# 熱力学講義ノート

# 上田正仁

2020年7月10日

#### はじめに

本講義の目的は、熱力学の基礎について教授することにある。熱力学は 歴史の古い学問であるが、その基礎、とりわけ物理系がどんな場合に熱 化するのか、しないのか、また、熱化するときなどのように熱化するのか を理解することは、現代物理学の最先端の研究課題となっている。講義で は、通常の熱力学のコースで学ぶべき基礎についてしっかりと議論すると 同時に、それが最先端の研究にどのようにつながっているかについても触 れる予定である。授業の内容はこの講義ノートでおおむねカバーするよ うに努めるが、その一方で、自分に合った教科書を一つ選び、それを(つ まみ読みではなく)通読することを推奨する。また、適当な演習書を選ん で、いろいろな練習問題をこなすことも理解を深める上で有益である。

この講義ノートを作成する際に次の書籍を参考にした。

パウリ 「熱力学と気体分子運動論」 (講談社、1982)

# 目 次

第1章	序論	<b>7</b>
1.1	熱力学とは何か	7
1.2	ミクロ系とマクロ系	7
1.3	力学や電磁気学との対比	8
第2章	数学的準備 2011年1月1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1日1	11
2.1	ベクトルの内積と外積	11
2.2	偏微分	11
2.3	いろいろな微分演算子	12
	2.3.1 勾配	12
	2.3.2 発散とガウスの定理	12
	2.3.3 回転とストークスの定理	14
第3章	熱力学第0法則 2011 2011 2011 2011 2011 2011 2011 201	17
3.1	熱力学的変数	17
3.2	示強変数と示量変数	17
3.3	熱平衡の推移律・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17
3.4	経験的温度	18
第4章	熱力学第一法則	21
4.1	熱量	21
4.2	仕事	22
4.3	熱力学第一法則	23
4.4	状態の熱力学的変化	24
	4.4.1 準静的過程	25
	4.4.2 急激な変化	26
	4.4.3 断熱過程	26
4.5	理想気体	26
	4.5.1 理想気体の定義	26
	4.5.2 理想気体温度計	27
4.6	比熱	28
	4.6.1 定積比熱	29

	4.6.2 定圧比熱	29
	4.6.3 理想気体の場合	30
4.7	相平衡	32
第5章	熱力学第二法則	33
5.1	熱力学第二法則の諸表現	33
0	5.1.1 クラウジウスの原理	33
	5.1.2 ケルビンの原理	34
	5.1.3 カルノーサイクル	35
5.2	カルノーの定理:熱機関の最大効率...........	38
5.3	熱力学的温度目盛り	40
5.4	理想気体のカルノーサイクル...............	41
5.5	クラウジウスの不等式	43
5.6	エントロピー	45
5.7	ボルツマンの原理: エントロピーと情報	48
第6章	自由エネルギー	51
6.1	内部エネルギー	51
6.2	エンタルピー	52
6.3	ヘルムホルツの自由エネルギー	53
6.4	ギブスの自由エネルギー	54
6.5	ラッキー SEVen の図式	54
6.6	マクスウェルの関係式	55
6.7	熱力学関数の具体的な表式..............	57
第7章	様々な応用例	59
7.1	状態方程式	59
7.2	ジュールの法則	60
7.3	マイヤーの関係式の一般化	60
7.4	ジュールの気体の自由膨張の実験	61
7.5	ジュール・トムソンの実験..................	63
7.6	ギブスのパラドックス	64
第8章	熱力学第三法則	67
8.1	熱力学第三法則の諸表現	67
8.2	絶対零度への到達不可能性	68
8.3	比熱と体積膨張率の $T \rightarrow 0$ での振る舞い	69

第9章	相と相転移	71
9.1	物質の相と相転移	71
9.2	相転移の次数	72
9.3	相転移点における潜熱と体積変化	72
9.4	クラウジウスークラペイロンの式	74
9.5	体積を変化させたときの相転移	74
9.6	マクスウェルの等面積則	75

5

# 第1章 序論

### 1.1 熱力学とは何か

熱力学とは、熱の移動やそれに伴う仕事を議論する学問分野である。蒸 気機関などの熱機関の効率(カルノーの原理)や冷蔵庫やクーラーが機能 する原理(ジュール・トムソン効果)など多くの重要な応用を持つ。さら に、熱力学は第二法則を通じて時間の矢に関する本質的な示唆を与える。 熱の本質は、原子や分子のようなミクロな自由度のランダムな運動である が、それらを参照せずに、圧力、体積、温度といったマクロな物理量だけ で理論が構成できる。ミクロな詳細によらないということは、熱力学の諸 法則が物質の種類によらず一般に成立するということを意味しており、そ の意味で熱力学は普遍的な学問である。

熱力学は宇宙や星の内部というような巨大なスケールから我々の日常の スケール、さらに、細胞や半導体チップのようなミクロとマクロの中間的 なスケール(そのような系をメゾスコピック系という)にまで適用可能で ある。最近の研究では、原子数が数十個しかないというミクロなスケール でも熱力学の諸法則が成立していることが明らかになりつつある。ニュー トン力学はミクロな(量子の)スケールでは破綻し、量子力学はマクロな スケールでも原理的には成立するものと一般には信じられているが、実験 的な証拠は限られている。これに対して、熱力学はどんなスケールでも成 立するという意味で物理学の中で特別な地位を占めている。実際、アイン シュタインが量子力学を建設する際に指導原理としたのは、力学でも電磁 力学でもなく熱力学であった。熱力学の諸法則がなぜこれほど普遍的、か つ、任意のスケールで成立するのかということは、いまなお完全には理解 されていない現代物理学の重要な研究課題である。

# 1.2 ミクロ系とマクロ系

ミクロ系とは原子や分子を少数個含む系をいう。たとえば、原子1個からなる系はミクロ系であり熱力学の法則は適用されない。他方、マクロ系とは、我々の日常生活のスケールであり、マクロな物質はアボガドロ数(6.022×10<sup>23</sup>mol<sup>-1</sup>:物質1molの中に含まれる構成要素の数)程度の原子

や分子を含む。熱力学が対象とする系はこのようなマクロ系である。体積 や圧力といった熱力学が基本概念は、系に含まれる粒子の数が1に比べて 十分に大きい場合に成立する。

熱力学に現れるいろいろな関係式をミクロな立場から明らかにしようと する学問分野は統計力学と呼ばれる。その名のとおり、統計力学は大数の 法則をはじめとする確率論的な考えを力学に導入することで構成される。 確率というと不確実な印象を与えるかもしれないが、そこに含まれる粒子 数が増加すればいろいろな物理量の平均値からのずれは無視できるほど小 さくなる。粒子数がアボガドロ数になってくると揺らぎはほとんど無視で きる。従って、熱力学で取り扱う関係式はマクロ系ではほとんど厳密に成 立すると考えてよい。熱力学の諸法則が極めて有用であるゆえんである。

近年、系に含まれる粒子数が1に比べると十分に大きいが、アボガドロ 数に比べるとはるかに小さい微小系の熱力学の研究が盛んにおこなわれて いる。DNA やマクロ分子(高分子、ポリマー)、あるいは、サブミクロン スケールの超伝導体を含む量子コンピューターの基本素子(キュービット) などもそのような例である。このような微小系も熱力学の法則に従うが、 この場合は平均値からの揺らぎが測定できるくらい大きくなる。そのよう な微小系のゆらぎの研究は、近年の統計力学の研究のメインなテーマの一 つになっており、ゆらぎの定理の発見など画期的な進展がなされている。

# 1.3 力学や電磁気学との対比

粒子は古典的にはニュートン力学に従う。ニュートン力学では、初期時 刻における粒子の位置と速度を与えると、その以降の粒子の運動は一意に 決まる。つまり、未来は現在によって確実に決まる。同様に、電磁気学は マクスウェル方程式に従い、方程式に現れる物理量の初期値を与えると未 来は一意にきまる。このように力学や電磁気学は決定論的である。これに 対して、熱力学はミクロな原子、分子の集団的・統計的な振舞いを記述す る理論なので、物理量は平均値のまわりに揺らぐ。しかし、揺らぎの大き さは粒子数を N とすると、平均値の大きさの  $1/\sqrt{N}$  倍程度なので、マク ロな系では揺らぎは事実上無視でき、決定論的であるとみなせる。

とはいえ、所詮確率的なので熱力学の予言は力学の予言に比べて不確実 ではないかと思うかもしれないが、実際はそうではない。その理由は、力 学は粒子が3個以上存在すると一般にカオスを発生してしまい、初期条件 を完全に指定できない限り終状態の不確実性は時間に関して指数関数的に 大きくなる。実際、カオス理論によると、時刻t = 0で粒子の位置が精度 が $\Delta x$ とすると、時刻tにおける粒子の位置は $e^{\lambda t}\Delta x$ の精度でしか決まら ない。 $\lambda > 0$ はリアプノフ定数という。これに対して、熱力学系は2つの 異なった相の境界(たとえば沸点や融点)付近でない限り物理量の値は安 定である。実際、熱力学系はそれを構成する多数の自由度がミクロに見る とカオス的にランダムに振る舞うにもかかわらず、あるいは、それゆえに 安定なマクロ的性質を示すのである。

# 第2章 数学的準備

# 2.1 ベクトルの内積と外積

ベクトル  $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$  と  $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$ の内積は

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \tag{2.1}$$

で定義される。内積はスカラー積ともいわれる。外積は

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = (a_y b_z - a_z b_y, a_z b_x - a_x b_z, a_x b_y - a_y b_x)$$
(2.2)

で定義される。外積はベクトル積ともいわれる。外積の大きさ

$$|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = \sqrt{(a_y b_z - a_z b_y)^2 + (a_z b_x - a_x b_z)^2 + (a_x b_y - a_y b_x)^2} \quad (2.3)$$

はベクトル  $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$  と  $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$  を2辺とする平行四辺形の 面積であり、その方向はこれら2辺に垂直方向である(右手系)。

# 2.2 偏微分

考えている関数 f が 2 個以上の変数、たとえば 3 個の変数 x, y, z に依 存する場合 f = f(x, y, z) を考えよう。このような場合に、他の変数を止 めてある変数のみで微分することを偏微分という。たとえば、変数 x に関 する偏微分は記号  $\partial/\partial x$  で表す、すなわち、

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} := \lim_{\epsilon \to 0} \frac{f(x + \epsilon, y, z) - f(x, y, z)}{\epsilon}$$
(2.4)

ここで、記号 := は左辺が右辺で定義されることを意味する。*f* が1変数 *x* のみの関数であるとき、(2.4) は通常の微分

$$\frac{df(x)}{dx} \tag{2.5}$$

となる。関数 f の全微分は

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz$$
(2.6)

で定義される。数学では通常の微分と偏微分の違いは微分記号 *d* と ∂ に よって区別されるが、熱力学では物理的状況によって変数が変わるため、 どの変数を固定して偏微分しているのかを明記することが多い。たとえば、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \tag{2.7}$$

ここで、右辺の下付きの変数y, zはxで偏微分する際にこれらの変数を固定していることを意味している。fの引数をf(x, y, z)のように明記する場合は、このような下付き添え字は不要であるが、熱力学では引数を明記しない場合が多く、そのような場合は下付き添え字が代わりの役割を果たす。熱力学では実験状況によって一定にする量が変わるので、このような表記法は便利である。

# 2.3 いろいろな微分演算子

ベクトル解析では、勾配、発散、回転という概念が重要である。勾配は 物理量の空間的変化を、発散は湧き出しを、回転は渦度を与える。発散と 回転はそれぞれガウスの定理とストークスの定理という多重積分の変換公 式を導く。ここで導く関係式は、熱力学を数学的に定式化する際に使われ るのみならず、電磁気学においても有用である。

#### 2.3.1 勾配

関数 f の勾配 (gradient) は 3 次元の場合はナブラ記号 ( $\nabla$ )

$$\nabla := \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{2.8}$$

を用いて

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}\right)$$
(2.9)

で与えられる。 $\nabla f$ は「ナブラエフ」と読む。 $\nabla f$ は grad fとも書かれる。これは「グラディエントエフ」と読む。

#### 2.3.2 発散とガウスの定理

ナブラ  $\nabla$  と成分が関数であるベクトル値関数  $\mathbf{F} := (F_x, F_y, F_z)$  との内 積は

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$$
(2.10)

で定義される。これを **F** の発散 (divergence) という。この量は、div **F** とも書かれ、「ダイバージェンスエフ」と読む。発散は物理量の湧きだし を表している。これを理解するために、各辺が dx、dy、dzの微小な立方 体を考える。この立方体の x 方向の湧きだしは次式で与えられる。

$$F_x(x+dx,y,z)dydz - F_x(x,y,z)dydz = \frac{\partial F_x}{\partial x}dxdydz \qquad (2.11)$$

左辺の第1項は位置 (x + dx, y, z) でy - z平面内の面積 dydzを通じてx軸の正の方向への物理量  $F_x$ の湧き出しである。第2項は位置 (x, y, z) でy - z平面内の面積 dydzを通じて立方体の内側へ流入する量を表している。左辺は両者の差でありx軸方向での正味の湧き出し量を与えている。図 2.1 を参照せよ。



図 2.1: ガウスの定理

同様に、*y*軸、*z*軸方向の正味の湧き出し量はそれぞれ次のように与えられる。

$$F_y(x, y + dy, z)dzdx - F_y(x, y, z)dzdx = \frac{\partial F_y}{\partial y}dxdydz \quad (2.12)$$

$$F_z(x, y, z + dz)dxdy - F_z(x, y, z)dxdy = \frac{\partial F_z}{\partial z}dxdydz \quad (2.13)$$

したがって、微小な立方体からの湧きだしの総量は

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right) dx dy dz = (\nabla \cdot \mathbf{F}) dx dy dz$$
(2.14)

となり、単位体積当たりの湧きだしは F の発散で与えられることが分かる。

他方、(2.11) 式の左辺は、立方体の  $x 座標 x \ge x + dx$  における x 軸に 垂直な 2 つの面でのベクトル **F** の x 成分の表面積分である。すなわち、

$$\int_{$$
微小体積 dxdydz の x 成分の表面  $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$  (2.15)

これに、y軸とz軸に垂直な表面について $F_y$ と $F_z$ をそれぞれ積分したものの和を

$$\int_{微小体積 dxdydz の全表面} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$$
(2.16)

と書こう。ここで、dSはx、y、z方向の単位ベクトル

$$\hat{\mathbf{x}} = (1,0,0), \ \hat{\mathbf{y}} = (0,1,0), \ \hat{\mathbf{z}} = (0,0,1)$$
 (2.17)

を用いて

$$d\mathbf{S} = \hat{\mathbf{x}}dydz + \hat{\mathbf{y}}dzdx + \hat{\mathbf{z}}dxdy \qquad (2.18)$$

と定義される。積分 (2.16) は (2.14) に等しいので

$$\int_{\bigotimes h \land k \And dx dy dz} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = (\nabla \cdot \mathbf{F}) dx dy dz \qquad (2.19)$$

と書ける。

任意の閉曲面 S に囲まれた体積は無限小の立方体の和に分解できるの で、それらについて (2.16) を足し上げると互いに接する隣接した立方体 の表面積分の寄与は打ち消し合うので、公式

$$\int_{\mathbf{S}} \mathcal{O}_{\bar{\mathcal{S}}\bar{\mathbf{m}}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = \int \int \int (\nabla \cdot \mathbf{F}) dx dy dz \qquad (2.20)$$

が得られる。これをガウスの定理という。(2.20)に左辺の被積分関数

$$\mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = F_x dy dz + F_y dz dx + F_z dx dy \tag{2.21}$$

は数学の微分形式では2形式 (2-form) と呼ばれる。右辺は *dxdydz* と3個 の微小量の積で書かれており3形式 (3-form) と呼ばれる。ガウスの定理 は2形式と3形式の間の関係を与える。

#### 2.3.3 回転とストークスの定理

ナブラ  $\nabla$  とベクトル関数 **F** との外積は、 (2.2) でベクトル **a** の各成 分をナブラの成分 ( $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$ ) と置き換えることで

$$\nabla \times \mathbf{F} := \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z}, \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x}, \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right)$$
(2.22)

と定義される。これを  $\mathbf{F}$  の回転 (rotation) という。rot  $\mathbf{F}$  または curl  $\mathbf{F}$  とも書かれる。回転は物理量の微小領域での渦度を表している。この意味



図 2.2: 回転の意味。

を理解するために、図 2.2 のような微小な長方形の周りに沿ってベクトル 量 **F** の線積分を考える。このような線積分は

$$\oint (F_x dx + F_y dy + F_z dz) = \oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$$
(2.23)

と書かれる。ここで、記号∮は閉曲線に沿った周回積分を表す。また、dl は (2.17) で定義された単位ベクトルを用いて

$$d\mathbf{l} = \hat{\mathbf{x}}dx + \hat{\mathbf{y}}dy + \hat{\mathbf{z}}dz \tag{2.24}$$

と定義される。図の各部分の積分は  

$$①=F_x(x,y,z)dx$$
  
 $②=F_y(x+dx,y,z)dy = F_y(x,y,z)dy + \frac{\partial F_y(x,y,z)}{\partial x}dxdy$   
 $③=-F_x(x,y+dy,z)dx = -F_x(x,y,z)dx - \frac{\partial F_x(x,y,z)}{\partial y}dxdy$   
 $④=-F_y(x,y,z)dy$   
よって、これらの和は

$$\left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right) dx dy = (\nabla \times \mathbf{F})_z dx dy \tag{2.25}$$

となることが分かる。ここで、最後の式の下付き添え字 *z* はカッコ内のベ クトルの *z* 成分であることを示している。(2.23) と (2.25) から次の公式 が得られる。

$$\oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = (\nabla \times \mathbf{F})_z dx dy = (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot \hat{\mathbf{z}} dx dy \qquad (2.26)$$

この公式は閉曲線が xy 平面にある場合について考えたが、一般の 3 次元 の場合は右辺の zdxdy は (2.18) の dS に置き換えられる。

$$\oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = (\nabla \times \mathbf{F})_z dx dy = (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{S}$$
(2.27)

この公式は*xy* 平面内の微小な領域について証明されたが、一般の閉曲線 C で囲まれた有限な領域Sに拡大しても成立することが示せる(境界の 寄与は互いにキャンセルすることに注意しよう)。この時、右辺は積分に 置き換わり

$$\oint_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \int \int_S (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{S}$$
(2.28)

が得られる。これをストークスの定理という。左辺の積分は閉曲線 C に 沿った周回積分、右辺は閉曲線に囲まれて曲面 S 上での面積分である。 (2.28)の左辺に現れる量

$$\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = F_x dx + F_y dy + F_z dz \tag{2.29}$$

は数学では1形式 (1-form) と呼ばれる。右辺の被積分関数は2形式である。ストークスの定理は1形式と2形式の間の関係を与えている。

# 第3章 熱力学第0法則

本章では熱力学の理解に必要な諸概念を導入する。

# 3.1 熱力学的変数

序論で述べたように、熱力学は系を構成する粒子数が1に比べて十分に 大きな場合に発現する学問である。熱力学を記述する物理量の例は圧力 P、体積V、磁化M、濃度c、モル数n、表面張力σ、表面積Aなどであ る。これらは熱力学的変数と呼ばれる

## **3.2** 示強変数と示量変数

物理量の値が、系の大きさ、体積、質量などに比例するとき、その量は 示量変数と呼ばれる。これに対して、系の大きさには比例せず、系の熱力 学的状態が決まれば決まる量を示強変数という。示量変数の例は、体積、 質量、内部エネルギー、エントロピーなどである。示強変数の例は、圧力、 温度、密度、濃度、化学ポテンシャルなどである。

# **3.3** 熱平衡の推移律

外界と熱、仕事、物質などを一切やり取りをしない系を孤立系 (isolated system) という。熱と仕事のやり取りはあるが、物質の出入りがない系 を閉じた系 (closed system) という。物質の流入も伴う系を開放系 (open system) という。

回りが真空で囲まれた系は孤立系である。金属やガラスの容器などに閉 じ込められた系は、金属を通じて熱のやり取りはあるが物質のやり取りは ないので閉じた系である。窓を開けた部屋の中の空気は窓の外との流れが あるので開放系である。

孤立した系は、自分自身の内部だけで熱のやり取りを行い、系の状態は 最終的には熱力学的に安定な状態に到達する。これを熱平衡状態という。 たとえば、魔法瓶の中で熱湯と冷水を混ぜると、全体が一様に混ざり合い 安定な熱平衡状態に落ち着くであろう。この時、「安定性」の指標となる ある量が存在して、それが熱平衡状態に対応したある値を取るものと考え られる。例えば、圧力 p と体積 V によって記述される系の場合は、それ らのある関数 f(p,V) が存在して、熱平衡状態ではそれに対応したある値 をとる。すなわち、

$$f(p,V) = 熱平衡状態に対応した一定値$$
 (3.1)

この関係式は状態方程式と呼ばれる。この一定値が温度の尺度になるもの と考えられる。後に述べるように、理想気体の状態方程式の場合は、左辺 が *pV*、右辺が *nRT*(*n*:モル数、*R*:気体定数、*T*:絶対温度)である。

2つの系AとBを接触させて熱のやり取りを許す状況を考えよう。全体 系A+Bが孤立しているときには、全体系はやはり最終的には熱力学的平 衡状態に達し、2つの系の間の熱力学的変数が釣り合うようになる。たと えば、2つの系の温度は等しくなる。このような状況をA~Bと書く。こ のとき、これら2つの系は同じ温度を持つという。

同様に、3つの系A、B、Cを考え、AとBが熱平衡状態A~Bにあり、
 BとCも熱平衡状態B~Cにあるとすると、AとCも熱平衡状態にある。
 すなわち、

$$A \sim B, \ B \sim C \ \text{cbil} \ A \sim C \tag{3.2}$$

これを熱力学第0法則という。熱平衡の推移律とも呼ばれる。この場合、 Bを媒介として直接は接触していないAとCの熱平衡を判定できること に注意しよう。関係~は数学では同値関係と呼ばれる。

熱平衡の推移律により、様々な熱平衡状態は互いに同値なクラス(同値 類)に分類される。温度はそのような同値類を識別するラベルであると解 釈できる。そのようなラベルづけは実数を用いることで可能なので、具体 的な温度目盛りの選択には大きな任意性がある。特に、「熱いほど温度が 高い」のような温度の順序付けは熱力学第0法則だけではできないことに 注意しよう。

実際上は、実用的な観点から様々な経験的温度目盛り(摂氏、華氏など) が用いられる。ここでは、状態方程式 (3.1) を用いて定義できる経験的温 度について議論しよう。

### **3.4** 経験的温度

(3.1) 式で与えられる一定値は温度の尺度になることを述べた。今、物体 A と B が熱平衡にある場合を考えると、対応する関数  $f_A(p_A, V_A)$  と

 $f_B(p_B, V_B)$ は等しくなるように選ぶことができる。

$$f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B)$$
 (3.3)

この量 f を経験的温度という。この関数として何を取るかについては任意 性がある。例えば、p = 1 気圧の水の氷点、沸点における体積をそれぞれ  $V_0, V_{100}$  として f を

$$f_{\mathcal{K}}(p=1\,\,\mathrm{\bar{x}E},V) = 100\frac{V-V_0}{V_{100}-V_0} \tag{3.4}$$

を選ぶと、体積 V を測定することで、その時の温度  $f_{\Lambda}$  を知ることがで きる。残念ながら、水は 0°C と 4°C の間で熱膨張率が負なので (水は 4°C で密度が最大)実用的ではない。実際には、高い純度が達成できる水銀が 用いられることが多い (水銀温度計)。

2つの物質 A、B を熱的に接触させ、接触前後の体積変化を  $\Delta V_A$ 、 $\Delta V_B$ とすると、正常な物質であれば  $\Delta V_A \cdot \Delta V_B < 0$ である。この時、 $\Delta V_A$ 、  $\Delta V_B$  のどちらが正でどちらが負であるかを調べることによって、正(負) の方が温度が低い(高い)ということができる。このようにして、温度の 単調性が得られる。すなわち、ある温度計で測って  $T_A > T_B$  ならば、別 な温度計で測っても  $T'_A > T'_B$ である。しかし、そのような単調性は温度 が上昇すれば体積も増加する「正常な物質」に限られ、物理学の原理に基 づくものではない。

# 第4章 熱力学第一法則

熱力学の第一法則は、熱と仕事という一見すると全く異なるように見え る物理量が、それぞれエネルギーの異なった形態であること、また、それ らの和が系の熱力学的状態のみで決まる内部エネルギーに等しくなること を主張している。系のエネルギーは、仕事だけ、あるいは、熱だけを見て も保存せず、両者の和が保存する。この意味で、熱力学の第一法則は力学 のエネルギー保存則の一般化であるとみなすことができる。

まず、熱力学の第一法則の理解に必要な熱量と仕事の概念を学ぼう。

### 4.1 熱量

化学組成と物理的状態が一様な物質の形態を相 (phase) という。例えば、 H<sub>2</sub>O は固相(氷)、液相(普通の水)、気相(水蒸気)という相を取りうる。 1 気圧で 0°C の H<sub>2</sub>O は、固体(氷)と液体が共存する。同様に、100°C では、液体と気体が共存する。水と氷の共存相に熱を加え続けるとつい には水ばかりになるが、そうなるまでは温度は 0°C に保たれる。同様に、 100° の水に熱を加え続けると、すべての水が蒸発して気体になるまでは 100° のままとどまる。一般に 2 つの相が共存している状態は相平衡と呼 ばれる。一般に次のような相平衡がある。

固体 
$$\rightleftharpoons$$
 液体液体  $\rightleftharpoons$  気体固体  $\rightleftharpoons$  気体

圧力一定の条件で熱を加えると左側から右側へ、取り去ると右側から左側 へ温度が一定のまま変わっていく。この熱を転移熱と呼ぶが、上記の共存 相の場合は上から順に、融解熱、蒸発熱、昇華熱と呼ばれる。この現象を 用いて温度が一定の場合の熱量を次のように定義することができる。

定義物質の転移熱はその質量に比例する。

転移熱は温度一定の条件下で定義できるので、熱量は温度とは独立な概念 である。 温度がそれぞれ  $T_1 \ge T_2(T_1 > T_2)$  の 2 つの熱源 1、2 を接触させたとき に 2 つの熱源間を流れる熱量について次の定義をする。

定義 熱源1が放出した熱量 $Q_1$ は、熱源2が吸収した熱量 $Q_2$ に等しい。

物質の温度を1度上昇させるのに必要な熱量を比熱という。物質の温度 がTの時の単位質量当たりの比熱をc(T)とする。この物質が微小な熱量  $\delta Q$ を吸収したときに温度が微小量dTだけ変化したとすると

$$\delta Q(T) = mc(T)dT \tag{4.2}$$

である。これを積分することで、系の温度が $T_1$ から $T_2$ まで変化したとき に系が吸収する熱量Q

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$
 (4.3)

が得られる。

系の体積が一定という条件下で得られる比熱を定積比熱 *c*<sub>V</sub>、圧力一定 という条件下で得られる比熱を定積比熱 *c*<sub>p</sub> という。後に議論するように 両者の値は一般には異なる。

#### 4.2 仕事

ピストンを動かしたり、重りを上げ下げしたりするなど、系が**外部から** 受ける力学的エネルギー(機械的エネルギーとも呼ばれる)を仕事とい う。ここでは3つの具体例を考えよう。

例1. 圧力が *p* の状態で系の体積が *dV* だけ変化する状況を考えよう。この時、系は圧力に逆らって外部に仕事を行っているので系が外部から受ける仕事 δW は

$$\delta W = -pdV \tag{4.4}$$

で与えられる。気圧の単位は、国際単位系(SI) ではヘクトパスカル (hPa) である。 1 Pa=1N/m<sup>2</sup>、ヘクトは 10<sup>2</sup> のことであり、1hPa=100Pa であ る。1 気圧は 1013.25hPa である。

例2.表面張力がσの系の表面積が dA だけ増加する状況を考えよう。この時、系は表面張力に逆らって表面積を広げるので、そのためには外部から仕事

$$\delta W = \sigma dA \tag{4.5}$$

を受ける必要がある。

例 3. 外部磁場 H の下で、磁性体の磁化の変化 dM に伴い系が受ける仕事は

$$\delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \tag{4.6}$$

で与えられる。物質が磁化するためには物質内の小さな磁石(スピンとよ ばれる)が向きをそろえる必要がある。その向きがばらばらな時には磁化 はない。磁化させるためには外部から磁場をかけることで、小さの磁石の N極とS極の向きをそろえなければならないが、そのためには外部から磁 場をかけて系に仕事をする必要がある。

教科書によっては、系が外部に与える力学的エネルギーを仕事と定義す る流儀もある。この場合は、(4.4)、(4.5)、(4.6)の右辺の符号は逆になる。

(4.4)、(4.5)、(4.6)を見ると、右辺の係数は示強変数、変化量は示量変数になっていることに注意しよう。しかし、物理的には圧力のような示強変数を変化させることも可能である。その場合の仕事量は、後に述べるルジャンドル変換をすることで得られる。

### 4.3 熱力学第一法則

熱力学第一法則は、次の章で述べる第二法則とともにクラウジウスに よって定式化された。熱力学第一法則は次のように定式化される。

(閉じた)系の内部エネルギー E の変化 dE は、系が外部から吸収した熱量  $\delta Q$  と外部からなされた仕事  $\delta W$  の和に等しい。

$$dE = \delta Q + \delta W \tag{4.7}$$

ここで、左辺が関数 E の全微分の形で書かれていることがポイントであ る。この場合、系が状態1から状態2へ変化する前後での内部エネルギー の変化は、始状態1と終状態2によってのみ決まり、変化する途中の状態 には依存しない。すなわち、

$$\int_{1}^{2} dE = E(2) - E(1) \tag{4.8}$$

系の内部エネルギーは系の状態のみに依存する量である。従って、その微 小変化量は全微分によって書かれなければならないといえる。内部エネル ギーの変化に寄与できる物理的過程は、外部から系になされる力学的仕事 と熱のやりとりである。前者はピストンの運動のようなマクロ操作によっ て実行される。後者は系とは異なった温度の物体を接触させることで熱の やり取りを許すことによって実現される。熱の本質は原子のランダムな運 動なので、後者はミクロな自由度を介してエネルギーを移動させる操作で あるといえる。

(4.7)の右辺の熱量と仕事のそれぞれの変化量  $\int_{1}^{2} \delta Q \ge \int_{1}^{2} \delta W$  は始状態 と終状態を結ぶ途中の経路によることに注意しよう。その理由は、ピスト ンを押すという力学的操作が系の内部に熱を生じさせたり、系に熱量を加 えることによってピストンが動くというように、熱量が力学的仕事に変換 されたりし、その変換のされ方が途中のプロセスに依存するからである。 そのことを明記するために dQ ではなく、 $\delta Q$  と表記している。

系の状態だけで決まり、その状態に至る途中の経路によらない量は状態 量と呼ばれる。(4.7)は内部エネルギーが状態量であり、その変化量は外 部から加えられた熱と仕事の和に等しいことを主張している。これを熱力 学第一法則という。熱力学第一法則は、エネルギーの一形態としての熱の 効果をとりいれたエネルギーの保存則である。上に述べたように、仕事量 はマクロ操作のみでなされるエネルギーの移動であるのに対して、熱量は 原子のランダムな運動というミクロな自由度を介したエネルギーの移動で ある。従って、熱力学第一法則はマクロとミクロな運動を包含するエネル ギー保存則であると言える。

(4.8)の特別な場合として、ある状態から出発して最後に同じ状態に戻るような循環過程を考えよう。この時、(4.8)の右辺はゼロとなるので

$$\oint dE = \oint \delta Q + \oint \delta W = 0 \longrightarrow \oint \delta Q = -\oint \delta W \tag{4.9}$$

となる。この結果は、循環過程では熱が仕事に変わるだけか、仕事が熱に 変わるだけであることを示している。特に、無から熱エネルギーか仕事を 生み出す循環過程が存在しないことを主張している。

第1種永久機関とは、外部から熱を受け取ることなく( $\oint \delta Q = 0$ )外部に仕事をする( $\oint \delta W < 0$ )となる循環機関をいう。熱力学第一法則は、第1種永久機関が存在しないことを主張している。

熱力学第一法則の帰結として、任意の熱力学系に及ぼされるどんな物理 的効果も仕事と熱の吸収放出の和で表されると言える。

### 4.4 状態の熱力学的変化

熱力学第一法則において状態変化の際に熱と仕事は状態変化の過程に依 存することを述べた。その重要な例として変化の速度がある。熱力学で状 態を変化させる場合、状態変化の速度によって結果が違ってくる。その理 由は、系が熱平衡状態へと緩和する時間スケールに比べて考えている変化 が速いか遅いかによって、系とやり取りする熱量や仕事量が変わってくる からである。

#### 4.4.1 準静的過程

系の状態を突然変化させると、系は熱平衡状態から大きくずれてしま う。そこで、外部パラメータを無限にゆっくりと変化させて、系が各時刻 で熱平衡状態を保ちつつ無限にゆっくりと変化させる過程を考えよう。そ のような過程を準静的過程という。準静的過程は熱力学的に可逆な無限小 の操作の積み重ねであり、熱平衡状態を保ったまま逆方向へ系の状態を変 化させることが可能である。ここで、「無限にゆっくり変化させる」とい う条件は、系が平衡状態へと緩和する時間スケールに比べて十分長い時間 にわたってゆっくりと変化させるという意味である。そうすることで、外 部パラメータが変化する各時刻において、系は熱平衡状態を保ちつづける ことができる。もちろん、そのようなゆっくりとした変化が実際にできる かどうかは具体的な系のミクロな性質による。従って、一般的には準静的 過程と可逆過程は互いに必要でも十分でもない。

例1. 理想気体の状態方程式(ボイル・シャルルの法則)

$$pV = nRT \tag{4.10}$$

を考えよう (詳しくは 4.5 節を参照)。ここで、p, V, T はそれぞれ圧力、体積、絶対温度である。n は気体のモル数、R = 8.314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> は気体定数である。(4.10) は

$$\frac{pV}{T} = nR \tag{4.11}$$

と書ける。この値が変化しないようにゆっくりと圧力や体積を変化させる ことは準静的過程である。

例2. 温度がTの熱浴に囲まれた容器に入った気体を考える。この容器に はピストンがついていて体積を自由に変えられるとしよう。はじめ体積 がVの気体の体積を温度を一定に保ちながら、無限にゆっくりとピスト ンを押して体積 V<sub>0</sub>まで圧縮する過程は準静的過程である。圧縮の過程で 熱が系から熱浴にゆっくりと放出される。逆に、圧縮された気体を無限に ゆっくりとピストンを引き出すことで元の体積 V にまでやはり温度を一 定に保ちながら膨張させることもできる。この時、系は圧縮時と同じだけ の熱量を吸収する。つまり、この過程は可逆である。可逆の場合は、状態 変化の前後の系のマクロな熱力学的状態間に1対1の対応関係が成立して いる。

#### 4.4.2 急激な変化

容器を2つに分け、一方に気体を封入し、他方が真空であるとする。両 者を隔てる壁を急に取り除くと、気体は容器全体に急激に広がる。このよ うな過程は可逆ではない。実際、壁を再び挿入しても元の状態には戻らな い。その理由は、状態が急激に変化する前と後で系のミクロな状態があま りに激しく変化しすぎるために、前後の状態間に熱力学的平衡状態の間に 1対1の対応がつかなくなるからである。ここで、述べている対応関係は 上で注意したように熱平衡状態を特徴づけるクラス(同値類)の間の対応 を指しており、ミクロな状態の対応ではないことに注意しよう。

### 4.4.3 断熱過程

状態変化の過程で、系と外部との間の熱のやり取りがない過程を断熱過 程という。系を熱を遮断する壁 (断熱壁) で外部から遮断しながら状態変 化する過程をいう。熱力学の第一法則 (4.7) で  $\delta Q = 0$  と置くと  $dE = \delta W$ となるので、断熱過程では外部から系にした仕事量だけ内部エネルギーが 変化する。

### 4.5 理想気体

### 4.5.1 理想気体の定義

理想気体は次の3つの性質を満たす気体であると定義される。

1. 内部エネルギー E(V,t) は体積 V に依存しない (Joule の法則)<sup>1</sup>。

$$E(V,t) = E(t), \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_t = 0$$
 (4.12)

等温曲線は次の Boyle-Mariotte の法則に従う (*pV* は温度のみの関数)。

$$pV = -\overline{c} = f(t) \tag{4.13}$$

3. 適当な温度目盛りをとれば圧力一定下で体積は(定数を除き)温度*t* に線形に依存する。

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \tag{4.14}$$

26

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>7.2 節で議論するようにジュールの法則は理想気体の状態方程式から導くことができる。

ここで、 $\alpha$ はすべての理想気体に共通の定数である。例えば、摂氏 温度計の場合は  $\alpha = 1/273.15^{\circ}$ である。

ミクロな観点からは、理想気体は相互作用をしない(すなわち、衝突を しない)原子や分子の粒子の集合である。この時、系の内部エネルギーは 原子や分子の運動エネルギーの和で与えられる。従って、内部エネルギー は体積には依存しない。

#### 4.5.2 理想気体温度計

2 と 3 の性質に基づいて理想気体を使った温度計を作ろう。水の氷点と 沸点における pV の値をそれぞれ  $(pV)_0$ 、  $(pV)_{100}$  と書くと、pV の値が温 度のみの関数であることから温度 t を次のように定義することができる。

$$t = 100 \frac{pV - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0}$$
(4.15)

これを理想気体温度計という。(4.15)を pV について解くと

$$pV = \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100} \left[ t + \frac{100(pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \right] = nRT$$
(4.16)

これを理想気体の状態方程式という。ここで、

$$R := \frac{1}{n} \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100} \tag{4.17}$$

$$T_0 := \frac{100(pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \tag{4.18}$$

$$T := t + T_0 \tag{4.19}$$

で、nは理想気体のモル数である。

このように定義された*T*は理想気体の絶対温度と呼ばれる。また、*T*<sub>0</sub>は理想気体の種類によらず

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273.15 \tag{4.20}$$

である。また、

$$R = 8.3144 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} = 1.99 \text{calmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$
(4.21)

は気体定数と呼ばれる。

考えている気体がどれくらい理想気体に近いかはジュールの自由膨張 の実験から判定できる。図 4.1 の上の図のように外界から熱的に遮断され た容器の左側に内部エネルギーが *E*<sub>0</sub> と温度が *T*<sub>0</sub> の気体、右側が真空に なっているものとする。図 4.1 の下の図のように両者の間の窓を開けて、 左側の気体を右側へ拡散させ、全体が一様になった状況を考える。この 時の内部エネルギーと温度を  $E_1$ 、 $T_1$ とする。系全体が孤立しているので  $E_0 = E_1$ である。もし、 $T_0 = T_1$ ならば (4.12) が成立しており、理想気体 と考えてよい。



図 4.1: ジュールの自由膨張の実験。

# 4.6 比熱

均質一様な物質の温度を1度上げるために系に与える必要のある熱量を 比熱という。単位質量当たりの比熱を小文字 *c*、考えている系全体の比熱 を大文字 *C* と書こう。

$$C := \frac{\delta Q}{dT} \tag{4.22}$$

熱力学の第一法則  $dE = \delta Q + \delta W$  に (4.4) を代入すると  $\delta Q = dE + pdV$ がえられるので、これを (4.22) に代入すると

$$C := \frac{dE}{dT} + p\frac{dV}{dT} \tag{4.23}$$

が得られる。熱力学では外部から何をどう制御するのかを明確に意識して 議論を進めることが重要である。ここでは、内部エネルギー*E*を温度*T* と体積*V*の関数とみなそう。この時、内部エネルギーの全微分は

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{4.24}$$

で与えられる。右辺の括弧の下付き添え字*V*,*T*は、偏微分するときに固定する変数である。熱力学では固定する変数がプロセスごとに変わるの

#### 4.6. 比熱

で、このように明記することが大切である。(4.24)を(4.23)に代入すると

$$C := \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}$$
(4.25)

が得られる。ここで、体積*V*は温度だけの関数ではないので、このままでは右辺の最後の微分の値は一意には決まらない。ここでは2つの重要な場合を考える。

# 4.6.1 定積比熱

体積を一定に保ちながら、系の温度を1度上げるのに必要な熱量を定積 比熱  $C_V$  という。この時、(4.25)の最後の微分は消えるので

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V \tag{4.26}$$

が得られる。

#### 4.6.2 定圧比熱

圧力を一定に保ちながら、系の温度を1度上げるのに必要な熱量を定圧 比熱  $C_p$  という。この時、(4.25) は

$$C_p = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \tag{4.27}$$

と書ける。圧力一定という条件下で温度を上昇させたときの体積変化率は 体積膨張率

$$\beta_V := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{4.28}$$

と呼ばれる<sup>2</sup>。これと (4.26) を用いると (4.27) は

$$C_p = C_V + \beta_V V \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right]$$
(4.29)

と書ける。これから

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_V}{\beta_V V} - p \tag{4.30}$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>記号  $\beta$  は熱力学では温度の逆数をボルツマン定数  $k_{\rm B} = 1.38 \times 10^{-23} \, {\rm JK}^{-1}$ で割った 量を表す。すなわち、  $\beta := \frac{1}{k_{\rm B}T}$ 。この記号と区別するために、体積膨張率には下付き添 え字 V をつけた。

が得られる。この結果と (4.26) を (4.24) に代入すると熱力学第一法則は 次のように表すことができる。

$$dE = C_V dT + \left[\frac{C_p - C_V}{\beta_V V} - p\right] dV \tag{4.31}$$

よって温度と体積が微小量だけ変化したときの熱量の変化は、比熱と体積 膨張率を用いて

$$\delta Q = dE + pdV = C_V dT + \frac{C_p - C_V}{\beta_V V} dV$$
(4.32)

と表すことができる。

#### 4.6.3 理想気体の場合

理想気体の場合はジュールの法則 (4.12) より  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$  なので (4.29) より次の Mayer の関係式

$$C_p - C_V = \beta_V p V = nR \tag{4.33}$$

が得られる。ここで pV = nRT より  $\beta_V = 1/T$  であることを用いた。

特に、断熱過程の場合は (4.32) で  $\delta Q = 0$  と置き、 $\gamma := C_p/C_V$  を用いると、理想気体の場合は  $\beta_V = 1/T$  であることを使うと

$$0 = dT + \frac{\gamma - 1}{\beta_V} \frac{dV}{V} = dT + (\gamma - 1) \frac{p}{nR} dV$$
(4.34)

これに理想気体の状態方程式 T = pV/(nR) を代入して T を消去すると

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \tag{4.35}$$

両辺を積分すると、理想気体の断熱状態方程式 (Poisson の方程式)

$$pV^{\gamma} = -\overline{\varepsilon} \tag{4.36}$$

が得られる。

(4.35) は断熱過程 (adiabatic process) について得られた式なのでそのこ とを下付き添え字 (ad) をつけて明示すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\rm ad} = -\frac{V}{\gamma p} \tag{4.37}$$

これから理想気体の断熱圧縮率

$$\kappa_{\rm ad} := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\rm ad} = \frac{1}{\gamma p}$$
(4.38)

が得られる。これに対して、温度を一定に保ちつつ圧力を変化させたときの体積の変化率を示す等温圧縮率は、理想気体の状態方程式 pV = nRTから

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} \tag{4.39}$$

で与えられることがわかる。

気体中の音波の伝搬は断熱的な圧縮と膨張によっておこる。気体1モル の質量を M、密度を  $\rho := M/V$  と書くと、音速 u は

$$u = \sqrt{\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{\rm ad}} \tag{4.40}$$

で与えられる<sup>3</sup>。

$$\frac{d}{d\rho} = -\frac{V^2}{M} \frac{d}{dV} \tag{4.41}$$

に注意し、また、(4.33)を用いると

$$\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{\rm ad} = \gamma \frac{pV}{M} = \gamma \frac{R}{M}T \tag{4.42}$$

であることがわかる。従って、音速を測定することで $\gamma = C_p/C_V$ の値を 知ることができる。

<sup>3</sup>(4.40) は次のように導かれる。音波は空気の疎密波の伝搬であり、密度の高い領域 と低い領域が交互に伝搬する。今、音波が x 軸方向に伝搬する状況を考える。ある場所 x で時刻 t における密度を  $\rho$ 、音速を u とする。その空気が微小時間 dt の間に隣の位置 x + dx に移動したとしよう。そこでの音速が少し早くなり u + du となると密度は下がっ て  $\rho - d\rho$  となる。空気の量は一定なので

$$\rho u = (\rho - d\rho)(u + du) \quad (a)$$

右辺を展開して高次の微小量 dpdu を無視すると

$$du = u \frac{d\rho}{\rho} \quad (b)$$

が得られる。一方、位置  $x \ge x + dx$  における気圧の差を dp とすると、これが微量区間 dx に存在する空気が単位断面積あたりに受ける力 f である。この区間の単位断面積あた りの空気の質量は  $m = \rho dx$  なので、ニュートンの運動方程式 f = ma から

$$dp = (\rho dx)\frac{du}{dt} \quad (c)$$

ここで dt = dx/u を代入すると  $dp = \rho u du$  が得られる。この du に (b) を代入すると

$$dp = \rho u \left( u \frac{d\rho}{\rho} \right) = \rho u^2 d\rho \quad (d)$$

これから  $u^2 = dp/d\rho$  となり、(4.40) が得られる。

# 4.7 相平衡

液体と気体が温度 T と圧力 p で共存する状況を考えよう。圧力が増加 すると気体は液化し、減圧すると逆のプロセスである気化が進行する。一 般に 2 つの相が互いに熱平衡状態にある状況を相平衡という。この時、両 者の温度 T と圧力 p は等しく、平衡曲線 p = p(T) に沿って、2 相は任意 の割合で共存できる。

今、気体 (gas) と液体 (liquid) の物理量にそれぞれ下付き添え字 g と l をつける。相平衡において、熱力学第一法則  $\delta Q = dE + pdV$  から

$$\delta Q_g = dE_g + pdV_g \tag{4.43}$$

$$\delta Q_l = dE_l + pdV_l \tag{4.44}$$

今、圧力が一定という条件下で系ははじめ液体であったとする。系に熱を 加えて液体を蒸発させて気体へと相転移させることを考える。これに伴う 転移熱(蒸発熱)λは

$$\lambda = (E_q - E_l) + p(V_q - V_l) \tag{4.45}$$

で与えられる。右辺の第一項は気相と液相の内部エネルギーの差であり、 第二項は蒸発の過程で系が外部に行った仕事である。

# 第5章 熱力学第二法則

熱力学第二法則は、熱機関の仕事効率を論じたサディ・カルノー (Sadi Carnot)の研究に遡る。本章で議論するように、カルノーは終状態が始状 態と同じ循環熱機関では熱を仕事に変換する効率に上限が存在し、それが 100%よりも小さいことを明らかにした。このことは、エネルギーの一形 態である熱と仕事には質的な違いがあることを示唆している。もし両者が 質的に同じであれば変換効率は100%になるものと期待できる。実際、熱 は原子や分子というミクロな物体のランダムな運動を起源としており、ピ ストンの運動のようなマクロな物体を力学的に操作することでなされる仕 事とは本質的に異なる。熱は、ランダムネスを特徴づけるエントロピーと 呼ばれる量と、ランダムな自由度の平均的なエネルギースケールを与える 温度を用いて定量化できる。

系の状態が熱平衡状態を保ちながら無限にゆっくりと変化する準静的過 程では、熱量とエントロピーの変化は互いに比例関係にあり、両者の比を とることで熱力学的絶対温度という概念が導入される。熱力学第二法則は また熱が関与する現象が進行する方向を与えるという重大な役割を果た す。熱に関する現象はエントロピーが増大する方向に進行し、それが最大 値に達したときに熱平衡状態が実現される。このような状態変化の一方 向性は、時間が過去から未来へと進むという時の矢の問題とも関係して いる。

# 5.1 熱力学第二法則の諸表現

熱力学の第二法則はいくつかの等価な原理により定式化される。

#### 5.1.1 クラウジウスの原理

1つの体系がサイクル(最後に最初の状態に戻る過程)を行い、低温の物体から正の熱を受け取り、これを高温に与える 以外に何の変化も残さないようにすることはできない。

これをクラウジウス (Clausius) の原理という。クラウジウスの原理から次の2つの定理が導かれる。

定理1. 高温の物体から正の熱を受け取り、これを低温の物体に与える以外何の変化も残さないサイクルは不可逆過程である。

もし可逆であるとすると、逆過程はクラウジウスの原理に反する。

定理2.熱伝導は不可逆である。

熱伝導とは高温の物体から低温の物体へ熱が伝わる現象をいう。熱伝導を 起こす際に、系に外部から仕事を行ったり、エネルギーを供給する必要が ないことに注意しよう。従って、もし、熱伝導が可逆ならば、逆過程はク ラウジウスの原理に反する。

#### 5.1.2 ケルビンの原理

熱力学第二法則の別な等価な表現として次のケルビン (Kelvin) の原理 がある。ケルビンの原理はトムソンの原理ともよばれる<sup>1</sup>。

温度が一定の熱源から正の熱を取り出し、これを他に何の変 化も残さないように仕事に変えるサイクルは存在しない。

そのようなサイクルを第二種永久機関という。従って、

定理3. 第二種永久機関は存在しない。

これをオストヴァルト (Ostwald) の原理という。第二種永久機関が存在す れば、海から熱をとって永久に動き続ける熱機関ができるが、それはケル ビンの原理によって禁止されている。

熱は硬い物をこすり合わせるなどした際に、摩擦によって発生する。こ の時、物を摩擦力に逆らって動かすためには仕事をする必要があるが、そ の仕事は最終的には他に何の変化も残さないようにすべて熱に変わる。も しそれが可逆ならば熱をすべて仕事に変換することができ、ケルビンの原 理に反する。従って、次の定理が得られる。

定理4. 摩擦による熱の発生は不可逆過程である。

クラウジウスの原理とケルビンの原理の等価性は、次に述べるカルノー サイクルを用いて示すことができる。

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Sir William Thomson は Lord Kelvin という称号を持っていた。両者は同一人物である。

#### 5.1.3 カルノーサイクル

カルノーサイクル (Carnot cycle) は準静的過程であり、図 5.1 に示され ているように、2つの断熱過程 ( $\delta Q = 0$ ) と2つの等温過程 ( $\delta \theta = 0$ ) からな る循環過程である。ここで、 $\theta_1 \ge \theta_2$  はそれぞれ等温過程  $0 \rightarrow 1 \ge 2 \rightarrow 3$ における温度である。サイクル  $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 0$ のすべての過程で仕 事がなされる。各過程で系になされる仕事をそれぞれ  $W_1, W_2, W_3, W_4 \ge$ すると、熱力学の第一法則により各過程における内部エネルギーの変化は 次のように与えられる。

$$\Delta E_{0 \to 1} = Q_1 + W_1 \tag{5.1}$$

$$\Delta E_{1 \to 2} = W_2 \tag{5.2}$$

$$\Delta E_{2 \to 3} = -Q_2 + W_3 \tag{5.3}$$

$$\Delta E_{3 \to 0} = W_4 \tag{5.4}$$



図 5.1: カルノーサイクル。 $0 \rightarrow 1$ は温度が $\theta_1$ の等温膨張で、系は熱量 $Q_1$ を吸収する。 $1 \rightarrow 2$ は断熱圧縮で温度が $\theta_1$ から $\theta_2$ へと変化する。 $2 \rightarrow 3$ は温度が $\theta_2$ の等温圧縮で、系は熱量 $Q_2$ を放出する。 $3 \rightarrow 0$ は断熱膨張で系の温度は $\theta_2$ から $\theta_1$ へと低下する。

(5.1)-(5.4)を足し合わせると、循環過程なので左辺は0になる。ゆえに、

$$Q_2 - Q_1 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 =: W$$
(5.5)

が得られる。ここで、W は1サイクルの間に系になされる仕事の総和である。

系に加えられた熱量  $Q_1$  が系から取り去られた熱量  $Q_2$  よりも大きい場合  $(Q_1 > Q_2)$ 、W < 0 であり、系はその分だけ外部に対して仕事を行う。

また、熱は高温側から低温側へ流れたので $\theta_1 > \theta_2$ である。これをカル ノーサイクルという。逆に、 $Q_1 < Q_2$ の場合は、系に加えられた熱量よ り取り去られた熱量の方が多く、系はその分だけ外部から仕事をされる (W > 0)。この時、熱は低温源から高温側へ流れるので $\theta_1 < \theta_2$ である。 これを逆カルノーサイクルという。

クラウジウスの原理とケルビンの原理の等価性を証明しよう。

まず、ケルビンの原理を否定するサイクル C が存在すると仮定しよう。 このサイクルは図 5.2(a) のように熱源から正の熱  $Q_1$  を受け取り、これを すべて仕事  $W = Q_1$  に変えることができる。こうして得た仕事 W を用い て、図 5.1(b) のように逆カルノーサイクル C' を運転すれば、低温源から 熱  $Q_2$  を受け取り、高温源に熱  $W + Q_2 = Q_1 + Q_2$  を与えることができ る。C と C' をまとめて 1 つのサイクルとみなすと、これは低温源から熱  $Q_1 + Q_2$  を受け取り、これを高温源に与える以外は何の変化も残さないイ クルとなっておりクラウジウスの原理に矛盾する。対偶をとると、クラウ ジウスの原理が成立すればケルビンの原理も成り立つ。



図 5.2: (a) はケルビンの原理に反するサイクル C。(b) それを用いて別な サイクル C'を運転すれば、クラウジウスの原理に反するサイクルできる。

逆に、クラウジウスの原理に反するサイクル C が存在し、低温源から 正の熱  $Q_1$ をうけとりこれを高温源に与えることができるサイクル C の 存在を仮定する。この時、図 5.3 のように C とは別に、高温源から熱  $Q_1$ をうけとり、低温側に  $Q_2$ を出して外部に仕事  $W = Q_1 - Q_2$ を行うカル ノーサイクル C'を考える ( $Q_1 > Q_2$ )。C と C'をまとめて1つのサイクル とみなせば、これは低温源から正の熱  $Q_1 - Q_2$ を受け取り、これをすべ て仕事に変えているのでケルビンの原理に矛盾する。対偶を取ると、ケル
ビンの原理が成立すればクラウジウスの原理の成り立つ。こうして、ケル ビンの原理とクラウジウスの原理の等価性が証明された。



図 5.3: クラウジウスの原理に反するサイクル C と、それとは別なカル ノーサイクル C' を考える。C と C' をまとめて一つのサイクルと考える と、それは低温源から熱 Q<sub>1</sub> – Q<sub>2</sub> を受け取り、それを他に何の変化も残 さないですべて仕事に変えるサイクルとなっており、ケルビンの原理に矛 盾する。

ジュールの法則によると理想気体は自由膨張しても内部エネルギーは変 化しない。しかし、そのような過程は可逆ではない。すなわち、

定理5.理想気体の真空中への自由膨張は不可逆過程である。

理想気体の自由膨張は図 5.4(a) のように箱の左側に閉じ込められている 気体が、真ん中のしきいを取り除くことにより箱全体に広がる現象をい う。自由膨張が可逆であるとすると、他に何の変化も残さずに膨張した気 体をもとの状態に戻すサイクル C が存在する。次に、図 5.4(b) のように、 気体を温度θの熱源に接しながら準静的に壁を無限にゆっくりと右へ動か して等温膨張させると、その過程で壁は外部に仕事Wを行う。これをサ イクル C を使って元の状態に戻せば、熱源からとった熱を他に何の変化 も残すことなくすべて仕事に変換できることになりケルビンの原理に反す る。従って、理想気体の真空中への自由膨張は不可逆過程である。



図 5.4: (a) 箱の左側に理想気体が封入されており、右側は真空状態である 状態を考える。真ん中の壁を取り除くと、気体は箱全体へ自由膨張する。 もし、自由膨張が可逆であるとすると、膨張した気体をもとの状態へ戻す サイクル C が存在する。(b) 理想気体を温度が θ の熱源に接しながら準 静的に無限にゆっくりと膨張させると、壁は外部へ仕事 W を行う。サイ クル C を使って元の状態に戻せば、熱源から取り出した熱を他に何の変 化も残さずに仕事に変えるサイクルが存在することになり、ケルビンの原 理に反する。

#### 5.2 カルノーの定理:熱機関の最大効率

カルノーサイクルでは系は温度が $\theta_2$ の高温源から熱 $Q_2$ を吸収し、温度 が $\theta_1$ の低温源へ熱 $Q_1$ を放出することによって、外部に仕事 $W = Q_2 - Q_1$ を行う。カルノーサイクルの効率は吸収した熱量が仕事に変換された比

$$\eta := \frac{W}{Q_2} \tag{5.6}$$

で与えられる。熱力学第一法則によると、 $W = Q_2 - Q_1$ なので

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \tag{5.7}$$

が得られる。この効率に対して次のカルノーの定理が成立する。

カルノーの定理: カルノーサイクルの効率は物質の種類によら ず、2つの等温過程の温度だけで決まる。

これを証明するために、図 5.5 のようなカルノーサイクル C と逆カルノー サイクル C' の連結系を考える。



図 5.5: カルノーサイクル C と逆カルノーサイクル C'の連結系。

熱力学第一法則より

$$W = Q_2 - Q_1 = Q'_2 - Q'_1 \tag{5.8}$$

これから

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2' \tag{5.9}$$

が得られる。 $Q'_2 - Q_2 > 0$ はクラウジウスの原理に反する。 $Q'_2 - Q_2 < 0$ の場合は、定理1よりCとC'を合わせたサイクルが不可逆過程となり、CとC'が共に可逆であることに矛盾する。よって、

$$Q_1 = Q_1', \ Q_2 = Q_2' \tag{5.10}$$

 $Q_1 \ge Q_2$ は熱源の温度  $\theta_1, \theta_2 \ge$ カルノーサイクルが行う仕事量 W に依存 するので

$$Q_1 = Q_1(\theta_1, \theta_2, W), \ Q_2 = Q_2(\theta_1, \theta_2, W)$$
(5.11)

と書こう。このサイクルを n 回繰り返すと

$$Q_1(\theta_1, \theta_2, nW) = nQ_1(\theta_1, \theta_2, W)$$
 (5.12)

$$Q_2(\theta_1, \theta_2, nW) = nQ_2(\theta_1, \theta_2, W)$$
(5.13)

が得られる。両者の比をとると

$$\frac{Q_2(\theta_1, \theta_2, nW)}{Q_1(\theta_1, \theta_2, nW)} = \frac{Q_2(\theta_1, \theta_2, W)}{Q_1(\theta_1, \theta_2, W)}$$
(5.14)

となる。この結果は、比 $Q_2/Q_1$ が温度 $\theta_1, \theta_2$ だけの関数でWによらないことを示している。すなわち、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{5.15}$$

ここで、*f*( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ) はカルノーサイクルの種類にはよらない関数である。一 方、*W* は物質の種類に依存する。こうしてカルノーの定理が証明された。 5.3 熱力学的温度目盛り



図 5.6: 3 つの熱源間のカルノーサイクル。

さて、図 5.6 のように 3 つの熱源間に 2 つのカルノーサイクルを働かせると、上記と同様な議論により

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2), \ \frac{Q_1}{Q_0} = f(\theta_0, \theta_1)$$
(5.16)

これらの左辺どうし、右辺どうしをそれぞれ掛け合わせると

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_0, \theta_1) = f(\theta_0, \theta_2)$$
(5.17)

よって

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)} \tag{5.18}$$

左辺は $\theta_0$ を含まないから右辺の $\theta_0$ は分母と分子で相殺しなければならない。そのような関数は次の変数分離型である。

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \tag{5.19}$$

これを (5.15) に代入すると

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \tag{5.20}$$

が得られる。ケルビンはこの関係式を利用して熱力学的温度目盛りTを 導入した。すなわち、 $Q_2/Q_1$ を高温と低温の温度の比と定義する。

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{5.21}$$

(5.21)を(5.7)に代入すればカルノーサイクルの効率

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{5.22}$$

が得られる。

関係式 (5.21) から温度は比例定数を除き決定され、温度の零点も定め られる。すなわち、熱を取り出せない物質の温度はゼロである。(5.21) に 加えて 2 つの定点の温度差を与えれば T の絶対値も定まる。ここでは、水 の沸点と氷点の温度差を 100 と定める。すなわち、水の沸点と同じ温度の 高温源と氷点と同じ温度の低温源の間にカルノーサイクルを働かせ、高温 源から系が得る熱量を Q<sub>100</sub>、低温源へ系が放出する熱量を Q<sub>0</sub>、氷点を T<sub>0</sub> とすれば

$$\frac{T_0 + 100}{T_0} = \frac{Q_{100}}{Q_0} \tag{5.23}$$

右辺の比は測定することができ、カルノーの原理によれば物質によらず一 定値を取る。測定結果によれば

$$T_0 = 273.15 \tag{5.24}$$

である。温度の単位は Lord Kelvin の名を取って K と書き、ケルビンと読 む。このように定められた熱力学的温度目盛りを絶対温度という。(5.24) より、絶対零度は摂氏-273.15 度である。

#### 5.4 理想気体のカルノーサイクル

理想気体のカルノーサイクルを考えよう。図 5.7 のように、A 点から出 発して、B、C、D、最後に A に戻るサイクルを考える。それぞれの過程 において系が外部から受ける仕事 W と熱 Q は次のように計算される。



図 5.7: 理想気体のカルノーサイクル。

 $A \rightarrow B$ は断熱圧縮で、この時系が外部から受ける仕事 $W^{A \rightarrow B}$ は

$$W^{A \to B} = -\int_{V_0}^{V_1} p dV$$
 (5.25)

断熱過程における気体の状態方程式は (4.36) より  $pV^{\gamma} = -$ 定 := k で与えられる。ここで、 $\gamma$  は定圧比熱  $C_p$  と定積比熱の比  $\gamma = C_p/C_v$  である。これから  $p = k/V^{\gamma}$ を (5.25) に代入して積分すると

$$W^{A \to B} = -\int_{V_0}^{V_1} k V^{-\gamma} dV = \frac{k}{\gamma - 1} (V_1^{1 - \gamma} - V_0^{1 - \gamma})$$
$$= \frac{p_1 V_1 - p_0 V_0}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (\theta_2 - \theta_1)$$
(5.26)

最後の等式を導く際に、理想気体の状態方程式  $pV = nR\theta$  を用いた。

B→C は等温膨張なので、理想気体の内部エネルギーはジュールの法則に より一定である。従って、この過程で高温源から得た熱量 Q<sub>2</sub> は系が外部 へなした仕事量に等しい。

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nR\theta_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR\theta_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$
(5.27)

 $C \rightarrow D$  は断熱膨張なので、過程  $A \rightarrow B$  の場合と同様にして系が外部なす仕 事量は

$$W^{C \to D} = \frac{nR}{\gamma - 1} (\theta_1 - \theta_2) \tag{5.28}$$

D→A は等温圧縮で、過程 B→C の場合と同様の計算を行うと、系がこの 過程で低温の熱源に放出する熱量は

$$Q_1 = nR\theta_1 \ln \frac{V_3}{V_0}$$
 (5.29)

で与えられる。

(5.27) と (5.29) を (5.21) に代入すると、系の熱力学的温度 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> は

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2 \ln(V_2/V_1)}{\theta_1 \ln(V_3/V_0)}$$
(5.30)

で与えられることがわかる。一方、A→B および C→D は断熱過程なので、  $p_0V_0^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma}, p_2V_2^{\gamma} = p_3V_3^{\gamma}$ が成立する。これから

$$p_0 p_2 (V_0 V_2)^{\gamma} = p_1 p_3 (V_1 V_3)^{\gamma}$$
(5.31)

が得られる。さらに、理想気体の状態方程式より  $p_0V_0 = p_3V_3 = nR\theta_1$ 、  $p_2V_2 = p_1V_1 = nR\theta_2$  なので

$$p_0 p_2(V_0 V_2) = p_1 p_3(V_1 V_3) \tag{5.32}$$

が成立する。これを (5.31) に代入すると  $V_0V_2 = V_1V_3$ 、すなわち、 $V_2/V_1 = V_3/V_0$  が成立する。これを (5.30) に代入すると

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \tag{5.33}$$

が得られる。*T* についても*θ* についても水の氷点と沸点の温度差を 100 と とれば

$$T = \theta \tag{5.34}$$

すなわち、理想気体による絶対温度目盛 θ は熱力学的温度目盛 T に一致 する。以下の議論では絶対温度目盛り T を用いる。

#### 5.5 クラウジウスの不等式

熱力学第一法則が熱と仕事を統一するエネルギー保存則を与えるのに 対して、熱力学第二法則は熱力学的操作により系の状態が変化できない方 向を与える。ここで、変化できる方向ではなく、できない方向という点が ポイントである。数学的には、変化できない方向は不等式で表現される。 与えられた不等式を破る方向には熱力学的状態は変化できないのである。 そのような不等式の一つが以下に述べるクラウジウスの不等式である。こ の不等式は可逆過程の場合は等式になるが、そのことを利用して熱力学的 状態の関数であるエントロピーという概念が導かれる。

図 5.8 のように、系がサイクル C を行う過程において各熱源  $R_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) から熱量  $Q_i$  を受け取る状況を考える。各熱源  $R_i$  は、別な熱源 R との間にカルノサイクル  $C_i$  により同じ熱量  $Q_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) を受け取ることでもとの状態に戻るものとする。(5.21) より各カルノーサイクル ごとに次の関係式が成立する。

$$\frac{Q'_i}{T} = \frac{Q_i}{T_i} \quad (i = 1, 2, \cdots, n)$$
(5.35)

この等式を*i*について和を取ると

$$\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n}Q_{i}' = \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_{i}}{T_{i}}$$
(5.36)

が得られる。



図 5.8: n 個のサイクル  $C_i$   $(i = 1, \dots, n)$  が共通の熱源 R からそれぞれ熱量  $Q'_i$ を受け取り、別の熱源  $R_i$  に熱  $Q_i$  を放出する。各熱源  $R_i$  は  $C_i$  から 受け取った熱と同じ量の熱をサイクル C に与える。C を考えている系、 $R_i$  を C が接している熱浴と考えると不等式 (5.37) が成り立つ。

(5.36)の右辺の符号は、ゼロ、正、負のいずれかである。

- 1.  $\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0$ の場合は $\sum_{i=1}^{n} Q'_i = 0$ となり、R も元の状態に戻るので C は可逆サイクルである。
- 2.  $\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} > 0$ の場合は $\sum_{i=1}^{n} Q'_i > 0$ となるが、この場合は $C, C_1, \dots, C_n$ と  $R_1, \dots, R_n$ を合わせた合成系は、Rから正の熱量を受け取り他 に何の変化も残さないですべて仕事に変えているのでケルビンの原 理に反する。
- 3.  $\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} < 0$  の場合は  $\sum_{i=1}^{n} Q'_i < 0$ となるが、これは  $C, C_1, \dots, C_n$ と  $R_1, \dots, R_n$  を合わせた合成系が外部から仕事をなされ、それを 熱に変換して Rに与える状況に相当する。この過程は不可逆過程で ある。なぜならば、もし可逆ならば逆過程がケルビンの原理に反す るからである。

結局、熱力学第二法則は上記の1と3だけを許す。よって、次の不等式が 得られる。

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \le 0 \tag{5.37}$$

いま、 $Q_i$ を微小量と考えて改めて $\delta Q_i$ と書き、系が温度 $T_i$ の熱浴 $R_i$ から 微小な熱量 $\delta Q_i$ を $i = 1, 2, \cdots, n$ と次々と受け取るサイクルを考える。そ のような連続極限では、(5.37)は次のような積分系で書くことができる。

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0 \tag{5.38}$$

ここでサイクルであることから始状態と終状態は一致し、積分も周回積分 となっている。これをクラウジウスの不等式という。ここで、等式は可逆 なサイクル、不等式は不可逆なサイクルに対応する。また、T は系が接す る熱浴の温度であることに注意しよう。

クラウジウスの不等式の導出の際にケルビンの原理を仮定したことを思 い出そう。従って、クラウジウスの不等式は熱力学第二法則が成立するた めに必要条件 (第二法則よりも弱い条件) であると言える。

#### 5.6 エントロピー

クラウジウスの不等式 (5.38) によれば、可逆なサイクルに対して (5.38) の等式が成立するので、この場合、積分

$$S := \int_0^1 \frac{\delta Q}{T} \tag{5.39}$$

は $0 \rightarrow 1$ の途中の経路によらない。実際、(5.38)の周回積分の積分路を 図 5.9 のように $0 \rightarrow A \rightarrow 1 \rightarrow B \rightarrow 0$ とすると、この積分路がゼロの時 は、積分路 $0 \rightarrow A \rightarrow 1$ に沿った積分と $0 \rightarrow B \rightarrow 1$ に沿った積分は等し くなる。



図 5.9: 積分路 0  $\rightarrow$   $A \rightarrow$  1  $\rightarrow$   $B \rightarrow$  0 に沿った周回積分がゼロの時は、 積分路 0  $\rightarrow$   $A \rightarrow$  1 に沿った積分と積分路 0  $\rightarrow$   $B \rightarrow$  1 に沿った積分は等 しい。 従って、始状態0を固定すると*S*は系の平衡状態1によって決まる。この量をエントロピーという。*S*=0となる基準となる状態0は熱力学第3 法則によって決められるが、当面任意のままで差し支えない。

2つの熱平衡状態1と2のエントロピーの差 $S_1 - S_2$ は1と2を準静的 過程で結ぶ経路に沿って $\delta Q/T$ を積分することによって得られる。

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$
 (途中の経路は準静的過程) (5.40)

ここで、右辺の積分が始状態と終状態のみに依存し、途中の経路によらな いということは、 $\delta Q/T$ が完全微分であることを意味している。すなわち、

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\vec{\eta} \not\equiv} \tag{5.41}$$

2 つの状態1と2を含むサイクルで、1→2を不可逆に、2→1を可逆 に選ぶと、(5.38)と(5.40)より

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}}_{\text{T} \vec{\texttt{H}} \vec{\texttt{H}}} + \underbrace{\int_{2}^{1} \frac{\delta Q}{T}}_{\vec{\texttt{H}} \vec{\texttt{H}}} = \underbrace{\int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}}_{\text{T} \vec{\texttt{H}} \vec{\texttt{H}}} + S_1 - S_2 < 0 \qquad (5.42)$$

これから

$$S_2 - S_1 > \underbrace{\int_1^2}_{\pi \tau \exists \check{\mathcal{B}}} \frac{\delta Q}{T} \tag{5.43}$$

が得られる。特に、系が孤立している場合や断熱している場合は右辺はゼ ロなので

$$S_2 - S_1 > 0 \tag{5.44}$$

となり、孤立系または断熱系が不可逆過程をすると、その系のエントロ ピーは必ず増大する。これは、エントロピー増大の法則とよばれる。

(5.43) は1と2の間の状態変化が無限小の場合は

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{5.45}$$

と書ける。この不等式は、系が温度がTの熱浴から微小な熱量 $\delta Q$ を受け 取って不可逆過程を行うとき、系のエントロピーの変化dSは $\delta Q/T$ より も大きくなることを示している。(5.45)はサイクルでない任意の過程に対 して成立する有用な不等式である。 (5.43)の例として、図 5.10のように比熱がCで温度が $T_1$ 物体を温度が $T_2$ の熱源に接触させ、固体の温度が $T_2$ になるまでの過程を考える。



図 5.10: 比熱がCで温度が $T_1$ の物体を温度が $T_2$ の熱源に接触させると物体の温度は最終的には $T_2$ になる。

(5.43)の右辺は $\delta Q = CdT$ であることに注意すると

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{C}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dT = C \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$
(5.46)

が得られる。他方、(5.43)の左辺は系が温度 *T*<sub>1</sub> から *T*<sub>2</sub> まで準静的に変化 した場合に

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$
(5.47)

ここで、ln は底がネイピア数 e = 2.71828 · · · の自然対数である。関数

$$f(x) := \ln x - \frac{x - 1}{x} \tag{5.48}$$

 $if x > 0 \circ f(x) \ge 0$  (等号成立はx = 1) であることに注意すると、

$$S_2 - S_1 \ge \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T_2} \tag{5.49}$$

であることがわかる。



図 5.11: 温度が $T_1$ と $T_2$ の質量が同じ同種類の物質を接触させると、熱平 衡状態では両者の温度は共に $T_3 = (T_1 + T_2)/2$ となる。 次に、図 5.11 にように温度が  $T_1 \ge T_2$ の同じ種類で質量も同じ物質を熱接触させる場合を考える。この時両者の温度は最終的に  $T_3 = (T_1 + T_2)/2$  となる。それぞれの物質の比熱を C とすると、熱接触させることによる 全系のエントロピーの増分は

$$\Delta S = C \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} + C \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \ge 0$$
(5.50)

であることがわかる。等号が成立するのは $T_1 = T_2$ の場合であり、それ 以外は $\Delta S > 0$ である。これは、孤立系のエントロピーが増大する例で ある。

可逆過程ではエントロピーの変化 dS は系に加えられた熱量  $\delta Q$  を絶対 温度で割った量で与えられる。

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{5.51}$$

熱はミクロな自由度のランダムな運動エネルギーであると述べた。温度は その平均的なエネルギーに比例することを思い出すと(エネルギー等分配 則)、エントロピーはランダムに熱運動している自由度の数を与える目安 になることがわかる。

#### 5.7 ボルツマンの原理: エントロピーと情報

一般に系が取りうる状態の数が W の場合のエントロピーS は

$$S = k_{\rm B} \ln W \tag{5.52}$$

で与えられる。これをボルツマンの原理という。エントロピーが状態数の 対数で与えられる理由は、エントロピーが示量変数であるからである。例 えば、中央の壁で2つに区切られた箱に N 個の粒子をランダムに配置す る状態の数は  $W = 2^N$  である。従って、そのような系のエントロピーは  $S = Nk_{\rm B} \ln 2$  で与えられ、粒子数 N に比例する。1 粒子当たりのエント ロピーは  $k_{\rm B} \ln 2$  である。一般に、粒子が d 個の配置を取りうる場合の1 粒子当たりのエントロピーは  $k_{\rm B} \ln d$  である。

ボルツマンの原理 (5.52) は熱平衡状態における熱力学的なエントロピー (左辺) をミクロな状態の数 (右辺) と結びつける関係式を与え、ミクロな 観点から熱力学的性質を議論する学問である統計力学の基礎となる原理で ある。熱力学を議論する際にはあらわには必要ないが、熱力学第三法則を ミクロな観点から理解する助けになる。これについては8章で議論する。 ボルツマンの原理はエントロピーと情報量の関係についても重要な示唆 を与える。これを議論するために、2つに区切られた箱に粒子が1個入っ ている場合を考えよう。粒子はどちらの箱に入っているかわからない場合 は、この系はエントロピー $k_{\rm B}\ln 2$ を持っていると言える。いま、箱を開 けて観測すると、粒子は左右の箱のどちらにいるかが確実にわかるのでエ ントロピーは  $-k_{\rm B}\ln 2$ だけ減少してゼロとなる (W = 1 なので)。この場 合、観測者は粒子がどちらの箱にいるかという情報を獲得したと言える。 その時の情報量は減少したエントロピーの反対符号の  $\ln 2$ で与えられる (情報理論では  $k_{\rm B} = 1$ )。これをシャノン情報量という。このように、エ ントロピーと情報量は互いに反対符号の関係にある。

# 第6章 自由エネルギー

熱力学の第二法則によると、熱を100%仕事に変換することはできない (第二種永久機関は存在しない!)。ミクロに見ると、熱は原子や分子のラ ンダムな運動である。系の熱エネルギーはランダムな運動のエネルギーの 総和であるが、多数の粒子がばらばらに動いているためにそこから効率よ くエネルギーを取り出すことができないのである。多数の人が一致協力し て行動すると大きな力になるが、ばらばらに行動するとそうはならないこ とに似ている。

それでは、一般に、熱平衡状態からどれくらいのエネルギーを「自由 に」仕事として取り出せるのかという疑問が湧く。その答えが自由エネル ギーである。自由エネルギーは熱力学における状態量であり、化学反応を 含めた熱力学的操作において系がなしうる最大の仕事量を与える。熱平衡 の条件(=自由エネルギーが最小になる条件)や系が自発的に変化する方 向(=自由エネルギーが減少する方向)を与えるなど熱力学において基本 的な役割を果たす。

温度が一定でも、体積一定で操作をするのか、圧力一定で操作をするの かで取り出せる仕事量は異なる。従って、操作をする際に一定にとる物理 量に依存して、いろいろな自由エネルギーが存在する。具体的には、内部 エネルギー E、ヘルムホルツの自由エネルギー F、ギブスの自由エネル ギーG、そして、エンタルピー H の4種類が存在する。これらは熱平衡 状態における系の熱力学的性質を記述する基本量であり、熱平衡状態の関 数という意味で熱力学ポテンシャルともよばれる。本章では、様々な自由 エネルギーを導入し、その意義(使い方)や相互の関係(これらは互いに ルジャンドル変換で結ばれている)について述べる。

#### 6.1 内部エネルギー

熱力学の第一法則によると、内部エネルギーの変化 *dE* は系に外部から 加えられた熱量 *δQ* と仕事 *δW* の和である。

$$dE = \delta Q + \delta W \tag{6.1}$$

準静的過程では (5.41) より  $\delta Q = T dS$  であり、また、圧力が一定値 p に 保ちながら系の体積が dV だけ変化すると  $\delta W = -p dV$  なので

$$dE = TdS - pdV \tag{6.2}$$

が得られる。これから

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \tag{6.3}$$

(6.2) を 3 変数 *E*,*S*,*V* の変化量 *dE*,*dS*,*dV* の間の関係式とみなすと、このうち 2 変数が独立に変化できる。そこで、(6.2) で *S* を *E*,*V* の関数とみなすと

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \tag{6.4}$$

と書ける。これから

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \tag{6.5}$$

が得られる。

#### 6.2 エンタルピー

実験では体積を一定に保つよりも圧力を一定に保つ方が便利な場合が多い。そこで (6.2) で右辺の変数を *S*,*V* から *S*,*p* に変換することを考える。

$$d(pV) = pdV + Vdp \tag{6.6}$$

を (6.2) に加えると

$$d(E+pV) = TdS + Vdp \tag{6.7}$$

となり、望み通り右辺は*S*, *p*の関数となっている。そこで、

$$H := E + pV \tag{6.8}$$

を定義して、これをエンタルピー (enthalpy) と呼ぶ。エンタルピーの全 微分は (6.7) より

$$dH = TdS + Vdp \tag{6.9}$$

で与えられる。これから

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \tag{6.10}$$

が得られる。(6.8)の変換は数学ではルジャンドル変換と呼ばれる。

(6.9) より圧力一定の条件では dH = TdS である。さらに、準静的過程 では右辺は外部から系に与えられた熱量  $\delta Q$  に等しい。従って、圧力一定 下で系が外部から熱を受け取るとエンタルピーはその分だけ増加し、放出 する熱量と同じ量だけ減少する。例えば、圧力一定の条件で行われる化学 反応において、系から外部へ放出される熱量は反応熱と呼ばれるが、これ はエンタルピーの減少量に等しい。この例のように、エンタルピーは物質 の発熱や吸熱を議論する際に便利な熱力学的ポテンシャルである。エンタ ルピーの語源はギリシャ語のエンタルポー(温まる)に由来する。

#### 6.3 ヘルムホルツの自由エネルギー

次に、体積と温度を独立変数とする自由エネルギー F を考えよう。F はヘルムホルツの自由エネルギーと呼ばれる。この目的のためには、(6.2) で変数を S から T へ変換する必要がある。この目的のため

$$d(TS) = TdS + SdT \tag{6.11}$$

を (6.2) から差し引くと

$$d(E - TS) = -SdT - pdV \tag{6.12}$$

が得られる。そこでヘルムホルツの自由エネルギーを

$$F := E - TS \tag{6.13}$$

で定義すると (6.12) より

$$dF = -SdT - pdV \tag{6.14}$$

が得られる。これから

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$
 (6.15)

が得られる。この2つ目の式を(6.13)に代入すると

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} = -T^{2}\left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T}\right)_{V}$$
(6.16)

この関係式を用いるとヘルムホルツの自由エネルギー F から内部エネル ギー E を直接計算することができる。これをギブスーヘルムホルツの式 という。また、(6.13) は E と F を関係づけるルジャンドル変換である。

ヘルムホルツの自由エネルギーは統計力学における基本量である分配関 数 Z から直接計算できる量 ( $F = -k_{\rm B}T \ln Z$ 、 $k_{\rm B} = 1.38 \times 10^{-23}$ J·K はボ ルツマン定数) であり、相転移などを議論する際にも重要な役割を果たす。

#### 6.4 ギブスの自由エネルギー

ギブスの自由エネルギー*G*は圧力*p*と温度*T*を独立変数とする熱力学 関数である。(6.14)で独立変数を*V*から*p*へ変換するために(6.6)を両辺 に加えると

$$d(F + pV) = -SdT + Vdp (6.17)$$

が得られる。そこで

$$G := F + pV \tag{6.18}$$

を導入すると

$$dG = -SdT + Vdp \tag{6.19}$$

となる。これから

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{6.20}$$

が得られる。(6.8)より

$$H = F + TS + pV = G + TS \tag{6.21}$$

これに (6.20) の 2 番目の式を代入すると

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p \tag{6.22}$$

が得られる。これをギブスーヘルムホルツの式という。

実験的観点からは体積を制御するよりも圧力を制御する方が容易な場合が多いので、ギブスの自由エネルギーがよく使われる。特に、等温等 圧下で体積変化が無視できるような化学反応や電池のような電気化学反応を調べる際に有用である。反応の方向はギブスの自由エネルギーが減 少する方向であり、それが極小値を取る条件が熱平衡の条件である。特 に、1 粒子当たりのギブスの自由エネルギーは化学ポテンシャルを与える ( $\mu = G/N$ 、N は全粒子数)。

#### 6.5 ラッキー SEVen の図式

4種類の自由エネルギーはいずれも系の熱平衡状態によって決まる。これら熱力学関数の全微分の表式(6.2)、(6.9)、(6.14)、(6.19)を再現する便利な「ラッキー SEVen の図式」を紹介しよう。

$$\begin{array}{c|ccc} S & E & V \\ H & F \\ p & G & T \end{array}$$

図 6.1: ラッキー SEVen の図式。縦線の右側の変数の微分量にはマイナス 符号をつける。

図 6.1 でまずラッキー SEVen のSEVと書く。それから、真ん中の E から出発してアルファベット順に E, F, G, H と正方形の各辺の中点に時 計回りで書く。残りの右下と左下の角には対角線上のエントロピー S に 対応する T、体積 V に対応する p を書く。各辺の真ん中の量が熱力学的 関数であり、その両側は対応する変数である。更に、右端(縦線の右側) の変数の微分量に対してはマイナス符号をつける。こうして

$$dE = TdS - pdV \tag{6.23}$$

$$dF = -SdT - pdV \tag{6.24}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{6.25}$$

 $dH = TdS + Vdp \tag{6.26}$ 

が得られる。また、これらの式を互いに見比べて両辺に *d*(*TS*) あるいは *d*(*pV*) を足したり引いたりすることによってお互いに移り変わることがわ かる。こうして、異なる熱力学関数を結びつけるルジャンドル変換

$$E = F + TS \tag{6.27}$$

$$F = G - pV \tag{6.28}$$

$$G = H - TS \tag{6.29}$$

が得られる。

#### 6.6 マクスウェルの関係式

(6.23)の右辺の第一項も第二項もそれぞれ個別にはある関数 f の全微 分 df にはなっていない。熱力学第一法則は両者の和が内部エネルギー Eの全微分 dE であることを主張している。これは非常に強い主張で、その ためには温度 T と圧力 p の間に特別な関係式が成立している必要がある。 同様なことは (6.24)、(6.25)、(6.26) に対しても言える。(6.23)-(6.26) の 右辺が全微分であることを保証している関係式をマクスウェルの関係式という。

マックスウェルの関係式は数学的には解析関数を2つの変数で微分する 際に微分の順序によらないという性質に基づいて導かれる。まず、内部エ ネルギーについては (6.3) より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{6.30}$$

が得られる。両辺は共に $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}$ に等しいことがわかる。エンタルピーについては (6.10) より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p} \tag{6.31}$$

が得られる。ヘルムホルツの自由エネルギーについては (6.15) より

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{6.32}$$

最後に、ギブスの自由エネルギーについては (6.20) から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{6.33}$$

が得らえる。これらは図 6.2 のようにまとめられる。



図 6.2: マクスウェルの関係式。2 重線で結ばれた示量変数と示強変数の 間の微分にはマイナス符号をつける。

マクスウェルの関係式は、(6.23)-(6.26)の右辺が全微分であることを保 証している。言い返ると、*dE*,*dF*,*dG*,*dH*が積分可能であり、積分して得 られる熱力学ポテンシャル*E*,*F*,*G*,*H*が平衡状態のみの関数であり、その 平衡状態に至る途中の経路によらない量であることを保証している。

56

#### 6.7 熱力学関数の具体的な表式

熱力学関数は比熱や体積膨張率という物理量を用いて表すことができる。まず、定積比熱 *C<sub>V</sub>* と定圧比熱 *C<sub>p</sub>* はそれぞれ内部エネルギーとエン タルピーの温度変化を与えることに注意しよう。これから、

$$E = E_0 + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = E_0 + \int_{T_0}^T C_V dT \qquad (6.34)$$

$$H = H_0 + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT \qquad (6.35)$$

ヘルムホルツとギブスの自由エネルギーはそれぞれ F = E - TS とG = H - TS なのでエントロピー S を求める必要がある。 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ より  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$ を積分すると

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT + f(p)$$
(6.36)

が得られる。ここで、f(p) は圧力 p の  $f(p_0) = 0$  を満足する任意の関数である。これを求めるために、(6.36) の両辺を温度を一定にして p で微分すると

$$\frac{df}{dp} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\beta_V V \tag{6.37}$$

ここで2番目の等式を導く際にマクスウェルの関係式 (6.33) を用いた。3 番目の等式は体積膨張率の定義式 (4.28) を用いた。両辺を *p* について積 分して *f*(*p*<sub>0</sub>) = 0 を用いると

$$f(p) = -\int_{p_0}^p V\beta_V dp \tag{6.38}$$

が得られる。これを (6.36) に代入すると

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_0}^p V \beta_V dp$$
 (6.39)

が得られる。こうして、すべての熱力学的関数は比熱と体積膨張率を用いて表わすことができる。特に、理想気体の場合は (6.38) に理想気体の状態方程式 pV = nRT を代入して

$$f(p) = -nR\ln\frac{p}{p_0} \tag{6.40}$$

となるので理想気体のエントロピーは

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - nR \ln \frac{p}{p_0}$$
(6.41)

で与えられる。

エントロピーの原点 S<sub>0</sub> が不定定数として残るが、それは熱力学第三法則によって決定される。

# 第7章 様々な応用例

#### 7.1 状態方程式

熱力学第0法則の章で、熱平衡状態では圧力pと体積Vのある関数 f(p,V)が存在して、それが熱平衡状態に対応したある一定値を取るとい うことを述べた。また、その値は、互いに熱平衡状態にある2つの系で同 じ値を取り、この「一定値」を温度目盛りに用いることができることを述 べた。そこで、それを絶対温度Tにとると関係式

$$f(p,V) = T \tag{7.1}$$

が得られる。これを状態方程式 (equation of state) という。状態方程式は 物質に固有の熱力学的関係式であり、物質ごとに f(p, V) の具体的な関数 形が与えられる。理想気体の状態方程式は、pV = nRT である。方程式 (7.1) をp に関して解いた式を

$$p = p(T, V) \tag{7.2}$$

と書こう。両辺の全微分を取ると

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \tag{7.3}$$

が得られる。ここで、体積Vを一定に保つとdV = 0であるので

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{7.4}$$

となる。体積一定という条件での偏微分したことを明記するために括弧の 右下に V をつけた。これから

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} \tag{7.5}$$

が得られる。他方、圧力が一定という条件下では dp = 0 なので、(7.3) から

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{7.6}$$

となる。圧力一定という条件を明示するためにつけた最後の項の括弧に下 付き添え字 p をつけた。右辺の第一項に (7.5) を代入すると

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \tag{7.7}$$

が得られる。左辺を見ると偏微分の積は1になるような気がするが、実際 には状態方程式の制約のために-1となる。

#### 7.2 ジュールの法則

4.5.1 節で理想気体が満足すべき性質として要請された、「理想気体の内 部エネルギーが温度のみに依存し、体積には依存しない」というジュール (Joule)の法則を導こう。まず、(6.23)式 (dE = TdS - pdV)の両辺を温 度一定という条件で体積 V に関して微分すると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \tag{7.8}$$

これにマクスウェルの関係式 (6.32) を代入すると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{7.9}$$

が得られる。右辺に理想気体の状態方程式 p = nRT/V を代入すると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - p = 0 \tag{7.10}$$

となり、ジュールの法則が得られる。

#### 7.3 マイヤーの関係式の一般化

4.6.3 節で導いた理想気体の定圧比熱  $C_p$  と定積比熱  $C_V$  の間に成立する マイヤーの関係式  $C_p - C_V = nR$ を理想気体以外の場合に一般化しよう。 (4.29) 式の右辺の  $C_V$  を左辺に移項すると

$$C_p - C_V = \beta_V V \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right]$$
(7.11)

となる。ここで

$$\beta_V := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{7.12}$$

#### 7.4. ジュールの気体の自由膨張の実験

は体積膨張率である。(7.11)の右辺に(7.9)を代入すると

$$C_p - C_V = \beta_V V T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{7.13}$$

右辺に (7.6) を代入すると

$$C_p - C_V = -\beta_V V T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\beta_V V T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$
(7.14)

ここで、最後の等式を得る際に (7.5) と類似の式を使った。右辺の分子は (7.12) より  $\beta_V V$  に等しい。分母は等温圧縮率

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \tag{7.15}$$

を用いて表される。こうして、求めたい式

$$C_p - C_V = \frac{\beta_V^2 V T}{\kappa_T} \tag{7.16}$$

が得られる。特に、理想気体の場合は状態方程式 pV = nRT を代入すると

$$\beta_V = \frac{1}{T} \tag{7.17}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \tag{7.18}$$

が得られる。これらを (7.16) に代入するとマイヤーの関係式  $C_p - C_V = nR$ が再び得られる。

### 7.4 ジュールの気体の自由膨張の実験

4.5.2 節で議論したジュールの自由膨張の実験を再び考察しよう。図 7.1 のように断熱壁で囲まれた箱に封入された気体を考える。はじめは、しき いの左側に体積が $V_1$ 、温度が $T_1$ の気体が入っており、右側は真空とする。 しきいを取り除くと気体は箱全体へ膨張するが、その後の体積を $V_2$ 、温 度を $T_2$ とし、膨張による温度変化を考察しよう。

膨張前		
$V_{1}, T_{1}$	真空	
膨張後 断熱壁		
$V_{2}, T_{2}$		

図 7.1: ジュールの気体の自由膨張の実験。断熱壁で囲まれた箱の左に封 入された気体が、しきいを取り除くことによって箱全体に膨張し、気体の 温度が *T*<sub>1</sub> から *T*<sub>2</sub> へ変化する。

気体は断熱壁に囲まれているので膨張の過程で内部エネルギー E は保存されるので

$$T_2(E, V_2) - T_1(E, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E dV$$
 (7.19)

熱力学第一法則 dE = TdS - pdV で dE = 0 と置けば

$$pdV = TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$
(7.20)

となり、これから

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \tag{7.21}$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \tag{7.22}$$

が得られる。最後の等式では定積比熱の表式

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{7.23}$$

を用いた。(7.22)から

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{p - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{C_V} \tag{7.24}$$

が得られる。右辺にマクスウェルの関係式 (6.32):  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を用いると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V} \tag{7.25}$$

が得られる。これを (7.19) に代入することにより気体の自由膨張の際の 温度変化を知ることができる。特に、理想気体の場合は pV = nRT なの でこれを (7.25) の右辺に代入すると0になる。従って、(7.19) から理想気 体の自由膨張による温度変化はないと再び結論できる。

#### 7.5 ジュール・トムソンの実験

ジュールとトムソンは、図 7.2 に示したように細孔せんの左側から圧力 が  $p_1$  と温度が  $T_1$  の気体を定常的に流し込み、右側から圧力が  $p_2$  と温度 が  $T_2$  の気体が定常的に流出する状況を考えた。そして、 $p_1 > p_2$  として、  $p_2$  の関数として  $T_2$  がどのように変化するかを考察した。





図 7.2: ジュール・トムソンの実験。断熱的な木綿の細孔せんを通じて左か ら右側へ気体が定常的に流れる状況を考える。左側の圧力と温度は $p_1, T_1$ 、 右側は $p_2, T_2$ で $p_1 > p_2$ と仮定する。

断熱過程なので  $\delta Q = TdS = 0$  である。従って、熱力学第一法則 dE = TdS - pdV で dS = 0 とおく dE = -pdV となる。せんの左右では圧力が 一定であることに注意すると

$$0 = dE + pdV = d(E + pV) = dH$$
(7.26)

が得られる。従って、気体がせんを通過する前後でエンタルピー H が一定に保たれている。以下ではエンタルピーがせんの内部でも一定に保たれていると仮定する。(6.26) より dH = TdS + Vdp なので dH = 0 とおくと、せんの内部での圧力変化とエントロピーの変化は次の関係式で結ばれている。

$$-Vdp = TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \qquad (7.27)$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + C_p dT \tag{7.28}$$

これから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} = -\frac{V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T}}{C_{p}}$$
(7.29)

が得られる。右辺でマクスウェルの関係式 (6.33) を用いると

$$\mu := \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} - V}{C_{p}}$$
(7.30)

が得られる。この量はジュール・トムソン係数と呼ばれる。(7.30) を用い ることで温度差 *T*<sub>2</sub> – *T*<sub>1</sub> は

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \tag{7.31}$$

と評価できる。ジュールトムソン係数は温度変化する。気体の場合、 $\mu = 0$ となる逆転温度  $T_i$ (inversion temperature)よりも低温側で $\mu > 0$ 、高温 側で $\mu < 0$ である。例えば水素の逆転温度は  $T_i \simeq 200$ K、ヘリウムは  $T_i \simeq 43$ K であるなので室温では $\mu < 0$ である。従って、図 7.2 のような状 況では圧力が低い右側で温度が上がる。しかし、 $T_i$ よりも低温では $\mu > 0$ なので温度は下がる。この性質は気体を液化する際に使われる。実際、カメリング・オネスはこの方法を使ってヘリウムの液化に成功し、それが超 流動や超伝導の発見につながった。室温で $\mu > 0$ の気体を用いれば、圧力 を下げることで温度を下げることができる。この原理は冷凍機などに応用 できる。

### 7.6 ギブスのパラドックス

図 7.3 のように、箱の仕切の左右に同じ圧力pと温度Tを有する2種類の理想気体が入っているとする。左右の箱の体積をそれぞれ $V_1$ 、 $V_2$ 、気体のモル数を $n_1$ 、 $n_2$ とする。壁を取り払うと、2種類の気体は混合する。この混合に伴うエントロピーの変化を考えよう。

64



図 7.3: ギブスのパラドックス。上: 仕切りで区切られた容器の左側に体 積が $V_1$ の $n_1$ モルの理想気体、右側に体積が $V_2$ の $n_2$ モルの理想気体が 入っている。圧力pと温度Tはどちらの気体も等しいとする。下: 仕切り を取り去ると2つの気体は一様に混合される。下の箱の大きさは拡大して いるだけで全体の体積は上と同じものとする。

壁を取り去る前の左右の気体の圧力は共に p なので、壁を取り去った後 のそれぞれの気体の気圧は

$$p_1 = \frac{V_1}{V}p, \quad p_2 = \frac{V_2}{V}p$$
 (7.32)

で与えられる。等温膨張のエントロピーの変化  $\Delta S$  は (6.41) の最後の項 によって与えられるので

$$\Delta S = -n_1 R \ln \frac{p_1}{p} - n_2 R \ln \frac{p_2}{p} \tag{7.33}$$

$$= n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2} > 0 \tag{7.34}$$

となり、エントロピーは増大する。これを混合のエントロピーという。特 に、 $V_1 = V_2 = V/2$ の場合は $n := n_1 + n_2$ とおくと

$$\Delta S = nR\ln 2 \tag{7.35}$$

となり、混合のエントロピーは気体の種類によらない。

この一方で、左右の箱の気体が同じ種類の場合は混合してもエントロ ピーは変化しないはずである。これは気体の差が無限小でも有限の混合の エントロピーが生じることを意味している。これをギブスのパラドックス という。パウリは「2種類の気体の差異を連続的に零に近づける、という ことが許されないものであることが分かろう(このことは量子論において 重要である)」と述べている。

多くの教科書ではギブスのパラドックスは量子論によってはじめて解決 されると書かれているが、これは正しくない。正確には、考えている実験 的設定で2つの気体が区別できる場合はエントロピーは実際に増加し、実 験的に区別できない状況ではエントロピーは増加しないのである。つま り、区別できるできないという問題は量子レベルで区別できるかどうかで はなく、操作論的 (operational) に区別できるかどうかによって決められ るものなのである。従って、与えられた実験状況では2種類の気体の差が 無限小にならなくても実験精度以下になった時点でエントロピーの増加は ゼロになる。熱力学の可逆性も同様に(すなわち、操作論的な意味で)解 釈すべきである。そして、同じ実験精度の範囲内で議論する限り熱力学は 無矛盾(コンシステント)である。熱力学が様々なレベルで成立する普遍 性を有しているゆえんである。

以上のように、何が測定でき何が測定できないかという実験的状況を 与えると、それに応じて測定で識別できる熱力学的状態の集合が定まる。 ミクロに見て異なっている状態も与えられた測定装置が識別できない状態 は同じ熱力学的状態に分類される。そして、その状態に対してはエントロ ピーは同じ値になる。逆に、ミクロに見て同じ状態であっても、測定の仕 方が異なれば得られるエントロピーの値も一般には異なる。

一般に、熱力学を議論する際には初めにどんなマクロ変数で系を記述す るかを決定しなければならず(圧力なのか体積なのか、など)、それによっ てエントロピーの値も異なる。同じことは、エントロピーの概念を用いて 定式化される熱力学第二法則やそれに基づく「不可逆性」や「時の矢」と いう概念についても当てはまる。「時の矢」が一方向なのか可逆的なのか は一般にそれを判断する観測量と測定精度に依存するのである。ギブスの パラドックスが「パラドックス」に見えるのはエントロピーが系のミクロ な性質であると誤解したことによるのであり、熱力学の本来の立場である 操作論的な立場に立ち戻るとパラドックスは存在しないことが理解できる であろう。

### 第8章 熱力学第三法則

エントロピーは (6.36) 式のように、ある基準となる温度 *T*<sub>0</sub> における値 *S*<sub>0</sub> が熱力学第二法則の枠内では決まらない。それを定めるのが熱力学第 三法則である。

### 8.1 熱力学第三法則の諸表現

5.6節で議論したように、エントロピーは物理的にはランダムに熱運動 できる自由度の数の目安を与えている。従って、ランダムな熱運動がなく なる絶対零度ではエントロピーはゼロになると期待される。実際には、図 8.1のように、絶対零度で完全結晶のエントロピーは0になるが、ガラス や合金のような不完全結晶では一般に0にならず、ゼロでない一定値を取 る。これを残留エントロピーという。これらから、熱力学第三法則は次の ようにまとめることができる。

閉じた系のエントロピーは絶対零度で一定値をとる。

プランク (Max Planck) は同じ内容を次のように定式化した。

 $S_0 := \lim_{T \to 0} S$  は物質に固有の定数である。



図 8.1: A. 完全結晶は絶対零度で原子が規則正しく配列し、基底状態の縮 退度はd = 1であり、エントロピーは $S_0 = 0$ になる。B. 不完全結晶では 絶対零度でも原子は複数の配置をとり、縮退度はd > 1となり、残留エン トロピー $S_0 = k_B \ln d > 0$ をもつ。 絶対零度における物質の状態を基底状態という。絶対零度のエントロ ピーは基底状態の数がどれくらいあるかの指標となっている。エネルギー が同じ状態の数を縮退度 (縮重度、degeneracy) というが、絶対零度のエ ントロピー S<sub>0</sub> は基底状態の縮退度 d とボルツマンの公式 (5.52) より

$$S_0 = k_{\rm B} \ln d \tag{8.1}$$

で結ばれている。ここで、 $k_{\rm B} = 1.38 \times 10^{-23} \, {\rm J/K}$ はボルツマン定数である。特に、絶対零度において基底状態がただ一つ (縮退がない)場合のエントロピーはゼロになる。図 8.1A の完全結晶の場合がそれに相当している。

今、等温過程で結ばれている2つの状態1と2の内部エネルギーの差を  $\Delta E$ 、ヘルムホルツの自由エネルギーの差を $\Delta F$ と書こう。

$$\Delta E := E_1 - E_2, \ \Delta F := F_1 - F_2, \ \Delta F = \Delta E - T\Delta S \tag{8.2}$$

絶対零度 (T = 0) では  $\Delta F = \Delta E$  であるが、 $\Delta S = S_1 - S_2$  の値は決まら ない。これに対して、ネルンスト (W. Nernst) は  $\Delta S$  が絶対零度でゼロに なることを要請した。

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = \lim_{T \to 0} (S_1 - S_2) = 0 \tag{8.3}$$

これをネルンストの熱力学第三法則という。これは、絶対零度でエントロ ピーが物質に固有の一定値を取るというプランクの熱力学第三法則とコン システントである。(8.3) から次のことが結論できる。

絶対零度において、化学的に一様な系の任意の等温過程はエ ントロピーの変化を伴わずに行われる。

#### 8.2 絶対零度への到達不可能性

系の温度を下げる一つの方法は断熱過程で系のパラメータ X を変化さ せて外部へ仕事をすることである。そうすると、系は自分自身の熱エネル ギーを外部へ行う仕事に転換することになり、その結果、温度は下がる。 X は例えば系の体積である。断熱過程で気体の体積を膨張させると系の 温度は下がることを思い出そう。断熱過程で外部へ仕事をする際に変化さ せるパラメータを X とする。エントロピーを温度 T と X の関数とみなす と、パラメータ X を X<sub>1</sub> から X<sub>2</sub> へ変化させる断熱過程ではエントロピー は一定なので

$$S(X_1, T) = S(X_2, T - \Delta T)$$
 (8.4)

が得られる。ΔT はこの断熱過程における系の温度の減少分である。

図 8.2 に示されているように、エントロピー*S*を一定に保ちつつ外部パ ラメータ *X* の値を  $X_2$  から  $X_1$  へと変化させることによって物質の温度を 下げる過程を考える。熱力学第三法則 (8.3) によると、そのような過程で 結ばれた 2 つの状態曲線は A ではなく B のように *T* = 0 で交わらなけれ ばならない。これから、*S* が一定の断熱過程と*T* が一定の等温過程を有 限回繰り返すだけでは絶対零度に到達できないことがわかる。これをネル ンストの定理という。



図 8.2: 熱力学第三法則によると、2 つのエントロピー曲線は絶対零度で 交わらなければならないので、A ではなく必ず B のようになる。実際、A の場合は絶対零度で  $S(T, X_2) - S(T, X_1)$  はゼロにならず (8.4) に矛盾す る。他方、B の場合は、 $S(T, X_2) - S(T, X_1)$  は漸近的にゼロに近づくが そのためには無限回の操作が必要であり、有限回の断熱操作と等温操作で は絶対零度に到達できない。これをネルンストの定理という。

#### **8.3** 比熱と体積膨張率の*T*→0での振る舞い

熱力学第三法則から比熱や体積膨張率の $T \to 0$ での振る舞いを一般的 に議論できる。まず、絶対零度でエントロピーがゼロになる純粋な物質の 場合は $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ より

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \tag{8.5}$$

右辺の積分が $T \rightarrow 0$ で収束するためには

$$\lim_{T \to 0} C_p = 0 \tag{8.6}$$

でなければならないことがわかる。

次に、体積膨張率 βV を考える。マクスウェルの関係式より

$$\beta_V := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \tag{8.7}$$

右辺の Sに (8.5) を代入すると

$$\beta_V = -\frac{1}{V} \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \frac{dT}{T}$$
(8.8)

ここで

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \tag{8.9}$$

となる。右辺の最後の等式を得る際にマクスウェルの関係式を用いた。こ れを (8.8) に代入すると

$$\beta_V = \frac{1}{V} \int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dT = \frac{1}{V} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]_{T=0}^{T=T}$$
(8.10)

右辺は  $T \rightarrow 0$  で消えるので、体積膨張率は絶対零度で 0 になることがわ かる。このことと (7.16):  $C_p - C_V = \beta_V^2 V T / \kappa_T$  を組み合わせると

$$\lim_{T \to 0} C_p = \lim_{T \to 0} C_V = 0 \tag{8.11}$$

と結論される。 $T \rightarrow 0$ ではマイヤーの関係式 $C_p - C_V = nR$ が成立しないことに注意しよう。古典的な理想気体の理論は低温になると破綻するのである。一般に比熱は図 8.3 に示したように高温で一定値に近づき、低温で量子効果のために 0 に近づく。



図 8.3: 定積比熱の温度依存性。

70

### 第9章 相と相転移

#### **9.1**物質の相と相転移

化学組成と物理的状態が系全体にわたって一様な物質の形態を相 (phase) という。固相、液相、気相が最も一般的な相の分類であるが、同じ固相で あっても、例えば炭素の場合、ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン など様々な相がある。これらは一般に、固体を形成する結晶構造が異なっ ている。物質に加えられる圧力や温度を変えていくと、同じ物質がある相 から別な相へと転移する。これを相転移という。例えば、水分子 H<sub>2</sub>Oの 集団は、温度を上げていくと氷から、水、水蒸気へと相転移する。これら 相転移に伴って物質に吸収・放出される熱を潜熱という。氷などの固体が 水などの液体に溶ける際に必要な熱は融解熱、沸騰に必要な熱は蒸発熱と 呼ばれる。水の融解熱は 6.01kJ/mol、蒸発熱は 49.66kJ/mol である。潜 熱が伴う相転移は、相転移点で内部エネルギーや体積などが不連続に変化 する。これを 1 次相転移という。

ミクロな観点からは、潜熱は物質のミクロな構造を変えるために使われ る。例えば、氷が水に相転移する際には、水分子の水素結合を切るために 潜熱が使われる。また、同じ固相であっても圧力を加えることによって結 晶構造が異なる相へ相転移する場合がしばしばあり、この場合は、分子や 原子を組み替えることによってある結晶構造から別な結晶構造へ変化する ために潜熱が使われる。ダイヤモンドと石墨 (グラファイト) は共に炭素 原子から構成されているが結晶構造が異なっている。これらの間の転移も 1次相転移である。金属と絶縁体の間の相転移も1次相転移である。1次 相転移の際に物理量が不連続に変化するのはこのような物質の構造の変化 のためである。

潜熱を伴わない相転移を2次相転移という。例えば、磁石の温度を上げ ていくと、磁化がだんだんと減少し、ある温度で磁化がゼロになる。この ように2次相転移は連続的に起こる。金属が常伝導状態から超伝導状態へ 変化する相転移や、ヘリウムが低温で超流動状態になる相転移は2次相転 移である。2次相転移の際には、内部エネルギーや体積などは連続的に変 化するが、その微分量である比熱や体積圧縮率などが不連続に変化する。

#### **9.2** 相転移の次数

数学的には相転移の次数は、自由エネルギーの何回微分が不連続になる かで判断できる。1次相転移は体積や内部エネルギーが不連続になると 言ったが、これらは自由エネルギーの1階微分として

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{9.1}$$

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} = -T^{2}\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{V}$$
(9.2)

のように表される。1次相転移の際には右辺の微分に飛び(不連続性)が 生じる。2次相転移の際には、比熱や体積圧縮率が不連続に変化すると 言ったが、実際これらの量は自由エネルギーの2階微分として表される。

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{9.3}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{9.4}$$

(9.3) に (9.2) を代入すると、比熱はヘルムホルツの自由エネルギーの2階 微分であることがわかる。また、(9.4) に (9.1) を代入すると、体積圧縮率 がギブスの自由エネルギーの2階微分であることがわかる。2次相転移の 際にはそれらに飛びが生じる。

どの自由エネルギーの飛びを見るべきかは実験状況による。温度と圧力 を制御する際にはギブスの自由エネルギー、温度と体積を制御する際には ヘルムホルツの自由エネルギーの何次の微分にとびが現れるかで相転移の 次数を知ることができる。

#### 9.3 相転移点における潜熱と体積変化

どの相が実現されるかは与えられた条件下で様々な相の自由エネルギーを比較することによって知ることができる。例えば、圧力と温度を制御する状況を考えよう。この時、比較すべき自由エネルギーはギブスの自由エネルギーG = G(p,T)である。図 9.1 は気体相 (gas phase)と液体相 (liquid phase)の自由エネルギー $G_g \ge G_\ell \ge E$ 力が一定な場合 (a)と温度が一定な場合 (b)について示している。圧力一定の条件下では、温度 $T_c$ よりも高温側で気体相が、低温側で液体相が安定であることを示している。温度が一定の条件では、ある圧力  $p_c$ 以下では気体相が安定だが、それ以上では液体相が安定になる。


図 9.1: 気相と液相のギブスの自由エネルギーの (a) 温度依存性と (b) 圧 力依存性。それぞれの温度や圧力でギブスの自由エネルギーが低い状態が 実現される。

図 9.1 の曲線は上に凸である。これは数学的には曲線の曲率 (2 階微分) が負であることを意味している。実際、図 9.1(a) の場合は

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{9.5}$$

となるが、圧力を一定にして温度を上昇させるとエントロピーは増えるは ずなので、 $(\partial S/\partial T)_p > 0$ であり、したがって曲率は負であることがわか る。同様に、図 9.1(b) の場合は

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{9.6}$$

となるが、温度が一定の条件下で圧力を増すと体積は減るはずなので  $(\partial V/\partial p)_T < 0$ となり、この場合も曲率が負になることがわかる。

さて、図 9.1(a) の曲線の傾きはエントロピーにマイナス符号をつけた 量に等しいので  $(S = -(\partial G/\partial T)_p)$ 、 $T = T_c$ で交差する2つの曲線の傾き の差は液体相から気体相へ相転移する際のエントロピーの不連続な飛び

$$\Delta S = \left(\frac{\partial G_\ell}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_g}{\partial T}\right)_p \tag{9.7}$$

を与える。従って、これに温度  $T_c$ をかけた量  $\Delta Q := T_c \Delta S$  が潜熱(蒸発 熱)を与える。

同様に、図 9.1(b) の曲線の傾きは系の体積を与える  $(V = (\partial G/\partial p)_T)$ ので、 $p_c$  における 2 つの曲線の傾きの差

$$\Delta V = \left(\frac{\partial G_g}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G_\ell}{\partial p}\right)_T \tag{9.8}$$

は気体から液体へ相転移する際の体積の飛びを与えている。

## 9.4 クラウジウスークラペイロンの式

気体相と液体相の相平衡を表す式は

$$G_g(T_c, p_c) = G_\ell(T_c, p_c) \tag{9.9}$$

である。相境界に沿って温度が微小量 *dT<sub>c</sub>* だけ変化すると、圧力も微小量 *dp<sub>c</sub>* だけ変化すると考えられるので、その条件下での気体相と液体相の相 平衡を表す式は

$$G_g(T_c + dT_c, p_c + dp_c) = G_\ell(T_c + dT_c, p_c + dp_c)$$
(9.10)

で与えられる。両辺を微小量 dT<sub>c</sub>, dp<sub>c</sub> について展開して (9.9) を使うと

$$\left(\frac{\partial G_g}{\partial T}\right)_p dT_c + \left(\frac{\partial G_g}{\partial p}\right)_T dp_c = \left(\frac{\partial G_\ell}{\partial T}\right)_p dT_c + \left(\frac{\partial G_\ell}{\partial p}\right)_T dp_c \quad (9.11)$$

が得られる。ギブスの自由エネルギーを温度で微分した量はエントロピー の符号を逆にした量 –*S*、圧力で微分した量は体積*V*なので

$$-S_g dT_c + V_g dp_c = -S_\ell dT_c + V_\ell dp_c \tag{9.12}$$

項を移行すると

$$(V_g - V_\ell)dp_c = (S_g - S_\ell)dT_c$$
(9.13)

となる。そこで、 $\Delta V_c := V_g - V_\ell > 0$ 、 $\Delta S_c := S_g - S_\ell > 0$ を定義すると

$$\frac{dT_c}{dp_c} = \frac{\Delta V_c}{\Delta S_c} \tag{9.14}$$

が得られる。ここで、 $T_c \Delta S_c =: \Delta Q$  は潜熱なので、結局

$$\frac{dT_c}{dp_c} = \frac{T_c \Delta V_c}{\Delta Q} \tag{9.15}$$

が得られる。これをクラウジウスークラペイロンの式 (Clausius-Clapeyron equation) という。

## 9.5 体積を変化させたときの相転移

次に温度が一定という条件下で体積を変化させた場合の相転移を考え よう。この時はヘルムホルツの自由エネルギーがより低い状態が実現され る。ギブスの自由エネルギーの場合とは逆に、ヘルムホルツの自由エネ ルギーを体積の関数として書くと、図 9.2 のように下に凸の曲線が得られ る。これは数学的には曲線の曲率 (2 階微分) が正であることを意味している。実際、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{9.16}$$

であるが、温度を一定にして体積を増加させると圧力は減少するので  $(\partial p/\partial V)_T < 0$ となり、曲率は正である。そこで、そのような自由エネルギーの曲線を 液体の場合  $F_\ell$  と気体の場合  $F_g$  についてプロットすると図 9.2 のように なる。



図 9.2: 気相と液相のヘルムホルツの自由エネルギーの体積依存性。各体 積でヘルムホルツの自由エネルギーがより低い状態が実現される。しか し、A 点と B 点の中間点では両方の曲線よりも下側に共通の接線が引け る。接線上では圧力は一定であり、線分 AB上では気体と液体が共存する。

温度が一定という条件で体積 V を変化させると、それぞれの体積 V に おいてヘルムホルツの自由エネルギーが低い相が実現される。A 点の左 側では液体相が安定であり、B 点に右側では気体相が安定である。ところ が、A 点と B 点の間ではいずれの曲線よりも下側に共通の接線が引ける。 この接線上では傾きが一定なので圧力も一定である。これは A 点(液体 相)から出発して共通接線に沿って右側に行くと B 点では系全体が気体 相になっていることがわかる。これは、A 点と B 点の間では気体と液体 が共存できることを示している。

## 9.6 マクスウェルの等面積則

さて、図 9.2 に対応する、温度が一定の条件下での圧力 p と体積 V の 曲線は等温曲線とよばれ、その具体的な形は系の詳細によるが、大体、図 9.3 のようになる。図 9.2 と同様に、A 点に左側は液体、B 点に右側は気 体、AB間は共存領域である。前節で述べたように、共存領域では圧力が 一定であるが、その圧力 *pc*を求めよう。



図 9.3: 図 9.2 に対応する p - V 曲線。線分 AB 上では気体と液体が共存 する。共存領域の圧力  $P_c$  は曲線と線分 AB で囲まれた 2 つの領域の面積 が等しくなるように定められる。

まず、共存領域では気体と液体のギブスの自由エネルギーは等しいの で、G = F + pVであることに注意すると

$$F_g(V_g) + p_c V_g = F_\ell(V_\ell) + p_c V_\ell \to F_\ell(V_\ell) - F_g(V_g) = p_c(V_g - V_\ell) (9.17)$$

他方、温度が一定の場合は、dF = -pdVなので

$$F_{\ell}(V_{\ell}) - F_{g}(V_{g}) = -\int_{V_{g}}^{V_{\ell}} p(V)dV$$
(9.18)

これから

$$p_{c} = \frac{1}{V_{g} - V_{\ell}} \int_{V_{\ell}}^{V_{g}} p(V) dV$$
(9.19)

であることがわかる。これから *pc* は図 9.3 の影をつけた 2 つの面積が等 しいように定められることがわかる。これをマクスウェルの等面積則と いう。