 dU を、仕事 $d'W$ と熱量 $d'Q$ の和として表す。すなわち、仕事も熱も「エネルギー」という同じ種族に属するという主張である。

しかし、第二法則によると、その一方の担い手である熱量 $d'Q$ には、不等式 (6.1b) による制限がつく。つまり、第二法則は、エネルギーとしての熱の特殊性を表現している。



6.2 平衡熱力学の基本式

以下では、(6.1b) で等号が成立する ($d'Q = TdS$) 平衡状態の空間に話を限る。また、典型例として気体を考察する。その場合の微小仕事 $d'W$ は、圧力 P と体積変化 dV を用いて、

$$d'W = -PdV \quad (6.2)$$

と表現できる。

(6.1a) に、(6.1b) の等式と (6.2) を代入すると、

平衡熱力学の基本式

$$dU = TdS - PdV \quad (6.3)$$

が得られる。既に見たように、この dU が完全微分であることの必要十分条件は、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6.4)$$

と表せる。この関係式を、熱力学では「マクスウェルの関係式」と呼ぶ。

(6.3) 式は、平衡熱力学の基本式である。しかし、エントロピーを独立変数としているため、実用上使いにくい。そこで、温度 T と体積 V の関数としてより便利な形に表すことを考える。このために、まず、エントロピーを、形式的に (T, V) の関数 $S = S(T, V)$ とみなす。すると、その微小変化は、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (6.5a)$$

と、二つの勾配 $(\partial S/\partial T)_V$ および $(\partial S/\partial V)_T$ を用いて表せる。この式を (6.3) に代入すると、

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right] dV \quad (6.5b)$$

が得られる。これより、 U の勾配が、

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

と表せることがわかった。一方、 U は状態量（ポテンシャル）であるから、(2.13) 式よりマクスウェルの関係式

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V}$$

すなわち

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} - P \right]$$

が成立する。その両辺を具体的に計算すると、

$$T \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V} + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} - \frac{\partial P(T, V)}{\partial T}$$

となり、さらに、左辺と右辺の第一項が相殺するので、結局、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.6)$$

を得る。一方、(6.5b) の右辺第一項は、 $dQ = TdS$ が熱平衡状態で成立することに注意すると、定積モル比熱

$$C_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (6.7)$$

を用いて表せる。ここで n はモル数である。上の二式を (6.5a) 式と (6.5b) 式に代入すると、内部エネルギーの微小変化が、温度と体積を独立変数として、

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6.8a)$$

$$dU = nC_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (6.8b)$$

と表せる。定積モル比熱 $C_V(T, V)$ は実験で測定できる。一方、 dV の係数も、状態方程式 $P = P(T, V)$ から計算できる量である。つまり、定積モル比熱と状態方程式を実験的に求めれば、積分により、エントロピー $S(T, V)$ と内部エネルギー $U(T, V)$ の関数形を決定できることが明らかになった。さらに、(6.8a) と (6.8b) に関するマクスウェルの関係式は、共に

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (6.9)$$

と表せる。この式より、状態方程式 $P = P(T, V)$ が精度よく求まれば、(6.9) の積分により $C_V(T, V)$ の体積依存性も決定できることがわかる。すなわち、定積モル比熱の実験では、温度依存性を測定するだけで良いのである。逆に、 $C_V = C_V(T, V)$ と $P = P(T, V)$ を実験で独立に決めて、測定の精度を (6.9) により確かめることも可能である。

(6.5) における勾配 $(\partial S/\partial V)_T$ の直接測定は困難であるが、マクスウェルの関係式 (6.6) により、それが状態方程式 $P = P(T, V)$ の測定から得られる偏微分 $(\partial P/\partial T)_V$ で置き換えられることがわかった。これは、熱力学の偉大な効用の一例である。

6.3 熱平衡条件

外界と全く相互作用のない系を「孤立系」という。(6.1b) によると、孤立系では、 $d'Q = 0$ より、不等式 $0 \leq dS$ が成立する。つまり、系のエントロピーは可能な限り増大する。従って、孤立系の熱平衡状態は、エントロピーが最大の状態に他ならない。この事実を用いて、熱的・力学的な相互作用がある二つの系の中の熱平衡条件を導出し、熱力学における示強変数 (T, P) の役割を明らかにしよう。

まず、平衡熱力学の基本式 (6.3) をエントロピーに関して表すと、

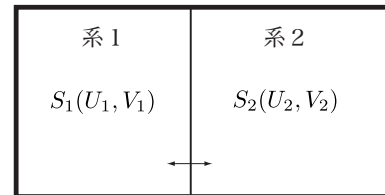
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (6.10)$$

となる。この式は、エントロピーの勾配が、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (6.11)$$

であることを表している。

以上の準備のもとに、図 6.3 のように、系 1 と系 2 が、熱を通し滑らかに動く可動壁で区切られている系を考える。全系 1 + 2 は、固定した断熱壁で囲まれて外界から熱的・力学的に遮断され、その内部エネルギー U と体積 V は一定である。それらの状態量は示量変数であるから、部分系 $j = 1, 2$ の内部エネルギー U_j と体積 V_j を用いて、



$$U_1 + U_2 = U, \quad V_1 + V_2 = V \quad (6.12)$$

と表せる。全系のエントロピー S も示量変数であり、部分系のエントロピー $S_j = S_j(U_j, V_j)$ との間に、

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \quad (6.13)$$

の関係が成立する。

熱平衡条件を求めるため、状態変数が (U_j, V_j) のところで全系が熱平衡状態にあるとし、そこからの仮想的な変化 $(U_j, V_j) \rightarrow (U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j)$ を考えよう。ここでは、仮想的な微小変化を δ で表し、現実の微小変化 d と区別した。その際、拘束条件 (6.12) より、

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \quad (6.14)$$

が成立する。すると、 S が最大値となっているための必要条件の一つは、エントロピーの仮想的変化

$$\Delta S \equiv \sum_{j=1}^2 [S_j(U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j) - S_j(U_j, V_j)] \quad (6.15)$$

が、 $(\delta U_j, \delta V_j)$ の一次の範囲で 0 となること、すなわち、

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\partial S_j}{\partial U_j} \right)_{V_j} \delta U_j + \left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j} \right)_{U_j} \delta V_j \right] \\ &= \sum_{j=1}^2 \left(\frac{1}{T_j} \delta U_j + \frac{P_j}{T_j} \delta V_j \right) \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 \end{aligned} \quad (6.16)$$

が成立することである。第二の等号では、(6.11) を用いて勾配を部分系の温度 T_j と圧力 P_j で書き換え、第三の等号では、(6.12) の (U, V) が一定であることに由来する関係式 (6.14) を用いた。(6.16) が任意の仮想的変化 $(\delta U_1, \delta V_1)$ に対して成立するための必要十分条件は、次のように表せる。

熱平衡条件

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2 \quad (6.17)$$

すなわち、系 1 と系 2 の間の熱平衡条件として、「温度と圧力が等しい」が得られた。系をさらに細かく分割して以上の考察を繰り返すと、「一様系の熱平衡状態では、系の至る所で温度と圧力が等しい」ことが結論できる。このように、状態量 $S = S(U, V)$ の勾配から得られる示強変数 (T, P) は、熱平衡条件と直接関連している。