

熱力学

北 孝文

まえがき

熱力学は、熱・温度・仕事についての閉じた学問体系で、自然科学のあらゆる領域で使われる必修の学問である。

熱力学の適用対象は広汎な領域に及ぶ。蒸気機関は、熱を仕事に変換する機関の一つで、18世紀におけるその発明と改良は、産業革命をもたらした。身近な冷蔵庫やクーラーは、電気による仕事を用いて、熱を低温熱源から高温熱源へ移す機関である。水素と酸素から水を作る際の化学反応 $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + (\text{熱})$ は、次世代のクリーンなエネルギー源として期待されている。その平衡条件を決めるのが「質量作用の法則」で、熱力学で導出が可能である。生物は、食物（熱）を摂取して仕事に変換し、生命を維持している。宇宙論では、ビッグバンの名残りとして、温度 3K の熱平衡電磁波が宇宙空間に分布していることが知られ、「宇宙の背景放射」と呼ばれている。

このように、身近な、役に立つ、あるいは壮大な「熱」が関わる物理現象を、観測・実験事実に基づいて整理したのが「熱力学」である。ここでは、この熱力学の基礎を学ぶ。

本書の内容に演習問題を加えた演習書（解答つき）を執筆した。

北孝文： 「演習しよう 熱・統計力学」（数理工学社，2018年4月）

問題を解きながら学ぶと、熱力学の理解がより深まるであろう。

目次

第 1 章	熱力学の主要概念	1
1.1	温度（経験温度）	1
1.2	熱平衡	3
1.3	熱量	3
1.4	熱容量と比熱	3
1.5	熱と仕事の等価性	4
1.6	状態方程式	4
1.7	系	5
1.8	過程	5
1.9	仕事	6
第 2 章	熱力学を学ぶための数学	7
2.1	二変数関数と偏微分	7
2.2	線積分	8
2.3	微分形式	8
2.4	線積分が積分経路に依らないための必要十分条件	10
2.5	(2.9) 式の証明	12
2.6	独立変数の変換に際して便利な恒等式	14
2.7	熱力学と数学	15
第 3 章	熱力学第一法則	18
3.1	熱力学第一法則	18
3.2	気体の内部エネルギーとモル比熱	19
3.3	理想気体の準静的断熱変化	22
3.4	理想気体のカルノー過程	23
第 4 章	熱力学第二法則	26
4.1	熱力学第二法則	26
4.2	ケルビンの原理	27
4.3	クラウジウスの原理	27

4.4	カルノーの定理	28
4.5	熱力学的絶対温度	30
4.6	「ケルビンの原理」から「クラウジウス不等式」へ	30
4.7	「クラウジウスの原理」と「ケルビンの原理」の等価性	33
4.8	エントロピーの性質	34
第 5 章	平衡熱力学の基礎	36
5.1	熱力学第一法則と第二法則のまとめ	36
5.2	平衡熱力学の基本式	36
5.3	理想気体への適用	38
5.4	熱平衡条件	40
第 6 章	ルジャンドル変換と熱力学ポテンシャル	42
6.1	実際に起こる変化の向き	42
6.2	ルジャンドル変換	44
6.3	熱力学ポテンシャル	44
6.4	ジュール - トムソン過程	46
第 7 章	相平衡と化学ポテンシャル	49
7.1	相平衡	49
7.2	熱平衡条件	50
7.3	化学ポテンシャルとギブス自由エネルギー	51
7.4	クラペイロン - クラウジウスの式	52
7.5	グランドポテンシャル	52
7.6	多成分系の相平衡	53
7.7	ギブスの相律	54
第 8 章	安定性と熱力学不等式	56
8.1	最小のための必要条件 (数学)	56
8.2	熱平衡条件	58
8.3	ルシャトリエの原理	61
第 9 章	熱力学第三法則	63
9.1	熱力学第三法則	63
9.2	熱力学第三法則からの帰結	64
第 10 章	ファンデルワールス方程式と気体の凝縮	66
10.1	ファンデルワールス方程式	66
10.2	臨界点と無次元化	67
10.3	ファンデルワールス気体のエントロピーと内部エネルギー	69

10.4	気体-液体転移とマクスウェルの規則	70
10.5	ジュール-トムソン過程による気体の冷却	71

第 1 章

熱力学の主要概念

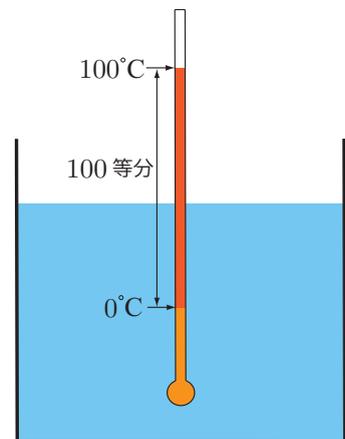
まず、熱力学の主要概念を、経験事実に基づいて概説する。厳密な定義は後の章で行う。

1.1 温度（経験温度）

1.1.1 物質の熱膨張を用いた定義

温度は、熱力学が成立する以前には、物質の熱膨張率を用いて定義されていた。その典型物質の一つに水銀がある。右図のように、水銀を細い管に入れた「温度計」を用意する。そして、水の融点および沸点における上端の位置をそれぞれ 0°C および 100°C として目盛りをつけ、その間を百等分して 1°C とする。

しかし、熱膨張率は、温度によって変化し、また用いる物質にも依存するので、この定義には曖昧さが残る。



1.1.2 ボイル - シャルルの法則（理想気体の状態方程式）による定義

実験によると、常温付近の気体は、

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

P : 気体の圧力, V : 気体の体積, n : モル数, R : 気体定数, T : 絶対温度

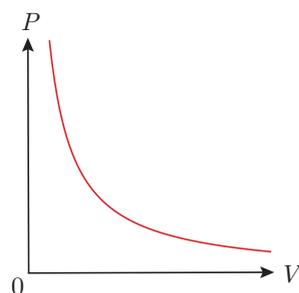
に従う。この方程式より、「温度」 T が、 $T = PV/nR$ により定義できる。 T のスケールは、上の水銀柱の定義と整合するように決めれば良い。

しかし、この定義にも曖昧さが残る。つまり、気体は状態方程式 (1.1) に従うものとみなされているが、それは本当であろうか？ この点を突き詰めて考えたのがトムソン（後のケルビン）で、「熱機関の最大効率」という普遍概念を用いて、絶対温度を定義した。それは (1.1) と整合するように構成されたのであるが、その点に関しては後述する。

方程式 (1.1) は、ボイル・シャルルの法則とも呼ばれる。その成立の歴史を簡単に辿ろう。ボイルは、1661年、実験により、「気体の圧力 P と体積 V の積は、一定温度下で不変である」ことを見いだした。つまり、一定温度下で、

$$PV = \text{一定} \quad (1.2a)$$

が成立し、右図のような関係を示す。これを、「ボイルの法則」と呼ぶ。

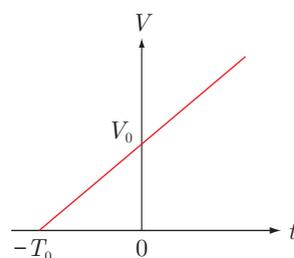


一方、シャルルは、1787年、やはり実験により、「気体の熱膨張率は、一定圧力下で一定である」ことを明らかにした。数式で表すと、 α を定数として次のようになる。

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha t, \quad \begin{cases} V_0 & : 0^\circ\text{C} \text{ での体積} \\ V & : t^\circ\text{C} \text{ での体積} \end{cases}$$

すなわち、

$$V = V_0(\alpha t + 1) = \alpha V_0(t + \alpha^{-1}) \quad (1.2b)$$



が成立する (右図参照)。実験による一気圧下での α の値は、 $\alpha = \frac{1}{273.15}$ の値を持つ。

(1.2a) 式と (1.2b) 式は、 R' を定数として、

$$PV = R'(t + \alpha^{-1}) \quad (1.3)$$

と表せる。両法則をこの形にまとめたのはゲイリュサック (1802年) である。ちなみに、シャルルの法則 (1.2b) も、シャルル自身は公表せず、ゲイリュサックの論文で初めて引用された。

ここで、基準点の異なる温度 T を、

$$T \equiv t + \alpha^{-1} = t + 273.15 \quad (1.4)$$

により導入し、また、「モル数」と「気体定数」を次のように定義する。

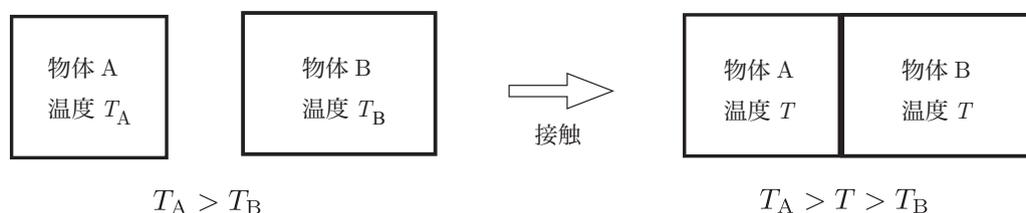
「モル数」と「気体定数」

1 モル (mol) とは、 0°C かつ 1 気圧の「標準状態」で 22.414 L を占める気体の量
気体定数 $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ は、気体 1 モルの状態方程式における比例定数

これらを用いると、 n モルの気体の状態方程式は、(1.3) 式で $R' = nR$ と置き換えた式 (1.1) となる。

温度 (1.4) を導入して絶対零度の存在を明らかにしたのは、後年のトムソン (ケルビン) である。それ以前には、数値 273.15 の持つ意味は、明らかではなかった。また、その値も、ゲイリュサックの論文の数値 267 が長い間使われていた。

1.2 熱平衡



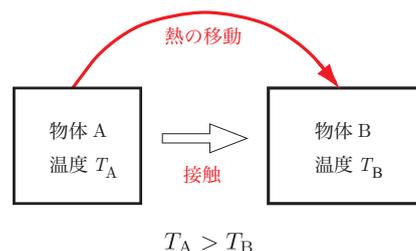
上の図のように、温度の違う物体を用意してくっつけた後、しばらく放置する。日常経験によると、二物体の温度は同一かつ一樣になり、その値 T は、最初の二物体の温度 T_A と T_B の中間に位置する。この「温度が均一な状態」を、大雑把に「熱平衡状態」と定義しよう。そのより明確な定義は、後に行う。熱平衡でない状態は、「非平衡状態」と呼ばれる。

日常経験では、十分な時間を置くと、必ず熱平衡状態に至る。熱力学は、このことを基本的前提として、理論が組み立てられている。

1.3 熱量

右図のように、非平衡状態から平衡状態へ移行する過程で、高温部から低温部へ移動する何らかの実体があるとみなし、それを「熱」と呼ぶ。「熱」という捕らえ難いものの本性を理解することは、人類にとっての偉大なる挑戦であった。19世紀前半には、「熱」を「粒子の一種」だとする「熱素説」が有力で、「熱波動説」なども浮上した時代がある。その後、19世紀中葉に、熱がエネルギーの一種であることが理解された。現在では、熱が、分子の乱雑な運動であることがわかっている。

熱量の元々の単位は「カロリー」で、1カロリーは次のように定義される。



1 カロリー (cal)

1 気圧下で 1g の水の温度を 14.5°C から 15.5°C まで上げるのに要する熱量

我々が日常取る食事のエネルギーも、この「カロリー」で表示されている。

1.4 熱容量と比熱

熱容量とは、物質の温度を 1°C 上げるのに要する熱量を意味する。熱容量は、一般に温度の関数で、物質の量に依存する。物質固有の性質を理解するのに便利なのが、単位量当たりの熱容量である「比熱」で、

比熱

物質 1g の温度を 1°C 上げるのに要する熱量 (物質に固有)

で定義される。次の図は、いくつかの物質の常温付近における比熱の測定値をまとめたものである。水の比熱が大きいのがわかる。これより、表面積の半分以上を海に覆われた地球が、「暖まりにくく冷めにくい」という生物の生息に適した条件を持つ理由が理解できる。

1 気圧 25°C における物質の比熱

物質	水	鉄	金	銀	銅	アルミニウム
比熱 (cal/g)	1.00	0.107	0.0308	0.056	0.0924	0.215

単位量として、1g の代わりに 1 モルを選んだのが「モル比熱」で、以下では専らこのモル比熱を用いる。

1.5 熱と仕事の等価性

熱はエネルギーの一種であり、その間の変換係数は、

熱の仕事当量

$$1\text{cal}=4.1855\text{J}$$

の値を持つ。このことは、独立に、デュロンら実験結果を用いたマイヤーの計算 (1842 年)、および、ジュールの一連の実験 (1843 年~1845 年) により明らかされた。すなわち、熱素説が否定され、熱がエネルギーの一種であることが示されたのである。この功績により、エネルギーの単位には、J (ジュール) が使われている。

1.6 状態方程式

実験によると、気体の状態を特徴づける量 (V, P, T) は独立ではなく、それらの間に一つの関係式 (=拘束条件)

$$f(V, P, T) = 0$$

が成立する。この関係式を「状態方程式」と呼ぶ。有名な状態方程式としては、既に挙げた「理想気体の状態方程式」(1.1) や、ファンデルワールスの状態方程式

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) - nRT = 0 \quad (a \text{ と } b \text{ は定数}) \quad (1.5)$$

などがある。(1.1) と比べたとき、(1.5) は、気体と液体が同時に記述できるという卓越した性質を持っている。

1.7 系

熱力学の対象は、アボガドロ数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$ 程度の莫大な数の粒子や自由度からなる体系で、例としては、容器内の気体や液体、金属中の電子系などがある。このような体系は、単に「系」とも呼ばれる。

1.8 過程

「過程」とは、「始状態から終状態までの系の連続変化の経路 C 」のことを言う。過程の中で、概念的に重要なのが

準静的過程
非常にゆっくりと変化する（熱平衡を常に保つ）過程

である。この「準静的過程」には、

可逆過程
後戻りが可能な過程

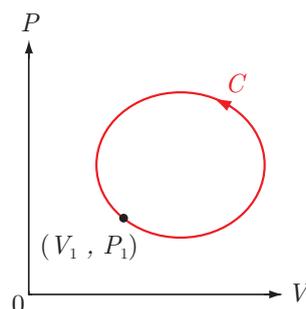
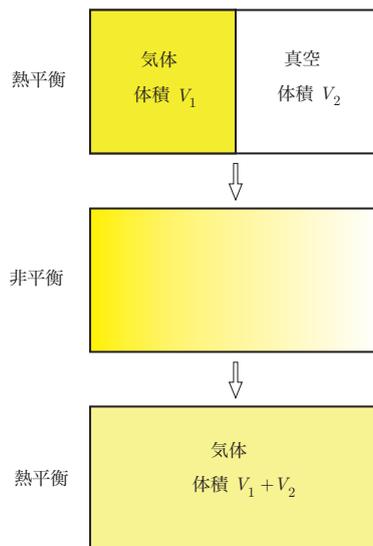
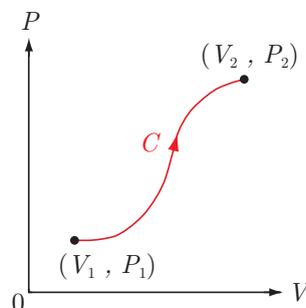
であるという性質がある。

準静的過程や可逆過程は概念的な把握が難しいかもしれない。その理解を助けるには「準静的」でない「非可逆過程」の例を示すのが有効であろうか。その典型例の一つに気体の自然膨張がある。右図上段のように、断熱壁で囲まれた箱の左側に気体が入っており、右側の真空領域と壁で仕切られている。ある時刻に仕切りを取り払う。日常経験に基づくと、その後の気体は中段の非均一な状態（非平衡状態）を経て、下段の状態すなわち系全体で温度と圧力が一定の熱平衡状態に落ち着く。非平衡状態を経るこの過程は「非可逆過程」で、下段から上段への自発的な変化は起きない。準静的過程とは、非平衡状態を経ない過程、すなわち、常に系の温度と圧力を均一に保つようなゆっくりとした過程のことである。

過程の中で特別なものに、

循環過程
始状態と終状態が同じである過程

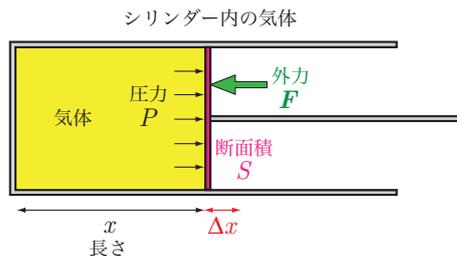
がある。蒸気機関やディーゼル機関など、現実の熱機関は、全て、熱が関与する循環過程から仕事を取り出している。



1.9 仕事

仕事の典型例として、気体が外部にする仕事 $-\Delta W$ を考察しよう。熱力学の慣例では、考察する熱力学系（この場合は気体）が受け取った仕事を、 ΔW と無符号になるように定義するので、外部にする仕事は $-\Delta W$ となる。

右図のように、ピストンに気体が閉じ込められ、その圧力 P は外部の力 F によって支えられている系を考察する。力の釣り合いの条件は、ピストンの表面積を S として、



$$F = PS \tag{1.6}$$

と表せる。今、気体が閉じ込められている領域が $x \rightarrow x + \Delta x$ と変化したものとする、気体が外部にした仕事は、

$$-\Delta W = F\Delta x = PS\Delta x = P\Delta V \quad (\Delta V \equiv S\Delta x : \text{気体の体積変化}) \tag{1.7}$$

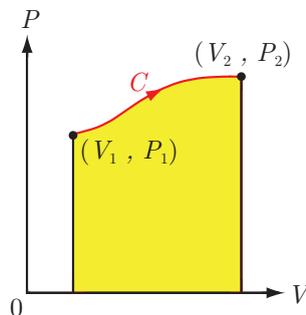
と表せる。ここで、変位 Δx が無限小の極限 ($\Delta x \rightarrow dx$) をとると、外部への微小仕事が

$$-d'W = PdV \tag{1.8}$$

と表せる。本書での一般的な表記として、 ΔV は有限の微小量を、 dV は無限小の微小量を表すものとする。微小仕事 $d'W$ にダッシュがついているのは、仕事が状態量ではないことに由来するが、これについては次章で詳しく説明する。

右図の経路 C にそった $(V_1, P_1) \rightarrow (V_2, P_2)$ の変化の際に気体がする仕事は、(1.8) 式を積分することにより、

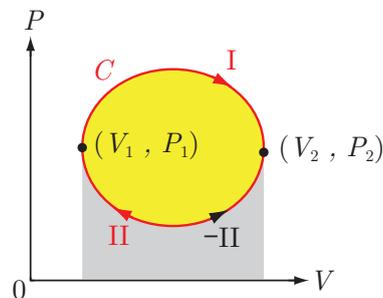
$$\begin{aligned} -\Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} PdV \\ &= \text{影のついた領域の面積} \end{aligned}$$



と直感的に表せる。このように、仕事は、 (V, P) 空間における領域の面積と関係している。

さらに、右図のような循環過程の際に気体がする仕事は、

$$\begin{aligned} -\Delta W &= \oint_C PdV \\ &= \int_{\text{I}} PdV + \int_{\text{II}} PdV \\ &= \int_{\text{I}} PdV - \int_{-\text{II}} PdV \quad (\text{II を逆向きに積分}) \\ &= \text{閉領域の面積} \end{aligned}$$



と幾何学的に理解できることがわかる。

第 2 章

熱力学を学ぶための数学

熱力学を学ぶには、多変数関数、線積分、ポテンシャル論などの数学の知識が必要である。それらの基礎をまず理解する。

2.1 二変数関数と偏微分

初等熱力学で扱うのは、主に、二つの独立変数 x と y を持つ関数 $f(x,y)$ である。 f の典型例としては、位置 (x,y) における高度（右図）が挙げられる。 f の x 方向の偏微分を

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (2.1)$$

で定義する。すなわち、 y を定数と見なして通常の x 微分を行うのである。右の地図の例では、 $\partial f(x,y)/\partial x$ は、点 (x,y) における $+x$ 方向の勾配

(gradient) あるいは傾斜である。 x 方向の勾配と y 方向の勾配をまとめて、ベクトルで

$$\text{grad}f(x,y) \equiv \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}, \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right) \quad (2.2)$$

と表すこともある。また、熱力学では、偏微分を

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (2.3)$$

とも表現する。

例として、 $f(x,y) = x^2y$ のとき、その偏微分は

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

となる。

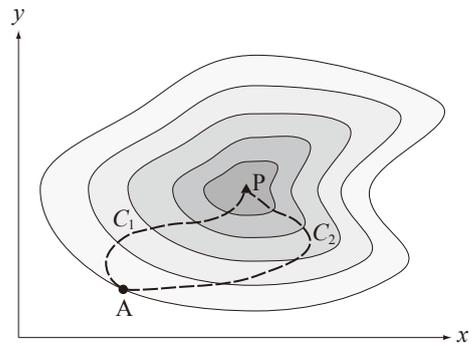
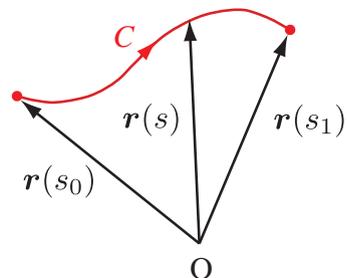


図 2.1 山の等高線と登山道

2.2 線積分

前ページの図 2.1 で、点 A から頂上 P まで登山道 C_1 に沿って登ることを考える。その際に歩いた距離は、経路 C_1 上で微小な長さを足し上げる（積分する）ことにより求まる。一般に、この例のようなある経路に沿った一次元積分を、「線積分」とよぶ。ここでは、曲線上の線積分についての理解をめざす。



まず、曲線は、数学的には一次元の物体で、一つのパラメータで表現できる。右図のような有限曲線 C を考えると、その曲線上の位置ベクトルは、適当なパラメータ s を用いて、

$$\mathbf{r}(s) = (x(s), y(s)) \quad (s_0 \leq s \leq s_1) \tag{2.4}$$

と表現できる。身近な例を挙げると、単位円は、 $\mathbf{r}(s) = (\cos s, \sin s)$ ($0 \leq s \leq 2\pi$) と表せる。パラメータ表示 (2.4) を用いて、 C 上の線積分を、

$$\int_C f ds \equiv \int_{s_0}^{s_1} f(x(s), y(s)) ds \tag{2.5}$$

で定義する。これは、表現は込み入っているが、高校で学ぶ定積分に他ならない。例えば $s = x$ と選べる場合には、

$$\int_C f dx \equiv \int_{x_0}^{x_1} f(x, y(x)) dx$$

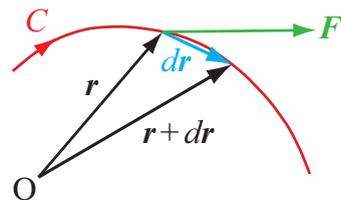
となる。

2.3 微分形式

「微分形式」を次式で定義する。

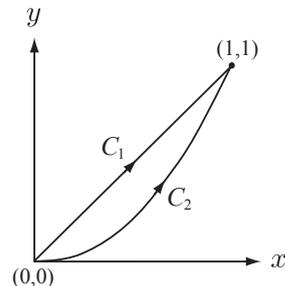
$$d'f \equiv F_x(x, y) dx + F_y(x, y) dy = \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}, \quad \begin{cases} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \equiv (F_x(x, y), F_y(x, y)) \\ d\mathbf{r} \equiv (dx, dy) \end{cases} \tag{2.6}$$

例えば、 $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ が位置 \mathbf{r} での物体に働く力の場合、 $d'f$ は、 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ なる物体の移動の際に、力 \mathbf{F} がした仕事になる。あるいは、 $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ が点 \mathbf{r} での勾配のとき、 $d'f$ は $d\mathbf{r}$ の移動により登る高さである。



関数 \mathbf{F} を任意に選んだ時、 $d'f$ の線積分は、一般にたどる道筋に依存する。身近な例としては、図 2.1 で、山麓 A から頂上 P まで登山道 C_1 もしくは C_2 に沿って登る時、歩いた道のり Δd は C_1 と C_2 で異なる。一方で、登った高さ Δh は C_1 と C_2 で同じである。

より具体的に、 $d'f$ を、原点 $A(0,0)$ から点 $B(1,1)$ へ、右図のような二つの経路 C_1 と C_2 に沿って線積分し、積分値の経路依存性に関する理解を深めよう。



例 1. $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (2y, x)$ の場合

(1) C_1 に沿った線積分

$(0,0) \rightarrow (1,1)$ の経路上で、

$$\begin{cases} \mathbf{r} = (x, y) = (s, s), & 0 \leq s \leq 1 \\ d\mathbf{r} = (dx, dy) = (ds, ds) \\ \mathbf{F} = (2y, x) = (2s, s) \end{cases} \quad \rightarrow \quad d'f = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 2sds + sds = 3sds$$

が成り立つ。従って、線積分は、

$$\Delta f \equiv \int_{C_1} d'f = \int_0^1 3sds = \left[\frac{3}{2}s^2 \right]_0^1 = \frac{3}{2} \quad (2.7a)$$

と評価できる。

(2) C_2 に沿った線積分

$(0,0) \rightarrow (1,1)$ の経路上で、

$$\begin{cases} \mathbf{r} = (x, y) = (s, s^2), & 0 \leq s \leq 1 \\ d\mathbf{r} = (dx, dy) = (ds, 2sds) \\ \mathbf{F} = (2y, x) = (2s^2, s) \end{cases} \quad \rightarrow \quad d'f = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 2s^2ds + 2s^2ds = 4s^2ds$$

が成り立つ。従って、線積分は、

$$\Delta f \equiv \int_{C_2} d'f = \int_0^1 4s^2ds = \frac{4}{3} \quad (2.7b)$$

と評価できる。

この場合、(2.7a) と (2.7b) の値は一致しない。

例 2. $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (2xy, x^2)$ の場合

(1) C_1 に沿った線積分

$(0,0) \rightarrow (1,1)$ の経路上で、

$$\begin{cases} \mathbf{r} = (x, y) = (s, s), & 0 \leq s \leq 1 \\ d\mathbf{r} = (dx, dy) = (ds, ds) \\ \mathbf{F} = (2xy, x^2) = (2s^2, s^2) \end{cases} \quad \rightarrow \quad d'f = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 2s^2ds + s^2ds = 3s^2ds$$

が成り立つ。従って、線積分は、

$$\Delta f \equiv \int_{C_1} d'f = \int_0^1 3s^2ds = 1 \quad (2.8a)$$

と評価できる。

(2) C_2 に沿った線積分(0, 0) \rightarrow (1, 1) の経路上で,

$$\begin{cases} \mathbf{r} = (x, y) = (s, s^2), & 0 \leq s \leq 1 \\ d\mathbf{r} = (dx, dy) = (ds, 2s ds) \\ \mathbf{F} = (2xy, x^2) = (2s^3, s^2) \end{cases} \quad \rightarrow \quad d'f = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 2s^3 ds + 2s^3 ds = 4s^3 ds$$

が成り立つ。従って、線積分は、

$$\Delta f \equiv \int_{C_2} d'f = \int_0^1 4s^3 ds = 1 \quad (2.8b)$$

と評価できる。

今度は (2.8a) と (2.8b) の値が一致した。

それでは、線積分 $\int_C d'f$ が、経路によらず始点と終点の位置だけで決まるのは、どんな場合であろうか？

2.4 線積分が積分経路に依らないための必要十分条件

$$\int_A^B \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \text{ が積分経路に依らず} \Leftrightarrow \frac{\partial F_x(\mathbf{r})}{\partial y} = \frac{\partial F_y(\mathbf{r})}{\partial x} \quad (2.9)$$

証明は後回しにして、まず、上の例1と例2でこの主張の正否を具体的に確かめる。

例1. $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (2y, x)$

この場合には、(2.7b) と (2.7a) のように、積分値は経路に依って異なっていた。そこで、(2.9) における微分式の左辺と右辺を計算してみると、

$$\frac{\partial F_x(\mathbf{r})}{\partial y} = 2, \quad \frac{\partial F_y(\mathbf{r})}{\partial x} = 1, \quad \frac{\partial F_x(\mathbf{r})}{\partial y} \neq \frac{\partial F_y(\mathbf{r})}{\partial x} \quad (2.10a)$$

となり、確かに等式が成立しない。

例2. $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (2xy, x^2)$

この場合には、(2.8b) と (2.8a) のように、積分値は経路に依らず同じであった。そこで、(2.9) における微分式の左辺と右辺を計算してみると、

$$\frac{\partial F_x(\mathbf{r})}{\partial y} = 2x, \quad \frac{\partial F_y(\mathbf{r})}{\partial x} = 2x, \quad \frac{\partial F_x(\mathbf{r})}{\partial y} = \frac{\partial F_y(\mathbf{r})}{\partial x}. \quad (2.10b)$$

となり、確かに等式が成立している。このように、(2.9) 式の主張は、例1と例2で成立している。

ここで、「完全微分」という用語を、次のように定義する。

完全微分

$d'f \equiv F_x(\mathbf{r})dx + F_y(\mathbf{r})dy$ が $\frac{\partial F_x(\mathbf{r})}{\partial y} = \frac{\partial F_y(\mathbf{r})}{\partial x}$ を満たす時、この微分形式を「完全微分」と呼び、 $d'f \rightarrow df$ と書き換えることにする。

熱力学の標準的記法では、完全微分を df 、完全微分ではない一般の微分形式を $d'f$ で表し、両者を区別する。 df が完全微分ならば、 df は積分可能である。なぜなら、適当な基準点 A を選んで、

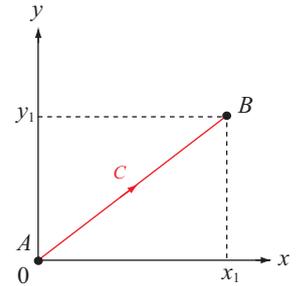
$$f(B) = \int_A^B df \quad (2.11)$$

で点 B の積分値を定義すれば、その値は経路によらず、一つに決まるからである。

例2の $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (2xy, x^2)$ を再度取り上げ、(2.11) の積分を具体的に実行しよう。対応する微分形式

$$df = 2xydx + x^2dy \quad (2.12a)$$

は、(2.10b) より、完全微分である。原点 $A(0,0)$ を基準点にとり、一般の点 $B(x_1, y_1)$ におけるこの関数の値 $f(x_1, y_1)$ を求める。積分路 C は、それをどのように選んでも結果は同じなので、計算に便利な直線経路（右図参照）を選ぶ。この経路上での関連するベクトルは、パラメータ s を用いて、



$$\begin{cases} \mathbf{r} = (x_1s, y_1s), & 0 \leq s \leq 1 \\ d\mathbf{r} = (x_1ds, y_1ds) \\ \mathbf{F} = (2x_1y_1s^2, x_1^2s^2) \end{cases} \quad \rightarrow \quad df = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 3x_1^2y_1s^2ds$$

と表せる。従って、点 B での関数値が、

$$f(x_1, y_1) = \int_C df = 3x_1^2y_1 \int_0^1 s^2ds = x_1^2y_1$$

と求まる。このようにして、原点を基準点とする (x, y) の関数としての $f = f(x, y)$ が、

$$f(x, y) = x^2y \quad (2.12b)$$

と得られた。すなわち、完全微分 (2.12a) が、原点を基準点として、(2.12b) のように積分できた。点 (1, 1) での関数 (2.12b) の値は $f(1, 1) = 1$ となり、以前の計算値 (2.8a) を再現する。さらに、関数 (2.12b) の偏微分は

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

となり、(2.12a) の dx と dy の“係数”を再現する。一般に、

完全微分

$$df = F_x(x,y)dx + F_y(x,y)dy, \quad \frac{\partial F_y(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial F_x(x,y)}{\partial y} \quad (2.13a)$$

を積分して得られる関数 $f = f(x,y)$ は,

$$F_x(x,y) = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}, \quad F_y(x,y) = \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \quad (2.13b)$$

を満たし, $\mathbf{F} = (F_x, F_y)$ は, 関数 f の勾配 $\text{grad}f(x,y) \equiv \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}, \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)$ に他ならない。また, (2.13a) 式における第二式は, f を用いて

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x} \quad (2.13c)$$

と表され, 関数 $f(x,y)$ の二階微分が微分の順序に依らないという自明の関係を表す。この $f(x,y)$ を $\mathbf{F} = (F_x, F_y)$ のポテンシャルとよぶ。

2.5 (2.9) 式の証明

以下では, (2.9) 式の証明を行う。詳細に関心のない読者は, 次節に進めたい。証明は, (i) 「グリーンの定理」の証明, (ii) (2.9) 式の証明, の二段階で行う。

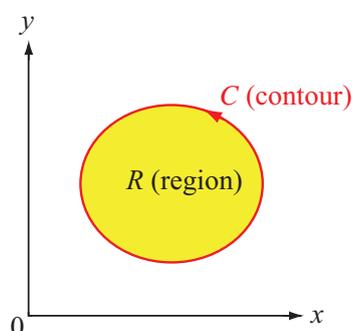
2.5.1 グリーンの定理

定理の内容は, 次の通りである。

グリーンの定理

$$\oint_C (F_x dx + F_y dy) = \iint_R dxdy \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \quad (2.14)$$

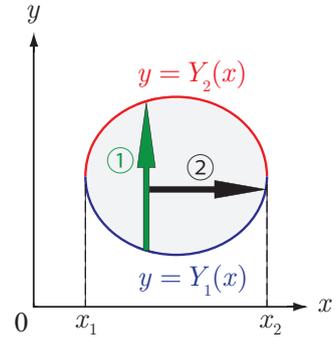
左辺は, 経路 C に沿った反時計回りの一周線積分を表し, また, 右辺は, 領域 R における二重積分である。その詳しい内容は以下の証明で明らかにする。



証明

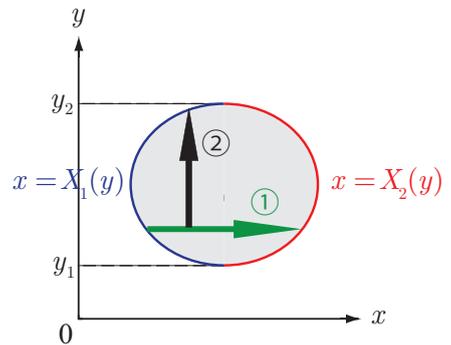
まず、(2.14) 式右辺第二項の領域 R についての積分を、右図のように、 x を決めて縦方向 (y 方向) に積分した後、横方向に x 積分を実行し、次のように変形する。

$$\begin{aligned}
 & - \iint_R dx dy \frac{\partial F_x(x, y)}{\partial y} \\
 = & - \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{Y_1(x)}^{Y_2(x)} dy \frac{\partial F_x(x, y)}{\partial y} \\
 & \quad (\text{y 積分は容易に実行できる}) \\
 = & - \int_{x_1}^{x_2} dx [F_x(x, Y_2(x)) - F_x(x, Y_1(x))] \\
 & \quad (\text{第一項で積分の下限と上限を入れ替え}) \\
 = & \int_{x_2}^{x_1} dx F_x(x, Y_2(x)) + \int_{x_1}^{x_2} dx F_x(x, Y_1(x)) \\
 & \quad (\text{これは } C \text{ に沿った反時計回りの線積分}) \\
 = & \oint_C F_x(x, y) dx \qquad (2.15a)
 \end{aligned}$$



次に、(2.14) 式右辺第一項の領域 R についての積分を、右図のように、 y を決めて横方向 (x 方向) に積分した後、縦方向に y 積分を実行し、次のように変形する。

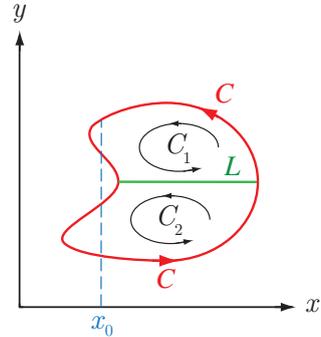
$$\begin{aligned}
 \iint_R dx dy \frac{\partial F_y(x, y)}{\partial x} &= \int_{y_1}^{y_2} dy \int_{X_1(y)}^{X_2(y)} dx \frac{\partial F_y(x, y)}{\partial x} \\
 &= \int_{y_1}^{y_2} dy [F_y(X_2(y), y) - F_y(X_1(y), y)] \\
 &= \int_{y_1}^{y_2} dy F_y(X_2(y), y) + \int_{y_2}^{y_1} dy F_y(X_1(y), y) \\
 &= \oint_C F_y(x, y) dy \qquad (2.15b)
 \end{aligned}$$



(2.15a) 式と (2.15b) 式を辺々加えあわせると定理が得られる。証明終り。

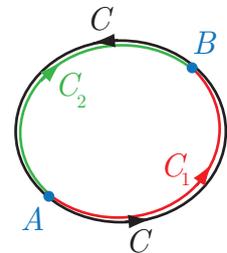
2.5.2 より一般的な閉曲線の場合

上の証明は、一つの x に高々2つの $y = Y_1(x), Y_2(x)$ が対応する「二価関数」の場合を扱っている。従って、例えば右図のように、ある $x = x_0$ について、 C 上の4つの値が対応する「四価関数」の場合には、証明はそのままでは適用できない。しかし、適当な直線 L を引いて C を閉曲線 C_1 と C_2 に分割して、それぞれに上の証明が成立するようにできる。挿入した L 上の線積分は、 C_1 と C_2 で逆向きとなって相殺される。従って、 $C = C_1 + C_2$ についても定理は成立することになる。さらに一般的な多価関数の閉曲線の場合も、同様の議論で定理の成立を示せる。



2.5.3 (2.9) 式の証明

グリーンの定理 (2.14) における右辺の一周線積分 C を、右図の経路 C_1 と C_2 上の線積分の和として表すと、 C_2 が C と逆向きであることを考慮して、(2.14) 式は



$$\int_{C_1} (F_x dx + F_y dy) - \int_{C_2} (F_x dx + F_y dy) = \iint_R \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \quad (2.16)$$

へと書き換えられる。この (2.16) 式と閉曲線 C が任意に選べることより、

$$\left(R \text{ 内で } \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial F_x}{\partial y} \text{ が成立} \right) \Leftrightarrow \left(\int_{C_1} = \int_{C_2} \text{ が任意の } C_1 \text{ と } C_2 \text{ で成立} \right)$$

が成り立つことがわかる。証明終り。

2.6 独立変数の変換に際して便利な恒等式

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1 \quad (2.17)$$

この恒等式は、 $z = z(x, y)$ から $y = y(x, z)$ 等への変数変換に際して便利である。

証明

$z = z(x, y)$ の点 (x, y) における微小変化は、 x 方向の勾配 $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ と y 方向の勾配 $\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$ を用いて、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

と表せる。この両辺を無限小の増分 dy で割ると、

$$\frac{dz}{dy} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dy} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

が得られる。特に、 $z = \text{一定}$ の等高線に沿った変化 $(x, y) \rightarrow (x + dx, y + dy)$ を考えると、

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{すなわち} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

が得られる。この両辺に $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ を掛けると、(2.17) 式が得られる。証明終了。

2.7 熱力学と数学

ここでは上で述べた数学と熱力学との関係を簡潔にまとめる。最初から全部わからなくても気にする必要はない。後で見直すと、より一層理解が深まるであろう。

熱力学における独立変数は状態変数とよばれる。そして、粒子数が一定の場合には、体積 V 、圧力 P 、絶対温度 T の中のいずれか二つを独立変数として用いることができる。実験によると、 (V, P, T) の間には、状態方程式と呼ばれる一つの関数関係 $f(P, T, V) = 0$ が存在する。よく知られた状態方程式として、 n モルの気体に関する理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (2.18)$$

や、それを液体領域まで拡張したファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.19)$$

が挙げられる。ここで、

$$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (2.20)$$

は気体定数で、 a と b は正の定数である。また、絶対温度 T は単位 K (ケルビン) を持ち、日常的に使われる摂氏温度 (単位 $^{\circ}\text{C}$) との間に

$$\text{基準値 } T_0 : 0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{K}, \quad \text{増分 } \Delta T : 1\text{K} = 1^{\circ}\text{C} \quad (2.21)$$

の関係がある。状態方程式が成立することから、 (V, P, T) は、(2.17) 式に対応した式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad (2.22)$$

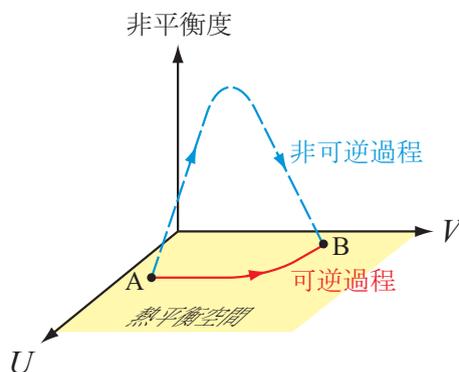
を満たすこともわかる。例えば、理想気体の場合には、 $P = \frac{nRT}{V}$ 、 $T = \frac{PV}{nR}$ 、 $V = \frac{nRT}{P}$ と三通りに表せる。これらを用いると、(2.22) 式が成立していることを容易に示せる。

熱力学の状態量は、(2.13c) 式の下で定義したポテンシャルに相当し、二点間の値の差が経路によらない量を意味する。そして、その微小変化は完全微分で表せる。上述の体積 V 、圧力 P 、絶対温度 T は状態量である。それらに加え、熱力学第一法則と第二法則により、二つの新たな

状態量の存在が確立された。すなわち、内部エネルギー U とエントロピー S である。内部エネルギーは、力学でのエネルギーに他ならない。

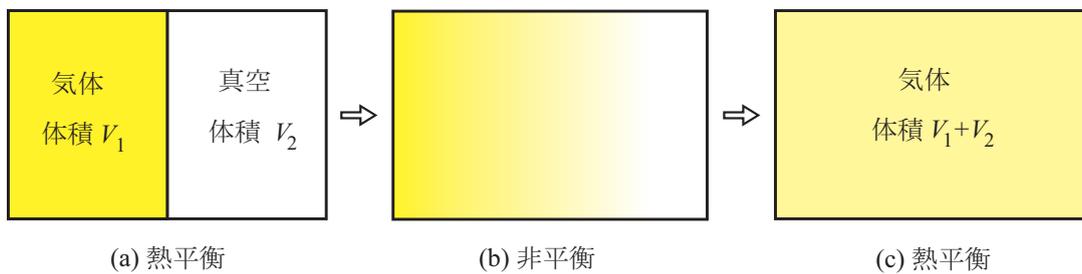
これらの状態量を、二つの視点から分類する。第一に、分量あるいは系の粒子数の視点で見た状態量は、分量に比例する示量変数と、分量に関係のない示強変数に分類される。前者の例としては (V, U, S) などがある。また、後者の例としては、 (T, P) が挙げられる。第二に、定義域の観点から状態量を眺める。すると、エネルギー U や体積 V は、力学的にも定義できることに気づく。そこで、 (U, V) を力学変数と呼ぶことにする。一方、 (S, T) の二つの変数は、力学にはない概念で、熱あるいは熱量に関係し、熱平衡状態の空間でのみ厳密に定義できる。すなわち、 (S, T) は、熱力学固有の熱力学変数なのである。また、気体や液体を考察する場合には、圧力 P も熱力学変数となる。なぜなら、気体や液体の圧力を定義する際には、時間に関する統計平均の操作が必要だからである。

熱力学の計算に用いられる経路は、準静的過程（非常にゆっくりとした変化）である。準静的過程は、逆向きにたどれる可逆過程である。可逆過程は、温度 T と圧力 P が厳密に定義できる空間、すなわち、熱平衡状態の空間における経路である。そして、それ以外の経路を非可逆過程と言う。下図のように、粒子数一定の状態は、二つの独立変数 (U, V) で指定することができる。その一つの熱平衡状態 A から別の熱平衡状態 B に移る経路には、熱平衡空間内の経路である様々な可逆過程の他に、熱平衡空間から飛び出てワープする非可逆過程も存在する。そして、経路上での時間変化が急激であればあるほど、非平衡度は増す。我々の身の回りの現象は、そのほとんどすべてが非可逆過程である。しかし、熱力学では、温度・圧力の定義できないこの非平衡空間の経路をたどることができない。一方で、始状態 A と終状態 B が熱平衡状態であれば、どの経路をたどろうと、それらの間の状態量の変化は、熱力学で計算でき、変化の方向も予測できるのである。



非可逆過程の典型例としては、気体の断熱自由膨張がある。下図 (a) のように、断熱壁で囲まれた箱の左側に気体が入っており、右側の真空域と壁で仕切られている状況を考える。そして、ある時刻に仕切りを取り払う。日常経験に基づくと、気体は、この急激な外部環境の変化の後、(b) のような非均一な状態（非平衡状態）を経て、系全体で密度が一定の熱平衡状態 (c) に落ち着く。この過程は、「非可逆過程」で、(c) から (a) への変化は起きない。また、(b) の非一様な状態では、温度も圧力も厳密には定義できない。一方で、(a) から (c) へは、(a) の仕切

りをゆっくりと右方向に動かすことで、可逆的に到達可能なのである。



第3章

熱力学第一法則

熱力学は、二つの新たな状態量，すなわち、「内部エネルギー」と「エントロピー」の存在を明らかにした。その骨格のひとつである「熱力学第一法則」は、内部エネルギーに関係し、マイヤーとジュールが基礎をつくり、クラウジウスによって完全な形にして提唱された。第一法則は、(i) 熱がエネルギーの一種であること、(ii) 「内部エネルギー」という状態量 (=ポテンシャル) が存在すること、の二点を主張する。言い換えれば、第一法則は、熱も含めた一般的なエネルギー保存則である。

3.1 熱力学第一法則

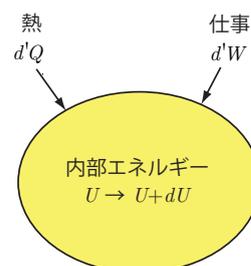
熱力学第一法則は、数式で次のように表現できる。

熱力学第一法則

$$dU = d'Q + d'W$$

(3.1)

ここで、 $d'Q$ と $d'W$ は、右図のように、注目する系に外部から加えられる微小熱量と微小仕事であり、ともに非状態量である。しかし、それらの和 dU は、始点と終点における状態変数 (=独立変数) の値のみで大きさが決まり、変化の経路によらない。つまり、 U は状態量 (=ポテンシャル) で、「内部エネルギー」と呼ばれている。



熱力学の慣例に従い、状態量と非状態量の微小変化を、それぞれ d と d' で表して区別することにする。ダッシュをつけた変化においては、それを引き起こす状態変数の変化について、始点と終点だけでなく、変化の経路も指定する必要がある。また、外部から系に加えられた仕事を $d'W$ と表したので、 $-d'W$ は系が外部へした仕事を表すことになる。

この法則より、

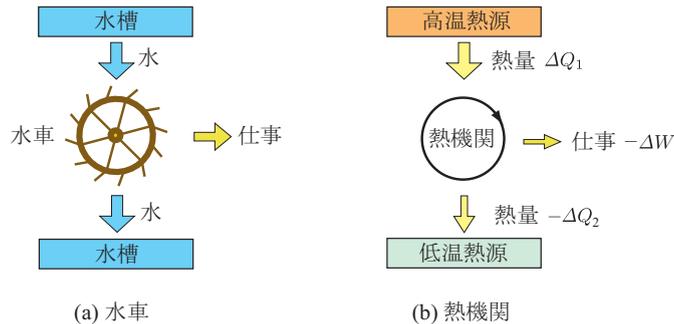
第一種永久機関は実現不可能である (エネルギーは作り出せない)

ことも結論づけられる。

熱力学第一法則は、1850年にクラウジウスによって確立された。その歴史的意義を理解するには、熱を用いて仕事を取り出す「熱機関」を、水の位置エネルギーで駆動される水車と比較する考察が役立つ（下図参照）。水車では、水を高い所から低い所へ流し、水の位置エネルギーを水車の運動エネルギーに変換して製粉などの仕事を行う（下図(a)参照）。一方、蒸気機関などの熱機関では、水のかわりに熱を高温熱源から低温熱源に流し、循環過程を駆動して仕事を取り出す（下図(b)参照）。水車では、流れ落ちる際の水量は不変である。19世紀前半までは、熱はこの水と同じように考えられていた。すなわち、「熱は温度の高い所から低い所に流れ、その総量は保存する」とする「熱素説」が有力であった。第一法則は、この考え方を明確に否定した。実際、熱機関を構成する循環過程に対して(4.2)式を線積分すると、 dU が完全微分であることから、

$$0 = \oint dU = \oint d'Q + \oint d'W \quad \longleftrightarrow \quad -\Delta W \equiv -\oint d'W = \oint d'Q \equiv \Delta Q \quad (3.2)$$

が得られる。この等式によると、一循環過程の間に熱機関に流れ落ちる熱量 ΔQ_1 は、外部への仕事 $-\Delta W$ と熱機関から流れ出す熱量 $-\Delta Q_2$ に分岐し、熱から仕事への変換が起こるが、それらの間に等式 $\Delta Q_1 = -\Delta W - \Delta Q_2$ が成立し、エネルギーの総量は保存されるのである。ちなみにこの考察では、熱機関に入る仕事や熱量を無符号に選んでいることに注意されたい。



3.2 気体の内部エネルギーとモル比熱

気体の内部エネルギーを、温度 T と体積 V を独立変数として、 $U = U(T, V)$ と表すと、その微小変化は、勾配 (gradient)

$$\text{grad}U \equiv \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)$$

を用いて、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.3)$$

と表せる。一方、気体への微小仕事は、

$$d'W = -PdV \quad (3.4)$$

と表現できることを既に見た。上の二式を、(3.1) 式を書き換えた $d'Q = dU - d'W$ に代入すると、

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (3.5)$$

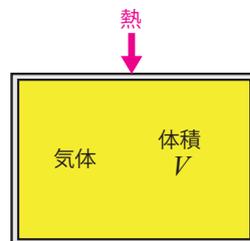
となる。この式は、気体に加えた微小熱量を、温度と体積の関数として表現している。

3.2.1 定積モル比熱

まず、体積一定の容器に入れた気体に熱を加える場合を考え
る。(3.5) 式で $dV = 0$ において両辺を dT で割った量

$$\frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

は、体積一定のもとで、気体の温度を単位温度上げるのに必要な熱量、すなわち、「定積熱容量」に他ならない。それをモル数 n で割ると、



定積モル比熱

$$C_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.6)$$

が得られる。ただし、上の微分 $d'Q/dT$ における $d'Q$ の変化の経路は、 (T, V) 空間における「体積一定の方向」であり、 $d'Q$ の値も一つに決まるので、

$$\frac{d'Q}{dT} \rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

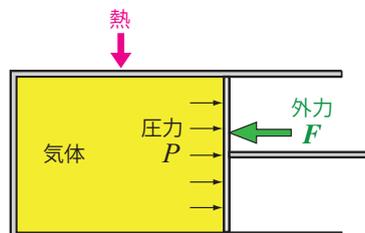
と書き換えた。

3.2.2 定圧モル比熱

(3.6) 式を用いて (3.5) 式を書き換えると、 n モルの気体に加える微小熱量が、

$$d'Q = nC_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (3.7)$$

と表せる。特に、右図のような圧力一定の過程を考える。(3.7) の両辺を dT とモル数 n で割り、圧力一定の条件を置くと、気体の定圧モル比熱 C_P の一般的表式が、次のように得られる。

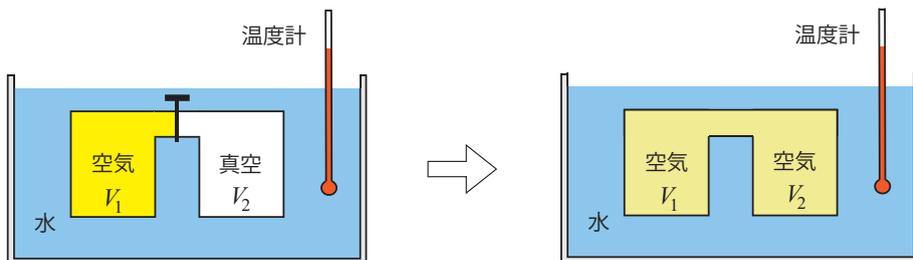


定圧モル比熱

$$C_P \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{1}{n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.8)$$

3.2.3 理想気体の内部エネルギーとモル比熱

ゲイリュサック (1806 年) とジュール (1844 年) は、独立に、気体と熱の性質を調べるために、下図のような実験を行った。



具体的に、まず、空気を入れた容器を、真空容器と栓をつけて連結し、水中に設置する (左図)。そして、栓を開いて気体を真空中に自然膨張させた。しかし、この過程の前後で、水の温度は変化しなかった。すなわち、「状態量」である空気の内部エネルギーは、 $U(T, V_1) = U(T, V_1 + V_2)$ を満たし、体積に依存しないことがわかる。常温での空気は理想気体の状態方程式に従うので、この事実は、理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことを意味する。数式で表すと、理想気体の内部エネルギーは、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.9)$$

を満たし、温度 T のみの関数 $U = U(T)$ である。また、(3.6) 式で定義される定積モル比熱も、温度のみの関数 $C_V = C_V(T)$ である。従って、内部エネルギーは、実験で得られた $C_V(T)$ のデータを (3.6) 式右辺に代入して積分し、

$$U(T) = n \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + U(T_0) \quad (3.10)$$

と求められる。ここで T' は積分変数で、積分の上限 T と区別するために ' をつけた。

「自由膨張で気体の温度が変化しない」というゲイリュサックとジュールの実験結果は、歴史的には、「膨張の潜熱」の存在を予言する「熱素説の否定」という歴史的な重要性があった。しかし、後述するように、熱力学の成立した今日における (3.9) 式は、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ のみから計算で導くことができる「実験不要な結果」である。また、実在気体では、(3.9) は厳密には成り立たず、あくまでも近似的な結果であることを指摘しておく。

理想気体では、状態方程式 $V = nRT/P$ から、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR/P$ も得られる。この結果と (3.9) 式を (3.8) 式に代入すると、理想気体に関する「マイヤーの関係式」

$$C_P = C_V + R \quad (3.11)$$

が得られる。この結果は次のように理解できる。理想気体を考え、(3.5) 式に (3.10) 式を代入し、定積モル比熱の表式 (3.6) と状態方程式 $PV = nRT$ を用いて、 P 一定の条件下で

$$\begin{aligned} d'Q &= \frac{dU(T)}{dT}dT + PdV \\ &= nC_VdT + nRdT \\ &= n(C_V + R)dT \end{aligned}$$

と変形する。これによると、外から加えた熱 $d'Q$ のうち、 nC_VdT は内部エネルギーの増分に寄与し、 $nRdT$ は外部への仕事に費やされる。つまり、定圧モル比熱 C_P と定積モル比熱 C_V の差は、「外部への仕事」に他ならない。マイヤーは、1842 年、 C_P と C_V の差にこのような解釈を与えて、それらの既存のデータを用い、ジュールに先駆けて熱の仕事当量を計算した。当時の実験精度の制約から、彼の得た値は 3.58J/cal であった。実際には、マイヤーに先立つこと約 20 年、カルノーも同じ計算をしていたことが知られている。

3.3 理想気体の準静的断熱変化

ここでは、理想気体の準静的断熱変化を考察する。(3.7) 式に、断熱条件 $d'Q = 0$ 、理想気体の内部エネルギーに関する (3.9) 式、および、状態方程式 $P = nRT/V$ を代入すると、

$$0 = nC_VdT + \frac{nRT}{V}dV$$

が得られる。さらに、両辺を nC_VT で割り、マイヤーの関係式 $R = C_P - C_V$ を用いて気体定数を消去すると、

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.12)$$

へと変形できる。理想気体の定積モル比熱は、温度のみの関数で、常温近傍では定数と見なせる。従って、マイヤーの関係式より、

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \quad (3.13)$$

も定数として扱える。このことを念頭に置いて (3.12) 式を不定積分すると、

$$\int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = \text{一定},$$

すなわち、「 $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{一定}$ 」が得られる。ここで $\ln = \log_e$ は自然対数である。この式の対数をまとめると「 $\ln TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ 」となり、

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (3.14a)$$

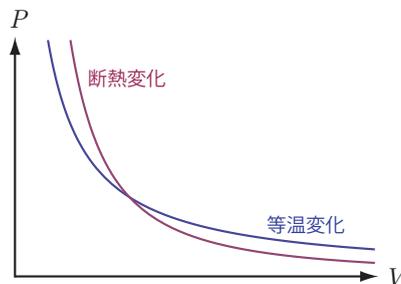
が成立することがわかる。さらに、最後の式に状態方程式 $T = PV/nR$ を代入して T を消去すると、理想気体の準静的断熱過程に関する「ポアソンの公式」

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (3.14b)$$

が導かれる。He や Ar のような単原子分子の理想気体では、定積モル比熱と γ の値が

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \tag{3.15}$$

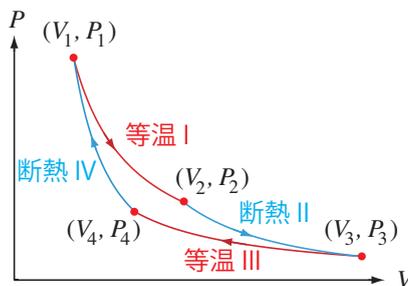
となることが実験でわかっている。右図に、この気体の (V, P) 平面における準静的断熱変化のグラフを、準静的等温変化のグラフと比較して描いた。(3.14)式右辺の定数は適当に選んである。一般に、理想気体では、断熱変化の方が等温変化より急激な変化を示し、二つの曲線はある一点で交わる。



3.4 理想気体のカルノー過程

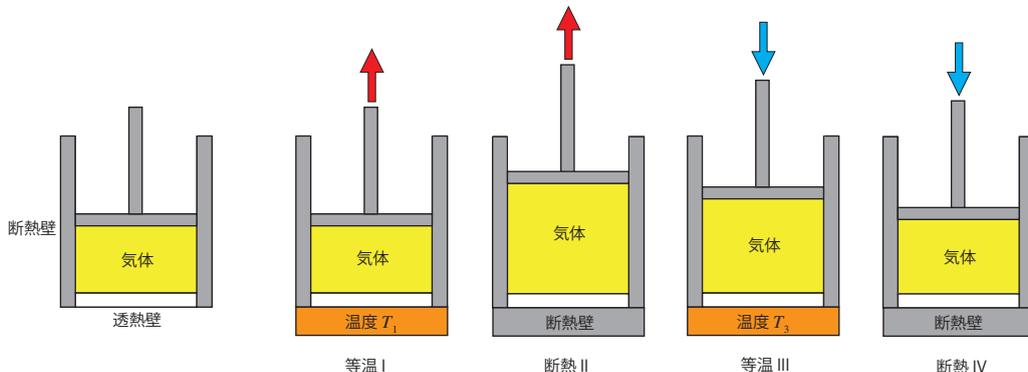
理想気体の準静的等温過程と準静的断熱過程を用いて構成される可逆な循環過程は、「カルノー過程」と呼ばれ、熱機関の最初の理論モデルとして、熱力学の発展の過程において非常に重要な役割を果たした。カルノー過程は、 (V, P) 平面で右下図のように表される準静的循環過程で、始点は (V_1, P_1) である。具体的な操作は、下図のように行われる。

ポアソン比 γ が一定の場合について、この循環過程により外部にする仕事を計算し、熱機関としての効率を求めよう。微小な体積変化により、気体が受ける仕事は、(3.4)式、すなわち $dW = -PdV$ と表せる。これを右の循環過程について積分し、符号を入れ替えば、カルノー過程で外部にした仕事¹が求まる。



まず、カルノー過程の変数の一つを消去しよう。この過程に現われる温度は T_1 と T_3 の二つのみであることに注意すると、過程 II と IV の断熱条件 (3.14a) は、それぞれ、

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}, \quad T_3 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$



と書き下せる。それらを片々割ることで、 $(V_3/V_4)^{\gamma-1} = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$ ，すなわち，

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (3.16)$$

が得られる。

以上の準備のもとに、カルノー過程で外部にする仕事を求めよう。まず、Iの等温過程では、状態方程式より、 $PV = P_1V_1 = nRT_1$ が成り立つ。従って、過程 I で 気体にする仕事 ΔW_I は，

$$\Delta W_I = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \left[\ln V \right]_{V=V_1}^{V_2} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.17a)$$

と計算できる。同様に、等温過程 III で 気体にする仕事 ΔW_{III} も，

$$\Delta W_{III} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_3 \ln \frac{V_3}{V_4} = nRT_3 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.17b)$$

となることが示せる。ただし、最後の等式では、(3.16) を用いた。一方、準静的断熱過程 II の経路上では、ポアソンの公式 (3.14b) より、 $PV^\gamma = P_3V_3^\gamma$ すなわち $P = P_3V_3^\gamma/V^\gamma$ が成り立つ。従って、過程 II で 気体にする仕事 ΔW_{II} は，

$$\begin{aligned} \Delta W_{II} &= - \int_{V_2}^{V_3} PdV = - \int_{V_2}^{V_3} \frac{P_3V_3^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_3V_3^\gamma}{\gamma-1} \left[V^{1-\gamma} \right]_{V=V_2}^{V_3} \\ &= \frac{P_3V_3^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{P_3V_3 - P_2V_2}{\gamma-1} = \frac{nRT_3 - nRT_1}{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.17c)$$

と計算できる。ただし、最後から二番目の等式では $P_3V_3^\gamma = P_2V_2^\gamma$ を、また、最後の等式では等温過程における状態方程式を用いた。同様に、過程 IV で 気体にする仕事 ΔW_{IV} は，

$$\Delta W_{IV} = \frac{P_1V_1 - P_4V_4}{\gamma-1} = \frac{nRT_1 - nRT_3}{\gamma-1} = -\Delta W_{II} \quad (3.17d)$$

となることが示せる。カルノー過程で 気体が外部にする仕事 $-\Delta W$ は、(3.17a)-(3.17d) の和をとって符号を変化させることで，

$$-\Delta W = -(\Delta W_I + \Delta W_{II} + \Delta W_{III} + \Delta W_{IV}) = nR(T_1 - T_3) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.18)$$

と得られる。

次に、カルノー機関の効率を求めよう。一般に、熱機関の効率は、外部にした仕事 $-\Delta W$ の受け取った熱量 ΔQ_1 に対する割合

熱機関の効率 (定義)

$$\eta \equiv \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (3.19)$$

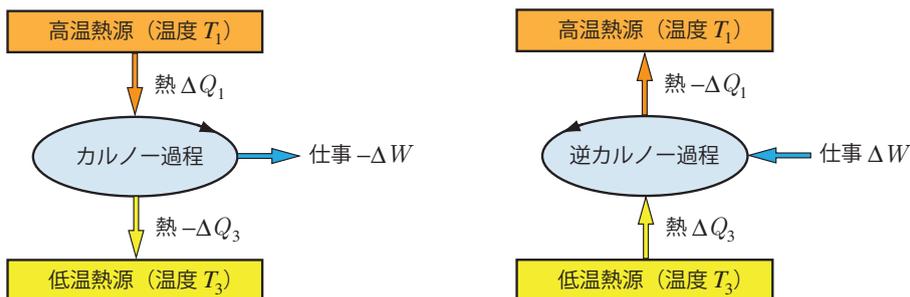
で定義される。カルノー過程では、等温過程 I で外部から熱を受け取る。その大きさ ΔQ_1 は、第一法則 $\Delta U_1 = \Delta Q_1 + \Delta W_1$ に等温過程での理想気体の性質 $\Delta U_1 = 0$ と (3.17a) 式を代入し，

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.20)$$

と得られる。(3.18)と(3.20)を(3.19)に代入すると、カルノー機関の熱効率が、

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_3}{T_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (3.21)$$

と求まる。このように、カルノー機関の効率は、高温部と低温部の絶対温度の比のみで表される。



カルノー機関は、模式的に、上の左図のように表せる。高温熱源と低温熱源は「水槽」と見なせ、上の熱源（「水槽」）から流れ出た熱（「水流」）が、カルノー過程という「水車」を回し、その「水流」の一部が外部への仕事となり、残りが低温熱源に捨てられる。 ΔQ_1 と ΔW の表式は(3.18)式と(3.20)に与えられている。ちなみに、過程IIIで低温熱源に捨てられる熱量 $-\Delta Q_3$ も、(3.20)式と同様の考察から、

$$-\Delta Q_3 = \Delta W_3 = nRT_3 \ln \frac{V_3}{V_4} = nRT_3 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.22)$$

と計算でき、循環過程に関する第一法則 $\Delta Q_1 = -\Delta W - \Delta Q_3$ を満たす。

準静的に動作させるカルノー機関は、可逆なので、上の右図のように逆回しが可能である。すると、外部から系に仕事 ΔW を与えて熱を低温部から高温部に捨てる「クーラー（冷凍機）」が出来上がる。

第 4 章

熱力学第二法則

熱力学は、二つの新たな状態量，すなわち，「内部エネルギー」と「エントロピー」の存在を明らかにした。その骨格のひとつである「熱力学第二法則」は，(i) エネルギーとしての熱は利用価値が低いこと (熱の特殊性)，(ii) 「エントロピー」なる新たな状態量が存在すること，の二点を主張する。

4.1 熱力学第二法則

熱力学第二法則は，数式で次のように表現できる。

熱力学第二法則 (クラウジウス不等式)

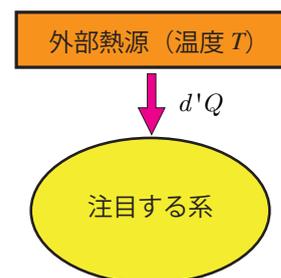
$$d'Q \leq TdS \quad (4.1)$$

すなわち，注目する系に加えることのできる熱量には上限値があり，その値は，ある完全微分 dS と外部熱源の絶対温度 T の積に等しい。等号が成立するのは，「可逆過程」，すなわち熱平衡状態の空間を結ぶ「準静的過程」においてである。新たな状態量 S は，クラウジウスにより **エントロピー** と名付けられた (1865 年)。

第一法則

$$dU = d'Q + d'W \quad (4.2)$$

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。しかし，その一方の担い手である熱量 $d'Q$ には，外部熱源の絶対温度 T に依存した不等式 (4.1) の制限がつくのである。つまり，この第二法則は，エネルギーとしての熱の特殊性を表現している。このことを以下で具体的に見て行こう。



4.2 ケルビンの原理

単一熱源からの熱のみで動くような熱機関のことを「第二種永久機関」とよぶ。例えば、海水からの熱だけを用いて動くような船を作ることができれば、大変役に立つことは明らかである。第二法則の確立以前には、そのような永久機関が夢想された。しかし、(4.1)式によると、その可能性は否定され、次の主張が成り立つ。

ケルビンの原理

「一様な温度を持つ一つの熱源から熱を取り出し、これを仕事に変換するだけで、他には何の変化も残らないようにする（第二種永久機関を作る）」ことは不可能である。

証明

(4.1)式を、一定の温度 T を持つ単一の外部熱源を用いて駆動する任意の循環過程に適用すると、

$$\oint d'Q \leq T \oint dS = 0$$

が得られる。最後の等式は、 dS が完全微分であることに由来する。さらに、同じ循環過程に対して (4.2) 式を線積分すると、

$$0 = \oint dU = \oint d'Q + \oint d'W \quad \longleftrightarrow \quad \oint d'Q = -\oint d'W$$

となる。この最初の等号は、 dU が完全微分であることに由来する。上の二式から、単一の外部熱源を用いる熱機関が 外部にする仕事 $-\Delta W$ が、不等式

$$-\Delta W \equiv -\oint d'W = \oint d'Q \leq 0$$

を満たすことが結論づけられる。ここで $-\Delta W$ が負の値をとることは、上の主張に等価である。証明終り。

このように、(4.1)式を認めると、単一の熱源を用いた熱機関は不可能であることが結論づけられる。

4.3 クラウジウスの原理

我々の日常経験によると、熱は高温部から低温部に移動し、その逆は、自然には（外部から仕事を加えないでは）起こらない。(4.1)式からは、この事実も導くことができる。実際、次の主張が成り立つ。

クラウジウスの原理

「熱を低温の物体から高温の物体に移し、それ以外に何の変化も残らないようにすること」は不可能である。

証明

右図のような循環過程を考える。この過程は、二つの熱源（温度 T_1 と T_3 ）を持ち、外部への仕事をしないものとする。また、循環過程の点線部は準静的断熱過程で、実線部ではそれぞれ熱源と接触させることにする。まず、この経路について (4.2) 式を積分すると、

$$0 = \oint dU = \oint d'Q + \oint d'W = \int_{A_1}^{B_1} d'Q + \int_{A_3}^{B_3} d'Q$$

となる。最初の等号は、 dU が完全微分であることによる。第三の等式では、循環過程での外部への仕事が 0 であることを用いた。上の式は、(4.1) 式を A_j から B_j ($j = 1, 2$) まで積分した式を用いることにより、不等式

$$0 = \int_{A_1}^{B_1} d'Q + \int_{A_3}^{B_3} d'Q \leq T_1 \int_{A_1}^{B_1} dS + T_3 \int_{A_3}^{B_3} dS = T_1[S(B_1) - S(A_1)] + T_3[S(B_3) - S(A_3)]$$

へと書き換えられる。ここで、破線部が準静的断熱過程であったことを思い起こすと、 $S(B_3) = S(A_1)$ および $S(A_3) = S(B_1)$ が成立することがわかる。これを代入すると、上の不等式は、

$$0 \leq (T_1 - T_3)[S(B_1) - S(A_1)] \quad (4.3a)$$

へと簡略化できる。一方、熱が温度 T_1 の熱源から流れ出るという条件は、

$$0 < \Delta Q = \int_{A_1}^{B_1} d'Q \leq T_1 \int_{A_1}^{B_1} dS = T_1[S(B_1) - S(A_1)]$$

すなわち、

$$S(B_1) - S(A_1) > 0 \quad (4.3b)$$

と表せる。(4.3a) 式と (4.3b) 式より、

$$T_1 \geq T_3 \quad (4.4)$$

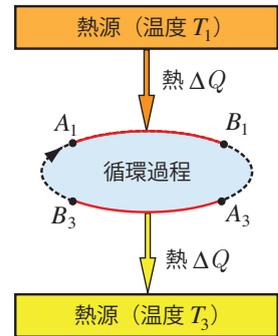
が成立することがわかり、「仕事を伴わない熱の自然な流れは、高温部から低温部に向かう」という日常経験に合致する結論が得られた。これは、上の主張に等価である。証明終り。

4.4 カルノーの定理

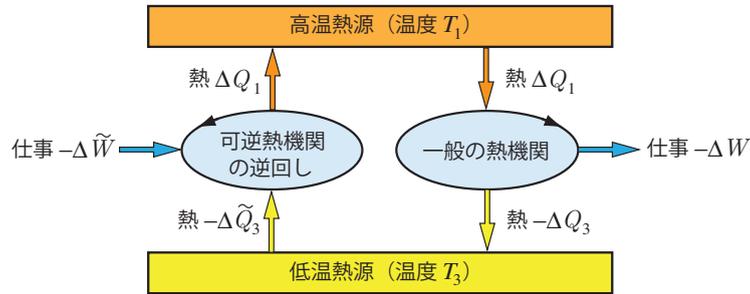
「ケルビンの原理」により、「単一の熱源で動作する熱機関は不可能」であることがわかった。熱機関は、温度の異なる二つ以上の熱源がないと作れないのである。そこで、熱機関の中で最も単純な場合、すなわち、二つの熱源で動作する熱機関を考えると、「第一法則」と「ケルビンの原理」により、次の定理が証明できる。

カルノーの定理

温度を決められた二つの熱源の間に働く可逆熱機関の効率は、全て相等しい。また、不可逆熱機関の効率は、可逆熱機関の効率よりも小さい。



証明



上のような複合循環過程を用いて証明を行う。熱と仕事の符号がやや煩わしいが、「順過程で系に加えられる仕事と熱量を無符号にする」という基準でつけてある。まず、図中の「一般の熱機関」を駆動する。すなわち、高温部から熱量 ΔQ_1 をこの熱機関（循環過程）に供給して外部に仕事 $-\Delta W$ を行い、余りの熱量 $-\Delta Q_3 > 0$ を低温部に排出する。循環過程では内部エネルギーは変化しないから、第一法則より、 $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_3 = 0$ が成立する。この熱機関の効率は、

$$\eta \equiv \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \quad (4.5a)$$

である。次に、左側の可逆循環過程を駆動する。すなわち、外部から仕事 $-\Delta \tilde{W}$ を逆カルノー過程に供給して、低温部からある熱量 $-\Delta \tilde{Q}_3$ を取り出し、高温部に熱量 ΔQ_1 を排出する。高温部での熱の出入りは相殺するように $-\Delta \tilde{W}$ を選ぶものとする。この場合に、全系（一般熱機関＋可逆過程）に外部から加えられた全熱量 ΔQ^* と系が外部にした仕事 $-\Delta W^*$ は、それぞれ

$$\Delta Q^* = \Delta Q_3 - \Delta \tilde{Q}_3, \quad -\Delta W^* = -\Delta W + \Delta \tilde{W} \quad (4.5b)$$

である。一方で、循環過程では内部エネルギーは変化しないから、第一法則より

$$-\Delta W^* = \Delta Q^* \quad (4.5c)$$

が成立する。さらに、この全系が最終的に低温熱源のみを用いて駆動されていることに注意すると、単一熱源の熱機関に関するケルビンの原理から、

$$-\Delta W^* \leq 0 \quad (4.5d)$$

が得られる。(4.5d) 式に (4.5c) 式と (4.5b) 式を順次代入すると、 $0 \geq -\Delta W^* = \Delta Q^* = \Delta Q_3 - \Delta \tilde{Q}_3$ 、すなわち、

$$-\Delta Q_3 \geq -\Delta \tilde{Q}_3 \quad (4.5e)$$

が成り立つことがわかる。(4.5e) 式を用いると、ここで用いた一般の熱機関の効率 (4.5a) が、次の不等式を満たすことがわかる。

$$\eta \equiv 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \leq 1 - \frac{-\Delta \tilde{Q}_3}{\Delta Q_1} \equiv \tilde{\eta} \quad (4.5f)$$

この不等式の右辺は、左の循環過程を順方向に駆動する「可逆熱機関」の効率に他ならない。つまり、一般の熱機関の効率は、可逆熱機関の効率を超えることができない。このようにして、第一法則とケルビンの原理に基づき、定理の後半部が証明できた。

もし、上図の「一般の熱機関」が可逆ならば、全過程を逆回しすることにより、 $\eta \geq \tilde{\eta}$ が証明できる。この不等式を (4.5f) とあわせると、 $\eta = \tilde{\eta}$ が得られ、定理の前半部も示すことができた。証明終り。

4.5 熱力学的絶対温度

二つの熱源を用いる可逆熱機関の一つとして、理想気体を作業物質とする「カルノー機関」がある。その効率は、熱源の温度のみを用いて、

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (4.6)$$

と表せることを既に見た。従って、一般の熱機関に関する不等式 (4.5f) は、証明中の可逆熱機関としてカルノー機関を用いることで、

$$\eta \equiv 1 - \frac{-\Delta Q_3}{\Delta Q_1} \leq 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (4.7)$$

へと書き換えられる。これは、「熱機関の最大効率」という作業物質に依存しない普遍量を用いた絶対温度の定義式とも見なせる（次の段落参照）。このことを提唱して絶対温度を理想気体の状態方程式と整合するように定義し、「絶対零度 0K」の存在とその値 $0\text{K} = -273.15^\circ\text{C}$ を明確にしたのがトムソン（改名後のケルビン）である。この業績に因んで、絶対温度の単位は「K（ケルビン）」となっている。

具体的に、高温熱源の温度を $T_1 \rightarrow T$ 、低温熱源の温度を $T_3 \rightarrow T_0$ 、高温熱源から受け取る熱量を $\Delta Q_1 \rightarrow \Delta Q$ 、低温熱源が受け取る熱量を $\Delta Q_3 \rightarrow \Delta Q_0$ と置き換えると、最大効率の場合の (4.7) 式は、

$$T = -\frac{\Delta Q}{\Delta Q_0} T_0$$

と表せる。この式は、 $T < T_0$ の場合、すなわち高温熱源の温度を T_0 と選んだ場合にも成立し、比 $-\Delta Q/\Delta Q_0 > 0$ は、作業物質に依存せず一意に決まる。従って、温度の体系は、基準値 T_0 を適当に定める（例：1気圧下における水の融点の温度を 273.15K とする）ことで完全に決まるのである。

4.6 「ケルビンの原理」から「クラウジウス不等式」へ

クラウジウス不等式 (4.1) からは、「ケルビンの原理」と「クラウジウスの原理」が導けることを既に示した。実際には、この三つは等価であり、歴史的には、逆に、「クラウジウスの原理」または「ケルビンの原理」の数式表現として、クラウジウス不等式が導かれたのである。この歴史的過程をたどり、ここでは、「ケルビンの原理」からクラウジウス不等式を導き、両者

の等価性の証明を完成する。「クラウジウスの原理」と「ケルビンの原理」の同等性については次節を見られたい。ちなみに、熱力学を実際に使う上では、クラウジウス不等式 (4.1) のみを知っていればよいので、以下の議論は割愛してもよい。

出発点は、熱機関の効率に関する不等式 (4.7) であり、その導出には「第一法則」と「ケルビンの原理」が前提として用いられていた。この式を書き換えると、 $\Delta Q_3/\Delta Q_1 + T_3/T_1 \leq 0$ となり、それに $\Delta Q_1/T_3$ を掛けることで、

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_3}{T_3} \leq 0 \tag{4.8}$$

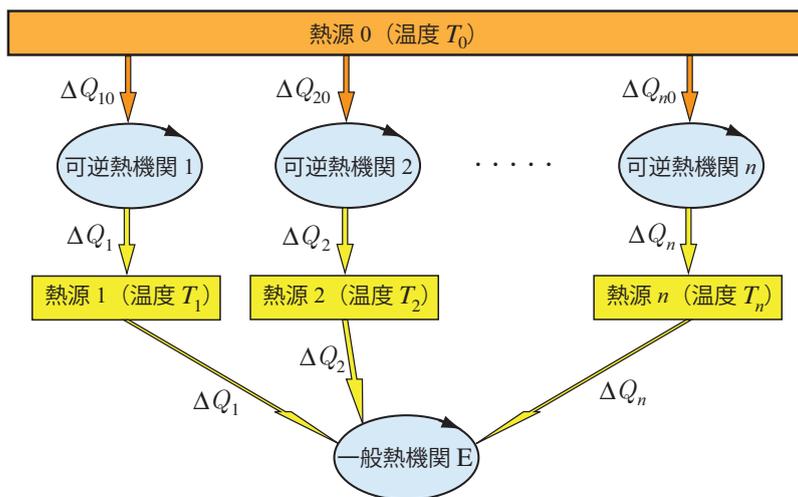
へと書き換えられる。この式は、さらに、 n 個の熱量と温度を含む式

$$\sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq 0 \tag{4.9}$$

へと一般化できる。

(4.9) 式の証明

第一法則とケルビンの原理が成り立つものとする。証明に用いる系は、図のように、二つの熱源を用いて駆動される n 個の可逆循環過程と、 n 個の熱源を用いる一つの一般熱機関で構成されている。



ここでは、熱の流れのみを示し、熱の出入りで符号に区別はつけていない。まず、温度 T_0 の熱源から可逆熱機関 j ($j = 1, 2, \dots, n$) に熱量 ΔQ_{j0} を供給して駆動し、温度 T_j を持つ熱源に熱量 ΔQ_j を排出する。ただし、各 ΔQ_{j0} と ΔQ_j は、正負いずれの値の値もとりのものとする。各熱機関は可逆であることから、(4.9) 式の等号に相当する等式

$$\frac{\Delta Q_{j0}}{T_0} + \frac{-\Delta Q_j}{T_j} = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \Delta Q_{j0} = T_0 \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

が成立する。次に、各熱源 j ($j = 1, 2, \dots, n$) から、前の過程で受け取った熱量 ΔQ_j を、 n 個の熱源を用いる一般熱機関 E に供給して駆動する。各可逆熱機関への熱の出入りは相殺するの

で、全系が受け取った熱量 ΔQ は、単一の熱源 0 から供給される熱量の和

$$\Delta Q = \sum_{j=1}^n \Delta Q_{j0} = T_0 \sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

に等しい。そして、循環過程に関する第一法則によると、この熱量は、外部への仕事 $-\Delta W$ へと変換される。すなわち、

$$-\Delta W = \Delta Q$$

が成立する。一方で、各可逆熱機関への熱の出入りが相殺するこの全系は、単一の熱源 0 により駆動されており、ケルビンの原理 $-\Delta W \leq 0$ が成立する。この不等式を、その上で導いた等式を下から順に用いて書き換えると、

$$0 \geq -\Delta W = \Delta Q = T_0 \sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

が得られる。これは (4.9) 式に等価である。証明終了。

さらに、(4.9) 式で各 ΔQ_j を無限小にすると共に $n \rightarrow \infty$ の極限を取り、不等式が循環過程に関するものであることに注意すると、(4.9) 式は、

$$0 \geq \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \oint \frac{d'Q}{T}$$

へと書き換えられる。つまり、

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (4.10)$$

が成立する。

(4.10) の等号は「可逆過程」について成立する。可逆過程は、熱平衡状態を結ぶ過程で、現実的には、非常にゆっくりと変化を起こす「準静的過程」により実現される。この可逆過程では、

エントロピー

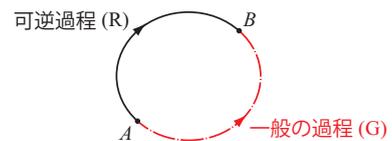
$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \quad (4.11)$$

で定義される「エントロピー」が、

$$\oint dS = 0 \quad (4.12)$$

を満たす。すなわち、 S は、「熱平衡状態の空間＝可逆過程で結ばれる空間」における「状態量＝ポテンシャル」である。

以上を準備として、積分不等式 (4.10) を、右図のように、可逆 (reversible) 過程と一般 (general) 過程からなる閉曲線をもつ経路に対して適用する。その積分は、可逆過程について積分の上限と下限を入れ替えて、



$$\int_{A(G)}^B \frac{d'Q}{T} - \int_{A(R)}^B \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

と表せる。さらに、可逆過程の積分について (4.11) 式を代入すると、

$$\int_{A(G)}^B \frac{d'Q}{T} \leq \int_{A(R)}^B dS \tag{4.13}$$

が得られる。さらに、 A と B の隔たりが無限小の場合を考えると、上の式から積分記号を除くことが可能になり、「クラウジウス不等式」

$$\frac{d'Q}{T} \leq dS$$

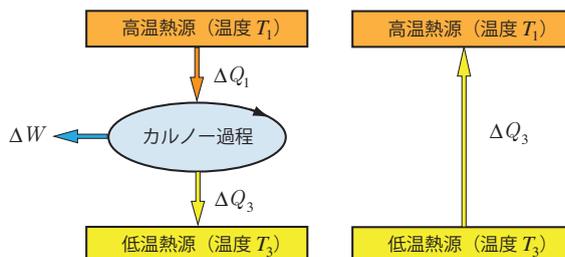
が導かれる。このようにして、「ケルビンの原理」から、「クラウジウス不等式」が導出できた。以前には、「クラウジウス不等式」から「ケルビンの原理」が導けたので、これで、両者が同等であることを証明できたことになる。

4.7 「クラウジウスの原理」と「ケルビンの原理」の等価性

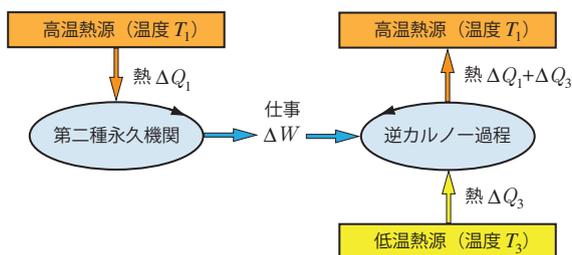
「ケルビンの原理」と「クラウジウスの原理」も等価な内容を持つ。これは、背理法により証明できる。以下では、熱と仕事の流れのみを示し、それらの出入りで符号に区別はつけない。

証明

(a) まず、クラウジウスの原理が成り立たないものと仮定する。すると、左図のような過程が可能になる。まず、高温熱源から熱量 ΔQ_1 を供給して外部へ仕事 ΔW をし、残りのエネルギーを熱 ΔQ_3 として低温熱源に排出する。そして、その後、低温熱源から高温熱



源に熱量 ΔQ_3 を移す。すると、全系としては、高温熱源から熱量 $\Delta Q_1 - \Delta Q_3$ を供給してその全てを仕事に変換したことになる。これは、ケルビンの原理に反する。



(b) 次に、ケルビンの原理が成り立たないものと仮定する。すると、右図のような過程が可能になる。まず、高温熱源から熱量 ΔQ_1 を第二種永久機関へ供給して、仕事 $\Delta W = \Delta Q_1$ をする。そして、その後、その仕事を利用して逆カルノー過程を駆動し、低温熱源から

熱量 ΔQ_3 を取って高温熱源へ熱量 $\Delta Q_1 + \Delta Q_3$ を排出する。すると、全系としては、低温熱源から高温熱源へ熱量 ΔQ_3 を移したことになる。これは、クラウジウスの原理に反する。

このようにして、二つの原理は等価であることが示せた。そして、それらの数式表現が、クラウジウス不等式 (4.1) に他ならない。

4.8 エントロピーの性質

熱力学第二法則により、「エントロピー」という、熱平衡状態の空間における新たな状態量の存在が明らかになった。ここでは、エントロピーの性質を明らかにする。

4.8.1 孤立系におけるエントロピー増大則

エントロピーが状態量であることに注意すると、(4.13)式は、右辺を状態 AB 間におけるエントロピーの差で表すことができ、

$$S(B) - S(A) \geq \int_{A(G)}^B \frac{d'Q}{T} \quad (4.14)$$

へと書き換えられる。特に、右辺が断熱過程 ($d'Q = 0$) である場合には、

$$S(B) \geq S(A) \quad (4.15)$$

が成立し、終状態のエントロピー $S(B)$ は、始状態の値 $S(A)$ に比べて増大することがわかる。すなわち、次の主張が成立する。

エントロピー増大則

熱と仕事のやり取りのない「孤立系」では、(i) 自発的な変化は必ずエントロピーを増大させ、(ii) エントロピー最大状態となって変化が終わる。従って、孤立系の熱平衡状態は、与えられた条件下での「エントロピー最大状態」である。

この法則には注意が必要である。エントロピーは、熱平衡状態で定義されている。従って、この法則が適用できるのは、始状態と終状態が共に熱平衡状態である場合に限られる。つまり、非平衡状態を経由するエントロピーの時間変化は計算できないのである。

4.8.2 エントロピーの相加性

エントロピーは、熱平衡状態の空間における状態量である。そのエントロピーを計算するには、クラウジウス不等式 (4.1) において等号が成立する場合（可逆過程の場合）

$$d'Q = TdS$$

を考え、仕事の表式 $d'W = -PdV$ と共に第一法則 (4.2) に代入すればよい。そのようにして得られる式 $dU = TdS - PdV$ は、エントロピーを従属変数として、

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (4.16)$$

とも表せる。この表式において、右辺の係数 $1/T$ と P/T は、いずれも「示強変数」で、一方、 dU と dV は量に比例する「示量変数」の微小変化である。従って、右辺は全体として、「示量変数」の微小変化となっている。これより、エントロピー S も「示量変数」であるこ

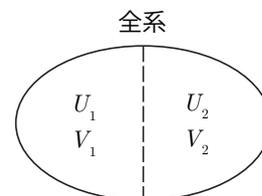
とが結論づけられる。このことを数式で表現すると、次のようになる。熱平衡状態にある系を二つに分け、各部分系 ($i = 1, 2$) の内部エネルギーと体積をそれぞれ U_i および V_i とする。全系 $1 + 2$ の内部エネルギーと体積は、それらの状態変数が示量変数であることより、

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

を満たす。同様に、エントロピーに関しても、

$$S = S_1 + S_2$$

が成立することになる。



第 5 章

平衡熱力学の基礎

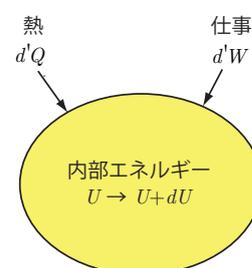
ここでは、熱力学第一法則と第二法則に基づいて、平衡熱力学の基礎を構築する。

5.1 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。

$$dU = d'Q + d'W \quad (5.1a)$$

$$d'Q \leq TdS \quad (5.1b)$$



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 (5.1b) 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。

5.2 平衡熱力学の基本式

以下では、(5.1b) 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、

$$d'W = -PdV \quad (5.2)$$

と表現できる。

(5.1a) に、(5.1b) の等式と (5.2) を代入すると、

平衡熱力学の基本式

$$dU = TdS - PdV \quad (5.3)$$

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、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.4)$$

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。

(5.3) 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、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.5a)$$

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 (5.3) に代入すると、

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dV \quad (5.5b)$$

が得られる。この dU は完全微分であるから、マクスウェルの関係式

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

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、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.6)$$

を得る。一方、(5.5b) の右辺第一項は、 $d'Q = TdS$ 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

$$C_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.7)$$

を用いて表せる。ここで n はモル数である。上の二式を (5.5a) 式と (5.5b) 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、

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.8a)$$

$$dU = nC_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV \quad (5.8b)$$

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, (5.8a) と (5.8b) に関するマクスウェルの関係式は, 共に

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (5.9)$$

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, (5.9) 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 (5.9) により確かめることも可能である。

(5.5) 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 (5.6) 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。

5.3 理想気体への適用

例として, 状態方程式

$$PV = nRT \quad (5.10)$$

に従う理想気体を取り上げ, また, その定積モル比熱 C_V は一定であるものとしよう。例えば, 単原子分子気体と二原子分子気体の常温付近では, それぞれ, $C_V = (3/2)R$ および $C_V = (5/2)R$ が成り立ち, 一定である。

5.3.1 エントロピー

まず, エントロピーを考えよう。(5.8a) 式の第二項を, (5.10) 式を用いて書き換えると,

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad (5.11)$$

となる。この式を, C_V が一定であることを考慮して (T_0, V_0) から (T_1, V_1) まで積分すると,

$$\begin{aligned} S(T_1, V_1) &= nC_V \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} + S(T_0, V_0) \\ &= nC_V \ln \frac{T_1}{T_0} + nR \ln \frac{V_1}{V_0} + S(T_0, V_0) \\ &= nC_V \left(\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_0} \right) + S(T_0, V_0) \quad \left(\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1 \text{ を代入} \right) \\ &= nC_V \left[\ln \frac{T_1}{T_0} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_0} \right] + S(T_0, V_0) \\ &= nC_V \ln \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} + S(T_0, V_0) \end{aligned}$$

が得られる。ここで $(T_1, V_1) \rightarrow (T, V)$ と置き換えると、温度と体積の関数としてのエントロピーが、

$$S(T, V) = nC_V \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0V_0^{\gamma-1}} + S(T_0, V_0) = nC_V \ln TV^{\gamma-1} + \text{定数} \quad (5.12)$$

と求まる。特に、熱の出入りのない可逆過程である「準静的断熱過程」では、「 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ 」が成立するので、エントロピーは変化しないことがわかる。一般に、「準静的断熱過程」とは、 $0 \stackrel{\text{断熱}}{=} d'Q \stackrel{\text{可逆}}{=} TdS$ より、エントロピー不変の過程に他ならないのである。

5.3.2 内部エネルギー

状態方程式 $PV = nRT$ を用いると、(5.8b) の右辺第二項の係数は、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{nR}{V} - P = 0 \quad (5.13)$$

と計算できる。従って、理想気体の内部エネルギーは、体積 V に依存せず、一般に $U = U(T)$ と書けることがわかった。既に見たように、(5.13) 式の実実は、19世紀前半にゲイリュサックとジュールにより実験的に明らかにされた。当時は、理想気体の状態方程式は知られていたが、熱力学は未成立であった。そのため、内部エネルギーの体積依存性は実験で直接測定するしかなかった。一方、熱力学を知っている我々は、状態方程式の情報のみを用いて、簡単にゲイリュサック-ジュールの結論にたどり着くことができるのである。これは、熱力学の偉大なる効用の一つである。

より具体的に、(5.13) 式を (5.8b) 式に代入すると、内部エネルギーの微小変化が、

$$dU = nC_V dT \quad (5.14)$$

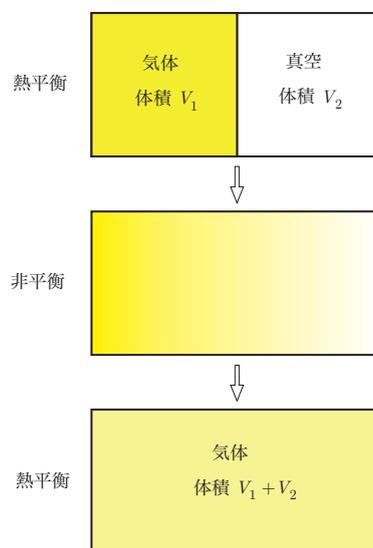
と書ける。この式を、 C_V が一定であることを考慮して T_0 から T まで積分すると、内部エネルギーが

$$\begin{aligned} U(T) &= nC_V \int_{T_0}^T dT + U(T_0) = nC_V(T - T_0) + U(T_0) \\ &= nC_V T + \text{定数} \end{aligned} \quad (5.15)$$

と表せることがわかる。

5.3.3 理想気体の自然膨張

非平衡過程の典型例として、理想気体の自然膨張を考えよう。上図上段のように、断熱壁で囲まれた箱の左側に理想気体が入っており、右側の真空と壁で仕切られている。ある時刻に仕切りを取り払う。日常経験に基づくと、その後、気体は、中段のような非均一な状態（非平衡状態）を経て、系全体で密度が一定の熱平衡状態（下段）に落ち着く。中段のような非平衡状



態を経て時間変化するこの過程は、「非可逆過程」で、下段から上段への時間変化は起きない。この孤立系での変化に際しては、(5.13)より、温度は変化しない。従って、この過程でのエントロピー変化 ΔS は、(5.11)式を可逆等温過程 ($dT = 0$) を経由して V_1 から $V_1 + V_2$ まで積分することにより、

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0 \quad (5.16)$$

と求まる。これは、孤立系の非可逆変化でエントロピーが増大する典型例である。ちなみに、中段の非平衡状態については、エントロピーは計算できないことに注意しておく。

5.4 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。(5.1b)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間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 (5.3) をエントロピーに関して表すと、

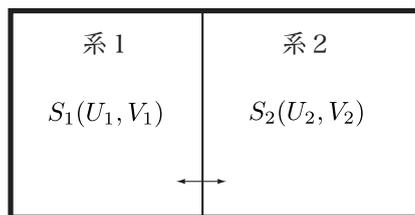
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (5.17)$$

となる。この式は、エントロピーの勾配が、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (5.18)$$

であることを表している。

以上の準備のもとに、図 5.4 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、



$$U_1 + U_2 = U, \quad V_1 + V_2 = V \quad (5.19)$$

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、

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \quad (5.20)$$

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 (5.19) より、

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \quad (5.21)$$

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

$$\Delta S \equiv \sum_{j=1}^2 [S_j(U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j) - S_j(U_j, V_j)] \quad (5.22)$$

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

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\partial S_j}{\partial U_j} \right)_{V_j} \delta U_j + \left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j} \right)_{U_j} \delta V_j \right] \\ &= \sum_{j=1}^2 \left(\frac{1}{T_j} \delta U_j + \frac{P_j}{T_j} \delta V_j \right) \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 \end{aligned} \quad (5.23)$$

が成立することである。第二の等号では、(5.18) 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、(5.19) の (U, V) が一定であることに由来する関係式 (5.21) を用いた。(5.23) 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

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2 \quad (5.24)$$

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。

第6章

ルジャンドル変換と熱力学ポテンシャル

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。様々な外部条件の下で、自発的に起こる変化の向きは、クラウジウス不等式 (6.1b) から導くことができる。ここでは、それらを統一的に説明し、その記述に便利な概念である「熱力学ポテンシャル」を導入する。

6.1 実際に起こる変化の向き

6.1.1 断熱変化

既に見たように、断熱変化 $d'Q = 0$ の際の非平衡な自発的变化は、(6.1b) 式より、

断熱変化における不等式

$$dS \geq 0 \quad (6.2)$$

を満たす。すなわち、エントロピーは可能な限り増大し、その最大値に対応する「熱平衡状態」に至って変化を終わる。

6.1.2 等温変化

外部熱源との熱のやり取りがある状況、すなわち等温（＝外部熱源の温度 T が一定）下での変化を考える。第一法則 (6.1a) 式を、外部への仕事が左辺に来るように変形し、(6.1b) 式と等温条件 $dT = 0$ を用いて

$$-d'W = -dU + d'Q \leq -dU + TdS = -d(U - TS)$$

と書き換える。この式は、新たな熱力学ポテンシャルである「ヘルムホルツ自由エネルギー」

$$F \equiv U - TS \quad (6.3)$$

を用いて、

等温下における最大仕事の原理

$$-d'W \leq -dF \quad (6.4)$$

のように表せる。すなわち、等温条件のもとで外部へできる仕事 $-d'W$ には上限値があり、その値はヘルムホルツ自由エネルギー F の減少量に等しい。この意味で、 F は、等温条件下で使用できる「自由なエネルギー」という意味を持っており、「自由エネルギー」の呼称がつけられた。また、(6.3) 式を見ると、内部エネルギー U の中で使用不可能な部分が TS であるとも理解できる。このように、エントロピーは、使えないエネルギーと関連している。

特に、 $d'W = 0$ の場合、すなわち外部からの仕事がない場合には、(6.4) は

等温下での自発的变化における不等式

$$dF \leq 0 \quad (6.5)$$

へと簡略化される。この式によると、定温の外部熱源と熱的に接触した状態で起こる自発的な変化は、自由エネルギー F を減少させる方向に進み、その最小値に対応する「熱平衡状態」に至って変化を終わる。例としては、5.3.3 節での自由膨張における断熱壁を、熱を通す壁に取り替えた場合の変化が挙げられ、対応する終状態 (c) は、体積 $V_1 + V_2$ の下での F の最小状態となっている。

6.1.3 等温等圧変化

次に、等温等圧変化を考える。等温条件下における不等式 (6.4) に、(6.3) と仕事の表式 $d'W = -PdV$ を代入し、等圧条件 $dP = 0$ を課して書き換えると、

$$0 \leq -dF + d'W = -dF - PdV = -d(F + PV)$$

となる。すなわち、等温等圧条件下における自発的变化が、新たな熱力学ポテンシャル

$$G \equiv F + PV \quad (6.6)$$

を用いて、

等温等圧変化における不等式

$$dG \leq 0 \quad (6.7)$$

を満たすことがわかる。すなわち、等温等圧での自発的変化は、 G を減少させる方向に進み、その最小値に対応する「熱平衡状態」に至って変化を終わる。 G は、「ギブス自由エネルギー」と呼ばれている。

6.2 ルジャンドル変換

既に見たように、内部エネルギーの微小変化は、(6.1a) 式に第二法則 (6.1b) の等号式と仕事の表式 $d'W = -PdV$ を代入し、エントロピーを用いて

$$dU = TdS - PdV \quad (6.8)$$

と表せる。この式は、温度 T が、内部エネルギー $U = U(S, V)$ の勾配 $T = (\partial U / \partial S)_V$ であることも示している。この見地から、(6.3) 式は、内部エネルギーの独立変数の一つである S を、 U の S 方向の勾配 T へ変換する

ルジャンドル変換

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad F(T, V) = U(S, V) - TS \quad (6.9)$$

と呼ばれる数学操作になっていることがわかる。実際、 F の微小変化は、 $dF = dU - d(TS)$ の右辺に (6.8) 式と $d(TS) = TdS + SdT$ を代入して、

$$dF = -SdT - PdV \quad (6.10)$$

と、 (T, V) の微小変化として表されている。

このルジャンドル変換は、熱力学の他に、力学等でもしばしば用いられる。典型例としては、速度 \mathbf{v} を独立変数とするラグランジアン L から、運動量 $\mathbf{p} \equiv \partial L / \partial \mathbf{v}$ を独立変数とするハミルトニアン $H \equiv \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - L$ への変換が挙げられる（ただし符号は異なる）。

6.3 熱力学ポテンシャル

内部エネルギー $U = U(S, V)$ からルジャンドル変換 $F = U - TS$ によりヘルムホルツ自由エネルギー F が得られることを上で見た。同様の操作により、様々な外部条件に対応した熱力学ポテンシャルが定義できる。それらを以下にまとめる。

6.3.1 内部エネルギー

出発点は内部エネルギー $U = U(S, V)$ であり、その微小変化は

$$dU = TdS - PdV \quad (6.11)$$

と表せる。従って、温度 T と圧力 P は、内部エネルギーの勾配

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (6.12)$$

となっていることがわかる。また、 dU が完全微分であることから、「マクスウェルの関係式」

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6.13)$$

が成立する。(6.12) 式を代入するとわかるように、これは、ポテンシャル U の二階微分が微分の順序に依らないことを表す式

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V}$$

に他ならない。

6.3.2 エンタルピー

内部エネルギー $U = U(S, V)$ からルジャンドル変換により

エンタルピー

$$P \equiv -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad H(S, P) = U(S, V) + PV \quad (6.14)$$

を定義する。その微小変化 dH は、(6.11) 式と $d(PV) = PdV + VdP$ を加えることで、

$$dH = TdS + VdP \quad (6.15)$$

となることがわかる。従って、温度 T と体積 V は、エンタルピーの勾配

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (6.16)$$

として計算できる。また、 dH が完全微分であることから、「マクスウェルの関係式」

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (6.17)$$

が成立する。

6.3.3 ヘルムホルツ自由エネルギー

内部エネルギー $U = U(S, V)$ から、ルジャンドル変換により、

ヘルムホルツ自由エネルギー

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad F(T, V) = U(S, V) - TS \quad (6.18)$$

を定義する。その微小変化 dF は、(6.11) 式と $d(TS) = SdT + TdS$ を加えることで、

$$dF = -SdT - PdV \quad (6.19)$$

となることがわかる。既に見たように、等温等体積の条件下における熱平衡状態は、 $F = F(T, V)$ の最小状態に対応する。エントロピー S と圧力 P は、自由エネルギーの勾配

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (6.20)$$

である。また、 dF が完全微分であることから、「マクスウェルの関係式」

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6.21)$$

が成立する。この関係は、以前に dU の微分からも得られている。

6.3.4 ギブス自由エネルギー

ヘルムホルツのエネルギー $F = F(T, V)$ から、ルジャンドル変換により、

ギブス自由エネルギー

$$P \equiv -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V, \quad G(T, P) = F(T, V) + PV \quad (6.22)$$

を定義する。その微小変化 dG は、(6.19) 式と $d(PV) = PdV + VdP$ を加えることで、

$$dG = -SdT + VdP \quad (6.23)$$

となることがわかる。既に見たように、等温等圧の外部条件下における熱平衡状態は、 $G = G(T, P)$ の最小状態に対応する。エントロピー S と体積 V は、 G の勾配

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (6.24)$$

である。また、 dG が完全微分であることから、「マクスウェルの関係式」

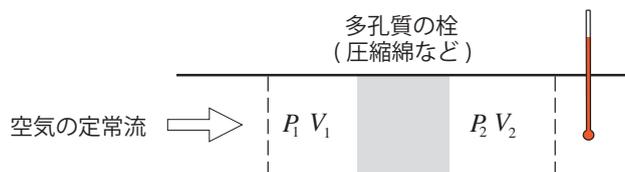
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6.25)$$

が成立する。

6.4 ジュール - トムソン過程

6.4.1 ジュール - トムソン過程とエンタルピー

トムソンは、絶対温度を定義する過程で、空気などの実在の気体が、どの程度の精度で「理想気体の状態方程式」を満たすのかに興味を持ち、実験家のジュールに右図のような実験を提案した。



シリンダーの中央部に圧縮綿などの多孔質の栓を入れておき、左から気体の定常流を送る。定常流は、多孔質内で摩擦の影響を受けて減速し、温度や圧力も低下する。この過程により、左側では体積 V_1 を占めていた部分が、多孔質を通った後の右側部分では V_2 に変化するものとする。この過程での外からの仕事は、

$$\Delta W = - \int_{V_1}^0 P_1 dV - \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_1(-V_1) - P_2 V_2$$

と計算できる。また、外からの熱の供給はないので、第一法則より、 ΔW はすべて気体の内部エネルギー変化 $U_2 - U_1$ へと転化する。すなわち、 $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$ が成立し、これを書き換えると、

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

が得られる。すなわち、ジュール - トムソン過程では、エンタルピー $H = U + PV$ が不変である。

6.4.2 ジュール - トムソン係数

一般に、ジュール - トムソン過程で、気体の温度を変化させることが可能で、その大きさは、「ジュール - トムソン係数」

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (6.26)$$

で評価できる。添字の H はエンタルピー一定の微分を意味する。この係数を、気体の状態方程式から計算できるようにしよう。エンタルピーの微小変化は、(6.15) 式、すなわち、

$$dH = TdS + VdP \quad (6.27)$$

と表せる。そのエントロピーを温度 T と圧力 P の関数と考えると、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{nC_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (6.28)$$

と表せる。ただし、第二の等式では、定圧モル比熱の定義式 $C_P = T(\partial S/\partial T)_P/n$ と、 G に関するマクスウェルの関係式 (6.25) を用いた。この式を (6.27) に代入すると

$$dH = nC_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

が得られる。さらに、両辺を dP で割って $dH = 0$ の条件を課すことで、表式 (6.26) が、

ジュール - トムソン係数

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{nC_P} \quad (6.29)$$

と書き換えられる。つまり、状態方程式 $V = V(T, P)$ と定圧モル比熱がわかれば、ジュール-トムソン係数が計算できるのである。

例として、理想気体では、 $V = nRT/P$ が成立し、

$$\mu_{JT} = \frac{T \frac{nR}{P} - V}{nC_p} = 0$$

となり、気体の温度は変化しない。しかし、ジュールが、空気などの実在の気体を用いて実験を行ったところ、 $\mu_{JT} \neq 0$ が確認され、実在気体は完全な理想気体ではないことが明らかになった。その後、ジュール-トムソン過程は、気体の冷却に用いられ、様々な気体の液化と低温物理学の発展がもたらされることになった。

第 7 章

相平衡と化学ポテンシャル

例えば分子式 H_2O で表される分子の凝集状態には、液体の「水」の他に、気体の「水蒸気」、固体の「氷」の三つの存在形態がある。このように、同じ物質の異なる存在形態を「相」と呼び、「気相」、「液相」などと区別する。ここでは、異なる相の間の平衡状態を考察する。

7.1 相平衡

常温で、閉じた容器の一部に水を入れておくと、やがてその一部が水蒸気となって気化し、水と水蒸気の「相平衡」が実現する。単一の相にある場合の平衡熱力学の基本式は、

$$dU = TdS - PdV$$

と表せた。しかし、水と水蒸気の相平衡では、両者の間に粒子のやり取りがある。そこで、粒子数 N も独立変数にして、内部エネルギーの微小変化を



断熱壁

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (7.1)$$

と表す。 dN の係数は、

化学ポテンシャル

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (7.2)$$

であり、粒子一個がつけ加わることによる内部エネルギーの上昇を表す。基本的関係式 (7.1) は、エントロピーを従属変数として、

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (7.3)$$

とも表せる。

7.2 熱平衡条件

全系 1 + 2 が孤立系の場合を考えると、その全内部エネルギー U 、全体積 V 、全粒子数 N は一定で、それらは

$$U_1 + U_2 = U, \quad V_1 + V_2 = V, \quad N_1 + N_2 = N \quad (7.4a)$$

を満たす示量変数である。また、(7.3) が示すように、全系のエントロピーも示量変数で、

$$S(U, V, N) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) \quad (7.4b)$$

と表せる。

熱平衡条件を求めるため、状態変数が (U_j, V_j, N_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 $(U_j, V_j, N_j) \rightarrow (U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j, N_j + \delta N_j)$ 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 (7.4a) より、

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0, \quad \delta N_1 + \delta N_2 = 0, \quad (7.5)$$

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

$$\Delta S \equiv \sum_{j=1}^2 [S_j(U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j, N_j + \delta N_j) - S_j(U_j, V_j, N_j)] \quad (7.6)$$

が、 $(\delta U_j, \delta V_j, \delta N_j)$ の一次の範囲で 0 となることである。この条件は、具体的に、以下のよう
に書き換えられる。

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\partial S_j}{\partial U_j} \right)_{V_j, N_j} \delta U_j + \left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j} \right)_{U_j, N_j} \delta V_j + \left(\frac{\partial S_j}{\partial N_j} \right)_{U_j, V_j} \delta N_j \right] && (7.3) \text{ を考慮} \\ &= \sum_{j=1}^2 \left(\frac{1}{T_j} \delta U_j + \frac{P_j}{T_j} \delta V_j - \frac{\mu_j}{T_j} \delta N_j \right) && \text{条件 (7.5) を考慮} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 \end{aligned} \quad (7.7)$$

これが任意の仮想的変化 $(\delta U_1, \delta V_1, \delta N_1)$ 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

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (7.8)$$

すなわち、系 1 と系 2 の間の熱平衡条件として、「温度、圧力、化学ポテンシャルが等しい」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、圧力、化学ポテンシャルが等しい」ことが結論できる。このように、状態量 $S = S(U, V, N)$ の勾配から得られる示強変数 (T, P, μ) は、熱平衡条件と直接関連している。

7.3 化学ポテンシャルとギブス自由エネルギー

化学ポテンシャルとギブス自由エネルギーの関係を明らかにしよう。ギブス自由エネルギーは、 $G \equiv F + PV = U - TS + PV$ で定義され、その微小変化は

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (7.9)$$

と表現できた。従って、 G は (T, P, N) なる独立変数を持ち、その中の示量変数は粒子数 N のみである。一方、(7.9) 式より、 G も示量変数であるから、 (T, P) を一定に保って粒子数を x 倍すると、 G も x 倍されるはずである。すなわち、

$$G(T, P, xN) = xG(T, P, N) \quad (7.10)$$

が成り立つ。この式を x に関して微分すると、その結果は、新たな変数 $N_\lambda \equiv \lambda N$ を用いて、

$$\frac{\partial G(T, P, N_\lambda)}{\partial N_\lambda} \frac{dN_\lambda}{d\lambda} = G(T, P, N)$$

と表せる。この式で $\lambda = 1$ とおくと、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} N = G(T, P, N)$$

となり、さらに (7.9) 式からの関係 $(\partial G / \partial N)_{T, P} = \mu$ を代入すると、

化学ポテンシャルとギブス自由エネルギーの関係

$$G = \mu N \quad \text{もしくは} \quad \mu = \frac{G}{N} \quad (7.11)$$

が得られる。すなわち、化学ポテンシャルは、一粒子当りのギブス自由エネルギーであると理解できる。

(7.11) 式の表現によると、ギブス自由エネルギーの微小変化は、 $dG = \mu dN + Nd\mu$ とも表され、この右辺と (7.9) 式の右辺を等号で結ぶことで、

ギブス - デュエムの式

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0 \quad \text{あるいは} \quad d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP \quad (7.12)$$

を得る。この式は、化学ポテンシャルが、温度 T と圧力 P の関数として、 $\mu = \mu(T, P)$ と表せることを示しており、その勾配が

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\frac{S}{N}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{N} \quad (7.13)$$

となることもわかる。

7.4 クラペイロン - クラウジウスの式

以上の準備のもとに、水と水蒸気の相平衡で成立する「クラペイロン - クラウジウスの式」を導出しよう。この相平衡では、(7.8) 式より、温度 T 、圧力 P 、化学ポテンシャル μ が相等しい。また、ギブス - デュエムの式 (7.12) は $\mu = \mu(T, P)$ と表せることを示している。従って、相平衡の条件は、

$$\mu_1(T, P) - \mu_2(T, P) = 0 \quad (7.14)$$

と表せる。この式で $T \rightarrow T + dT$ および $P \rightarrow P + dP$ と変化させた式

$$\mu_1(T + dT, P + dP) - \mu_2(T + dT, P + dP) = 0$$

を考え、(7.14) 式との差を取って dT と dP について一次の微小量を考えると、等式

$$\left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T \right] dP = 0 \quad (7.15)$$

を得る。この式にアボガドロ数 N_A をかけ、(7.13) 式を考慮すると、

$$-(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)dT + (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)dP = 0 \quad (7.16)$$

と表せる。ここで、 \bar{S}_j と \bar{V}_j は、それぞれ、1 モル当りのエントロピーと体積である。さらに、

相変化 $2 \rightarrow 1$ の際の一モル当りの潜熱

$$L_{12} \equiv T(\bar{S}_1 - \bar{S}_2) \quad (7.17)$$

を用いて書き換えると、

クラペイロン - クラウジウスの式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)T} \quad (7.18)$$

を得る。この式は、特に水あるいは水蒸気に固有の特性を全く使っておらず、一般の相変化 $1 \leftrightarrow 2$ にも適用可能な「 P - T 曲線を決定する微分方程式」となっている。従って、例えば、氷と水の間相境界に対しても使える。

7.5 グランドポテンシャル

ギブス自由エネルギーからは、粒子数に関するルジャンドル変換により、「グランドポテンシャル」と呼ばれる新たな熱力学関数が定義できる。この熱力学関数は、統計力学で非常に重要な役割を担うことになるので、ここで定義しておく。

まず、 $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ を満たすギブス自由エネルギーから、 P に関するルジャンドル変換により、粒子数変化のある場合のヘルムホルツ自由エネルギー $F \equiv G - PV$ を定義す

る。その微小変化は、

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (7.19)$$

と表され、今までの F に粒子数変化の項をつけ加えた表式となっている。さらに、この F から、 N に関するルジャンドル変換を実行し、

グランドポテンシャル Ω

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}, \quad \Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N \quad (7.20)$$

を導入する。既に述べたように、このグランドポテンシャルは、統計力学、特に量子統計力学において中心的な役割を担うことになる。その微小変化 $d\Omega$ は、(7.19) 式から $d(\mu N) = Nd\mu + \mu dN$ を差し引くことにより、

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (7.21)$$

と表せることがわかる。

7.6 多成分系の相平衡

相平衡に関する考察を、例えば水分子、酸素分子、窒素分子が共存するような「多成分系」に拡張し、異なる相（気相、液相、固相）が共存する条件を明らかにしよう。系が $j = 1, 2, \dots, n$ 個の成分からなっている場合を考え、 $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$ 個の相が共存している場合を考える。この系のエントロピーは、その示量性から、一般的に、

$$S = \sum_{\alpha=1}^{\nu} S_{\alpha}(U_{\alpha}, V_{\alpha}, N_{\alpha 1}, \dots, N_{\alpha n}) \quad (7.22)$$

と、各相の寄与の和として表せる。ここで、 $(U_{\alpha}, V_{\alpha}, N_{\alpha j})$ は、それぞれ、相 α の内部エネルギー、体積、成分 j の粒子数を表す。全系が孤立系である場合を考えると、そのエントロピーは、最大値を持つ。そのための必要条件は、仮想的な変化 $(U_{\alpha}, V_{\alpha}, N_{\alpha j}) \rightarrow (U_{\alpha} + \delta U_{\alpha}, V_{\alpha} + \delta V_{\alpha}, N_{\alpha j} + \delta N_{\alpha j})$ に対して S が停留値を持つこと ($\delta S = 0$) であり、具体的に次のように表せる。

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} \delta U_{\alpha} + \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \delta V_{\alpha} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha j}} \delta N_{\alpha j} \right) \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} \delta U_{\alpha} + \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta V_{\alpha} - \sum_{j=1}^n \frac{\mu_{\alpha j}}{T_{\alpha}} \delta N_{\alpha j} \right) \end{aligned} \quad (7.23)$$

を得る。一方、系は孤立系であるとしたから、その全内部エネルギー、全体積、各成分の全粒子数は不変である。つまり、

$$\delta U \equiv \sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta U_{\alpha} = 0 \quad (7.24a)$$

$$\delta V \equiv \sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta V_{\alpha} = 0 \quad (7.24b)$$

$$\delta N_j \equiv \sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta N_{\alpha j} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (7.24c)$$

(7.24a) 式, (7.24b) 式, (7.24c) 式に、それぞれ「未定乗数」 λ_U , λ_V , λ_{N_j} を掛け、(7.23) に加えると、

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\left(\frac{1}{T_{\alpha}} + \lambda_U \right) \delta U_{\alpha} + \left(\frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \lambda_V \right) \delta V_{\alpha} - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_{\alpha j}}{T_{\alpha}} - \lambda_{N_j} \right) \delta N_{\alpha j} \right] = 0 \quad (7.25)$$

を得る。この等式が、任意の微小量の組 $(\delta U_{\alpha}, \delta V_{\alpha}, \delta N_{\alpha j})$ について成り立つための必要十分条件は、それらの係数が 0 となることである。これより、 $T_{\alpha}^{-1} = -\lambda_U$, $T_{\alpha}^{-1} P_{\alpha} = -\lambda_V$, $T_{\alpha}^{-1} \mu_{\alpha j} = \lambda_{N_j}$, すなわち、

熱平衡条件

「温度、圧力、各成分の化学ポテンシャルのそれぞれが、全系で一定」

が得られる。

(7.23) 式を、(7.24) の条件下で解くために用いた手法 (7.25) を、「ラグランジュの未定乗数法」という。

7.7 ギブスの相律

多成分からなる系の相平衡については、次の規則が成り立つ。

ギブスの相律

n 種類の成分からなる物質が ν 個の相に分かれて平衡状態にあるとき、その系の自由度 f は、次式を満たす。

$$f = n - \nu + 2 \quad (7.26)$$

ここで、「自由度」とは、自由に変えることのできる内部変数の数を意味する。

証明 内部状態は、成分比と温度および圧力により決まる。成分比は、各相について $n-1$ 個の変数により決まるので、変数の数 (number of variables) は

$$N_{\nu} = \nu(n-1) + 2 \quad (7.27a)$$

ある。一方、「成分 j の化学ポテンシャルが各相で等しい」という条件 $\mu_{1j} = \mu_{2j} = \cdots = \mu_{vj}$ が存在する。この等式の数 (number of equations) は、

$$N_e = (v - 1)n \quad (7.27b)$$

個である。従って、(7.27a) から (7.27b) を差し引くことにより、自由度の数 f が、 $f = N_v - N_e = -v + 2 + n$ のように求まる。証明終了。

例として、水と水蒸気の相平衡の場合には、成分の数 $n = 1$ (H_2O)、相の数 $v = 2$ (気相と液相) である。従って、自由度の数は $f = 1 - 2 + 2 = 1$ で、状態空間 (P - T 平面) での相境界は、一次元物体の「線」となる。一方、水、水蒸気、氷の相平衡の場合には、成分の数 $n = 1$ (H_2O)、相の数 $v = 3$ (気相、液相、固相) である。従って、自由度の数は $f = 1 - 3 + 2 = 0$ で、状態空間での相境界は、零次元物体の「点」となる。

第 8 章

安定性と熱力学不等式

クラウジウス不等式 $d'Q \leq TdS$ によると、外界との相互作用のない「孤立系」($d'Q = d'W = 0$) では、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が熱平衡にあるための必要条件の一つを導出した。その条件は、「示強変数である温度 T と圧力 P が系全体で一定」であり、粒子数変化がある場合には、これに「化学ポテンシャル μ が系全体で一定」がつけ加わる。ここでは、その考察を一步進めて、熱力学不等式を導こう。簡単のため、粒子数は一定の系を考察する。導出する不等式は、以下の通りである。

熱力学不等式 (の一部)

$$C_V \equiv \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0, \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0, \quad C_P > C_V, \quad \kappa_T > \kappa_S \quad (8.1)$$

κ_T と κ_S は、それぞれ、「等温圧縮率」および「断熱圧縮率」と呼ばれる。

8.1 最小のための必要条件 (数学)

便宜上、 S のかわりに $-S$ を考えると、上記の熱力学の問題は、数学的には、関数が最小値を取るための必要条件を明らかにすることに等しい。この数学的背景を説明する。

8.1.1 一変数の場合

一変数関数の場合の復習から始めよう。関数 $f(x)$ がある点 $x = x_0$ で最小値を持つものとする。そのための必要条件は、 x が x_0 から少し離れたとき、関数の値が増大することである。これを数式で表すと、 δx を有限の微小量として、

$$f(x_0 + \delta x) - f(x_0) > 0$$

となる。さらに、関数 $f(x + \delta x)$ を $x = x_0$ でテイラー展開すると、不等式が、

$$f'(x_0)\delta x + \frac{1}{2!}f''(x_0)(\delta x)^2 + \dots > 0$$

へと変形できる。この式が正負任意の値を取る微小量 δx に対して成立するための必要十分条件は、

$$f'(x_0) = 0, \quad f''(x_0) > 0$$

と表すことができる。

8.1.2 二変数の場合

考察を二変数関数 $f(x, y)$ の場合に進める。この関数が点 $(x, y) = (x_0, y_0)$ で最小値を持つための必要条件は、 δx と δy を任意の微小量として、不等式

$$f(x_0 + \delta x, y_0 + \delta y) - f(x_0, y_0) > 0$$

が成立することである。ここで関数 $f(x_0 + \delta x, y_0 + \delta y)$ を (x_0, y_0) でテイラー展開すると、不等式は、添字の $_0$ を点 (x_0, y_0) での値を意味するものとして、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 \delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_0 \delta y + \frac{1}{2!} \left\{ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 (\delta x)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)_0 \right] \delta x \delta y + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_0 (\delta y)^2 \right\} + \dots > 0$$

へと書き換えられる。さらに、二次の項を行列で簡潔に表すと、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 \delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_0 \delta y + \frac{1}{2!} \begin{bmatrix} \delta x & \delta y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0 \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)_0 & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta y \end{bmatrix} + \dots > 0 \quad (8.2)$$

となる。この不等式が、任意の微小量 δx と δy について成立するための必要十分条件は、一次の係数が消える条件

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_0 = 0$$

と

$$\text{正方対称行列 } H \equiv \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0 \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)_0 & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_0 \end{bmatrix} \text{の全ての固有値が正} \quad (8.3)$$

という条件が同時に成り立つことである。 f の二階微分からなるこの行列 H は、「ヘッセ行列 (Hessian matrix)」と呼ばれている。線形代数の定理によると、(8.3) の内容は、「 H の全ての小行列式が正值である」ことと等価であり、具体的に次のように表せる。

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 > 0, \quad \det H = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_0 - \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0\right]^2 > 0 \quad (8.4)$$

8.1.3 便利な数学公式

以下の熱力学不等式の考察では，二変数関数 $f(x, y)$ と $g(x, y)$ の一階微分の積

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \equiv \det \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{bmatrix} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x} \quad (8.5a)$$

に出くわす。この (f, g) の独立変数を $(x, y) \rightarrow (u, v)$ へと取り換えると，

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}} = \frac{\frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial g}{\partial v} - \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial g}{\partial u}}{\frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial u}} \quad (8.5b)$$

が得られる。

8.2 熱平衡条件

平衡熱力学の基本的関係式は，内部エネルギーの微小変化を表す式 $dU = TdS - PdV$ であった。この式をエントロピーに関して表すと，

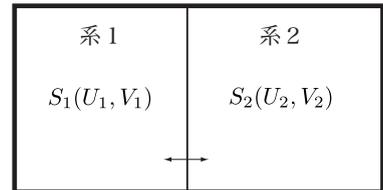
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (8.6)$$

となる。この式は，エントロピーの勾配が，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} \quad (8.7)$$

であることを表している。

以上の準備のもとに，改めて，右図のように，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，



$$U_1 + U_2 = U, \quad V_1 + V_2 = V \quad (8.8)$$

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，

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \quad (8.9)$$

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 (8.8) より、

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \quad (8.10)$$

が成立する。すると、 $-S$ が (U_j, V_j) のところで最小値となっているためには、エントロピーの仮想的変化に関する不等式

$$\sum_{j=1}^2 [-S_j(U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j) + S_j(U_j, V_j)] > 0 \quad (8.11)$$

が成立しなければならない。この不等式を δU_j と δV_j について (8.2) 式のようにテイラー展開すると、

$$-\sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\partial S_j}{\partial U_j} \right)_{V_j} \delta U_j + \left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j} \right)_{U_j} \delta V_j \right] + \sum_{j=1}^2 \frac{1}{2!} \begin{bmatrix} \delta U_j & \delta V_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 S_j}{\partial U_j^2} & -\frac{\partial^2 S_j}{\partial U_j \partial V_j} \\ -\frac{\partial^2 S_j}{\partial V_j \partial U_j} & -\frac{\partial^2 S_j}{\partial V_j^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta U_j \\ \delta V_j \end{bmatrix} + \dots > 0 \quad (8.12)$$

となる。ただし、一定に保つ変数についての添字を省略した。これが、任意の $(\delta U_j, \delta V_j)$ について成立するためには、まず、一次の項が消える必要がある。その条件を、(8.7) 式、および、(8.10) 式からの関係 $\delta U_2 = -\delta U_1$ と $\delta V_2 = -\delta V_1$ を用いて書き換えると、

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

となり、 $(\delta U_1, \delta V_1)$ が任意の微小量であることから、 $T_1 = T_2$ および $P_1 = P_2$ を得る。これは以前に得た結果である。加えて、(8.12) 式の二次の項に現れるヘッセ行列の全ての小行列式が負でなければならない。この条件を与える一般論の (8.4) 式は、今の場合、次のように表せる。

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} > 0, \quad \det \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & -\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ -\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & -\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{bmatrix} > 0. \quad (8.13)$$

ただし、各部分系 $j = 1, 2$ についての内容は本質的に同じなので、それらを区別する添字 j を除いた。ここで、(8.7) 式を考慮すると、(8.13) 式に現れる独立な要素は、 $(\partial U / \partial T)_V = nC_V$ に注意して、次のように変形できる。

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = -\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = \frac{1}{nC_V T^2} \quad (8.14a)$$

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = -\left(\frac{\partial(P/T)}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U \quad (8.14b)$$

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = -\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad (8.14c)$$

さらに, $(\partial T/\partial V)_U$ と $(\partial P/\partial V)_U$ は, (8.5) 式を用いて, 次のように書き換えられる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\frac{\partial(T, U)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, U)}{\partial(V, T)}} = \frac{-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{nC_V} \quad (8.15a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U = \frac{\partial(P, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\frac{\partial(P, U)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, U)}{\partial(V, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{nC_V} \quad (8.15b)$$

これらを (8.14b) 式と (8.14c) 式に代入し, 以前に得た関係 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ を用いると, それらの式が次のように簡略化できる。

$$\begin{aligned} -\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} &= -\frac{P}{T^2} \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{nC_V} - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{nC_V} \right] \\ &= -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{nC_V T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{nC_V T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]^2 \end{aligned} \quad (8.16a)$$

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{nC_V T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (8.16b)$$

以上の結果を用いると, (8.12) の行列式は, 以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \det \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & -\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & -\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{bmatrix} &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left[\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \right]^2 \\ &= \frac{1}{nC_V T^2} \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{nC_V T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]^2 \right\} - \left[\frac{-1}{nC_V T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]^2 \\ &= -\frac{1}{nC_V T^3} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{1}{nC_V T^3 V} \frac{1}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \end{aligned} \quad (8.17)$$

(8.14a) 式と (8.17) 式を (8.12) の二つの不等式に代入し, $T > 0$ を考慮すると, それらが

$$C_V > 0, \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \quad (8.18)$$

と表せることがわかる。 κ_T は「等温圧縮率」と呼ばれている。

8.3 ルシャトリエの原理

熱力学不等式の中には、(8.5)を用いて導くことのできる別種のものがある。それらは、ルシャトリエが1884年に発表した次のような法則に関連している。

ルシャトリエの原理

平衡状態にある系に、外から作用を加えてその平衡を乱したとき、間接的に引き起こされる変化は、加えた作用を軽減する方向に働く。

以下に例を挙げる。

8.3.1 $C_P > C_V$

理想気体では、マイヤーの式 $C_P = C_V + R$ が成立し、この不等式は確かに成り立っている。一般的な証明は、 n をモル数として、次のように実行できる。

$$\begin{aligned}
 \frac{n}{T}(C_P - C_V) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \\
 &\quad dF = -SdT - PdV \text{ を思い起こすと } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
 &= \frac{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2}{-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 = V\kappa_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 > 0 \quad (8.19)
 \end{aligned}$$

ここで、 κ_T は、(8.18)式で定義された等温圧縮率で、その符号が正であることを使った。

不等式 $C_P > C_V$ は、ルシャトリエの原理により、次のように解釈できる。系に熱量を加えると、系の温度が上がる。ルシャトリエの原理を適用すると、ピストンが固定されていない場合には、系は、温度を下げるように反応するはずである。この事実を数式で表すと、 $(\Delta T)_V > (\Delta T)_P$ となる。さらに両辺を ΔS で割って、無限小極限をとると、 $(\partial T/\partial S)_V > (\partial T/\partial S)_P$ が得られる。これは、 $C_P > C_V$ に等価である。

8.3.2 $\kappa_T > \kappa_S$

すなわち、等温圧縮率は、断熱圧縮率よりも大きい。証明は、次のように実行できる。

$$\begin{aligned}
-V(\kappa_T - \kappa_S) &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} - \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}} \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \\
&\quad dG = -SdT + VdP \text{ を思い起こすと } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
&= -\frac{T}{nC_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 < 0 \tag{8.20}
\end{aligned}$$

ここで、 $(\partial S/\partial T)_P = nC_P/T$ を用いた。

不等式 $\kappa_T > \kappa_S$ は、ルシャトリエの原理により、次のように解釈できる。系に圧力を加えて断熱圧縮すると系の圧力の増大と共に温度も上昇する。しかし、等温過程では、熱が外部へ逃げて、圧力の増大が緩和される。この事実を数式で表すと、 $(\Delta P)_S > (\Delta P)_T$ すなわち $1/(\Delta P)_S < 1/(\Delta P)_T$ 。ここで、系に圧力を加えた($\Delta P > 0$)の時、体積は減少する($\Delta V < 0$)ことに注意し、 $1/(\Delta P)_S < 1/(\Delta P)_T$ の両辺に $-\Delta V/V > 0$ をかけると、 $-V^{-1}(\Delta V/\Delta P)_S < -V^{-1}(\Delta V/\Delta P)_T$ が得られる。すなわち、 $\kappa_S < \kappa_T$ となり、ルシャトリエの原理からも不等式が再現された。

第9章

熱力学第三法則

ここでは、エントロピーの基準値に関する「熱力学第三法則」を説明する。

9.1 熱力学第三法則

熱力学におけるエントロピーの微小変化は、可逆過程を用いて、

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (9.1)$$

と表される。これを適当な可逆過程に沿って温度について積分することで、温度 T におけるエントロピーが、

$$S(T, \alpha) = S(T_0, \alpha) + \int_{T_0}^T \frac{d'Q_1}{T_1} \quad (9.2)$$

と得られる。ここで α は、温度以外のもう一つの状態変数 (V, P など) を表し、また積分変数を T から T_1 に変更した。このように、熱力学第二法則で見いだされたエントロピーには、一般に未知の付加定数 $S(T_0, \alpha)$ が存在し、その値は、ヘルムホルツ自由エネルギー

$$F = U - TS = U - T \int_{T_0}^T \frac{d'Q_1}{T_1} - TS(T_0, \alpha)$$

にも影響を与え、不定の温度依存性 $-TS(T_0, \alpha)$ をもたらす。エントロピーの絶対値は決まるのであろうか？ これに関して、ネルンストは、1905年に、完全結晶の比熱のデータ解析から、次の法則を提唱した。

熱力学第三法則（ネルンストの定理）

絶対零度のエントロピーは、状態変数（独立変数）に依存しない定数で、0と置くことができる。

この定理により、 F や G の温度依存性に関する不定性を取り除くことができる。第三法則の微視的な意味は、量子力学と統計力学により明らかになる。先走って結果だけを述べると、上の内容は、次の内容と等価である。

熱力学第三法則（量子力学と統計力学による基礎づけ）

絶対零度における系の熱力学的状態には、ただ一つの量子力学的状態、すなわち、最低エネルギーを持つ量子力学的状態が対応する。

9.2 熱力学第三法則からの帰結

熱力学第三法則からは、熱力学量の絶対零度への近づき方について、いくつかの帰結が得られる。以下にそれらの例を挙げる。

9.2.1 モル比熱は絶対零度近傍で連続的に0に近づく

証明 モル比熱の表式

$$C_\alpha = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\alpha \quad \alpha = V, P$$

に n/T を掛け、絶対零度から温度 T まで積分すると、第三法則 $S(T=0) = 0$ を考慮して、

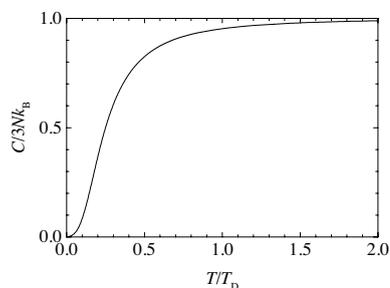
$$S(T, \alpha) = \int_0^T \frac{C_\alpha(T_1)}{T_1} dT_1$$

が得られる。この積分が $T \rightarrow 0$ で0に収束するには、モル比熱が、絶対零度近傍で、

$$C_\alpha(T) \propto T^\nu \quad \nu > 0$$

となる必要がある。つまり、モル比熱は、絶対零度で連続的にゼロになる必要がある。証明終り。

例えば、右図は、量子統計力学の「デバイ理論」が予言する「完全結晶の格子振動によるモル比熱」の温度依存性である。図中、 T_D は「デバイ温度」と呼ばれる定数で、一般に 100K 程度の値を持つ。また、 Nk_B は気体定数 R に等しい。この図より、高温で $3R$ の値を持っていた格子モル比熱が、低温で0に近づくのがわかる。



9.2.2 熱膨張係数は絶対零度近傍で連続的に0に近づく

証明 熱膨張係数 α は、

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (9.3)$$

で定義される。ここで、 (T, P) を独立変数とするギブス自由エネルギーの微小変化 $dG = -SdT + VdP$ を思い起こすと、上の表式の絶対零度近傍の振る舞いは、マクスウェルの関係を用いて、

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

と評価できる。証明終り。

9.2.3 圧力の温度依存性は絶対零度近傍でなくなる

証明 圧力の温度依存性は、微係数

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (9.4)$$

で評価できる。ここで、 (T, V) を独立変数とするヘルムホルツ自由エネルギーの微小変化 $dF = -SdT - PdV$ を思い起こすと、上の表式の絶対零度近傍の振る舞いは、マクスウェルの関係を用いて、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

と評価できる。証明終り。

第 10 章

ファンデルワールス方程式と気体の凝縮

ファンデルワールスは、1873 年、オランダのライデン大学へ提出した博士論文の中で、「ファンデルワールスの状態方程式」と後に呼ばれることになる気体の状態方程式を提案した。分子の存在が確立されていなかった時代に提出されたこの方程式は、「分子が有限の大きさを持つ」、「分子間に引力が働く」という二つの要素を新たに取り込み、気体と液体を統一的に記述できる画期的な方程式であった。そして、様々な気体を液化する実験的努力に指針を与え、「超流動」と「超伝導」の発見へとつながる低温物理学発展の基礎を作った。ここでは、「ファンデルワールスの状態方程式」を直観的に書き下し、それに基づいて、気体-液体転移の性質を理解する。

10.1 ファンデルワールス方程式

1850 年代に、「ジュールトムソン効果」の実験により、「実在気体は完全な理想気体ではない」ことが明らかになった。引き続き 1860 年代に、アンドリュースは、二酸化炭素の状態方程式に関する詳細な研究を行い、気体から液体へと連続的に移り変わる「臨界点」の存在を見いだした（1869 年）。ファンデルワールスは、この臨界点の理論的記述を目指して研究を始めたのである。ファンデルワールス方程式は、直観的に、次のように導出できる。

(a) 排除体積効果

気体は有限の大きさをもつ分子からなるものと仮定とすると、分子の動きうる領域は、容器の体積 V から減少すると予想できる。「排除体積効果」と呼ばれるこの効果は、理想気体の状態方程式において、

$$V \longrightarrow V - nb \quad (10.1a)$$

とすることで取り入れることができるであろう。ここで、 n はモル数、 b は分子の大きさ（体積）に関連した定数である。

(b) 分子間引力

分子間に引力が働くものと仮定すると、気体の圧力 P は、理想気体の圧力より減少する

と予想できる。また、引力が全ての二粒子対に働くとすると、圧力の減少の大きさは、気体の密度 N/V の二乗に比例すると考えられる。ここで、 N は分子数で、モル数 n に比例する。以上の考察により、理想気体の状態方程式を

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow P = \frac{nRT}{V} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

と変更すればよいであろう。ここで a は比例定数である。この変更は、

$$P \rightarrow P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (10.1b)$$

とすることと等価である。

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に (10.1) 式の二つの変更を取り込むと、

ファンデルワールスの状態方程式

$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \right] (V - nb) = nRT \quad (10.2)$$

が得られる。

10.2 臨界点と無次元化

状態方程式に関連して、「臨界点」を数学的に次のように定義する。

臨界点 (定義)

$$\text{状態方程式 } P = P(T, V) \text{ で } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0 \text{ と } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0 \text{ が同時に成り立つ点 } (V_c, P_c, T_c) \quad (10.3)$$

圧力を従属変数として表した理想気体の状態方程式 $P = nRT/V$ によると、 P は V の単調減少関数で極値点を持たず、臨界点はない。一方、(10.3) に従ってファンデルワールス方程式 (10.2) の臨界点を求める方程式を書き下すと、次のようになる。

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - a\frac{n^2}{V_c^2} \quad (10.4a)$$

$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = -\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} + 2a\frac{n^2}{V_c^3} \quad (10.4b)$$

$$0 = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 2\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^3} - 6a\frac{n^2}{V_c^4} \quad (10.4c)$$

三個の方程式よりなる (10.4) 式は、三つの未知変数 (V_c, P_c, T_c) を決定する。まず、(10.4b) に $2/(V_c - nb)$ を掛けて (10.4c) に加えると、

$$2a\frac{n^2}{V_c^3} \left(\frac{2}{V_c - nb} - \frac{3}{V_c} \right) = 0$$

となり、これより

$$V_c = 3nb \quad (10.5a)$$

が得られる。この表式を (10.4b) に代入すると、 T_c が

$$T_c = \frac{2an^2}{V_c^3} \frac{(V_c - nb)^2}{nR} = \frac{2an^2}{27(nb)^3} \frac{4(nb)^2}{nR} = \frac{8a}{27bR} \quad (10.5b)$$

と求まる。さらに、上の二式を (10.4a) に代入すると、 P_c が

$$P_c = \frac{nR}{2nb} \frac{8a}{27bR} - a \frac{n^2}{9(nb)^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (10.5c)$$

と得られる。以上をまとめると、ファンデルワールス方程式の臨界点は、パラメータ (a, b) 、モル数 n 、気体定数 R を用いて、

$$(V_c, P_c, T_c) = \left(3nb, \frac{a}{27b^2}, \frac{8a}{27bR} \right) \quad (10.6a)$$

と表せる。また、理想気体では 1 となる比 nRT/PV が、ファンデルワールス方程式の臨界点で、

$$\frac{nRT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad (10.6b)$$

の値を取り、1 から大きく外れることもわかる。上の表は、三つの典型物質の臨界点と比 $nRT_c/P_c V_c$ の実測値をまとめたものである。比 $nRT_c/P_c V_c$ はいずれも 3 程度となっており、ファンデルワールス方程式の理論値 2.67 とかなり良い一致がみられる。

物質	T_c (°C)	P_c (atm)	密度 N/V_c (g/cm ³)	$nRT_c/P_c V_c$
H ₂ O	374.1	218.5	0.324	3.39
O ₂	-118.8	49.7	0.430	3.42
He	-267.9	2.26	0.0693	3.08

表 10.1 三つの典型物質の臨界点と比 $nRT_c/P_c V_c$

さらに 1880 年、ファンデルワールスは、変数変換

$$(T, V, P) = (T_c T_r, V_c V_r, P_c P_r) \quad (10.7)$$

により方程式を無次元量 (T_r, V_r, P_r) のみで表し、様々な気体の状態方程式が、単一の「還元方程式」に帰着できることを示した。実際、表式 (10.6a) を用いた変数変換 (10.7) を (10.2) に代入すると、

$$\left(\frac{a}{27b^2} P_r + a \frac{n^2}{9n^2 b^2 V_r^2} \right) (3nb V_r - nb) = nR \frac{8a}{27bR} T_r$$

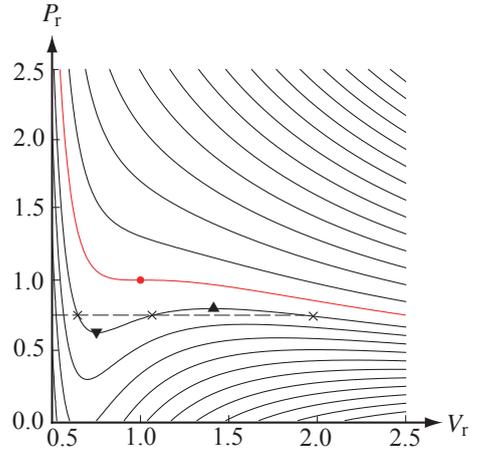
へと書き換えられる。これを簡略化することで、

還元方程式

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (10.8)$$

が得られる。異なる (V_c, P_c, T_c) を持つ物質の同じ (T_r, V_r, P_r) 状態を「対応状態」と呼ぶ。

図は、 $T_r = T_r(V_r, P_r)$ の等高線を描いた図である。図中、●をつけた点が臨界点 $(V_r, P_r, T_r) = (1, 1, 1)$ で、その曲線より下(上)にある一群の曲線が、 $T_r < 1$ の低温曲線 ($T_r > 1$ の高温曲線) である。 $T_r < 1$ のそれぞれの圧力曲線 $P_r = P_r(V_r)$ は、極値点(図中の▼と▲)を持ち、二つの極値点の中間の P に対しては、三つの V の値(図中の×の点)が対応する。両端の二つの値は、 V の大きい方が気体、小さい方が液体状態に対応し、真ん中の V の値は、等温圧縮率



$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

が負の値を持つ不安定状態である。

このように、ファンデルワールス方程式は、アンドリュースの発見した臨界点を再現し、気体と液体の両方を記述できるという素晴らしい性質を持つ。還元方程式 (10.8) は、気体の液化の実験的努力の指針として多くの実験家により用いられ、水素の液化(デュアー, 1898 年)やヘリウムの液化(オンネス, 1908 年)の成功を導いた。ちなみに、ヘリウムの液化は約 1K のことである。従って、ヘリウム液化の成功は、同時に低温技術の獲得を意味し、低温物理学の発展をもたらした。

10.3 ファンデルワールス気体のエントロピーと内部エネルギー

ファンデルワールス方程式に従う気体のエントロピー S と内部エネルギー U の表式を求めよう。微小変化 dS と dU の一般的表式は、温度 T と体積 V を独立変数として、

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \tag{10.9a}$$

$$dU = nC_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \tag{10.9b}$$

となることを既に見た。それらの右辺に現われる微分は、(10.2) 式を P を独立変数として書き換えた式

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \tag{10.10a}$$

から、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \tag{10.10b}$$

と得られる。(10.10) 式を (10.9) 式に代入すると、次の表式となる。

$$dS = \frac{nC_V}{T}dT + \frac{nR}{V-nb}dV \quad (10.11a)$$

$$dU = nC_VdT + a\frac{n^2}{V^2}dV \quad (10.11b)$$

(10.11a) 式と (10.11b) 式に関するマクスウェルの関係式は、共に、

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (10.12)$$

と表せる。すなわち、ファンデルワールス気体の定積モル比熱は、体積に依存せず、温度のみの関数 $C_V = C_V(T)$ である。このことを考慮して (10.11) 式を不定積分すると、

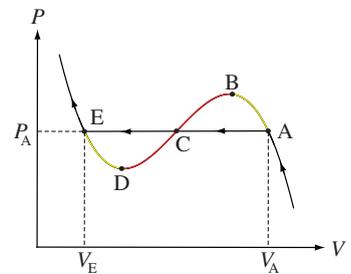
$$S = n \int^T \frac{C_V(T_1)}{T_1}dT_1 + nR \ln(V-nb) + \text{定数} \quad (10.13a)$$

$$U = n \int^T C_V(T_1)dT_1 - a\frac{n^2}{V} + \text{定数} \quad (10.13b)$$

が得られる。このように、ファンデルワールス気体の内部エネルギーは、理想気体とは異なり、体積に依存する。

10.4 気体-液体転移とマクスウェルの規則

ファンデルワールス気体において、臨界温度 T_c 以下の温度の等温曲線 $P = P(V, T)$ は、 V の関数として右図のように二つの極値点 B と D を持ち、正の微係数 $(\partial P/\partial V)_T > 0$ を持つその間の経路 $B \rightarrow C \rightarrow D$ は、等温圧縮率 $\kappa_T \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ が負となる不安定領域である。従って、気体を体積の大きな領域から圧縮して行くと、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ の連続的な経路は実現されず、ある圧力 $P = P_A$ において $A \rightarrow E$ へと不連続に体積が変化する。この気体-液体転移が起こる圧力 P_A は、次の「マクスウェルの規則」に従って決定できる。



マクスウェルの規則

「気体-液体転移に際して、 (V, P) 空間における領域 ABC と領域 CDE の面積は等しい」

証明 A を始点とする仮想的な等温可逆過程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow A$ を考える。この可逆循環過程において、状態量 S と U の値は変化しない。すなわち、

$$0 = \Delta U, \quad 0 = \Delta S = \oint dS = \oint \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T} \oint d'Q = \frac{\Delta Q}{T}$$

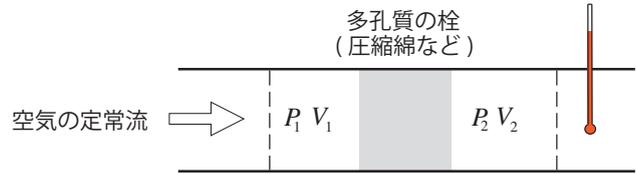
が成立する。従って、第一法則より、系が受け取った全仕事 ΔW も零、すなわち、

$$0 = \Delta W = - \oint PdV = (\text{ABC の面積}) - (\text{CDE の面積})$$

である。証明終り。

10.5 ジュール - トムソン過程による気体の冷却

ジュール - トムソン過程については既に学習した。右図のような工夫により、気体分子を減速して圧力を低下させ ($P_1 > P_2$)、温度変化が起こることを確認して、実在気体が理想気体ではないことを明らかにしたのである。



このジュール - トムソン過程は、気体の冷却に用いられている。その可能性と大きさは、ジュール - トムソン係数

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{nC_P} = \frac{T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}{nC_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \quad (10.14)$$

により評価できる。すなわち、 $\mu_{JT} > 0$ の領域では、冷却が可能である。方程式 $\mu_{JT} = 0$ により決まるその境界 (boundary) の温度 $T = T(P)$ を「逆転温度」と呼ぶ。還元ファンデルワールス方程式

$$T_r = \frac{3}{8} \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) \quad (10.15)$$

を用いて逆転温度を計算しよう。

以下では添字の r を省略する。逆転温度を決める方程式は、次のように変形できる。

$$\begin{aligned} 0 &= T - V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \\ &= \frac{3}{8} \left\{ \left(P + \frac{3}{V^2} \right) \left(V - \frac{1}{3} \right) - V \left[-\frac{6}{V^3} \left(V - \frac{1}{3} \right) + \left(P + \frac{3}{V^2} \right) \right] \right\} \\ &= \frac{3}{8} \left[-\frac{1}{3} \left(P + \frac{3}{V^2} \right) + \frac{6}{V^2} \left(V - \frac{1}{3} \right) \right] \\ &= -\frac{PV^2 - 18V + 9}{8V^2} \end{aligned}$$

これを解くことにより、 $V = V(P)$ が

$$V(P) = \frac{9 \pm \sqrt{9(9 - P)}}{P} \quad (10.16)$$

と求まる。

この式を (10.15) に代入すると、逆転温度 $T = T(P)$ が得られる。図は、この曲線で囲まれた $\mu_{JT} > 0$ の領域を、 (P, T) 平面上に描いた図である。

