

# 第1章 序論：熱力学とは何か

## 1.1 多体系の記述

□ (統計) 熱力学とは：

- 多体系の巨視的な振る舞い(特に「熱平衡」にある系)を解明する学問  
日常接する現象のすべては、多体系の巨視的な現象。  
一見純力学的に見えても、厳密には夥しい原子・分子からなる物体の力学であるので、(統計)熱力学の対象である。例えば、実際異なる温度での力学的実験は異なる結果を与える。

□ 完璧主義的方法の失敗：

“多体”： 1 モルあたり、 $6 \times 10^{23}$  個の分子<sup>1</sup>

- 古典力学 (ニュートン力学、相対性理論) または量子力学によってこれらの粒子すべてを記述することは不可能。
  - － 初期条件がわからない。(測定不可能。量子力学的波動関数の初期値を完全に定めることはできない。)
  - － 運動方程式 (またはシュレーディンガー方程式) が解けない。
- もし解けたところで、膨大なデータ (情報) はそれ自体では何の意味もなさない。
- 欲しいのは、少数の巨視的な量の振る舞いとそれらの間の関係。  
「少数」とはどれくらいで十分か？ → 後で議論

◇ こうした問題は、物理学に限らず、多体系を扱う時に常に現れる。  
多数の 人間の行動、車の運行、動物の生態、星 (や銀河) の集団の運動、  
⇒ 統計的に扱う。情報のうまい切り捨てによって質的に新しい法則を得ることができる。

以下に見るように、大きく分けて、二つの立場がある。

---

<sup>1</sup>Avogadro 数 =  $6.022 \times 10^{23}$

## 1.2 マクロな立場: 熱力学

18~19世紀: Carnot, Joule, Helmholtz, Clausius, Thomson (Kelvin), etc.

「現象論」= 観測から直接得られる巨視的な量の間関係を見出す。

巨視的な量:  $P, V, T, E, N$ , etc.

その結果は次の法則にまとめられ、論理的に閉じた体系をなす<sup>2</sup>。

- 熱力学第1法則
- 熱力学第2法則
- 経験則としての状態方程式 = 一つの関係式  $f(P, V, T, N, \dots) = 0$   
(例:  $PV = nRT$ )

熱力学の特徴:

- 多体系を扱っている感じがしない。
- 論理が抽象的であるため、逆に難しく見える。“力学”という感じがあまりしない。
- 扱う量は直接的物理的であり、簡単な計算から様々な有用な帰結を得ることができる。
- 論理的に、驚くべきほどうまくできている。

---

<sup>2</sup>熱力学第3法則 (絶対温度  $T \rightarrow +0$  でエントロピー  $S \rightarrow 0$ ) もあるが、論理的には基本的役割を果たすものではない。

## 1.3 ミクロな立場

二つの考え方がある。

### 1.3.1 分子運動論

19 世紀半ば ∼ : Maxwell, Boltzmann, etc.

多粒子系の中の粒子の位置や速度の分布を調べる。(確率の概念)

分布関数  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$

位置が  $\vec{r} \sim \vec{r} + \Delta\vec{r}$  の間

速度が  $\vec{v} \sim \vec{v} + \Delta\vec{v}$  の間

ある粒子の個数  $\equiv f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Delta r_x \Delta r_y \Delta r_z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$

一般に、ミクロな運動や衝突のために、分布は時間発展する。

⇒ 輸送方程式 ( transport equation ) = Boltzmann equation

流体力学的に捉えることができる。

- これを解いて分布関数がわかれば、物理量の、多体系における平均値が計算できる。

例: 系の全エネルギー

$$E(t) = \int d^3r d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \left( \frac{1}{2} m v^2 + V(\vec{r}) \right) \quad (1.1)$$

さらにこれの長時間平均も計算できる

$$\langle E \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t E(t') dt' \quad (1.2)$$

- 常識的には、十分時間が経てば、もはや時間によらない「平衡分布」( $\partial f / \partial t = 0$ ) に達すると考えられる。
- このときには、分子運動論とは異なる Gibbs の統計力学の立場 が生まれる。

### 1.3.2 平衡系の統計力学 (Gibbs)

十分時間が経つと平衡に達するとするならば、時間平均の代わりに、考えている多体系と同一構造を持つ仮想的な系を多数考えて、その集団 (ensemble) に関する平均で置き換えてしまうことが考えられる。(十分時間が経った後、考えている系に対して膨大な数の写真を撮って、それに関する平均を考えることにあたる。)

$$\langle F \rangle_{\text{時間}} = \langle F \rangle_{\text{集団}} \quad (1.3)$$

この等式が成り立つとき、系はエルゴード的であると言う。

この立場は熱力学と最も直接的に繋がっている見方である。

ここでの目的：

ミクロな情報 ( 基本的な相互作用 )  $\implies$  状態方程式の導出、熱力学量を集団平均として計算。

□ マクロな見方とミクロな見方を繋ぐ要：

- エントロピー  $S(E) = k_B \log \Omega(E)$   
 $\Omega(E)$  = 同一のマクロなエネルギー  $E$  を持つミクロな状態の数
- (絶対) 温度  $T$ :  $1/T = \partial S(E)/\partial E$
- ボルツマン定数：温度とエネルギーの換算率。エントロピーと同じ次元を持つ。

$$k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/degree} \quad (1.4)$$

## 第2章 熱力学の基本概念

熱力学の対象となる系及びその状態は、ニュートン力学やマックスウェルの電磁気学のように厳密には定義できない。

それは、ミクロな根源がわからなかった時代に、経験的に捉えられたものであるから、当然である。

### 2.1 熱力学の対象例

代表的な例として次のようなものがある。

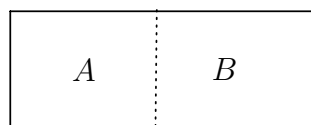
- (均一な) 気体、液体、固体 (電子ガス、光子ガス等を含む)
- (均一な) 混合物 (溶液)
- 電氣的または磁氣的双極子系 (誘電体、磁性体 (スピン系))

それぞれミクロには様々な相互作用をし、様々な運動をしているが、熱力学ではその中身は問わないのである。

### 2.2 熱力学の中心概念

#### 2.2.1 熱平衡

- 熱平衡 (状態) (thermodynamic equilibrium (state)) = 外的環境が変わらない限り、いくら時間が経っても全体として変わらない状態。
- 部分系の平衡:  $A + B$  が全体として熱平衡にあれば、 $A$  と  $B$  は互いに熱平衡にあると言い、 $A \sim B$  と表す。(中の仕切を取り除いても何も変化が起こらない。)



- 熱力学第0法則:  $A \sim B$  かつ  $B \sim C$  ならば、 $A \sim C$

大げさのようであるが、これによって実は温度の概念が経験的に導入される。すなわち

$$A \sim B \Leftrightarrow T_A = T_B \quad (2.1)$$

より精密な温度の概念は後に導入される。

### 2.2.2 熱平衡状態を記述する 基本的物理量

温度のように、平衡状態において定まった値をとる物理量を状態量と言う。

□ 基本的状態量：

温度  $T$  体積  $V$  圧力  $P$  全粒子数  $N$  化学ポテンシャル  $\mu$   
外部磁場  $H$  磁化  $M$  etc.

- 後に、重要な状態量として、エントロピー  $S$ 、Helmholtz の自由エネルギー  $F$ 、Gibbs の自由エネルギー  $G$ 、エンタルピー  $H$  等が導入される。

### 2.2.3 状態方程式

考えている系に対して、その平衡状態を記述するのに必要十分な変数の組が存在する。それを独立変数と呼ぶ。

経験的に、状態量の間には関係があり、どれを独立な変数と見るかには自由度がある。

独立な変数 = 我々が制御することができる変数、と考えるとわかりやすい場合が多い。

例： 希薄な気体 ( $\sim$  理想気体)  $n$  mol に対して

$$PV = nRT \quad (2.2)$$

$$R = \text{気体定数} = 8.31 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{deg} \quad (2.3)$$

注： ここで  $T$  は数値としては絶対温度と一致するけれども、ここではまだ絶対温度の正確な概念は導入されていない。むしろ、この関係が実験的に成り立つような  $T$  を「気体温度計で測った温度」と呼ぶのが良い。

状態方程式 (equation of state) 一般に

$$f(P, V, T, N, \dots) = 0 \quad \text{または} \quad P = P(V, T, N, \dots) \quad (2.4)$$

の形の「状態方程式」が経験的に成立する。この関数形は熱力学の範囲では決められない。統計力学に行くとミクロな相互作用の形から原理的に導出することができる。

熱力学では状態方程式は経験則として与える。

## 2.2.4 示強性および示量性の量

上に挙げた状態量は、二つのグループに分類される。この分類は非常に重要 (scaling 則)

- 示強性の量 (intensive quantity): 平衡状態にある系の分量に依存しない量。  
例:  $T, P, \mu, \dots$
- 示量性の量 (extensive quantity): 平衡状態にある系の分量に比例する量。  
例:  $V, N, S, \dots$

状態方程式は、この分類に整合的になっていなければならない。系の分量を  $\lambda$  倍するとき  $P$  は示強性の量であるから、

$$P = P(\lambda V, T, \lambda N, \dots) \quad (2.5)$$

が成り立つはずである。例えば、理想気体の場合には明らかにそうになっている。

$$P(\lambda V) = (\lambda n)RT$$

## 2.3 熱力学的変化とその種類

全くの平衡状態のみを扱うのでは、面白みもないし、有用性も劣る。そこで、始めと終わりは平衡状態であるが、途中変化する場合を考えたい。一般には途中は平衡状態でなくても良いが、平衡状態を保ったまま無限にゆっくりと変化する場合を考えることが非常に有効になる。

### 2.3.1 変化の分類

#### 1. 外界との相互作用の種類による分類

- 「力学的」変化 (電磁気的变化を含む) : 例: 圧力等を加える
- 熱的变化: 例: 「熱」を加える
- 質量的変化: 例: 溶液の混合

#### 2. 逆変化が可能かどうかに関する分類

広義の可逆過程: 系  $\alpha \rightarrow \alpha'$ , 外界  $\beta \rightarrow \beta'$  とするとき、何らかの方法により  $(\alpha', \beta') \rightarrow (\alpha, \beta)$  のように元に戻すことができるならば、これは広義の意味で可逆であると言われる。

狭義の可逆過程 = 準静的 (quasistatic) 過程 = 逆行可能な過程

変化の途中、系も外界も常に熱平衡状態を保つと見なされる理想的な過程。変化を無限にゆっくりと行わせることにより近似的に実現できる。

以下では、狭義の意味で「可逆」という言葉を使うものと約束する。

- サイクル (cycle): 特に系の初状態と終状態が等しい過程を「サイクル」と呼ぶ。このとき 外界は一般に変化する。

#### 3. 変化の際の付加条件による分類

- 等温過程 (isothermal):  $T = \text{一定}$
- 等圧過程 (isobaric):  $P = \text{一定}$



- 断熱過程 (adiabatic):  $\Delta Q = 0$
- 等エントロピー過程 (isentropic):  $S = \text{一定}$
- 仕事を伴わない過程 (isochore):  $\Delta W = 0$

## 第3章 熱力学の第一法則

熱力学の第一法則は、言ってみればエネルギー保存則にすぎないが、マクロな純力学的エネルギー概念ではうまく捉えきれない種類の「エネルギー」も取り込んで、エネルギーとその保存の概念を大幅に拡張したところに大胆さがある。

### 3.1 純力学的には捉えがたいエネルギー

典型的な例として、摩擦があるときには純力学的エネルギーは保存されず、他のエネルギー（熱エネルギー）に転化されるという現象がある。これを最も簡単な単振動の場合に見てみる。

1次元のバネの運動方程式:

摩擦がない場合:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -kx(t) \quad k = \text{バネ定数} \quad (3.1)$$

書き直すと、

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.2)$$

初期条件が  $x(t) = 0, \dot{x}(0) = v_0$  の解は

$$x = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t \quad (\dot{x} = v_0 \cos \omega t) \quad (3.3)$$

エネルギー保存

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m v_0^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{2} k \frac{v_0^2}{\omega^2} \sin^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} m v_0^2 (\cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t) = \frac{1}{2} m v_0^2 = \text{一定} \end{aligned} \quad (3.4)$$

速度に比例する摩擦力が働く場合:

運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx - \alpha \dot{x} \quad \alpha > 0 \quad (3.5)$$

この時、系のエネルギーが保存するかどうか見てみる。(次のように考えれば解を求める必要はない。)

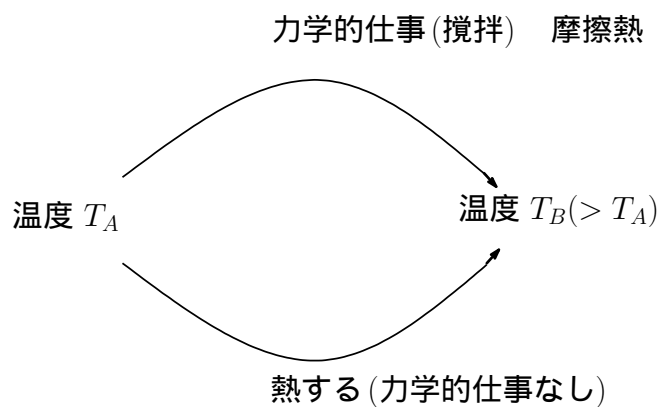
$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 \right) \\ &= m \ddot{x} \dot{x} + k x \dot{x} = (m \ddot{x} + k x) \dot{x} \\ &= -\alpha \dot{x}^2 = -\alpha \dot{x}^2 < 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

従って、振動子のエネルギーは必ず減少する。⇒ 摩擦熱に転化される。

- 同様の考えを電子の流れに適用すれば、いわゆる抵抗による Joule 熱を得る。

□ Joule の実験 :

1843 年: Joule は溶液を用いて次のような実験を行い、いわゆる熱の仕事当量を測定することに成功した。



これにより、力学的エネルギーと同等の資格で「熱エネルギー」を認めねばならない。

## 3.2 熱力学の第一法則

### 3.2.1 系の内部エネルギーの定義

内部エネルギー  $U$ :

- ミクロな立場から言うと、系の構成要素の持っている運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和のこと
- マクロな熱力学の立場からは、単に「系に蓄えられているエネルギー」であり、そういう量があると仮定していると言って良い。

- 内部エネルギーの決定法: エネルギーの原点の取り方には不定性があるから、ひとつの基準状態  $O$  の内部エネルギーは勝手な値  $U_O$  に取って良い。

この基準状態  $O$  に外部から、断熱的に 仕事  $(-W_A)$  を加えて、状態  $A$  になったとすると、通常の意味でのエネルギー保存則より、状態  $A$  の内部エネルギーは

$$U_A \equiv U_O + (-W_A) \quad (3.7)$$

$$\text{同様に } U_B \equiv U_O + (-W_B) \quad (3.8)$$

と定義される。

- 仕事は、常に系自体が外界になす仕事という観点から定義する。
- 「断熱的」= 断熱壁に囲まれた状態で、という意味。  
「断熱壁」= 系の温度がその外側の状況に影響されないような壁。力学的仕事以外のエネルギーのやりとりを遮断する壁。
- 以下断熱的变化を  $A \xrightarrow{\text{ad}} B$  のように書く。

以上より、 $A \xrightarrow{\text{ad}} B$  に対して

$$\Delta U = U_B - U_A = \underbrace{-\Delta W}_{\text{外部から受けた仕事}} = -(W_B - W_A) \quad (3.9)$$

### 3.2.2 熱力学第一法則

一般の(断熱的ではない)変化に対しては、 $\Delta U + \Delta W \neq 0$  となり、力学的なエネルギーは保存しない。しかし、全体のエネルギーは保存するはずであるから、残りのエネルギーを「熱的エネルギー」として、次のように書くことができる。

$$\Delta U + \Delta W = \Delta Q = \text{系が外部から受け取った熱量} \quad (3.10)$$

$$\text{or } \Delta U = -\Delta W + \Delta Q = \text{系が外部から受けたエネルギー} \quad (3.11)$$

$\Delta U$  = 系の内部エネルギーの変化

$\Delta W$  = 系が外部に対してなした力学的仕事

(断熱状態では、 $\Delta W > 0$  ならば、 $\Delta U < 0$  となり、 $\Delta U + \Delta W = 0$  となる。)

### 3.2.3 Calorimetric な熱量の定義と換算

熱量の測り方と単位： 熱量自体の単位はかなり勝手にとって良い。一つの単位は、

1 気圧で  $14.5^{\circ}\text{C}$  の水  $1\text{g}$  を  $15.5^{\circ}\text{C}$  にするのに要する熱量  $\equiv 1 \text{ calorie}$

実際は、1 カロリーがどれほどのエネルギーと等価なのかを、断熱環境で Joule の実験を行うことにより、測らなければならない。

結果

$$\text{熱の仕事当量} \quad 1 \text{ calorie} = 4.185 \times 10^7 \text{ erg} = 4.185 \text{ Joule} \quad (3.12)$$

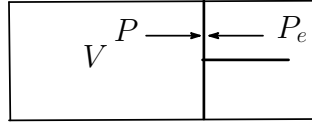
$4.185 \text{ J} \simeq 1 \text{ Kg}$  のものを地上で  $40\text{cm}$  ほど持ち上げるのに要するエネルギー ( $mgh$ )

(物理量としては、カロリーはもはやほとんど用いられず Joule が使われる。)

### 3.2.4 無限小準静過程に対する第一法則の形

しばらくは、簡単のため気体を念頭におき、仕事として、ピストンによる仕切板の移動によるものを考える。

(一般の状況では、電磁気的な仕事等もあるが、今は考えない。)



準静過程では、外圧  $P_e$  と系自体の圧力  $P$  が釣り合った状態で変化が起こる。すなわち大きさとして  $P_e = P$  として良い。

特に、無限小の過程を考えることは有用である。このとき、外界が系に対してなした仕事は

$$-dW = -P_e dV = -P dV, \quad dV = \text{系の体積変化} \quad (3.13)$$

ゆえ、第一法則はこの場合次のように表される

$$dU + P dV = d'Q = \text{系が受け取った無限小の熱量} \quad (3.14)$$

この式の意味を明確に理解するには、「偏微分」と「全微分」の概念を説明する必要がある。

### 3.2.5 偏微分と全微分

□ 偏微分 (partial derivative or partial differentiation):

2 変数  $x, y$  の関数  $f(x, y)$  を考える。このとき各々の変数に関する微分が自然に定義される。これが偏微分である。

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \equiv \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \quad (3.16)$$

3 変数以上の場合も全く同様。

微分しない変数は止めていることに注意。熱力学では、何を止めているかを明示して、しばしば次のように書く。

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad (3.17)$$

偏微分の例：

$$f(x, y) = x^m y^n \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} = m x^{m-1} y^n \\ \frac{\partial f}{\partial y} = n x^m y^{n-1} \end{cases} \quad (3.18)$$

□ 全微分 (total differential) の定義：

関数  $f(x, y)$  に対して、 $x, y$  を両方とも微小に変化させたときの関数の値の微小な変化分、すなわち  $f(x + dx, y + dy) - f(x, y)$ 、を考える。この計算は次のように 2 つのプロセスに分けて考えるとわかりやすい。

$$\begin{aligned} f(x + dx, y + dy) - f(x, y) &= [f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy)] \\ &\quad + [f(x, y + dy) - f(x, y)] \end{aligned} \quad (3.19)$$

微小量の 1 次のみ問題にし、偏微分を用いると

$$\begin{aligned} f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy) &= \frac{\partial f}{\partial x}(x, y + dy) dx \\ &\simeq \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) dx \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$f(x, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}(x, y) dy \quad (3.21)$$

従って、求める微小な変化分は

$$df(x, y) \equiv \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) dx + \frac{\partial f}{\partial y}(x, y) dy \quad (3.22)$$

となる。これを  $f(x, y)$  の全微分と呼ぶ。

□  $dU$  の意味：

内部エネルギー  $U$  は状態量であり、系を構成する物質の量を固定する場合、 $P, T, V$  のうちの二つの独立な変数の関数である。

(すでに述べたように、これらの量を関係付ける状態方程式  $f(P, T, V) = 0$  は外から与えられなければならない。)

例えば、 $T$  と  $V$  の関数として見ると、 $dU$  は 2 変数  $T, V$  の関数  $U(T, V)$  の全微分を表す。すなわち

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.23)$$

注： 物質の量を固定するときの  $V$  は実は  $V/N$  の意味であり、示量性の量ではなく示強性の量であることに注意。

例：1 モルあたりの状態方程式  $PV = RT$ 。  $V$  は1 モルあたりの体積。

□ 全微分の特徴付け：

次に、 $d'Q$  の説明をするために、2 変数に依存する任意の微小量が全微分になるための条件を求めよう。

2 変数  $x, y$  に依存する任意の微小量の形は

$$(\star) \quad u(x, y)dx + v(x, y)dy \quad (3.24)$$

これが「全微分」であるとは、ある一つの関数  $f(x, y)$  が存在して、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = u, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = v \quad (3.25)$$

と書けること。

このための必要条件：もしそう書けたとすると、当然次の式が成り立たねばならない。

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.26)$$

すなわち

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.27)$$

これは「積分可能条件」と呼ばれる。(なぜそう呼ばれるかは後に明らかになる。)

これが成り立たないときは、 $(\star)$  は微小量ではあるが全微分ではない。

重要な問：  $d'Q$  と書いた量は全微分か？

$U$  と  $P$  を  $(T, V)$  の関数と見ると

$$dU + PdV = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + PdV = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right) dV \quad (3.28)$$

上記の議論で  $x = T, y = V$  とおいて当てはめると、

$$(3.27) \text{ の左辺} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad (3.29)$$

$$(3.27) \text{ の右辺} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \quad (3.30)$$



これらは明らかに一致しない。従って、 $d'Q$  は微小量ではあるが、全微分ではない。

非常に重要なこと：「熱」は状態量ではない。すなわち、 $Q = Q(T, V)$  のように状態量の関数では書けない。熱はエネルギーの移動の形態であり、それがどのようなプロセスで起こるかに依存する量であって、始状態と終状態を指定するだけでは決まらない。

$dQ$  と書くと、関数の全微分と解釈されてしまうので、そうでないことを強調するために  $d'Q$  と書くのである。

演習 3.1  $(T, V)$  の代わりに  $(T, P)$  を独立変数と考えるときにも、やはり  $d'Q$  は全微分にならないことを示せ。

解： このときは

$$\begin{aligned} dU + PdV &= \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial P} dP + P \left( \frac{dV}{dT} dT + \frac{dV}{dP} dP \right) \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P} \right) dP \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$LHS = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} + \frac{\partial V}{\partial T} + P \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \quad (3.32)$$

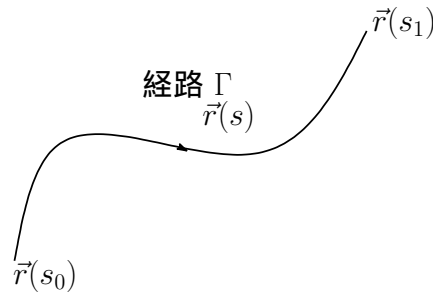
$$RHS = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P} + P \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \quad (3.33)$$

従って  $LHS \neq RHS$  であり、全微分の条件を満たしていない。 //

□ 全微分と状態量の関係：

$df(x, y)$  が全微分であるとする。このとき、始状態  $\vec{r}_0 = (x_0, y_0)$  から、終状態  $\vec{r}_1 = (x_1, y_1)$  に至る任意の経路に沿ってこの量を積分してみよう。

経路に沿った積分の意味： 1つのパラメータ  $s$  を用いて経路を  $\vec{r} = \vec{r}(s)$  で表し、始点と終点を  $\vec{r}_0 = \vec{r}(s_0)$ 、 $\vec{r}_1 = \vec{r}(s_1)$  とする。



すると、関数  $f(\vec{r}) = f(x, y)$  の経路  $\Gamma$  に沿った積分は次のように表される

$$\begin{aligned}\int_{\Gamma} df(\vec{r}(s)) &= \int_{\Gamma} \left( \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \right) \\ &= \int_{s_0}^{s_1} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{ds} \right) ds = \int_{s_0}^{s_1} \frac{df(\vec{r}(s))}{ds} ds \\ &= f(\vec{r}(s_1)) - f(\vec{r}(s_0)) = f(\vec{r}_1) - f(\vec{r}_0) \\ &= \text{位置 } \vec{r}_0, \vec{r}_1 \text{ のみの関数}\end{aligned}\tag{3.34}$$

従って、この積分の値は経路  $\Gamma$  に依らず、始点と終点の値のみで定まる。

- 微小量が「積分可能 (integrable)」 $\Leftrightarrow$  全微分  $\Leftrightarrow$  その積分は経路に依らない「状態量」。
- 全微分でない微小量を加え併せたもの（積分したもの）は状態量ではなく、そのプロセスの詳細に依存する。逆に言えば、プロセス（経路）さえ定めてしまえば、積分できる。

### 3.2.6 基本的観測量

□ 熱容量、比熱：

物質の熱的性質を特徴付ける最も重要な観測量の一つ：

- 熱容量 (heat capacity) = ある条件 ( $P$  一定、 $V$  一定、等) の下で系の温度を  $1^\circ$  上げるために必要な熱量。
- 比熱 (specific heat) = 物質  $1g$  あたりの熱容量  
モル比熱 = 物質  $1$  モルあたりの熱容量

熱容量が大きい  $\Leftrightarrow$  熱を加えても温度がなかなか上がらない

定積比熱、定圧比熱

$$C_V = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_V \quad (V \text{ を固定}) \tag{3.35}$$

$$C_P = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_P \quad (P \text{ を固定}) \tag{3.36}$$

□ 膨張係数、圧縮率：

膨張係数 (expansion coefficient)

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{等圧膨張率 (体膨張率)} \quad (3.37)$$

圧縮率 (compressibility)

$$\text{等温圧縮率} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.38)$$

$$\text{断熱圧縮率} \quad \kappa_{ad} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad \text{エントロピー固定 (後述)} \quad (3.39)$$

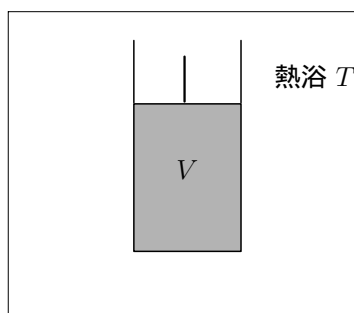
### 3.3 第一法則の使い方

以下では、第一法則の適用例を見る。

- 実際には第一法則以外に、幾つかの経験的事実も用いる。
- その中には、第二法則から証明できるものもある。

#### 3.3.1 独立変数の取り方に依る第一法則の形の違い

□  $(T, V)$  をコントロールする場合：



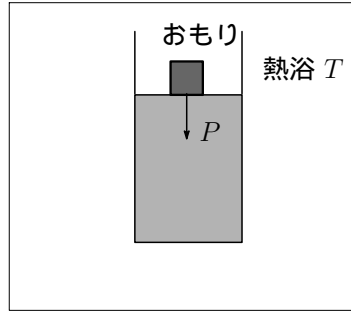
$dU$  の形は

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.40)$$

従って第一法則は

$$(\star)_{TV} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = d'Q \quad (3.41)$$

□  $(T, P)$  をコントロールする場合 :



$dU$  および  $dV$  の形は

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.42)$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.43)$$

従って第一法則は

$$\begin{aligned} (\star)_{TP} \quad & \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT \\ & + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP = d'Q \end{aligned} \quad (3.44)$$

### 3.3.2 比熱の一般的な表式

定積比熱:  $(\star)_{TV}$  で  $V = \text{一定}$ 、すなわち  $dV = 0$  とおくと

$$C_V = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.45)$$

定圧比熱:  $(\star)_{TP}$  で  $P = \text{一定}$ 、すなわち  $dP = 0$  とおくと

$$C_P = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.46)$$

定積の場合と比べて、膨張を許している (そのためのエネルギーが要る) 分だけ余計に熱を加えないと温度が上がらない。

### 3.3.3 理想気体の比熱の計算

比熱の一般的な表式は求まったが、第一法則だけでは  $C_V$  や  $C_P$  は計算できない。次の情報が要る：

(1)  $U$  の  $T$  依存性

(2)  $V$  の ( $P$  を一定にしたときの)  $T$  依存性  $\Leftarrow$  状態方程式の知識

現段階では、これらは外から経験則として与えられねばならない。( $U$  の  $T$  依存性については、後に第二法則から少し情報が得られる。)

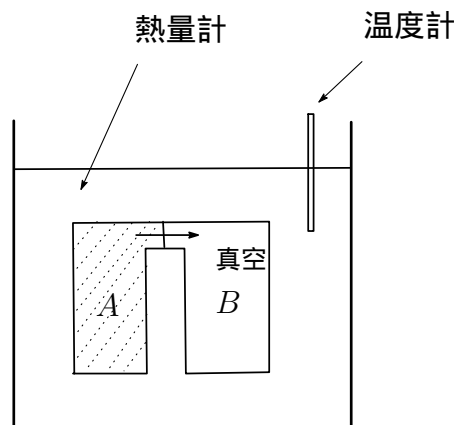
□ 理想気体の場合：

理想気体の場合に上記の情報を与えよう。

(2) 1 モルあたりの状態方程式  $PV = RT$

(1) 理想気体に対しては  $U = U(T)$  が成り立つ。これは後で第二法則から導出する。但し  $U(T)$  の関数形は決められない。

歴史的には、Joule は次の実験からこの事実を検証した。



弁を開くと気体は  $A$  から  $B$  へ流れ込み、平衡になる ( $P_A = P_B$ )。ここでは温度  $T$  と気体の体積  $V$  をコントロールしている。

- Joule はこの際温度  $T$  が変わらないことを観測した。これは熱量計と系の間に熱のやりとりがないことを示している。すなわち  $\Delta Q = 0$ 。

- またこの時系全体の体積  $A + B$  は変わらないから、外部に仕事は行われていない。すなわち  $\Delta W = 0$ 。

- 従って、第一法則より気体の内部エネルギーは不変。すなわち  $\Delta U = 0$ 。しかるに気体の体積は変化しているから、 $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 。

ゆえ  $U = U(T)$ 。 //

$C_V$  と  $C_P$  の関係: 上の (1), (2) からわかること。

(1) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} \quad (3.47)$$

(2) より、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right)_P = \frac{R}{P} \quad (3.48)$$

これらを (3.45) 及び (3.46) に代入し比較すると、モル比熱に対する有名は Mayer(マイヤー) の関係式を得る：

$$C_P(T) = C_V(T) + R \quad (3.49)$$

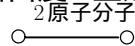
$U(T)$  の形が決まらないため  $C_V(T)$  の形もまだ決まらない。

□ 理想気体の場合の  $C_V, C_P$  の値：

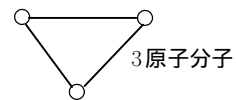
統計力学からの結果を先取りすれば、理想気体の定積 モル 比熱  $C_V$  は、1 自由度あたり  $\frac{1}{2}R$  であり、 $T$  に依らない。

気体の種類	自由度	$C_V$	$C_P$	$\gamma = C_P/C_V$
1 原子分子	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
2 原子分子	$5 = 3 + 2$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$
多原子分子	$6 = 3 + 3$	$3R$	$4R$	$\frac{4}{3}$

2 原子分子の自由度：並進 (3) + 回転 (2) (2 原子を結ぶ軸まわりの回転は効かない)



非直線多原子分子の自由度：並進 (3) + 回転 (3)



注:

- $C_V$  が  $T$  に依らない場合には  $U(T)$  の形が求まる

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow U = C_V T + U_0 \quad (3.50)$$

- $\gamma$  は次に見るように、理想気体の断熱変化を特徴付ける。

演習 3.2★ Van der Waals 気体における  $C_V$  と  $C_P$  の関係。

実在の気体は理想気体から少しずれている。一つの有効な近似として、Van der Waals の状態方程式がある。

1 モルあたり

$$P_{eff}V_{eff} = RT \quad (3.51)$$

$$P_{eff} = P + \frac{a}{V^2}, \quad V_{eff} = V - b \quad (3.52)$$

$$\text{あるいは } P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.53)$$

$a$  は  $1/r^6 \sim 1/V^2$  に比例する分子間引力の効果を現す。量子力学的な揺らぎによって生ずる電気双極子間の相互作用から生ずる。

$b$  は分子が大きさを持つため有効体積が減る効果を現す。

$a, b$  の値:  $V$  を litter/mol で測ったとき:

	$a$ (atm (litter) <sup>2</sup> /(mol) <sup>2</sup> )	$b$ (litter/mol)
He	0.034	0.024
H <sub>2</sub>	0.24	0.027
N <sub>2</sub>	1.35	0.039
O <sub>2</sub>	1.36	0.033
CO <sub>2</sub>	3.96	0.043
H <sub>2</sub> O	5.47	0.031

Van der Waals 気体に対しては、後で詳しく述べる熱力学第二法則から次のことがわかる。

- $C_V = C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  ( $T$  のみの関数)
- また、次の関係式が成り立つ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (3.54)$$

これらの情報を利用して、 $C_V$  と  $C_P$  の関係を求めよ。

解: 上記の二つの関係式から、直ちに

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V(T)dT + \frac{a}{V^2}dV \quad (3.55)$$

従って、第一法則の形は

$$dU + PdV = C_V dT + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) dV = d'Q \quad (3.56)$$

$C_P$  を求めるには、状態方程式を用いて、 $(T, V)$  ではなく、 $(T, P)$  を独立変数としたときの形に書き替えればよい。状態方程式の微分をとると

$$\left(dP - \frac{2a}{V^3}dV\right)(V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)dV = RdT \quad (3.57)$$

これを  $dV$  について解くと、

$$dV = \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)^{-1} (RdT - (V - b)dP) \quad (3.58)$$

第一法則に代入し、 $dP = 0$  と置けば、

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = C_V(T) + \frac{P + \frac{a}{V^2}}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} R \quad (3.59)$$

従って  $C_V$  は  $T$  のみの関数でも  $C_P$  は気体の 1 モルあたりの体積  $V$  にも依存する。

### 3.3.4 理想気体の準静的断熱変化

理想気体の 変化 に関する法則を考えよう。

- $P, V, T$  を変化させる場合の状況は、状態方程式そのものから直ちにわかる。

例：等温変化

$$PV = RT = \text{constant} \quad : \text{Boyle の法則} \quad (3.60)$$

- もうひとつの重要な変化として、準静的断熱変化を考える。  
断熱とは  $d'Q = 0$  の意味であるから、 $U = U(T)$  に注意して、第一法則を適用すると

$$C_V dT + PdV = d'Q = 0 \quad (3.61)$$

$(T, V)$  を独立変数と考えよう。状態方程式を用いて  $P$  を消去すると

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \quad (3.62)$$



$C_V = \text{constant}$  であるから、整理すると

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (3.63)$$

積分すると

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{const} \quad (3.64)$$

従って次の式を得る。

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (3.65)$$

物理的な帰結

- $\gamma - 1 > 0$  であるから、断熱膨張すると冷却する。
- $\gamma$  が大きいほど、温度の下がり方は大きい。すなわち、単原子分子気体の方が多原子分子気体よりも、同じ膨張に対して温度の下がりかたが大きい。

この理由は、 $C_V dT = -PdV$  の式で理解するのがわかりやすい。気体が膨張すると、外界に対して仕事をしエネルギーを失うが、 $C_V$  が小さいほど温度が大きく変化する。

- 状態方程式を用いて、 $P, V$  の関係式及び  $P, T$  の関係式に容易に書き直すこともできる。

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (3.66)$$

$$\frac{T}{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{const.} \quad (3.67)$$

これらの関係式は後に第二法則に関連して重要になる。

□ 応用： 高度による温度の変化：

山などの高所に行くと温度が低くなる現象を定量的に理解しよう。

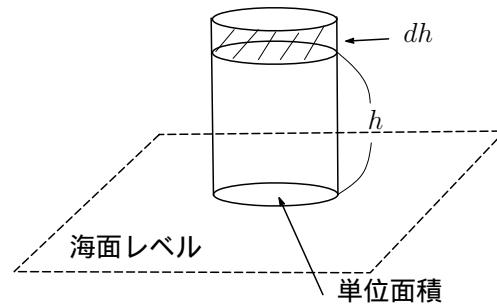
- ポイント：空気の熱伝導率<sup>1</sup>は低いので、ほぼ断熱的な状況であると見てよい。
- 高度と直接関係する量は圧力（気圧）であるから、 $(T, P)$  を独立変数として考えるのがよい。
- 断熱状態の理想気体における  $T$  と  $P$  の関係はすでにわかっている。

微小な変化に対する関係は (3.67) の  $\log$  をとって微分すると

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{P} \quad (3.68)$$

従って、高度  $h$  と圧力  $P$  の関係 が求まればよい。

<sup>1</sup>輸送現象に関する性質。熱力学では扱えない。



図より高度  $h + dh$  の地点と  $h$  の地点の圧力差は

$$\text{圧力差 } dP = -\rho g dh \quad (3.69)$$

ここで、 $\rho$  は空気の質量密度。マイナス符号は、高度が上がれば圧力は下がるため。

$\rho$  も熱力学的な量として扱わねばならない。空気を理想気体として扱っているから、状態方程式より

$$PV = nRT \quad (3.70)$$

$$m = \text{気体の質量}, \quad M = 1 \text{ モルあたりの質量} \quad (3.71)$$

$$\text{体積 } V \text{ 中のモル数} = n = \frac{m}{M} \quad (3.72)$$

従って

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} \quad (3.73)$$

すなわち  $\rho$  は  $P, T$  に依る。これを (3.69) に代入すると

$$dP = -\frac{Mg}{R} \frac{P}{T} dh \quad (3.74)$$

(3.68) と組み合わせて  $dP$  を消去すると、

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R} = \text{const} \quad (3.75)$$

次の数値を入れる

$$\gamma = \frac{7}{5} \text{ (2 原子分子)}, \quad g = 9.8 \text{ m/s}^2, \quad M = 0.029 \text{ Kg}, \quad R = 8.3 \text{ J/deg} \quad (3.76)$$

すると

$$\frac{dT}{dh} = -9.8 \text{ deg/Km} \quad (3.77)$$

実際は、水蒸気が上空で冷やされて水になるときに熱を放出するため、これほどは下らない。

演習 3.3  $n$  モルの理想気体が、等温状態で、初期圧力  $P_i$  から終圧力  $P_f (< P_i)$  の状態に膨張するとき、周りの熱浴から奪い取る熱量はいくらか。

解： 等温ゆえ  $dT = 0$ 。この場合の第一法則は  $PdV = d'Q$ 。これは  $V$  が変化する式であるから、状態方程式を用いて (等温で)  $P$  を変化させる式に直す。すなわち

$$V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow dV = -\frac{nRT}{P^2}dP \quad (3.78)$$

従って

$$d'Q = PdV = -nRT \frac{dP}{P} \quad (3.79)$$

積分すると

$$Q = -nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_i}{P_f} > 0 \quad (3.80)$$

演習 3.4★ 理想気体に対して等温圧縮率  $\kappa_T$  と断熱圧縮率  $\kappa_{ad}$  を求め、それらの間に次の関係式が成り立つことを示せ。

$$\kappa_{ad} = \frac{1}{\gamma} \kappa_T \quad (3.81)$$

解： 等温では、 $PV = a = \text{const.}$  従って  $V = a/P$ 。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{a}{VP^2} = \frac{1}{P} \quad (3.82)$$

断熱の時の  $P$  と  $V$  の関係は

$$PV^\gamma = b = \text{const.} \Rightarrow V = bP^{-1/\gamma} \quad (3.83)$$

従って

$$\kappa_{ad} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{ad} = \left( -\frac{1}{V} \right) \left( -\frac{1}{\gamma} \right) bP^{-(1/\gamma)-1} = \frac{1}{\gamma P} \quad (3.84)$$

比較すると  $\kappa_{ad} = \frac{1}{\gamma} \kappa_T$  の関係があることがわかる。

### 3.3.5 変数間に関係があるときの偏微分の関係式

状態方程式のような変数間のある関係があるとき、様々な偏微分の間には以下で述べるような幾つかの関係式が成立する。それらの中にはかなり非自明なものもあるが、しばしば非常に重要な役割を演ずる。

$X, Y, Z$  の間に一つの関係式

$$f(X, Y, Z) = 0 \quad (3.85)$$

が成立しているとする。

以下でのポイント： 一つの関係式があるので、各々の変数は何か二つの変数の関数とみなすことができる。

1.  $Z$  を止めたとき、次の意味の逆数関係が成立する：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = 1 \quad (3.86)$$

証明： 上と同様に、 $X$  を  $(Y, Z)$  の関数、 $Y$  を  $(X, Z)$  の関数と見て  $dZ = 0$  を用いると

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY, \quad dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX \quad (3.87)$$

これを組み合わせれば (3.86) を得る。 //

2.  $X, Y, Z$  の組合せである何らかの表式  $W$  を止めたときの偏微分に関する関係式

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_W \quad (3.88)$$

証明：  $X$  を  $(Y, W)$  の関数、 $Y$  を  $(Z, W)$  の関数と見なし、 $W$  を止めると ( $dW = 0$  とおくと)、

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W dY + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y dW = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W dY \quad (3.89)$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W dZ + \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z dW = \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W dZ \quad (3.90)$$

組み合わせると、

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_W dZ \quad (3.91)$$

これを  $dZ$  で割れば良い。 //

### 3. Chain relation

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (3.92)$$

演習 3.5 これを証明せよ。

解：  $X = X(Y, Z)$ 、また  $Y = Y(X, Z)$  と考えると

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ \quad (3.93)$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ \quad (3.94)$$

$$(3.95)$$

組み合わせると

$$\begin{aligned} dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left[ \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ \right] + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z}_1 dX + \underbrace{\left[ \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y + \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \right]}_0 dZ \end{aligned} \quad (3.96)$$

第2項に対して  $\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$  を掛けて (3.86) と同様な式を用いれば (3.92) が得られる。 //

演習 3.6★ 1モルの物質に対する関係式

$$\kappa_{ad} = \frac{C_V}{C_P} \kappa_T$$

は、実は理想気体だけではなく、一般に成立する。但しここで  $C_V, C_P$  は (3.45) 及び (3.46) で求めた一般の比熱の表式である。これを次のステップに沿って証明せよ。

示すべき式の逆数をとったものは、 $\kappa$  の定義より

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (3.97)$$

に等しい。そこでまず、

(1) 第一法則において、 $U$  を  $(P, V)$  の関数と見て、断熱条件  $d'Q = 0$  を適用し、 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad}$  を  $P, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$  で表せ。

(2) 次に  $U$  を  $(T, V)$  の関数と見て、 $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$  を  $C_V$  と  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$  で表せ。

(3) さらに  $U$  を  $(T, P)$  の関数と見て、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$  を  $P, C_P, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$  で表せ。

(4) (2), (3) の結果を (1) に代入することによって (3.97) を示せ。

解：

(1) 断熱状態での第一法則は

$$0 = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV \quad (3.98)$$

これより  $dP$  と  $dV$  の比をとると

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\frac{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V} \quad (3.99)$$

以下では右辺の分母分子を計算する。

(2)  $U$  を  $(T, V)$  の関数と見ると、偏微分の関係式及び  $C_V$  の定義より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad (3.100)$$

(3)  $U$  を  $(T, P)$  の関数と見ると、偏微分の関係式および  $C_P$  の表式より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ &= C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}_1 = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P \end{aligned} \quad (3.101)$$

(4) (2)、(3) で得られた式を (1) に代入すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\frac{C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad (3.102)$$

ここで chain relation を用いる：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V &= -1 \\ \therefore -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (3.103)$$

これを (3.102) に代入すれば (3.97) を得る。 //

## 第4章 熱力学の第二法則

第一法則は、熱  $\longrightarrow$  仕事、及び 熱  $\longleftarrow$  仕事の変換に対して、エネルギーが保存される限り、何の制約も与えない。

しかし、経験上 には明らかに制約がある。

- そうでなければ、空気や海水から熱を無尽蔵に奪い取って仕事に変換するいわゆる「第二種永久機関」が作れることになる<sup>1</sup>
- また熱は温度の高いところから低いところへのみ流れることも経験的に知っている。

つまり、そこには何らかの「変化の方向性」の法則が潜んでいる。

こうした経験則を精密に考察することにより、熱力学第二法則が得られる。

### 4.1 第二法則の様々な表現

代表的なものを3つ挙げる。

#### (1) Thomson (Lord Kelvin) の原理 (仮定)

「一つの熱源から正の熱を受け取り、これを全て仕事に変える以外に、他に何の痕跡も残さないようにすることは不可能である。」

#### (2) Clausius の原理 (仮定)

「低温の熱源から高温の熱源に正の熱を移す以外に、他に何の痕跡も残さないようにすることは不可能である。」

#### (3) 第二種永久機関の不可能性

「一つの熱源の温度を下げることによって仕事をする以外に外界に何の変化も残さずに 周期的に 働く機関は実現不可能である。」

注: 周期性を要求しないのならば、例えば理想気体を断熱膨張させれば全ての熱を仕事に変換できる。

---

<sup>1</sup> 「第一種永久機関」= 外部から何も受け取ることなく、仕事を外部に取り出すことができる機関。エネルギー保存則に反する。

## 4.2 Carnot サイクル

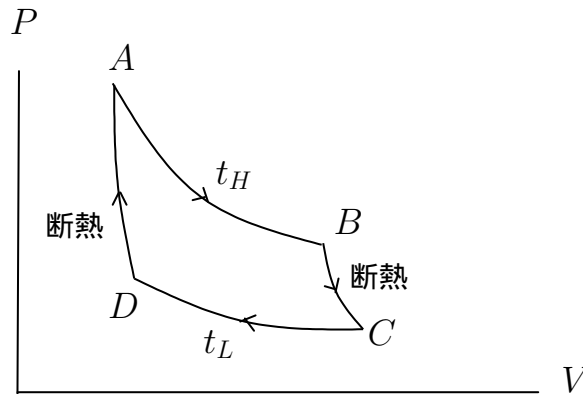
上述の第二法則の表現は直観的ではあるが、その深い意味を汲み取るのはそのままでは難しい。

重要な特徴は、異なる温度を持つ系の間の熱のやりとりとその仕事への変換に関する原理であること。

そこで、そうしたプロセスを実際に行う理想化されたモデルを考えることにより、その本質を明らかにすることが考えられる。

この目的に最も適したものが以下に述べる Carnot サイクル (Carnot エンジンとも言う) である。

Carnot サイクル: 次の4つの準静的 (可逆) 過程からなるサイクル。準静的であるから、 $P$ - $V$  図に図示できる。



- (1) 等温膨張  $A \rightarrow B$ : 等温  $t_H$  で熱  $Q_H$  をもらって膨張する。
- (2) 断熱膨張  $B \rightarrow C$ : 断熱状態で膨張させる。温度は  $t_H$  からそれよりも低いある温度  $t_L$  に下がる。
- (3) 等温圧縮  $C \rightarrow D$ : 温度  $t_L$  を保ったまま、熱量  $Q_L$  を外界に放出する。
- (4) 断熱圧縮  $D \rightarrow A$ : 断熱状態で圧縮し、温度を  $t_L$  から  $t_H$  に上げ、下の状態  $A$  に戻る。

特徴：熱の受け渡しは等温でしか行われない。従って、温度との関係を調べるのに適している。

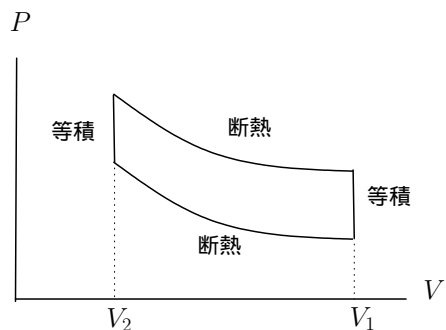
作業物質として理想気体を使った場合：

- (1), (3) の等温過程では  $PV = RT = \text{一定}$
- (2), (4) の断熱過程では  $PV^\gamma = \text{一定}$ 。  $\gamma > 1$  であるから、(1), (3) より傾きが急である。



その他の準静的サイクルの例：

Otto cycle (ガソリンエンジンのモデル)



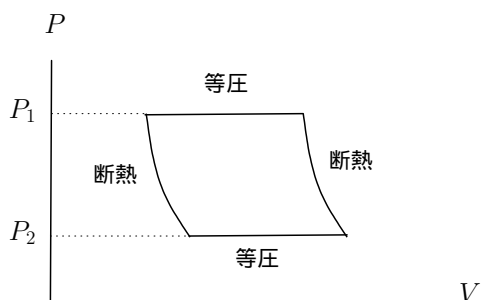
ガソリンの爆発により、圧力と温度が急激に上昇。

爆発後の気体の断熱膨張

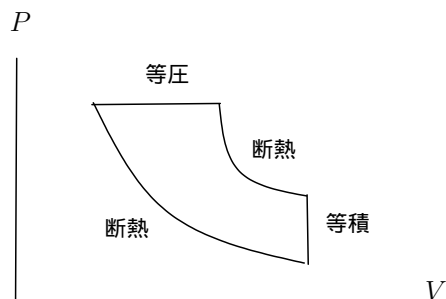
気体の冷却

ガソリンと空気の混合気体の断熱圧縮

Joule cycle



Diesel cycle



□ サイクルの効率 (efficiency) :

サイクルがどれだけ効率よく熱を仕事に変換したかを表す量  $\eta$  を次のように定義する

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (4.1)$$

$W$  = サイクルが外界に対してなした仕事。(内部エネルギーは状態量であるからサイクルに対しては変わらないので、仕事が熱の出入りと直接関係する。)

演習 4.1 理想気体を作業物質とするときの可逆 Carnot サイクルの効率を具体的に計算せよ。

解： 熱のやりとりは等温過程のみで行われる。このとき、理想気体の内部エネルギーは  $U = U(T)$  であるから不変。従って、第一法則と状態方程式より、 $A \rightarrow B$  のプロセスで受け取る熱量  $Q_H$  は、

$$Q_H = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} RT_H \frac{dV}{V} = RT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (4.2)$$

同様にして、 $C \rightarrow D$  のプロセスで外界に放出する熱量  $Q_L$  は

$$Q_L = \int_{V_D}^{V_C} P dV = RT_L \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (4.3)$$

これらの比を求めればよい。それには、二つの体積比  $V_B/V_A$  と  $V_C/V_D$  の関係がわかればよい。

そこで、断熱過程の情報を使うことを考える。断熱過程では  $PV^\gamma = \text{一定}$ 、であるから  $B \rightarrow C$  及び  $D \rightarrow A$  に対して適用すると

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma, \quad P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma \quad (4.4)$$

これらの比をとると

$$\frac{P_B}{P_A} \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^\gamma = \frac{P_C}{P_D} \left( \frac{V_C}{V_D} \right)^\gamma \quad (4.5)$$

一方、等温過程 (1) では、 $P_B V_B = P_A V_A$  であるから、この比をとると  $P_B/P_A = V_A/V_B$ 。同様に等温過程 (2) の情報より、 $P_C/P_D = V_D/V_C$ 。これを代入すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} &= \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \\ \therefore \frac{V_B}{V_A} &= \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \quad (4.6)$$

これを  $Q_L/Q_H$  の式に代入すると

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \quad (4.7)$$

従って、

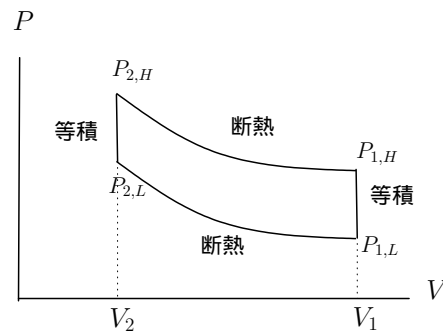
$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.8)$$

を得る。//

演習 4.2 理想気体を作業物質とするときの可逆 Otto サイクルの効率が次の式で与えられることを示せ。またこの効率は可逆 Carnot サイクルの効率よりも低いことを示せ。

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad (4.9)$$

解：



熱の出入りは等積過程で起こる。このとき、状態方程式より  $PV = RT$  であるから、圧力と温度は比例して変化する。

熱は  $P_{1,H} \rightarrow P_{1,L}$  のプロセスで放出され ( $Q_L$  と同定)、 $P_{2,L} \rightarrow P_{2,H}$  のプ

ロセスで吸収される ( $Q_H$  と同定)。このとき第一法則は (仕事の項はゼロであるから)

$$d'Q = dU = C_V dT = C_V \frac{V}{R} dP \quad (4.10)$$

これを積分すると

$$Q_L = C_V \frac{V_1}{R} \Delta P_1, \quad \Delta P_1 = (P_{1,H} - P_{1,L}) \quad (4.11)$$

$$Q_H = C_V \frac{V_2}{R} \Delta P_2, \quad \Delta P_2 = (P_{2,H} - P_{2,L}) \quad (4.12)$$

求める比は

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{V_1}{V_2} \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} \quad (4.13)$$

断熱過程では  $PV^\gamma$  が一定であるから、

$$P_{2,H} V_2^\gamma = P_{1,H} V_1^\gamma, \quad P_{2,L} V_2^\gamma = P_{1,L} V_1^\gamma \quad (4.14)$$

$$\therefore \Delta P_2 V_2^\gamma = \Delta P_1 V_1^\gamma \Rightarrow \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \frac{V_2^\gamma}{V_1^\gamma} \quad (4.15)$$

これを (4.13) に代入して整理すれば、 $\eta = 1 - (Q_L/Q_H)$  より上記の  $\eta$  の表式を得る。

Carnot サイクルとの比較： 熱源の温度  $T_H$  と  $T_L$  は、それぞれ、圧力が  $P_{2,H}$  および  $P_{1,L}$  となったときの温度である。一方、断熱過程に対しては  $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$  であるから、これを図の上側の断熱過程に適用すると、

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T'_L}{T_H} > \frac{T_L}{T_H} \quad (4.16)$$

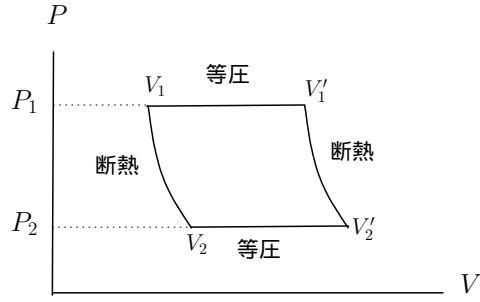
となる。但しここで  $T'_L$  は図の  $P_{1,H}$  の状態での温度であり、明らかに  $T'_L > T_L$ 。従って、

$$\eta_{Otto} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} < 1 - \frac{T_L}{T_H} = \eta_{Carnot} \quad (4.17)$$

演習 4.3★ 理想気体を作業物質とするときの可逆 Joule サイクルの効率が次の式で与えられることを示せ。

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (4.18)$$

解：



熱の出入りは等圧で起こる。 $PV = RT$  より、 $V_1 \rightarrow V_1'$  で熱  $Q_H$  を受け取り温度が上昇し、 $V_2' \rightarrow V_2$  のプロセスで熱  $Q_L$  を放出して温度が下がる。これらのプロセスに対する第一法則の形は

$$d'Q = dU + PdV = C_V dT + PdV = \frac{C_V}{R} PdV + PdV = \left( \frac{C_V}{R} + 1 \right) PdV \quad (4.19)$$

これを積分して比をとると

$$Q_H = \left( \frac{C_V}{R} + 1 \right) P_1 (V_1' - V_1) \quad (4.20)$$

$$Q_L = \left( \frac{C_V}{R} + 1 \right) P_2 (V_2' - V_2) \quad (4.21)$$

$$\therefore \frac{Q_L}{Q_H} = \frac{P_2 V_2' - V_2}{P_1 V_1' - V_1} \quad (4.22)$$

一方断熱過程では  $PV^\gamma = \text{一定}$ 、あるいは  $P^{1/\gamma}V = \text{一定}$ 、であるから、

$$P_1^{1/\gamma} V_1 = P_2^{1/\gamma} V_2, \quad P_1^{1/\gamma} V_1' = P_2^{1/\gamma} V_2' \quad (4.23)$$

$$\therefore P_1^{1/\gamma} (V_1' - V_1) = P_2^{1/\gamma} (V_2' - V_2) \quad (4.24)$$

これを (4.22) に入れば、容易に上記の  $\eta$  の表式が得られる。//

## 4.3 Carnot の定理と熱力学的絶対温度の概念

### 4.3.1 Carnot の定理

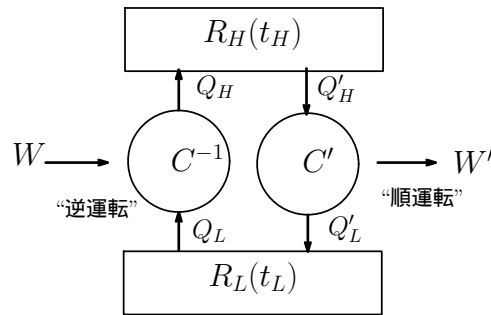
前小節の演習問題で、理想気体を作業物質とするときの Carnot サイクルの効率が、温度  $T_H, T_L$  で決まることを見た。Carnot は、実はこのことがどんな作業物質であっても成り立つことを見出した。また他のどんなサイクルよりも Carnot サイクルの効率が良いことを示した。

これらは熱力学の根幹に関わる重要な事柄であるので、定理の形で述べておく。

Carnot の定理：

- (i)  $t$  を任意の温度目盛りとする。温度  $t_H$  及び  $t_L$  の二つの熱源  $R_H$  と  $R_L$  の間に働く任意のサイクルの効率は、可逆 Carnot サイクルの効率よりも大きくはなれない。
- (ii) 可逆 Carnot サイクルの効率は、温度  $t_H, t_L$  のみで定まり、作業物質が何であるかに依らない。

証明： 熱源  $R_H$  と  $R_L$  の間に図のような二つのサイクル  $C^{-1}, C'$  を働かせる。



- $C'$  : 任意のサイクルを順運転したもの。(可逆でも不可逆でもよい。)
- $C^{-1}$  : 可逆なCarnot サイクル  $C$  を逆運転したもの。

(i) の証明：  $Q'_L = Q_L$  と出来たとする。すると、 $R_L$  にはトータルで熱の出入りがなくなるから、機関全体として見ると、 $R_H$  から熱  $Q'_H - Q_H$  を奪って、それを完全に仕事  $W' - W$  に変える装置になっている。もしこの値が正であるならば、Thomson の原理に反するから、 $Q'_H - Q_H < 0$ 、すなわち、 $Q'_H < Q_H$ 。 $C, C'$  の効率を  $\eta, \eta'$  と書くと、

$$\eta' = 1 - \frac{Q_L}{Q'_H} \leq 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = \eta \quad (4.25)$$

(ii) の証明： 特に  $C'$  も可逆 Carnot サイクルの場合、 $C$  と  $C'$  の役割を入れ替えると、 $\eta \leq \eta'$  となるから、併せて、 $\eta' = \eta$ 。これは作業物質が何であるかに依らない議論であり、しかも Carnot サイクルの場合には熱のやりとりは等温過程のみで行われるので、 $\eta = \eta(t_H, t_L)$ 。(P や V などに依らない。)

補足: 上の証明では、 $Q'_L = Q_L$  と取れることを仮定したが、それが成りたっていない一般の場合は次のように考えれば良い。

$Q'_L \neq Q_L$  の場合、その比はいくらでも正確に分数で近似できる。すなわち

$$\frac{Q'_L}{Q_L} = \frac{N}{N'}, \quad N, N' \in \mathbb{N} \quad (4.26)$$

従って、 $C^{-1}$  を  $N$  回、 $C'$  を  $N'$  回運転すれば、

$$Q'_{L,total} = N'Q'_L = NQ_L = Q_{L,total} \quad (4.27)$$

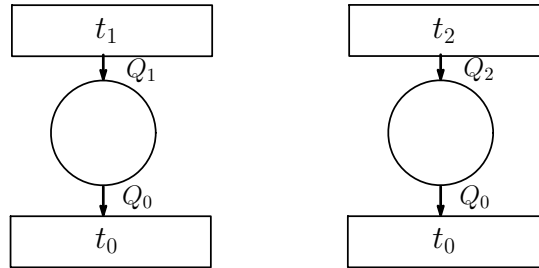
となるから、やはり熱源  $R_L$  には全体で熱の出入りがなくなり、上記の議論が有効になる。

### 4.3.2 熱力学的絶対温度

これまで考えてきた温度 “ $t$ ” は、熱平衡状態を特徴付けるものであれば何でも良かった。そして、可逆 Carnot サイクルに対しては、 $Q_H/Q_L$  が温度のみに依存することがわかった。

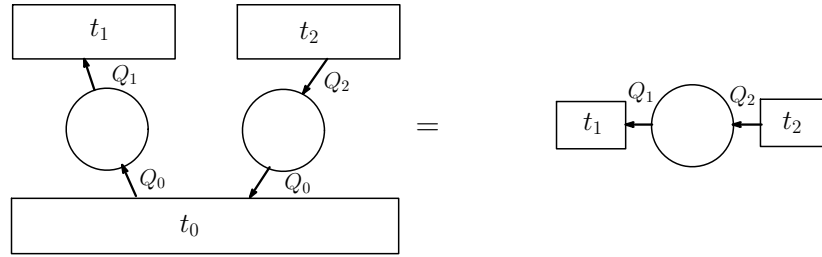
以下では、この関数  $Q_H/Q_L = f(t_H, t_L)$  の性質を調べることにより、本質的に重要な温度目盛りである「熱力学的絶対温度」の概念を導入する。

温度  $t_0, t_1, t_2$  ( $t_0 < t_1 < t_2$  とする) の3つの熱源の間に、可逆 Carnot サイクルを働かせることを考える。まず、 $t_1$  と  $t_0$ 、また  $t_2$  と  $t_0$  の間に下図のように運転すると、



$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_0} &= f(t_1, t_0), & \frac{Q_2}{Q_0} &= f(t_2, t_0) \\ \therefore \frac{Q_2}{Q_1} &= \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} \end{aligned} \quad (4.28)$$

一方、これは次図のように  $t_1$  と  $t_2$  を直接繋ぐことと等価であるから、



$Q_2/Q_1 = f(t_2, t_1)$  とも書ける。従って、 $t_0$  を基準温度として止めて考え、 $\theta(t_i) \equiv f(t_i, t_0)$  と定義すれば、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_2, t_1) = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)} \quad (4.29)$$

このことは、 $T \equiv \theta(t)$  自体を温度として採用すると便利であることを示している。これを熱力学的絶対温度という<sup>2</sup>。

すると、可逆 Carnot サイクルに対して

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{or} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (4.30)$$

が成り立つ。この関係式は、以前の演習問題で、理想気体に対して成り立つことが示されているから、実は絶対温度は気体温度計で定められた温度と一致する。

演習 4.4★ 状態方程式が  $P = f(V)T$  ( $f$  は任意の関数) で与えられる気体に対しては、(後で導くように) 理想気体と同様に  $U = U(T)$  が成り立つことがわかっている。この気体を作業物質とする可逆 Carnot サイクルの効率が、 $\eta = 1 - T_L/T_H$  で与えられることを具体的な計算で示せ

解： 理想気体に対してやった計算を、状態方程式の形が異なることに注意して繰り返せばよい。

<sup>2</sup>統計力学的温度と区別してこう呼ぶ。

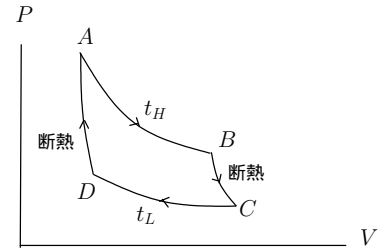


まず第一法則を書く。 $U = U(T)$  であるから、

$$C_V dT + PdV = d'Q \quad (4.31)$$

熱の出入りは等温過程で起こるから、状態方程式を使って

$$Q_H = \int_{V_A}^{V_B} PdV = T_H \int_{V_A}^{V_B} f(V)dV \quad (4.32)$$



ここで、見やすくするために、 $f(V)$  の不定積分を  $F(V)$  と書くことにする。すなわち

$$F(V) \equiv \int^V f(V')dV' \quad (4.33)$$

すると、

$$Q_H = T_H(F(V_A) - F(V_B)) \quad (4.34)$$

$$\text{同様に } Q_L = T_L(F(V_C) - F(V_D)) \quad (4.35)$$

一方断熱過程では、 $d'Q = 0$  であるから、 $C_V(T)dT = -PdV$  となり、これを  $T$  で割って積分すると

$$B \rightarrow C : \int_{T_H}^{T_L} \frac{C_V(T)}{T} dT = - \int_{V_B}^{V_C} f(V)dV = -F(V_C) + F(V_B) \quad (4.36)$$

$$D \rightarrow A : \int_{T_L}^{T_H} \frac{C_V(T)}{T} dT = - \int_{V_D}^{V_A} f(V)dV = -F(V_A) + F(V_D) \quad (4.37)$$

これらの2式の左辺は符号が異なるだけであるから、これより

$$F(V_A) - F(V_B) = F(V_C) - F(V_D) \quad (4.38)$$

を得る。これを  $Q_H, Q_L$  の式に代入すれば直ちに

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.39)$$

を得る。//

演習 4.5★ 同様の結果が Van der Waals 気体を作業物質とする場合にも成り立つことを具体的に示せ。

解： Van der Waals 気体 (1 モル) の状態方程式は

$$P_{eff}V_{eff} = RT \quad (4.40)$$

$$P_{eff} = P + \frac{a}{V^2}, \quad V_{eff} = V - b \quad (4.41)$$

また、次章で証明する次の事実も用いることにする。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T) \quad (V \text{ に依らない}) \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (T \text{ に依らない}) \quad (4.43)$$

状態方程式は前問のような  $P = f(V)T$  の形をしていない。従って、内部エネルギーは  $U = U(T, V)$  のように  $T, V$  に依存するから

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V(T)dT + \frac{a}{V^2}dV \quad (4.44)$$

これを用いると第一法則は

$$\begin{aligned} dU + PdV &= C_V(T)dT + \frac{a}{V^2}dV + PdV \\ &= C_V(T)dT + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)dV = d'Q \end{aligned} \quad (4.45)$$

熱のやりとりが起こる等温過程では、状態方程式を用いて

$$d'Q = \left(P + \frac{a}{V^2}\right)dV = \frac{RT}{V-b}dV \quad (4.46)$$

一方、断熱過程では

$$C_V(T)dT = -\frac{RT}{V-b}dV \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V(T)}{T}dT = -\frac{R}{V-b}dV \quad (4.47)$$

この2式 (4.46), (4.47) を眺めると、ちょうど前問で  $f(V) = R/(V-b)$  と取った場合にあたるので、以下は前問と同様にすればよい。 //

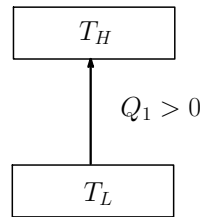
### 4.3.3 Thomson の原理と Clausius の原理の同等性

簡単のため、Thomson の原理を  $P_T$ 、Clausius の原理を  $P_C$  と記すことにする。

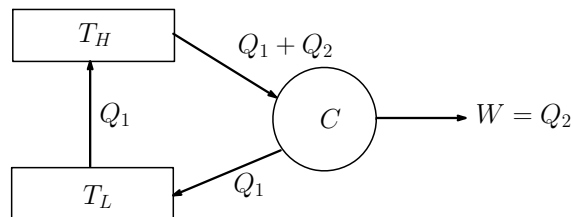
どちらも、あることの不可能性を言っているから、逆に可能であったならばどうなるかを考えると良い。すなわち、「対偶」を考える。

1.  $P_C$  の否定  $\Rightarrow P_T$  の否定:

$P_C$  を否定すると、次のようなプロセスが可能になる：



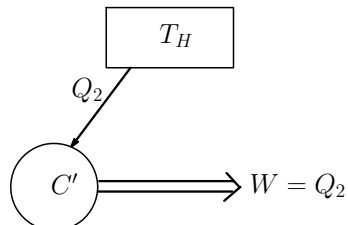
さて、 $P_T$  の方は熱を仕事に変えることに関する主張であるから、上図の状況に Carnot サイクルを次のように接続して、仕事を取り出すことを考える。



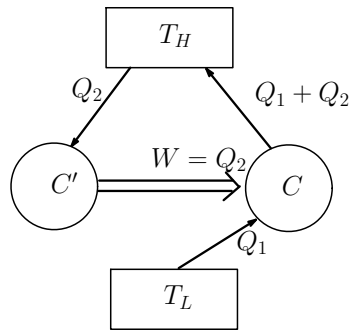
すると結果は、高温の熱源から熱  $Q_2$  を取り、そのすべてを仕事に変えたことになるから、これは  $P_T$  の否定を表す。

2.  $P_T$  の否定  $\Rightarrow P_C$  の否定:

$P_T$  を否定すると、図のように、熱源から奪った熱をすべて仕事に変える機関  $C'$  が存在する。



この仕事をまた熱に変える次のような Carnot サイクルを接続すると、。



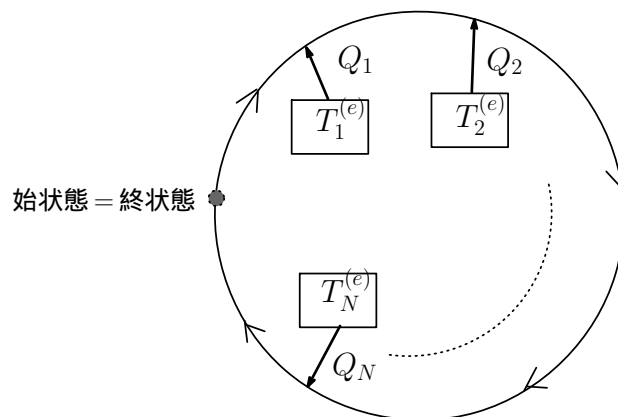
これは低温の熱源から高温の熱源へ熱を移動させる以外に何の変化も起こさないプロセスの実現であるから、 $P_C$  の否定になっている。 //

## 第5章 エントロピーの概念

いままでは主に可逆な Carnot サイクルを取り扱ってきたが、この章では任意のサイクルを考察する。これによって第二法則の言わんとしている熱的变化の一般的不可逆性を浮き彫りにし、さらに状態量としてのエントロピーの概念およびその増大則に到達する。

### 5.1 任意のサイクルに対する Clausius の不等式 (定理)

一般のサイクルとして、 $N$  個の熱源  $R_i$  (温度  $T_i^{(e)}$ ) と作用する次のような任意のサイクルを考える。

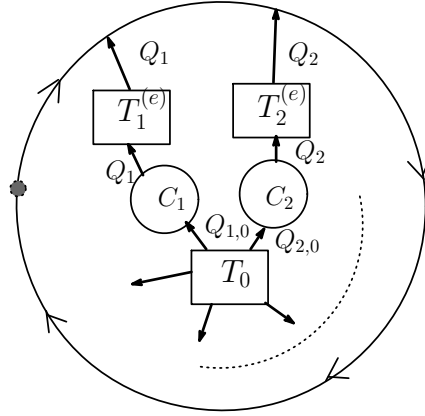


- $Q_i > 0 \Leftrightarrow R_i$  から  $Q_i$  をもらう。
- $Q_i < 0 \Leftrightarrow R_i$  に  $|Q_i|$  を放出。
- もちろん外界に対して行う仕事はあるが、図示していない。
- $T_i^{(e)}$  は系のその時の温度と必ずしも一致しないことに注意。一致するのは準静的な場合のみ。

Clausius の定理: このとき、次の不等式が成立する。

$$\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0 \quad \text{等号は可逆のときのみ} \quad (5.1)$$

証明: これは  $N$  個の熱源から熱を奪って仕事に変えるサイクルであるが、Thomson の原理を用いるために、共通の一つの熱源  $R_0$  (温度  $T_0$ ) から熱を奪って仕事に変えるシステムに焼き直す。それには次のように  $N$  個の可逆な Carnot サイクル  $C_i$  を挿入すれば良い。



さて、絶対温度を定義する際の論理から、各可逆 Carnot サイクルに対しては、

$$\frac{Q_i}{T_i^{(e)}} = \frac{Q_{i,0}}{T_0} \quad (5.2)$$

が成り立つ。従って  $R_0$  から出て行った熱量  $Q_0$  は

$$Q_0 = \sum_{i=1}^N Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \quad (5.3)$$

系およびすべての  $C_i$  はもとに戻るから、全体として  $Q_0$  を  $R_0$  から奪ってそれをすべて仕事に変えるサイクルになっている。Thomson の原理から、 $Q_0$  が正であればこれは許されない。従って  $Q_0 \leq 0$ 。すなわち

$$\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0 \quad (5.4)$$

もともとのサイクルが可逆ならば、そのときに限って  $C_i$  も含めたすべてのサイクルが逆運転できるから、 $Q_i$  の符号を全部逆転させて、 $\sum_{i=1}^N Q_i/T_i^{(e)} \geq 0$  も言える。従って、このときに限り実は  $\sum_{i=1}^N Q_i/T_i^{(e)} = 0$  が成り立つ。//

## 5.2 状態量としてのエントロピーの概念

前節で述べた Clausius の定理を、連続的に熱のやりとりをする場合について書けば

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0 \quad (5.5)$$

となる。特に準静的 (可逆) な場合には、 $T^{(e)} = T$  (系の温度) であり等号が成り立つから

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (5.6)$$

これは、力学における「保存力」の定義と同じ形をしている。すなわち

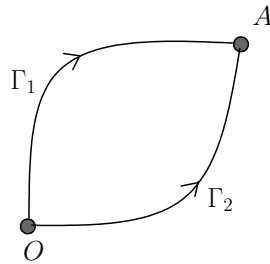
$$\vec{F} \text{ が保存力} \Leftrightarrow \oint_{\Gamma} \vec{F} \cdot d\vec{x} = 0 \quad \Gamma \text{ は任意の閉じた経路} \quad (5.7)$$

このとき、位置のみの関数であるポテンシャルエネルギー  $V(\vec{x})$  が定義できるのであった。

全く同様の論理で、途中のプロセス (経路) に依らない状態量の存在が言える。

□ エントロピーの定義：

ある基準状態  $O$  から任意の状態  $A$  に至る任意の可逆な経路  $\Gamma_1$  及び  $\Gamma_2$  を考える。



$\Gamma_2$  を逆に辿ることを  $-\Gamma_2$  と書くことにすれば、 $O \xrightarrow{\Gamma_1} A \xrightarrow{-\Gamma_2} O$  は可逆なサイクルとなる。これに上記の (5.6) を適用すれば、

$$\begin{aligned} \int_{O, \Gamma_1}^A \frac{d'Q}{T} + \int_{A, -\Gamma_2}^O \frac{d'Q}{T} &= 0 \\ \therefore \int_{O, \Gamma_1}^A \frac{d'Q}{T} &= \int_{O, \Gamma_2}^A \frac{d'Q}{T} \end{aligned} \quad (5.8)$$

すなわち、この積分は経路に依らず、 $O$  を止めて考えれば  $A$  の関数となる。こうして我々は、状態量としてのエントロピーの概念に到達する。

$$S(A) \equiv \int_{O,\Gamma}^A \frac{d'Q}{T} = \text{状態 } A \text{ のエントロピー} \quad (5.9)$$

$$\Gamma = \text{任意の可逆過程}, \quad O = \text{基準点} \quad (5.10)$$

従って、無限小の準静過程に対して次のように書ける：

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (5.11)$$

$S$  は状態量であるので  $dS$  は全微分である。

結局、「熱の移動」の正体は、絶対温度でそれを割れば、エントロピーの変化と捉えられたことになる。

□ 理想気体のエントロピーの計算：

1 モルあたりで計算する。

基本式は

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) \quad (5.12)$$

理想気体の場合の表式

$$dU = C_V dT \quad (C_V = \text{const}) \quad (5.13)$$

$$P = \frac{RT}{V} \quad (5.14)$$

を代入すると

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (5.15)$$

これを積分して

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \quad (S_0 = \text{const}) \quad (5.16)$$



演習 5.1 上記のエントロピーの表式から、断熱過程で成り立つ公式  $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$  を導出せよ。

解： 断熱とは  $d'Q = 0$  であるから、 $dS = 0$  と等価。すなわち断熱過程は「等エントロピー過程」である。従って  $S$  の表式より

$$\begin{aligned} \text{const} &= C_V \ln T + R \ln V = \ln (T^{C_V} V^R) \\ R &= C_P - C_V = C_V \left( \frac{C_P}{C_V} - 1 \right) = C_V (\gamma - 1) \\ \therefore \quad \text{const} &= T^{C_V} V^R = T^{C_V} V^{C_V(\gamma-1)} = (TV^{\gamma-1})^{C_V} \\ \therefore \quad TV^{\gamma-1} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (5.17)$$

演習 5.2 理想気体 1 モルが、温度  $T_0$  で、圧力  $P_1$  の状態から  $P_2 (< P_1)$  の状態に膨張するときのエントロピーの変化を求めよ。

解： 等温過程だから、 $\ln T$  の項は変化しない。状態方程式から  $P$  と  $V$  は反比例するから

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} > 0 \quad (5.18)$$

の分だけエントロピーは増大する。 //

## 5.3 エントロピーが状態量であることの帰結とその応用 1

エントロピーが状態量であるということは、 $dS$  が全微分であることを意味する。これを第一法則を組み合わせることにより、幾つもの非常に有用な関係式が導かれる。

このタイプの関係式を総称して Maxwell の関係式と呼ぶ。

□  $S = S(T, V)$  と見たときの帰結：

第一法則を用いて  $dS(T, V)$  を計算すると、

$$\begin{aligned} dS &= \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right) \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) dV \end{aligned} \quad (5.19)$$

これが全微分であるという条件を書くと、

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) \right] \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \\ \text{右辺} &= -\frac{1}{T^2} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (5.21)$$

これより、次の関係式を得る：

$$(\star 1) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (5.22)$$

$$= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right) \quad (5.23)$$

重要な応用： 内部エネルギー  $U$  が  $T$  のみの関数であるための条件

$U = U(T)$  とは  $\partial U / \partial V = 0$  に他ならないから、上記の関係式  $(\star 1)$  の第 2 行型を使うと、直ちに

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right) = 0 \quad (5.24)$$

と等価である。これは  $P/T$  が  $V$  のみの関数であることを言っているから、結局状態方程式が次の形になることが必要十分であることになる。

$$P = f(V)T \quad f(V) \text{ は任意関数} \quad (5.25)$$

この事実はすでに前章で用いた。

演習 5.3 Van der Waals 気体の状態方程式は  $P = f(V)T$  型ではないので  $U$  は  $T$  のみの関数にはならないが、にも拘わらず定積モル比熱  $C_V$  は  $T$  のみの関数になることを示せ。

解：  $T$  のみの関数になる  $\Leftrightarrow V$  には依らない。

従って  $\partial C_V / \partial V = 0$  を示せばよい。まずこの量を次のように書き替える：

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} \quad (5.26)$$

こうすると先ほど導いた関係式 (★1) が使えて、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left( T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) = \frac{\partial P}{\partial T} + T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} - \frac{\partial P}{\partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \end{aligned} \quad (5.27)$$

従って、これがゼロになる、すなわち  $\partial^2 P / \partial T^2 = 0$  となることが必要十分。Van der Waals 気体に対しては

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.28)$$

であるから、明らかに成立している。 //

演習 5.4 Van der Waals 気体では

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (5.29)$$

が成り立つことを示せ。

解： 先の (★1) 関係式を Van der Waals 気体の状態方程式に適用すると、

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{RT}{V-b} - \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) = \frac{a}{V^2} \quad (5.30)$$

Van der Waals 気体に対する  $dU$  の表式： これらを組み合わせると次の有用な表式を得る

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV = C_V(T) dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (5.31)$$

演習 5.5 エネルギー密度  $u \equiv U/V$  が  $T$  のみの関数であり、かつ状態方程式が  $P = \frac{1}{3}u(T)$  の形をとるとき、 $u(T)$  の関数形を求めよ。(これは電磁波をガスと見たときの「熱輻射」に対する Stefan-Boltzmann の法則と呼ばれる。)

(ヒント:  $U = Vu(T)$  であるから、 $u(T) = (\partial U / \partial V)_T$  と書ける。)

解: (★1) 関係式、および  $P = \frac{1}{3}u(T)$  を用いると

$$u(T) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{dP}{dT} - P = \frac{1}{3} \left( T \frac{du}{dT} - u \right) \quad (5.32)$$

移項して整理すると

$$T \frac{du}{dT} = 4u \quad \Rightarrow \quad \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad (5.33)$$

積分すると

$$u(T) = \sigma T^4 \quad \sigma = \text{const} \quad (5.34)$$

□  $S = S(P, V)$  と見たときの帰結:

演習 5.6★  $S = S(P, V)$  と見たときの  $dS$  の全微分性から、次の関係式が得られることを示せ。

$$(\star 2) \quad T = \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V - \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (5.35)$$

解:  $S = S(P, V)$  と見たときの  $dS$  の表式は

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU + PdV) \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) dV \end{aligned} \quad (5.36)$$

全微分性の条件より

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) \right] \quad (5.37)$$

$T$  が  $P, V$  の関数であることに注意すると

$$\text{左辺} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial P} - \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \quad (5.38)$$

$$\text{右辺} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial V} + \frac{1}{T} - \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) \quad (5.39)$$

$T^2$  を掛けて移項すると (5.35) 式を得る。//

□  $S = S(P, T)$  と見たときの帰結：

演習 5.7★  $S = S(P, T)$  と見たときの  $dS$  の全微分性から、次の関係式が得られることを示せ。

$$(\star 3) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.40)$$

解：  $P, T$  を独立変数と見ると

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT \quad (5.41)$$

$$PdV = P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (5.42)$$

従って

$$dS = \frac{1}{T} (dU + PdV) = AdP + BdT \quad (5.43)$$

$$A = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \quad (5.44)$$

$$B = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (5.45)$$

全微分の条件は  $\partial A/\partial T = \partial B/\partial P$  であるから、これらを計算すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} = & -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \\ & + \frac{1}{T} \left( \underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P}}_{(a)} + P \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}}_{(b)} \right) \end{aligned} \quad (5.46)$$

$$\frac{\partial B}{\partial P} = \frac{1}{T} \left( \underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T}}_{(a)} + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}}_{(b)} \right) \quad (5.47)$$

これらを等しいと置くと、(a), (b) はキャンセルし、整理すると求める式 (5.40) を得る。//

## 5.4 エントロピーが状態量であることの帰結とその応用 2

### 5.4.1 Clapeyron(-Clausius) の方程式

以前に導いた関係式 (★1)((5.22) 式) の有名な応用として、1 次相転移の現象の理解に威力を発揮する Clapeyron の方程式を導く。

- 1 次相転移： 熱力学関数 ( $P, V, T, S$  等) は連続だが、その 1 次の偏微分係数に飛びがあるような相転移。

例： 液体 (liquid)  $\rightleftharpoons$  蒸気 (vapor)、 固体 (solid)  $\rightleftharpoons$  液体 (liquid)

- 2 次相転移： 熱力学関数の 1 次までの偏微分は連続だが、2 次の偏微分係数に飛びが現れるような相転移。

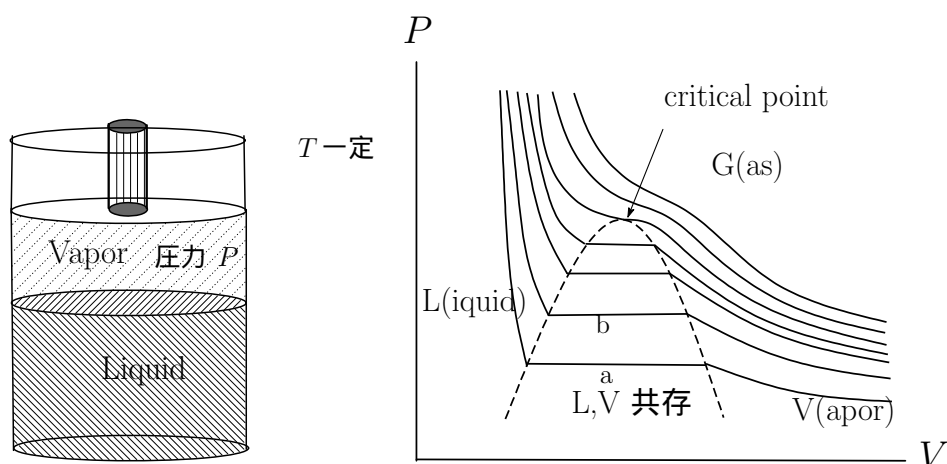
例： 常伝導  $\rightleftharpoons$  超伝導、 常磁性  $\rightleftharpoons$  強磁性<sup>1</sup>

(一般に、「秩序  $\leftrightarrow$  無秩序」転移に関わる現象)

---

<sup>1</sup>相転移点 = Curie 温度

□ 液体とその蒸気からなる系の  $P$ - $V$  図における等温曲線：



圧力  $P$  は温度  $T$  のみに依り体積  $V$  には依らない。

液体とその蒸気からなる系の振る舞いを等温線で表すと、一般に図のようになる。関数  $P(V)$  は連続であるが、液相と気相の境界で微分  $P'(V)$  は不連続になるので、1次相転移を表している。

- **L-V 共存相：** 液体とその蒸気が飽和状態で共存する状況を考える。 $T$ 一定の状況で、ピストンを引き上げて、系の体積を増加させる。すると、圧力が一定になるように、液体が気化する。液体が無くなるまで、この状況は圧力一定で続く。(図の a の線。温度を上げた場合は図の b の線。) 全ての液体が気化すると  $G$  相に入り、体積を増やすと、圧力が低下する。
- 今度は、その状態からピストンを押し込んで系の体積を減少させる。その温度での蒸気が飽和する体積になると、液化が始まる。液化が終わると  $L$  相になり、さらに体積を減少させるには非常に大きな圧力が必要になる。(縦に鋭く上がる線。)
- **臨界温度：** 温度を上げて同様の操作をすると、ある臨界温度で、液体相が生じなくなる。(Critical point。 ) これより高い温度の  $G$  相では、気体の状態方程式に従う。

□  $L$ - $V$  相を支配する Clapeyron の方程式：

次の量を考える：（添え字: 1 液体：2 蒸気）

$v_1, u_1$ ：単位質量あたりの液体の体積と内部エネルギー

$v_2, u_2$ ：単位質量あたりの蒸気の体積と内部エネルギー

$L$ - $V$  相では、 $P, v_1, u_1, v_2, u_2$  は全て温度  $T$  のみの関数。

$m_1, m_2$  を液体と蒸気の質量とし、全質量を  $m = m_1 + m_2$  とする。

系全体の体積と内部エネルギーは

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T) \quad (5.48)$$

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T) \quad (5.49)$$

等温で、液体が質量  $dm$  だけ気化するプロセスを考える。このときの全系の体積と内部エネルギーの変化を  $dV$  及び  $dU$  とすると、

$$dV = (v_2(T) - v_1(T)) dm \quad (5.50)$$

$$dU = (u_2(T) - u_1(T)) dm \quad (5.51)$$

これらを第一法則に代入すると、

$$dQ = dU + PdV = (u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1)) dm \quad (5.52)$$

従って、1 グラムの液体を気化するのに必要な熱量は次の式で与えられる：

$$\begin{aligned} q(T) &= \frac{dQ}{dm}(T) = u_2(T) - u_1(T) + P(T)(v_2(T) - v_1(T)) \\ &= \text{単位質量あたりの潜熱} \end{aligned} \quad (5.53)$$

ここで (★1) 式を用いる。再掲すると

$$(\star 1) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (5.54)$$

$dV, dU$ 、および潜熱の表式より、

$$\text{左辺} = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{u_2(T) - u_1(T)}{v_2(T) - v_1(T)} = \frac{q}{v_2(T) - v_1(T)} - P \quad (5.55)$$

$P$  は  $V$  に依らない  $T$  のみの関数であることに注意して (★1) の右辺と比較すると、次の (単位質量あたりの) Clapeyron の方程式<sup>2</sup>を得る：

---

<sup>2</sup>Clapeyron-Clausius の方程式と言うこともある。



$$\frac{dP}{dT} = \frac{q(T)}{T\Delta v}, \quad \Delta v = v_2(T) - v_1(T) \quad (5.56)$$

$T = \text{一次相転移が起こる温度}$

□ 液体の気化に対する Clapeyron 方程式の実用的な近似：

次の近似はしばしば有用である。

- 通常  $v_2 \gg v_1$  であるから、 $v_1$  を無視し、 $\Delta v = v_2$  とする。
- $q(T)$  の  $T$  依存性は非常に弱いので無視して定数として扱う。
- 気化した気体を理想気体として扱う。

すると、 $M$  を 1 モルあたりの気体の質量として、状態方程式より

$$Pv_2 = \frac{R}{M}T \quad (5.57)$$

これを用いると Clapeyron 方程式は次の形となる：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qM}{RT^2}P \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{qM}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (5.58)$$

積分すると

$$\ln P = -\frac{qM}{RT} + \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad P = ce^{-(qM/RT)} \quad (5.59)$$

従って、

圧力が上がると沸点が上がる。→ 圧力釜

圧力が下がると沸点が下がる。→ 高地での沸点の低下

富士山頂での水の沸点

- $P_1 = \text{標準大気圧} = 1013.25 \text{ hPa} = 760 \text{ mm Hg}$   
( $\text{Pa} = \text{N/m}^2$ ,  $\text{hPa} = 100 \text{ Pa}$ )

富士山の高さは  $3776\text{ m}$ 。平均気圧は  $P_2 = 640\text{ hPa}$ 。

その比は  $P_1/P_2 = 1.58$ 。

● 水の沸点 ( $T = 373.1^\circ\text{K}$ ) での蒸発熱  $q = 540\text{ cal/g} = 2260\text{ J/g}$   
( $1\text{ cal} = 4.185\text{ J}$ )、 $M = 18\text{ g}$ ,  $R = 8.3\text{ J/deg}$

気圧が  $P_i$  のときの沸点を  $T_i$  とすると、

$$\begin{aligned}\ln P_1 - \ln P_2 &= \ln \frac{P_1}{P_2} = \ln 1.58 = 0.4574 \\ &= -\frac{qM}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{2260 \times 18}{8.3} \left( \frac{1}{373.1} - \frac{1}{T_2} \right)\end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_2} &= \frac{0.4574 \times 8.3}{2260 \times 18} + \frac{1}{373.1} \\ \therefore T_2 &= 360.6^\circ\text{K} = 87.6^\circ\text{C}\end{aligned}\quad (5.60)$$

□ 氷の融解への適用 :

Clapeyron の方程式はどんな物質の 1 次相転移にも使える。

以下では氷の融解に適用してみる。

関係する量の数値

$$q = \text{氷の融解熱} = 80\text{ cal/g} = 335\text{ J/g}, \quad T = 273.1^\circ\text{K} \quad (5.61)$$

$$v_1 = \text{氷の 1 グラムあたりの体積} = 1.0907\text{ cm}^3/\text{g} \quad (5.62)$$

$$v_2 = 0^\circ\text{C の水 1 グラムあたりの体積} = 1.00013\text{ cm}^3/\text{g}, \quad (5.63)$$

水の場合は  $v_1 > v_2$  である! これは非常に希な状況。普通は固化した方が体積は小さい。

これを Clapeyron の方程式に入れると

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{335\text{ J/g}}{273.1^\circ\text{K} \times (1.00013 - 1.0907)\text{ cm}^3/\text{g}} \\ &= -\frac{335}{24.73}\text{ J/deg cm}^3 = -13.55\text{ J/deg cm}^3 \\ &= -135500\text{ Pa/deg} = -134\text{ atm/deg}\end{aligned}\quad (5.64)$$

従って、134 気圧かけると氷の融点が 1 度下がる。つまり、圧力をかけると氷は融けやすくなる。

例 :

- スケートやスキーが滑る原理。
- 岩があっても氷河はそれをまわるようにして流れる。

### 5.4.2 van der Waals の状態方程式と相転移

上記の考察では、相転移が起こるとした上で、気化した気体を理想気体として扱った。これは有効な近似であるが、相転移自体の可能性は、理想気体の状態方程式からは何ら示唆されない。

- 実は、より現実に近い van der Waals の状態方程式を考えると、以下で見るように相転移自体の可能性を見ることができる。この考察は、相転移理論の源流とも言うべきもので、「気体及び液体の状態方程式の研究」により van der Waals は 1910 年度のノーベル賞を受賞した。

1 モルの van der Waals 気体の状態方程式の復習：

$$P_{eff}V_{eff} = RT, \quad P_{eff} = P + \frac{a}{V^2}, \quad V_{eff} = V - b \quad (5.65)$$

これは次の形に書くと、理想気体の場合とのずれの意味が理解し易い。

$$(\star) \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.66)$$

- $V - b$  は分子の大きさを考慮すると、実効体積が  $V$  よりも小さくなることを意味する。
- $-a/V^2$  は  $1/V^2 \sim 1/r^6$  のように振る舞う分子間引力の効果を現す。

□ vdW 気体の  $P$ - $V$  図：

( $\star$ ) の等温線を  $P$ - $V$  図で図示したい。簡単のため、次のような無次元の量を導入する。

$$x \equiv \frac{V}{b} - 1, \quad y \equiv \frac{b^2}{a}P, \quad \alpha \equiv \frac{b}{a}RT \quad (5.67)$$

すると、( $\star$ ) 式は次のように書ける。

$$y = \frac{\alpha}{x} - \frac{1}{(x + 1)^2} \quad (5.68)$$

漸近的振る舞い:

- $x \rightarrow \infty$  では、 $y \simeq \alpha/x \rightarrow 0$  となり、理想気体と同様な振る舞いをする。
- $x \rightarrow 0$  では、 $y \simeq (\alpha/x) - 1 \rightarrow +\infty$  となる。

#### 中間領域での振る舞い:

1.  $x > 0$  の領域で、極値を持つかどうか調べる。極値の条件は、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\alpha}{x^2} + \frac{2}{(x+1)^3} = 0 \quad (5.69)$$

$$\Leftrightarrow (x+1)^3 = \frac{2}{\alpha}x^2 \quad (5.70)$$

$$\Leftrightarrow 0 = x^3 + \beta x^2 + 3x + 1, \quad \beta \equiv 3 - \frac{2}{\alpha}$$

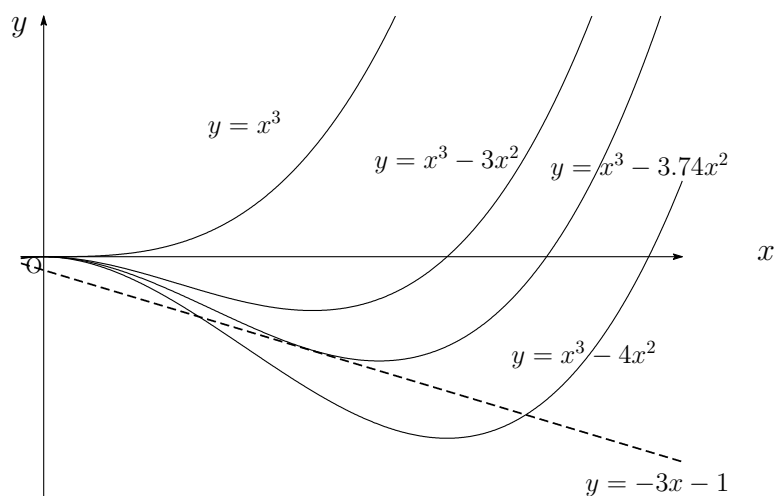
$$\Leftrightarrow y_1 = x^3 + \beta x^2 \quad \text{と} \quad y_2 = -3x - 1 \quad \text{の交点} \quad (5.71)$$

- 温度が高くて  $\beta > 0$  が成り立つ領域では、 $y_1$  は正、 $y_2$  は負であるから、等号は成り立たない。従って、極値はなく、 $y$  は  $x$  の単調減少関数になる。

- 温度が低くなって、 $\beta < 0$  になると、 $y_1$  は  $x = 0$  と  $x = |\beta|$  でゼロになり、その間の値  $x = (2/3)|\beta|$  で負の極小値  $-(4/27)|\beta|^3$  を持つ。

これは  $|\beta|$  が大きくなると幾らでも小さくなるから、あるところで直線  $y_2$  と接点をもつ。⇔ 極値が一つ存在。これは  $y$  の変曲点を表す。

さらに  $|\beta|$  の値が大きくなると、 $y_1$  は  $y_2$  と2点で交わるようになる。これらはもとの関数  $y$  の極大点と極小点を表す。



2. 変曲点 (臨界点) の考察。変曲点では  $dy^2/dx^2 = 0$  も成り立つから、

$$\begin{aligned}\frac{d^2y}{dx^2} &= \frac{2\alpha}{x^3} - \frac{6}{(x+1)^4} = 0 \\ \Leftrightarrow (x+1)^4 &= \frac{3}{\alpha}x^3\end{aligned}\quad (5.72)$$

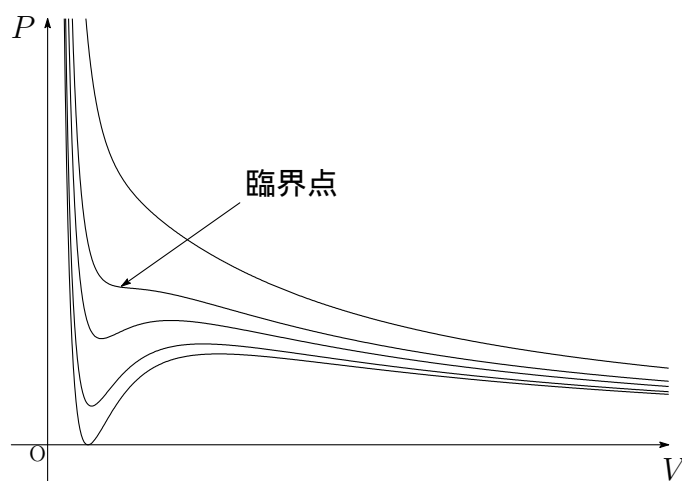
(5.70) と (5.72) の比をとると、 $x+1 = (3/2)x$ 、従って、 $x = 2$ 。  
これを (5.70) に代入すると、 $\alpha = 8/27$ 。またこのときの  $y$  の値は  
 $y = 1/27$  と求まる。

もとの変数の値に戻すと、

臨界点での圧力、体積、温度

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (5.73)$$

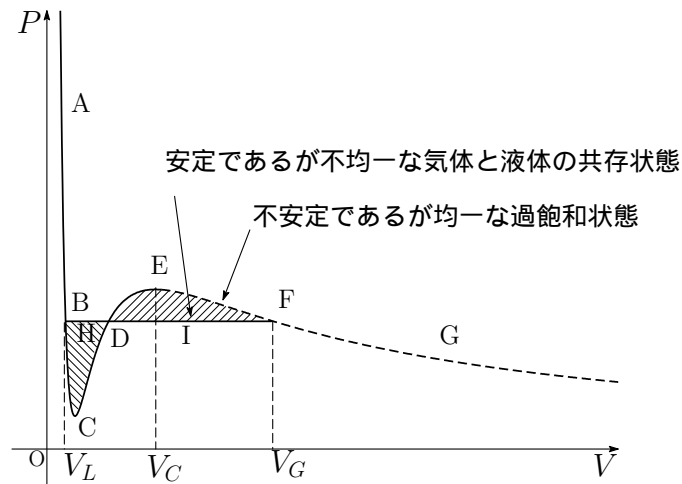
実際に、vdW の状態方程式の振る舞いを様々な温度で図示すると次のようになる。



臨界温度より下がると、極小と極大が現れる。この原因は、温度が低くなると相対的に分子間引力を表す項  $-a/V^2$  が効いてくることにある。以下ではこの振る舞いの物理的な意味を考察する。

□ 臨界温度以下での振る舞い：

臨界温度以下での典型的な等温線を以下に示す：



- 気体を圧縮していくと、通常ならば  $V_G$  のあたりで液化が始まり圧力が一定な水平の等温線を辿る。しかし van der Waals の状態方程式は、注意深く圧縮した場合には、液化しない均一な「過飽和状態」が生じて圧力が上がり続ける可能性があることを示している。
- 逆に、液体に圧力をかけた状態から徐々に圧力を下げていくと、液体はゆっくりと膨張する。このうち通常は  $V_L$  のあたりで気化が始まり、体積を増加させると圧力を一定にするように気化が進む（水平な等温線）。しかし、van der Waals の等温線は、ゆっくりと体積を増加させていく場合には、液体の圧力は下がり続け、最低点に達したのち過飽和状態に移って体積と圧力が共に増える状態が可能であることを示している。

◇  $V_G$  と  $V_L$  を決める水平の線はどのようにして決まるか。

これは次の定理と関係する。

定理： 準静的な等温サイクルにおいてなされる仕事の総和は恒にゼロである。

証明： サイクルにおいては、状態量はもとの値に戻る。特に、 $\Delta U = 0$ 。従って、第一法則より、 $\Delta W = \Delta Q$ 。しかるに、準静的なサイクルでは  $\oint dQ/T = 0$ 。等温サイクルの場合には  $T = \text{一定}$  であり積分の外に出せるから、 $\oint dQ = \Delta Q = 0$ 。従って、 $\Delta W = \oint PdV = 0$ 。 //

この定理を、可逆な等温サイクル B-C-D-E-F-I-D-H-B に適用する。この間になされた仕事  $\oint PdV$  はゼロであるから、二つのサイクル B-C-D-H-B

と D-E-F-I-D の内包する面積は等しくならなければならない。すなわち、水平線 BDF はこれが成り立つように定まる。//

- 注意： サイクル B-C-D-H-B の間になされた仕事はゼロではないが、それは このサイクルが可逆でない ことによる。重要なことは、サイクル上の点 D が二つの状態を表していること。

(a) van der Waals 等温線の上の点： 不安定で均一な状態

(b) 水平な液体-蒸気等温線上の点： 安定で不均一な液体-蒸気共存状態

従って、D で (a) から (b) への不可逆な変化が起こっているため、これは可逆サイクルではない。

□ van der Waals 方程式の普遍性：

van der Waals 方程式は、変数として臨界点での値を基準にしたものを用いると、物質に依らない普遍的な形をとる。

次のような無次元量を定義する：

$$\hat{P} \equiv \frac{P}{P_c}, \quad \hat{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \hat{T} \equiv \frac{T}{T_c} \quad (5.74)$$

これを用いて van der Waals 方程式  $(P + a/V^2)(V - b) = RT$  を表し、臨界点での値を入れると、

$$\begin{aligned} LHS &= \left( P_c \hat{P} + \frac{a}{\hat{V}^2 V_c^2} \right) (V_c \hat{V} - b) \\ &= P_c \left( \hat{P} + \frac{a}{P_c V_c^2} \frac{1}{\hat{V}^2} \right) V_c \left( \hat{V} - \frac{b}{V_c} \right) \end{aligned} \quad (5.75)$$

$$= \frac{a}{9b} \left( \hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left( \hat{V} - \frac{1}{3} \right) \quad (5.76)$$

$$RHS = RT_c \hat{T} = \frac{8a}{27b} \hat{T} \quad (5.77)$$

これより

$$\left( \hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left( \hat{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \hat{T} \quad (5.78)$$

これはもはや個々の物質に依らない普遍的な形をしている。これは、二つのパラメーター  $a, b$  が臨界点での値  $P_c, V_c$  で表され、また次元解析から

$\rho$  をある定まった数として、 $RT_c = \rho P_c V_c$  と書けることによる。このように、van der Waals の状態方程式は、多くの気体と液体の本質的な性質を非常にうまく捉えたものであることがわかる。

演習 5.8 van der Waals 気体のエントロピーの表式を求めよ。以前導出した性質  $C_V = C_V(T)$  を用いてよい。

解： 内部エネルギー  $U$  を  $(T, V)$  の関数として見ると

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.79)$$

ここで、第一項に  $C_V$  の定義を、また第二項に以前の公式 (★1) を適用すると

$$dU = C_V(T) dT + \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad (5.80)$$

従って、

$$dS = \frac{1}{T} (dU + P dV) = \frac{C_V(T)}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (5.81)$$

ここで最後の項に van der Waals の状態方程式を適用すると、

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b} \quad (5.82)$$

であるから、

$$dS = \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{R}{V - b} dV \quad (5.83)$$

これを積分して

$$S = \int \frac{C_V(T)}{T} dT + R \ln(V - b) + \text{const.} \quad (5.84)$$



## 第6章 平衡条件、熱力学関数、及びより一般的な系への応用

### 6.1 第二法則の一般的表現

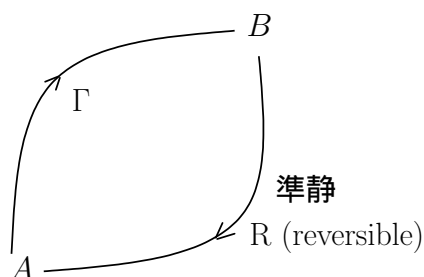
エントロピーは、準静的可逆過程を考えることにより状態量として定義されたが、現実にかかる 一般には不可逆な 過程に対して、次の重要な不等式が成立する。

基本的不等式

$$\int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(B) - S(A) = \Delta S \quad (6.1)$$

$$\Gamma \text{ は任意の過程。等号は可逆のときのみ。} \quad (6.2)$$

証明： 次のようなサイクルを考える。



準静的過程では  $T^{(e)} = T$  であることに注意して、Clausius の不等式を適

用すると

$$\begin{aligned} 0 &\geq \int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{B:R}^A \frac{d'Q}{T_0} \\ &= \int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} + S(A) - S(B) \end{aligned} \quad (6.3)$$

移項すれば標記の不等式を得る。//

以下でこの不等式の帰結を見る。

## 6.2 変化の向き、平衡条件、及び幾つかの熱力学関数

系がある条件の下に置かれたとき、その状態から実際に起こり得る変化の向きは、前節の不等式に支配される。

$$\int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(B) - S(A) = \Delta S \quad (6.4)$$

$\Gamma$  は任意の過程。等号は可逆のときのみ。 (6.5)

特に、無限小過程を考えれば十分であるから、第一法則と併せて書くと

$$(\star) \quad \Delta U + \Delta W = \Delta Q \leq T^{(e)} \Delta S \quad (6.6)$$

以下、様々な条件下で、

- どのような向きに変化が起こるのか
- 変化が起きない平衡条件は何か

を調べる。

### 6.2.1 断熱系 (熱的孤立系) の場合

断熱状態にある系では、 $\Delta Q = 0$  であるので、その他の条件に拘わらず、 $0 \leq \Delta S$  が成り立つ。すなわち、可能な変化 はエントロピーが減ら

ない方向に起こる。これはしばしば「エントロピー増大の法則」と呼ばれる。

従って、もはや何の変化も起こらない平衡状態では  $S = \text{maximum}$  となり、熱的「死」の状態に至る。

### 6.2.2 $(V, T) = \text{一定の場合: Helmholtz の自由エネルギー}$

体積一定であるから、 $\Delta W = 0$ 。また、温度一定より  $\Delta T = 0$ 。従って不等式 (\*) は次の形をとる：

$$\Delta Q = \Delta U \leq T \Delta S = \Delta(TS) \quad (6.7)$$

ここで温度一定であるから  $T = T^{(e)}$  であることを用いた。これを移項して書き直すと、次のような「Helmholtz の自由エネルギー」と呼ばれる熱力学関数  $F(V, T)$  を導入すると便利であることがわかる。

$$F(V, T) \equiv U - TS = \text{Helmholtz の free energy} \quad (6.8)$$

- 変化の向き:  $\Delta F \leq 0$
- 平衡条件:  $F = \text{minimum}$ 。
- $F$  の自然な変数が  $(V, T)$  であることは、第一法則を用いながら  $F$  の変分を考えてみるとわかる。

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = \underbrace{(TdS - PdV)}_{dU} - dTS - TdS \\ &= -SdT - PdV \end{aligned} \quad (6.9)$$

これより直ちに次の関係式が得られる：

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (6.10)$$

- 第一式は、力学における保存力の式  $F = -dV(x)/dx$  に対応している。すなわち、Helmholtz の自由エネルギーは、等温操作に対して、力学におけるポテンシャルエネルギーに相当する役割を果たす。

- Helmholtz の自由エネルギーのもう一つの特徴付け： 上では  $T$  に加えて  $V$  も制御する場合を考えたと、等温のみ仮定する場合には  $\Delta W$  の項が残っているから、

$$\begin{aligned}\Delta W + \Delta(U - TS) &= \Delta W + \Delta F \leq 0 \\ \therefore \Delta W &\leq -\Delta F\end{aligned}\quad (6.11)$$

と書ける。ある状態  $X$  から基準状態  $X_0$  への等温的遷移を考えると、 $\Delta F = F[X_0] - F[X]$  であるから、 $\Delta W \leq F[X] - F[X_0]$  となり、基準値  $F[X_0]$  から測った自由エネルギーは、等温プロセスで系が外界になすことができる仕事の最大値を表している。その意味で、 $F$  は「自由に」取り出して利用できるエネルギーの意味を持っている。このようにして  $F$  を導入すれば、内部エネルギーの概念を経由せずに  $F$  を定義できる。

演習 6.1 内部エネルギー  $U$  が  $F$  を用いて

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V \quad (6.12)$$

と書けることを示せ。

解：  $S = -(\partial F / \partial T)_V$  であるから

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V \quad (6.13)$$

### 6.2.3 $(P, T) = \text{一定}$ の場合: Gibbs の自由エネルギー

$P$  と  $T$  が一定であることを使うと、不等式 (\*) は次のように書ける：

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) \leq T\Delta S = \Delta(TS) \quad (6.14)$$

これを移項すると次のような「Gibbs の自由エネルギー」と呼ばれる熱力学関数  $G(P, T)$  を導入するのが便利であることがわかる。

$$\begin{aligned}G(P, T) &\equiv U + PV - TS = H - TS = F + PV \\ &= \text{Gibbs の free energy}\end{aligned}\quad (6.15)$$

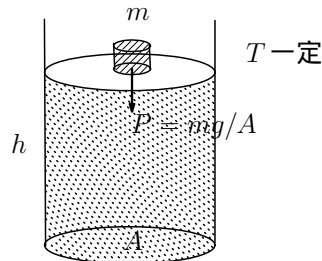
- 変化の向き:  $\Delta G \leq 0$
- 平衡条件:  $G = \text{minimum}$ 。
- $G$  の自然な変数が  $(P, T)$  であることは、第一法則を用いながら  $G$  の変分を考えてみるとわかる。

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(PV) = -SdT - PdV + PdV + VdP \\ &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (6.16)$$

これより直ちに次の関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (6.17)$$

- $G$  は等温でしかも圧力を制御する次のような状況で便利な熱力学関数である：



$G = F + PV =$  気体の Helmholtz の自由エネルギー + おもりの位置エネルギー

演習 6.2 理想気体 1 モルを温度  $T$  で圧力  $P_1$  から  $P_2$  まで (但し  $P_1 < P_2$ ) 圧縮するときの Helmholtz 及び Gibbs の自由エネルギーの変化を求めよ。

解： 理想気体では  $PV = RT$  であるから、等温では  $\Delta(PV) = 0$ 。従って等温での  $F, G$  の変化は、定義より

$$\Delta F = \Delta G = \Delta U - T\Delta S \quad (6.18)$$

理想気体の内部エネルギーとエントロピーは

$$U = C_V T + U_0 \quad (6.19)$$

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 = C_V \ln T - R \ln P + \ln RT + S_0 \quad (6.20)$$

これらの等温での変化を代入すれば

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta G = -T\Delta S = RT\Delta \ln P = RT(\ln P_2 - \ln P_1) \\ &= RT \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad (6.21)$$

#### 6.2.4 $(S, V) = \text{一定の場合: 内部エネルギー}$

•  $\Delta S = 0, \Delta W = 0$  であるから、 $\Delta U \leq 0$ 。すなわち、変化は内部エネルギーが減る方向に起こる。つまり、この断熱的な条件下では内部エネルギー  $U$  が系の振る舞いを特徴付ける。

しかも、 $S$  と  $V$  を制御しているから、 $U = U(S, V)$  と考えるのが自然。

- 平衡条件は  $U = \text{minimum}$ 。
- $S, V$  の無限小可逆変化に対する  $U$  の変化は、第一法則より

$$dU = TdS - PdV \quad (6.22)$$

これより、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (6.23)$$

なる関係式を得る。

#### 6.2.5 $(S, P) = \text{一定の場合: エンタルピー}$

$\Delta S = 0$  であるから、基本不等式は

$$\Delta U + P\Delta V \leq 0 \quad (6.24)$$

となる。ここで  $P = \text{一定}$  であることを用いると、 $P\Delta V = \Delta(PV)$  と書けるから、上記の条件は  $\Delta(U + PV) \leq 0$  と書ける。これは、次のような「エンタルピー (enthalpy)<sup>1</sup>」と呼ばれる新たな熱力学関数  $H(S, P)$  を導入すると便利であることを示している。

$$H(S, P) \equiv U + PV = \text{Enthalpy} \quad (6.25)$$

すると

- 変化の向き:  $\Delta H \leq 0$
- 平衡条件:  $H = \text{minimum}$

---

<sup>1</sup>en+thalpy(= ギリシャ語で「熱」の意味)。

- $H$  の無限小の変化は

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + VdP + PdV \\ &= (TdS - PdV) + VdP + PdV = TdS + VdP \\ \therefore dH &= TdS + VdP \end{aligned} \quad (6.26)$$

これより次の関係式が得られる：

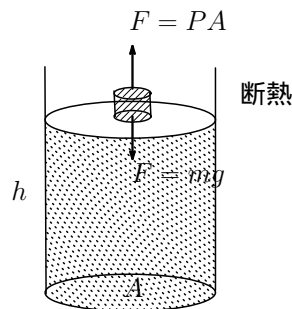
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (6.27)$$

□ エンタルピーの物理的意味：

1.  $P = \text{一定}$  では、 $dH = dU + PdV = d'Q$  であるから、 $H$  は圧力一定の状況での熱量の意味を持っている。定圧という経路を決めれば  $d'Q$  は全微分になるのである。  
従って、定圧比熱  $C_P$  は  $H$  を用いて簡単に書ける。実際  $H$  を  $(T, P)$  の関数と見れば

$$\begin{aligned} d'Q &= dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \\ \therefore C_P &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (6.28)$$

2. エンタルピーをイメージするには、次のような状況を考えるのも良い。



このとき、位置エネルギー  $= mgh = Fh$ 。一方  $PV = PAh = Fh$  であるから、位置エネルギーは  $PV$  で表される。従って、エンタルピーは

$$H = U + PV = \text{気体の内部エネルギー} + \text{おもりの位置エネルギー} \quad (6.29)$$

演習 6.3 エンタルピーに関して次式を証明せよ。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (6.30)$$

解：  $P$  を一つの独立変数にとりたいので、 $U = H - PV$  を用いて、第一法則（プラス第二法則）を次のように書き替える：

$$TdS = dU + PdV = dH - VdP \quad (6.31)$$

$(P, T)$  の関数として見ると

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right) dP \quad (6.32)$$

$dS$  が全微分であることより、

$$\frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right) \right) \quad (6.33)$$

これより容易に

$$0 = -\frac{1}{T^2} \left( \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6.34)$$

これは示したい式に等しい。 //

## 6.3 熱力学関数の自然な変数とルジャンドル変換

前節で、様々な熱力学関数が導入されたが、それらはそれぞれ「自然な独立変数」を持っていた。

□ 重要な特徴：

[1] 熱力学関数  $f$  の微小な変化は、それらの自然な独立変数  $\{X, Y\}$  の微小変化の一次結合で書かれる。

$$dF(V, T) = -SdT - PdV \quad (6.35)$$

$$dG(P, T) = -SdT + VdP \quad (6.36)$$

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad (6.37)$$

$$dH(S, P) = TdS + VdP \quad (6.38)$$



[2]  $f$  が自然な変数の関数  $f(X, Y)$  として与えられた場合には、系の全ての熱力学的性質が完全に決まる。その他の変数の関数として与えられた場合には不十分である。

例:  $U$  が  $(S, V)$  の関数として与えられた場合と  $(T, V)$  の関数として与えられた場合の比較:

(i)  $U = U(S, V)$  が与えられた場合:  $dU = TdS - PdV$  であるから、すでに述べたように

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S, V), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P(S, V) \quad (6.39)$$

となる。

• 従って、 $S, V$  以外の基本変数  $T$  及び  $P$  も  $S, V$  の関数として得られる。

• これらから  $S$  を消去すれば、 $T, P, V$  の間の関係式、すなわち状態方程式が求まる。

•  $U = U(T, V)$  の形も、 $T = T(S, V)$  を解いて、 $S = S(V, T)$  を求めれば、 $U = U(S(V, T), V)$  として求めることができる。

(ii)  $U = U(V, T)$  が与えられた場合: このとき、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (6.40)$$

は無論求まる。しかし、 $P(V, T)$  を求めること(すなわち、状態方程式を求めること)は一般にはできない。実際第一法則より  $dU = TdS - PdV$  であるから、 $S$  を止めないと  $P$  を抜き出すことはできない。すなわち (6.40) 中の  $dV$  の係数  $(\partial U / \partial V)_T$  は  $-P$  ではない。 $-P$  はあくまでも  $(\partial U / \partial V)_S$  である。

(iii)  $U = U(V, T)$  と共に  $P(V, T)$ (状態方程式) が与えられた場合: この場合には完全な情報が原理的には得られる。

例:  $S(V, T)$  は次のように求めることができる。 $T, V$  を独立変数として見たときの  $S$  の微小な変化は

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left( \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right) dV \right] \quad (6.41)$$

である。 $(\frac{\partial U}{\partial T})_V, (\frac{\partial U}{\partial V})_T$  及び  $P(T, V)$  はわかっているから、右辺は完全にわかる。従って、これを(連立偏)微分方程式として見て解けば  $S(V, T)$  が

求まる。この例は非常に明快な形で、 $P(V, T)$  の情報が必要であることを示している。

□ 「自然な独立変数」が存在する理由：

もともとの第一法則と第二法則の形が、特定の変数を変化させたときの法則の形をしているため。

$$d'Q = dU + PdV \leq T^{(e)}dS \quad (6.42)$$

□ 重要な注：熱力学は何を与えて何を求めるのか：

- 熱力学の扱う「物質」の性質は、状態方程式で特徴付けられる。状態方程式の形はミクロな相互作用に依存するので、熱力学では計算できない。そこでほとんどの場合、熱力学では状態方程式を与える。通常、状態方程式は特別な状態量  $P, V, T$  の間の関係を与える。 $S, U$  等が入るような関係は状態方程式とは呼ばれない。本来的な意味では、全ての状態量や熱力学関数は同等であるべきであるが、現実的には制御し易い変数としにくい変数が存在する。
- いずれかの熱力学関数を自然な独立変数の関数として求めることができれば、系の熱力学的性質は完全に記述できるから、それが目標となる。
- 熱力学における 方程式 としては、本質的に第一法則と（可逆な場合の）第二法則しかないと言って良い。これらは併せて、状態量の（変化の）間の関係式を一つ与える。状態方程式と併せれば関係が二つ与えられる。
- 上記の熱力学法則に現れる量は  $U, S, P, V, T$  の5つである。状態方程式を用いれば、例えば  $U, S, V, T$  にできる。これらの量の変化の関係を与えるのが基本方程式である。このうち容易に測れるのは  $V, T$  であるから、 $U$  または  $S$  を  $V, T$  の関数として求めることが目標となる。しかし、一般には方程式の数が足りないので、何らかの手段で情報を補わなければならない。状態方程式の形によっては、足りない情報が「数」で済む場合もある。例： $dU(T) = C_V dT$

□ 熱力学関数の間の関係: ルジャンドル (Legendre) 変換 :

これまでに現れた熱力学関数  $U, F, G, H$  は、それぞれ異なる自然な独立変数を持っているが、それらの独立変数はその積がエネルギー (仕事) の次元を持つ共役なペア  $(X, x)$  をなしている。

$$(X, x) = (P, V), (S, T) \quad (6.43)$$

(一般にはこれ以外の共役なペア変数が存在する場合もある。)

このとき、熱力学関数  $A(x, y, z, \dots)$  と、 $x$  をそのペア  $X$  と取り替えた熱力学関数  $B(X, y, z, \dots)$  は、次の Legendre 変換で結ばれている。 $A$  の微小な変化の形は

$$dA(x, y, z, \dots) = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (6.44)$$

ここで、 $A$  の  $(x, X)$  に関する Legendre 変換を次のように定める :

$$B \equiv A - Xx \quad (6.45)$$

すると

$$\begin{aligned} dB &= dA - d(Xx) = Xdx + Ydy + Zdz + \dots - (Xdx + x dX) \\ &= -x dX + Ydy + Zdz + \dots \end{aligned} \quad (6.46)$$

となり  $B$  の自然な独立変数が  $(X, y, z, \dots)$  であることがわかる。

Legendre 変換の適用例:  $U$  から始めて次々と Legendre 変換を行ってみる。まず

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad (6.47)$$

ペア  $(S, T)$  に関する Legendre 変換を行うと Helmholtz の free energy  $F$  を得る :

$$F = U - TS \quad (6.48)$$

$$\Rightarrow dF(T, V) = dU - d(TS) = -SdT - PdV \quad (6.49)$$

これにさらに  $(-P, V)$  に関する Legendre 変換を行えば、Gibbs の free energy  $G$  を得る :

$$G = F - (-P)V = F + PV \quad (6.50)$$

$$\Rightarrow dG(T, P) = dF + d(PV) = -SdT + VdP \quad (6.51)$$

$U$  に対してペア  $(P, V)$  に関する Legendre 変換を行えば

$$H = U - (-P)V = U + PV \quad (6.52)$$

$$\Rightarrow dH(S, P) = dU + d(PV) = TdS + VdP \quad (6.53)$$

こうして、系統的に自然な独立変数を持った熱力学関数が生成される。

## 6.4 $P, V, T$ 以外の変数がある場合

これまでは、煩雑さを避けるため、 $P, V, T$  のみ考えてきたが、系が他のマクロな変数にも支配される場合がしばしば起こる。

すなわち、熱  $= TdS$  や力学的仕事  $= PdV$  以外の形のエネルギーの出入りがあり得る。

□ 代表的な例：

(1) それ自体が内部エネルギーを持った「粒子」の出入りに伴うエネルギー

$$E_{chem} = \sum_i \mu_i dN_i, \quad i = \text{粒子の種類} \text{のラベル} \quad (6.54)$$

$\mu_i$  = 化学ポテンシャル

$N_i$  = 粒子数

(2) 粒子が電気または磁気双極子モーメントを持っている場合の電磁的エネルギー

$$E_{mag} = \vec{H} \cdot d\vec{M}, \quad \vec{M} = \text{磁化}, \quad \vec{H} = \text{磁性体内の磁場} \quad (6.55)$$

$$E_{ele} = \vec{E} \cdot d\vec{P}, \quad \vec{P} = \text{分極}, \quad \vec{E} = \text{誘電体内の電場} \quad (6.56)$$

(3) その他の一般的な力と一般の変位

$$E_{general} = X dx, \quad X = \text{一般的な力}, \quad dx = \text{一般的な変位} \quad (6.57)$$

例:  $X$  = バネの張力、 $x$  = バネの伸び

### 6.4.1 バネの熱力学

バネは通常力学の対象として取り上げられるが、実際のマクロな物質からなるバネは熱力学に従う。実験によれば、バネ定数及び復元力は次のように温度に依存する：

$$f = -k(T)x, \quad k(T) = k_0 + k_1 T \quad (6.58)$$

これまで扱ってきた気体との対応は

バネの伸び  $x \iff V(\text{体積})$

復元力  $f \iff P(\text{圧力})$

$$\text{仕事 } f dx \iff PdV$$

従って、(6.58) はバネの状態方程式にあたる。但し気体の状態方程式とは非常に異なる形をしている。

以下では  $x$  と  $T$  を制御する記述で考える。

また、定伸び比熱  $C_x$  が定数 ( $C_0$  と書く) であるという実験事実を用いる。

バネの内部エネルギー：すでに何度も利用した公式  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$  をバネの場合に焼き直して適用すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x - f = -k_1 T x + (k_0 + k_1 T)x = k_0 x \quad (6.59)$$

また、定伸び比熱が定数であることから

$$C_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \quad (6.60)$$

従って

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx = C_0 dT + k_0 x dx \quad (6.61)$$

積分すると

$$U(x, T) = \frac{1}{2} k_0 x^2 + C_0 T + \text{const.} \quad (6.62)$$

すなわち、内部エネルギーは、 $T = 0$  のときのポテンシャルエネルギーに温度に比例する項  $C_0 T$  を付け加えたものになる。

バネのエントロピー：内部エネルギーの式を第一及び第二法則に適用すると

$$\begin{aligned} TdS &= dU + f dx = C_0 dT + k_0 x dx + (-k_0 x - k_1 T x) dx \\ &= C_0 dT - k_1 T x dx \\ \therefore dS &= C_0 \frac{dT}{T} - k_1 x dx \end{aligned} \quad (6.63)$$

これを積分すれば

$$S = C_0 \ln T - \frac{1}{2} k_1 x^2 + \text{const.} \quad (6.64)$$

これより、バネをのばすとエントロピーは減少することがわかる。エントロピーは増加するのが自然な方向であるから、バネを伸ばすことはそれに反したプロセスである。

バネの自由エネルギー  $F$ :  $U, S$  が求まったので、 $x, T$  を自然な独立変数とする Helmholtz の自由エネルギー  $F(x, T)$  が求まる。

$$F = U - TS = \frac{1}{2}k_0x^2 + C_0T + \text{const.} - T \left( C_0 \ln T - \frac{1}{2}k_1x^2 + \text{const.} \right)$$

従って

$$F = \frac{1}{2}k(T)x^2 - C_0T \ln T + C_0T + aT + b \quad (6.65)$$

エントロピー弾性の性質: 自由エネルギー  $F = U - TS$  及び  $f = -\partial F/\partial x$  より、等温状態における復元力は

$$f = - \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + T \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = -k_0x - k_1Tx \quad (6.66)$$

- バネを伸ばすと、内部エネルギーは増加するから、それを妨げる向きに復元力が生ずる。これは温度に依存しない。
- またバネを伸ばすと、エントロピーが減少するので、それを妨げる向きにやはり復元力が生ずる。これは温度に比例する。この性質は「エントロピー弾性」と呼ばれる。

演習 6.4 温度  $T_0$  のバネを断熱状態で  $x$  だけ伸ばした。このときのバネの温度  $T$  を  $x$  の関数として求めよ。

解: これは気体の断熱膨張における  $V$  と  $T$  の関係に相当する。断熱であるから、 $S$  は一定。従って (6.64) より直ちに  $C_0 \ln T = \frac{1}{2}k_1x^2 + \text{const.}$  従って

$$T = T_0 \exp \left( \frac{k_1}{2C_0}x^2 \right) \quad T_0 : x = 0 \text{ でのバネの温度} \quad (6.67)$$

従って、断熱状態でバネをのばすと温度が上がる。

#### 6.4.2 常磁性体と「断熱消磁」による冷却

一様等方な常磁性体を考える。これに外部磁場  $H$  をかけると磁化  $M$  が生ずる。このとき  $\chi = \partial M/\partial H$  を磁化率と呼ぶ。

磁化率は Curie の法則

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad C = \text{const} > 0 \quad \text{または} \quad M = \frac{CH}{T} \quad (6.68)$$

に従うことが知られている。(温度が高いと磁化しにくい。)

- 気体の場合との対応: 外部磁場が系に微小な磁化  $dM$  を生じさせるのに要する仕事は  $HdM$  で与えられる。逆に言えば、このとき系が外部に対してなす仕事は  $-HdM$  であるから、気体との対応は

磁化  $M \longleftrightarrow V(\text{体積})$

外部磁場  $H \longleftrightarrow -P(\text{圧力})$

仕事  $-HdM \longleftrightarrow PdV$

- 従って、Curie の法則は気体の状態方程式にあたる。
- 磁化率に対応する量:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \longleftrightarrow -\frac{\partial V}{\partial P} = \text{圧縮率} \times V \quad (6.69)$$

この系を支配する基本方程式:

$$d'Q = TdS = dU - HdM \quad (6.70)$$

$$M = \frac{CH}{T} \quad \text{状態方程式} \quad (6.71)$$

- この状態方程式は、気体の場合に翻訳すると  $P = f(V)T$  型であるから、以前に示したように、内部エネルギーは  $T$  のみの関数になる。すなわち、 $U = U(T)$ 。従って

$$d'Q = TdS = C_M(T)dT - HdM, \quad C_M(T) \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \quad (6.72)$$

この系の性質を、演習形式で調べよう。

演習 6.5 等温変化に対する性質: この物質を温度  $T$  に保ちつつ磁場を  $0 \rightarrow H_0$  として磁化するときに生ずる「磁化熱」を求めよ。

解: 等温であるから、 $dT = 0$ 。第一法則と Curie の法則より、

$$d'Q = -HdM = -\frac{C}{T}HdH \quad (6.73)$$

$$\therefore Q = -\frac{C}{T} \int_0^{H_0} HdH = -\frac{C}{2T}H_0^2 \quad (6.74)$$

これは系が受け取る熱であるから、実際は、 $-Q(>0)$  だけの熱が系から発生する。

演習 6.6 系のエントロピーを求めよ。

解： エントロピーは、 $H, T$  の関数として考えると、

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left( C_M(T) dT - \frac{C}{T} H dH \right) \\ \therefore S &= \int \frac{C_M(T)}{T} dT - \frac{C}{2} \left( \frac{H}{T} \right)^2 + \text{const.} \end{aligned} \quad (6.75)$$

特に、等温で磁場をかけると、秩序が高い状態になるのでエントロピーは減少する。

演習 6.7 断熱変化に対する性質： 温度  $T_0$  で  $H_0$  の磁場がかかっている状態から、断熱的に磁場を 0 にしたら温度は  $T$  となった。 $T$  を求めよ。但し、この系の内部エネルギーは  $U = aT^4$  ( $a = \text{const} > 0$ ) で与えられるものとする。この現象は「断熱消磁」と呼ばれる<sup>2</sup>

解： 断熱であるから

$$\begin{aligned} 0 &= C_M(T) dT - H dM = C_M(T) dT - \frac{C}{T} H dH \\ \therefore C_M(T) T dT &= C H dH \end{aligned} \quad (6.76)$$

これを積分すると

$$\int_{T_0}^T C_M(T') T' dT' = C \int_{H_0}^0 H dH = -\frac{C}{2} H_0^2 \quad (6.77)$$

$C_M(T) = (\partial U / \partial T)_M = 4aT^3$  を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{4}{5} a (T^5 - T_0^5) &= -\frac{C}{2} H_0^2 \\ \therefore T^5 - T_0^5 &= -\frac{5C}{8} H_0^2 \end{aligned} \quad (6.78)$$

従って磁場を取り去ることにより温度が下がる。実際は  $\epsilon = T - T_0 \ll T_0$  であるので、 $T^5 - T_0^5 = (T_0 + \epsilon)^5 - T_0^5 \simeq 5\epsilon T_0^4$ 。従って

$$T - T_0 \simeq -\frac{C}{8} \frac{H_0^2}{T_0^4} \quad (6.79)$$

と近似できる。

<sup>2</sup>本質的に断熱膨張で温度が下がるのと同じ原理。