

「熱力学入門」読本桜美林大学 森 厚

はじめに

- このテキストができた経緯

今は、熱力学の授業、期末試験、採点と成績づけが終わったところである。私は、物理学概論、力学、統計力学などの授業を担当し、それぞれの科目については、教え方のノウハウを積み、学生が理解しにくいポイントについての知識を蓄えてきた。それなりに、教える技術を磨いてきたつもりである。ところが、熱力学に関しては、学生にうまく伝えられる気がしない。

ひとつには、私と熱力学の不幸な関係がある。学生時代にどれだけわかっていたか、疑問がある。その後の専門教育でも、熱力学が研究上必要な先生が「熱力学は深いので、今でも勉強すると発見がある」と言われていた。それを聞いて「何だ学生のうちは理解しなくていいのか」と思ってしまった。教員側として教えるときになると、もちろん、勉強して理解は深めたのであるが、いつの間にか、私が学生だったころとは違うスタイルの熱力学の教え方が主流になっていた。私自身が戸惑いながら理解を深めている。熱力学を担当するのは、正直なところ、苦痛である。

しかし、それが学生の不利益に直結するのは、大変心苦しい。そして、今が、その気持ちが最大限に膨張している時期である。「鉄は熱いうちに打て」という（考えてみれば、熱力学を含んだ表現である）。今が、このメモを書くタイミングとしてふさわしい。

また、あえて私が新たにテキストを書き起こす意義もあると考えられる。複雑に絡み合った事実関係について、十分に理解しているとは言えない私が書くことで、同様に熱力学に苦しむ学生の気持ちに伝えられると考えられる。そのような意味もあって、このテキストでは、エントロピーの導入まではできるだけ寄り道しないようになっている。エントロピーを導入するまでも十分距離がある。その間に余分な話が入ってくると、さらに遠くなってしまふ。ファンデルワールス気体の扱いなどは後回しにしている。

- 他のテキストとの関連

このテキストは出版されることはないであろう。というのも、この本は基本的には「熱力学入門」(佐々真一著)によっているからである。いわばパクリである。

なぜ、パクリのテキストを書くのか、というと、いくつかの理由がある。まず、「熱力学入門」がいろいろな意味で本学の学生向けではないからである。論理の重要な点は、トレーニングが十分でない場合には、その論理の説明も必要になる。また、必ずしも微分積分学に慣れているわけではない場合があるので、数学についても補わなければならない。その他にも熱力学の教科書はたくさんあるので、それをテキストとして利用することも考えた。論理的に、丁寧に書かれたテキストもある。しかし、長いテキストを読むこと自身に慣れていない学生もいる。そこで、ページ数が少ない「熱力学入門」に準拠することとした。

- このテキストの特徴

「熱力学入門」を参照しながらも変更点は多い。次のようなことに留意してテキストを作っている。

- － 話の順番

通常の授業では、なかなか思うような進捗とならなかった。分量が多いのである。また、「熱力学入門」は、何がわかっている、何がわからないのか、について、順序立てて書かれているが、別の順番もありうるように思われた。そこで、話の展開を変更し、できるだけ短距離でエントロピーまで到達するようにした。そのため、話の順番、前提の現れる順番などを変更してある。

- － テキストの長さ

学生が息切れしないで読めるように、テキストは、索引を含めて 80 ページを越えないものとする。

現れる変数

変数	名称	由来
T	温度	Temperature
V	体積	Volume
P	圧力	Pressur
S	エントロピー	
C	熱容量	Capacity
Q	熱	
W	仕事 (流体がされる仕事)	Work
W^N	仕事 (流体がする仕事)	Work
η	効率	?
η_C	カルノー効率	?, Carnot
U	内部エネルギー	
F	自由エネルギー	Free Energy
H	エンタルピー	
G	ギブスの自由エネルギー	Gibbs
n	分子数	number
n_A	アボガドロ数	Avogadro number
N	物質質量	Number
R	気体定数	
c	単原子分子 $\frac{3}{2}$ 、2 原子分子 $\frac{5}{2}$ の定数	constant
e	ネイピア数、自然対数の底	exponent

過程を表す記号

記号	過程の名称	由来
a	断熱過程	adiabatic
i	等温過程	isotherm
qs	準静的過程	quasi steady
aqs	断熱準静的過程	
iqs	等温準静的過程	
ex	熱浴にさらす過程	exposure

理想気体の分子運動論で使う変数

変数	名称	由来
F	力	Force
T	周期	Time
m	分子質量	mass
v	分子速度	
Δt	衝突している間の時間	
L	立方体容器の1辺の長さ	

目次

第 1 章 熱力学で考えること	7
第 2 章 状態	9
2.1 質量	9
2.2 体積	9
2.3 密度	9
2.4 温度 (前編)	11
2.5 圧力	12
2.6 温度 (後編) と物質	13
2.7 状態量	16
第 3 章 過程	19
3.1 過程の物理量	19
3.1.1 熱と熱容量	19
3.1.2 仕事	21
3.2 代表的な過程	23
3.2.1 熱浴にさらす過程	23
3.2.2 断熱過程	23
3.2.3 等温過程	24
第 4 章 熱力学第 1 法則と内部エネルギー	27
4.1 熱力学第 1 法則	27
4.2 内部エネルギー	28
4.3 準静的過程の可逆性	29
第 5 章 理想気体の分子運動論	31
5.1 理想気体のモデル	31
5.2 理想気体の内部エネルギー (単原子分子の場合)	32
5.3 理想気体の内部エネルギー (2 原子分子の場合)	33
5.4 理想気体の断熱過程	34
5.4.1 理想気体の断熱自由膨張	34
5.4.2 理想気体の断熱準静的過程	34
第 6 章 熱力学第 2 法則とエントロピー	35
6.1 熱力学第二法則	35

6.2	カルノーサイクル	36
6.3	最小仕事の原理	41
6.4	エントロピー	42
6.5	自由エネルギー	48
第 7 章	熱力学関係式	49
7.1	完全な熱力学関数と自然な変数	49
7.1.1	内部エネルギー	49
7.1.2	自由エネルギー	51
7.2	ルジャンドル変換とその他の熱力学関数	51
7.3	微分形式	53
7.4	2 変数関係式	53
7.4.1	マクスウェルの関係式	53
7.4.2	その他の便利な関係式	55
第 8 章	変分原理	57
8.1	エントロピーの最大化	57
8.2	ヘルムホルツの自由エネルギーの最小化	59
第 9 章	理想気体・ファンデルワールス気体・光子気体	61
9.1	理想気体	61
9.2	ファンデルワールス気体	64
9.2.1	ファンデルワールス気体の圧縮率因子	64
9.2.2	ファンデルワールス気体の熱力学	66
9.3	光子気体	68
第 10 章	相転移	69
10.1	ファンデルワールス気体の相転移	69
10.2	相平衡とギブスの自由エネルギー	70
10.2.1	問題設定	70
10.2.2	ラグランジュの未定乗数法	71
10.2.3	化学ポテンシャル	71
10.3	クラウジウス・クラペイロンの式	73
付 録 A	対数関数	75
A.1	はじめに	75
A.2	定義	75
A.3	対数関数の性質	77
A.4	対数関数の導関数	77
付 録 B	ルジャンドル変換	79

B.1 ルジャンドル変換とは	79
B.2 ルジャンドル変換の逆変換	79

第1章 熱力学で考えること

熱力学で考えることは何か、明確にしておく必要がある。

熱力学の考え方は、様々な分野に応用できることがわかっている。例えば、温度依存性があるバネ定数を持つバネである。「熱力学入門」(佐々真一著)では典型的な問題として考えている。また、熱力学を社会科学への応用することも考えられている。近年は、情報科学への応用が活発に行われているようである。これらの問題に熱力学を適用するのは、魅力的である。しかし、応用的なテーマであるので、このテキストでは扱わない。このテキストでは、伝統的に考えられている流体(気体・液体の総称)のみを考え、基礎を養うことにする。

流体は、実際には単原子分子を含む分子で構成されている。このような分子論に基づくと、2つの牛乳1リットルは、同じであることはありえない。微妙に分子の数は異なるであろう。たんぱく質のような複雑な分子の折れ曲がり方が異なるのは当たり前だろう。分子の位置や、向きが同じであることはありえない。それでも、1リットルの牛乳を、同じ温度で、同じ圧力の下に置いたとき、それらは人間には区別ができない。具体的には、牛乳が示す体積は同じであるし、このテキストで述べる熱容量や内部エネルギー、自由エネルギーも同一であると考えられる。このように、分子レベルの(ミクロの)差を意識せず、人間が感知しうるサイズ(マクロ)で観察・測定したときの物理量を、今後、扱っていく。

熱力学で考えることは、こうしたマクロな物理量についてである。どのような物理量があるのか、それは、どのように測定されるのか、あるいは、求められるのか。そして、それらの物理量にはどのような関係がなければならないのか。熱力学では、それを論理と思考実験を通じて明らかにしていく。

力学は、人類に未来を予測する能力を与えた。ラプラスの魔についての話題を思い出そう。ところが、実際には、あまりに分子数が多いために、人間がそれを実行することは不可能である。熱力学は、別の意味で人類に未来を予測する能力を与えてくれた。ある変化が自発的に生じるかどうか、を判定するための手段を与えてくれるのである。これも、熱力学で考えることである。

以上が、大雑把な熱力学で考えることである。熱力学で考えることができそうな問題なのに、熱力学で考えることができないこともある。そのような「その学問分野の適用限界」は、一般的にそうであるように、その学問分野を学んだあとでなければわからない。この点については、最後に述べることにしよう。



こぼれ話：人間サイズ

人間に代表される地球上の生物(例えば哺乳類)よりもずっと小さな世界では、分子運動によってコツコツと振動が与えられ、ふらつくような(ブラウン運動が顕在化するような)世界である。そのようなふらつきが大きい世界では、複雑な人体の構造を作りえない。

人間よりもずっと大きなサイズは、重力の影響が重要である。シロナガスクジラは陸に上がると自分の重みでつぶれてしまうそうだ。ガリレオは、「新科学対話」で、そうした事情から動物の骨について述べている。大きな動物は縮尺をそのまま大きくするのではなく、骨をより太くしなければならないという指摘だ。大きな動物ほど、ずんぐりむっくりな形になるのである。大きくなるほど、全身に占める骨の割合が高くなる。生物のサイズを大きくしていくと、やがては、体のほとんどを骨にする必要がある。骨も自重でつぶれるようになるくらい大きいと、生物としての自己を保てない。

さらに大きな構造になると、重力による層状の構造が顕著になる。月も地球も太陽もシリウスも、層状の構造が基本的な構造である。そのような世界では、やはり、複雑な人体の構造を作りえない。

人体のような複雑な構造を維持するためには、人間程度のサイズ(とは言っても、昆虫から恐竜ぐらいまでの幅があるサイズ)でなければならない。人間サイズはそうした事情で決まっていると言える。

第2章 状態

物理学で扱う量を物理量という。このテキストで扱う流体の物理量はどのように測定したり、計算したりできるだろうか。それを確認しておこう。流体といっても漠然として想定しにくいかもしれないので、しばらくは、ビニール袋に封入された空気を考えることにする。ビニール袋はパンパンになっておらず、むしろへなへなで、自由に変形できるものとする。

2.1 質量

流体の質量はどのように測定したらいいだろうか。つまり、ビニール袋に封入された空気の質量を測定せよ、という問題を設定する。この問題に対する答えを考えて欲しい。答えはこのテキストには書かない。

物理学の測定の場合には、もちろん、精度の問題がいつもある。良い精度で求められないから不正解、とはすべきではない。わかる範囲で答える、というのが、人類がしてきたことである。だから、どんなアイデアでも出してほしい。もし、可能であれば、それを改善する方法も考えてほしい。



課題：流体の質量の測定

ビニール袋に入った空気の質量を測定せよ。



こぼれ話：重さの重ね合わせ

ちなみに、私が小学生のときに、服の重さを測っておけば、服を着たまま体重計で体重を測れると教わった。服を着たときに表示された値から、服の重さを引けばいい、というのである。本当にそれでいいのか？と思った記憶がある。その本当の理由は、今日まで、誰にも教えてもらったことがない。

2.2 体積

流体の体積はどのように測定したらいいだろうか。つまり、ビニール袋に封入された空気の体積を測定せよ、という問題を設定する。この問題に対する答えを考えて欲しい。答えはこのテキストには書かない。



課題：流体の体積の測定

ビニール袋に入った空気の体積を測定せよ。



こぼれ話：ヘウレーカ

ヘウレーカ（エウレカ）は、科学を学ぶ人は覚えておくといい言葉である。古代ギリシアのアルキメデスは、風呂場で思いついたアイデアに喜んで、裸で街に飛び出し、「ヘウレーカ！（わかったぞ！）」と叫んだと言われている。

2.3 密度

さて、1つのクラス内の複数のグループで、体積と質量を測定する同じ実験をしたとしよう。ビニール袋に封入された空気の質量と体積の測定結果が、各グループから集められた。これらの結果を相互に見比べることで、気づくことが

あるはずだ。それは、どのようなことか。(もちろん、空気の質量と体積は、全てのグループで一致させることはできない。)

表1：空気の体積と質量の関係

グループ名	体積/[L]	質量/[g]
1	0.341	0.406
2	0.303	0.361
3	0.417	0.496



こぼれ話：対応関係

科学的な発見は、対応関係の発見と言い直しても良いのではないかと個人的には思っている。例えば、ニュートンが見出した運動方程式は、物体に作用する力と物体の加速度(と質量)の対応関係の発見である。何となく速度と力が関係しているのではないかと、思われていたところが、実際には加速度が関係していたのである。

ピケティが「21世紀の資本」で指摘したのは、資本収益率(金利)と経済成長率には関係があって、平均するといつも資本収益率の方が高い、という対応関係であった。

それは「比例」という、人間がもっとも理解しやすい対応関係である。質量と体積が比例するのである。この比例を表す図を描いてみよう。図は、思考を助けてくれる。頭の中に思い描くだけでは正確にわからないことも、図にすることで明確になることがある。

人によっては、次のような図を描くかもしれない。

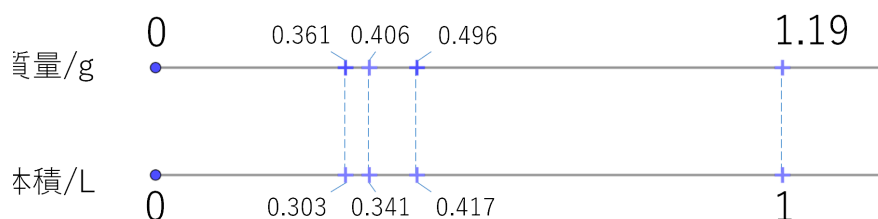


図 2.1: 比例の対応関係を表す図

このような図は、比例関係を考えるときの基本となる図である。ぜひ、このような図をすぐに描けるようになってほしい。上の値と下の値が対応していることがよくわかる。

せっかく対応関係を表す図を描いたので、そこから先のことも考えたい。この図で表される対応関係は、先に掲げた表から作られたものなので、表でも図でも表現できる関係である。しかし、この対応関係を図も表も使わずに、もっと少ない情報量で表すことはできないだろうか。そんなことを考えるのは自然な発想と思われる。いろいろな機能がスマホ1つで実現できるから、皆、スマホを使う。1つの物理量でこれらの対応関係を示したい。

比例関係の場合、それは容易に表現できる。下の線の1[L]のところの上の値(1.19[g])に注目する。その値さえわかっていれば、下の線のところの値がいくつになっても上の線の値がわかるのである。具体的に、下の線での値(体積)が、0.90[L]になったとき、上の値(質量)を求めてみよう。わたしたちはすぐに、次のような比の式を立てるだろう。

$$\begin{aligned}
 1[\text{L}] : 1.19[\text{g}] &= 0.9[\text{L}] : x \\
 x &= 1.19[\text{g}] \times \frac{0.9[\text{L}]}{1[\text{L}]} \\
 &= 1.19[\text{g}] \times 0.90 \\
 &= 1.07[\text{g}]
 \end{aligned}$$

このように計算してみると、下の線の1に対応する数値が直接的に式に現れるので計算しやすいことがわかる。このような、下の線の値が1であるときの上の値を比例係数と呼ぶ。ただし、単位については、もう少しよく考える必要があ

る。よく知っているように、体積の単位は [L] だけではなく、 $[\text{cm}^3]$ とか $[\text{m}^3]$ などよく使われる。そこで、これまでは 1[L] を基準にしていたけれども、 $1[\text{cm}^3]$ でも $1[\text{m}^3]$ でも対応できるように、話を組み替える必要がある。そこで、次のように、1[L] で割る位置を変更したらどうだろうか。

$$1.07[\text{g}] = \frac{1.19[\text{g}]}{1[\text{L}]} \times 0.90[\text{L}] \quad (2.1)$$

あるいは、

$$1.07[\text{g}] = 1.19[\text{g/L}] \times 0.90[\text{L}] \quad (2.2)$$

である。このようにすれば $0.90[\text{L}]$ のところが、 $900[\text{cm}^3]$ になっても単位換算で対応できる。

$$\begin{aligned} & 1.19[\text{g/L}] \times 900[\text{cm}^3] \\ = & 1.19[\text{g/L}] \times \frac{1[\text{L}]}{10^3[\text{cm}^3]} \times 900[\text{cm}^3] \\ = & 1.07[\text{g}] \end{aligned} \quad (2.3)$$

そこで、 $1.19[\text{g/L}]$ あるいは、同じことであるが、 $1.19[\text{g/L}] \times \frac{1[\text{L}]}{10^3[\text{cm}^3]} = 1.19 \times 10^{-3}[\text{g/cm}^3]$ が新たに比例係数として現れることになる。この比例係数を密度という。きちんと定義すると、単位体積あたりの質量が密度である。質量が体積に比例するときの比例係数と定義してもよい。比例の場合の対応関係は、この比例係数ただ1つで対応関係の全てを表現できる。くだいようだが、物理学 (あるいはもっと広く学問全般) は、対応関係の発見によって進展してきた。比例関係は、対応関係の最も基本的な種類である。そして、比例関係の場合には、この比例係数がわかれば対応関係の全てが理解できたと言えるので、とても重要な意味がある。

このように、比例係数 (一般的には微分係数) として定義される物理量は非常に多い。微分係数の意味がわからないと物理量も、物理学もわからない、と断言できる。この段階で、比例係数と微分係数について自分で確認しておこう。



課題：比例のグラフ

実験結果に基づいて、体積を特定すると質量がわかるような対応関係をグラフに表しなさい。そのうえで、次のような事項を検討しなさい。

1. 横軸と縦軸には、それぞれ、体積と質量のどちらをあてるべきだろうか。
2. 上で述べた比例係数は、グラフでは、何に対応するか。

2.4 温度 (前編)

さて、空気についての実験を毎日繰り返してみたとして。毎日、同じ結果になるだろうか。ならない。質量と体積が比例することは毎日確かめられるだろう。ところが、比例係数は日によって違うことがわかるに違いない。それでは、何が比例係数を変えるのであろうか。それは主に気温 (空気の温度) である。

ガリレオは、空気の温度と体積の関係を見つけた。また、シャルルは、この空気の性質について、より精密に述べた (シャルルの法則)。

先にも述べたように、科学的な発見は対応関係の発見である。私たちが暑いとか寒いとか言っていることに対応して、空気の密度が違うことを発見したのである。逆に、この対応関係がわかると、新たな発明ができる。温度計の発明である。暑い寒いが数値のある物理量として定義できる。正確な定義は後ほど述べることにしよう。



こぼれ話：温度とは何か

熱力学を学ぶ上で、エントロピー (後ほど登場する) とは何であるか、を理解することがとても大切である。エントロピーはわかりにくい量として有名である。ところが、エントロピーと関わりのある (共役な変数である) 温度について、我々はどれだけ理解しているのだろうか。

私たちに温度を感じる感覚がある。だから温度は身近な物理量として理解しやすい。しかし、もし、私たちに温度の感覚が備わっていなかったとしたら、どうだろうか。もちろん、人類は生存できなかったであろう。寒さを感じ

なければ凍死するし、暑さを感じなければ熱中症で死ぬ。だから、生存できないことは脇に置いて、問題を「温度の感覚がなかったとしたとき、温度を定義できるだろうか?」としてみよう。

おそらく、気体の密度を調べることで、それが日によって変わることから温度を発見できるだろう。しかし、科学者は、温度のことを、謎の隠れた変数として奇異に思うのではないか。エントロピーだけでなく、温度もわかりにくい量として扱われることになるのではないか。個人的にはそのように想像している。

2.5 圧力

圧力とは

空気の体積の測定がうまくいかないように思われたグループもあるかもしれない。空気には押しつけると縮む性質がある。そこで、空気を押しつけながら体積を測定すると、体積が小さくなってしまう。

この押しつける力をより正確に定義しよう。ここで考えている「押しつける力」が、力学で勉強するような「力」とは異なることは、次のような実験をすればすぐにわかる。

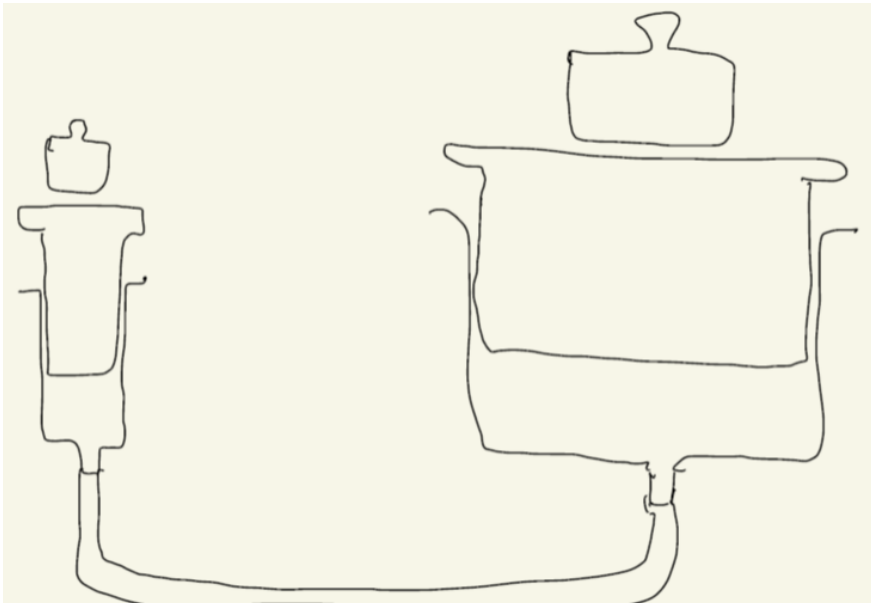


図 2.2: 圧力についての2つのシリンジの実験

2つの（径の違う）シリンジを、ビニルチューブで接続する。同じ力で2つのシリンジのピストンを押しこむ。すると、細いシリンジのピストンは押し進められるが、太いシリンジのピストンは押しかえされることがわかる。逆に、ピストンが動かないようにしながら力を加えてみると、細いシリンジは弱い力でよく、太いシリンジはより強い力で押さなければならない。このときの左右のピストンに加える力を数値化してみると、再び、対応関係を見出すことができる。両者は比例する。

では、その比例係数は何に関係しているのか。太さが異なるシリンジであるので力の大きさが違うのであるから、それは、シリンジの断面積に関係しているはずである。シリンジの断面積を変えて実験してみると、次のような結論が得られるだろう。すなわち、左右のシリンジが位置を保っているとき、

$$\frac{\text{シリンジに加えた力 } F}{\text{シリンジの断面積 } S}$$

が左右で同じになっている、という結論である。これを圧力 P と定義する。

$$P \equiv \frac{\text{シリンジに加えた力 } F}{\text{シリンジの断面積 } S} \quad (2.4)$$

圧力の定義から圧力の単位もわかる。物理量は単位についても計算が成り立つようにできているからである。力の単位に [N](ニュートン)、面積の単位に [m²] を使うと、圧力の自然な単位は [N/m²] となる。これを [Pa](パスカル) と定義する。[Pa] が [J/m³] と等しいこと、あるいは、単位体積あたりのエネルギーという単位と同じであることを覚えておくといよい。後々、便利であると気づくだろう。

$$\begin{aligned} [\text{Pa}] &= \frac{[\text{N}]}{[\text{m}^2]} \\ &= \left[\frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \right] \\ &= \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right] \end{aligned}$$

圧力には「等方性」という重要な性質がある。シリンジの間のチューブを曲げて同じ圧力がかかっていることはすぐに確かめられるので、圧力は力と異なって向きを持たないとわかる。もっと正確に記述すべきであるが、ここでは詳しく述べない。

大気圧

では、ビニール袋の中の空気の圧力はどのように決めたら良いであろうか。ビニール袋からビニールチューブを出して、シリンジに接続し、どれくらいピストンを押すのか。それを測定すれば良い。しかし、実際にやってみると、あるいはやってみなくても、何も押す必要が無いことがすぐわかる。ということは、ビニール袋の中の空気の圧力はゼロであろうか。

ここには、重大な「考え落とし」がある。空気の質量を測定するときのことを思い出して欲しい。空気が入ったビニール袋を電子天秤に載せても、ビニール袋の質量が測定されるだけである。空気の質量は測定できない。なぜか。それは、空気中で質量を測定するときには、浮力が作用するからである。その浮力は、私たちをとりまく大気の圧力（大気圧）と関係している。私たちは、大気の中に存在していて、常に大気圧を受けているのである。

圧力の測定

それでは、大気圧の影響を排除して気圧を測定するにはどのようにすれば良いであろうか。

大気が無ければ（真空であるならば）圧力は生じえない。だから、真空を基準にしようというのが1つの典型的なアイデアである。実際、基本的な気圧計の原理は、次の図に示すような仕組みで、真空とバネを組み合わせている。バネに取り付けられた可動式のふたの位置でバネの伸びがわかり、バネの伸びに応じてバネがふたと与える力がわかるのである。これをふたの断面積で割れば圧力が求められる。

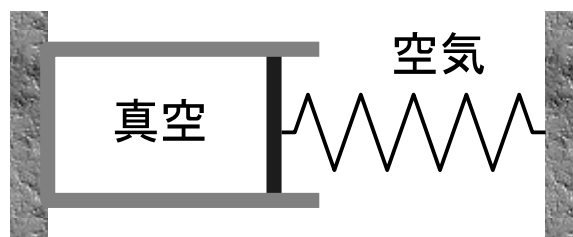


図 2.3: 圧力の測定 (大気圧)

装置を流体の外側にすることも考えられる。大きな真空容器内に、円筒容器を設置する。ビニール袋を円筒容器に入れ、ふたをしてふた上に錘（おもり）を載せる（図 2.4）。錘に作用する重力の大きさを断面積で割ることでビニール袋の中の気圧が測定できる。ただし、この場合は空気の圧力を測定するというよりは、決まった大きさの圧力に設定している、という表現の方が正しい。錘を軽くすると、空気は膨張するであろう。錘を大きくすると空気は縮むであろう。

2.6 温度（後編）と物質量

理想気体温度

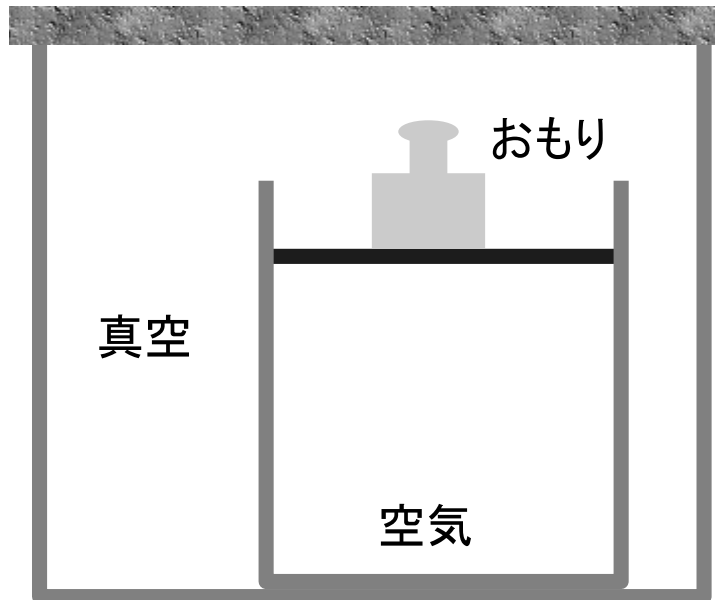


図 2.4: 圧力の測定 (容器内の気圧)

さて、圧力が測定できる量として定義できた。質量一定の空気について、圧力と体積を測定しよう。すると、温度が一定の状況下では、圧力と体積の積が一定である、というボイルの法則を見出すことができる。また、圧力が一定である状況下では、温度に応じて空気の体積が変化することを観察することができる。

この空気の性質を、(歴史的な経緯とは別に、このテキストでは)温度の定義として採用することにする。すなわち、圧力一定の下で空気が示す体積に比例して温度を決めるとする。体積がゼロのときの温度を $0[\text{K}]$ (K はここで述べる温度の単位でケルビンと読む。) とする。水が 1 気圧の下、凍るときの温度を $273.15[\text{K}]$ とする。その他の温度は、空気の体積を測定し、その体積に応じて温度を決定する、というわけである。

このように定義した温度を理想気体温度という。単位には $[\text{K}]$ (ケルビン) を用いる。以下では温度といえば、理想気体温度の意味であるとする。温度を定義できると、シャルルの法則は、圧力が一定という条件の下では体積は温度に比例する、と表現できる。



こぼれ話：摂氏温度

私達が日常使う温度は、水が凍る温度をゼロ度とし、水が沸騰する温度 (沸点) を 100 度とする温度である。これの元となる考え方を考案したセルシウスにちなんで、セルシウス温度と呼ばれている。セルシウス温度の単位は、セルシウス度 (で表す) である。

理想気体温度は、セルシウス温度に準拠しているために、両者には簡単な関係がある。すなわち、セルシウス温度の数値に 273.15 を加えると、理想気体温度になる。

セルシウス温度	理想気体温度
$0[]$	$273.15[\text{K}]$
$100[]$	$373.15[\text{K}]$

理想気体の状態方程式

このように温度を決定すると、これまで述べた空気の圧力 P (Pressure)、体積 V (Volume)、温度 T (Temperature) の間には、次のような関係が成り立つことになる。

$$PV = f(T) \quad (2.5)$$

$$V \propto T \quad (2.6)$$

両者を組み合わせると、

$$PV \propto T \quad (2.7)$$

となる。後ほど述べるように、 P と T は、流体の質量を増やしても増えない量である。ところが、 V は、質量を

増やすと、それに比例して増える量である。そこで、この比例関係を等式として書き表すためには、右辺に質量に比例する量をかけておかなければならない。そうしなければ、左辺だけ増えて右辺が増えなくなるからである。質量に比例する量として、分子数が適当であることがわかった。通常、考えている気体全体の質量をその分子量（分子1つの質量に相当する。）で割ったもので、これを表す。このように定義した質量に比例する量を物質量 N （単位 [mol] モルと読む）という。物質量は分子の種類に関係なく、分子の数に比例した量である（分子の数のようなものである）ということを変更して強調したい。この認識は重要である。実際、物質量 N は、分子の数をアボガドロ定数 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ [1/mol] で割ったものである。

$$PV \propto NT \quad (2.8)$$

このように物質量を導入すると、驚くべきことに、分子の種類によらずに、比例定数はただ一つで済む。これが、物質量をこのように導入した理由である。その比例定数 R を気体定数という。 $R = 8.31$ [J/mol·K] である。

$$PV = NRT \quad (2.9)$$

こうして得られた関係式 (2.9) を理想気体の状態方程式という。このテキストでは、一般に、圧力 P を、温度 T と体積 V の関数として表したものを状態方程式ということにする。

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

理想気体の場合について、この定義にしたがって (2.9) を書き改めると、

$$P = \frac{NRT}{V} \quad (2.10)$$

となる。

近似としての理想気体

さて、なぜ理想気体と称するのだろうか。それは、実在しないからである。

そもそも、気体を冷却していったとき、本当に体積がゼロになるであろうか。ならない。大気の主成分である窒素を冷却すると、液体窒素になる。それ以上冷却しても、体積がゼロになる気配がない。

このように、実際の気体は冷却しても体積はゼロにならない。温度と体積が比例する、というのは、「近似的に比例する」という意味である。この近似された性質が、ずっと維持されたとすると、冷却すれば体積がゼロになるであろう、という話である。そのような意味で、ここで考えている気体は「理想的な」ものであって、実在するものと異なる。そこで「理想気体」という名称が与えられた。

実在する気体を、ときどき、実在気体と称して理想気体と区別することがある。実在気体は、体積が小さくて高圧のときに理想気体とは違う振る舞いをする（理想気体の状態方程式に従わない）ことが知られている。この「実在気体」にも、ある種の理想化が行われて、実在気体を模擬するモデルが作られている。代表的なものは、ファンデルワールス気体と呼ばれている。ファンデルワールス気体については、高校の化学でも触れられている。また、理想気体以外の計算できる流体であるので熱力学の例題として考えることができる。そのような意味で重要なので、後で扱うことにする。

他の流体の温度

さて、このように理想気体については温度を定義できた。他の流体についてはどうか。例えば水の温度はどのように決めればよいか。

一般的に温度計は、温度を測定させる流体と接触させて温度を測る。そこで、水と理想気体を接触させ、十分時間が経って同じ温度になったと考えられるような状態になれば、理想気体の体積から温度を測定できる。

ここで、いくつか注意が必要であるので列挙する。

- 放置しておけば同じ温度になる。

物質が分子でできていて、その分子運動が温度と関係している、ということ、将来、学ぶだろう。そのとき、2つの物体を接触させて同じ温度になるかどうか、疑問に思うかもしれない。これは、実は、とてもむずかしい問題である。ここでは、それを経験的に同じ温度になるという事実から出発することにする。

- 理想気体の量は十分小さい。

理想気体は、流体によって温度変化すると期待される。理想気体と流体の間で熱の出入りがあるからである（熱については後で述べる）。ということは、理想気体が接触することによって流体の温度が変化することを意味する。測定する側の事情によって、測定される側の物理量が変化するのは都合がよくない。そこで、その影響をできるだけ少なくするために、理想気体の量は少なくしなければならない。

- 温度は均一である。

流体の内部で、あるいは、理想気体の内部で、局所的に温度が異なることも、一般的には考えられる。しかし、ここではそのようなことは考えない。通常、熱力学は平衡状態（放置しておいたら実現する状態）のみを考える。局所的に温度差がある場合、放置すれば、その後、均一の温度になるであろう。均一になった後の状態のみを考えることにする。これは、圧力についても同様である。考えている流体の中で圧力は一定であるとする。

平衡状態でない状態を非平衡状態という。現実世界は、非平衡状態ばかりである。ところが、非平衡状態の物理学は（非平衡状態の統計力学）は未完成であり、あまり多くのことを語ることができない。もちろん、非平衡状態について研究を進めることは重要である。多くの物理学者がその困難な道を切り拓こうとしている。

- 唯一の温度として定義できる（熱力学第零法則）

理想気体と接触させて温度を測った物体 A と、同じく、理想気体と接触させて温度を測った物体 B とが、同じ温度だったとする。そのとき、物体 A と物体 B を接触させたとき、温度変化しないで、最初から平衡状態になるだろうか。物体 A にとって、理想気体と物体 B は同じような存在と言えるだろうか。相手によってふるまいを変えたりしないだろうか。

こんなことも気にするのか、と思うかもしれない。しかし、温度の定義が、物質の組み合わせによって左右されるようでは心もとないことは、想像できる。

これも実験事実として、同じ温度とされたものは、接触させても熱の移動は起こらず、はじめから平衡状態であるとする。これは熱力学第零法則と呼ばれることがある。

2.7 状態量

ここまで、いくつかの物理量が現れた。これらの物理量は、状態が決まれば、自動的に1通りに決まるような物理量である。

ここで状態とは、とりあえず、流体の種類 A 、流体の温度 T 、流体の体積 V で決定される。体積の代わりに圧力を用いることなども考えられるが、それは後で考える。状態が決まれば決まる、という意味で、こうした物理量を状態量と呼ぶ。熱力学量、あるいは、熱力学関数も、同様に状態が決まれば決まる量、すなわち状態の関数であり、状態量と同じ意味である。

状態量を2種類に分類することを考えてみよう。その判断基準は、例えば流体を半分に分けたときに、量が変化するかどうか、である。

今まで現れた物理量の中では、密度、温度、圧力は変化がないだろう。このような物理量、すなわち、半分に分けても、値が変化しないような物理量を示強変数と呼ぶ。

一方、半分に分けると、それに応じて半分になる量がある。質量、物質量、体積がそうである。このように、半分に分けると半分になる物理量を示量変数と呼ぶ。示量変数は、足し算もできる。これを示量変数の相加性という。2つの流体の体積を足し合わせると全体の体積になる、という意味である。



課題：その他の状態量

必要に応じて次の変数の定義を調べ、示量変数であるか示強変数であるかを述べよ。

- (定積)熱容量
- 比熱
- 比容

- 密度
- 等温圧縮率
- (定圧) 体膨張率
- 体積弾性率



課題：状態量の演算

- (示量変数) ÷ (示量変数) は、示量変数か、示強変数か。
- (示量変数) ÷ (示強変数) は、示量変数か、示強変数か。
- (示量変数) × (示強変数) は、示量変数か、示強変数か。

第3章 過程

熱力学では、単に状態を記述するだけではない。状態の変化についても記述する。すなわち、ある平衡状態から別の平衡状態への遷移も扱う。遷移の過程で定義される物理量もある。

3.1 過程の物理量

過程で定義される物理量についても整理していこう。

3.1.1 熱と熱容量

熱

風邪をひいたときなど、体温が高くなった状態を「熱がある」ということがある。温められた水について「熱を持っている」などと表現することもある。このように「熱」は、日常的に用いられる言葉である。ところが、同じ言葉でも、日常用語と物理学用語で意味が異なることがよくある。「熱」もその1つである。

物理学用語としての熱は、日常用語の「熱」とは区別しなければならない。物理学では、「熱がある」「熱を持っている」という表現はしない。物理学用語としての熱は、移動量としてのみ定義される。すなわち、ある流体から別の流体に移動した熱（あるいは「熱量」ともいう。このテキストでは単に熱とする。）という表現で、熱という言葉を用いる。

熱の正体について、人類がどのように考えてきたかの歴史も興味深い。実際には後述するようにエネルギー（の移動量）が熱である。ところが、それがわかる以前は、カロリック（熱素）と呼ばれる質量の無い物質のようなものがあって、それが移動すると考えられた時期もある。これは「熱を持っている」という表現と共通する考え方である。歴史の詳細は省くが、カロリックが考えられた理由は重要なのでここで述べておこう。

まず、熱が与えられると、一般的には物体の温度が上がる性質がある（ただし、0 の氷のような例外もある）。

次に、例えば、温度が高い流体 A が 1 度だけ温度を下げ、相対的に温度が低い流体 B を 2 度、昇温できたとしよう（図 3.1 上参照）。同じような状況下で（後述するように初期の温度がどうであったのか、とか、温度の昇温量が大きくなると厳密に成り立たなくなるとか、そうしたことは置いておいて）流体 B の方が流体 A より温度が高いとき、流体 B の温度を 2 度下げたとき、流体 A の温度は何度上がるか。答えは、1 度である。

また、流体 A が 1 度温度を下げ、流体 C の温度を 4 度上げることができたとしよう。上記の流体 B の温度を 1 度下げることによって流体 C の温度を何度上げることができるだろうか（図 3.1 下参照）。答えは、2 度である。

これらは何を意味しているか。まず、2 つの流体 A と B の間でのみ熱の出入りがあるとき、流体 A から流れ出した熱と、流体 B が受け取る熱が同じ量であると考えることができる。また、その熱は、流体の組み合わせには依存しない。流体 A と B の組み合わせでも、A と C でも、B と C でも、区別なく熱を考えることができる。つまり、保存量と似た印象を与える量である。これらを考え合わせると、カロリックのようなものを想定したくなるわけだ。

この考え方は後で否定する。しかし、ここで述べたことから、熱の流入・流出を定量的に考えるためには、特定の物質の温度変化を基準にすれば、全ての熱を定量的に考えることができるはずだとわかる。歴史的に、その基準は、水にとった。すなわち、水 1[g] を、14.5 から 15.5 に昇温させるのに必要な熱を 1[cal](カロリー)と定めた。

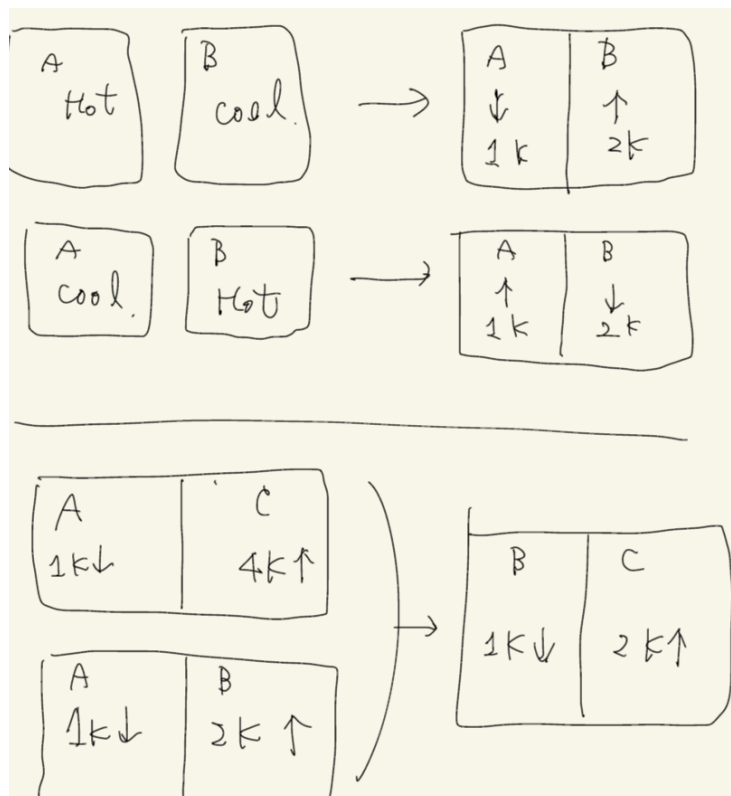


図 3.1: 物体を接触させたときの温度変化

最後に、熱について1点、補足することがある。それは熱は示量的な性質があることである。熱は状態量ではないので、示量変数といういい方はしない。しかし、流体が同じ温度変化をするときの熱の出入りは、物質質量に比例すると考えられる。そういった意味で示量的な性質がある。この性質は、今後、多用する。

熱容量

カロリーという基準を定めることで熱を物理量として定量的に考えることができた。今度は、物質側の性質について考える。1[cal]の熱を与えたときに、2度昇温する物質もあれば、0.5度しか昇温しない物質もある。それを物質の性質として物理量で表そうという考えである。

実験的には、例えば、100 の流体 A を、14.5 の水 1[g] と接触させる。水が 15.5 になったときに、流体 A の温度が何 になるか、といったことを考える。ただし、温度は先にも述べたように、流体の中で一定でなければならぬ。一定でない場合には、放置して流体の内部で温度が一定になるまで待つ。そのときの温度の話をしている。

話を戻そう。このとき、流体 A からは 1[cal] の熱を失って温度が低下した。もしも、2[cal] 失ったら、(ほぼ、) 2 倍の温度低下があるだろう。そこで、次のような比例の関係が考えられる。

$$(\text{流体 A からの熱の出入り}) \propto (\text{流体 A の温度変化})$$

この比例関係に、比例係数 C を与える。

$$(\text{流体 A からの熱の出入り}) = C \times (\text{流体 A の温度変化})$$

この比例係数 C を熱容量という。流体 A を 1 度温度変化させるために必要な熱、という意味合いである。熱容量は状態量であると考えられる。また、熱容量は示量変数である。



学びの Tips : 容量

日常用語が物理学用語と違うことは、いくつかの例で知っていることと思う。容量という言葉は、それと気づきにくく、しかも、わかりにくいので特に注意が必要である。

日常用語での「容量」は、入れ物に入る大きさを意味しており、大きさ(体積)に直結したイメージである。と

ころが、物理学用語の「容量」は、大きさ(体積)をイメージしてはならない。むしろ、断面積をイメージすることをお勧めする。

例えば、ビーカーのような円筒容器を考えよう。体積は深さに比例する。

$$(\text{体積}) \propto (\text{深さ})$$

比例係数は断面積 S である。

$$(\text{体積}) = S \times (\text{深さ})$$

S が大きいと、同じ深さでも体積は大きくなる。体積が変化したときを考えると、 S が大きければ、深さの変動は少ない。

電磁気学では、コンデンサーを学ぶ。蓄えられた電気量は、極板間の電位差に比例する。比例係数が電気容量 C である。

$$(\text{電気量}) = C \times (\text{電位差})$$

C が大きいと、同じ電位差でも電気量は大きくなる。電気量が変化したときを考えると、 C が大きければ、電位差の変動は少ない。

熱力学の熱容量も同様に考えられる。出入りする熱は、温度の変化量に比例する。比例係数が熱容量 C である。

$$(\text{熱}) = C \times (\text{温度変化})$$

C が大きいと、同じ温度変化でも熱は大きくなる。熱が大きいときを考えると、 C が大きければ、温度の変動は少ない。

これまでの学習で「容量」という言葉のイメージがある程度できていると思う。もし、自分の中の「容量」という言葉のイメージがここで書かれていることとそぐわないと思ったら、イメージを修正してほしい。

熱の伝わり方

義務教育の段階で、熱の伝わり方について学んでいることがある。それは、熱の伝わり方には3通りあって、それらは、放射と対流と伝導である、ということである。このテキストで扱う熱の出入りは、伝導のみを想定している。

放射については、熱力学と縁が深い統計力学で学ぶであろう。対流については、このテキストでは1つの流体の中での温度差を考えていないので、これも考えないことになる。今後、熱の出入りを考えるときには、それらは伝導であることを想定して欲しい。

伝導について私たちが知っていることはいくつかある。温度差が大きければ、一度に大量の熱が移動するのである。温度差がゼロ、つまり同じ温度であれば、熱は移動しない。しかし、温度差が非常に小さくても、その温度差が長時間維持されれば、時間に応じて大量の熱が移動することもありうる。

3.1.2 仕事

これから流体に何らかの力学的な装置(力学装置)が流体にする仕事を考える。

まず、物理学用語としての仕事について整理しておこう。仕事も、物理学用語と日常用語で全く意味が異なる言葉であるので注意が必要である。仕事とは、エネルギーの変換量である。だから、単位はエネルギーと同じ[J](ジュール)である。力学では、物体に作用している力がする仕事は、物体の運動エネルギーに変換されることを学ぶ。外部から物体に与えられる量である点は熱と似ている。また、熱について、基準を決めることで定量化することができたように、仕事も定量的に定めることができる。力学では、物体に作用する力 F と、その力の方向への物体の変位 Δx との掛け算で、物体がされる仕事 W (W は Work の頭文字) を定義した。ここでも、その定義を適用する。

$$W \equiv F\Delta x \quad (3.1)$$

次に、力学装置について整理しよう。このテキストで考える力学装置は次の2つである。それぞれについて、仕事を定量的に定めることができるか、考えてみる。

1. ピストン (のようなもの) の移動

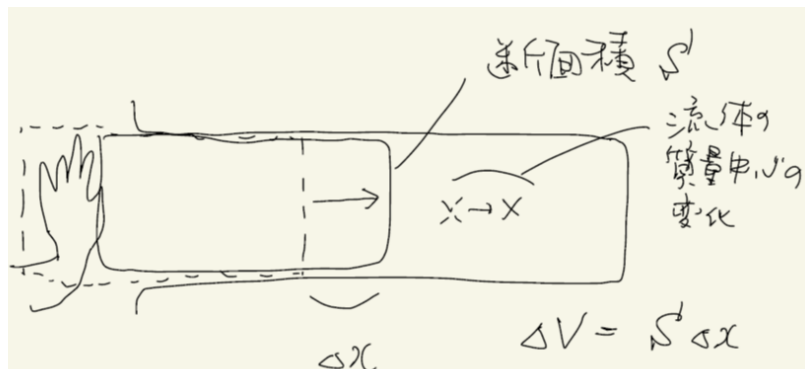


図 3.2: ピストンを押す力がする仕事

シリンジ (円筒) 内の流体がピストンから受ける力を考える。ピストンが図の左から右に移動することで、流体の質量中心は移動することになる。流体の質量中心の運動を考える。流体が壁面とピストンから受ける力の合力が、運動方程式を通じて流体の質量中心の加速度と結びつけられる。ということは、ピストン表面での「圧力」は、他の壁面での圧力よりも大きくなければならない。

これを無視する。すなわち、ピストン (あるいは流体の質量中心) の加速度が十分小さいので、流体の内部の圧力は一定のままであるとする。

次にピストンの運動方程式を考える。ピストンが受ける力の1つは、ピストンが流体を押す力の反作用として、流体がピストンを押す力である。もう1つは、外部からピストンを押す力である。これらの合力が、運動方程式を通じてピストンの加速度と結びつけられる。ということは、外部からピストンを押す力の方が、流体がピストンを押す力よりも大きい。

これを無視する。すなわち、ピストンの加速度が十分に小さいので、あるいは、ピストンの質量が極めて小さいと考える。すると、外部からピストンを押す力が、ピストンが流体を押す力になる。

このように考えると、次のようなことがわかる。

- (a) 外部からピストンに力を加えてする仕事は、ピストンが流体にする仕事と等しい。
- (b) 流体がされる仕事 W は、ピストンが流体に及ぼす力 F と、ピストンの変位 Δx の積で式 (3.1) のように書ける。
- (c) 圧力 P の定義式 (2.4) を用いると、

$$\begin{aligned} W &= P \times S \times \Delta x \\ &= -P\Delta V \end{aligned} \quad (3.2)$$

となる。ここで、ピストンの断面積 S と、ピストンの変位 Δx の積は、流体の体積 V の減少量に当たるので、これを $-\Delta V$ とした。ここで、圧力の単位が、エネルギー (仕事) の単位を体積の単位で割ったものだったことを思い出しておこう。

2. 流体中のプロペラ

流体にプロペラを入れて攪拌 (かくはん) する (かき混ぜるような動作をプロペラにさせる)。このとき、プロペラは流体を押して動かすので、プロペラは流体に仕事をするであろう。プロペラの表面に圧力に応じて色が変わるような塗料を塗り、プロペラが流体にする仕事を定量的に測定できかもしれない。

しかし、別の方法でプロペラが流体にする仕事を定量化できそうである。ジュールが考えた実験の概略を次の図に示す。

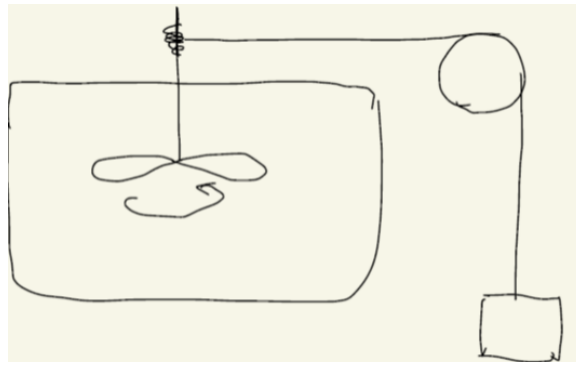


図 3.3: プロペラが流体にする仕事

図の錘（おもり）は、非常にゆっくり下がるようになっているので、錘の運動エネルギーは無視できる。しかし、錘が下がると、その位置エネルギーは失われる。失われた位置エネルギーが流体に与えられたエネルギー、すなわち流体がされた仕事であると考えることができる。

3.2 代表的な過程

熱力学ではいくつかの典型的な過程を考え、平衡状態間の遷移は、それらの組み合わせであると考え。実際には、様々な過程がある。しかし、熱力学で思考実験する際には、使われる過程は限定的である。そこで、以下では、テキストで扱ういくつかの過程の意味と、性質について整理しておくことにする。

3.2.1 熱浴にさらす過程

最初の過程は、熱に関する過程である。2つの流体を熱が透過する板（透熱板）を介して接触させると熱が移動し、2つの流体の温度が変化する。ここで、1つの流体の熱容量が極めて大きいとしよう。すると、その流体の温度変化は無視でき、温度は一定のままであるとみなすことができる。そのような流体を特に熱浴（あるいは熱源）と呼ぶ。

流体を熱浴にさらす過程で、流体の温度は熱浴の温度に漸近していく。この過程は、今後 *ex* (exposure: さらすこと) という文字を伴う矢印で表すことにする。初期の温度が T_i (i: initial, 初期の) で、熱浴にさらした結果、温度が T_f (f: final, 最終の) になる過程を次のように表す。

$$T_i \xrightarrow{\text{ex}} T_f$$

この過程で流体に流入する熱 Q については、測定可能な量であると考えられる。熱浴の熱容量を別途、測定しておき、熱浴の微妙な温度変化を測定できれば、 Q がわかる。もちろん、流体自身の熱容量についての情報がわかっているならば、温度の変化量から Q がわかる。また、熱浴にさらす過程では、外部から流体にされる仕事 W はゼロである。

3.2.2 断熱過程

断熱過程とは、流体が熱を通さない板（断熱板）に囲われた状況下の過程である。断熱過程は *a* (adiabatic: 断熱的な) という文字で表すことにする。初期に、 (T_i, V_i) であった流体が、断熱過程によって (T_f, V_f) になることを次のように、文字 *a* (adiabatic: 断熱的な) を伴う矢印で表すことにする。

$$(T_i, V_i) \xrightarrow{a} (T_f, V_f)$$

断熱過程では、熱の出入りはない。すなわち、 $Q = 0$ である。断熱過程だけでも様々な種類がありうるが、ここでは次のような断熱過程を考える。

- 断熱プロペラ過程

断熱された状況の下で、流体中のプロペラを回転させる過程である。一般的な名称はない。ここでは、断熱プロペラ過程と呼ぶことにする。

断熱プロペラ過程は、ジュールが考えた実験で用いた過程である。ジュールの実験結果によれば、断熱プロペラ過程で流体の温度は上昇する。

- 断熱自由膨張

流体の容器に接触させて、隣に真空の容器を用意する。容器間の仕切りを取り外す。この過程を断熱自由膨張という。このとき $Q = 0$ だけでなく、 $W = 0$ でもある。

- 断熱準静的過程

断熱板でできたシリンジ内の流体を想定する。シリンジのピストンをゆっくり動かす。すると、既に述べたように、外部からピストンにする仕事は、そのまま、流体がされる仕事 $W = -P\Delta V$ となる。

このような過程では、シリンジ内の流体は、刻一刻、平衡状態を実現させながら遷移していく。平衡状態は静的な概念であるので、刻一刻、平衡状態を実現させながら遷移する過程を、一般に準静的過程といい、今後、文字 qs (quasi steady) を伴う矢印で表すことにする。特に断熱過程の準静的過程を断熱準静的過程といい、今後、文字 aqs を伴う矢印で表すことにする。

$$(T_i, V_i) \xrightarrow{aqs} (T_f, V_f)$$

流体を断熱準静的過程で圧縮し、その後、断熱準静的過程で膨張させて、元と同じ体積にしたとしよう。そのときに流体の温度と圧力は元の値に戻るだろうか。この問題は極めて重要な問題である。直感と経験に従えばそのようになる気もする。

この問題については、後で改めて考えることにする。しかし、この段階で結論だけ述べておくと、流体の温度は元に戻る。すなわち、断熱準静的過程は元に戻せる過程である。元に戻せる過程を可逆過程という¹。

- 断熱準静的過程でない断熱過程

断熱準静的過程には、いくつかの条件があった。それらの条件を満たさない断熱過程はいくらでも考えることができる。たとえば、平衡状態が実現しないまま、シリンジ内のピストンを速く動かすような過程である。

一般的な断熱過程は、可逆過程ではなく、元に戻そうとしても温度が高くなってしまふ。そこで、一般的な可逆過程は、断熱準静的過程と断熱プロペラ過程の組み合わせと同等であると考えて良い。

3.2.3 等温過程

等温過程とは、初期の温度と最後の温度が同じで、途中、初期の温度と同じ温度の熱浴を用いてよい過程である。今後、文字 i (isothermal: 等温の) を伴う矢印で表すことにする。

$$(T_i, V_i) \xrightarrow{i} (T_i, V_f)$$

途中で熱浴との間に断熱板を挟み込んで断熱過程が入り込んでも構わない。しかし、最初の温度と最後の温度は同じ(この場合 T_i である)。

等温過程にも様々な過程が考えられる。ここでは次の2つの過程を考える。

- 等温途中断熱過程

初めの状態を、一旦、断熱板で囲みなおし、断熱過程を行う。その後、初めの温度と同じ温度の熱浴と接触させ、最終的に初めの温度に戻す過程である。一般的な名称はない。ここでは、等温途中断熱過程と呼ぶことにする。

¹この定義は、「熱力学入門」とは異なると思われる。読者は注意してほしい。

- 等温準静的過程

等温過程の準静的過程を等温準静的過程という。文字 iqs (isothermal quasi steady) でこれを表すことにする。

$$(T_i, V_i) \xrightarrow{iqs} (T_i, V_f)$$

流体を等温準静的過程で圧縮し、その後、等温準静的過程で膨張させて、元と同じ体積にしたとしよう。そのとき、流体の温度は元と同じであるのは当然として、例えば、圧力は元の値に戻るだろうか。

状態が温度と体積で決まるとすると、温度が一定である条件下で、過程は体積を変化することによって特徴づけられる。元の体積に戻したとき、温度も一定のままであるので、同じ状態に戻ることになる。そこで、圧力は元に戻るであろう。すなわち、等温準静的過程も可逆過程である。この問題も、後で改めて考えることにする。

第4章 熱力学第1法則と内部エネルギー

4.1 熱力学第1法則

さて、熱と仕事は状態量でないことは明らかである。どちらも過程を考えなければ現れない物理量だからである。それでは、過程の最初の状態と最後の状態を指定すれば、熱と仕事は一意に決まるだろうか。

体積が一定で、初期に温度が T_i であった流体が、断熱プロペラ過程によって温度 T_f になったとする。先に述べたように、断熱プロペラ過程では流体の温度が上昇する。このとき、 $Q = 0$ で $W \neq 0$ である。次に、やはり、体積が一定で、初期に温度が T_i であった流体が、熱浴にさらす過程によって、温度 T_f になったとする。熱浴の温度が T_f 以上であれば、これは実現できる。このとき、 $Q \neq 0$ で $W = 0$ である。

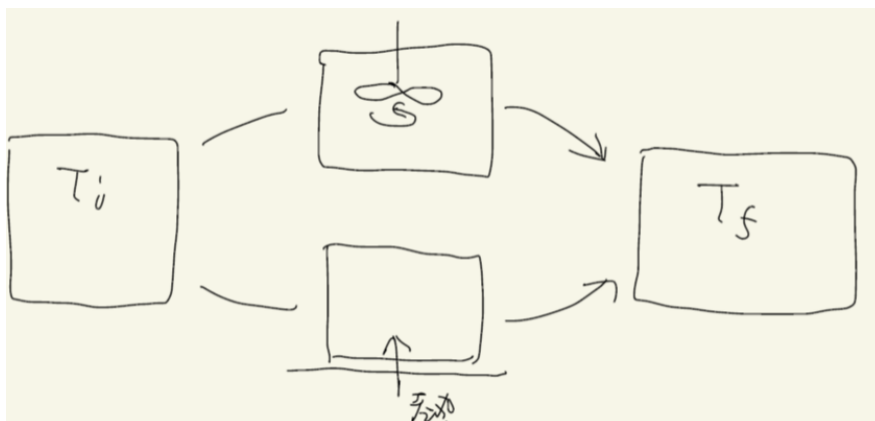


図 4.1: 熱と仕事の等価性

まず、この2つの過程で得られた最終状態が区別できるか、考えてみよう。流体の状態は、温度と体積が指定されると一意に決まると考えているので、最終状態は区別できないであろう。すると、断熱プロペラ過程と熱浴にさらす過程と、異なる2つの過程を行ったが、これらは同じ効果があったと見なさざるをえない。

このように考えると、熱と仕事には同様の効果があると想定できる。そして、上で述べた断熱プロペラ過程での仕事 W と、熱浴にさらす過程での熱 Q を等しいものと見なしたくなる。ジュールが行った実験は、そのような発想に基づき、熱 $1[\text{cal}]$ が、仕事にするとどのような値に相当するか、を求めるための実験であった。単位熱あたり、対応する仕事を熱の仕事当量という。現在では、 $1[\text{cal}] = 4.18[\text{J}]$ であることが知られている。

もう1点、重要な点がある。もし、熱と仕事に同じ効果があるのならば、カロリックは否定されることになる。仕事が生み出すことは考えにくい。より正確に表現しようとするれば、カロリックを考えない理論体系の方が力学とも整合性がある。

さらに話を進めよう。熱と仕事は、ここで強調したように、それぞれ最初の状態(始状態)と最後の状態(終状態)を決めても決まらず、どのような過程であったかを指定しなければ決まらない量であった。過程の関数であると言える。ところが、熱の仕事当量を導入し、熱を仕事の単位で勘定すると、その合計は、始状態と終状態を指定すれば決まるように思われる。実験結果は、それを支持した。これを熱力学第1法則という。



法則：熱力学第1法則

始状態と終状態を指定すれば、遷移の過程がどのようなであっても、考えている流体に与えられた熱と仕事の合計は一定である。

4.2 内部エネルギー

このように考えると、過程の関数である熱 Q と仕事 W の合計が、その増加分となるような状態量 U を考えることができる。このように定義した状態量 U を内部エネルギーという。すなわち、

$$\Delta U = Q + W \quad (4.1)$$

となるように内部エネルギー U を定めることにする。この式は、内部エネルギーの定義であると共に、熱力学第1法則を内部エネルギーを用いて表した式でもある。

このように内部エネルギー U を定義すると、具体的に内部エネルギーがどのように状態量として与えられるか、考えたい。しかし、それは、もう少し先に述べることにしよう。ただ、既に述べた熱容量 C と内部エネルギーの関係については、ここで指摘しておきたい。熱浴にさらす過程では $W = 0$ である。そこで、熱力学第1法則から $\Delta U = Q$ となる。熱容量 C は、熱浴にさらす過程で定義できるので、次のような関係式がある。

$$\begin{aligned} C\Delta T &= Q \\ &= \Delta U \\ C &= \frac{\Delta U}{\Delta T} \\ C &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (4.2)$$

ここで、まず、 $\frac{\partial U}{\partial T}$ という書き方について説明する。 U は状態量であるので、 T と V の関数 $U(T, V)$ であると想定されている。このように、2つの変数によって決まる関数を2変数関数という。2変数関数である $U(T, V)$ について微分係数を考えるとき、1変数の関数のときと同様に考えるのが自然であろう。すなわち、温度 T が変化したとき、 U がどれくらい変化するかを割合で表すのが自然である。このとき、 V は固定して考える。このように考えた微分係数は、1変数のときと区別し、 $\frac{dU}{dT}$ とは書かずに $\frac{\partial U}{\partial T}$ と書く。また、名称も微分係数とは呼ばず、偏微分係数と呼ぶ。

次に、添字の V の部分について述べる。 U が (T, V) の関数であることがわかっているなら、 $\frac{\partial U}{\partial T}$ と書いただけで、 V は一定のままで U を T で微分したものだと了解できる。ところが、後述するように、 U は、 (T, V) の関数であるとは限らず、 (T, S) (S は後で出てくるエントロピー) の関数であることがある。そして、容易に想像されるように、 V を一定にして $\frac{\partial U}{\partial T}$ を計算したものと、 S を一定にして $\frac{\partial U}{\partial T}$ を計算したものは異なる結果になる。そこで、あえて添字 V をつけることによって、ここで考えている U は、 T だけでなく V の関数と考えていて、 V を固定したときの偏微分係数である、ということを明示する。熱力学の習慣であるので、十分に注意を払って、しっかり理解しておいてほしい。



学びの Tips : 熱力学ポテンシャル

内部エネルギー U は、これから現れるヘルムホルツの自由エネルギーなどと共に、熱力学ポテンシャルと呼ばれることもある。それにはいくつかの理由がある。

例えば、物体に作用する重力を考えてほしい。物体が移動するとき、重力によって物体がされる仕事は、物体の最初の位置と最終状態の位置だけで決まり、途中の経路によらない。そこで、重力による位置のエネルギーを導入した。すなわち、重力による位置のエネルギーの減少分が、重力がする仕事になるように、重力による位置のエネルギーを導入したのであった。内部エネルギーの導入の経緯とよく似ている。

また、重力による位置のエネルギーを鉛直方向の座標で微分すると、重力の大きさが得られた。内部エネルギーを温度で微分すると熱量量を得られる。微分係数が物理量として意味があるところも似ている。

内部エネルギーの偏微分係数については、完全な熱力学関数の章 (7.1 章) で改めて述べることにする。



学びの Tips : 内部エネルギーとエネルギー保存の法則

熱は仕事と同等であると述べた。すなわち、どちらもエネルギーの変換量・移動量であるということだ。それが流

体の始状態と終状態だけで決まるというのは、流体が内部に保持するエネルギーを考えると、エネルギーが保存する、ということの意味する。熱力学第1法則は、エネルギー保存則の一つの現れである。



系：内部エネルギーの温度依存性

流体に熱を加えると温度が上がる。また、体積を固定された流体に熱を加えると、定義によって内部エネルギーは増加する。

これらを組み合わせて考えると、温度を上げると、内部エネルギーが増加することになる。すなわち、内部エネルギーは温度の単調増加関数である。

4.3 準静的過程の可逆性

さて、熱力学第1法則を学んだところで、準静的過程が可逆過程であることについて改めて考えてみたい。最初に断熱準静的過程について考えてみよう。

まず、ピストンの有限な大きさの変位は、微小な変位の足し合わせであることを前提とする。その前提に基づいて、微小な変位について考えることにする。

最初に、断熱準静的過程について考えよう。温度、体積、内部エネルギーが、それぞれ、 T_0, V_0, U_0 で表されるような状態にあった流体が、断熱準静的過程で、 $-\Delta V$ だけ押しこまれたとする。このときの状態量の変化に着目する。まず、流体の内部エネルギー U について考える。熱力学第1法則から、 U は $\Delta U = -P\Delta V$ だけ増加して、 $U_0 - P\Delta V$ になる。断熱過程であるので $Q = 0$ は前提とした。次に、流体の体積は ΔV だけ減少して $V_0 - \Delta V$ になる。内部エネルギーは状態量であるから、 (T, V) の関数として $U(T, V)$ と書ける。そこで、 U が $U_0 - P\Delta V$ で、 V が $V_0 - \Delta V$ になったときの温度 $T_0 + \Delta T$ は、 $U_0 + \Delta U = U(T_0 + \Delta T, V_0)$ を逆解きすれば一意に答えが得られるであろう。つまり、始状態が決まれば終状態が一意に決まる。逆方向も同様である。すなわち、終状態を始状態として逆にたどると、元と同じ状態に戻るのである。断熱準静的過程をこのような微細な過程の重ね合わせと考えれば、可逆過程であるとわかる。

次に、等温準静的過程について考えよう。等温準静的過程では、始状態と終状態で、温度は変わらず T_0 である。ピストンを動かして、流体の体積を微小に変化させたとする。始状態の体積が決まれば、終状態の体積も一意に決まることになる。逆も同様である。すなわち、終状態を始状態として逆にたどると、元と同じ状態に戻るのである。なお、始状態と終状態が決まっているので、 ΔU も決まるし、流体がされる仕事 $-P\Delta V$ も決まる。すると、流体が受け取る熱量 Q も $\Delta U = Q - P\Delta V$ で決定される。逆方向については符号を変えた量になる。

このように考えると、可逆過程であるかどうかは、遷移の過程で流体が受け取る熱 Q と仕事 W が、流体の状態量で記述できるかどうか、と深く関係していることがわかる。準静的過程は、一般的にそのような性質を持っていると考えられるので可逆過程である。

第5章 理想気体の分子運動論

分子運動論とは、マクロな現象を分子の運動に基づいて説明しようとする議論のことである。理想気体の分子運動論について、より詳細な議論は統計力学に基づいて行うべきである。ここでは、大まかな話を展開する。また、その大まかな話に基づいて、理想気体の状態方程式と、内部エネルギーの表式が得られることを示す。

5.1 理想気体のモデル

気体を表すガス (gas) という言葉は、混沌を意味するカオス (chaos) に由来する。ぐちゃぐちゃでわからない、というのが語源である。気体については、そのような意味でよく分からないものとされた。その後、物質が粒子 (分子) で構成されているとの認識が広まった。気体についても同様である。

気体をどのように考えるか、様々なモデルがありうるが、ここでは、次のように気体をモデル化する。そして、このモデルから理想気体の状態方程式を導出することを試みる。

- 分子は単原子分子であるとする。(例: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)
- 分子の数を n とおく。
- 気体が封じ込められているのは、1辺 L の立方体であるとする。(立方体の各辺に沿って、 x, y, z 軸をとることにする。)
- 質量 m の分子が、互いに力を及ぼし合うことなく等速直線運動している。
- 分子は、壁では弾性衝突をする。
- 簡単のために、また、等方性から、分子の x 方向成分の速さ $|v_x|$ は、 $|v_y|, |v_z|$ と同じであるとする。この大きさを v_c とする。 $v_c = |v_x| = |v_y| = |v_z|$ である。

このような設定に対して、「立方体でなく直方体だったらどうなるのか」とか「直方体でもなく、球形だったらどうなるのか」「すべての分子の速さが同じとはせず、平均値だけ同じとしたらどうなるのか」などの問題点がある、と考える読者もいるだろう。そのような疑問は大切にしてほしい。そして、そのような疑問に対して、自分で解答することを試みてほしい。物理学の歴史でも、最初は特殊な場合について考え、その後、一般化して考える、ということが数多く行われてきている。しかし、この本の趣旨は、あくまでダイジェストで話の流れを示すことにある。そこで、分子運動で気体の状態方程式を説明する試みを、上で示した前提で行うのである。

さて、はじめに、立方体の x 軸に垂直な yz 面について考える。分子は、速度 $-v_c$ で面に近づき、面で衝突して v_c で跳ね返る。弾性衝突だからである。壁が分子に及ぼす力を F として、衝突している間の時間を Δt とおくと、運動方程式から次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} F\Delta t &= mv_c - (-mv_c) \\ &= 2mv_c \end{aligned} \quad (5.1)$$

このとき、壁は分子に x 軸に沿った方向だけに力を加え、 y 方向、 z 方向には力を及ぼさないことに注意しよう。そのため、 y 方向、 z 方向には分子の速度は変化しない。

次に、分子が、もう1度、同じ面に衝突するまでにかかる時間 T を考えよう。考えている面に衝突した後、向かいの壁に衝突して跳ね返り、そうして考えている面に戻ってくる。この間、分子が例えば xy 面に衝突しても x 方向の速度は変化しない。そこで、距離 $2L$ を速さ v_c で横切る時間を求めればよい。

$$v_c T = 2L$$

$$T = \frac{2L}{v_c} \quad (5.2)$$

式(5.1)と式(5.2)と、これら2つの結果を組み合わせると、1つの分子が、単位時間あたりに壁に加える力が分かる。式(5.1)は、壁が分子に及ぼす力 F と、非常に短い時間であろう衝突している間の時間 Δt の積であったが、これを式(5.2)で与えられる T で割れば、平均的な力の大きさ \bar{F} がわかる。

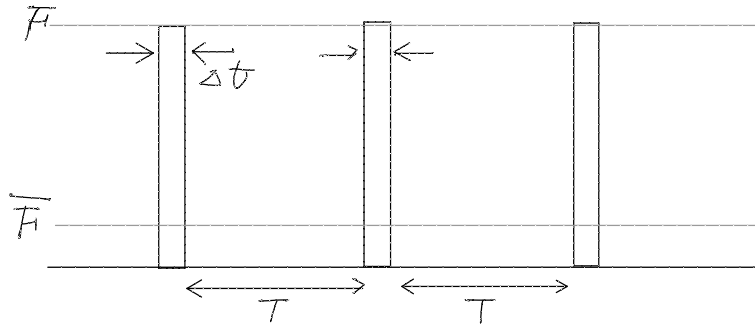


図 5.1: 1つの分子が壁に及ぼす平均の力

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \frac{F\Delta t}{T} \\ &= \frac{2mv_c}{\left(\frac{2L}{v_c}\right)} \\ &= \frac{mv_c^2}{L} \end{aligned} \quad (5.3)$$

壁が分子から受け取る力は、ここで求めた力の反作用であることから大きさが同じで向きが逆である。面の面積が L^2 であり、圧力は単位面積あたりの力であること、分子数が n であること、を考え合わせ、また、アボガド数 n_A を導入して、物質質量 N を $N = \frac{n}{n_A}$ とすると、このモデルで気体の圧力 P は、次式で表されるようになる。

$$\begin{aligned} P &= \frac{\bar{F} \times n}{L^2} \\ &= \frac{n}{n_A} \frac{n_A m v_c^2}{L^3} \\ &= N \frac{n_A m v_c^2}{V} \\ PV &= N n_A m v_c^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

ここで、立方体の体積 $V \equiv L^3$ を導入した。これを、理想気体の状態方程式(2.9)と比較してみよう。すると、 $RT = n_A m v_c^2$ と仮定すれば、状態方程式と一致することになる。これを仮定することにする。

5.2 理想気体の内部エネルギー (単原子分子の場合)

この仮定を、もう少し詳しく考えてみよう。まず、分子に現れた mv_c^2 について、別の表式を考えてみよう。この形は分子の運動エネルギー $K \equiv \frac{1}{2}mv^2$ によく似ている。 v_c の定義から、

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\ &= \frac{1}{2}m(3v_c^2) \\ &= \frac{3}{2}mv_c^2 \end{aligned}$$

である。そこで、式(5.4)は、次のように書き改められる。

$$PV = \frac{2}{3}N n_A K \quad (5.5)$$

あらためて RT について考えると、これを $\frac{2}{3}n_A K$ に等しいと仮定したことになる。あるいは、これを变形して、単位物質あたりの運動エネルギー $n_A K = \frac{3}{2}RT$ と仮定したことになる。気体定数 R は、比例定数としての役割であるので、温度 T は、分子 1 つの運動エネルギーと直結する量であることがわかる。温度の正体は、分子の運動エネルギーである、と解釈できる。

一度、このように仮定すると、理想気体の内部エネルギー U についても考えることができる。理想気体では、位置エネルギーを考えていないために、運動エネルギーのみであることから、

$$\begin{aligned} U &= Nn_A K \\ &= \frac{3}{2}NRT \end{aligned} \quad (5.6)$$

であることになる。理想気体の熱容量は、定義式 (4.2) から、

$$C = \frac{3}{2}NR \quad (5.7)$$

となる。

5.3 理想気体の内部エネルギー (2 原子分子の場合)

ここまで単原子分子の場合を考えてきた。2 原子分子 (例: O_2 、 N_2) の場合はどうであろうか。まず、単原子分子と比較しながら、2 原子分子の運動について考えてみよう。

単原子分子は、分子の形状が球形であると考えられる。そこで、分子の並進運動 (位置の変化に伴う運動) だけが考えられ、分子の回転運動 (分子の質量中心の位置に関係なく、質量中心の周りを回転する運動) は考えられない。ところが、2 原子分子には、回転運動が考えられる。このうち、2 原子分子の回転対称な軸の周りに回転させても、対称性から、回転しているかどうかを判別できない。判別できないことと、回転していないことは別物であると考えられるが、分子の世界の物理学では、どうやら区別できないものは違いがないと考えるのが通例であるようだ。そこで、回転対称な軸の周りの回転は考えない。しかし、残りの 2 方向についての回転は起こりうる。

次に分子間の衝突について想像してみよう。2 原子分子が衝突すると、当たり方によっては、並進運動の運動エネルギーが回転運動の運動エネルギーに変換されることが考えられる。並進運動の運動エネルギーと回転運動の運動エネルギーは容易に変換するのである。では、平均値で考えた場合、どのような状態が実現するであろうか。

我々は、エネルギー等分配則を仮定する。すなわち、分子運動には自由度があるが、それぞれの自由度に同じだけエネルギーが配分されると考える。もっと具体的には、並進運動には x, y, z の 3 方向があり、これを 3 つの自由度と考える。2 原子分子の場合には、更に、2 つの回転運動の自由度が考えられる。そこで、2 原子分子の場合、合計 5 つの自由度が考えられ、これら 5 つの運動に同じだけ運動エネルギーが配分されると考えるのである。

エネルギー等分配則を考慮して、単原子分子の議論がどのように変化するか考えてみよう。まず、状態方程式は変わらない。壁が力を受けるのは、分子の並進運動だけによるからである。そこで、 $\frac{3}{2}RT$ が単位物質あたりの並進運動の運動エネルギー (自由度 3) であることも変わらない。その結果、1 自由度当たり、温度に応じて $\frac{1}{2}RT$ のエネルギーが割り振られることがわかる。

次に、熱容量について考えてみよう。分子の運動エネルギーは自由度 3 の並進運動の他に、自由度 2 の回転運動がある。そこで、2 原子分子の場合、理想気体の内部エネルギー U は、

$$U = \frac{5}{2}NRT \quad (5.8)$$

となり、熱容量 C は、

$$C = \frac{5}{2}NR \quad (5.9)$$

である。これらは、 c を単原子分子の場合は $\frac{3}{2}$ 、2 原子分子の場合は $\frac{5}{2}$ であるような数とすれば、まとめて次のように書ける。

$$U = cNRT \quad (5.10)$$

$$C = cNR \quad (5.11)$$

なお、2 原子分子には、別途、原子間の距離が伸び縮する振動運動が起こりうる。しかし、それはここでは考えない。その詳細な理由は、量子力学を勉強してから学ぶとよいであろう。

5.4 理想気体の断熱過程

理想気体の断熱過程について、断熱自由膨張と、断熱準静的過程について考える。

5.4.1 理想気体の断熱自由膨張

理想気体を断熱自由膨張させたらどのようなようになるだろうか。断熱自由膨張の定義で述べたように、この過程では流体がされる仕事 W はゼロである。また、断熱であることから、 Q もゼロである。そこで、内部エネルギーの変化量 ΔU もゼロである。

ここで、理想気体の内部エネルギーは、式 (5.10) のように温度だけの関数であるので、 $\Delta U = 0$ であれば、温度も変わらないことになる。理想気体の断熱自由膨張では、理想気体の温度は変わらない。

5.4.2 理想気体の断熱準静的過程

ここでは、断熱曲線について考えてみよう。断熱曲線とは、 VT 平面上に、流体 A の断熱準静的過程で互いに結ばれる点の集合のことである。断熱準静的過程は、可逆過程であるので、始状態が決まると終状態も決まる。そこで、この曲線は枝分かれすることもない。この曲線を表す関数を $V_A(T)$ と表す。

理想気体の性質から、断熱曲線 $V_A(T)$ を式で表現することにしてみよう。まず、断熱準静的過程であることから、 $Q = 0, W = -P\Delta V$ である。これが (5.10) 式によって $\Delta U = cNR\Delta T$ に等しい。

$$cNR\Delta T = -P\Delta V$$

T と V の関係式を得るために、圧力 P を状態方程式 (2.9) で消去する。

$$\begin{aligned} cNR\Delta T &= -\frac{NRT}{V}\Delta V \\ c\Delta T &= -\frac{T}{V}\Delta V \\ c\frac{1}{T}\Delta T &= -\frac{1}{V}\Delta V \end{aligned}$$

式変形では、変数 T は左辺に、変数 V は右辺に集めるようにした。あるいは、微分を用いて次のように書く。これは微分方程式と呼ばれるものの一種で、その解法にはいくつかの技法 (テクニック) があることが知られている。物理学を学ぶ上では身につけておきたい技法である。

$$c\frac{1}{T}dT = -\frac{1}{V}dV$$

この場合には、辺々、積分記号をつけて積分すればよい。

$$\begin{aligned} c \int \frac{1}{T} dT &= - \int \frac{1}{V} dV \\ c \log T &= - \log V + C \\ e^{c \log T} &= e^{-\log V + C} \\ T^c &= \frac{1}{V} e^C \\ T^c V &= e^C \quad (\text{一定}) \end{aligned} \tag{5.12}$$

ここで、 C は積分定数であるので、 e^C も定数になる。理想気体の断熱曲線は $T^c V = \text{一定}$ という形で表される。なお、対数関数についての補足が必要な場合には、付録 A を参照すること。

第6章 熱力学第2法則とエントロピー

6.1 熱力学第二法則

熱力学第1法則では、熱と仕事が同等であるということが強調された。しかし、熱と仕事には決定的な差異がある。その差異を考えるために、いわゆる地球温暖化問題を例にして考えよう。いわゆる地球温暖化問題は、人間活動が必要とするエネルギーを得るために、化石燃料を燃やすと、二酸化炭素が増え、地球大気の温室効果が高まり、その結果、気温が上昇しているのが問題だ、という指摘である。これを解消するために次のようなアイデアは考えられないだろうか。すなわち、熱と仕事が同等であるのだから、大気から熱を放出させるか、あるいは、大気に何らかの装置に仕事をさせたらどうか、というアイデアである。これを行うと、熱を放出したのだから、あるいは大気が仕事をして内部エネルギーを失うのだから、大気の温度は下がる。その上、大気が仕事をしてくれれば、発電できる。人類はエネルギーを得られるし、気温も下げられる。一石二鳥である。

ところが人類の長年の経験によって、どうやらこれはできないとわかった。この結果は、熱力学第2法則として知られている。熱力学第2法則は、ほぼ同等な、様々な表現方法がある。ここで、次のように表現することとしよう。



法則：熱力学第2法則

1 温度熱機関は、外部に正の仕事をする事ができない。

(1 温度熱機関の流体は、そのサイクル過程においてされる仕事を負にすることはできない。)

ケルビンの原理（等温過程版）を、ここでは熱力学第2法則として採用している。

新たな言葉が出てきたので、定義を述べておこう。サイクル過程とは、いくつかの過程を組み合わせる始状態と終状態が同じになる過程である。サイクル過程にも様々なものが考えられる。ここでは、熱浴を1つだけ使うサイクル過程に限定している。これを1温度サイクル過程という。サイクル過程を行う流体を含めた装置を熱機関というので、1温度サイクル過程を行う装置は1温度熱機関という。エンジンは熱機関と同じ意味である。

次に、先に述べた地球温暖化問題のアイデアとの関連を考えてみよう。アイデアが実現できるなら、大気の一部を切り出しても実現できるだろう。残りの大気を熱浴と考え、切り出した大気を熱浴で温めれば元の温度に戻る。アイデアが実現できるなら、1温度熱機関が作成できることになる。ところが、熱力学第2法則は、これが実現しない、と言っている。そこで、ここで述べたことの対偶を考えよう。1温度熱機関が作成できないならば、切り出した大気でアイデアも実現できないことを意味する。ここに掲げた熱力学第二法則は、地球温暖化問題のアイデアを否定することを含む、十分に強力な法則であるとわかる。



学びの Tips：対偶

命題「(A) ならば (B)」に対して「(B でない) ならば (A でない)」を対偶という。対偶は元の命題と同じ意味がある。

例えば、命題「言葉を話すなら人間だ」に対して「人間でないならば、言葉を話さない」が対偶であり、同じ意味である。うっかり間違いやすいのは、「言葉を話さないなら人間でない」という命題との混同である。この命題は、生まれたばかりの赤ちゃんや、何らかの理由で話せない人がいることを考えれば明らかに誤りである。

もう一つだけ例を示したい。「好きな科目だから勉強する」という人もいるだろう。この対偶は何か。「勉強しないのは好きな科目ではない」である。「好きな科目ではないので勉強しない」とは論理的に一致しない。好きな科目でなくても勉強する理由は（少なくとも私には）ある。

あらかじめ述べたように、熱力学は論理と思考実験によって構成されている部分が多い。そこで、論理についての理解も必要である。対偶は、論理学の基礎的な考え方の一つであり、特にこのテキストでは重要であるので、しっ

かり理解しておきたい。



系：熱の移動の向き

体積を固定された2つの流体を透熱板で接触させたとき、熱は高温側から低温側へ移動する。



系：断熱過程での温度変化

体積を固定された流体は、断熱過程によって温度を上げることができるが、下げることはできない。



系：第2種の永久機関

第2種の永久機関は存在しない。



課題：証明問題

上の系を、熱力学第2法則から導きなさい。その際、第2種の永久機関など、必要な言葉についてはその定義を調べて述べてから答えること。

6.2 カルノーサイクル

技術は科学を発展させる。例えば、顕微鏡の発達は、生物学上の様々な発見につながった。科学は技術を発達させる。例えば、電気と磁気に関する科学は、モーターの発明をもたらした。そして、技術が発達すると、社会構造が変わる。燃料を燃焼させて高温の状態の流体を作ると、環境との温度差を利用して、流体に仕事をさせることができる。蒸気機関はその例である。蒸気機関は、人間や馬の労働を機械に置き換え、しかも大変効率的であった。社会活動の形が大きく変わることになった。歴史で学ぶ産業革命はこうして起こった。

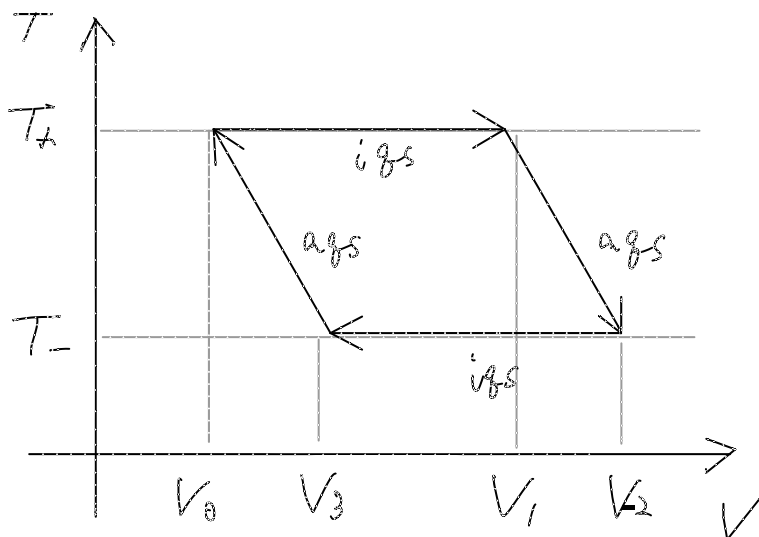


図 6.1: カルノーサイクル

一般に、熱機関(あるいはエンジン)は、流体の内部エネルギーを力学的な仕事として取り出すものとして価値がある。この節では、物質の出入りが無いような流体の熱機関を考える。このとき、流体は様々な過程を経て、元の状態に戻るようであれば、継続的に利用できない。そこで、サイクル過程を実現する熱機関を考える。このテキストでは、熱源を1つしか用いない1温度サイクル過程を実現する1温度熱機関と、熱源を2つだけ用いる2温度サイクル過程を実現する2温度熱機関を考えることにする。

2温度サイクル過程の中でも、特別な2温度サイクル過程を考える。図に示すような2つの等温準静的過程と、2つの断熱準静的過程で囲われた2温度サイクル過程である。このサイクル過程をカルノーサイクルといい、カルノーサイクルを実現する装置をカルノー機関という。カルノーサイクルは、可逆過程で構成されているので、逆回転させることができることがポイントである。

サイクル過程についての説明が終わったので、サイクル過程についてどのようなことが言えるか、考えてみよう。

まず、サイクル過程が外部に正の仕事をするためには、高温熱源から流体が正の熱を受けとり、低温熱源に熱を捨てなければならないことがわかる。これを示そう。すなわち、高温熱源に熱を捨て、低温熱源から熱を受け取って、外部に正の仕事をする事ができないことを示そう。



系：外部に正の仕事をする2温度熱機関の性質

外部に正の仕事をする2温度熱機関の性質では、高温熱源から熱を受け取り、低温熱源に熱を捨てなければならない。

高温熱源に熱を捨てるためには、流体は、高温熱源と同じ温度あるいはそれ以上の温度になっていなければ、熱を捨てられない(系:熱の移動の向き)。逆に、流体がそれだけの温度になっていれば、高温熱源は必要なく、低温熱源に同量の熱を捨てることも可能である。すなわち、高温熱源は不要であり、低温熱源だけで、同じサイクル過程が実現できる。これが外部に正の仕事をする事ができるとすると、これは、熱力学第2法則違反になる。そこで、上の系が証明される。

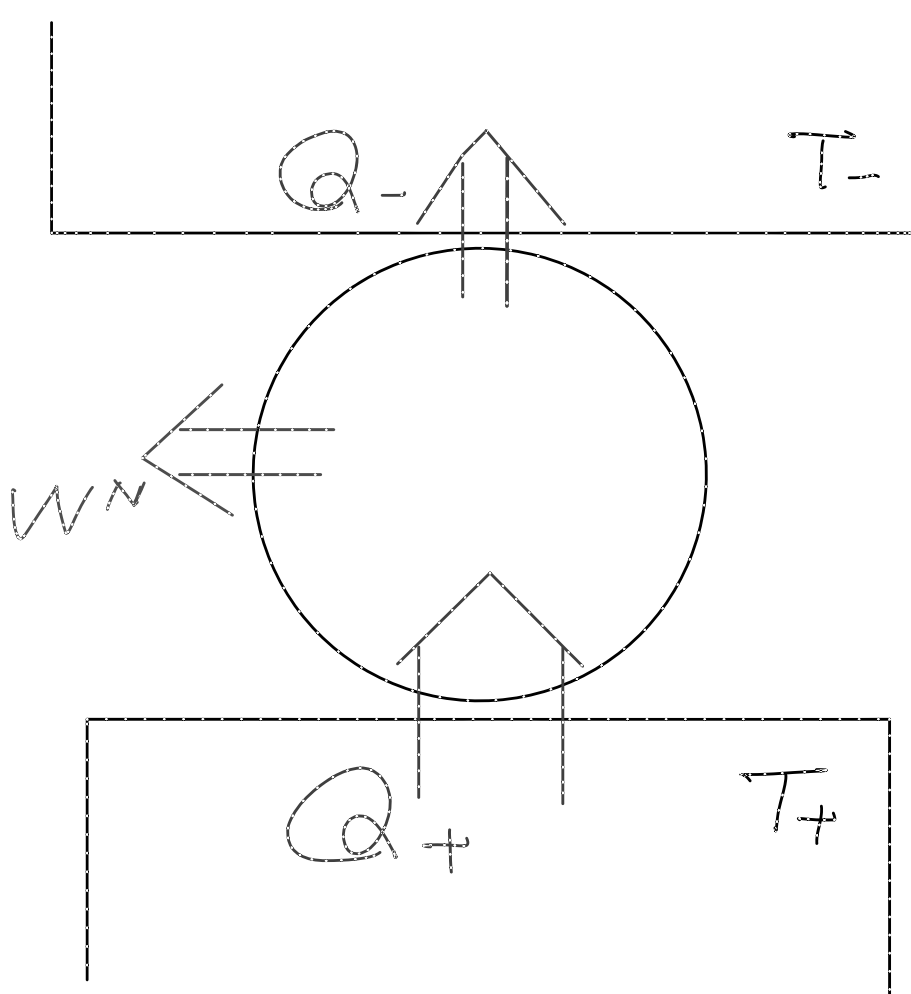


図 6.2: 2温度熱機関の概念

実用的な観点から述べると、高温熱源を維持するためには、何らかの別のエネルギー源が必要になる。そこで、高温熱源から受け取った熱が、熱機関に与えられるエネルギー源であるとも言える。そこで、次のように2温度熱機関の効

率 η を定義する。

$$\eta \equiv \frac{\text{流体が外部にした仕事}}{\text{流体が高温熱源から受け取った熱}} \quad (6.1)$$

我々は、もっとも高い効率の熱機関を望む。そこで、この効率について考えてみよう。実は、カルノー機関の効率（これをカルノー効率 η_C と呼ぶ。）が、もっとも高い効率であることがわかる。以下にそれを示す。

まず、比較対象となる2温度熱機関 B を考える。

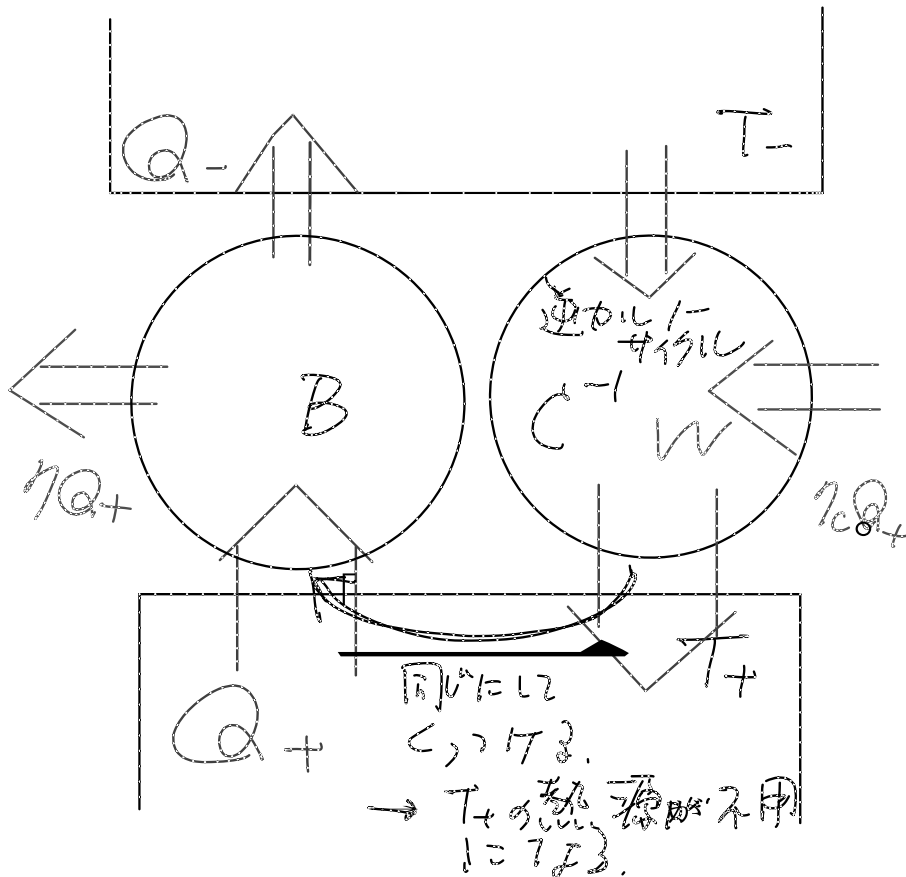


図 6.3: カルノー効率が効率の最大値を与えることを考える

B は、高温熱源から Q_+ の熱を受け取り、外部に ηQ_+ の仕事をする効率 η の熱機関であるとする。これに対して、同じ熱源を用いたカルノー機関 C を考える。 C を逆回転させた熱機関 C^{-1} は、低温側で流体が熱を受け、高温側で流体が熱を捨てる熱機関であり、外部から仕事をされるサイクル過程をする。さて、熱容量は示量変数であるので、 C^{-1} をする流体の量を α 倍することで、 B が高温熱源で受け取る熱 Q_+ と、 C^{-1} が高温熱源で捨てる熱とを、丁度、一致させることができる。この B と αC^{-1} とを組み合わせた熱機関を考えよう。低温熱源だけで作動する1温度熱機関になる。すると、これは外部に正の仕事をするができない。これを効率を用いて書き表すと次式が得られる。

$$\begin{aligned} \eta Q_+ - \eta_C Q_+ &< 0 \\ \eta Q_+ &< \eta_C Q_+ \\ \eta &< \eta_C \end{aligned}$$

となる。



系：2温度熱機関の効率の上限

2温度熱機関の効率には上限があって、それはカルノー効率 η_C である。

B もカルノー効率であるときには、 C と B を入れ替えた議論ができる。そこで、次のカルノーの定理が言える。



系：カルノーの定理

カルノー効率 η_C は、高温熱源の温度、低温熱源の温度だけに依存し、流体によらない。

カルノー効率 η_C が流体によらないので、理想気体でカルノー効率 η_C を求めてみよう。4つの過程に名前をつけることにする。それぞれの過程で、 Q を求める。

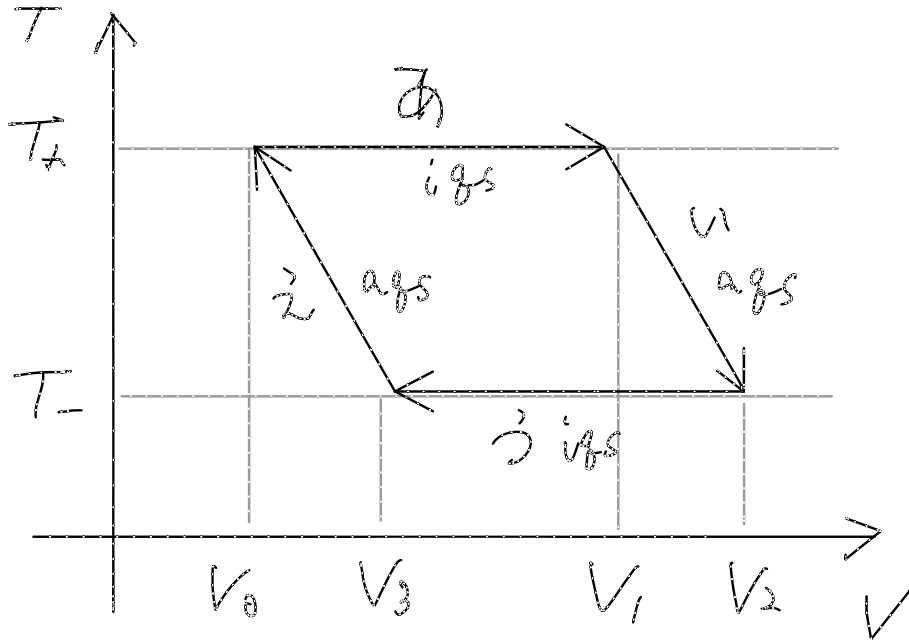


図 6.4: 理想気体のカルノーサイクル

過程あ

$$(T_+, V_0) \xrightarrow{iqs} (T_+, V_1)$$

理想気体の内部エネルギーは、式 (5.11) から温度だけの関数である。そこで、この過程で $\Delta U = 0$ である。 $Q + W = 0$ となるので、 $Q = -W$ であるから、 W を求めれば Q もわかる。 W は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} W_{\text{あ}} &= -\int P dV \\ &= -\int \frac{NRT_+}{V} dV \\ &= -NRT_+ [\log]_{V_0}^{V_1} \\ &= -NRT_+ (\log V_1 - \log V_0) \\ &= NRT_+ \log \frac{V_0}{V_1} \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{あ}} &= -W \\ &= NRT_+ \log \frac{V_1}{V_0} \end{aligned} \quad (6.3)$$

過程い

$$(T_+, V_1) \xrightarrow{aqs} (T_-, V_2)$$

断熱準静的過程であるから、 $Q_{\text{い}} = 0$ である。 $W_{\text{い}}$ は計算できるが、ここでは用いない。

過程う

$$(T_-, V_2) \xrightarrow{iqs} (T_-, V_3)$$

過程あと同様に計算できる。

$$Q_{\text{う}} = -W_{\text{う}}$$

$$= NRT_- \log \frac{V_3}{V_2} \quad (6.4)$$

過程え

$$(T_-, V_3) \xrightarrow{ags} (T_+, V_0)$$

断熱準静的過程であるから、 $Q_{\text{え}} = 0$ である。

これらから、まず、流体が外部にする仕事 W^N を求める。

$$\begin{aligned} \Delta U = 0 &= Q + W = (Q_{\text{あ}} + Q_{\text{い}} + Q_{\text{う}} + Q_{\text{え}}) - W^N \\ W^N &= Q_{\text{あ}} + Q_{\text{い}} + Q_{\text{う}} + Q_{\text{え}} \\ &= NR \left(T_+ \log \frac{V_1}{V_0} + T_- \log \frac{V_3}{V_2} \right) \end{aligned} \quad (6.5)$$

過程いは、断熱準静的過程であるので、 T_+, T_-, V_1, V_2 の間には、式 (5.12) から、次式のような関係がある。

$$\begin{aligned} T_+^c V_1 &= T_-^c V_2 \\ V_2 &= \frac{T_+^c}{T_-^c} V_1 \end{aligned} \quad (6.6)$$

過程えについても同様に次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} T_+^c V_0 &= T_-^c V_3 \\ V_3 &= \frac{T_+^c}{T_-^c} V_0 \end{aligned} \quad (6.7)$$

これらの式 (6.6), (6.7) を先の式 (6.5) に代入すると、

$$\begin{aligned} W^N &= NR \left(T_+ \log \frac{V_1}{V_0} + T_- \log \frac{V_0}{V_1} \right) \\ &= NR (T_+ - T_-) \log \frac{V_1}{V_0} \end{aligned} \quad (6.8)$$

となる。したがって、カルノー効率 η_C は次式のようになる。

$$\begin{aligned} \eta_C &= \frac{W^N}{Q_{\text{あ}}} \\ &= \frac{NR (T_+ - T_-) \log \frac{V_1}{V_0}}{NRT_+ \log \frac{V_1}{V_0}} \\ &= \frac{T_+ - T_-}{T_+} \end{aligned} \quad (6.9)$$

確かに、カルノー効率は2つの熱源の温度だけで書き表すことができたので整合的である。しかも、極めて単純な表式になった。

この段階で、もう一つ注目したいことがある。それは、 $Q_{\text{あ}}$ と $Q_{\text{う}}$ の関係についてである。 $Q_{\text{う}}$ の表式 (6.4) に、断熱過程であることから得られた式 (6.6), (6.7) を代入すると、

$$\begin{aligned} Q_{\text{う}} &= NRT_- \log \frac{\frac{T_+^c}{T_-^c} V_0}{\frac{T_+^c}{T_-^c} V_1} \\ &= NRT_- \log \frac{V_0}{V_1} \\ &= -NRT_- \log \frac{V_1}{V_0} \end{aligned} \quad (6.10)$$

となる。 $Q_{\text{あ}}$ と見比べると、

$$\frac{Q_{\text{あ}}}{T_+} = -\frac{Q_{\text{う}}}{T_-} \quad (6.11)$$

あるいは、

$$\frac{|Q_{\text{あ}}|}{T_+} = \frac{|Q_{\text{う}}|}{T_-} \quad (6.12)$$

が成り立つ。極めて重要なこの関係式も、流体の種類を選ばず成り立つ関係式であることを強調しておく。



系：カルノーサイクルの熱の性質

$$\frac{|Q_+|}{T_+} = \frac{|Q_-|}{T_-} \quad (6.13)$$



こぼれ話：火力発電所の燃焼ガスの温度

火力発電所は、重油を燃料として燃焼し、高温状態の流体を実現し、それで発電する。ところが、昨今は、化石燃料の燃焼によって排出される二酸化炭素が温室効果ガスとして監視の目が厳しい。東京電力のウェブページには、発電効率を上げるために努力していることが様々な形でレポートされているが、その一つが、温度設定についてである。燃焼ガスの温度を高くすることで発電効率が高くなります、と書いてある¹。

もちろん、火力発電は2温度熱機関ではない。しかし、カルノー効率について学んだ皆さんには、学ぶ前よりも想像しやすいことなのではないだろうか。ちなみに、鉄の融点はおおよそ 1500 である。より融点の高い素材を使わなければ、より効率の高い火力発電は実現できない。

6.3 最小仕事の原理

等温過程を考える。始状態と終状態で温度は同じ T_0 であるとする。始状態の体積を V_0 とし、終状態の体積を V_1 とする。この時、等温過程

$$(T_0, V_0) \xrightarrow{i} (T_0, V_1)$$

を具体的に定めると、流体に流れ込む熱 Q と、流体がされる仕事 W が決まる。別の等温過程では、それらは別の値をとる。しかし、始状態と終状態が指定されているので、熱力学第1法則により、 $Q + W$ は一定である。もしも熱と仕事がかたく等価であるならば、これらに制限はない。 Q をととも大きくしても、その分だけ W を減らすことができるはずである。ところが、熱と仕事は熱力学第2法則によって等価ではないので、そうはいかない。では、具体的にどのような制限があるだろうか。

始状態と終状態が指定されたあらゆる等温過程うち、2つの等温過程を選んで考えよう。1つは、等温準静的過程である。もう1つは、等温熱準静的過程ではない等温過程である。等温準静的過程は可逆過程であるので、これを逆方向に遷移させ、もう1つの等温過程と組み合わせる。すると1温度熱機関が形成される。ところが、熱力学第2法則から、流体は外部に正の仕事をするとはできない。ということは、仕事の量の大小関係について、熱力学第2法則から言えることがありそうである。

まず、ここでもう一度、仕事について整理しておく。これまでの議論では、流体がされる仕事 W を扱ってきた。ところが、熱力学第2法則で述べていることは、流体が外部の力学装置にする仕事の話である。視点が変わるので注意しなければならない。このテキストでは、流体がされる仕事 W に対して、流体がする仕事を W^N と書いて区別することにする。作用反作用の法則を考えれば、もちろん、 $W^N = -W$ である。

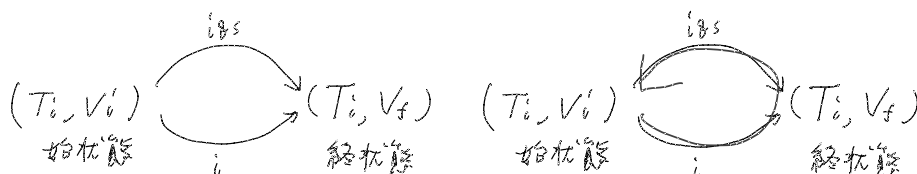


図 6.5: 最小仕事の原理

話を元に戻そう。順方向の等温準静的過程が外部にする仕事を W_{iqs}^N とし、等温準静的過程ではない等温過程が外部にする仕事を W_i^N とすると、上で述べた1温度熱機関が外部にする仕事は、 $W_i^N - W_{iqs}^N$ となる。熱力学第二法則はこれが正にならない(ゼロか負である)と言っている。

$$\begin{aligned} W_i^N - W_{iqs}^N &\leq 0 \\ W_i^N &\leq W_{iqs}^N \end{aligned}$$

注意点として、等号が成り立つときはどのようなときか、考えてみよう。2つの等温過程が共に等温準静的過程であるとき、外部にする仕事の合計はゼロになるので、等号が成り立つと言える。次に、上で示された大小関係について確認しておこう。この大小関係は、等温過程で1温度熱機関が外部にする仕事 W_i^N には上限があって、それは、等温準静的過程で外部にする仕事 W_{iqs}^N である、という主張である。流体がされる仕事という観点では、符号と不等号の向きが変わるので、流体がされる仕事 W_i には最小値があって、それは等温準静的過程のときの仕事 W_{iqs} である、ということになる。

$$\begin{aligned} W_i^N &\leq W_{iqs}^N \\ -W_i &\leq -W_{iqs} \\ W_i &\geq W_{iqs} \end{aligned}$$

この意味を、熱力学第1法則と組み合わせて考えよう。始状態と終状態が特定された等温過程の中で、流体がされる仕事に最小値がある、という意味は、仕事はそれ以上に増やすことはできる、ということの意味している。熱を減らして仕事を増やすことが可能であることを言っている。熱を減らして仕事を増やすことができるということは、「仕事は熱の肩代わりができる」と表現すればわかりやすかもしれない。

逆を考えてみよう。「熱に仕事の肩代わりをさせる」ことがどこまでできるか。仕事には、等温準静的過程のときに実現する最小値があるので、それ以上、仕事を減らすことはできない。それ以上、「熱は仕事の肩代わりができない」のである。

この性質を最小仕事の原理としてまとめよう。



法則：最小仕事の原理

等温過程で、流体がされる仕事には最小値があって、それは、等温準静的過程のときに実現する。

上述のように外部にする仕事 W^N で考えると、最大値があることを意味している。最小仕事の原理と同じことを、仕事の符号を変えて外部にする仕事の話として述べてみよう。始状態と終状態が指定された等温過程の中で、流体が外部にする仕事は、等温準静的過程のときに実現する最大値があってこれを越えられない。等温準静的過程のときに比べ、外部にする仕事が減った分は、流体が熱として放出することになる。

外部にする仕事の観点から、最小仕事の原理を「最大仕事の原理」と称することもある。混乱しやすいところである。しかし、意味がわかっていれば、どちらの話かすぐにわかるので、名称よりも意味の理解を優先して欲しい。

この節の最後で、熱力学第1法則が等式で表されたのに対して、熱力学第2法則に関連して現れた最小仕事の原理が不等式で表されること、ただし、可逆過程の場合には、過程の関数であるはずの熱と仕事が状態量を用いて表され、不等式でなく、等式で表現されるようになることを、改めて強調しておきたい。これらの点も熱力学第2法則とそれに関連した法則のわかりにくさに関連していると思われるからである。

6.4 エントロピー

等温過程についての最小仕事の原理を導入すると、断熱過程の実現可能性に関する新たな示量変数エントロピー S が導入できる。ちょっと意外に思うかもしれない。等温過程の話をしてきたのに、断熱過程についての量が導入できるからだ。

より具体的に話を展開していこう。次のようなエントロピー S があることを前提に話を進める。

- 状態量である。

- 示量変数である。
- 断熱過程の実現可能性と関係している。始状態のエントロピーを S_i とし、終状態のエントロピーを S_f としたとき、
 - $S_i > S_f$ ならば、その断熱過程は実現できない。
 - $S_i = S_f$ ならば、その断熱過程は実現でき、しかも可逆である。
 - $S_i < S_f$ ならば、その断熱過程は実現できる。しかし、可逆ではない。

ここで注意したい点がある。既に学んだ「可逆過程」と上で述べている「可逆」を区別して考える。可逆過程は、1つの流体について、熱と仕事が状態量でかけるような過程のことであった。ここで述べている可逆は、複数の流体を合わせて考えることを許しているので、1つ1つの流体に限定された概念ではない。また、ここで現れた「可逆」は、断熱過程に限定している。このような意味で、「可逆」と「可逆過程」は違うものであると認識して欲しい。1つの流体の断熱準静的過程は可逆であると言える。しかし、可逆であるのは、1つの流体の断熱準静的過程とは限らない。

さて、まず、 S がこのような性質を持つとしたら、1. どのように定義されなければならないか、を考える。次に、2. そのように定義された S が、上の性質を持っていることを確かめよう。両方とも言うことができれば、上で述べたような S が存在することになる。

1. エントロピーの定義

このような性質を持つ S があるとしたらどのように決められる量になるかを考える。

このような性質、とは言っても、使うのは「可逆ならば $S_i = S_f$ である」という性質のみである。

次のような可逆な過程を考えてエントロピー S の表式を考える。まず、特定の同じ種類で同じ質量の流体を2つ考える(図 6.6)。これらは、初期の温度は同じであるが、体積が異なる。初期状態が違うこれらの流体を、流体 A と流体 B とする。次に、流体 A の断熱曲線 $V_A(T)$ を考える。断熱準静的過程では、始状態が決まると終状態も決まるので、この曲線は枝分かれすることもない。もしも、エントロピー S が、上のような性質を持つとすれば、断熱曲線 $V_A(T)$ 上で流体 A のエントロピー S は一定である。これを S_A とする。流体 B についても全く同様に考えて、 $V_B(T)$ 上のエントロピーを S_B とする。

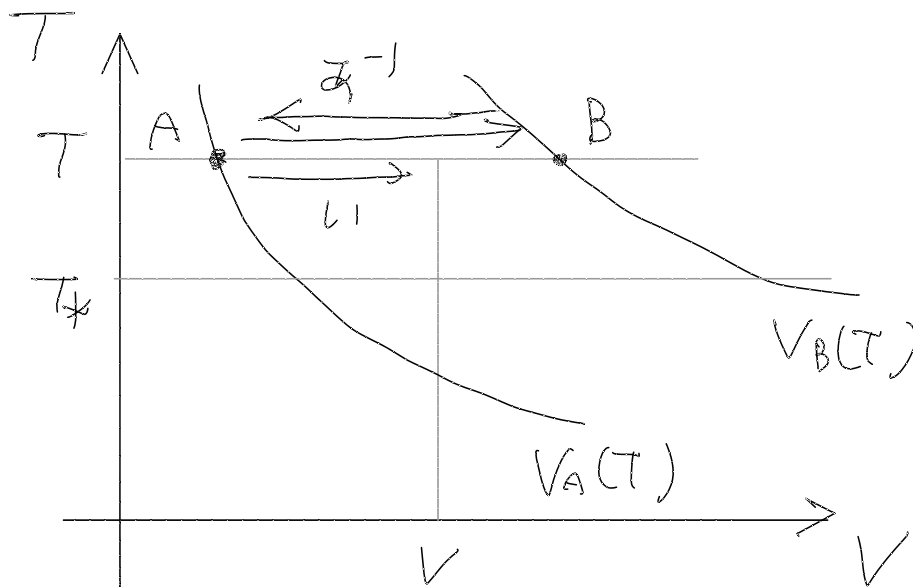


図 6.6: エントロピーの定義を考える

さて、流体 A について、次の等温準静的過程 a を考える。

$$(T, V_A(T)) \xrightarrow{iqs} (T, V_B(T))$$

これは可逆過程なので、逆の過程 a^{-1} を考えよう。これは流体 B を出発としている。

$$(T, V_B(T)) \xrightarrow{iqs} (T, V_A(T))$$

次に、流体 A について等温準静的過程 i を考える。

$$(T, V_A(T)) \xrightarrow{iqs} (T, V)$$

ここで、体積 V は任意である。この2つの過程 a^{-1} と過程 i を組み合わせることを考えよう。例えば過程 a で流体が熱を受けとるのであれば、過程 i もそうであろうし、過程 a^{-1} では熱を放出するだろう。熱容量は示量変数なので、過程 a^{-1} を行わせる流体の質量を調整して α 倍にし、過程 i と組み合わせて、熱浴との熱の出入りがゼロになるようにできるに違いない。すると、これは断熱過程になる。個々の過程 a^{-1} も過程 i も可逆過程であるので、過程 a^{-1} と過程 i を組み合わせた過程も可逆である。そこで、相加的である示量変数 S は、与えられた条件が満たされるならば値は変わらないことになる。

これを式で表してみよう。示量変数であるエントロピー S が、可逆な断熱過程では値が変わらないとすれば、次式が成り立つ。

$$S_A + \alpha S_B = S(T, V) + \alpha S_A \quad (6.14)$$

すると、任意の体積 V のエントロピー S は、次のようになる

$$S(T, V) = S_A + \alpha(S_B - S_A) \quad (6.15)$$

ここで、熱の出入りがキャンセルされるように過程 a^{-1} を行わせる流体の量を元の流体の α 倍 ($\alpha < 1$) したことを改めて強調しておく。すなわち、過程 a 過程 i での熱 Q_a, Q_i を用いて、

$$\alpha = \frac{Q_i}{Q_a}$$

と書ける。ここで、断熱曲線 $V_A(T), V_B(T)$ の間の等温準静的過程では、温度によって Q_a の大きさが変化する。しかし、特定の基準の温度 T_* での等温準静的過程での熱 Q_* を定義すれば、カルノーサイクルの熱の性質 (6.13) から

$$\frac{Q_a}{T} = \frac{Q_*}{T_*}$$

が成り立つ。これらを代入すると、エントロピー S は、次のように書ける。

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S_A + \frac{Q_i}{\left(T \frac{Q_*}{T_*}\right)} (S_B - S_A) \\ &= S_A + b \frac{Q_i}{T} \end{aligned} \quad (6.16)$$

ここで、 S_A, S_B, T_*, Q_* は、流体ごとの基準となる定数であるので、 $\frac{(S_B - S_A)T_*}{Q_*}$ をまとめて b とした。 S は定数倍しても同様の性質があることは容易にわかるので、 $b = 1$ とする。また、基準となる S_A はどこにとっても構わないので、結局、エントロピー S は、等温準静的過程の熱 Q_i を用いて、次のように書ける。

$$\Delta S = \frac{Q_i}{T} \quad (6.17)$$

基準となる断熱曲線を2つ定めれば、これですべての (T, V) についてエントロピー S を定めることができる。これをエントロピー S の定義とする。

この定義について、いくつか注意点を述べておく。

状態量であること

ここで、エントロピーの定義に、過程の量である熱 Q を用いて良いのか、という疑問を持った人もいるかもしれない。過程の量を使って定義した物理量は、状態量になるはずがない。そこで、エントロピーもこのように定義すると状態量にならないのではないか、という心配である。この点は、実は心配ない。以前にも述べたように、準静的過程の場合、出入りする熱と仕事は、それぞれ、状態量を使って一通りに書けることが示されてる。そこで、等温準静的過程での熱を使って定義されたエントロピーも状態量になるはずだからである。

示量変数であること

また、ここで考えている等温準静的過程での熱 Q は、示量的である。すなわち流体の量に比例する。そこで、このように定義したエントロピーは示量変数であるとわかる。

等温準静的過程の熱とエントロピー

この定義から、等温準静的過程の熱 Q_{li} と、エントロピーの変化量 ΔS の間には、次の関係があることが直ちにわかる。

$$Q_{li} = T\Delta S \quad (6.18)$$

あるいは次のようになる。

$$\Delta S = \frac{Q_{li}}{T} \quad (6.19)$$

この式は実用的によく用いるので覚えておこう。

2. エントロピー S の性質

このように定義された S について、次の性質があることを示す。

- (a) エントロピーの変化量 ΔS は、実現可能な任意の断熱過程に対して、 $\Delta S \geq 0$ である。
(対偶： $\Delta S < 0$ である断熱過程は実現できない)
- (b) $\Delta S \geq 0$ である任意の断熱過程は実現できる。
(対偶： 実現できない断熱過程では、 $\Delta S < 0$ である。)

この2つが示されれば、 S の大小関係と断熱過程の実現可能性とが必要十分条件として結びつけられることになる。

- (a) 実現可能な任意の断熱過程に対して、エントロピーは増大すること
いくつかの段階があるので分けて書くことにする。

$U(T)$ は単調増加関数

まず、同じ体積ならば内部エネルギーは温度の単調増加関数であることを思い出そう (系: 内部エネルギーの温度依存性, p.29)。

$S(T)$ も単調増加関数

次に、同じ体積であるとき、温度が高いほどエントロピーが大きいことを示す。

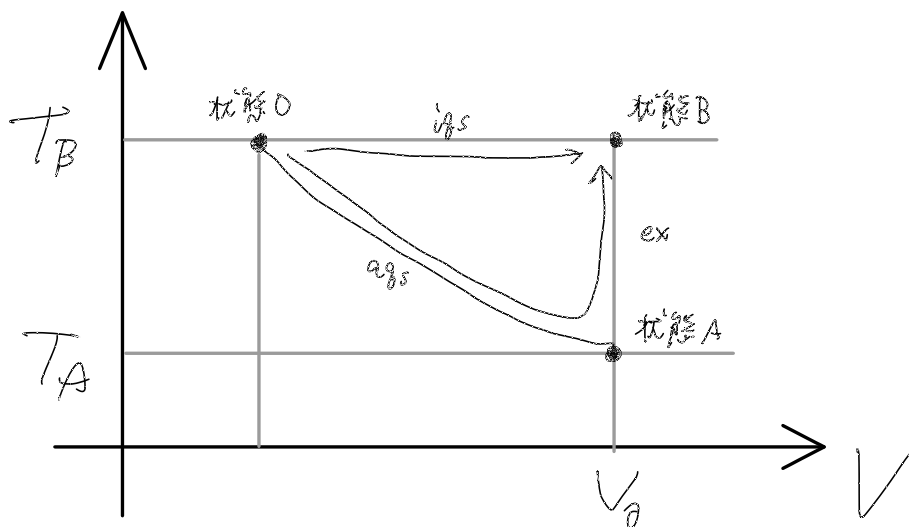


図 6.7: S が T の単調増加関数であること

図のように、同じ流体で体積が同じ V_0 で、2つの異なる温度 T_A と T_B の異なる状態 A と状態 B を考えよう (定義は図に示した)。また、状態 A から断熱準静的過程で (断熱曲線に沿って) 変化させたものと、状態 B から等温準静的過程で (温度一定の線に沿って) 変化させたものが、ちょうど一致する状態

を状態 O とする。すると、状態 O から状態 B への遷移は、等温準静的過程である。状態 O から、状態 A を経て、熱浴にさらす過程で状態 B への遷移は、等温途中断熱過程である。

この2つの等温過程に、最小仕事の原理を適用する。等温準静的過程での仕事を $W_{O \rightarrow B}$ とし、等温途中断熱過程での仕事を $W_{O \rightarrow A \rightarrow B}$ とし、他の量も同様に定義すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} W_{O \rightarrow B} &< W_{O \rightarrow A \rightarrow B} \\ \Delta U_{O \rightarrow B} - Q_{O \rightarrow B} &< \Delta U_{O \rightarrow A \rightarrow B} - Q_{O \rightarrow A \rightarrow B} \\ Q_{O \rightarrow B} &> Q_{O \rightarrow A \rightarrow B} \\ Q_{O \rightarrow B} &> Q_{A \rightarrow B} \\ T_B \Delta S &> U_B - U_A \end{aligned}$$

$T_B > T_A$ を仮定しているの、内部エネルギー $U(T)$ が温度 T の単調増加であることから、状態 B と状態 A とのエントロピーの差 ΔS も正になる。したがって、エントロピー $S(T)$ も温度 T の単調増加関数である。

実現する断熱過程でエントロピーが増大すること

最後に、一般的に実現する状態 0 から状態 1 へ遷移する断熱過程

$$(T_0, V_0) \xrightarrow{a} (T_1, V_1)$$

で、 $S_1 \geq S_0$ であることを示す。

図のように、 (T_1, V_1) から断熱準静的過程で、断熱曲線に沿って、元と同じ体積 V_0 に到達下とする。このときの温度を T_2 とする。

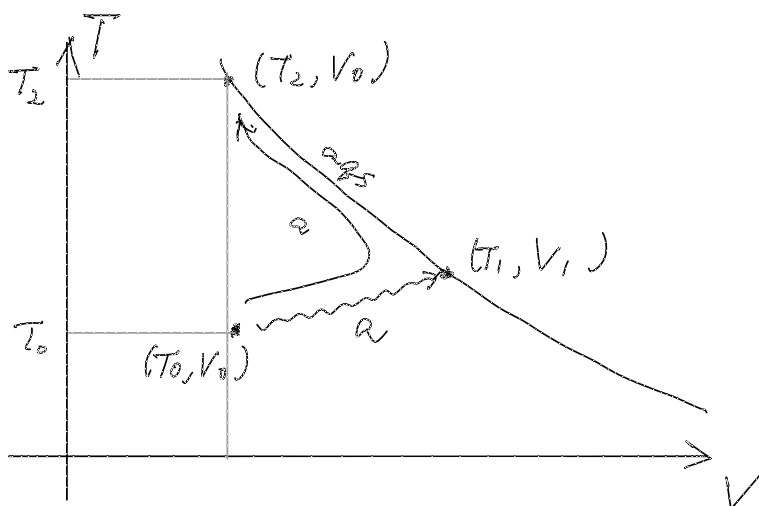


図 6.8: 実現できる断熱過程では S が増大すること

断熱過程で、体積が同じで温度を下げることはできない(系:断熱過程での温度変化)。だから、 $T_2 \geq T_0$ である。エントロピー S は、温度の単調増加関数であるので、 $S(T_1) \geq S(T_0)$ が成り立つ。



系：エントロピー増大則

断熱過程では、エントロピーは増大する。

(b) エントロピーが増加するならば、その断熱過程は実現できること

(T_0, V_0) で表される状態から、 (T_1, V_1) へ断熱過程で遷移できるかを考える。ただし、 $S(T_0, V_0) \leq S(T_1, V_1)$ であるとする。

まず、図で、 (T_0, V_0) を通る断熱曲線を引く。断熱曲線上で体積 V_1 のときの温度を T_2 とする。断熱曲線の前提から、

$$(T_0, V_0) \xrightarrow{aqs} (T_2, V_1)$$

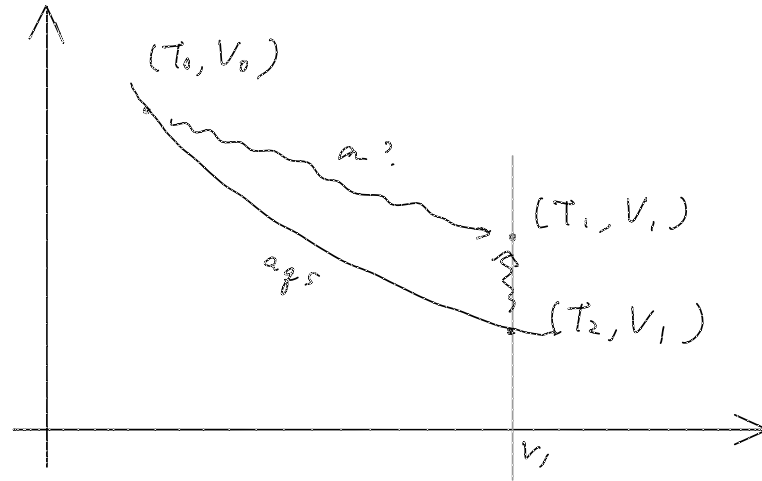


図 6.9: S が増大する断熱過程は実現できること

は実現できる。また、同様に、断熱曲線的前提から、

$$(T_2, V_1) \xrightarrow{ags} (T_0, V_0)$$

も実現できるので、 $S(T_0, V_0) = S(T_2, V_1)$ である。そこで、与えられた条件は、

$$S(T_2, V_1) \leq S(T_1, V_1)$$

となる。エントロピー S は、温度について単調増加関数なので、 $T_2 \leq T_1$ であることがわかる。すると、断熱プロセスで、温度を上げることができるので、結局

$$(T_0, V_0) \xrightarrow{a} (T_1, V_1)$$

が実現できる。

これらから、 S の大小は断熱過程の実現可能性と必要十分の関係にあり、断熱過程の実現可能性の尺度であることがわかる。

ここまでの結果を振り返ってみよう。熱力学第1法則では、熱と仕事は、エネルギーの単位で測ることができる物理量であり、エネルギー保存則が成り立つことがわかった。ところが、熱力学第2法則によって、熱と仕事には本質的な差異があることがわかった。その結果、たとえ、熱力学第1法則が満足されていたとしても、断熱過程では、実現可能な場合と不可能な場合あることがわかり、それは、エントロピーの増減に関わっているとわかった。

冒頭で、熱力学は変化が自発的に生じるかどうかについて、判定するための手段を与えてくれる、と述べた。断熱過程については、まさに、このエントロピーが判定手段として使えるのである。



こぼれ話：人は何によって生きるか

聖書には「人はパンだけで生きるではなく、神の口から出る一つ一つの言葉による」とある。これを初めて読んだとき、何だか違うように思った。「神」の部分ではない。「パン」の部分である。人は、パンが無くても生きられるのではないか、と思ったのである。

今、思うのは、その直感は当たっていた、ということである。日本科学協会で行った「もしも地球が立方体だったら」というプロジェクトでは、数名の研究者の間で刺激的な議論を行うことができた。その中で、未来の知的生物がどのような生き方をしているか、という話になり、まさに、パンで生きるのではないので、そのような生き方を描いてはどうか、という話になった（表に出る形では公表されなかったが）。

私たちは食物を口に入れ、酸素を取り込み、一部を自分の体とし、体の一部を外部に放出する。大人になると、ほとんど定常状態なので、入ってくるものと出ていくものの量は、ほとんど同じである。だとしたら、これを宇宙服の中で循環させることができ、閉じた宇宙服の中で生き続けられるのではないか、という発想である。このような考察によって明らかになったのは、私たちが生きているのは、実際にはパンが重要なのではなく、低いエントロピーである、ということだ。宇宙服の閉じた空間の中で、エネルギーのやり取りも停止すると、エントロピーが増大する。人

は死ぬ。そこで、増大したエントロピーを捨てる必要がある。

宇宙服の表面で太陽光発電をするなどして、そのエネルギーを使って、人間の排出物を人間が取り込みやすい物質に変換する。とは言っても、エネルギーを貯め込むだけでは人間は熱中症で死んでしまう。そこで、宇宙服からは、取り込んだ太陽光によるエネルギーと同量の熱を放出しているはずだ。エネルギーも溜め込んでいない。しかし、このエネルギーの出入りにエントロピーの差がある。太陽光線を取り込むときには、低いエントロピーのエネルギーを取り込んでいる。宇宙服から熱を放出するときには、高いエントロピーのエネルギーを放出している。その差が、人間の命を保持している本質的な理由である。このような宇宙服内の循環を考えると、エントロピーが重要だと気づくのである。



学びの Tips : 断熱曲線

エントロピーの議論の中で、断熱曲線が重要な役割を果たしていることがわかったと思う。そして、議論の中では疑いもなく、任意の体積 V になるまで断熱曲線を延長できる前提で話を進めていることに、後ろめたさを感じた読者もいるかもしれない。

まず、質量の測定のところでも述べたように、わかる範囲で、可能な範囲で考える、という態度を大事にしてほしい。1つダメだから全てがダメ、という態度は建設的ではない。

次に、そのような議論の欠陥があることを覚えておいてほしい。高校までの物理学では、公式を覚えること、問題の解き方を覚えることに注意が向きがちで、本質的な議論に目が向けられていないことが多い。ところが、本来の物理学では、どこまで適用の範囲内であるかを考えなければならないことが非常に多い。そして、その適用範囲がどこまでであるか、は、証明(あるいは説明)の中に隠れている前提条件が重要であることが多い。

このテキストでもそうであるが、物理学のテキストでは、証明や説明が長々と書いてあることが多い。それは、どこに考え落としがあるかを著者と読者と共有していこうという姿勢の現れでもある。

6.5 自由エネルギー

最小仕事の原理では、等温準静的過程で流体がされる仕事が最小値であることを述べた。既に述べたように、2 温度熱機関が外部にする仕事は実用上、重要である。そこで、最小仕事の原理で表される仕事量を ΔF とするような、熱力学関数 F を導入する。これをヘルムホルツの自由エネルギーあるいは、単に、自由エネルギーという。

自由エネルギー F が存在するとして、これが状態量として定められるか検討しよう。等温準静的過程での仕事 W が、 F の変化量 ΔF であり、等温準静的過程での熱 Q が、既に学んだようにエントロピー S の定義から $Q = T\Delta S$ である。そこで、内部エネルギー U の変化量と、次式で関係づけられる。

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta F + T\Delta S \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S\end{aligned}\tag{6.20}$$

等温準静的過程では、温度が一定であるとしているので、

$$\Delta F = \Delta(U - TS)$$

としてよい。そこで、自由エネルギー F を、改めて次のように定義する。 U, T, S が状態量なので、自由エネルギー F も状態量である。

$$F = U - TS\tag{6.21}$$

第7章 熱力学関係式

ここまでで、ようやく主な役者が出揃った。この節では、熱力学の数学的な体系を組み立てていく。

7.1 完全な熱力学関数と自然な変数

7.1.1 内部エネルギー

ここまで、流体を特定したとき、状態は、温度 T と体積 V の組 (T, V) が与えられれば特定できると考えてきた。つまり、これまで現れた状態量（熱力学量、熱力学関数）は、 (T, V) の関数であると考えてきたと言える。しかし、状態量が互いに関係あるとしたら、状態を表すのに、 (T, V) の組だけではなく、別の変数の組で表すことも可能ではないだろうか。

例えばエントロピー S である。ここまで、エントロピー S を苦労しながら定式化してきた。その利用価値は低いとは思えないが、今のところ、あまり活躍しているとは言えない。他にも役割はあるのではないだろうか。実は、特に内部エネルギーを考える場合に、エントロピー S はとても重要な役割を果たすことになる。具体的には、これまで (T, V) の関数として考えてきた内部エネルギー U を、 (S, V) の関数と考えることにしてみることにによってその役割がわかる。ここでは、 $U(T, V)$ でなく $U(S, V)$ で考えることを試みる。

具体的に $U(T, V)$ を $U(S, V)$ に書き換える方法は難しくない。これまで、何らかの物質（例えば理想気体）について

$$\begin{aligned} U(T, V) \\ S(T, V) \end{aligned}$$

が与えられたとしよう。 $S(T, V)$ を T について解いて、 $T(S, V)$ として、これを $U(T, V)$ に代入すれば、 $U(T(S, V), V)$ となり、 $U(S, V)$ と書けたことになる。だから、書こうと思えば書けるのである。

問題は $U(S, V)$ としたときの有用性である。例えば $(\frac{\partial U}{\partial S})_V, (\frac{\partial U}{\partial V})_S$ がどうなるか、という点にある。早速、検討してみよう。

1. $(\frac{\partial U}{\partial V})_S$

S を一定にして内部エネルギー U を体積 V で微分した微分係数がこれである。 S が一定であることは、断熱準静的過程で考えることを意味する。そこで、内部エネルギー U の変化量は仕事による変化量のみになる。準静的過程であることから、 $\Delta U = -P\Delta V$ であり、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (7.1)$$

となる。

2. $(\frac{\partial U}{\partial S})_V$

体積を一定にしたまま、内部エネルギー U をエントロピー S で微分した微分係数がこれである。この微分係数を考えるのは、やや、手間がかかるので、次の図を丁寧に見てほしい。

この図は、図 6.7 と、ほぼ同じである。右側がつけ加わっただけである。左側について、何が言えたか、もう一度確認しておこう。最小仕事の原理

$$W_{O \rightarrow B} < W_{O \rightarrow A \rightarrow B}$$

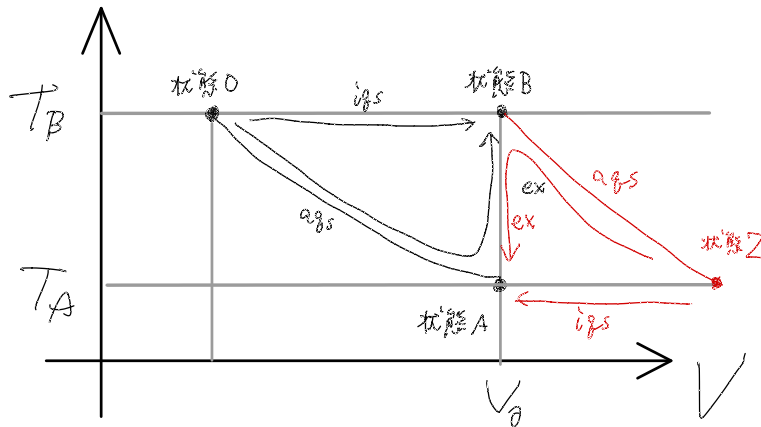


図 7.1: U/S について

から出発して、次の不等式が言えた。

$$T_B \Delta S > U_B - U_A$$

同様に、右側についても、最小仕事の原理を適用してみよう。

$$\begin{aligned} W_{Z \rightarrow A} &< W_{Z \rightarrow B \rightarrow A} \\ \Delta U_{Z \rightarrow Z} - Q_{Z \rightarrow A} &< \Delta U_{Z \rightarrow B \rightarrow A} - Q_{Z \rightarrow B \rightarrow A} \\ Q_{Z \rightarrow A} &> Q_{Z \rightarrow B \rightarrow A} \\ Q_{Z \rightarrow A} &> Q_{B \rightarrow A} \\ T_A \Delta S &> U_A - U_B \end{aligned}$$

これら2つの結果から、次のような関係が導ける。

$$T_B \Delta S > U_B - U_A > T_A \Delta S \quad (7.2)$$

全ての辺を ΔS で割り、 T_B を T_A に近づけた極限では、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (7.3)$$

が成り立つことになる。

非常に対称性がある表式が得られた。あまりに簡潔に書けたので、 U にとって、 (T, V) ではなく、 (S, V) の関数であることに意味があると考えられる。そこで、 $U(S, V)$ のような関数を完全な熱力学関数といい、その変数 (S, V) を熱力学関数 U の自然な変数と呼ぶ。

ここで「あまりに簡潔」と私が表現しても、読者はそれを実感しないかもしれない。そこで、後ほど、自然な変数でない (T, V) の関数として $U(T, V)$ としたときに、例えば $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ がどのようになるかを示す。その結果を比較すると、上の式が非常に簡潔であることが理解できるだろう。

もう1点、注意を喚起しておきたい。こうして得られた関係式 (7.1)(7.3) の右辺には、微分係数が現れていない、という点である。一般的に、微分係数が与えられても、元の関数は復元できない。右辺に微分係数が現れないのは、この式が有用であることを伺わせる。この点についても実感できないかもしれないので、別の機会に改めて述べることにする。



課題：理想気体の状態方程式の導出

$U(T, V)$ が完全な熱力学関数ではないことの例を示すために、理想気体について考える。式 (5.6) から、単原子分子の理想気体の内部エネルギーは、 V には依存せず、 T だけに依存して、

$$U(T, V) = \frac{3}{2} NRT$$

であった。これから、理想気体の状態方程式を導出することを試み、できないことを実感せよ。

一方、9章で扱うように、 $U(S, V)$ が与えられると、状態方程式を導出することができる。

7.1.2 自由エネルギー

自由エネルギー F を (T, V) の関数として表す。このときに、同様に微分係数 $(\frac{\partial F}{\partial T})_V, (\frac{\partial F}{\partial V})_T$ を求めてみよう。

1. $(\frac{\partial F}{\partial V})_T$

T を一定にして内部エネルギー U を体積 V で微分することを考える。 T が一定であることは、等温準静的過程で考えることを意味する。そこで、 F の定義から $\Delta F = -P\Delta V$ であるので、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (7.4)$$

となる。

2. $(\frac{\partial F}{\partial T})_V$

自由エネルギー F は、定義から、 $U - TS$ であった。これを使う。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial}{\partial T}(U(S(T, V), V) - TS(T, V))\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - S(T, V) - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

ここで、先に求めた不等式 (7.2) を思い出し、これを活用しよう。各辺を $T_B - T_A$ で割ると、

$$T_B \frac{\Delta S}{T_B - T_A} > \frac{U_B - U_A}{T_B - T_A} > T_A \frac{\Delta S}{T_B - T_A} \quad (7.5)$$

となるので、 T_B を T_A に近づけた極限では、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (7.6)$$

となる。したがって、結局、次式を得る。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (7.7)$$

これらも非常に簡潔な表記になっている。

7.2 ルジャンドル変換とその他の熱力学関数

ルジャンドル変換は、数学の話ではあるが、数学の問題として扱われることはあまりなく、主に物理学で現れる数学である。一般に、 $y = f(x)$ のような関数に対して、独立変数 x の代わりに、 $\frac{df}{dx}$ (グラフの傾き) を独立変数として採用し、従属変数も y の代わりに、 $y - \frac{df}{dx}x$ (グラフの接線の y 切片) に変更するような変数変換である。ルジャンドル変換したものは、互いに同じ情報量を持っており、含んでいる意味合いは同等であることが知られている。詳細を知りたい場合には付録 B を参照すること。

熱力学では、内部エネルギー U と自由エネルギー F の関係がルジャンドル変換で結びつけられる関係である。 $U(S, V)$ の独立変数 S の代わりに、微分係数 $\frac{\partial U}{\partial S} = T$ を独立変数として採用し、従属変数 U の代わりに、 $U - TS$ を従属変数として採用することを考える。これが F である。逆に、 $F(T, V)$ の独立変数 T の代わりに微分係数 $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$ を独立変数として採用し、従属変数 F の代わりに、 $F - T(-S) = F + TS$ を従属変数として採用することを考える。同様の手続きによって $U(S, V)$ が得られることがわかる。

ここからわかることがいくつかある。

- ルジャンドル変換によって、 $U(S, V)$ から $F(T, V)$ 変換できる。逆に $F(T, V)$ から $U(S, V)$ へもルジャンドル変換によって変換できる。
- 相互に変換可能である、ということは、どちらが優位にある、ということではなく、同等であるとわかる。ということは、状況に応じて適切な関数を選べばよい、ということになる。

- T と S だけでなく、 P と V にも同様な関係があるので、これらについてルジャンドル変換することが考えられる。実際、そうして、エンタルピー H

$$H(S, P) \equiv U + PV \quad (7.8)$$

ギブスの自由エネルギー G

$$G(T, P) \equiv U + PV - TS = F + PV = H - TS \quad (7.9)$$

が定義できる。

ここで、沢山の熱力学量が現れてきたので、いくつかの点に注意を向けてほしい。まず、 T と S とがペアであり、 P と V とがペアである、ということである。こうしたペアは、共役な変数と呼ぶことがあるので覚えておこう。共役な変数は、かけ算するとエネルギーの単位になる。また、共役な変数は、一方が示量変数で、もう一方が示強変数になっている。内部エネルギーは、エネルギー保存則と結びついた特殊な熱力学関数であるが、その特徴は自然な変数がどちらも示量変数であることにある。

? 課題：完全な熱力学関数としての H と G

$H(S, P)$ と $G(T, P)$ も完全な熱力学関数である。次の関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = \quad (7.10)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \quad (7.11)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \quad (7.12)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \quad (7.13)$$

? 課題：完全な熱力学関数としての $S(U, V)$

$U(S, V)$ を S について解く。ここで、「解く」という言葉を用いているが、実際に解くわけではない。 $U = \dots$ だった式を、 $S = \dots$ という形に書き直すことができるのでそうする、という意味である。すると、 S を U, V で表した式 $S(U, V)$ が得られる。これも完全な熱力学関数である。

次の関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \quad (7.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \quad (7.15)$$

$$(7.16)$$

? 課題：完全な熱力学関数の選び方

どのような場合に、どのような熱力学ポテンシャルを選択すべきかを考えよう。

1. 実験室内のフタのないビーカーで化学反応を起こさせる場合
2. 大気中の空気塊のように、まわりの気圧になじみながらも断熱準静的過程で変化する場合

7.3 微分形式

ここまでで現れた完全な熱力学関数 $U(S, V)$ 、 $F(T, V)$ 、 $H(S, P)$ 、 $G(T, P)$ は、いずれも同等であり、熱力学ポテンシャルとも呼ばれる。これらは、覚えやすさのために、また、理論的な表現を容易にするために、次のような微分形式と呼ばれる書き方で表現されることが多い。

$$dU = TdS - PdV \quad (7.17)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (7.18)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (7.19)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (7.20)$$

7.4 2変数関係式

7.4.1 マクスウェルの関係式

熱力学のわかりにくさには、原因がいくつかある。1つは、独立変数が2つ以上あることによる。人間は、とかく、理由を1つのものに押し付けがちで、原因が2つ以上あるということを考えたくない傾向がある¹。だから、独立変数が2つあるような関数が考えづらいのは、誰しも共通のことなので、あきらめて、わかる範囲で丁寧に考えていくしかない。

2変数関数の性質の1つとして、次式があげられる。



学びの Tips : 2変数関数についての性質

$f(x, y)$ に対して次式が成り立つ。

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \quad (7.21)$$

数学的にはこのような関係式が成り立たない場合を考えるべきであるが、ここではその詳細に触れない。

これが成り立つ理由を次の図をもとに考えてみよう。例として、 $U(T, V)$ を考える。あえて自然な変数にしなかったのは、自然な変数でなくても成り立つからである。

まず、 $\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V}$ について考えてみる。その意味は、 T を固定して計算した微分係数 $\frac{\partial U}{\partial V}$ が、 T を変化させたとき、どのように変化するかを考えたものである。そこで、近似的には次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} &\sim \frac{1}{\Delta T} \left(\left(T = T_0 + \Delta T \text{ 付近での } \frac{\partial U}{\partial V} \right) - \left(T = T_0 \text{ 付近での } \frac{\partial U}{\partial V} \right) \right) \\ &\sim \frac{1}{\Delta T} \left(\left(\frac{U_Z - U_A}{\Delta V} \right) - \left(\frac{U_B - U_O}{\Delta V} \right) \right) \\ &= \frac{U_Z - U_A - U_B + U_O}{\Delta T \Delta V} \end{aligned}$$

同様に、 $\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T}$ について考えてみる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial T} &\sim \frac{1}{\Delta V} \left(\left(V = V_0 + \Delta V \text{ 付近での } \frac{\partial U}{\partial T} \right) - \left(V = V_0 \text{ 付近での } \frac{\partial U}{\partial T} \right) \right) \\ &\sim \frac{1}{\Delta V} \left(\left(\frac{U_Z - U_B}{\Delta T} \right) - \left(\frac{U_A - U_O}{\Delta T} \right) \right) \\ &= \frac{U_Z - U_A - U_B + U_O}{\Delta T \Delta V} \end{aligned}$$

¹典型的には気象災害である。人々は全ての気象災害を、化石燃料の燃焼の結果もたらされた大気中の二酸化炭素の増加に伴う地球温暖化のせいである、と考えがちである。

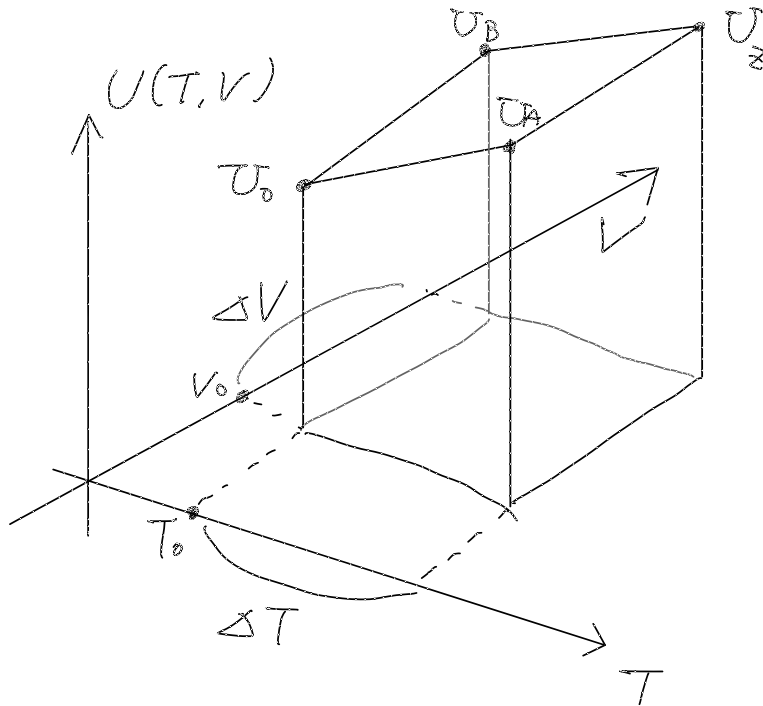


図 7.2: 2変数関数の微分係数の性質-1-

両者は等しいので、この関係式が成り立つことがわかる。この関係式から、ただちにマクスウェルの関係式と呼ばれる次のような一連の関係式がすぐに得られる。

? 課題：マクスウェルの関係式

次の関係式 (マクスウェルの関係式) を導け。

1. $U(S, V)$ に関連して

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (7.22)$$

2. $F(T, V)$ に関連して

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (7.23)$$

3. $H(S, P)$ に関連して

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (7.24)$$

4. $G(T, P)$ に関連して

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (7.25)$$

熱力学量は、相互に、非常に密接な関係で結ばれていることがわかる。



学びの Tips：完全な熱力学関数でない $U(T, V)$

一通り熱力学関係式について学んだので、完全な熱力学関数でない $U(T, V)$ についてここで改めて考えてみたい。 $U(T, V)$ を、 T 、 V で微分した微分係数はどうなるであろうか。

1. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

これについては、既に式 (7.6) で示した。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

ちなみに、体積 V 一定の下での内部エネルギーの変化 ΔU は、与えられた熱 Q のことであるので、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は熱容量 $C(T, V)$ と等しい。

2. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} (F + TS) \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T S + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ &= -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (7.26)$$

最後の式変形では $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T$ がゼロであること、また、マクスウェルの関係式を用いた。この式はエネルギー方程式と呼ばれる。

理想気体の場合には、断熱自由膨張で温度変化はしなかった。断熱自由膨張は、 T 一定で、体積を変化させたときに該当する。温度が変化しなければ内部エネルギーが変化しないので、理想気体の場合には $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ のはずである。実際、上の式 (7.26) に、理想気体の状態方程式を当てはめると、ゼロとなることがすぐに確かめられる。

ここで示したように、結果はすっきりとした形にはならず、しかも、微分係数を含んでいる。ここでは詳しく述べないが、 $U(T, V)$ が与えられても任意の熱力学関数が計算できるとは限らないが、 $U(S, V)$ が与えられるとすべての熱力学関数が計算できる。 $U(S, V)$ は、それだけで完結した関数関係なので、完全な熱力学関数と呼ぶのである。

7.4.2 その他の便利な関係式

2変数関数には、ほかにも熱力学でよく使う性質ある。次の図を見てほしい。

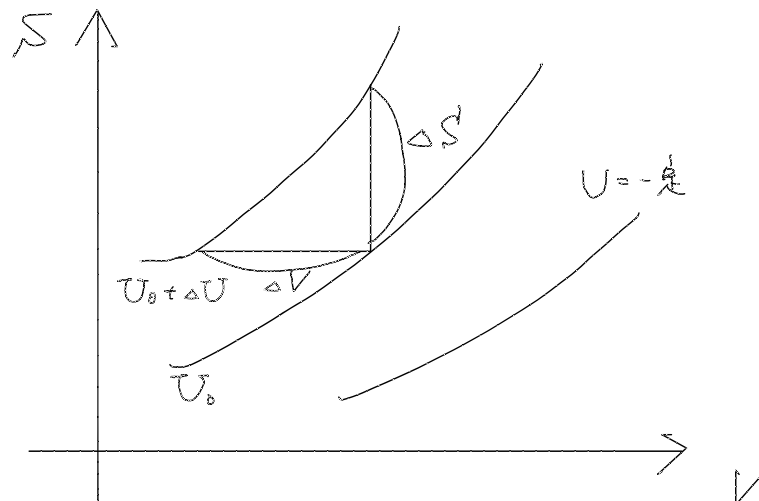


図 7.3: 2変数関数の微分係数の性質-2-

図は、 $U(S, V)$ の関数関係を表している。 S, V を独立変数として、 VS 平面上では、等値線として表現される。 $U = U_0$ と、 $U = U_0 + \Delta U$ の2本の等値線に着目しよう。図で、 S 一定の線で考えると、 V が ΔV だけ減ると U が ΔU だけ

増える。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \sim \frac{\Delta U}{-\Delta V} \quad (7.27)$$

V が一定の線上で考えると、 S が ΔS だけ増えると U が ΔU だけ増える。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \sim \frac{\Delta U}{\Delta S} \quad (7.28)$$

VS 平面での U の等値線の傾きについては、次のように書ける。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \sim \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (7.29)$$

これらを組み合わせると、次式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} \quad (7.30)$$

あるいは、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S^{-1}$ を使ってより覚えやすいような形に書き直すと次のようになる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S = -1 \quad (7.31)$$



課題：2変数関数の性質を使って次式を導け

式(7.30)と、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S^{-1}$ を使って次式を導きなさい。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (7.32)$$

第8章 変分原理

ここまでで、熱力学量の間関係式についての基礎は身につけられた。分野によって、よく使う関係式はそれぞれであるので、関係式が現れた時点でそれを確認すればよい。

人によっては、こうした熱力学関係式を導くことが熱力学で重要だと考えるかもしれない。しかし、それは熱力学の一部の成果を目的に応じて使っているに過ぎない。より本質的な熱力学の特徴は、変化の方向性についての情報が得られることにある。それは、熱力学第2法則と関連している。この章では、ここまでぼんやりと現れてきた変化の方向性について議論していくことにする。

8.1 エントロピーの最大化

6.4節でエントロピー増大則(46)を学んだ。断熱過程ではエントロピーが増大することだけが許されることはわかったが、その果てはどうなるのであろうか。いくつかの例題で考えてみよう。

- 例1: 断熱壁に囲われた容器内に固定された透熱板があって、2つの流体を仕切っている場合

左右2つの領域に存在する流体を区別するために、左側の物理量に1の添字をつけ、右側の流体に2の添字をつけることにする。初期に、両者は異なる圧力になっているとする。その後の流体の時間発展はどうなるだろうか。

– 保存量

2つの流体は、全体では断熱壁で囲まれ、また、外部からも仕事をされない。内部エネルギーは保存量である。

$$U_1 + U_2 = U = \text{const.} \quad (8.1)$$

体積 V_1, V_2 は、それぞれ値が変わらない。

– 平衡状態の条件

この系の状態を想像してみると、初期に温度が違って、透熱板を通して熱が伝わり、やがて最終的には同じ温度になるであろう。

$$T_1 = T_2 \quad (8.2)$$

– エントロピーの最大化

平衡状態の式は、 $\frac{\partial U}{\partial S}$ についての式(7.3)を用いると、

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)_{V_2} = T \quad (8.3)$$

逆数をとって(あるいは、式(7.14)から)

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} = \frac{1}{T} \quad (8.4)$$

と書ける。 U_2 は、内部エネルギーが保存する式(8.1)から、 $U_2 = U - U_1$ であり、微分法則から $\frac{\partial}{\partial U_2} = -\frac{\partial}{\partial U_1}$ と書ける。そこで、次式を得る。

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_1}\right)_{V_2}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} + - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_1}\right)_{V_2} &= 0 \\ \left(\frac{\partial S_1 + S_2}{\partial U_1}\right)_{V_1, V_2} &= 0 \end{aligned} \quad (8.5)$$

つまり、平衡状態でエントロピーの合計 $S = S_1 + S_2$ は極値となる。エントロピー増大則を考えると、エントロピーは平衡状態で最大になっているのである。

この例のように、ある系を考えると、実現するのは熱力学量が最大値、あるいは最小値になるときである、ということが出来る。このような性質は熱力学の変分原理と呼ばれている。光学、解析力学といった分野でも同じような話が出てくる。

● 例 2: 断熱壁に囲われた容器内に可動の断熱板があって、2つの流体を仕切っている場合

– 保存量

2つの流体は、断熱壁で囲まれ、また、外部からも仕事をされない。内部エネルギーと体積は保存量である。

$$U_1 + U_2 = U = \text{const.} \quad (8.6)$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{const.} \quad (8.7)$$

この系の状態を想像してみると、おそらく、可動板は振動を開始するだろう。そして、可動板は、摩擦か、あるいは流体内部の渦が粘性で減衰するなどの理由で、やがて停止するものと思われる。そして、最後には停止するだろう。

このような過程を経ても、内部エネルギーの合計 U は一定であることに気をつけよう。

– 平衡状態

それでは、最終的な平衡状態はどのように実現するだろうか。それは、両側の圧力が一致したときであると考えられる。

$$P_1 = P_2 \quad (8.8)$$

しかし、摩擦や粘性で仕事が熱に変換されたとき、その熱が左右どちらの流体に吸収されるかは、明らかではない。そこで、この問題には変分原理を導入することができない。

● 例 3: 断熱壁に囲われた容器内に可動の透熱板があって、2つの流体を仕切っている場合

例 2 と同様である。透熱板の場合には、温度が一定になるようにエネルギーが配分される。

– 保存量

$$U_1 + U_2 = U = \text{const.} \quad (8.9)$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{const.} \quad (8.10)$$

– 平衡状態

$$T_1 = T_2 \quad (8.11)$$

$$P_1 = P_2 \quad (8.12)$$

– エントロピーの最大化

平衡状態の温度についての式 (8.11) は、式 (7.14) にあるように $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$ であったので、式 (8.5) と同様に

$$\left(\frac{\partial S_1 + S_2}{\partial U_1}\right)_{V_1, V_2} = 0 \quad (8.13)$$

となる。

平衡状態の圧力についての式は、温度が両側で等しいことを使うと、 $\frac{P}{T}$ が等しいことと同等になる。式 (7.15) から、 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -\frac{P}{T}$ であるので、

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} &= -\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_1}\right)_{U_2} \\ \left(\frac{\partial S_1 + S_2}{\partial V_1}\right)_{U_1, U_2} &= 0 \end{aligned} \quad (8.14)$$

となる。

2つの結果を考えると、系全体のエントロピー $S_1 + S_2$ は、平衡状態で極値となる。つまり、エントロピー増大則を考えると、平衡状態ではエントロピーが最大化になっているとわかる。

これらを考え合わせると、体積が一定で断熱壁に囲まれた系では、エントロピーが最大である状態へ移行すると考えられる。

8.2 ヘルムホルツの自由エネルギーの最小化

ヘルムホルツの自由エネルギーについては、6.3節で最小仕事の原理を学んだ。ヘルムホルツの自由エネルギーについての変分原理を考える。

- 例: 温度 T の等温環境の中で固定壁に囲われた容器がある。可動板で左右の流体が分けられている。可動板は、断熱であったとしても、環境を通じて熱が移動するので当熱と変わらない。

ここでも、左右2つの領域に存在する流体を区別するために、左側の物理量に1の添字をつけ、右側の流体に2の添字をつけることにする。初期に、両者は異なる圧力になっているとする。その後の流体の時間発展はどうなるだろうか。

– 保存量

2つの流体の体積は、合計すると保存量である。

$$V_1 + V_2 = V = \text{const.} \quad (8.15)$$

– 平衡状態の条件

両側の流体は圧力が等しくなる状態で平衡に達する。

$$P_1 = P_2 \quad (8.16)$$

– 自由エネルギーの最小化

式(7.4)にあるように $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ であった。そこで、圧力 P についての条件(8.16)は、

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T = -P \quad (8.17)$$

となる。これまでの議論と同様に、体積が保存する(式(8.15))ので、 $\frac{\partial}{\partial V_2} = -\frac{\partial}{\partial V_1}$ である。そこで、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T &= -\left(\frac{\partial F_2}{\partial V_1}\right)_T \\ \left(\frac{\partial F_1 + F_2}{\partial V_1}\right)_T &= 0 \end{aligned} \quad (8.18)$$

となる。ヘルムホルツの自由エネルギーは、平衡状態で極値となる。

それでは、平衡状態でヘルムホルツの自由エネルギーは極大になっているのだろうか、極小になっているのだろうか。それを考えるために、6.3節で最小仕事の原理の原理を適用する。最初の状態から最後の状態へ、実は、準静的過程で移行が可能である。例えば、左側の流体が、圧力がより高かったとしよう。問題設定では、固定壁であったが、これをピストンのような可動壁に変更し、準静的に体積を大きくして圧力を下げる。他方は、準静的に体積を小さくして圧力を上げる。体積の合計が、ちょうど、元の体積と同じようにする。そうすれば、準静的に最終状態と同じ状態が実現できる。準静的な操作で流体がされる仕事は $\Delta F = \Delta(F_1 + F_2)$ である。

他方、ここで考えている過程は、準静的ではない。はじめ固定していた可動板を、自由に動けるようにすると、板は振動するだろう。摩擦や粘性で運動エネルギーが熱として内部エネルギーに転換し、やがて平衡状態に達する。このとき、外部から流体にされた仕事はゼロである。

これら2つのことに最小仕事の原理を適用すると、 $0 > \Delta(F_1 + F_2)$ となる。自由エネルギーの合計は減少する。

同じことは、流体の安定性について考えてみてもわかる。体積の増大とともに、圧力が増加 ($\frac{\partial P}{\partial V} > 0$) したら、体積の増加は止まらなくなってしまうだろう。そこで、一般に $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ が成り立つと予想される。もう一度、 $(\frac{\partial F}{\partial V})_T = -P$ を思い出すと、

$$\frac{\partial P_1}{\partial V_1} = -\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2} < 0 \quad (8.19)$$

$$\frac{\partial P_2}{\partial V_2} = -\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2} = -\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_1^2} < 0 \quad (8.20)$$

$$\frac{\partial^2 F_1 + F_2}{\partial V_1^2} > 0 \quad (8.21)$$

となる。自由エネルギーの合計は V_1 の変化に対して、微分係数がゼロで、2回の微分係数が正であるので、平衡状態で最小値になっていることがわかる。

この例から、体積が固定された状態の等温過程では、ヘルムホルツの自由エネルギーは最小化する方向へ向かい、最小の状態が平衡状態が実現すると考えられる。

第9章 理想気体・ファンデルワールス気体・光子気体

一通り、熱力学関係式がわかったところで、もう一度、理想気体について見直そう。また、理想気体よりももう少し現実的なファンデルワールス気体を題材に扱うことで、理想気体以外でも熱力学が構成できることを確かめておこう。

9.1 理想気体

理想気体について、これまででわかっていることを書き並べ、また、ここまでで与えられた情報から、熱力学量を計算してみる。

1. 内部エネルギー $U(T, V)$

気体の分子運動論によって、式 (5.10) から、 $U(T, V) = cNRT$ であることがわかった。

2. 熱容量 $C(T, V)$

熱容量の $C(T, V)$ の定義は、 $C(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ であるので、 $C(T, V) = cNR$ である。これも既に式 (5.11) で示した。

3. 断熱曲線

式 (5.12) で示した。 $T^c V = \text{一定}$ という形で表せる。

4. エントロピー $S(T, V)$

定義にしたがってエントロピー $S(T, V)$ を求めてみよう。式 (6.17) によって、等温準静的過程での熱 $Q_{\text{い}}$ に基づいて

$$\Delta S(T, V) = \frac{Q_{\text{い}}}{T}$$

と定められるのであった。理想気体は、内部エネルギー U は温度 T だけの関数であるので、等温準静的過程では $\Delta U = 0$ である。したがって、状態方程式を使ってこれを計算できる。

$$\begin{aligned} Q_{\text{い}} &= -W_{\text{い}} \\ &= \int_{\text{基準の体積}}^{\text{考える体積}} P dV \\ &= \int_{\text{基準の体積}}^{\text{考える体積}} \frac{NRT}{V} dV \\ &= NRT \int_{\text{基準の体積}}^{\text{考える体積}} \frac{1}{V} dV \\ &= NRT (\log V - \log V_*(T)) \\ &= NRT \log \frac{V}{V_*(T)} \end{aligned}$$

ここで、考えている体積は V であり、基準となる断熱曲線の温度 T での体積を $V_*(T)$ とした。断熱曲線の式 (5.12) から、 $T^c V_*(T) = a_0 N$ (一定) とおく。 V が示量変数なので、定数も示量変数となるように、物質質量 N を入れた。これを $V_*(T)$ について解いて代入すると、

$$\begin{aligned} Q_{\text{い}} &= NRT \log \frac{T^c V}{a_0 N} \\ \frac{Q_{\text{い}}}{T} &= NR \log \frac{T^c V}{a_0 N} \\ \Delta S(T, V) &= NR \log \frac{T^c V}{N} - NR \log a_0 \end{aligned}$$

S が示量変数であることから、 $S(T, V) = a_1 N + \Delta S(T, V)$ とすると、結局、次式を得る。

$$S(T, V) = a_2 N + NR \log \frac{T^c V}{N} \quad (9.1)$$

ただし、 $a_2 = a_1 - R \log a_0$ は定数である。この式は、サッカーテロードの式として知られている式と関係がある。

断熱曲線の式 (5.12) から、断熱曲線上では、 $S = \text{一定}$ であることがわかる。

5. 完全な熱力学関数: 内部エネルギー $U(S, V)$

$S(T, V)$ についての式 (9.1) を T について解いて $U(T, V)$ に代入すると、 $U(S, V)$ が得られる。

$$\begin{aligned} S - a_2 N &= NR \log \frac{T^c V}{N} \\ \frac{S - a_2 N}{NR} &= \log \frac{T^c V}{N} \\ \exp\left(\frac{S - a_2 N}{NR}\right) &= \frac{T^c V}{N} \\ \frac{N}{V} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{NR}\right) &= T^c \\ \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{cNR}\right) &= T \end{aligned} \quad (9.2)$$

$$\begin{aligned} U(S, V) &= cNR \left(\frac{N}{V} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{NR}\right)\right)^{\frac{1}{c}} \\ &= cNR \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{cNR}\right) \end{aligned} \quad (9.3)$$

これから、完全な熱力学関数であることに基づく関係式を計算してみる。

(a) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= cNR \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{cNR}\right) \times \frac{1}{cNR} \\ &= \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{cNR}\right) \end{aligned}$$

式 (9.2) から、これが $T(S, V)$ と同じであることが確認でき、 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S, V)$ とわかる。

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= cNR \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{cNR}\right) \times \frac{-1}{c} \frac{1}{V} \\ &= -NR \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S - a_2 N}{cNR}\right) \times \frac{1}{V} \end{aligned}$$

式 (9.2) から、これが $-\frac{NRT}{V}$ となることが確認でき、状態方程式

$$P = \frac{NRT}{V}$$

と一致することがわかる。

6. 完全な熱力学関数: 自由エネルギー $F(T, V)$

定義から次のように求められる。

$$\begin{aligned} F(T, V) &= U(T, V) - TS(T, V) \\ &= cNRT - T \times \left(a_2 N + NR \log \frac{T^c V}{N}\right) \end{aligned} \quad (9.4)$$

これから、完全な熱力学関数であることに基づく関係式を計算してみる。

(a) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= cNR - \left(a_2N + NR \log \frac{T^cV}{N}\right) - T \times cNR \frac{1}{T} \\ &= -\left(a_2N + NR \log \frac{T^cV}{N}\right)\end{aligned}$$

式 (9.1) から、これは $S(T, V)$ とわかる。

(b) $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -T \times \frac{NR}{V} \\ &= -\frac{NRT}{V}\end{aligned}$$

式 (2.10) から、これは、 $P(T, V)$ とわかる。

9.2 ファンデルワールス気体

理想気体に対して、実在する気体のことを実在気体という。実在気体をモデル化して、数式で表せるようにする試みがファンデルワールスによって行われた。そこで、このモデル化された気体は、ファンデルワールス気体と呼ばれている。

ファンデルワールス気体の状態方程式は次のようになる。

$$P(T, V) = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (9.5)$$

ここで、 a, b は、気体の種類に応じて決まる定数である。それ以外の変数は理想気体と同じ文字を用いている。

9.2.1 ファンデルワールス気体の圧縮率因子

ファンデルワールス気体の状態方程式の解釈をするために、少し工夫をしよう。高校の化学の教科書で現れる圧縮率因子を用いて議論する。圧縮率因子は次のように定義される量である。

$$Z(P, T, V) \equiv \frac{PV}{NRT} \quad (9.6)$$

理想気体では、 $PV = NRT$ であるので、圧縮率因子は常に 1 である。圧縮率因子は理想気体からのずれを表す指標と考えて良い。

さて、式 (9.6) の P に、式 (9.5) を代入する。 P が、 T, V の関数なので、 Z も T, V の関数となる¹。

$$Z(T, V) = \frac{P(T, V)}{\left(\frac{NRT}{V}\right)} \quad (9.7)$$

$$= \frac{\frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}}{\left(\frac{NRT}{V}\right)} = \frac{V}{V - bN} - \frac{aN}{V} \frac{1}{RT} \quad (9.8)$$

この式を解釈してみよう。まず、(9.7) のように書いたのはなぜか。分数の分子は実際の圧力であり、分母は理想気体であるときの圧力である。 Z は、同じ T, V で、理想気体に比べて実在気体はどれだけ圧力が高いか、という指標であると言える。

これを念頭に置きながら、式 (9.8) を見る。はじめに、 $a = 0$ とする。すると、 b に関する次の項が残る。実は、 b は、分子自身の体積の指標として導入された。気体分子にも大きさがある。そこで、気体分子が運動できる体積は、分子自身の大きさの分を差し引かなければならない。 $V - bN$ は、それを表している。

これを念頭に、圧力の比率である圧縮率因子を見てみる。

$$Z(T, V) = \frac{V}{V - bN} > 1$$

となる。分子の体積の分だけ、気体としての実効的な体積が減っているので、実効的な体積が小さいために圧力が高くなると解釈できる。温度が高かったり、圧力が低かったりして、同じ分子数に対して体積が大きい場合には、この効果は無視でき、理想気体に近づくとして理解できる。逆に、ファンデルワールス気体の体積は、 bN よりも小さくならない。

次に、 $b = 0$ とし、分子の体積を無視できるとする。すると、 a についての次の項が残る。実は a は分子間力の指標である。条件が整えば、気体だったものが液体や固体になるのは、分子は互いに引き合うからである。その効果を表している。通常、 a が正の値であるので、

$$Z(T, V) = 1 - \frac{aN}{V} \frac{1}{RT} < 1$$

となる。分子間力が作用すると、分子が互いに引き合うために、壁に与える運動量が減り、壁を押す力が弱まって圧力が減ると解釈できる。

ちなみに、 aN/V は、分子間力によるポテンシャルエネルギーのようなものである。一方、統計力学では、 RT は分子の運動エネルギーと関係があることを学ぶ。すると、上式第 2 項は、これらのエネルギーの比率と考えることができる。

¹高校の教科書では、体積の比率として考えているようだ。しかし、圧力の方が解釈が容易だ。

ポテンシャルエネルギーは、 N/V (分子の密度, 分子の間隔の関数) で決まるので、温度変化しない。一方、運動エネルギーは温度に応じて大きくなる。そこで、温度が高ければ、分子間のポテンシャルエネルギーは、運動エネルギーに対して無視できるようになり、高温極限では、理想気体に近づくと理解できる。



課題：グラフを作成することで理解するファンデルワールス気体の状態方程式

ファンデルワールス気体の状態方程式では、圧力が温度や体積にどのように依存しているのだろうか。グラフで表してみよう。ただし、次のような条件で考えること。

- 物質の種類：メタン
- 物質量：1[mol]
- 温度：170, 190, 210, 230, 270[K]
- 体積： $0.5 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ [m³] の 0.05×10^{-4} [m³] ごと

圧力は、 5×10^7 [Pa] = 5×10^5 [hPa] (だいたい500気圧) までの範囲で描くようにしなさい。作図方法についても記述すること。

参考：ファンデルワールスの状態方程式の a, b の値

気体	a (単位は [m ⁶ · Pa/mol ²])	b (単位は 10 ⁻⁶ [m ³ /mol])
メタン	0.2283	42.8
アンモニア	0.4225	37.1
水	0.5536	30.5
二酸化炭素	0.3640	42.7
水素	0.02476	26.6
窒素	0.1408	39.1
酸素	0.1378	31.8
ヘリウム	0.003457	23.7
アルゴン	0.1355	32.0

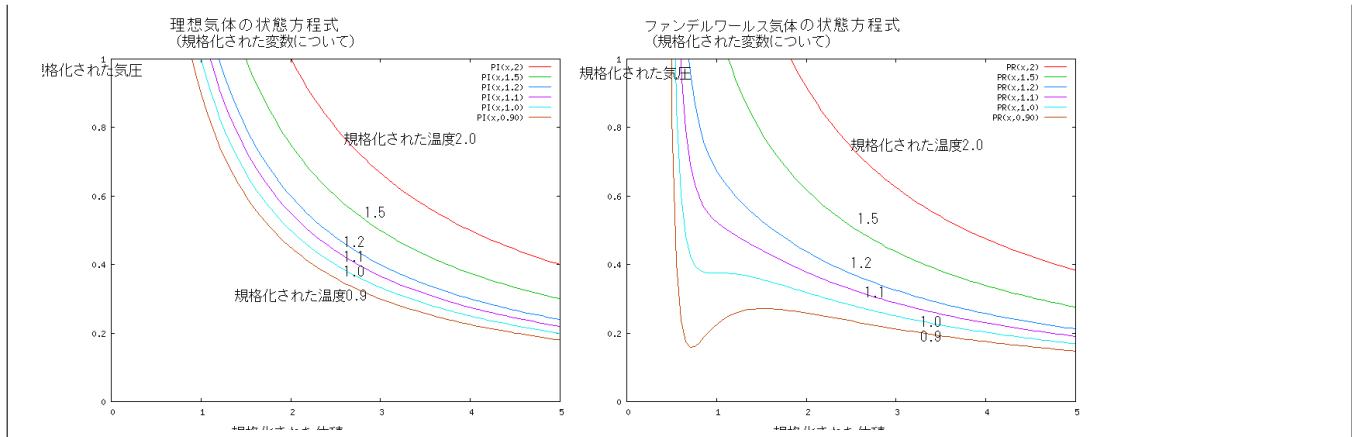


課題：微分法を使って理解するファンデルワールス気体の状態方程式

理想気体では、温度が一定の場合、 P は、 V が大きくなると小さくなる。つまり、単調減少である。しかし、ファンデルワールス気体では、基本的には、 P は V の減少関数であるが、 V が増加するのに伴って、 P も増加する領域がある可能性がある。これを調べたい。

状態方程式 $P(T, V)$ を、 V について微分した微分係数がゼロである条件と、それをさらに V について微分した2次の微分係数がゼロである条件を連立させて、それらの条件を満たす温度、体積、圧力を a, b を用いて表しなさい。

上の結果に基づいて、二酸化炭素の場合のファンデルワールス気体の状態方程式の特徴がわかるようなグラフを作成しなさい。



9.2.2 ファンデルワールス気体の熱力学

ファンデルワールス気体についてのある程度の理解ができたところで、ファンデルワールス気体の熱力学を構成することを考える。もちろん、完全な熱力学関数のどれかがわかれば、全ての熱力学関数が求められる。しかし、完全な熱力学関数は一般にエネルギーに関する量であり、エネルギーは、一般的には直接測定できる量ではないので、いきなり完全な熱力学関数を求めることはできない。(次節の光子気体の場合には天下りで完全な熱力学関数を与えるが、これも、完全な熱力学関数がいきなり求まるわけではない。)理想気体の場合も、完全な熱力学関数がすぐに求まるわけではなかった。

ここでは、理想気体の手順にならって、ファンデルワールス気体の熱力学を構成していく。出発点は次の2つである。

- 状態方程式 $P(T, V)$

$$P(T, V) = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (9.9)$$

- 熱容量 $C(T, V)$

$$C(T, V) = cNR \quad (9.10)$$

理想気体と同様の順番で計算を行う。

1. 内部エネルギー $U(T, V)$

この部分の計算は、理想気体と異なり、丁寧に行う必要がある。

まず、熱容量の定義から次式を得る。

$$\begin{aligned} C(T, V) &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= cNR \end{aligned}$$

次に、式(7.23)を参照しよう。(この方程式は、エネルギー方程式と呼ばれている。)これをファンデルワールス気体に当てはめる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= -\frac{NRT}{V - bN} + \frac{aN^2}{V^2} + T \frac{NR}{V - bN} \\ &= \frac{aN^2}{V^2} \end{aligned}$$

これから、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = cNR$ 、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{aN^2}{V^2}$ となるような $U(T, V)$ を求めればよい。前者から、 $U(T, V) = cNRT +$ (V だけの関数) となればよく、後者を見比べると(積分定数はゼロとして)

$$U(T, V) = cNRT - \frac{aN^2}{V} \quad (9.11)$$

となる。

2. 熱容量 $C(T, V)$

ここでは既に $C(T, V) = cNR$ であるとした。

3. 断熱曲線

5.4 節を振り返ってみる。断熱準静的過程のとき、体積 V が変化することに伴って、温度 T がどのような値になるかを示すのが断熱曲線である。

$Q = 0$ であるので、 $\Delta U = W = -P\Delta V$ である。また、上で内部エネルギーが与えられたので $\Delta U = cNR\Delta T + \frac{aN^2}{V^2}\Delta V$ であることがわかる。これらから、 $\Delta T, \Delta V$ の間に次の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} cNR\Delta T + \frac{aN^2}{V^2}\Delta V &= -\left(\frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\Delta V \\ cNR\Delta T &= -\left(\frac{NRT}{V-bN}\right)\Delta V \\ c\frac{1}{T}\Delta T &= -\frac{1}{V-bN}\Delta V \\ c\log T &= -\log(V-bN) + C \\ T^c(V-bN) &= e^C \quad (\text{一定}) \end{aligned}$$

こうして得られた断熱曲線のうち、基準になるものを $V_*(T)$ とおく。

4. エントロピー $S(T, V)$

エントロピーの定義から、等温準静的過程で、 $\Delta S(T, V) = \frac{Q_{li}}{T}$ である。内部エネルギーの式 (9.11) を見ると、温度一定の準静的過程では、内部エネルギーの変化 ΔU はゼロにならない。体積変化による分も考える必要がある。基準の体積を V_* とし、考える体積を V とすると、 Q_{li} は次のようになる。

$$\begin{aligned} Q_{li} &= \Delta U - W_{li} \\ &= -\frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_*} + \int_{V_*}^V PdV \\ &= -\frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_*} + \int_{V_*}^V \left(\frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2}\right)dV \\ &= -\frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_*} + NRT \int_{V_*}^V \frac{1}{V-bN}dV - aN^2 \int_{V_*}^V \frac{1}{V^2}dV \\ &= NRT(\log(V-bN) - \log(V_*(T)-bN)) \\ &= NRT \log \frac{V-bN}{V_*(T)-bN} \end{aligned}$$

これらから、 $\Delta S = NR \log \frac{V-bN}{V_*(T)-bN}$ が成り立つ。断熱曲線の式から、 $T^c V_*(T) = a_v N$ (一定) とすると、

$$\begin{aligned} \Delta S(T, V) &= NR \log \frac{T^c(V-bN)}{a_v N} \\ &= NR \log \frac{T^c(V-bN)}{N} - NR \log a_v \end{aligned} \quad (9.12)$$

$$S(T, V) = a_v N + NR \log \frac{T^c(V-bN)}{N} \quad (9.13)$$

と書き表される。

5. 内部エネルギー $U(S, V)$ 

課題：ファンデルワールス気体の $U(S, V)$

ファンデルワールス気体の $U(S, V)$ を求め、 $(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T(S, V)$ 、 $(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P(S, V)$ であることを示せ。

6. 自由エネルギー $F(T, V)$ 

課題：ファンデルワールス気体の $F(T, V)$

ファンデルワールス気体の $F(T, V)$ を求め、 $(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S(T, V)$ 、 $(\frac{\partial F}{\partial V})_T = -P(T, V)$ であることを示せ。

9.3 光子気体

この授業では、理想気体は特殊な流体であった。一つには、ボイル・シャルルの法則から温度を定義するのに用い、また、カルノー効率を求めるときにも理想気体の性質を用いた。熱力学を構成する上で欠かせない材料である、という意味で特殊である。もう一つの観点は、厳密に式として熱力学量が与えられる例である、という点である。そのような例は決して多くない。

ここからは、理想気体以外の流体で、熱力学量の式が与えられる例について扱う。そのような例が他にもあるので、それを示すことは意味があることであるし、今まで学んできた熱力学が応用できるか確かめることができる、という意味もある。ここでは、光子気体を扱う。

光子気体の意味は電磁気学や量子力学を学んでいない学生の皆さんにとっては、極めてイメージしにくいものであると予想される。ここでは、単に、理想気体の分子の代わりに、エネルギーや運動量をやり取りする光の粒（これを光子という）が空間内を光速で運動していることをイメージしてもらいたい。

また、光子気体について、ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ が次式で与えられることを（天下りの的に）既知とする。

$$F(T, V) = -\frac{8\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^4 \quad (9.14)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 c は光速である。

ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ は、完全な熱力学関数であるので、これを用いてあらゆる熱力学量を求めることができる。

圧力

光には圧力 $P(T, V)$ がある。これを求めることができる。

$$\begin{aligned} P(T, V) &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ &= \frac{8\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} T^4 \end{aligned}$$

エントロピー

$$\begin{aligned} S(T, V) &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= \frac{32\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^3 \end{aligned}$$

内部エネルギー

$$\begin{aligned} U(T, V) &= F(T, V) + TS(T, V) \\ &= -\frac{8\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^4 + T \times \frac{32\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^3 \\ &= \frac{24\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^4 \\ &= \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3} VT^4 \end{aligned}$$

これらの量の解釈については、どこかで学ぶかもしれない。例えば、エントロピーの式に着目しよう。宇宙全体が光子だけが満ち溢れた流体であると考えたとき、断熱膨張（ $S = \text{一定}$ で V が増加）すると、温度が低下する。これは宇宙背景放射（宇宙のあらゆる方向から、3[K] の温度に対応する放射が観測されること）と関係がある。

また、内部エネルギー U が温度の 4 乗に比例する。これは、シュテファン・ボルツマンの法則と関係がある。

第10章 相転移

熱力学では、相転移も扱う。相転移には、様々な事例があり、議論すべき内容も多い。変化の方向性も、相転移で議論すべき題材だ。ここでは、ファンデルワールス気体でモデル化された実在気体の気相液相間の相転移について考える。

10.1 ファンデルワールス気体の相転移

ファンデルワールス気体について、状態方程式 ($P(T, V)$) を図示した。圧力 P を縦軸に、体積 V を横軸にグラフを描いたとき、温度が低いとグラフが波打ち、温度が高いと波打たなくなり、単調な変化になることを思い出そう。

図

このグラフにはいくつかのポイントがある。

1. 安定性

基本的には、体積が大きくなると気圧が下がる。ところが、グラフが波打っているところでは、体積が大きくなると圧力が大きくなる部分がある。これは不自然である。変分原理で学んだように、もし、これが実現するとしたら、変なことが起こる。等温環境で流体の体積を少し増やしたときに、圧力が増加するようであれば、流体の体積は自発的に、ますます増大するであろう。同様に、等温環境で流体の体積を少し減らしたときに、圧力が低下するようであれば、流体の体積は自発的に、ますます縮小するであろう。このように、少し変化を加えたときにその変化が増大するような現象を不安定という。グラフが波打っているところは不安定で、事実上、実現しない。

2. 気相と液相と相転移

私たちは、実在気体についての常識的な知識がある。例えば水について考えよう。温度が沸点 (100) のとき、水は液体でも存在しうるが、1気圧 (およそ 1013hPa) の気体である水蒸気としても存在しうる。ちなみに、水蒸気が1気圧なので、少し水面よりも下の水中でも水蒸気として存在しうるから、水中から気泡が発生できるのである。これを沸騰した状態であるといっている。

それでは、1気圧の下で、100 での水の水の体積はどれくらいになるだろうか。それは定まらない。水蒸気の水 (気相という) と液体の水 (液相という) とでは、体積は約千倍違う。気相と液相が混在した状態では、体積が定まらない。

温度と圧力を指定したときに、体積が定まらない様子は、状態方程式を図示したグラフの中では、次のように表現されることになるであろう。

図

そして、グラフの右側は圧力が低く、体積が大きい状態である気相を表し、グラフの左側は、体積が小さく圧力が大きい状態である液相を表していることに対応しているはずだ。沸騰している状態では、同じ温度、同じ圧力が保たれながら、液相が気相へ変化していく。ちなみに、液相の体積はファンデルワールス気体の bN に近づいている。分子の大きさで決まるような体積に近づいているのである。

さて、これまでは1気圧を想定した話であった。1気圧ではないときにはどうなるだろうか。もしかしたら、高い山で米を炊くと芯が残るとか、そこで、高い山では圧力釜で米を炊くとか、そもそも地上でも圧力鍋を使うと米がよく炊けるとか、聞いたことがあるかもしれない。こうしたことは、圧力によって沸点は異なることによる現象だ。低い気圧の下では、沸点は低下する。つまり、低い温度で沸騰する。

図

相の変化を相転移という。気相から液相へ、あるいは液相から気相への変化はの相転移一つである。(一般的にはより多くのタイプの相があり、相転移がある。) 温度と圧力が一定の下での、気相から液相への相転移を凝縮 (気象学では凝結) といい、その逆を蒸発という。

3. 混合物としての空気と水

状態方程式の図から、少し離れる。空気と水を考えるとき、特別な注意が必要なので、脇道にそれて、その話をする。これまでは、流体はひとつの同じ性質をもった物質（化学物質）でできているとしてきた。ひとつの化学物質だけで構成されている流体は、純物質という。それに対して、水蒸気を含む空気は、いくつかの純物質が組み合わさってできていると考えられる。これを混合物という。（そもそも空気自身が、窒素分子、酸素分子、水蒸気、アルゴン、二酸化炭素といった混合物である。）空気と水の場合について考えてみよう。

まず、大気圧の下で、水の相転移は、100 になるまで起こらないのか、という問題を考える。そんなことはない。常温でも相転移が起きていることは、コップの中の水が蒸発して無くなることからすぐわかる。これはどのように説明されるのだろうか。

ここで、空気の圧力について、慎重に考察する必要がある。まず、液相（液体の水）にとって、圧力はその場の空気の圧力と一致する。25、1 気圧の下で、当たり前のことではあるが、液体の水の圧力は 1 気圧である。

ところが、気相の水（水蒸気の水）にとって、圧力は空気の圧力ではない。空気を構成する酸素分子や窒素分子は、水蒸気の水分子と、互いに衝突はするが、それ以外の相互作用はないと考えて良い。したがって、水分子にとって、水分子以外の分子は、存在してもしなくても関係ない。気相の水にとって重要なのは、気相の水だけが存在したときに生じる圧力（これを水の分圧という）である。分圧は仮想的なものであって、実際に求めるのは難しいと思うかもしれない。しかし、ドルトンは、実験的に、気体の圧力は、気体全体の圧力を気体中の分子の存在比（モル分率）分けたものが分圧になることを示した。これを分圧の法則という。理想気体の近似でこれが成り立つことは、分子運動論の計算を思い返すと納得がいくだろう。

このように、気相にとっての圧力と、液相にとっての圧力が異なるので、常温では両者が存在しうる。両者が接している場合には、水の蒸発が進む。水蒸気分圧がその温度で水が沸騰する圧力（これを飽和蒸気圧という）になるまで蒸発する。もし、空気中の水蒸気だけを空気から分離してビニール袋に封入したらどうなるだろうか。水蒸気の圧力は、空気の圧力よりも通常は小さいので、1 気圧の空気に押されて収縮し、全て水になってしまうであろう。

図

4. マクスウェルの規則

さて、ファンデルワールス気体の状態方程式には不安定な領域があった。また、実際には相転移が起こるために、沸点で体積が一通りには決まらないことを述べた。そこで、 $P-V$ のグラフは、沸点で横軸に並行な線分が現れる。それでは、この線分はどのように決定されるであろうか。それを決めるのがマクスウェルの規則である。

不安定ではあるが、ファンデルワールス気体の状態方程式が描く曲線と、気相と液相が存在する沸点の状態と、どちらも実現すると考える。そして、これらの 2 つの経路を使って、1 周してもとに戻る変化を考えよう。この過程は、等温準静的過程である。したがって、この過程で流体が外部にする仕事は、 $\oint PdV$ となる。また、それは、全過程を通じてのヘルムホルツの自由エネルギー F の変化量 ΔF である。ところが、最小仕事の原理によって、これはゼロである。

積分の意味を考えると、図中の A の部分と B の部分の面積が等しいことがわかる。このようなルールに基づいて、各温度について飽和蒸気圧（沸騰するときの気圧）を定めることができるのである。これがマクスウェルの規則である。

10.2 相平衡とギブスの自由エネルギー

10.2.1 問題設定

熱力学の基本的な発想には、平衡状態では、何かが最大、あるいは最小だったり、また、ある量と別の量とが等しい、という考え方があるように思える。相平衡が成り立つときにはどのような関係があるだろうか。そこで、固定された断熱壁で囲まれた流体を考える。この流体は、気相液相の平衡状態にあるとする。このときにどのような関係が成り立つのかを考えてみる。

断熱壁で囲まれて体積が一定の下では、平衡状態で系のエントロピーは最大になるのであった。これを考える。液相の量には添字 l をつけ、気相の量には g をつけることにする。

10.2.2 ラグランジュの未定乗数法

問題は、エントロピー $S = S_\ell + S_g$ が最大である状態を探すことになる。ただし気をつけなければならないのは、内部エネルギー $U = U_\ell + U_g$ が一定であり、体積 $V = V_\ell + V_g$ も、物質質量 $N = N_\ell + N_g$ も一定である。これらの条件下で S を最大化しなければならない。(一般的には界面のエネルギーと呼ばれるものがあるが、ここでは考えない。)

このようなときに使われるのがラグランジュの未定乗数法と呼ばれる技術である。大変便利な手法であり、経済学でも使われるらしい。方法の説明を兼ねて、この問題に適用してみる。

次の関数を考える。独立変数は $U_\ell, U_g, V_\ell, V_g, N_\ell, N_g, \alpha, \beta, \gamma$ である。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(U_\ell, U_g, V_\ell, V_g, N_\ell, N_g, \alpha, \beta, \gamma) \\ \equiv S_\ell(U_\ell, V_\ell, N_\ell) + S_g(U_g, V_g, N_g) + \alpha(U_\ell + U_g - U) + \beta(V_\ell + V_g - V) + \gamma(N_\ell + N_g - N) \end{aligned} \quad (10.1)$$

まず、内部エネルギー U_g の自然な変数は、 V_g, S_g であったことを思い出そう。今の場合には、物質質量が変化するので、 N_g の関数でもある。これを、 S_g について解けば、 S_g は (U_g, V_g, N_g) の関数となる。液相についても同様である。だから、上記の関数は S_ℓ, S_g の関数ではない。

次に注意してほしいのは、本当は、 U_ℓ と U_g は独立変数になりえない、ということである。 $U = U_\ell + U_g$ が成り立つために、両者は独立して変動できないはずである。ところが、互いに独立に変化することを許して計算することがポイントである。その妥当性については、すぐあとで述べる。

3つめの注意は、現れた未知数 α, β, γ についてである。「未定乗数法」という命名は、これらの未知数を係数にして式の中に足し込むことによる。

4つめの注意は、実際には $S_\ell + S_g$ が最大値をとるときの条件を求めたいのであるが、それは、関数 \mathcal{F} を最大にする条件を求めると同じである、ということだ。なぜなら、 $U_\ell + U_g - U$ は、実際にはいつもゼロであり、他の未知数をかけた項の中身もゼロだからである。

以上のことに気をつけると、次の一連の式がエントロピーを最大にする条件を与えることがわかるだろう。

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial U_\ell} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial U_g} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V_\ell} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V_g} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_\ell} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_g} = 0, \quad (10.2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \gamma} = 0 \quad (10.3)$$

一連の式 (10.3) は、単に、課された条件式が出てくるだけである。独立変数を増やした分、条件式を増やしていることになるので、本当は独立変数でないものを、独立変数として扱うことができるようになってきている。これが、 U_ℓ と U_g を互いに独立な変数として扱える理由である。 V_ℓ と V_g 、 N_ℓ と N_g も同様に、互いに独立な変数として扱える。

それでは、一連の式 (10.2) について計算してみよう。すると、

$$\left(\frac{\partial S_\ell}{\partial U_\ell} \right)_{V_\ell, N_\ell} = \left(\frac{\partial S_g}{\partial U_g} \right)_{V_g, N_g} = \alpha \quad (10.4)$$

$$\left(\frac{\partial S_\ell}{\partial V_\ell} \right)_{U_\ell, N_\ell} = \left(\frac{\partial S_g}{\partial V_g} \right)_{U_g, N_g} = \beta \quad (10.5)$$

$$\left(\frac{\partial S_\ell}{\partial N_\ell} \right)_{U_\ell, V_\ell} = \left(\frac{\partial S_g}{\partial N_g} \right)_{U_g, V_g} = \gamma \quad (10.6)$$

となるが、式 (7.14)、式 (7.15) から、

$$T_\ell = T_g = \alpha \quad (10.7)$$

$$\frac{P_\ell}{T_\ell} = \frac{P_g}{T_g} = \beta \quad (10.8)$$

となることがわかる。気相と液相では、温度が等しく、また、圧力も等しいことがわかる。また、未定定数には意味があって、 α は平衡状態の温度、 β は、平衡状態の圧力と温度の比であるとわかった。

10.2.3 化学ポテンシャル

これまで、内部エネルギー U について考えるとき、物質質量は一定であると考えた。しかし、実際には物質質量の関数である。そこで、完全な熱力学関数 U は、 $U(S, V, N)$ と書ける。化学ポテンシャル(ケミカルポテンシャルともいう) μ

を、

$$\mu(S, V, N) \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (10.9)$$

で定義する。すると、内部エネルギーの微分形式は、

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (10.10)$$

となり、これを S について解いた場合には、

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (10.11)$$

となる。

したがって、相平衡の条件式の3つめの式に現れた $\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}$ は、 $-\frac{\mu}{T}$ であり、気相と液相の化学ポテンシャルが等しいこと $\mu_\ell = \mu_g$ を条件として課していることがわかる。

さて、化学ポテンシャルについては、突然現れたので、よくわからない印象を与える。化学変化を扱う化学では、よく現れるのでそこで学ぶと良い。ただ、1点、ギブスの自由エネルギーとの関係については明確にしておきたい。

内部エネルギーをルジャンドル変換して得られたギブスの自由エネルギー G も、内部エネルギー U と同様に物質質量 N に依存している。そこで、

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (10.12)$$

と書ける。ただし、式(10.10)と異なるのは、独立変数の選択である。内部エネルギー U の式(10.10)では、 (S, V, N) が自然な変数であった。ところがギブスの自由エネルギー G の式(10.12)では、 (T, P, N) が自然な独立変数である。

他の完全な熱力学関数 $(S(U, V, N), U(S, V, N), F(T, V, N), H(S, P, N))$ は、いずれも、自然な変数として2つ以上の示量変数を含んでいるが、ギブスの自由エネルギー $G(T, P, N)$ だけは、引数に含まれる示量変数は物質質量 N だけである。そこで、

$$G(T, P, \lambda N) = \lambda G(T, P, N) \quad (10.13)$$

である。より明確に書けば、

$$G(T, P, N) = NG(T, P, 1) \quad (10.14)$$

である。ここで、物質質量の単位は通常、[mol] を用いるが、そうでない場合もある。最後の引数"1" は、単に数字の1ではなく、1[mol] だったり、1[μmol] でもよい。「単位質量あたり」を表している象徴的なものであると考えてほしい。このような表記を使うと、化学ポテンシャルは、

$$\begin{aligned} \mu(T, P) &\equiv \left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial N} \right)_{T, P} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial N} NG(T, P, 1) \right)_{T, P} \\ &= G(T, P, 1) \end{aligned} \quad (10.15)$$

となる。つまり、化学ポテンシャルは、単位物質質量あたりのギブスの自由エネルギーであり、逆に、ギブスの自由エネルギーは、化学ポテンシャルに物質質量を乗じたものである。1成分の場合には、化学ポテンシャルは T, P だけの関数となり、物質質量 N によらない。

化学ポテンシャルはこのような意味があるために、ギブスの自由エネルギーについての性質を引き継ぎ、次のような関係式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S(T, P, 1) \quad (10.16)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V(T, P, 1) \quad (10.17)$$

すなわち、単位物質質量あたりのエントロピー、体積が得られる。

10.3 クラウジウス・クラペイロンの式

やかんの中の水を沸騰した状態に保つためには、加熱し続けなければならないことを私たちは経験上知っている。このとき、熱を加えても、温度と圧力は一定である。液相から気相への相転移に伴って加えられた準静的な熱（仕事が熱に転換することがない状態での熱）を潜熱という。latent heat の頭文字をとって、 L と表すことが多い。

また、飽和蒸気圧は、物質を固定すれば温度の関数として表すことができる。これを飽和蒸気圧曲線という。潜熱と飽和蒸気圧曲線の間には、興味深い関係がある。クラウジウス・クラペイロンの式は、その関係式である。以下では、その関係式を示すことにする。

飽和蒸気圧 $P_s(T)$ 上の近接した2点をとる。一点は、 (T, P_s) もう一点は、 $(T + \Delta T, P_s + \Delta P_s)$ である。どちらの点でも相平衡が成り立っているので、化学ポテンシャルが液相と気相で等しい。

$$\mu_\ell(T, P_s) = \mu_g(T, P_s) \quad (10.18)$$

$$\mu_\ell(T + \Delta T, P_s + \Delta P_s) = \mu_g(T + \Delta T, P_s + \Delta P_s) \quad (10.19)$$

後者の式 (10.19) は、1次の近似で、

$$\mu_\ell(T, P_s) + \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{P_s} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial P_s}\right)_T \Delta P_s = \mu_g(T, P_s) + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_{P_s} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P_s}\right)_T \Delta P_s \quad (10.20)$$

となり、前者の式 (10.18) と合わせれば、

$$\left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{P_s} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial P_s}\right)_T \Delta P_s = \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_{P_s} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P_s}\right)_T \Delta P_s \quad (10.21)$$

となる。式 (10.16),(10.17) を用いると、

$$\begin{aligned} -S_\ell(T, P, 1)\Delta T + V_\ell(T, P, 1)\Delta P_s &= -S_g(T, P, 1)\Delta T + V_g(T, P, 1)\Delta P_s \\ (S_g - S_\ell)\Delta T &= (V_g - V_\ell)\Delta P_s \\ \frac{\Delta P_s}{\Delta T} &= \frac{S_g - S_\ell}{V_g - V_\ell} \end{aligned} \quad (10.22)$$

ここで、単位物質質量が液相から気相に温度一定の下で準静的に加えた潜熱 L は TdS の総和であり、 $T(S_g - S_\ell)$ に等しい。したがって、次のクラウジウス・クラペイロンの式を得る。

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_\ell)} \quad (10.23)$$

付録A 対数関数

A.1 はじめに

対数関数は指数関数の逆関数として定義される。 x に、 10^x を対応させる関数は、指数関数の一種である。逆に、 10^x が与えられたときに、その値に x を対応させるのが対数関数である。これが対数関数の定義であり、これさえわかっていたら、あとは自然と様々な対数関数の性質が導ける。ところが、この定義自身がわかりにくい。そこで、定義から、改めて丁寧に考えることにする。

A.2 定義

指数関数

次のような x から y への対応を考える。指数法則を思い出そう。

x	→	y
-2	→	0.01
-1	→	0.1
0	→	1
1	→	10
2	→	100
⋮	→	⋮
⋮	→	⋮
⋮	→	⋮

このような対応関係を指数関数という。一般的に、 $y = f(x)$ と書いて関数関係を表すので、それにならえば、 $y = 10^x$ となる。

対数関数

これを逆にしたらどうだろうか。上の表の x と y を逆にする、という意味だ。新たに x, y を定義し直し、下の表の x から y への対応を考える。

x	→	y
0.01	→	-2
0.1	→	-1
1	→	0
10	→	1
100	→	2
⋮	→	⋮
⋮	→	⋮
⋮	→	⋮

この対応関係を日本語で丁寧に書くと、次のようになる。

与えられた x の値 (たとえば 100) になるように、10 を何乗かする。その何乗かする値 ($x = 100$ なら 2) を y とするような対応関係である。

あるいは、次のように言っても良い。

与えられた x の値 (たとえば 100) に対して、 $10^y = x$ となるような y を対応させる対応関係である。

このような関数を、やはり $y = f(x)$ と書き表したい。その書き表し方は、

$$y = \log_{10} x \quad (\text{A.1})$$

と定めることにしよう。上の表にもとづいて考えると、

$$\log_{10} 0.01 = -2$$

$$\log_{10} 0.1 = -1$$

$$\log_{10} 1 = 0$$

$$\log_{10} 10 = 1$$

$$\log_{10} 100 = 2$$

である。これで対数関数が定義できた。 \log の横に小さく書いた文字は、何乗かする基になる数である。これを底という。また、 $\log_{10} 100$ は、「10 を底とする 100 の対数」という言い方をするので覚えておこう。「100 になるように 10 を何乗かするときの、その数」を言い直しただけである。

常用対数と自然対数

底は選択できる。しかし、よく使う底は限られているので、底をあえて書かないことがある。ここまではよくある話である。問題なのは流儀があることである。

数学では、ネイピア数 e ($e = 2.71828 \dots$) を底とすることが多い。そこで、数学で単に \log と書いたら \log_e のことである。 e ($e = 2.71828 \dots$) を底とする対数を自然対数という。

物理学、特に実験物理学の分野では、10 を底とすることが多い。そこで、単に \log と書いたら \log_{10} のことである。10 を底とする対数を常用対数という。そうは言っても、物理学の分野でも自然対数を使うことがある。それは区別して \ln と書く。つまり、 $\ln = \log_e$ である。

このテキストでは、 \log_{10} に特別な意味はないので、数学の流儀を採用することにする。

定義からわかること

定義の理解を深めるためには、問題を解いてみるとよい。問題は、できる学生とできない学生をふるい分けるためにあるのではなく、解けた人に自己満足感を与えるためでもなく、理解を深めるためにある。

次の値はいくつになるだろうか。

$$10^{\log_{10} 100} =$$

もちろん、 $\log_{10} 100 = 2$ だから、答えは 100 であると考えてもよい。しかし、 $\log_{10} 100$ が、「100 になるように 10 を何乗かするときの、その数」であることを思い出そう。

$$10^{100 \text{ になるように } 10 \text{ を何乗かするときの、その数}} =$$

は、当然、100 である。この考え方ががわかると、次の値もわかるはずだ。



課題：対数の定義に基づく計算

$$10^{\log_{10} 3} =$$

$$e^{\log_e 3} =$$

$$7^{\log_7 30} =$$

$$\log_7 7^{2.5} =$$

$$\log_{10} 10^x =$$

A.3 対数関数の性質

その他の性質も定義に基づいて考えてみよう。

対数関数のグラフ



課題：対数関数のグラフ

$y = \log_{10} x$ のグラフを作成せよ。先に表で示した値に基づきながら、手書きで描くこと。

対数関数の性質 $\log(A \times B) = \log A + \log B$

対数関数にはいくつかの性質がある。それらは、指数法則に基づいている。例えば、 $10^3 \times 10^2 = 10^5$ である。指数についてみると、 $3 + 2 = 5$ という関係と対応している。これを使おう。

$$\begin{aligned} 6 &= 10^{\log_{10} 6} \\ 6 &= 2 \times 3 \\ &= 10^{\log_{10} 2} \times 10^{\log_{10} 3} \\ &= 10^{\log_{10} 2 + \log_{10} 3} \end{aligned}$$

いわゆる公式を導く際、同じものを2通りの書き表し方で示して、両者が等しいことから導く、というパターンがある。これもそのパターンである。両者が等しいことから、

$$\log_{10} 6 = \log_{10} 2 + \log_{10} 3$$

が成り立つ。

底の変換 $\log_e x = \log_e 10 \times \log_{10} x$

底の変換についても同様に定義に基づいて計算することができる。

$$\begin{aligned} 6 &= 10^{\log_{10} 6} \\ &= (e^{\log_e 10})^{\log_{10} 6} \\ &= e^{\log_e 10 \times \log_{10} 6} \\ 6 &= e^{\log_e 6} \end{aligned}$$

底と真数の交換

対数関数 $\log_{10} x$ の x にあたるものを真数という。底と真数の交換について、次のような計算をすることができる。

$$\begin{aligned} 10^1 &= 10^{\frac{\log_{10} e}{\log_{10} e}} \\ &= (10^{\log_{10} e})^{\frac{1}{\log_{10} e}} \\ &= e^{\frac{1}{\log_{10} e}} \\ 10 &= e^{\log_e 10} \end{aligned}$$

したがって、 $\frac{1}{\log_{10} e} = \log_e 10$ である。

A.4 対数関数の導関数

詳細は省くが、ネイピア数 e は、 $\frac{d}{dx} e^x = e^x$ となるように定義されている。 e^x を簡単のために、 y と置き換えると、

$$\frac{dy}{dx} = y \tag{A.2}$$

となる。ここからスタートする。

対数関数は指数関数の逆関数であることは既に述べた。あえて変数をそのままにしておくと、

$$x = \log y \quad (\text{A.3})$$

である。この関数の微分係数を考える。すなわち、 $\frac{dx}{dy}$ を考える。 x と y が通常とは違って、この場合は、 x が y の関数であると考えていることを忘れないようにしよう。

さて、微分係数がグラフの傾きであることを思い出し、逆関数をグラフで考えると、縦軸と横軸を交換したものであると言えることから、

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dx}}$$

であることがわかる。 $\frac{dx}{dy} \sim \frac{\Delta x}{\Delta y}$ であった。(A.2) 式を使い、また、(A.3) を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dy} &= \frac{1}{\frac{dy}{dx}} \\ &= \frac{1}{y} \\ \frac{d}{dy} \log y &= \frac{1}{y} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

あるいは、 x と y を交換して普通の関数の書き方 (すなわち、 $y = \log x$ という書き方) にすると、次のようになる。

$$\frac{d}{dx} \log x = \frac{1}{x} \quad (\text{A.5})$$

微分することと積分することは、逆操作なので、次式も成り立つ。

$$\log x = \int \frac{1}{x} dx \quad (\text{A.6})$$



課題：対数関数の導関数のグラフ

$y = \log_{10} x$ のグラフと、これを x について微分して得られる導関数

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \frac{d}{dx} \log_{10} x \\ &= \frac{d}{dx} \log_{10} e \log_e x \\ &= \log_{10} e \frac{d}{dx} \log_e x \\ &= \frac{\log_{10} e}{x} \end{aligned}$$

のグラフを作成し、確かに対数関数のグラフの傾きが $1/x$ の依存性を持つことを確かめよ。

付録B ルジャンドル変換

B.1 ルジャンドル変換とは

ルジャンドル変換は、物理学でよく現れる数学手法である。まずは、定義から述べよう。独立変数 x の関数 $f(x)$ を考える。 $f(x)$ については、「性質がいい」ことが求められるが、詳細は後で述べる。

独立変数を x ではなく、別の量に変更することを考える。別の量といっても、 $f(x)$ の表現について考えているので、これらと無関係であるはずがない。たとえば、 $f(x)$ を独立変数に取り直すことも考えられる。 x を $f(x)$ の関数と考える、という可能性だ。これは、逆関数と呼ばれる。

他に可能性はないだろうか。 x を決めるときに、 $f(x)$ の値だけでなく、グラフの傾き $f'(x)$ も決まるので、これを独立変数にする可能性はないだろうか。ただ、 x が決まると $f(x)$ 、 $f'(x)$ が決まるとは言っても、その関数形は、自明ではない。そこで、 $f'(x)$ の関数として「接線の y 切片」を求める形にする。これがルジャンドル変換である。

図

y 切片は、 $f(x) - f'(x) * x$ で表されることを図から確認しておこう。このようにして、 x 、 $f(x)$ の組から、 $f'(x)$ 、 y 切片の組が得られる。 y 切片を $f'(x)$ の関数とすれば、これでルジャンドル変換が完成する。ただし、注意しなければならないことがある。 $f'(x)$ を独立変数とするのだから、その他の量も $f'(x)$ で表すことができることが前提である。 x も $f(x)$ も、 $f'(x)$ に対して一通りに表されなければならない。

そこで、ルジャンドル変換できる「性質がいい」ことについて考えてみる。ひとつは、 x も $f(x)$ も、 $f'(x)$ に対して一通りに表せる、ということである。もうひとつは、 y 切片を $f'(x)$ の関数とする、ということについてである。関数という言葉の定義を思い出そう。すると、同じ傾き $f'(x)$ に対して、2つの y 切片があってはならない、ことを意味するとわかる。だから、「同じ傾き $f'(x)$ に対して、2つの y 切片がある場合」を考え、それを禁止する。これは容易に思いつく。同じ傾きが2箇所で見れば、 y 切片はだいたい違うので、禁止される例である。傾き $f'(x)$ が、 x について単調であれば同じ傾きは、2度と現れないので、 $f''(x)$ がゼロにならなければ良さそうである。そうすれば、 $f'(x)$ に対して x も一通り決まるので都合だ。

言葉を換えると、 $f(x)$ がどこでも上に凸か、あるいは、どこでも下に凸か、であればよいとわかる。これは、「熱力学関数の凸性」という話で、いくつかの場面で重要になるので覚えておこう。

B.2 ルジャンドル変換の逆変換

$f(x)$ をルジャンドル変換したものを、 $p(\equiv f'(x))$ として) の関数として表した y 切片 $y_s(p)$ と書くことにする。これに対して同じようにルジャンドル変換を施す。

ただ、すぐには対応できないかもしれないので準備しておこう。もともとのルジャンドル変換の定義式を p (つまり $f'(x)$) で微分してみる。すると、

$$\begin{aligned} \frac{dy_s}{dp} &= \frac{df}{dp} - \frac{d}{dp}(p \times x) \\ &= \frac{df}{dx} \frac{dx}{dp} - x - p \times \frac{dx}{dp} \\ &= -x \end{aligned} \tag{B.1}$$

となる。 x も p の関数として表せることを前提にしている。傾き $p = f'(x)$ を少し変えると、 y 切片 y_s も少し変化しますが、両者の間の比率は、横軸方向の距離 x (の符号を変えたもの) になることは直感的にも理解できる。

定義に立ち回りながら、 $y_s(p)$ をルジャンドル変換する。

$$y_s(p) - \frac{dy_s}{dp} p = y_s(p(-x)) - (-x)p$$

新たな変数は $-x$ なので、ルジャンドル変換して得られた関数を $h(-x)$ とする。その値は、 $f(x)$ と等しいことがすぐわかる。ルジャンドル変換を2回施すと、独立変数 x の符号を除いて、元の関数に戻るのである。微分したものを積分すると、積分定数が現れる。ということは、微分した段階で情報が失われていることを意味する。ところが、ルジャンドル変換では、元の関数が復元できる。それは、ルジャンドル変換を行っても、情報が失われないことを意味する。

最後にコメントを記しておく。2回ルジャンドル変換を施したときに負号が現れることが嫌だと思われるかもしれない。そのような人は、ルジャンドル変換の定義を少し変えることで回避できるので、その方法を考えてほしい。

索引

- 2変数関数, 28
- 圧力, 12
 - 1 温度サイクル過程, 35, 36
 - 1 温度熱機関, 35, 36
- 液相, 69
 - エネルギー等分配則, 33
 - エネルギー方程式, 66
 - エンジン, 35, 36
 - エンタルピー, 52
 - エントロピー, 11, 42, 44
- 温度, 11, 14
 - 回転運動, 33
 - 化学ポテンシャル, 71
 - 可逆, 43
 - 可逆過程, 24, 43
 - 過程, 19
 - ガリレオ, 11
 - カルノー機関, 37
 - カルノー効率, 38
 - カルノーサイクル, 37
 - カルノーの定理, 38
 - カロリー, 19
 - カロリック, 19, 27
 - 完全な熱力学関数, 50
 - 気相, 69
 - 気体定数, 15
 - ギブスの自由エネルギー, 52
 - 逆関数, 75
 - 凝結, 69
 - 凝縮, 69
 - 共役な変数, 11, 52
- クラウジウス・クラペイロンの式, 73
- ケミカルポテンシャル, 71
- ケルビン, 14
- ケルビンの原理, 35
- 混合物, 70
 - サイクル過程, 35
 - 最小仕事の原理, 42, 48, 59, 70
- 示強変数, 16, 52
- 仕事, 21
 - 自然対数, 76
 - 自然な変数, 50, 72
 - 実在気体, 15
 - シャルル, 11
 - シャルルの法則, 11, 14
 - 自由エネルギー, 7, 48
 - 自由度, 33
 - ジュール, 21
 - 準静的過程, 24, 25
 - 純物質, 70
 - 状態, 16
 - 状態方程式, 15
 - 状態量, 16
 - 蒸発, 69
 - 常用対数, 76
 - 示量変数, 16, 52
 - 真数, 77
- 潜熱, 73
- 相転移, 69
 - 大気圧, 13
 - 対偶, 35
 - 対数関数, 75
 - 第2種の永久機関, 36
 - 断熱過程, 23
 - 断熱曲線, 34, 43
 - 断熱自由膨張, 24, 34
 - 断熱準静的過程, 24
 - 断熱板, 23
 - 断熱プロペラ過程, 24
 - 等温過程, 24
 - 等温準静的過程, 25
 - 等温途中断熱過程, 24
 - 透熱板, 23
 - 等方性, 13
 - 凸性, 79
- 内部エネルギー, 7, 28
 - 2 温度サイクル過程, 36
 - 2 温度熱機関, 36

- ネイピア数, 76
- 熱, 19
- 熱機関, 35, 36
- 熱源, 23
- 熱素, 19
- 熱の仕事当量, 27
- 熱容量, 7, 20
- 熱浴, 23
- 熱浴にさらす過程, 23
- 熱力学, 7
- 熱力学関数, 16
- 熱力学第零法則, 16
- 熱力学第2法則, 35
- 熱力学ポテンシャル, 28, 53
- 熱力学量, 16

- 微分形式, 53
- 微分係数, 11, 28
- 微分方程式, 34
- 非平衡状態, 16
- 比例, 10
- 比例係数, 10

- 不安定, 69
- 物質量, 15
- 沸点, 14
- 沸騰, 69
- ブラウン運動, 7
- 浮力, 13
- 分圧, 70
- 分圧の法則, 70
- 分子運動論, 31
- 分子量, 15

- 平衡状態, 16
- 並進運動, 33
- ヘルムホルツの自由エネルギー, 28, 48, 59
- 偏微分係数, 28
- 変分原理, 58

- ボイルの法則, 14
- 飽和蒸気圧, 70
- 飽和蒸気圧曲線, 73

- マクスウェルの関係式, 54
- マクスウェルの規則, 70
- マクロ, 7

- 密度, 11

- モル, 15

- ラグランジュの未定乗数法, 71

- 力学装置, 22
- 理想気体, 15, 31
- 理想気体温度, 14
- 理想気体の状態方程式, 15, 31
- 理想気体の内部エネルギー, 33
- 理想気体の熱容量, 33
- 流体, 7