

熱力学の部

菊地浩人

2017年2月17日

第I部
熱力学

はじめに（熱力学を学習する前に）

熱力学というと、経験的に知っている熱現象を意識することが一般的ではないかと思われる。そのこと自体間違いではないが、熱力学を始めに学習する際には、熱という言葉にとらわれることなく、ニュートン力学と対比させるような形で考えていくことをお薦めしたい。熱力学は、非常に粒子数の多い力学の系と、対象とする系は同じである。但し、熱力学は、力学とは違った考え方で系を取り扱うのがその学問的特徴である。1つの同じ系を取り扱う場合に、力学的な見方と熱力学的な見方の両方の見方ができるようになることを目標の一つとして学習して欲しい。

ニュートン力学の基本とする考え方の一つは、既に力学の部で学んだように、一つの粒子に着目し、その一つの粒子が受ける力を考え、運動方程式を立てて、それを解き、その一つの粒子の位置ベクトルと速度ベクトルを時間の関数として表現することである。粒子数がアボガドロ数程度のように非常に多数となっても、この基本的な考え方は変わらない。

実際に、1モルの粒子から成る系に対して、全ての粒子を力学的に捉えようとすれば、位置ベクトルと速度ベクトルそれぞれが3次元の物理量であるので、1粒子に関して3つの運動方程式を解き、6つの時間の解を求めなければならない。従って、1モルの粒子からなる系を力学的に理解しようとするならば、アボガドロ数の3倍の運動方程式を解く必要がある。常識的にそのようなことが不可能であることは容易に想像できるであろう。

一方、熱力学は力学のように一つ一つの粒子の運動に関して議論することはせずに、多粒子系に対して、その系全体の性質を議論する学問である。即ち、熱力学では一つ一つの粒子の位置、速度に関して、時間の関数として考えることをせず、その代わりに系の圧力、体積、温度などという物理量で系全体（或は系が部分系から構成しているとした場合の部分系全体）の性質を議論していくのである。ここで、着目している系を、学校における一つのクラスになぞらえて説明してみよう。力学的な考え方では、クラスを構成している一人一人の詳しい情報（A君は前回の数学の試験で100点、英語は80点、B君は前回の数学の試験で90点、英語は100点などという一人一人の情報）を求めていくのに対して、熱力学的な考え方では、一人一人の情報には触れず、「このクラスは数学は

できるが英語は苦手な人が多いクラスである」というように、クラス全体の性質を議論するのである。クラスを構成している要素の詳細な情報がわからなくても、クラス全体の性質を理解しようとするのである。ここまで話すと、熱力学は力学に比べてかなりいい加減であるという印象を持つ読者もいるだろうが、熱力学的な考え方は、力学的で解けない系に関して、これまで多大な実績を挙げてきている。

体積という物理量は、系全体に関する物理量であることは理解されるであろう。また、圧力も、多くの粒子の衝突によって受ける力を平均している物理量であることも認めてもらえると思う。面が一つ一つの粒子によって受ける力はそれぞれ異なるはずであるが、そのような一つ一つの粒子によって生じる力には目をつぶり、一定時間に一定の大きさの面が受ける力を考えることによって圧力は定義される。このように多くの粒子が関与しているが、一つ一つの粒子に関する物理量ではなく、多くの粒子が関与している物理量を平均して得られる物理量のことを巨視的な（マクロな）物理量という。体積や圧力は、正に巨視的な物理量である。巨視的な物理量は、実際の系の現象を実験で計測して求められる物理量であることも、ここで是非確認しておいてほしい。なお、巨視的な物理量に対応する言葉は、微視的な（ミクロな）物理量という。一つ一つの粒子に関する位置ベクトルや速度ベクトルなどは微視的な物理量である。

また、熱力学は、そのような巨視的な物理量を用いて系の性質を議論する際に、経験に基づいた仮説を導入し、それを法則として学問を体系化している。従って、このような学問の性格上、熱力学的に結論づけられる系の性質が、常に力学の基本法則と正確に整合性がとれている保証のないことを意識しておくべきである。経験に基づいた仮説を導入して構築している理論のことを現象論というが、熱力学は、巨視的な物理量を用いた現象論なので、巨視的な現象論と呼ばれることがある。

生命系のような複雑な系に関しては、この部で学習する熱力学の基本的な取り扱い方だけでは、系の性質を十分に説明することが難しい場合もあるが、熱力学の考え方自体が不毛の議論には決してならない。複雑な生命系などに関しては、本書で取り上げる熱力学の基本的な考え方を基礎にして、それを基に体系を発展させて議論していくことが自然な科学的思考の流れである。従って、本書で取り扱われる熱力学の基本的な考え方をしっかりと把握し、複雑な系を科学的に取り扱う際の基礎的な学力として身につけておきたい。

第1章 熱力学第0法則

本章では、熱力学を学習するために必要となる基本的な専門用語の定義や熱力学の基本法則の1つである熱力学第0法則が説明され、最後に熱力学の基本骨格の概要が述べられる。マクロな系に対する基本事項を理解し、熱力学の外観を把握する。

1.1 熱力学における「状態」という言葉

着目する系 (system) は、熱力学の場合、一般に非常に多くの粒子から構成されている。系の状態を考える場合、力学（微視的な視点）では、系の全ての粒子の位置ベクトルと速度ベクトルで表現される。即ち、系が N 個の粒子からなる場合、基本的には位置と速度の $6N$ 個の変数で表される。 $6N$ 個の変数が全て同じ値の場合以外は、異なる状態ということになる。しかし、熱力学の場合、粒子1つ1つの運動には目をつぶり、巨視的な視点で系を表現する性質上、系を構成している物質の数（粒子の個数でも良いが一般的にはモル数が使われる）と熱力学変数 (thermodynamic variable) と呼ばれる物理量で系が表現される。熱力学変数の値が同じであれば、系の（熱力学的）状態 (thermodynamics state of a system) は同じと言うことになる。

1.2 平衡状態

ビーカーに水を入れて、そこに青インクを一滴たらず状況を考えてみよう。青インクが水面に落ち、インクの青色が水全体に拡散して広がっていくことは経験的に知っていることである。このとき、初めのうちは、インクが落ちた周辺だけが濃い色をしているが、インクの拡散と同時に色は薄れ、且つ均一になっていき、やがてビーカーの水全体が何の変化も示さない状況となる。このような状況において、力学的な視点（ミク

ロな視点)では、青インクを構成するの分子が同じ位置に均一的に留まっているわけではなく、その一つ一つの分子は周囲からの力を受けて運動していて、時々刻々変化をしている。しかし、我々がビーカーのインク入りの水を眺めた時、何の変化も起こっていないように見える。即ち、マクロな視点から見れば、変化がないように見える。このような状態になったとき、インク入りの水の系は、**平衡状態 (equilibrium state)** となったと言う。¹

図1.1は、全く同じ体積の2つの部屋の各々に、同じ量の異なる分子を入れた様子を示している。2つの部屋の間には仕切りがあり、ある瞬間に、その仕切りを取り除くことを行う。経験的に我々が知っているように、仕切りを取り除くと2種類の分子は混ざり合い、やがて部屋のどの部分でも2種類の分子は均一な混ざり方をする。このような状況になったとき、この系は平衡状態に達したと言う。

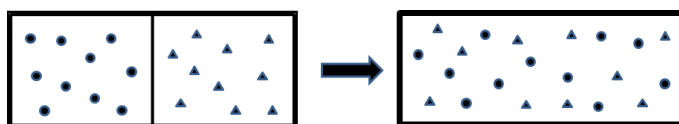


図 1.1: 2種類の分子が混ざり合って平衡状態になる様子

1.3 熱平衡状態

次に、2つの全く同量の同じ物質に対して、一方を高温にして、もう一方を低温にし、2つの物質をくっつけることを考えてみよう。図1.2はその様子を示したものであるが、2つの物質の周囲は、描かれていないが断熱材で覆われて熱が逃げないようにしてあると考えて欲しい。時間が経つと高温の方は温度が下がり、低温の方は温度が上がり、2つの物質は丁度中間の温度となることを我々は経験的に知っている。一旦このような状況になれば、熱が逃げない限りこの状況が続くことも経験的に理

¹マクロな視点において系が平衡状態であるかどうかの判定に関して、ここでは深く立ち入らずに、とりあえずマクロな視点で変化のない状態という定義を採用しておく。

解している。このとき、最終的な系の状態のことを熱平衡状態 (thermal equilibrium state) と言う。

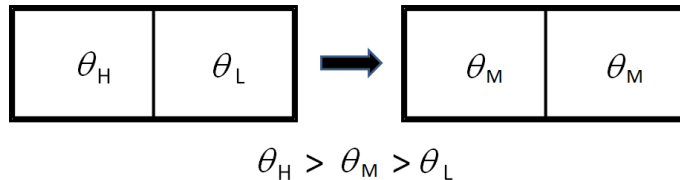


図 1.2: 熱平衡状態になる様子

図 1.2 では、全く同じ物質をくっつけたが、2つの物質が異なる物質であっても、異なる量であっても、高温の物質が初期状態より低い温度に変化し、低温の物質が初期状態より高い温度に変化して、十分に時間が経つとそれらの変化がなくなる状態となる。このような状態も熱平衡状態と言う。熱平衡状態とは、2つの系が熱のやり取りをできる状態で接している状況で、2つの系とも（マクロな）状態変化が起こっていない状態を示す言葉として定義する。

1.4 熱力学第0法則

熱力学第0法則 (zeroth law of thermodynamics) とは、「A, B, C という3つの物体がある状態にあり、AとBとが熱平衡状態であり、またAとCとも熱平衡状態であるとき、BとCとは直接的に接していなくてもBとCとは熱平衡状態である。」という法則である。熱平衡状態は、元々2つの系が接している状況において定義されたものであるが、熱力学第0法則は、それを発展させて熱力学の骨格として法則にされたものである。

前節で、熱平衡状態を説明する際、熱や温度という物理量を、我々の経験的、社会的理解を前提として使用して説明した。しかし、熱力学を学問体系として科学的に理解するためには、熱や温度という物理量よりも熱平衡状態が、より基本的な概念として取り扱われる。²

²この理由を学習する際には良く考えて欲しい。

熱平衡状態に関して水を例として考えてみると、沸騰するような温度領域での熱平衡状態もある一方、氷になりそうな温度領域での熱平衡状態もある。この違いを、熱平衡状態を表す1つのパラメータの違いと考えることができることに気づいて欲しい。この1つのパラメータの考えこそが、温度の概念である。この気づきを基にして、熱力学第0法則を眺めてみると、Aと熱平衡状態にあるBとCは、互いに接していなくても、このパラメータが同じ値であるということになる。即ち、熱力学第0法則は温度という概念の存在を取り上げている法則である。更に言えば、熱力学第0法則を認めることにより、Aに温度計の役割を与えることが可能となる。BとCを人とし、Aを体温計とするならば、BとCが直接的に接しなくても、Aを媒介にしてBとCが同じ体温であることがわかる。

1.5 孤立系、閉じた系、開いた系

着目する系の分類方法の1つとして、「孤立系、閉じた系、開いた系」という分け方がある。孤立系 (**isolated system**) とは、系の外部とエネルギー、物質のやりとりのない系であり、閉じた系 (**closed system**) とは、系の外部と物質のやり取りはないが、エネルギーのやり取りのある系のことをいう。また、開いた系 (**open system**) とは、系の外部と物質のやり取り、エネルギーのやり取りが共にある系のことである。

本書では、熱力学を理解しやすくするため、なるべくシンプルな系で話を進めていく。系を構成する物質は純物質であり、系のどの部分を取り出しても、同じ状態（均質系）という条件で学習していく。混合物に関しては、本書をまず学習したのちに学習者が然るべき資料を利用して発展学習して欲しい。また、最初は閉じた系で話を進めていき、終わりの方で、物質の量が増える場合の考え方を示していく。

1.6 熱力学で使われる代表的な変数（熱力学変数）

熱力学では、系の状態は熱力学変数 (**thermodynamic variable**) で表現されることを本章の冒頭で触れておいたが、4つの熱力学変数をここで取り上げておく。

(1) 体積 (**volume**): 記号は一般的に V が使われる。意味はここで特に説明する必要はないであろう。日常的に使われる体積と全く同じ内容である。

(2) 圧力 (**pressure**) : 記号は一般的に p が使われる。単位面積あたりの力で定義される物理量である。この量も日常的に使われる圧力と全く同じ内容である。³

(3) 温度 (**temperature**) : 温度の概念は、熱力学第 0 法則のところで説明した通りである。本書では、始めに経験的温度 (**empirical temperature**) という物理量を導入し、その記号を θ で表現する。熱力学を説明していく途中で、熱力学の学問体系から熱力学的温度 (**thermodynamic temperature**) という物理量が定義されるが、その記号を T で表現する。

経験的温度とは、我々が日常生活で一般的に温度と言っている量を考えてもらって別段かまわない。但し、例えばアルコール温度計と水銀温度計を考えてみると、水の氷点 0°C と沸点 100°C は一致させているとして、その間の温度は 2 つの温度計で果たして一致しているであろうか。一般的なアルコール温度計と水銀温度計では、単に目盛りを 100 等分しているだけであるから、アルコールと水銀の膨張の仕方が異なれば、同じ目盛りを本当に指すのか心配である。本書では、とりあえず気体温度計を経験的温度と想定して議論を進めることにする。ここで言う気体温度計とは、高校で学習したボイル-シャルルの法則に基づいた理想気体の状態方程式に出てくる温度を指すことにする。

(4) エントロピー (**entropy**) : この物理量は、高等学校では詳しく説明がなされていない物理量であり、記号は S が使われる。この物理量の内容も、後にその定義から説明されるので、ここではエントロピーと言われている物理量が熱力学変数の 1 つであることを頭の片隅に留めておけばよい。

系の状態は、物質の量を除けば、上に挙げた 4 つの熱力学変数の中の 2 つで表現される。従って、物質の量が同じで、2 つの熱力学変数が同じであれば、系の熱力学的状態 (**thermodynamics state of a system**) は同じであるということになる。⁴

系が熱平衡状態にあるとき、各熱力学変数はそれぞれ一つの値として決まる。このように熱力学変数は、系の熱力学的状態だけで一意的に決

³圧力がマクロな (巨視的な) 物理量であることは、少しかんがえれば理解されるであろう。

⁴なぜ、2 変数だけで系の状態が表現できるか、ということが気になる学習者もいるかもしれないが、まずは熱力学の一般的な考え方を理解することを先に進めて欲しい。少なくとも、このように表現することが一般的な熱力学の約束事ごとであり、熱力学はその表現方法で成功している学問体系である。他の記述方法で成功すれば、それは異なる熱力学 (異なる学問体系) が作られることを意味する。

まる物理量である。

1.7 理想気体の状態方程式

ここで、高校の物理や化学で習った理想気体の状態方程式を例にして、系の状態に関して考えてみる。理想気体の状態方程式とは、系の物質の量を n モルとして、圧力を p 、体積を V 、温度を θ 、気体定数を R とすると、

$$pV = nR\theta \quad (1.1)$$

である。この式は、 n モルの理想気体の状態に関して成立している。 n と R が一定であれば、 p 、 V 、 θ の内2つの変数が決まれば、残りの1つも決まる関係となっている。

状態方程式とは、理想気体の場合だけに現れる式でない。一般的には、状態量である圧力 p 、体積 V 、温度 θ の間の関係式のことをいう。即ち、式で記述するとすれば、

$$f(p, V, \theta) = 0 \quad (1.2)$$

である。理想気体だけでなく、熱平衡状態の系において状態方程式が存在するならば、3つの変数の内1つの変数は他の2変数で表現することができることを意味している。

1.8 ファンデルワールスの状態方程式

理想気体の状態方程式以外の気体に対する状態方程式の1つとして、次に示すような ファンデルワールス (van der Waals) の状態方程式がある。[1]

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.3)$$

ここに、この式は1モルの場合の ファンデルワールスの状態方程式を表しており、 a, b は分子の種類で決まる定数である。ファンデルワールスは、実在の気体が分子から成っていることを考慮し、分子の大きさ、分子間の凝集力の第一近似までを取り入れて、理想気体の状態方程式を基にした状態方程式を導いた。定数 b は、分子の大きさの効果を表している。実質的な体積として、分子の大きさの体積を排除している。また、分子間に働く引力のために圧力は理想気体よりも小さくなると考え、その効果

が a/V^2 の項である。分子間力は、気体において分子間の距離が短くなる程大きくなるから、気体分子の密度が大きいほど分子間力が大きくなるはずである。 $1/V$ は分子の密度であるから、van der Waals の状態方程式では、圧力が理想気体の場合よりも密度の 2 乗に比例して低くなると考えられている。

ここでは、理想気体の状態方程式以外の状態方程式を紹介することと、式で法則を作る過程でのモデルの作られ方の例としてファンデルワールスの状態方程式を取り上げた。この式の学問的な評価に関しては敢えてここでは記述しないでおく。興味のある学習者は、例えばフェルミ熱力学などの他書を読むことをお勧めする。[2]

問い n モルのファンデルワールスの状態方程式はどのように記述されるか、ファンデルワールスの考え方に従って作ってみなさい。

1.9 $p - V$ 図における点の意味

図 1.3 は、縦軸を圧力 p 、横軸を体積 V とした図で、 $p - V$ 図と呼ばれる。これまで、系を構成している物質のモル数が一定で、熱力学変数である圧力と体積がそれぞれある値である場合、系の状態が一意的に決まることを学んできた。従って、 $p - V$ 図における 1 点は、系のある（熱力学的）状態を表していることになる。

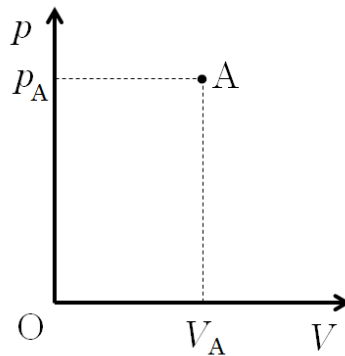
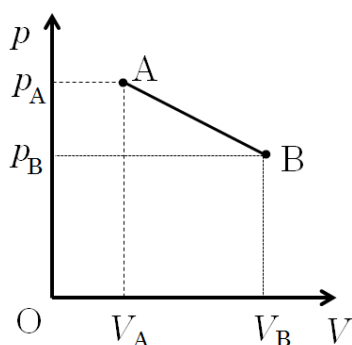


図 1.3: $p - V$ 図における点は、系の1つの（熱力学的）状態を意味している

1.10 過程 (process)

図 1.4 は、2つの点とそれを結んだ線から成る $p - V$ 図である。系の始めの状態が点 A で表される状態（状態 A と呼ぶ）であり、時間が経過した後、系の状態が点 B で表される状態（状態 B と呼ぶ）になったとしよう。この2点（2状態）をつなぐ線（ここでは直線で描かれているが、別に曲線でもよい）は、点の集合であるから、それらの点が表す系の状態の集合を意味している。この線は、状態 A から状態 B へ系が変化する際にどのような状態を経由したかを表している。このような系の変化の道筋のことを過程 (process) という。

図 1.4: 系の変化の過程と $p - V$ 図

1.11 準静的過程

熱力学では、まず系のマクロな平衡状態（以後熱力学的平衡と呼ぶこともある）を定義して系の状態が定義された。熱平衡状態において、系を構成する物質のモル数を除けば系の状態が2つの熱力学変数で決まることは、これまで本章で述べてきた通りだが、熱平衡状態ではない場合において、マクロな状態が2つの熱力学変数で決まるなどと、これまで何も言及していない。そこで、熱力学を展開していくために、まずは、常に熱力学的平衡の状態を保ったまま非常に時間をかけて変化する過程を概念上想定する。このような過程のことを準静的過程 (**quasistatic process**) と言う。図 1.4 上での線は、準静的過程を想定している。現実的には、ある状態から別の状態に系が変化する場合、その間の道筋において、常に熱力学的平衡の状態を保ったまま非常に時間をかけて変化しているわけではない。しかし、厳密に準静的過程ではなくとも、変化の速度が比較的遅く、熱力学的平衡が保たれているようにみなされる場合、準静的過程と考えると議論を進めたりする。⁵

⁵もう少し具体的に言えば、ある過程が準静的かどうかは、一般的に緩和時間によって判断されることが多い。系の変化にかかる時間が緩和時間に比べて長ければ準静的過程とみなしてほぼ問題ない。なお、ここで緩和時間に関する定義は説明しないが、気になる読者は自ら調べることをお勧めする。

1.12 熱力学的エネルギー関数

力学では、着目している物体のポテンシャルエネルギーが小さくなるように力が働き、物体は運動した。熱力学でも同様に、エネルギーの次元を持つ物理量が小さくなるように系の状態が変化することが示される。従って、エネルギーの次元を持つ物理量は、系の変化の方向を議論する際に重要な役割を果たす物理量である。但し、熱力学においては、このエネルギーの次元を持つ物理量が4つ現れる。それらの詳しい内容は後に説明されるが、ここではそれら4つの名称だけを挙げておく。

- (1) 内部エネルギー (internal energy) : 記号は U が使われる。
- (2) エンタルピー (enthalpy) : 記号は H が使われる。
- (3) ギブスの自由エネルギー (Gibbs free energy) : 記号は G が使われる。
- (4) ヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz free energy) : 記号は F が使われる (記号 A が使用されている本もある)。⁶

なお、これら4つの物理量の総称を、本書では熱力学的エネルギー関数 (thermodynamic potentials) と呼ぶことにする。これらは、系の熱力学的状態が決まれば一通りに決まるので、系を構成する物質の量と2つの熱力学的変数の関数で表される物理量である。

1.13 状態量 (quantity of state)

系の熱力学的状態によって一義的に決まる物理量のことを状態量 (state quantity) と言う。従って、これまで説明してきた熱力学変数は状態量である。また、熱力学変数は状態変数 (state variable) と呼ばれることもある。

熱力学的エネルギー関数も定義から明らかなように状態量である。熱力学的エネルギー関数は、熱力学変数の従属変数として表されることが多いので、状態関数 (state function) とも呼ばれる。

⁶ここで出てくる Gibbs 及び Helmholtz は、物理学者の名前にちなんで名付けられている。

1.14 熱力学の理論体系の概観

本章では、熱力学第0法則を説明し、これから学習するために必要となるであろう言葉の定義などを示してきた。本節では、次章以降の学習の見通しの助けになるように、熱力学の骨格を概観しておく。

熱力学では、4つの法則がある。その法則の名称は、

- (1) 熱力学第0法則 (zeroth law of thermodynamics)
- (2) 熱力学第1法則 (first law of thermodynamics)
- (3) 熱力学第2法則 (second law of thermodynamics)
- (4) 熱力学第3法則 (third law of thermodynamics)

と呼ばれる。熱力学第0法則は本章で説明されたので、次章以降残りの法則が縷々説明される。冒頭でも述べたように熱力学はマクロな現象論であり、これら4つの法則は、経験に基づいた仮説の導入と言える。しかし、「経験に基づいた仮説」とは言っても、熱力学を体系化させるための基本となる洗練された骨格である。

4つの法則に加え、既に取り上げたが、系の状態を表現するために、4つの熱力学変数 p, V, S, T が使われる。また、系の変化の方向を表現するために、4つの熱力学的エネルギー関数 U, H, G, F が頻繁に利用される。

第2章 熱力学第1法則

本章では、内部エネルギーを突破口として熱力学第1法則が説明され、熱力学的エネルギー関数の1つであるエンタルピーが定義される。マクロな系におけるエネルギーの記述に関する内容を学習する。

2.1 内部エネルギー

熱力学的エネルギー関数を説明していくとき、最初に説明すべきである物理量は内部エネルギー U と思われる。内部エネルギー U は、勿論熱力学で利用される物理量であるが、この物理量は力学を知っていることを前提にすると、熱力学的エネルギー関数を説明するための突破口にふさわしい物理量であるからである。

今、1つの系を考えると、その系全体の力学的エネルギーは存在する。力学的エネルギーとは、力学で学習したが、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和として表される物理量である。系が非常にたくさんの分子から成っていて、具体的に系を構成している全粒子に関する力学的エネルギーの計算は複雑であるかも知れないが、力学的エネルギーは存在している。この系全体の力学的エネルギーのことを、熱力学では内部エネルギーと呼ぶとまず考えて欲しい。従って、内部エネルギーは、熱力学的エネルギー関数であると同時に、純粋に力学的なエネルギーでもある。力学的なエネルギーであるので、その意味する所は、力学で学習したエネルギーと考えて良いので、イメージしやすいかと思われる。

但し、系に外力が働いたときに、純粋な質点系の力学では、系全体の並進運動と系の重心周りの回転運動を考えなければならないが、内部エネルギーは、それらの運動に関する力学的なエネルギーに関しては無視して考えていることに注意しなければならない。即ち、外力が系に働いたときに、その外力は系全体の運動に寄与しないで、系の内部の変化だけに影響を与えると熱力学では考える。別の言い方をすれば、熱力学で外から系に仕事がされたと言う場合、その仕事は系の内部だけに影響を

与えるような仕事だけを指している。¹内部エネルギーという名称も、このような意味と一致するように付けられている。

2.2 液体や気体の系における単原子分子から成る系の内部エネルギー

内部エネルギーは、マクロな物理量として定義されているが、系内部の力学的なエネルギーの総和でもあるので、ミクロな物理量としても定義することが可能な量である。そこで、本節と次節においては、内部エネルギーを正しく理解（イメージ）するために、分子から成る系が液体や気体である場合、内部エネルギーを具体的にミクロな視点から眺めてみる。

N 個の単原子分子から成る系の内部エネルギーを考えてみる。まず、運動エネルギー K であるが、全ての単原子分子に 1 から通し番号を付けるとすると、各分子の運動エネルギーの総和に他ならないから、

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.1)$$

である。ここに、 m_i 及び v_i は、それぞれ i 番目の分子の質量及び速さである。次に、ポテンシャルエネルギーであるが、基本的な力は万有引力とクーロン力であるから、ポテンシャルエネルギーは万有引力によるポテンシャルエネルギーとクーロン力によるポテンシャルエネルギーの和である。極めて特殊な条件ではなく、地上での一般的な系の場合、クーロン力によるポテンシャルエネルギーは圧倒的に万有引力によるポテンシャルエネルギーよりも大きく、万有引力によるポテンシャルエネルギーを無視して問題はない。²また、気体のように分子間の距離が離れている場合は、ポテンシャルエネルギーは非常に小さい（理想気体の場合はゼ

¹このような考え方は、マクロな系においてそれほど不自然な考え方ではない。例えば、注射器の内部を系として、注射器のピストンを押すとき、ピストンが系にする仕事は、系全体の並進運動や回転運動には寄与しない。それは、手で注射器を持っているために、系全体の並進運動や回転運動が生じないからである。

²地球上の大気を扱うような場合、非常に多きな系であるので、系を構成する各々の分子と地球との間の万有引力によるポテンシャルエネルギーを考える必要がある。実際に、高度が高くなると、空気の密度が小さくなるのは、地球の重力の影響である。原則としては、すべてのポテンシャルエネルギーをまず考慮して問題の精度によって無視できるかどうかを評価しなければならない。

2.3. 液体や気体の系における多原子分子から成る系の内部エネルギー²¹

口とみなす)。ここではこれ以上深く言及しないが、このようにミクロな力学的エネルギーの総和として内部エネルギーは定義されていることを把握して欲しい。

2.3 液体や気体の系における多原子分子から成る系の内部エネルギー

多原子分子によって系が構成されている場合、内部エネルギー、即ち力学的エネルギーの総和は、単原子分子の場合に比べて複雑になる。1分子が複数の原子から成る運動を考える場合、1分子内の各々の原子の運動を記述する際に、1分子の重心までの位置ベクトルと、重心から各々の原子への位置ベクトルに分離して考えることが一般的である。すると、1分子の運動は、分子の全質量が重心に存在していると想定した質点の並進運動と、重心の周りに各原子が回転運動をする運動に分けて考えることが可能となる。³

今、系を構成する全分子の数（分子は全て同じ分子と考える）を N とし、1分子内の原子数を n としよう。各原子の質量を m_i とし、その位置ベクトルを \mathbf{r}_i とすると、1分子の重心の位置ベクトル \mathbf{R}_G は、

$$\mathbf{R}_G = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (2.2)$$

であり、分子の運動エネルギー K_1 は

$$K_1 = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) \left(\frac{d\mathbf{R}_G}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \left\{ \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_G) \right\}^2 \quad (2.3)$$

となる。しかし、多原子分子の場合の運動エネルギーは、それだけではない。液体や気体では、分子内の原子間の結合は、分子間の結合より大きな力で結びついているので、分子を構成している原子は、安定的な分子構造を基準点として振動運動をしている。この振動運動のことを分子振動という。分子振動の詳細までは本書で立ち入らないが、分子内で作られるポテンシャルエネルギーのために単振動をしていると大雑把にイメージして良い。この分子振動のエネルギーを K_2 と記述することになれば、全運動エネルギー K は次のようになる。

³力学の復習として、この内容を確認してみるとよい。

$$K = \sum_{i=1}^N (K_1 + K_2) \quad (2.4)$$

多原子分子の系のポテンシャルエネルギーは、単原子分子の場合と同じく、全ての原子間のポテンシャルエネルギーの和であるが、分子間における原子間のポテンシャルエネルギーの大きさと分子内における原子間のポテンシャルエネルギーの大きさが違うことなどを理解してイメージして欲しい。

2.4 断熱壁

容器に入っている系に着目して考える場合、系の周囲を取り囲んでいる物質があるが、その部分のことを「壁」と呼ぶことにする。また、壁は今、動かないものとする。系を構成しているある1分子が運動してきて、その壁で跳ね返る場合を考えると、その1分子の速さ（速度の絶対値）が変わらないような性質をもつ壁のことを、熱力学では断熱壁 (adiabatic wall) と言う。或いは、1分子が壁ではねかえるときに、1分子のエネルギーに変化のないような壁であると考えて欲しい。一般に、性能の良い断熱材というものは、断熱壁に近いということになる。

マクロに断熱壁を考えると、断熱壁が動かないのであれば、且つ、壁を経由しないで遠隔的に系に影響を及ぼすことがない場合、系の状態は維持される。逆に言えば、遠隔的に系に影響を及ぼすことがない場合、系の状態が維持されるような壁のことを断熱壁 (adiabatic wall) と言う。

2.5 熱力学第1法則

図2.1のようなシリンダーとピストンで囲まれた系について考える。今、ピストンを押して系に対して仕事をするを考える。ピストンを押す前の系の状態を状態 A、ピストンを押した後の状態を状態 B とし、それらに対応した系の内部エネルギーを U_A 及び U_B とする。系は非常に多くの分子から成っているので、系を力学的に考えると、質点系の力学と言える。この場合、質点系の力学の考え方に従えば、された仕事の分だけエネルギーが増大するのであるから、ピストンが系にした仕事を W とすれば、

$$U_B - U_A = W \quad (2.5)$$

が成立していることになる。このとき、 U_A 及び U_B は状態量であるから、状態 A と状態 B で決まる値であり、ピストンの押し方に変化があったとしても、 W の値は変わらないことになる。しかし、現実的には、シリンダーやピストンが断熱壁から成り立っていない限り、ピストンが系に仕事をする際に、系を取り囲む壁からエネルギーが移動してしまう。このエネルギーの移動に関して、膨大な数の分子から成る系とシリンダーやピストンを構成している分子との間で力学的な考え方を適応させることは現実的に無理である。また、ピストンに仕事をさせることを複数回行う場合、いくら同じようにピストンを押したとしても、常に同じような力学的状況が生じるとはとても考えられないので、同様なエネルギーの移動が毎回起こることも考えられない。ましてや、ピストンの押し方が変われば、系の分子と壁との間の力学的状況は変わるので、エネルギーの移動状況も変化してしまう。

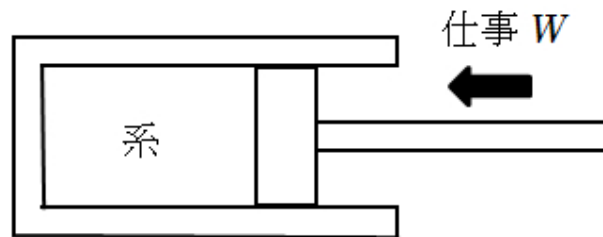


図 2.1: 仕事と内部エネルギーの変化

マクロな現象論である熱力学としてこの現象を捉える場合、ピストンが同じ仕事を系にしたとしても、全く同様の現象が起こるとは限らないと考える。系から壁に逃げる量（この場合エネルギーの次元に相当する物理量）を Q とすると、

$$U_B - U_A = W + Q \quad (2.6)$$

という式が成立する。 U_A と U_B が決まっているのであれば、 W の値は 1 通りには決まらず、ピストンの押し方で変化する。また、初期状態で

ある U_A が決まってい、仕事 W の値が明らかなのであれば、 U_B の値は1通りには決まらなと考えるのである。これはピストンの押し方で、 Q の値が変化すると考えるからである。

ところで、式 (2.6) の Q は、エネルギーの次元を持つ量というだけで、まだ名称も与えていなかった。この Q は、実は我々が経験的に知っている熱 (heat) 或いは熱量 (heat) である。式 (2.6) は、内部エネルギーの変化に関する式であるが、熱 Q の定義式でもある。即ち、経験的に知っていた熱という概念が、力学的なエネルギーから定義されているのが式 (2.6) なのである。⁴

ここで、式 (2.6) において、状態 A と状態 B が非常に接近した微小変化の形の式にしておく。

$$dU = d'W + d'Q \quad (2.7)$$

一般に、この式で表される内容のことを、熱力学第1法則と言う。熱力学第1法則は、「系の内部エネルギーの変化量は、外からされた仕事のみならず、外から与えられた熱の和である。」ということである。同時に、熱の部分をして左辺に移項して、「熱とは、内部エネルギーの変化から、外からされた仕事を引いたものである。」と熱を熱力学上定義したものである。

式 (2.7) の右辺では、微量量を意味する記述が d ではなく d' として記述してある。本によっては、この d' の部分が δ となっているものもある。シリンダーとピストンの系においてピストンを押して仕事をさせる場合、ピストンの押し方が変わればエネルギーの移動状況も変わってしまうことを本節の始めに言及した。系の始めの状態である状態 A と終わりの状態である状態 B が同じでも、ピストンの押し方の違いでエネルギーの移動状況も変化してしまうということは、前章で定義した過程 (process) の違いでエネルギーの移動状況が変化するということである。⁵内部エネルギー U は系の状態で決まる状態量であるが、仕事や熱は状態量ではない。例えば、内部エネルギー U は、温度 θ と体積 V の関数として、

$$U = U(\theta, V) \quad (2.8)$$

などと表現することができる。温度 θ と体積 V が状態量であるからであ

⁴熱は歴史的に粒子であると考えられていた時期もあり、歴史的な話は、高林武彦著「熱学史」海鳴社の一読をお薦めする。

⁵過程の違いでエネルギーの移動状況が変わる現象は、摩擦がある物体をこすり合わせて摩擦熱を発生させる状況と同じである。

る。しかし、 U について

$$U = U(Q, W) \quad (2.9)$$

のように Q や W を独立変数として表すことはできないのである。そこで、 θ や V などの独立変数と区別するために、微小量を d' という記号で表している。くどいようであるが、熱や仕事は内部エネルギーを変化させるエネルギー移動の一形態であり、過程によって変化する量である。系の状態を決めている状態量（状態変数）の微小変化量ではないので、 d という記号と区別して異なった記号を通常使用する。

2.6 仕事の状態量表示

図 2.2 は、図 2.1 においてピストンを dx だけ押して、系に仕事をするときの様子を示したものである。ピストンの断面積は S である。ピストンを押すときは、準静的過程で行うので、系の圧力 p と全く同じ値がピストンの外側からかかっていると考えられる。外からピストンを押す力の大きさを f とすれば、系がされた仕事 $d'W$ は

$$\begin{aligned} d'W &= f dx \\ &= p S dx \end{aligned} \quad (2.10)$$

と表される。この式の右辺 $S dx$ は、系の体積の減少分 $-dV$ であるから、結局系が外からされた仕事の微小量は、

$$d'W = -p dV \quad (2.11)$$

というように、系の状態量である p と V の微小変位で表現することができる。系の状態量で表されることは、過程によらない量での表現となるので、微小量を足し合わせる計算（積分計算）にとって都合となる。

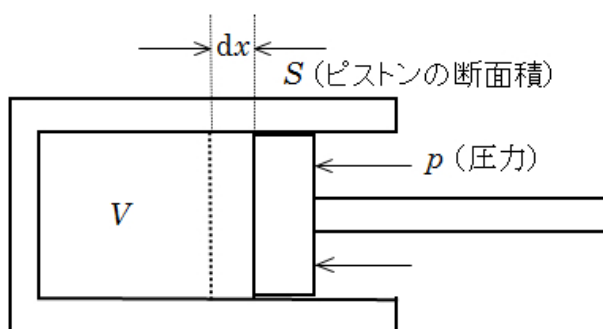


図 2.2: 仕事を状態量で表示するための補助の図

この節の最後に、式 (2.11) を使って、熱力学第1法則を表しておく。

$$dU = -pdV + d'Q \quad (2.12)$$

2.7 熱の仕事当量

熱の単位として有名なものとして、[cal](カロリー)がある。1 cal は、水 1g を 1K(°C) 上げるのに必要な熱として元々定義されてきたが、熱はエネルギーの移動形態であるからエネルギーの一般的単位である [J] (ジュール) で表現することが可能である。熱力学における熱の仕事当量とは、1 cal の熱量に相当する仕事の量を指す。1 cal の定義は、様々なものがあるが、現在の日本 (1999 年 10 月 1 日からの新計量法下) では、

$$1\text{cal} = 4.184\text{J} \quad (2.13)$$

として力学的単位から 1 cal は定義されている。1 cal の定義は様々なものがあり、また、時代によっても定義が変化しているので、過去の文献のデータで [cal] の単位を使用しているものに関しては、それらの値を使用する場合に注意が必要である。

2.8 熱容量、比熱

系の温度を 1K(°C) 上昇させるのに必要なエネルギーのことを熱容量 (heat capacity or thermal capacity) という。しかし、1K(°C) 上昇さ

せる際の系の状態によってこの値は同じであるとは限らない。同じ系であっても、20°Cの場合と、50°Cの場合とでは、熱容量の値が同じであるとは限らないし、系が気体であるならば、同じ温度であったとしても、定積条件下と定圧条件下では熱容量の値は全く違う。そこで、まず熱容量 C を微小量（微分を利用して）で

$$C = \frac{d'Q}{d\theta} \quad (2.14)$$

と定義する。次に、この定義の下に系がどのような条件下にあるのかを具体的に示す。例えば、定積条件下で系の温度を 1K(°C) 上昇させるのに必要なエネルギーのことを**定積熱容量 (heat capacity at constant volume)** と呼び、

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{d\theta} \right)_V \quad (2.15)$$

と記述する。ここに、右辺の下付の V は、「体積 V を一定にして」熱量を温度で微分するという意味のために付けられているもので、本書の記述の規則とする。同様に、定圧条件下で系の温度を 1K(°C) 上昇させるのに必要なエネルギーのことを**定圧熱容量**と呼び、

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{d\theta} \right)_p \quad (2.16)$$

と記述する。熱容量の単位は、[J/K] である。

1g 当たりの熱容量のことを**比熱 (specific heat)** と言う。比熱が小さい程「熱しやすく冷めやすい」物質で、比熱が大きい程「熱しにくく冷めにくい」物質であることになる。比熱の大きい物質として良く知られているのは水である。逆に、金属（固体）などは比熱が小さい。

1 モル当たりの熱容量のことを、**モル熱容量 (molar heat capacity)** であるとか、**モル比熱 (molar specific heat)** と言う。本書では、定積モル熱容量や定圧モル熱容量とは呼ばず、**定積モル比熱 (molar specific heat at constant volume)** や**定圧モル比熱 (molar specific heat at constant pressure)** と呼ぶことにする。また、定積熱容量を C_V と記述し、定積モル比熱を c_V と記述する。同様に、定圧熱容量を C_p と記述し、定圧モル比熱を c_p と記述する。比熱の単位は、[J/(g·K)] である。⁶

⁶様々な種類の物質と比熱に関する具体的内容に関しては、他の専門書を参考にして欲しい。

問いある人が、 20°C の部屋に1日居たとする。その人は、呼吸を1回する際に 37.0°C で、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の空気を吐く。呼吸の頻度は、1分間に15回である。その人が1日に呼吸によって空気中に出す熱を概算せよ。但し、空気の密度は約 1.25 kg/m^3 であり、比熱は $1.0 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ である。

2.9 熱力学第1法則と熱容量の式

熱容量が、熱力学第1法則によってどのように表現されるかを示すために、式(2.12)において、 $d'Q$ を左辺にもってくると次のようになる。

$$d'Q = dU + p dV \quad (2.17)$$

今、系の内部エネルギーを温度 θ と体積 V の関数、即ち

$$U = U(\theta, V) \quad (2.18)$$

と考えると、 dU は全微分の公式を利用して次のように表される。

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad (2.19)$$

数学として、 U を2変数 θ と V で展開した場合は、勿論この式で良いのであるが、熱力学では慣習的に次のように記述する。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV \quad (2.20)$$

熱力学では、内部エネルギー U を例えば温度 θ と圧力 p の関数と考えて展開する場合もある。 $\frac{\partial U}{\partial \theta}$ だけの表示では、 U の独立変数として、温度 θ と何を選んでもいいのかははっきりしない。温度と何を U の独立変数としていたかが一目瞭然にわかるように、下付の記号でもう1つの独立変数を示すのである。

式(2.20)を、(2.17)に代入すると、

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + p \right\} dV \quad (2.21)$$

となるが、熱容量の式を求めるために、両辺を $d\theta$ で割ると、

$$C = \frac{d'Q}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + p \right\} \left(\frac{dV}{d\theta} \right)_{\text{process}} \quad (2.22)$$

となり、熱力学第1法則を考慮した熱容量を表す式が作られる。ここに、右辺の最後の項の下付で process と書かれてあるのは、この微分量が過程 (process) によって異なる値となることを示している。例えば、定積熱容量であれば、 $dV = 0$ であるから、式 (2.21) の右辺第2項部分がゼロとなり、

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{d\theta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V \quad (2.23)$$

となる。即ち、定積条件下の過程での (定積) 熱容量 C_V は、系の温度を $1\text{K}(\text{°C})$ 上げたときの内部エネルギーの増大分であることがわかる。

2.10 エンタルピー

エンタルピー (enthalpy) とは、記号 H で表される熱力学的エネルギー関数の1つである。エンタルピー H は、次のように定義されている。

$$H = U + PV \quad (2.24)$$

定圧条件下では、系の変化において、 $dp = 0$ であるので、式 (2.17) は

$$d'Q = dU + p dV + V dp \quad (2.25)$$

と記述することができる。このとき、この式の右辺はエンタルピー H を用いれば

$$d'Q = dH \quad (2.26)$$

である。従って、定圧熱容量 C_p は次のように記述することができる。

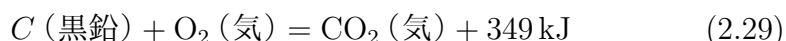
$$C_p = \frac{d'Q}{d\theta} = \frac{dH}{d\theta} \quad (2.27)$$

即ち、定圧条件下で系の温度を $1\text{K}(\text{°C})$ 上昇させるのに必要なエネルギーである定圧熱容量 C_p は、定圧条件下で系の温度を $1\text{K}(\text{°C})$ 上げたときのエンタルピーの増大分であることがわかる。ここで重要なことは、式 (2.23) における定積熱容量 C_V と状態量である内部エネルギー U の関係と同様な形式で、定圧熱容量 C_p とエンタルピー H の関係が成立してい

ることである。エンタルピー H は、その定義から明らかなように状態量である。従って、定圧条件下では、系の変化の際に出入りする熱量は、

$$\begin{aligned} d'Q &= dH \\ &= C_p d\theta \end{aligned} \quad (2.28)$$

というように状態量であるエンタルピーで表現できるということである。例えば、「炭素（黒鉛）1モルを燃焼すると349kJの熱が発生する」という反応を熱化学方程式で表すと次のようになる。



この熱化学方程式の右辺の349kJは、高校の化学で学習したとき、深く考えず熱と思っていた人がいるかもしれないが、一般的には熱であれば過程に依存するので一定値であることにすんなりとは納得しづらい。⁷しかし、この熱化学方程式が定圧条件下で成立している式であることを意識することができれば、349kJはエンタルピーという状態量であり、状態量であるから右辺の（熱力学的な）状態と左辺の（熱力学的な）状態のエンタルピーの差と理解できるであろう。⁸

このように、エンタルピーは主に定圧条件下で役に立つ熱力学的関数で、エネルギーの次元を持つ物理量である。

2.11 熱機関と第1種永久機関

機関 (engine) とは、火力・水力などのエネルギーを力学的エネルギーに変える機械であるが、熱を力学的エネルギーに変換する機械のことを特に熱機関 (heat engine) と言う。18世紀半ばから19世紀にかけて起こった一連の産業の大規模な改革のことを産業革命と言うが、産業革命の中核は何と言っても蒸気機関の発明であり、蒸気機関による動力源の刷新で社会の様々な様相が急速に変化した。蒸気機関は熱機関であり、熱で蒸気を発生させ、その蒸気に仕事をさせる。蒸気機関を熱力学の学習内容にあてはめると、蒸気が系であり、系は熱をもらって膨張し、系の

⁷熱であれば一般的には過程に依存するので、常に同じ値ということに対して違和感を感じられるような学習上の姿勢がほしい。

⁸高校の化学で出てくる反応の系がマクロな系（力学的な系ではなく熱力学的な系）での議論であることも再認識して欲しい。但し、化学の分野によっては力学的な系の議論をする場合もある。

外部に仕事をする構造である。但し、この過程が1回だけでは産業には役に立たない。産業で役に立つ機械にするためには、この過程が繰り返されなければならない。系がある状態から変化して、再び元の状態に戻るような過程のことを循環過程 (cycle) 或いはサイクル (cycle) と言う。

ところで、人類は歴史上、エネルギーを与えなくても仕事をする機械を模索していた事実がある。このように、エネルギーを供給しなくても仕事をする機械のことを第一種永久機関 (perpetual motion machine of the first kind) と呼ぶ。熱力学第1法則を認めることにより、熱機関の第一種永久機関は存在しないことがわかる。なぜならば、熱機関であれば循環過程であるので、系はある状態に必ず戻る。即ち、1回のサイクルで内部エネルギーの変化がない状態に戻るので、式(2.7)の左辺はゼロになる。右辺を考えると、系が外へ仕事をするためには、系は外から熱を与えられなければならない。学問を実社会に還元する立場として、「熱力学第1法則は、第一種永久機関のようなエネルギー問題に都合のよい熱機関が存在しない」と言うことができる。

第3章 理想気体を例にした様々な過程

本章では、様々な条件におけるマクロな系の変化について、熱力学第1法則に着目して学習する。計算が簡単に行えるため学習材料として適していること、及び次章以降で熱力学の学習を展開するためにも役立つことなどを考慮して、理想気体の系が取り上げられる。

3.1 理想気体に関するジュールの実験とその帰結

一般に、内部エネルギーはモル数を除けば2つの熱力学変数で表現された。しかし、理想気体の場合、温度が一定であれば内部エネルギーは体積に依存しない。このことを数式で示せば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0 \quad (3.1)$$

である。この理想気体の性質は、この部の最後で熱力学の体系から演繹的に証明することになる。しかし、熱力学の学習を進めている途中の段階で証明する事は無理があるから、ここでは理想気体に関するジュール(Joule)の実験(以後単にジュールの実験と呼ぶ)の概要を説明し、その実験の帰結として式(3.1)をとりあえず認めてもらう。この式のことを、本書ではジュールの実験の帰結と呼びながら学習を進めていくが、コンセンサスがとれている一般的な固有名称があるわけではない。¹

さて、ジュールの実験であるが、図3.1を見て欲しい。ジュールは、容器Aと容器Bを細い管でつなげて、その間にコックを設け、実験装置内に入れる。実験装置の外側の壁は断熱壁で作られ、水が入れられ、容器は水につかっている。始め、コックを閉じた状態で、容器Aに密度の薄い気体を入れ、容器Bを真空にしておく。水温を θ とし、装置内は熱平

¹理想気体に関する Joule の法則と呼んでいる教科書もある。[3]

衡状態にある。次に、コックを開き、暫くして熱平衡状態に達した後に装置内の水温を測定したところ、水温は θ のまま変化がなかった。以上が実験の概要である。

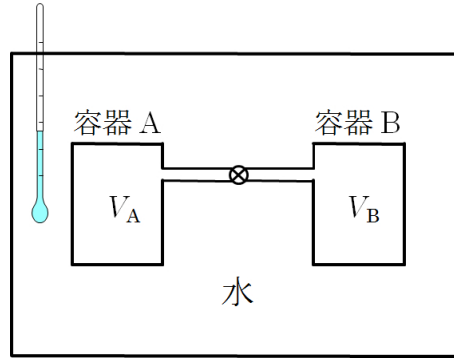


図 3.1: Joule の実験を示すための実験概略図

ここで、始めに容器 A に入っていた気体に着目して、この気体を「系」と考える。この系は閉じた系であるので、モル数の変化はない。また、この系の内部エネルギー U は、温度 θ と体積 V の関数として、

$$U = U(\theta, V) \quad (3.2)$$

である。コックを開くと、系の体積は V_A から $V_A + V_B$ に変化するが、このとき、水温の温度変化がないので、系と水との間で熱の授受が行われていることはない。また、系は外側から仕事もされていない。熱力学第 1 法則を表している式 (2.12) において、右辺の値はゼロということになる。従って、内部エネルギーの変化もゼロであるからコックを開く前の系の内部エネルギーとコックを開いた後の内部エネルギーの間には、

$$U(\theta, V_A) = U(\theta, V_A + V_B) \quad (3.3)$$

という関係が成立していることになる。この式は、「温度が同じであれば、体積が違っていても内部エネルギーは同じである」という内容であるので、理想気体の内部エネルギーは体積に依存しないで温度だけの関数ということになる。

精度を上げた同様の実験を行うと、現実的には温度変化があるが、理想気体に近づければ近づける程温度変化が小さくなる。このことを踏まえて、関係式 (3.1) を理想気体の性質の1つと結論づける（実際に、熱力学の体系からこの関係式は演繹的に証明され、理想気体の性質の1つであることが確実なものとなる）。

3.2 マイヤーの関係式

前章の熱容量における一般的な関係式 (2.22) が、理想気体の定圧条件でどのようなになるかを考えてみる。まず、ジュールの実験の帰結によって、式 (3.1) が成立しているので、理想気体の熱容量に関する一般的な関係式は次のようになる。

$$C = \frac{d'Q}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + p \left(\frac{dV}{d\theta} \right)_{\text{process}} \quad (3.4)$$

右辺第1項は、式 (2.23) からわかるように、定積熱容量に他ならない。また、右辺の最後は定圧過程なので、

$$\left(\frac{dV}{d\theta} \right)_{\text{process}} = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p \quad (3.5)$$

理想気体の状態方程式からこの微分量は計算できるので、それを計算すると、式 (3.4) は、次のようになる。

$$C_p = C_V + nR \quad (3.6)$$

また、1モル当たりの理想気体であれば、

$$c_p = c_V + R \quad (3.7)$$

である。ここに、式 (3.6) や (3.7) は、マイヤーの関係式 (Mayer's relation) と呼ばれている。²

なお、理想気体の場合、定積モル比熱や定圧モル比熱は温度に因らずに一定であることが知られている。このことは、理想気体の性質の1つとして憶えておくと良い。³

²マイヤーは、本書のように導いたわけではない。興味のある読者は、戸田盛和著「物理入門コース熱・統計力学」岩波書店の一読をお薦めする。

³この理想気体の性質のことをルニョーの法則 (Regnault's law) と呼ばれることがある。

3.3 理想気体の定積過程

系の体積が一定の下で行われる過程を、定積過程 (isochoric process) 或いは等積過程 (isochoric process) と言う。このとき、系は外から仕事をされないで、熱力学第1法則は、

$$dU = d'Q \quad (3.8)$$

となり、外から与えられた熱の量だけ系の内部エネルギーは増大することになる。

3.4 理想気体の定圧過程

系の圧力が一定の下で行われる過程を、定圧過程 (isobaric process process) 或いは等圧過程 (isobaric process process) と言う。図3.2は、始めに系が状態A (圧力及び体積がそれぞれ、 p_A 及び V_A) にあり、定圧過程を行って、状態B (圧力及び体積がそれぞれ、 p_A 及び V_B) に変化する様子を $p-V$ 図として示したものである。

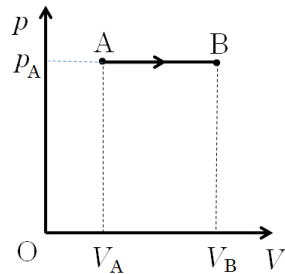


図 3.2: 定圧過程を示す $p-V$ 図

この過程により、系の体積は V_A から V_B に増大した。この過程において、系が外からされた仕事 $d'W$ は、

$$d'W = p_A (-dV) \quad (3.9)$$

と表すことができるので、体積の関数として、その体積を V_A から V_B まで積分すれば、トータルとして系が外からされた仕事 W を求めることができる。即ち、

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p_A dV \quad (3.10)$$

である。なお、定積過程なので、 p_A は定数として積分の外に出せ、

$$W = -p_A(V_B - V_A) \quad (3.11)$$

となる。この値は、図 3.2 において、点 A と点 B を結ぶ直線と、点 A、点 B から横軸までの 2 つの垂線と、横軸とで囲まれた部分の面積（長方形の面積）にマイナスの符号を付けたものと同じである。今、 $V_A < V_B$ なので、系の体積は増大する過程であり、この場合系は外から負の仕事をしたことになる（系は外に仕事をしたことになる）。なお、逆の過程の場合、仕事の値は正となり、系は外から正の仕事をしたことになる。

問い 1 モルの理想気体を定圧で 18°C から 20°C まで加熱するのに要する熱量を求めよ。そのうちの何%が膨張に使われるか。ただし、この理想気体の気体定数は $8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 、定圧モル比熱を $28.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ とする。

3.5 理想気体の等温過程

系の温度が一定の下で行われる過程を、定温過程 (isothermal process) 或いは等温過程 (isothermal process) と言う（等温過程と呼ぶ場合が多い）。図 3.3 は、始めに系が状態 A（圧力及び体積がそれぞれ、 p_A 及び V_A ）にあり、等温過程を行って、状態 B（圧力及び体積がそれぞれ、 p_B 及び V_B ）に変化する様子を $p-V$ 図として示したものである。グレーで示された面積は、この過程において系が外にした仕事であることは、仕事の定義と前節の図の説明から理解される。ここでは、実際に系が外にした仕事 $-W$ は、

$$-W = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (3.12)$$

である。積分の中の圧力 p は、この過程において常に変化しているので、体積 V の関数として表すことによって積分計算が行われる。 n モルの理想気体の状態方程式から

$$p = \frac{nR\theta}{V} \quad (3.13)$$

であるので、式 (3.12) は、次のように計算される。

$$\begin{aligned} -W &= nR\theta \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV \\ &= nR\theta \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \quad (3.14)$$

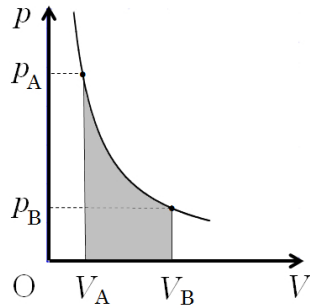
理想気体の内部エネルギーは、ジュールの実験の帰結から温度だけの関数なので、等温過程において内部エネルギーの変化はない。

$$\begin{aligned} \int dU &= \int d'W + \int d'Q \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

従って、系が外から与えられた熱 Q は、系が外にする仕事 $-W$ と同じ値となり、図 3.3 におけるグレーの面積は、系が外から与えられた熱の量でもある。

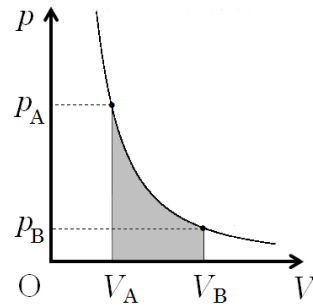
$$Q = nR\theta \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (3.16)$$

なお、逆の過程で系の体積が V_B から V_A に圧縮された場合、系は熱を外に出す（発熱する）ことになる。

図 3.3: 等温過程を示す $p - V$ 図

3.6 理想気体の断熱過程

系が外部との熱のやり取りを行わないで行われる過程を、断熱過程 (adiabatic process) と言う。図 3.4 は、始めに系が状態 A (圧力及び体積がそれぞれ、 p_A 及び V_A) にあり、断熱過程を行って、状態 B (圧力及び体積がそれぞれ、 p_B 及び V_B) に変化する様子を $p - V$ 図として示したものである。グレーで示された面積は、この過程において系が外にした仕事である。断熱過程では、熱力学第 1 法則において $d'Q = 0$ であるから、系が外にした仕事は、系の内部エネルギーの減少分に等しい。逆に、系が外から断熱的に仕事をされれば、その分だけ系の内部エネルギーは増える。

図 3.4: 断熱過程を示す $p - V$ 図

次に、断熱過程で成立する関係を数式で求める。理想気体の断熱過程では、理想気体の状態方程式、ジュールの実験の帰結、及び熱力学第1法則の3つの関係式が成立している。理想気体の状態方程式は、 $pV = nR\theta$ であるが、過程における変化の式に変えておく。即ち、 $(p + dp)(V + dV) = nR(\theta + d\theta)$ から $pV = nR\theta$ を引いて、変化の2次以上の微分量を無視すると、

$$p dV + V dp = nR d\theta \quad (3.17)$$

となる。これが、理想気体における状態変化の際の状態変数間の関係式である。次に、ジュールの実験の帰結より、内部エネルギーは温度だけの関数であるから、全微分表示をすれば、

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta \\ &= C_V d\theta \end{aligned} \quad (3.18)$$

が成立する。最後に、断熱条件 $d'Q = 0$ を考慮すると、熱力学第1法則は

$$dU = -p dV \quad (3.19)$$

となる。以上3つの関係式が出てきたが、3つの状態変数の変位と内部エネルギーの変位の合計4つの変数が存在している。従って、これら3つの関係式からは、1つの関係式を得ることができる。まず、式(3.18)と式(3.19)から、次のような関係式を得られる。

$$C_V d\theta = -p dV \quad (3.20)$$

dp と dV の 2 変数の関係にするために、この $d\theta$ を式 (3.17) に代入すれば、

$$\left(1 + \frac{nR}{C_V}\right) p dV + V dp = 0 \quad (3.21)$$

となる。ここで、両辺を pV で割り、マイヤーの関係式 $nR = C_p - C_V$ を考慮すると、

$$\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (3.22)$$

が成立する。ここで、定圧熱容量と定積熱容量の比は、定圧モル比熱と定積モル比熱の比と同じであり、この比のことを、比熱比と言う。この比熱比は一般にギリシャ文字の γ で表される。即ち、

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} \quad (3.23)$$

式 (3.22) を比熱比で表し、積分をすれば、

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{const.} \quad (3.24)$$

となる。ここに、 const. は定数を表す。対数の公式を使うと、この式は

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (3.25)$$

と表現できる。この関係式のことをポアソン (Poisson) の式であるとか、ポアソン (Poisson) の法則などと呼ばれている。式 (3.25) は、圧力と体積での関係であるが、理想気体の状態方程式を考えれば、圧力と温度、或いは圧力と温度の関係式にもなる。

$$p^{1-\gamma} \theta^\gamma = \text{const.} \quad (3.26)$$

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (3.27)$$

これらは、全てポアソン (Poisson) の式と呼ばれている。

問い 0°C の理想気体に圧力をかけ、断熱的に体積を 100 分の 1 に圧縮したとき、温度はどうなるか。ただし、比熱比 $\gamma = 1.5$ とする。

等温過程の図 3.3 と断熱過程の図 3.4 は、曲線の形状が似ているように感じる人もいるかと思われる。実際には、 $p - V$ 図の同じ点（同じ状態）における 2 つの曲線の傾きの絶対値は、必ず断熱過程の方が大きい。ここで、それを証明しておく。

今、 $p - V$ 図の任意のある点（ある状態）を (V_A, p_A) とする。 p を V の関数と考えるとき、等温曲線の導関数は、

$$\frac{dp}{dV} = -pV^{-1} \quad (3.28)$$

であり、断熱曲線の導関数は、

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma pV^{-1} \quad (3.29)$$

である。ここで、これら 2 つの式の p 及び V に、それぞれ p_A 及び V_A を代入し、比熱比 γ はマイヤーの関係式から 1 より大きいので、傾きの絶対値は断熱曲線の方が大きいことがわかる。

問い式 (3.28) と式 (3.29) を導きなさい。

第4章 熱力学第2法則

これまで、熱力学に関して、そのマクロなものを見方を力学と比較しながら強調し、マクロな現象論における系のエネルギーを中心にして考えてきた。そこでは、系の変化は基本的に準静的に扱われてきた。本章では、系の変化の方向性に関するマクロな立場の基本法則（熱力学第2法則）が示される。不可逆現象に対する現象論的なアプローチを理解する。

4.1 不可逆現象

本書の熱力学のスタートの議論に戻って考えてみる。ビーカーに水を入れて、そこに青インクを一滴たらず状況において、インクの青色が水全体に拡散して広がっていくことを、我々は経験的に知っている。そして、やがて平衡状態になる。しかし、一度平衡状態に達すると、どこかに青インク分子が局在して、ビーカーの中の一部分だけが濃くなるような現象を見たことはない。

図4.1は、同じ体積の2つの部屋の各々に、同じ量の異なる分子を入れ、ある瞬間に間の仕切りを取り除いた際に2種類の分子が混ざり合う様子を示しているが、左から右への変化は経験しているが、仕切りを取り除いた後に、右から左への状況が生じることを経験したことがない。

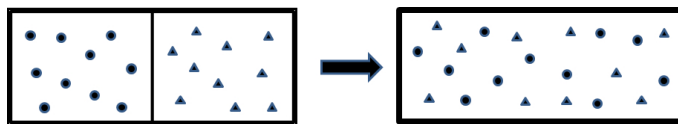


図 4.1: 2種類の分子が混ざり合う際の方向性を説明するための図

温度に関しても同様である。図4.2は、2つの全く同量の同じ物質に対

して、一方を高温にして、もう一方を低温にくっつけると、時間の経過と共に2つの部分は全く同じ温度になることを我々は経験しているが、逆に、右側のように同じ温度であったものが、時間の経過と共に、片方が高温に、もう片方が低温になるようなことを経験したことがない。

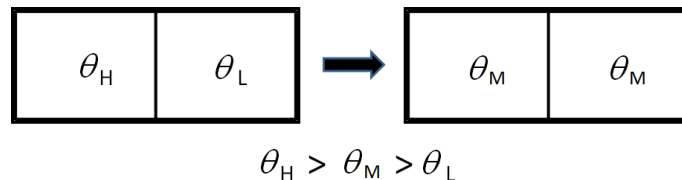


図 4.2: 温度に関する方向性を説明するための図

以上、3つの典型的な現象を示したが、このような現象は不可逆現象 (irreversible phenomena) と呼ばれる。系の状態間の変化に着目した言葉として、不可逆過程 (irreversible process) とも呼ばれる。生命は、「生まれてから成長し、やがて衰えて死ぬ、」という正に不可逆現象であり、自然現象をマクロ的に眺めるとき、不可逆現象は当たり前のことと、我々はほぼ無意識的に感じている。熱力学は、マクロな現象論であるから、このような基本的と思われる法則をその体系の中に入れなければならない。実際に熱力学では、この現象の方向性に関する法則を学問の基本法則に選んで「熱力学第2法則」として記述している。

4.2 熱源

熱源とは、熱容量の非常に大きく、その系において熱の授受を行っても温度の変化のない仮想的物体を指す。熱源は、種々の熱現象を説明する際に、系へ熱を与えたり、系から熱を受け取ったりする役割を担っている。図 4.3 の四角で囲まれた部分が熱源を示し、しばしば熱源の温度が記される。図中、円の中に C と描かれたものは、熱機関であり、サイクル (循環過程) が行われることを表している。図は、熱源から Q の熱を受け取った熱機関によって外部に仕事 \mathfrak{W} が行われる様子を表しているものである。

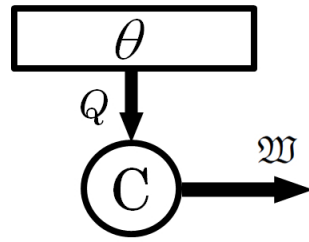


図 4.3: 熱源や熱機関、及び熱の流れを示す図

4.3 熱力学第2法則の代表的な2つの表現

熱力学第2法則 (second law of thermodynamics) は、現象の不可逆性に関する熱力学上の基本法則であるが、幾つかの表現がある。ここでは、まず一般的に使用されることの多い2つの表現 (トムソンの原理 (Thomson's principle)¹とクラウジウスの原理 (Clausius' principle)) について記述する。²まず、トムソンの原理であるが、次のような表現である。

- トムソンの原理：「1つの熱源から正の熱を受け取り、これを全て仕事に変える以外に、他に何の変化も起こさないようにするサイクルは存在しない。」

これは、正に図 4.3 に示すような状況で、 $Q = W$ を満たすような熱機関は存在しないことを言っている。次に、クラウジウスの原理であるが、次のような表現である。

- クラウジウスの原理：「1つの系がサイクルを行って、低温の熱源から熱を受け取り、それを高温の熱源に与え、その際に他に何の変化も起こさないようにすることはできない。」

¹ケルビンの原理とも言われるが、トムソンとケルビン卿 (Lord Kelvin) は同人物。ケルビンは、スコットランドのグラスゴー大学内を流れている小川の名前に由来。

²これらの表現が、不可逆現象とどのようにつながっているのか、わかりにくいかも知れないが、まずはニュートンの運動の3法則をまず受け入れて力学を学習するように天下りの受け入れて欲しい。

この原理は、図4.4を利用して説明すると、「系がサイクルを行って、その際に低温の熱源から Q という熱を系が受け取って、それと同じ量の Q を高温の熱源に与え、それ以外に系は外へ仕事を行わないし、系に対して外から仕事も行われない、³ という状況はあり得ないということである。

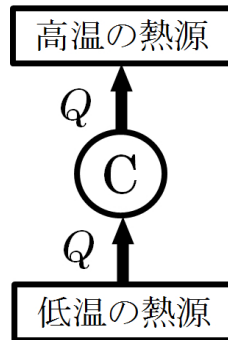


図 4.4: クラウジウスの原理を説明するための図

問いトムソンの原理とクラウジウスの原理が等価（必要十分条件）であることを証明しなさい。

4.4 熱機関とその効率

図4.5は、2つの熱源から成る熱機関の熱の流れを示している。ここに、 $\theta_1 < \theta_2$ であり、上側の熱源は高温の熱源で、下側の熱源は低温の熱源である。熱機関とは、一般に高温の熱源から熱を受け取り（ここでは、 Q_2 ）、外に仕事をして、トムソンの原理から熱を全て仕事にすることはできないから、その余った熱が自然に排出される。その熱は、クラウジウスの原理に従うかのように³、熱機関（対象としている系）が熱を受け取った

³外にした仕事を全て熱に変える機関を考え、この機関と初めに外に仕事をしたサイクルを併せた機関を、一つの別の熱機関のサイクルと考えられるから、そこで発生した熱（初めのサイクルで余った熱も含む）は初めに熱を与えられた熱源よりも温度の高い熱源へ移動することはクラウジウスの原理から不可能である。従って、外にした仕事を熱に変えなかったとしても、初めのサイクルにおける余った熱は、初めに与えられた熱源よりも温度の高い熱源へ移動することはあり得ない。

高温の熱源よりも低い温度の熱源へ与えられる。

2つの熱源からなる熱機関の効率は、一般にギリシャ文字の η で記述され、熱機関が高温の熱源から与えられた熱をどれだけ外にする仕事に変えられるかの割合で示される。熱機関の効率を図4.5の記号で定量化すると、

$$\eta = \frac{\mathfrak{W}}{Q_2} \quad (4.1)$$

となる。ここで、エネルギー保存により、

$$Q_2 = \mathfrak{W} + Q_1 \quad (4.2)$$

であるから、

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4.3)$$

とも表すこともできる。

一般の熱機関では、2つの熱源とやり取りしているのではない。様々な温度の熱源と熱の授受を行っている。正確に言えば、温度は実数で表現されるので、無限の熱源とやり取りしていることになる。一般の熱機関における効率は、全ての熱源から与えられる熱の内、どれだけ外への仕事に変えられるかの割合で定義される。

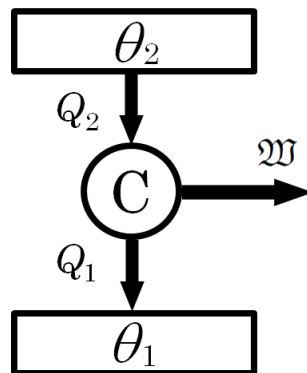


図 4.5: 熱効率を説明するための図

4.5 第2種永久機関

熱を100%の効率で仕事にするような熱機関は、**第2種永久機関**と呼ばれる。⁴勿論、トムソンの原理からそのような熱機関はあり得ないのであるから、第2種永久機関はあり得ない。このことから、熱力学第2法則として、「第2種永久機関は存在しない」という表現が用いられることもある。熱力学第2法則のこの表現のことを、オストヴァルト (Ostwald) の原理と言う。

永久機関に関してまとめると、第1種と第2種があったが、第1種は熱力学第1法則（エネルギー保存則）に反していて、第2種は熱力学第2法則に反している熱機関である。

⁴熱機関で発生した熱を再びその熱機関で高温の熱源として利用しようとする考え方。

第5章 理想気体のカルノーサイクル

熱力学の第2法則の1つの表現であるトムソンの原理によれば、あるサイクル（循環過程）によって、一定の温度に保たれる1つの熱源から熱を取り出して、これに相当する正の仕事を外に向かって行い、それ以外の変化を残さないようにすることは不可能である。従って、1つの熱源から熱を取り出して外部に正の仕事をするようなサイクルを行うためには、少なくとも、もう1つの熱源が必要である。2つの熱源から成るサイクルを考えると、2つの等温過程（ $p-V$ 図では双曲線となる）以外に、それら2つの等温過程を結びつける過程が必要である。今、3つ以上の熱源は考えないのであるから、結びつける過程としては、断熱過程を考慮することが自然である。そこで、系のある状態から出発し、i) 等温膨張過程、ii) 断熱膨張過程、iii) 等温圧縮過程、iv) 断熱圧縮過程を経て元の状態に戻るサイクルが考えられる。一般的に、このサイクルのことをカルノーサイクルと呼ぶ。¹カルノーサイクルは可逆サイクルなので、逆にたどる場合、逆のカルノーサイクルと呼んでいる。²

カルノーサイクル、特に理想気体のカルノーサイクルは、熱力学の体系を構築するのに非常に有用なサイクルなので、ここでは1章をこのサイクルの説明に充てることにする。

5.1 理想気体のカルノーサイクル

本節では、理想気体のカルノーサイクルの各過程において、系が外部にする仕事を考え、1サイクルでどのようなことが起こっているのかを議論していく。

¹カルノーとは、19世紀初頭ナポレオンの時代に熱機関の研究を行ったフランスの研究者の名前（Sadi Carnot）。

²逆のカルノーサイクルは、冷蔵庫や暖房機として機能し得るサイクルである。実際に、カルノーの冷凍機という名称で知られている。

図 5.1 を見てほしい。この $p-V$ 図の中の A の状態を始めの状態とする。この A の状態の圧力、体積、温度などをそれぞれ、 p_A 、 V_A 、 θ_A と記述することにする。まず、A の状態から B の状態まで、等温膨張過程を行う。次に、B の状態から C の状態まで、断熱膨張過程を行う。引き続き、C の状態から等温圧縮過程を行う。D の状態はどこにあるのか、わからないが、最後の過程として断熱圧縮過程を行ったとき、A の状態に戻る地点を D の状態とする。即ち、A の状態から断熱膨張を行ったときにできる $p-V$ 図上の曲線と、C の状態からの等温曲線の交差点を D の状態とする。

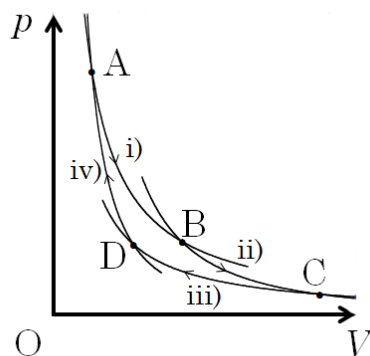


図 5.1: カルノーサイクルの $p-V$ 図

この操作に関して具体的なイメージを持つために、図 5.2 を描いてある。2つの熱源の温度を、 θ_1 と θ_2 ($\theta_1 < \theta_2$) とし、始めに θ_2 の熱源とシリンダーを接触させながら、シリンダー内の温度が一定を保つようにして内部に入れた理想気体を膨張させる。その際、熱源と接していない部分は断熱材で覆い、熱源と接している部分以外での熱の出入りはないようにする。次に、 θ_2 の熱源を断熱材と取り替えて、B の状態から C の状態まで断熱的に膨張させる。C の状態になったら、今度は θ_1 の熱源と取り替えて、D の状態までシリンダーの温度が一定に保つように圧縮させる。D の状態になったら、熱源を再び断熱材に取り替えて、A の状態まで断熱圧縮させる。

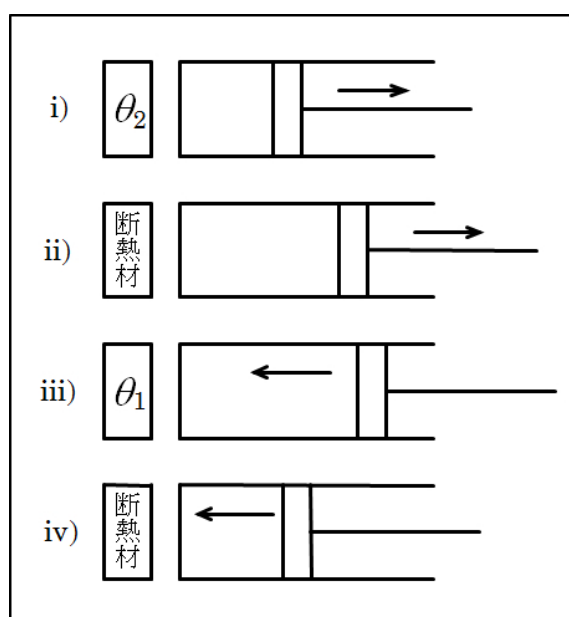


図 5.2: カルノーサイクルの具体的なイメージ

なお、 n モルから成る理想気体であることを考慮して次の関係が成立している:

$$p_A V_A = nR\theta_A, \quad (5.1)$$

$$p_B V_B = nR\theta_B, \quad (5.2)$$

$$p_C V_C = nR\theta_C, \quad (5.3)$$

$$p_D V_D = nR\theta_D, \quad (5.4)$$

$$\theta_2 = \theta_A = \theta_B, \quad (5.5)$$

$$\theta_1 = \theta_C = \theta_D. \quad (5.6)$$

ここで、図 5.1 におけるグラフの傾きに関して確認しておく必要があるだろう。まず、等温過程においては、

$$p = nR\theta V^{-1} \quad (5.7)$$

が成立し、断熱過程においてポアソンの式が成立するので、 k を定数として、

$$p = k \times V^{-\gamma}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1 \quad (5.8)$$

が成立している。また、マイヤーの関係式から、比熱比 γ は必ず 1 より大きい。これら 2 つの式を V で微分すれば、それぞれ、式 (3.28) 及び式 (3.29) が得られるので、 $p-V$ 図の 1 点におけるグラフの傾きの大きさは断熱曲線の方が等温曲線よりも必ず大きくなることがわかる。従って、図 5.1 のようなグラフの形状になることは納得できるであろう。

それでは、いよいよ、具体的にカルノーサイクルの 4 つの過程において、系が外にする仕事に関して議論していこう。なお、これまで、力学において系を中心にして記述する関係から、系が外部からされる仕事を W と記述してきたが、ここでは、系が外部にする仕事をよく利用するので、それをこれまでの W と区別して、 \mathfrak{W} と記述することにする。従って、

$$\mathfrak{W} = -W \quad (5.9)$$

の関係であることに注意して欲しい。

i) 状態 A から状態 B までの等温膨張過程

系が外にする仕事を \mathfrak{W}_{AB} とおくと、式 (3.12) から (3.14) までの議論により、

$$\mathfrak{W}_{AB} = \int_A^B p dV = nR\theta_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (5.10)$$

となる。状態 B の体積の方が状態 A の体積より当然大きいので、この式の値は正である。即ち、系は外に式 (5.10) の値だけ仕事をす。ここに、等温過程であるから、内部エネルギーの値は変わらないので、熱力学第 1 法則の関係式は、

$$0 = d'W + d'Q \quad (5.11)$$

であり、外から供給された熱に相当するエネルギーの分だけ、系は外に仕事をしている。即ち、この間に系が外から得た熱を Q_{AB} とすると、

$$Q_{AB} = \mathfrak{W}_{AB} = nR\theta_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0 \quad (5.12)$$

ということになる。

ii) 状態 B から状態 C までの断熱膨張過程

熱力学第 1 法則

$$dU = d'W + d'Q \quad (5.13)$$

において、右辺第2項はゼロであるから、系が失う内部エネルギーの分だけ、系は外に仕事をするようになる。また、理想気体の場合、内部エネルギーはジュールの実験の帰結から温度だけの関数と考えてよいので、全微分で展開した結果、次のような関係式も成立している:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta = C_V d\theta. \quad (5.14)$$

なお、 C_V は定積熱容量である。以上を考慮して、 \mathfrak{W}_{BC} を求めると、

$$\begin{aligned} \mathfrak{W}_{BC} &= \int_B^C p dV = \int_B^C (-dU) \\ &= -C_V \int_B^C d\theta = C_V(\theta_2 - \theta_1) \end{aligned} \quad (5.15)$$

となる。 $\theta_2 - \theta_1 > 0$ なので、系は外に仕事をするのが定量的に確認される。また、この値だけ、系の内部エネルギーは減少する。

iii) 状態 C から状態 D までの等温圧縮過程

この過程の考え方や計算方法は、i) の場合と全く同じであるので、次のようになる:

$$Q_{CD} = \mathfrak{W}_{CD} = \int_C^D p dV = nR\theta_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0. \quad (5.16)$$

ここに、この式の値が負であるのは、 $V_D < V_C$ であるからである。即ち、系は外から仕事をされ、その仕事に相当するエネルギーを熱として低温の熱源に放出している。

iv) 状態 D から状態 A までの断熱圧縮過程

この過程の考え方や計算方法は、ii) の場合と全く同じであるので、次のようになる:

$$\begin{aligned} \mathfrak{W}_{DA} &= \int_D^A p dV = \int_D^A (-dU) \\ &= -C_V \int_D^A d\theta = -C_V(\theta_2 - \theta_1) < 0 \end{aligned} \quad (5.17)$$

ここに、この式の値が負であるのは、 $\theta_2 - \theta_1 > 0$ であるからである。即ち、系は外から仕事をされ、その仕事に相当するエネルギーを、この過程では系の内部エネルギーの増分としている。

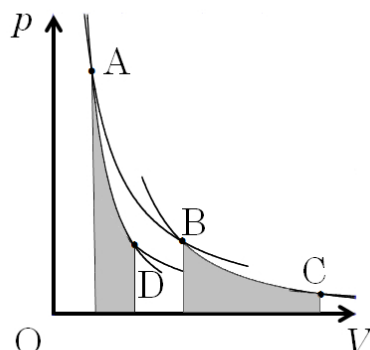


図 5.3: カルノーサイクルの断熱過程において系が外にする仕事

ここで、式(5.15)と式(5.17)は、符号が反対で全く同じ大きさの値であることがわかる。即ち、断熱膨張過程で系が外にした仕事と、断熱圧縮過程で系が外からされた仕事は全く等しいということがわかる。別の見方を示すと、断熱過程の長さがどのようであっても、 $p-V$ 図描いたとき、図5.3のグレーで塗りつぶされている2つの面積は等しいということになる。

以上の計算結果から、理想気体のカルノーサイクルを1サイクル行った場合、系が外にする仕事 \mathfrak{W} は、2つの等温過程の仕事の収支ということになるので、次のようになる:

$$\begin{aligned}\mathfrak{W} &= \mathfrak{W}_{AB} + \mathfrak{W}_{DA} \\ &= nR\theta_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + nR\theta_1 \ln \frac{V_D}{V_C}\end{aligned}\quad (5.18)$$

$$= nR\theta_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - nR\theta_1 \ln \frac{V_C}{V_D}\quad (5.19)$$

ここに、(5.19)は、(5.18)の第2項の対数の分母と分子を入れ替えた代わりに第2項の符号をマイナスにしたものである。この \mathfrak{W} の値は、グラフを考えれば、丁度4つの過程を示した曲線で囲まれた部分の面積を表しているので、正の値である。このことは、カルノーサイクルが外に仕事をしていることを表している。状態Aから逆の過程をたどると、即ち

逆のカルノーサイクルの場合、4つの過程の積分区間が各々の過程でカルノーサイクルの場合と逆になるので、大きさが等しく符号がマイナスとなる。逆のカルノーサイクルは外から仕事をされるサイクルであることを示している。

ここで、式 (5.18) 或いは式 (5.19) を更に整理するために、ポアソンの式を考えてみる。状態 B と状態 C、また、状態 A と状態 D は、それぞれ同じ断熱過程なので、ポアソンの関係式が成立している。これを式で示すと次のようになる。

$$p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma \quad (5.20)$$

$$p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma. \quad (5.21)$$

この関係式を、温度と体積の間の関係のポアソンの式にすると、次のようになる：

$$\theta_2 V_B^{\gamma-1} = \theta_1 V_C^{\gamma-1} \quad (5.22)$$

$$\theta_2 V_A^{\gamma-1} = \theta_1 V_D^{\gamma-1}. \quad (5.23)$$

ここで、式 (5.22) から式 (5.23) を辺々割ると、

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \quad (5.24)$$

となる。従って、

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (5.25)$$

が成立することがわかる。この関係を、式 (5.19) に代入すれば、理想気体のカルノーサイクルの 1 サイクルで系が外にする仕事は、次のように記述することができる：

$$\mathfrak{W} = nR(\theta_2 - \theta_1) \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (5.26)$$

この節の最後に、理想気体のカルノーサイクルを考察した一番重要な結果を導いておく。理想気体のカルノーサイクルは、等温膨張過程において、高温の熱源から Q_{AB} の熱を受け取り、低温の熱源に $-Q_{CD}$ の熱を放出して、外部に \mathfrak{W} の仕事する可逆過程であるが、今、高温から受け取る熱 Q_{AB} を Q_2 、低温の熱源に放出する熱 $-Q_{CD}$ を Q_1 と書き換えると、

Q_2 と Q_1 は、これまでの議論から次のように記述することができる
 がわかる:

$$Q_2 = nR\theta_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (5.27)$$

$$Q_1 = nR\theta_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = nR\theta_1 \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (5.28)$$

式 (5.27) と式 (5.28) を辺々割ると、次のようになることがわかる:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}. \quad (5.29)$$

今後の記述のために、この関係式を、理想気体のカルノーサイクルの帰結と呼ぶことにする。

この節の最後に、理想気体のカルノーサイクルの要点を簡潔にまとめるとすると、次のようになる。式 (5.26)、(5.27)、(5.28) から明らかのように、カルノーサイクルの1サイクルで、

$$Q_2 = W + Q_1 \quad (5.30)$$

が成立していて、系は高温の熱源から式 (5.27) で表現された熱を受け取り、その受け取った熱から式 (5.26) で表現された値の仕事系を外部に行い、残ったエネルギーである式 (5.28) で表現された値を低温の熱源に放出する。ちなみに、熱力学第2法則の表現の一つであるトムソンの原理は1サイクルにおいて、 Q_1 をゼロにすることはできないということである。そして、高温の熱源から受け取った熱量と低温の熱源に放出する熱量の比が、熱源の温度比になっているということが理想気体のカルノーサイクルの大きな特徴である。

問いカルノーの冷凍機において、電源は何に相当し、冷凍機の中の部屋（冷やすものを置く部屋）は何に相当しているかなどを明らかにしながら、仕事及び熱の流れを説明しなさい。

5.2 カルノーの原理と熱力学的温度目盛り

前節で、熱源が1つではケルビンの原理に反してしまうので、2つの熱源を用意した。一般的な実際のサイクルにおいては、2つではなく多

くの熱源と系は熱のやり取りをするが、ここで、2つの熱源からなる一番シンプルなサイクルの組み合わせを足し合わせることによって、どんなに多くの熱源とやり取りしている系も再現することができることを理解し、確認して欲しい。即ち、2つの熱源と系との間の熱のやり取りは一番基本的な熱のやり取りの単位と考えてよい。カルノーサイクルの場合は、1サイクルで2つの熱源以外使わない一番基本的な熱のやり取りの単位であると同時に、それが熱機関としても機能しているサイクルである。この節では、カルノーサイクルの帰結を利用することによって、物質に依存しないで温度が定義できることを示していく。これまで経験的な温度を利用してきたが、その目盛りは物質によって一定である保障はなかったが（例えば気体の熱膨張の仕方は気体ごとに厳密に同じであるとは考えにくい）、カルノーサイクルの帰結によって、物質の種類に依らない温度を定義することが可能となる。この温度目盛りのことを、**熱力学的温度目盛り**という。

今、2つの熱源で1サイクルが可能な系を考えてみる。多くの熱源からなる1サイクルの部分として2つの熱源からなる単位を取りだしたものと考えて差し支えない。図5.4の左の図は、その様子を示したダイアグラムである。1サイクルで高温 θ_2 の熱源から Q'_2 の熱を取りだし、外に仕事 \mathfrak{W} を行って、低温 θ_1 の熱源に Q' に熱を放出する。この1サイクルが可逆サイクルであるかどうかはまづは問わない。

次に、この系が1サイクルを行う間に外にした仕事 \mathfrak{W} を利用して、同じ2つの熱源間で理想気体での逆のカルノーサイクルを行わせることを考える。理想気体のカルノーサイクルの仕事は、式(5.26)から明らかのように、2つの温度差と理想気体のモル数などで決めることができるから、 \mathfrak{W} と θ_2 と θ_1 で働かせる理想気体の逆のカルノーサイクルは存在する。この逆のカルノーサイクルを1サイクル働かせて、低温 θ_1 の熱源から Q_1 の熱を受け取り、高温 θ_2 の熱源に Q_2 の熱を放出させる。

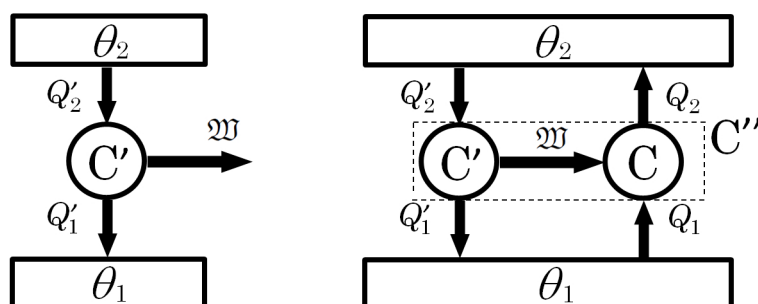


図 5.4: 可逆サイクルと不可逆サイクルの効率の関係を示すためのダイアグラム

上記2つの段落の記述は、「一般のサイクルを1サイクル行い、そのサイクルで外にした仕事を利用して、引き続き理想気体の逆のカルノーサイクルを1サイクル働かせる。」とまとめて言い直すことができる。図5.4の右の図はその状況を表したダイアグラムである。ここで、初めの1サイクルと逆カルノーサイクル1サイクルを足し合わせたものを、別の系の1サイクルと見なすことも可能である。そのときには、初めのサイクル、初めのサイクルが外にした仕事、逆のカルノーサイクルが外からされた仕事、及び逆のカルノーサイクルという4つの事象が、一つの別のサイクルと見なされる（図5.4の右の図において点線で囲まれた部分を差し、 C'' と呼ぶことにする）。この別のサイクル C'' では、系は外に仕事はしないことを確認して欲しい。

ここで、この C'' の1サイクルに関して考察する。

i) $Q_1 > Q'_1$ の場合

このときには、熱力学第1法則から $Q_2 > Q'_2$ となる。従って、1サイクルにおいて、低温の熱源から $Q_1 - Q'_1$ の熱を取り出して、 $Q_2 - Q'_2$ の熱を高温の熱源にはき出したことになる。しかも、それ以外に、系の外側には何ら変わったことはない。このような1サイクルはクラウジウスの原理からあり得ない。理想気体の逆のカルノーサイクルは存在するサイクルであるので、初めのサイクルが存在しないサイクルであることを意味している。

ii) $Q_1 < Q'_1$ の場合

このときには、熱力学第1法則から $Q_2 < Q'_2$ となる。従って、1 サイクルにおいて、高温の熱源から $Q'_2 - Q_2$ の熱源を取り出し、低温の熱源に $Q'_1 - Q_1$ の熱をはき出したことになり、しかも、それ以外に系の外側には何ら変わったことはない。このようなサイクルを逆の過程でたどると i) の場合となつてクラウジウスの原理に反する。従って、この場合のサイクルは、不可逆なサイクルであることになる。逆のカルノーサイクルは可逆サイクルであるので、初めのサイクルは不可逆サイクルであることを意味している。

iii) $Q_1 = Q'_1$ の場合

このときは、熱力学第1法則から $Q_2 = Q'_2$ となる。この場合、このようなサイクルを逆にたどることも可能である。逆のカルノーサイクルは可逆サイクルであるので、初めのサイクルが可逆であることを意味している。

サイクルは可逆サイクルと不可逆サイクルの2種類しかないから、可逆サイクルであれば、 $Q_1 = Q'_1$ 且つ $Q_2 = Q'_2$ 。不可逆サイクルであれば、 $Q_1 < Q'_1$ であり、 $Q_2 < Q'_2$ が成立する。

この議論で重要なことは、初めのサイクルが可逆過程でありさえすれば、それがどのような系であろうが系の種類に依らずに成立していることである。即ち、どのような材料で系が作られていようが、それがカルノーサイクルであろうがなかろうが、それが可逆サイクルでありさえすれば、カルノーサイクルと同じ効率であるということである。更に言えば、理想気体のカルノーサイクルの効率 η は、

$$\eta = \frac{\mathfrak{W}}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (5.31)$$

であり、理想気体のカルノーサイクルの帰結である、式 (5.29) から、

$$\eta = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad (5.32)$$

でもある。2つの熱源の温度が決まれば、可逆サイクルの効率は一定の値に決まるということである。そして、不可逆サイクルでは、 $Q_2 < Q'_2$ であるから、不可逆サイクルの効率を η' とすると、

$$\eta' = \frac{\mathfrak{W}}{Q'_2} < \frac{\mathfrak{W}}{Q_2} = \eta \quad (5.33)$$

が成立し、2つの熱源が決まっている際に、不可逆サイクルの効率は決して可逆サイクルの効率に及ばないことも理解される。

以上をまとめると、「2つの熱源の間に働く可逆サイクルの効率は全て等しく、2つの熱源の温度だけで決まり、不可逆サイクルの効率は必ずこれより小さい」ということになるが、このことをカルノーの原理という。

問い 300 Kと 400 Kの2つの熱源で動く熱機関がある。この熱機関は可逆の熱機関であり、1サイクルで外部に対し 1000 Jの仕事をするという。この熱機関は、400 Kの熱源から1サイクルでどのくらいの熱を吸収するか答えなさい。

カルノーの原理によって、2つの熱源からなる可逆サイクルの熱機関において、その効率を測定すれば、物質に依らない温度を定義することができることになる。例えば、水の氷点を x として、水の沸点を $x + 100$ とし、その2つの温度を熱源として熱機関を動かし効率 η を測定すれば、

$$\eta = 1 - \frac{x}{x + 100} \quad (5.34)$$

の関係から x が求まることになる。この場合は、水の氷点と沸点を 100 等分しているが、熱力学的な温度目盛りを決める場合に、必ずしも 100 等分である必要はない。ただ、100 等分した場合の単位が、現在用いられているケルビンという単位の元々の定義ということになる。³なお、 x の値は 273.15 として知られている。従って、 $0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$ である。100 等分しない場合、ケルビンとは別の単位として記述されることになるが、それも熱力学的な温度目盛りであることに違いない。熱力学的な温度目盛りは、物質の違いに依らないで温度が定義されるということに意義がある。これまで経験的溫度を表す記号として θ を使用してきたが、熱力学的溫度が定義されたので、以後熱力学的溫度を表す記号として T を使用する。ちなみに、溫度という物理量はミクロな理論である力学では一般には使用されず、エネルギーで表現される物理量である。溫度はあくまでもマクロな現象論として現れる物理量であることも把握しておくべきである。

この節の補足として、熱力学的溫度目盛りに関して理論的な捉え方を紹介しておく。まず、カルノーの原理が正しいものであることを認める。

³現在のケルビンの定義は、水の三重点の溫度の 273.16 分の 1 として定義されている。そして、現在では、ケルビンを基にしてセルシウス溫度 ($^\circ\text{C}$) が定義されている。

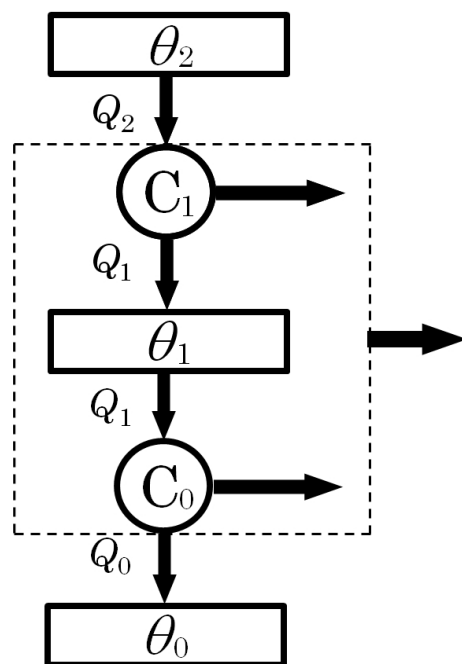


図 5.5:

カルノーの原理から、2つの熱源の温度が決まれば可逆サイクルの効率が決まる。従って、高温の熱源から系が受け取る熱を Q_2 とし、低温の熱源に系がはき出す熱を Q_1 とすると、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \quad (5.35)$$

と記述することができる。次に、図5.5に示すように、3つの熱源の間にカルノーサイクル C_1 とカルノーサイクル C_0 を働かせる。カルノーサイクル C_1 は、 θ_2 の熱源から Q_2 の熱を受け取り、 θ_1 の熱源へ Q_1 の熱をはき出す。カルノーサイクル C_0 は、 θ_1 の熱源から Q_1 の熱を受け取り、 θ_0 の熱源へ Q_0 の熱をはき出す。従って、次のような関係式が成立する:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2), \quad (5.36)$$

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(\theta_0, \theta_1). \quad (5.37)$$

ここで、カルノーサイクル C_1 、 θ_1 の熱源、カルノーサイクル C_0 の部分を一つの別のサイクルと見なすこともできる(図5.5の点線で囲まれた部分)。これも明らかにカルノーサイクルである。従って、このカルノーサイクルに対しては、

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(\theta_0, \theta_2) \quad (5.38)$$

が成立している。式(5.36)、(5.37)、及び(5.38)より、次の関係式成立する:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)}. \quad (5.39)$$

中央の辺には、 θ_0 が含まれていないので、右辺は f とは違う関数の形で

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}. \quad (5.40)$$

が成立するような関数 ϕ が存在している。即ち、 Q_2 と Q_1 の比は、必ず、それぞれの熱源の温度の関数の比となっている必要がある。理想気体のカルノーサイクルを含む可逆サイクルでは、この関数の形が $\phi(x) = x$ という形であったということである。

第6章 クラウジウスの不等式と エントロピーの定義

これまで、現象の不可逆性を記述する熱力学第2法則として、トムソンの原理、クラウジウスの原理が挙げられ、それに基づいて熱力学の体系の説明がなされてきた。本章では、現象の不可逆性に対して、数式でどのように表現されているのかが示される。その数式はクラウジウス (Clausius) の不等式と呼ばれていて、熱力学第2法則を数式化したものとも言われている。

クラウジウスの不等式を基にすると、エントロピー (entropy) という物理量を定義することができる。これは、圧力、体積、温度と並んで、熱力学変数であり、記号 S で表現される。このエントロピーが、平衡系の熱力学において不可逆性を表現していく重要な物理量であることを学習する。

6.1 クラウジウスの不等式

一般の系がサイクルを行うとき、1サイクルの間には2つの熱源ではなく、多数の熱源と接している。このことをダイアグラムで表現すると、図6.1のようになる。このダイアグラムでは、一般的に N 個の熱源があるとして描いてある。これまでは高温の熱源から熱を取り出して低温の熱源にはき出す、或いはその逆の熱の流れだったが、熱源が複数になるので、熱源から系に入ってくる熱の方向に矢印を付けている。実際の熱の流れが逆の時は、熱を表している変数である Q の値が負であると考えればよい。

一般の系の1サイクルは、このように多くの熱源との熱のやり取りをしているが、これらのやり取りは、2つの熱源とのやり取りを足し合わせたものとして考えることができる。例えば、ある時は1番目の熱源と3番目の熱源との間であるとか、またある時は2番目の熱源と4番目の

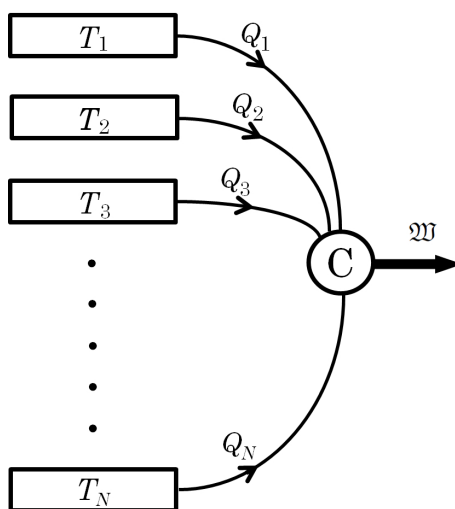


図 6.1:

熱源との間のやり取りを行うと考え、最終的に足し合わせる。勿論、一度使った熱源を何度でも重複して使ってよい。このようにして、温度 T_1 の熱源から出る熱の総和を Q_1 、温度 T_2 の熱源から出る熱の総和を Q_2 、温度 T_3 の熱源から出る熱の総和を Q_3 、 \dots 、温度 T_N の熱源から出る熱の総和を Q_N とする。また、1 サイクルで系が外にする仕事を \mathfrak{W} とする。

一般の系の 1 サイクルを行った後、次に非常に大きな熱源を用意して、一般の系のサイクルに際して各々の熱源が放出したり吸収した熱を大きな熱源との間でやり取りして 1 サイクル行う前の状態に戻すことを考える。この様子を示したのが、図 6.2 である。そのやり取りでは、大きな熱源と各々の熱源との間で、カルノーサイクルを行う。ここでは、熱の流れを大きな熱源から各熱源方向に統一し、各熱源を元に戻すのであるから、温度 T_1 の熱源へ戻す熱を Q'_1 、温度 T_2 の熱源へ戻す熱を Q'_2 、温度 T_3 の熱源へ戻す熱を Q'_3 、 \dots 、温度 T_N の熱源へ戻す熱を Q'_N とする。また、大きな熱源の温度を T とし、この大きな熱源と温度 T_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) の熱源との間で行うカルノーサイクルを、それぞれ C_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) と名付け、大きな熱源から各カルノーサイクル C_i において供給する熱を Q'_i と記述する。また、各カルノーサイクル C_i において外にする仕事を w_i と記述する。 Q_i も Q'_i も負の値であるときは、矢印と反対側に熱が流

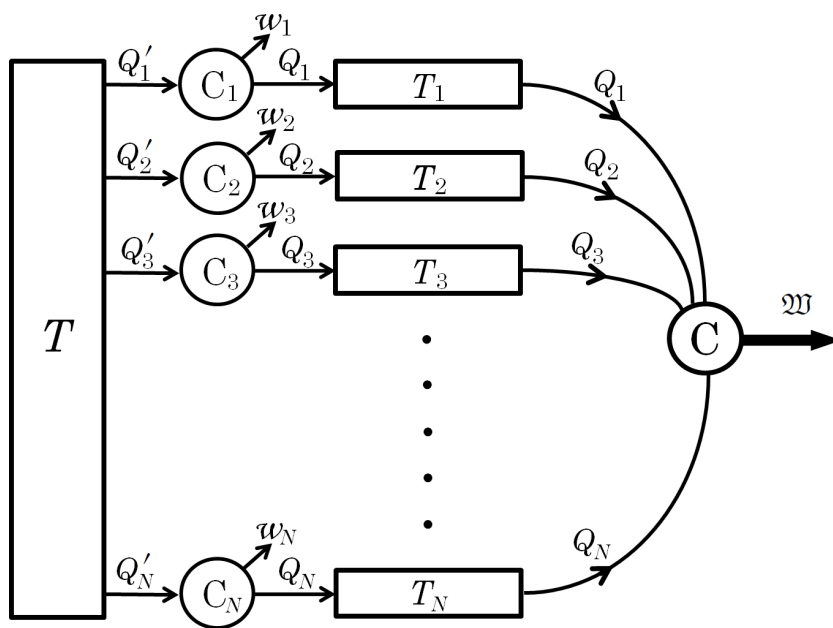


図 6.2:

れていることを意味し、 w_i も負の値であるときは、外から仕事が行なわれることを意味する。

以上のように、一般の系の1サイクルを行い、その後に大きな熱源と各熱源との間でカルノーサイクルを働かせて各熱源を元に戻すと、一般の系の1サイクルと熱源を元に戻すための各カルノーサイクルの和を、1つの1サイクルとみなすことができる。このサイクルのことをここでは、とりあえず「大きなサイクル」と名付けておく。このとき、大きな熱源から各熱源へのカルノーサイクルにおいては、カルノーサイクルの帰結である式 (5.29) より、

$$\frac{T_i}{T} = \frac{Q_i}{Q'_i} \quad (6.1)$$

が成立し、移項しておくとな次のようになる:

$$\frac{Q'_i}{T} = \frac{Q_i}{T_i}. \quad (6.2)$$

また、エネルギーの収支は、初めの一般の系の1サイクルにおいて外にした仕事 \mathfrak{W} と、各熱源を元に戻す際の各カルノーサイクルにおいて、大きな熱源から各熱源へ供給した熱の収支と、その際に各カルノーサイクルが外にした仕事の収支であるので、次のようになる:

$$\sum_{i=1}^N Q'_i = \sum_{i=1}^N w_i + \mathfrak{W}. \quad (6.3)$$

ここで、式 (6.2) の i に関して、1 から N までの和を取ると次のようになる:

$$\frac{1}{T} \sum_{i=1}^N Q'_i = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}. \quad (6.4)$$

ここで、この式の右辺の値に関して分類していく。即ち、

i) $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} > 0$ の場合

式 (6.4) の左辺の値が正の場合である。温度 T は正であるから、 $\sum_{i=1}^N Q'_i$ の値が正となる。すると、式 (6.3) の両辺が正ということになる。「大きなサイクル」を考えると、大きな熱源から $\sum_{i=1}^N Q'_i$ の熱を取りだして、系の外に式 (6.3) の右辺の仕事をしたことになるので、これはトムソンの原理に反する。従って、最初の過程であった $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} > 0$ は成立しないことになる。

ii) $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} < 0$ の場合

式 (6.4) の左辺の値が負の場合である。温度 T は正であるから、 $\sum_{i=1}^N Q'_i$ の値が負となる。すると、式 (6.3) の両辺が負ということになる。「大きなサイクル」を考えると、系の外から式 (6.3) の右辺の絶対値にあたる量の仕事をされて、 $\sum_{i=1}^N Q'_i$ の絶対値にあたる量の熱を大きな熱源に供給したことになる。しかし、その逆のサイクルはトムソンの原理に反してしまいあり得ないので、この場合は不可逆なサイクルである。ところで、各々の熱源を元に戻すときには、各々の熱源は、大きな熱源とカルノーサイクルをしているので、この部分は可逆な過程である。従って、初めの一般の系のサイクルの部分が不可逆であったことになる。

ii) $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$ の場合

式 (6.4) の左辺の値がゼロの場合である。温度 T は正であるから、 $\sum_{i=1}^N Q'_i$ の値がゼロとなる。すると、式 (6.3) の両辺がゼロということになる。従って、大きなサイクルにおいて系が外にする仕事もゼロであり、大きな熱源も元に戻る。従って、全く逆の過程を考えた場合でも、大きな1サイクルで元に戻り、熱力学第2法則に何ら反することはない。即ち、「大きなサイクル」は可逆なサイクルである。ところで、各々の熱源を元に戻すときには、各々の熱源は大きな熱源とカルノーサイクルをしているので、この部分は可逆な過程である。従って、初めの一般の系のサイクルの部分が可逆であったことになる。

以上をまとめると、一般の系が1サイクルを行うとき、温度 T_i の熱源から Q_i の熱を与えられたときに、

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (6.5)$$

という量はゼロか負の値しか取ることができず、ゼロの場合はその系の1サイクルが可逆サイクルであり、負の場合は不可逆サイクルである。これを式で次のように記述した不等式のことを、クラウジウスの不等式という:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (6.6)$$

但し、等号は可逆サイクルを意味する。

これまで熱源の数を N 個にしてきたが、温度が少しずつ異なる多くの熱源を更に細かく分けていけば、無限に近い数となる。そのときに各熱源と交換する熱を $d'Q$ (系に入る方を正とする) とすれば、

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{d'Q}{T} \quad (6.7)$$

と記述することができるので、¹クラウジウスの不等式は、

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (6.8)$$

と記述することができる。ここで、 T はサイクルの途中の各段階で系と接する熱源の温度である。サイクルが可逆になる極限で

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (6.9)$$

となる。式 (6.8) と (6.9) を併せてクラウジウスの不等式という。積分の形式でも、式 (6.6) の形式も、どちらもクラウジウスの不等式と呼んでいる。

6.2 エントロピーの定義

クラウジウスの不等式が示せたので、いよいよエントロピーを定義することができる。図 6.3 を見て欲しい。始めに A という状態にあって、i) と名付けた可逆過程を経て B という状態に至り、続いて ii) と名付けた可逆過程を経て、再び状態 A へ戻るサイクルを行ったとしよう。この 1 サイクルに関して、クラウジウスの不等式を作ると次のようになる:

$$\int_A^{B[i]} \frac{d'Q}{T} + \int_B^{A[ii]} \frac{d'Q}{T} = 0. \quad (6.10)$$

ここに、積分区間の終わりを示すインテグラル記号の上側に括弧を付けて示したのは、その状態に至る経路を示している。次に、同じ系が、始め A という状態にあって、上記と同じ i) と名付けた可逆過程を経て B と

¹積分記号に丸が付いているのは、1 サイクルの積分であることを示しておくためである。

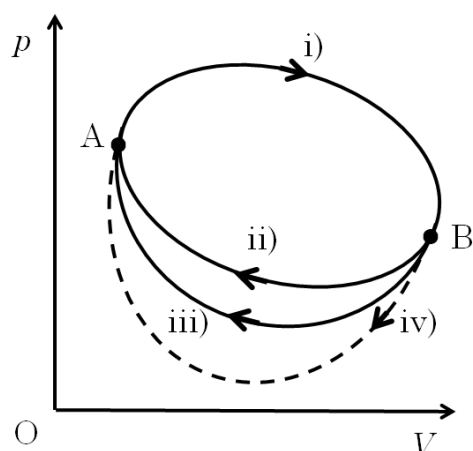


図 6.3:

いう状態に至り、続いて ii) ではなく、新たに iii) という可逆過程を経て再び状態 A へ戻るサイクルを行ったとしよう。この 1 サイクルに関して、上記と同様、クラウジウスの不等式を作ると次のようになる;

$$\int_A^{B^{[i]}} \frac{d'Q}{T} + \int_B^{A^{[iii]}} \frac{d'Q}{T} = 0. \quad (6.11)$$

上記の式 (6.10) と (6.11) の左辺第 1 項は共通なので、次のような関係式が得られる:

$$\int_B^{A^{[ii]}} \frac{d'Q}{T} = \int_B^{A^{[iii]}} \frac{d'Q}{T}. \quad (6.12)$$

この場合、ii) 或いは iii) という道筋は本質的な意味はなく、可逆過程でありさえすれば、常に成り立つ (図 6.3 も参考にして理解して欲しい)。

このことは、積分の値が可逆過程でありさえすれば道筋に依らず、積分区間で決まることを意味している。ということは、この積分は積分することが可能であり、原始関数が存在することを意味している。この原

始関数を S と置くことにすると、

$$S(B) - S(A) = \int_B^{A^{[ii]}} \frac{d'Q}{T} \quad (6.13)$$

$$= \int_B^{A^{[iii]}} \frac{d'Q}{T} \quad (6.14)$$

ということである。従って、この原始関数を一般的に次のように定義することができる:

$$S(A) = \int_{\text{基準}}^A \frac{d'Q}{T}. \quad (6.15)$$

このように定義された S のことを、**エントロピー (entropy)** と名付けている。そして、この場合、状態 A のエントロピーという。即ち、エントロピーは熱力学的状態 (当然平衡状態) によって決まる状態変数である。

次に、ある系が初めに A という状態にあって、再び i) と名付けた可逆過程を経て B という状態に至り、今度は状態 B から不可逆過程 iv) を経て A に戻るサイクルを行ったとしよう。すると、今度はクラウジウスの不等式を記述すると次のようになる:

$$\int_A^{B^{[i]}} \frac{d'Q}{T} + \int_B^{A^{[iv]}} \frac{d'Q}{T} < 0. \quad (6.16)$$

今度は、この式の左辺第 1 項は、エントロピーを使って表現できるので、それを行うと次のようになる:

$$S(B) - S(A) + \int_B^{A^{[iv]}} \frac{d'Q}{T} < 0. \quad (6.17)$$

この式を移項すると、次のように記述できる:

$$\int_B^{A^{[iv]}} \frac{d'Q}{T} < S(A) - S(B). \quad (6.18)$$

ここで、状態 A と状態 B が非常に近い状態、即ち、状態 B を状態 A に接近させていくと、この積分表示は微分表示することができるので、次のようになる:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}. \quad (6.19)$$

ここに、等号は可逆過程のときに成立することを示すことにする。

系が孤立系であったり、孤立系でなくても熱の出入りがなければ、式 (6.19) の右辺はゼロになるので、次のように記述できる:

$$dS \geq 0. \quad (6.20)$$

この式は、系が孤立系や熱の出入りのない系では、系のエントロピーは減少することがないことを示している。ここで確認しておくべきことは、系のエントロピーは可逆過程においては、その値が変わらないが、不可逆過程では増大していくということである。そして、エントロピーが増大することが数式上不等式で表現されていることに留意することが重要である。

現実の世界で孤立系や熱の出入りのない系は不可能といってよいので、着目する系において式 (6.20) が常に成立していることを示すことは難しい。しかし、この世の中に完全な孤立系が唯一存在している。それは、宇宙全体である。宇宙全体が全てとすれば、宇宙の外側は考えられないので、宇宙全体は孤立系と考えることができる。そうすると、宇宙全体のエントロピーは常に増大していると考えられる。また、宇宙全体のエントロピーが常に増大しているのであれば、それは時間の方向性とも関連しているのではないかと想像することもできる。

問い定積熱容量 C_V の物体を、体積一定に保ったまま、温度 T_1 の状態から準静的に温度 T_2 の状態へ変化させた。2つの状態のエントロピーの差を求めよ。

問い n モルの理想気体を、温度一定に保ったまま、体積 V_1 の状態から準静的に体積 V_2 の状態へ変化させた。2つの状態のエントロピーの差を求めよ。

問い理想気体 n モルの2つの状態におけるエントロピーの差 ($\Delta S = S_2 - S_1$) を温度 T_1, T_2 と体積 V_1, V_2 の関数として表せ。このとき、定積熱容量を C_V とする。

問い定積熱容量 C_V の全く同じ物質から成る2つの立方体がある。物質はどの部分も一様であると考えて良い。始め、この2つの物体の面同士を完全に重なり合うようにくっつける。2つの立方体の間は、断熱膜（非常

に薄い断熱壁と考えれば良い)で仕切られていて、お互いに熱の移動はできない。また、2物体の周囲も断熱材で覆い、物体から外へ熱は逃げないと考える。この状態で、左側の立方体の温度を T_1 とし、右側の立方体の温度を T_2 とする。但し、 $T_1 < T_2$ である。この状態を始状態とする。ある瞬間に、2物体の間の断熱膜を取り去って熱の移動ができるようにした。時間が経つと、2つの物体は、 T_1 と T_2 の丁度真ん中の温度 $(T_1 + T_2)/2$ となった(この現象は誰でも経験的に知っていることである)。この状態を終状態とする。エントロピーは増大すると考えられるが、終状態のエントロピー S_F と始状態のエントロピー S_I の差が正の値であることを示しなさい。

6.3 熱力学第3法則の概要

これまでの議論からは、エントロピーはエネルギーと同様、系の状態間の差として意味を持つ物理量であることが示されてきた。しかし、熱力学では、エントロピーの基準値の状態を決めている。それを示している法則が、熱力学第3法則である。この法則は、「完全結晶のエントロピーは絶対零度ではすべて等しくなる」であるとか、「有限回の操作では決して、絶対零度(0 K)には到達することができない」などという表現をされている。わかりやすく言うのであれば、絶対零度でエントロピーをゼロとする法則であると考えて良い。熱力学第3法則に関して、本書ではこれだけに留めておく。実用的には、多くの場合状態間の差として考えれば良いし、必要があれば、絶対零度を基準状態として、絶対零度ではエントロピーがゼロとして取り扱えば大抵問題はない。²

²統計力学では熱力学と全く独立にエントロピーが定義されるが、絶対零度で力学的に取り得る状態の数が1通りか否かが問題となる。絶対零度で力学的状態の数が1通りであれば、熱力学第3法則を熱力学の骨格(原理)の1つにすると、統計力学と熱力学のエントロピーの値は絶対零度においてゼロで一致する。より詳しく知りたい人は、フェルミ熱力学[2]を読むことをお勧めする。

第7章 自由エネルギー

本章では、2つの自由エネルギー (free energy) というエネルギーの次元を持つ量が定義され、それらの物理量の特徴が例を挙げながら示される。また、マクロな現象において、反応の方向性が自由エネルギーで議論されることも示される。自由エネルギーは、力学で学習するポテンシャルエネルギー以上に把握することが難しい物理量と思われるが、具体的な例を参考にしながら、その内容の把握に努める。

7.1 2つの自由エネルギーの定義

前節においてエントロピー S が定義されると、次の2つの自由エネルギー (free energy) を定義することができる。それらは、ギブスの自由エネルギー (Gibbs free energy)、ヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz free energy) とそれぞれ名付けられている。ギブスやヘルムホルツというのは物理学者の名前である。

ギブスの自由エネルギーは、一般に G という変数で表され、次のように定義される：

$$G = H - TS. \quad (7.1)$$

また、ヘルムホルツの自由エネルギーは、一般に A 、或いは F という変数で表されるが、ここでは F を使用することにすると、 F は、

$$F = G - PV \quad (7.2)$$

というように定義される。力学的なエネルギーの総和である内部エネルギー U から出発し、これまで、エンタルピー H が

$$H = U + PV \quad (7.3)$$

と定義され、(7.1) ~ (7.3) を考慮すれば、ヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$F = U - TS \quad (7.4)$$

でもあり、これをヘルムホルツの自由エネルギーの定義としても問題はない。以上で、4つの熱力学的エネルギー全てが定義できたことになる。

これをもって、平衡系の熱力学の骨格となる4つの熱力学的変数、4つの熱力学的エネルギー、及び4つの熱力学の法則が全て示された。従って、論理的に言うならば、平衡系熱力学の問題は、既にこれまでに示してきたものから演繹的に導けることになる。しかしながら、定義だけ示したからと言って、なかなかそれを利用することはできないものである。この章の以下の節においては、ギブスの自由エネルギーやヘルムホルツの自由エネルギーがどのような特徴を伴っている物理量であるのか、簡単に示していくことにする。

7.2 基本となる式

この節では、この章で基本的な役割を果たす式を示す。

まず、熱力学第1法則から出発するが、それは、

$$\begin{aligned} dU &= d'W + d'Q \\ &= -p dV + d'Q \end{aligned} \quad (7.5)$$

と記述された。ここで、エントロピー S の定義を思い出して欲しい。エントロピーは、前章において、状態 B と状態 A とのエントロピーの差が

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{d'Q}{T} \quad (7.6)$$

として定義された（なお、右辺の積分は可逆過程の道筋での積分であることを注意しておく）。状態 B と状態 A を接近させていけば、微分形式で表現することができ、次のようになる：

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \quad (7.7)$$

この式は、

$$d'Q = T dS \quad (7.8)$$

であるから、この式を (7.5) の右辺第2項に代入すれば、熱力学第1法則は

$$dU = -p dV + T dS \quad (7.9)$$

と表すことができる。なお、この式は可逆過程において成立する式である。これまで、右辺においては、状態量の変数でないものが含まれていたが、エントロピーで書き換えることができたので、全て状態量の変数で熱力学第1法則が記述できたことになる。

次に、この式を不可逆過程でも成立する関係に発展させよう。不可逆過程では、Clausius の不等式から、

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}, \quad (7.10)$$

即ち、

$$d'Q \leq T dS \quad (7.11)$$

であるから、

$$dU = -p dV + d'Q \leq -p dV + T dS \quad (7.12)$$

が成立する。但し、等号は可逆過程の時に成立する。このままでも良いのであるが、一応、この式を移項して書き直しておく：

$$dU + p dV - T dS \leq 0. \quad (7.13)$$

この式は、熱力学の第1法則と第2法則の両方を内包しており、言い換えれば熱力学第1法則と第2法則を数式化したものと考えることが出来る。そして、この式こそが、この章で基本的な役割を果たす式である。

7.3 等温条件下における最大仕事の原理

この節では、最大仕事の原理と呼ばれている、等温条件下における関係式を示す。この関係式を示すとき、基本となり出発点となるのは、(7.13)式である。

まず、(7.13)式の左辺の $p dV$ を右辺に移項してみよう。すると、次のようになる：

$$dU - T dS \leq -p dV. \quad (7.14)$$

等温条件下であるから、 $S dT$ という量はゼロであるので、この式の左辺に加えても何ら関係性は変わらない。即ち、

$$dU - T dS + S dT \leq -p dV \quad (7.15)$$

が成立している。この式において、左辺は正にヘルムホルツの自由エネルギー $U - TS (= F)$ の微小変化になっているから、次の式が成立する：

$$dF \leq -p dV. \quad (7.16)$$

或いは、この式の両辺を (-1) 倍して、

$$-dF \geq p dV \quad (7.17)$$

という関係式が成立していることがわかる。この式の右辺は、系が外にする仕事を表しているので、この関係式は、系が外にする仕事その際に系のヘルムホルツの自由エネルギーの減少量よりも小さい、ということを表している。別の表現をすれば、等温条件下では、系のヘルムホルツの自由エネルギーの減少量より多くのエネルギーを仕事として系から外に取り出せない、ということである。等温条件下において系から外に取り出せる最大の仕事が規定されているので、この関係のことを最大仕事の原理と呼んでいる。

7.4 等温、且つ等積の条件下で成立する重要な事

前節では、等温の条件下で成立する関係を述べたが、ここではそれに加えて等積の条件下も合わさった場合に成立する重要な事を説明する。

等温の条件に加えて等積の条件が加わるのであるから、式 (7.16) における右辺がゼロになるということである。即ち、

$$dF \leq 0 \quad (7.18)$$

が成立する。なお、この関係式は、等温等積下の条件を加えた (7.13) 式に他ならないのであり、(7.13) 式が基本的な役割を果たす式であることを改めて確認すべきである。等号は可逆過程のときに成立する。この式の意味は、等温等積の条件下では、何らかの変化が系に生じると、系のヘルムホルツの自由エネルギーは、決して増えることなく、同じ値か減少するということである。同じ値は、可逆過程のときである。しかし、現実のマクロの現象では皆無といって良いほど本当の意味での可逆過程は存在しないと言って良いから、現実には等温等積下では系の変化の方向はヘルムホルツの自由エネルギーが減少する方向であると言って良い。即ち、等温等積下では、ヘルムホルツの自由エネルギーが減少する方向に系の反応は進もうとするということである。

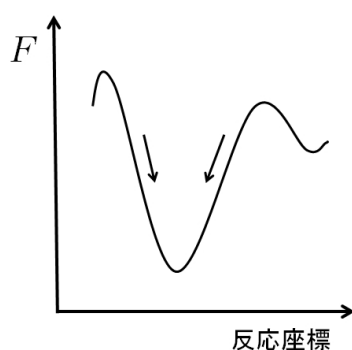


図 7.1: 等温等積下における系の反応の振る舞いの説明図。縦軸はヘルムホルツの自由エネルギー、横軸は系の状態を表しているが、系の反応経路を1次元として示した座標である。この座標のことを反応座標 (reaction coordinate) と呼ぶ。ヘルムホルツの自由エネルギーの最小値へ系の状態は向かおうとする。

今、縦軸にヘルムホルツの自由エネルギーを、横軸に反応座標をとったときに、図 7.1 のような関係である場合、反応は F の最小値である点に向かおうとするということである。

ここで、力学におけるポテンシャルエネルギーと物体が受ける力の関係を思い出してみよう。力学においては、物体はポテンシャルエネルギーが低くなる方向へ力を受ける。力学における現象は、その力を受けて各粒子が運動方程式に従って生じる。熱力学はマクロな世界が対象であり、マクロはミクロが集まったものだから、熱力学では、力学的なエネルギーの総和である内部エネルギー U の低い方向へ向かうのが一般的な規則なのではないかと錯覚を起こすかも知れない。しかし、マクロな現象では、マクロな条件がしばしば課せられ、エントロピーの増大則に従って現象が生じる。その結果、等温等積の条件下では、内部エネルギー U ではなく、ヘルムホルツの自由エネルギー F がより小さくならうとするのが自然の規則なのである。

7.5 等温、且つ等圧の条件下で成立する重要な事

次に、等温に加えて等圧の条件下も合わさった場合に成立する重要な事を説明する。この条件というのは、生命の研究、とりわけ医学の研究においては極めて重要な条件である。なぜならば、我々人間は常に1気圧の下で生活し、体温は常にほぼ一定であるからである。

等温、等圧の条件下なので、 $V dp$ 及び $S dT$ は共にゼロであるので、これらの量を、式(7.13)の左辺に加えると、

$$dU + p dV + V dp - S dT - T dS \leq 0 \quad (7.19)$$

が成立する。この式の左辺は、正に $U + pV - TS (= G)$ の微量量なので、

$$dG \leq 0 \quad (7.20)$$

が成立していることになる。即ち、等温、等圧条件下においては、ギブスの自由エネルギーは、変化しないか、或いは減少することを意味している。なお、等号は可逆過程のときにのみ成立するのであるから、現実的には等温等圧下においては、ギブスの自由エネルギーが減少する方向に系の反応は進もうとすることを意味している。

これまで本章で導出してきた事柄からわかるように、系の状態が変化するとき、ヘルムホルツの自由エネルギー F やギブスの自由エネルギー G といった自由エネルギーが系の状態の変化の方向の指標であった。それらは、不等式という形で表現されることによって、変化の方向を示すものとして解釈できたが、この不等式が出てくる由来は、エントロピーの増大にあることをここで再認識しておくべきである。

7.6 熱力学的エネルギーの微小変化の表式

この節を進めていく前に、もう一度、熱力学的エネルギー量の定義を列挙しておく：

$$\begin{aligned} dU &= d'W + d'Q \\ &= -p dV + T dS, \end{aligned} \quad (7.21)$$

$$H = U + pV, \quad (7.22)$$

$$G = H - TS, \quad (7.23)$$

$$F = U - TS = G - pV. \quad (7.24)$$

なお、式 (7.21) は熱力学第 1 法則である。

次に、これらの熱力学的エネルギーに関して、それらの微小変化がどのような熱力学的変数の変化として表せるかを記述しておく。まず、内部エネルギーに関しては、上と全く同じである。次に、式 (7.22) より、エンタルピーの微小変化は

$$dH = dU - p dV - V dp \quad (7.25)$$

なので、この右辺第 1 項の dU の部分に、式 (7.21) を代入すると、

$$dH = V dp + T dS, \quad (7.26)$$

が求められる。

同様に、(7.23) より、ギブスの自由エネルギーの微小変化は

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (7.27)$$

なので、この右辺第 1 項の dH の部分に、今求めた式 (7.26) を代入して

$$dG = V dp - S dT, \quad (7.28)$$

が求められる。

更に同様に、(7.24) より、ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化は

$$dF = dG - V dp - p dV \quad (7.29)$$

なので、この右辺第 1 項の dG の部分に、今求めた式 (7.28) を代入して

$$dF = -p dV - S dT \quad (7.30)$$

が求められる。

ここまでの関係式の導出をまとめてみると、4 種類の熱力学的エネルギーの微小変化は熱力学的変数によって次に様に表現される:

$$dU = U(V, S) = -p dV + T dS, \quad (7.31)$$

$$dH = H(p, S) = V dp + T dS, \quad (7.32)$$

$$dG = G(p, T) = V dp - S dT, \quad (7.33)$$

$$dF = F(V, T) = -p dV - S dT. \quad (7.34)$$

ここに、内部エネルギー U は体積とエントロピーの関数、 H は圧力とエントロピーの関数、ギブスの自由エネルギーは圧力と温度の関数、ヘルムホルツ自由エネルギーは体積と温度の関数であることを留意しておくことが重要である。

7.7 熱力学的エネルギーによる熱力学変数の定義

前節において、4種類の熱力学的エネルギーの微小変化を熱力学変数によって表したが、式(7.31)～(7.34)と比較するために、熱力学的エネルギーの微小変化に対して全微分で表示してみると次のようになる:

$$dU = U(V, S) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS, \quad (7.35)$$

$$dH = H(p, S) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS, \quad (7.36)$$

$$dG = G(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT, \quad (7.37)$$

$$dF = F(V, T) = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT. \quad (7.38)$$

ここで、式(7.31)～(7.34)と式(7.35)～(7.38)の係数を比較すると、次のような関係にあることがわかる:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (7.39)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (7.40)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad (7.41)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (7.42)$$

力学において、力がポテンシャルエネルギーから定義できたように、圧力 p 、体積 V 、温度 T 、エントロピー S が、それぞれ皆、2つの熱力学的エネルギー関数から定義することができることがわかる。例えば、圧力 p は、エントロピーを一定に保った条件下で系の体積の増分に対する内部エネルギーの変化率にマイナスをかけたものであることを意味している。言い換えると、圧力はエントロピーを一定にしながら、単位体積当たりの内部エネルギーの減少量であり、圧力が大きいということは単位体積当たりの内部エネルギーの減少量が大きいということである。また、圧力は等温条件下で単位体積当たりのヘルムホルツの自由エネルギーの減少量でもあることを、式(7.39)は示している。エントロピーを一定にするという条件は、イメージするのが中々困難であるが、等温条件はイメー

ジしやすい。ヘルムホルツの自由エネルギーをイメージすることはやはり困難であるが、この関係式は圧力の定義というよりも、圧力は実感できるのであるから、むしろヘルムホルツの自由エネルギーのイメージをつかむために利用することができる。即ち、等温条件下で、単位体積当たりの減少量が圧力となるような量がヘルムホルツの自由エネルギーであると理解するのである。以下、説明は省略するが、体積、温度、エントロピーに関しても同様に説明することを試みてほしい。

7.8 自由エネルギーで表現される具体例

ここでは、自由エネルギーに慣れるために、幾つかの自由エネルギーに関する例を挙げておく。

1. 等温過程におけるギブスの自由エネルギーの変化

人間が生活するような温度における等温過程において、ギブスの自由エネルギー変化に関して、固体、液体、気体と分けた場合、どのような違いがあるのかを記述してみたい。この場合、ポイントとなるのは、液体と固体は体積がほぼ変化しないと考えられる一方、気体は体積が変化する性質である。勿論、等温過程なので、両者ともギブスの自由エネルギーの変化は、式 (7.33) から

$$dG = V dp \quad (7.43)$$

である。

(a) 固体、液体の場合

今、状態 A から状態 B に等温過程で系が変化したとすると、

$$G(B) - G(A) = \int_A^B dG = \int_A^B V dp \quad (7.44)$$

となり、その際の系のギブスの自由エネルギーの変化は、固体や液体の場合、人間が生活するような温度では体積は一定であることから、体積の変化はほとんどゼロと考えられるので、積分の外に出る。従って、

$$G(B) - G(A) = V (p(B) - p(A)) \quad (7.45)$$

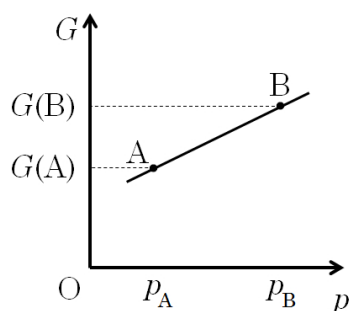


図 7.2: 固体や液体の場合、等温下における圧力に対するギブスの自由エネルギーの変化。グラフの傾きが体積を表す。

となる。 $G-p$ 図を描くとすると、図 7.2 のようになる。体積はほぼ一定なので、傾きが体積の値である直線となる。

(b) 気体の場合

ここでは、計算を行って大体の傾向を知ることには意義があるので、理想気体で考えることにする。その場合、理想気体の状態方程式から

$$V = \frac{nRT}{p} \quad (7.46)$$

であるので、

$$\begin{aligned} G(B) - G(A) &= \int_A^B V dp \\ &= nRT \int_A^B \frac{dp}{p} \\ &= nRT \ln \frac{p(B)}{p(A)} \end{aligned} \quad (7.47)$$

である。従って、 $G-p$ 図を描くと、図 7.3 のようになる。

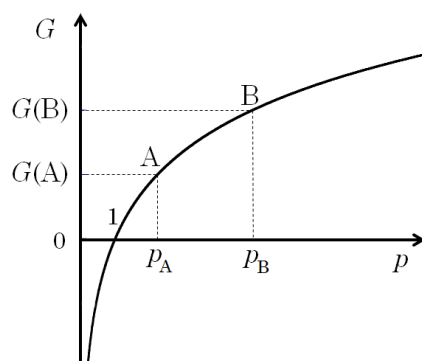


図 7.3: 理想気体の場合、等温下における圧力に対するギブスの自由エネルギーの変化

(c) 具体的なギブスの自由エネルギーの変化に関する例題

ここでは、上記に記述した固体や液体の場合と気体の場合のギブスの自由エネルギーの変化の量に関してどの程度のものか計算してみる。

(例題)

300Kにおいて、水（液体）と酸素（理想気体として考える）の圧力をそれぞれ 10^3 hPa から 10^4 hPa まで変化させたとき、1 モル当たりのギブスの自由エネルギーの変化を求めなさい。但し、気体定数は $R \approx 8.3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。 $\ln 10 \approx 2.3$ である。

(解答)

10^3 hPa という値は、ほぼ 1 気圧である。従って、本例題は、常温で 1 気圧から 10 気圧まで変化させることを意味している。

i. 水（液体）の場合

水 1 モルは 18 g であり、密度を $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ とすると、その体積 V は $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ である。初めの状態を A、変化後の

状態を B としてギブスの自由エネルギーの変化を計算すると、次のようになる:

$$\begin{aligned}
 G(B) - G(A) &= \int_A^B V dp \\
 &= V (p(B) - p(A)) \\
 &= 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (10^4 - 10^3) \text{ hPa} \\
 &= 18 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^3 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ Pa} \\
 &= 1.8 \times 9 \text{ m}^3 \text{ Pa} = 1.6 \times 10 \text{ J}.
 \end{aligned}$$

ii. 酸素 (気体) の場合

$$\begin{aligned}
 G(B) - G(A) &= \int_A^B V dp \\
 &= nRT \ln \frac{p(B)}{p(A)} \\
 &= 1 \text{ mol} \times 8.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \times 300 \text{ K} \times 2.3 \\
 &= 5.7 \times 10^3 \text{ J}.
 \end{aligned}$$

ここでは、固体や液体の場合と気体の場合における、ギブスの自由エネルギーの値の違いを実感して欲しい。

2. 273K における水と氷の共存状態の自由エネルギーを考える

1 気圧 (1013hPa)、273K においては、水と氷が共存することは、経験上知っているであろう。この状態では、氷から水に変化するのに融解熱が必要ということも知っているであろう。融解熱は氷の結晶の結合を切るのに必要なエネルギーである。

ここでは、熱を加える議論は行わないで、ギブスの自由エネルギーの視点から水と氷の共存状態に関して、圧力変化に対する系の状態変化考えてみる。等温且つ等圧においては、(7.33) 式からわかる通り、ギブスの自由エネルギーは一定であるので、同じ質量当たりの水の自由エネルギーと氷の自由エネルギーは全く同じである。ギブスの自由エネルギーの変化は、(7.33) 及び (7.37) からわかる通り

$$\begin{aligned}
 dG &= V dp - S dT \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT
 \end{aligned}$$

でが成立していて、係数を比較することにより

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (7.48)$$

である。 $G-p$ 図を描いたとき、そのグラフの傾きがある温度における体積を意味することになる。273K においては、氷の密度の方が水の密度よりも小さいことも経験上知っているであろう（氷が水に浮くことを想起せよ）。即ち、氷の方が水よりも同じ質量に対する体積は大きい。従って、 $G-p$ 図を描くと、そのグラフの傾きは氷の方が水よりも大きくなるので、図 7.4 のようになる。

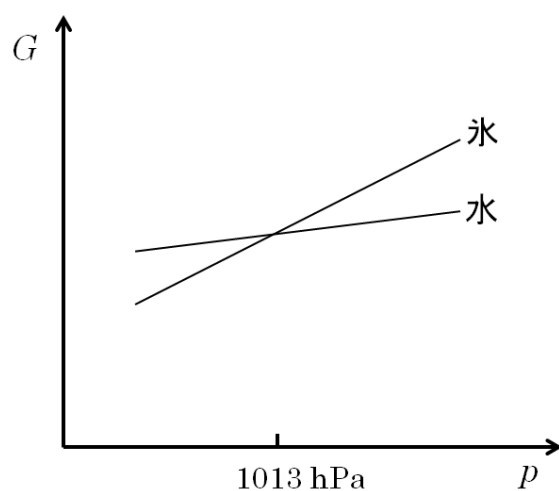


図 7.4: 273K における水と氷の、圧力に対するギブスの自由エネルギー

ここで、グラフが直線（正確に言うとはぼ直線）なのは、氷や水が圧力変化に対してほぼ一定であることに由来している（式 (7.45) を確認せよ）。

この図からは次のようにギブスの自由エネルギーが利用される。即ち、「273K において水と氷が共存している場合、圧力を上げると、水の方がギブスの自由エネルギーが氷の自由エネルギーよりも小さくなるので、氷は水になろうとする。逆に、1 気圧よりも圧力を下げると、ギブスの自由エネルギーが氷の方が水よりも小さいので、

水は氷になろうとする。」という具合に、ギブスの自由エネルギーを利用して現象を説明することができる。

3. 表面張力はヘルムホルツの自由エネルギーで表現される

気体に接している液体は、一般にその表面積をできるだけ小さくしようとする。この現象は、液体内部に存在する分子は、その周囲から分子間力を受けている一方、表面に存在する分子は表面が気体であるので、液体内部からのみの分子間力しか受けないことによって説明される。液体表面の分子は、液面よりも外側に引っ張って液体表面積を大きくしようすると、分子間力によって元に戻ろうとする。

表面張力 γ は、表面積 a を Δa だけ増分するのに要する仕事を ΔW とすると、

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta a} \quad (7.49)$$

として定義される。従って、その次元はエネルギーの次元を面積で割ったものである。力は、エネルギーを長さで割った次元であるので、最後に力という漢字が入っているが、力とは異なる質量であることに注意する必要がある。

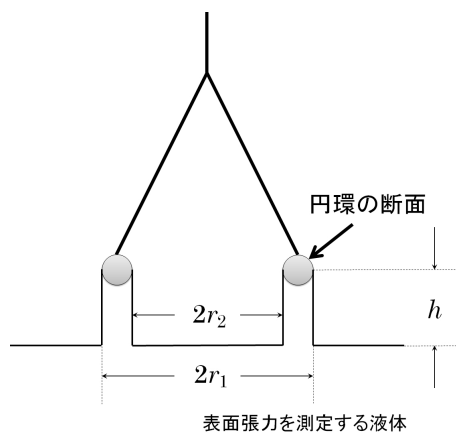


図 7.5: 液体を円環で引き上げたときの状況

さて、図 7.5 は、デニューイ (de Noüy) 法 (リング法、輪環法) と呼ばれている方法で液体の表面張力を測定する際の原理を説明する

ためのものである。金属円環を液面に接触させ、静かに引き上げて円管状の膜を作ったときの様子を示したものである。円環の外半径を r_1 、内半径を r_2 、液柱の高さを h とする。この状態から、液柱を更に Δh だけ引き上げると、液体の表面積の増加 Δa は、

$$\Delta a = 2\pi(r_1 + r_2)\Delta h \quad (7.50)$$

と近似的に考えることができる（実際には、液体の面と引き上げた部分が垂直と言うことはない）。このとき、引き上げる力を f とすると、この力のする仕事 $f\Delta h$ は、表面積を増加させるのに要する仕事 $\Delta W = \gamma\Delta a$ と、液柱を持ち上げるのに要する仕事 $\pi(r_1^2 - r_2^2)h\rho g\Delta h$ の和に等しいので、液体の密度 ρ 、円環の外半径 r_1 と内半径 r_2 を既知の量として、 f 、 h を測定すれば、表面張力 γ を求めることができる。

今、表面張力は、表面積を増大させるのに必要な仕事から定義されているが、液体のエネルギー状態からどのように表現されるのかを考えてみる。熱力学第1法則より、

$$dU = d'Q + d'W \quad (7.51)$$

$$= TdS + \gamma da \quad (7.52)$$

が成立する。式 (7.51) から式 (7.52) への変換の際、右辺第1項は準静的変化であることを仮定して熱の増分をエントロピーの増分で表現し、右辺第2項は表面張力の定義を利用した。式 (7.52) を移項すると、次のようになる：

$$\gamma da = dU - TdS. \quad (7.53)$$

ここで、ヘルムホルツの自由エネルギーの定義により、

$$F = U - TS \quad (7.54)$$

であるので、

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (7.55)$$

が成立している。式 (7.53) と式 (7.55) を比較すれば、温度一定の条件において、

$$\gamma da = dF \quad (7.56)$$

が成立していることがわかる。即ち、次の関係が成立している：

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_T. \quad (7.57)$$

また、式(7.53)から、 $dU - TdS$ が γda なので、式(7.55)の右辺の $dU - TdS$ の代わりに γda を代入すれば、

$$dF = \gamma da - SdT \quad (7.58)$$

となる。この右辺第1項の表面張力 γ に対し、式(7.57)の関係を利用すれば、次のように表すことができる：

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_T da - SdT. \quad (7.59)$$

従って、

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_a \quad (7.60)$$

であることもわかる。一般に、ヘルムホルツの自由エネルギーは、体積 V と温度 T との関数で記述されるが、この例の場合、体積の部分が表面積に代わって表現されている。また、表面張力を定数と考えれば、式(7.57)より、表面張力は単位面積当たりのヘルムホルツの自由エネルギーであることがわかる。

7.9 マクスウェルの関係式

本節では、マクスウェルの関係式 (Maxwell's relation) と呼ばれる関係式を導出する。この関係式は4つあり、それぞれ、4つの熱力学的エネルギーの微小変位の表式から導かれるが、まずは、内部エネルギーの表式から導かれるマクスウェルの関係式を導出していく。

導出するために使用される始めの式は、内部エネルギーの微小変位 dU に関する式である (この式は熱力学第1法則に他ならない)。

$$\begin{aligned} dU &= -p dV + T dS \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS. \end{aligned} \quad (7.61)$$

この全微分表示における独立変数は、体積 V とエントロピー S であるが、ここで、これら 2 つの変数による次のような 2 次の微分量に着目する：

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right). \quad (7.62)$$

この 2 次の微分量は、式 (7.61) の全微分の表式を見れば明らかなように、同式の右辺第 1 項の係数部分をエントロピー S で微分した量であり、また、同じ式の右辺第 2 項の係数部分を体積 V で微分した量でもある。ところで、右辺第 1 項係数部分は、式 (7.61) の熱力学第 1 法則の表式から、 $-p$ に相当する部分であり、また、右辺第 2 項係数部分は T に相当する部分である。従って、 $-p$ を V を一定にしながら S で微分した量と、 T を S を一定にしながら V で微分した量は同じであるということである。即ち、式で記述すると、

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (7.63)$$

ということになる。この式のことをマクスウェルの関係式という。この関係式は、熱力学変数を別の熱力学変数で偏微分する場合、別の表現ができることを示す関係式である。今導出したマクスウェルの関係式は、圧力をエントロピーで微分することが困難である場合、温度を体積で微分することに換えられることを意味している。即ち、理想気体などのように状態方程式が明らかな場合には、具体的に圧力をエントロピーで微分することは困難であっても、その代わりに温度を体積で微分することに置き換えられるので、計算が可能になることを示している。

今、内部エネルギーの微小変位から導出したマクスウェルの関係式を導出したが、エンタルピーの微小変位、ギブスの自由エネルギーの微小変位、ヘルムホルツの微小変位からも同様な手続きで関係式が得られる。即ち、更に 3 つの関係式が得られる。以下、それらの手続きを示しておく。

エンタルピーの定義は、

$$H = U + pV \quad (7.64)$$

であるが、その微量変位量は、次のように記述することができる：

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= V dp + T dS \end{aligned} \quad (7.65)$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS. \quad (7.66)$$

この全微分表示における独立変数は、圧力 p とエントロピー S であり、これら 2 つの変数による次のような 2 次の微分量に着目する:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right). \quad (7.67)$$

この 2 次の微分量は、式 (7.66) の全微分の表式を見れば明らかなように、同式の右辺第 1 項の係数部分をエントロピー S で微分した量であり、また、同じ式の右辺第 2 項の係数部分を圧力 p で微分した量でもある。ところで、右辺第 1 項係数部分は、式 (7.65) の表式からわかるように、 V に相当する部分であり、また、右辺第 2 項係数部分は T に相当する部分である。従って、 V を p を一定にしながら S で微分した量と、 T を S を一定にしながら p で微分した量は同じであるということである。即ち、式で記述すると、

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad (7.68)$$

ということになる。この式がマクスウェルの関係式の 2 つ目ということになる。

次に、3 つ目のマクスウェルの関係式を同様に導出する。ギブスの自由エネルギーの定義は、

$$G = H - TS \quad (7.69)$$

であるが、その微量変位量は、次のように記述することができる:

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS - S dT \\ &= V dp - S dT \end{aligned} \quad (7.70)$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT. \quad (7.71)$$

この全微分表示における独立変数は、圧力 p と温度 T であり、これら 2 つの変数による次のような 2 次の微分量に着目する:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right). \quad (7.72)$$

この 2 次の微分量は、式 (7.71) の全微分の表式を見れば明らかなように、同式の右辺第 1 項の係数部分を温度 T で微分した量であり、また、同じ式の右辺第 2 項の係数部分を圧力 p で微分した量でもある。ところで、右辺第 1 項係数部分は、式 (7.70) の表式からわかるように、 V に相当す

る部分であり、また、右辺第2項係数部分は $-S$ に相当する部分である。従って、 V を p を一定にしながら T で微分した量と、 $-S$ を T を一定にしながら p で微分した量は同じであるということである。即ち、式で記述すると、

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (7.73)$$

ということになる。この式がマクスウェルの関係式の3つ目ということになる。

最後の4つ目のマクスウェルの関係式は、ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変位からこれまでと同様な手続きで導出することができる。即ち、ヘルムホルツの自由エネルギーの定義は、

$$F = G - pV \quad (7.74)$$

であるので、その微小変位は、次のように記述することができる：

$$\begin{aligned} dF &= dG - V dp - S dT \\ &= -p dV - S dT \end{aligned} \quad (7.75)$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT. \quad (7.76)$$

この全微分表示における独立変数は、圧力 V と温度 T であり、これら2つの変数による次のような2次の微分量に着目する：

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right). \quad (7.77)$$

この2次の微分量は、式(7.76)の全微分の表式を見れば明らかなように、同式の右辺第1項の係数部分を温度 T で微分した量であり、また、同じ式の右辺第2項の係数部分を体積 V で微分した量でもある。ところで、右辺第1項係数部分は、式(7.75)の表式からわかるように、 $-p$ に相当する部分であり、また、右辺第2項係数部分は $-S$ に相当する部分である。従って、 $-p$ を V を一定にしながら T で微分した量と、 $-S$ を T を一定にしながら V で微分した量は同じであるということである。即ち、式で記述すると、

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (7.78)$$

ということになる。この式が4つ目のマクスウェルの関係式ということになる。

以上で、4つのマクスウェルの関係式の導出は全て終了した。マクスウェルの関係式といった場合には、これら4つの関係式全てを一般的には示している。関係式に1番目の関係式だとか、2番目の関係式という名称は特に付けられていない。最後にもう一度マクスウェルの関係式を並べておく：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (7.79)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (7.80)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (7.81)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (7.82)$$

7.10 ジュールの実験の帰結についての証明

ジュールの実験の帰結とは、理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数で表されるというものであった。これまで、この帰結を利用して様々な物理量を定義したり説明してきたが、今や（平衡系の）熱力学の体系を全て説明したので、この節では、逆に熱力学の体系から演繹的にジュールの実験の帰結を証明する。

熱力学第1法則より、内部エネルギーの変化は、

$$dU = d'W + d'Q \quad (7.83)$$

であるが、右辺第一項及び右辺第二項を状態量である熱力学変数で表現すれば、

$$dU = -p dV + T dS \quad (7.84)$$

となる。ここで、ジュールの実験の帰結である、「温度一定のときには、内部エネルギーは体積に依存しない」という

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (7.85)$$

ということを示すため、この式の左辺を、熱力学第1法則である式(7.84)より作ることを考える。式(7.84)の両辺に対して、温度一定の下に体積で微分すれば、式(7.85)の左辺を作り出すことができる。それを実行すると、次のようになる:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (7.86)$$

ここで、右辺第2項の偏微分は直接的には計算できないが、マクスウェルの関係式の1つ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7.87)$$

を利用すれば、式(7.86)の第2項は、理想気体の状態方程式から計算できるようになる。それを示すと、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= -p + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V}\right) \\ &= -p + T \frac{nR}{V} \\ &= -p + p \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7.88)$$

となり、ジュールの実験の帰結は演繹的に示せた。

これまで、ジュールの実験の帰結だけを完全に正しいものとして理論を展開してきた、理論的に本当に正しいか不安が常につきまとっていたが、作り上げられた理論体系から逆にジュールの実験の帰結が演繹的に求められた。このことは、理論体系が正しいものであることの証左の1つである。と同時にこれまでに行ってきた理論体系の説明が首尾一貫していることも物語っている。

第8章 開いた系と化学ポテンシャルの定義

これまで、化学的に1種類の一様な流体から成る系を考え、系の外部とのエネルギーのやりとりは考慮に入れていたが、物質のやりとりに関しては考えてこなかった。即ち、これまで考慮してきた系は、閉じた系であった。しかし、現実の化学反応などを考えると、開いた系まで理論体系を拡張しておきたい。そこで、この章では、これまでの熱力学の体系を、開いた系に拡張することの第1歩が示される。

8.1 示量変数と示強変数

状態変数（熱力学変数）は示量変数 (extensive variable) と示強変数 (intensive variable) の2種類に分けられる。その物理量が「系の大きさ、体積、質量に比例すること」を示す場合、そのような物理量のことを示量変数という。また、示量性を持たない状態変数を示強変数という。例えば、質量、体積、エネルギーなどは、示量変数である。また、密度、圧力、温度のような変数は示強変数である。

内部エネルギー U から定義されたエンタルピー H は、

$$H = U + pV \quad (8.1)$$

と定義されたが、 U は勿論エネルギーの次元で、 pV もエネルギーの次元である。当然、エンタルピー H もエネルギーの次元を持つ物理量である。ここで、 pV の部分を考えてみると、圧力 p は示強変数であり、体積 V は示量変数である。そして、(示強変数) と (示量変数) の積がエネルギーの次元であり、(示量変数) である。ギブスの自由エネルギー G は、

$$G = H - TS \quad (8.2)$$

であるが、この式から、 TS がエネルギーの次元を持つことは明らかであり、温度 T は示強変数であるので、エントロピー S は示量変数であることがわかる。別の言い方をすると、エントロピーは、示量変数であるエネルギーを示強変数である温度で割って定義されたものであるので、示量変数であることがわかる。

熱力学では、圧力 p と体積 V が常にペアになっていて、温度 T とエントロピー S が常にペアになっている。そして、このペアの積は常に（示強変数） \times （示量変数）となっていることが特徴である。

8.2 化学ポテンシャル

この節では、化学ポテンシャル (chemical potential) を定義する。化学ポテンシャルは、一般にギリシャ文字の小文字である μ で記述される。化学ポテンシャルの素朴な定義としては、1モル当たりのギブスの自由エネルギーである。即ち、式で表現すると、系のモル数を n としたとき、

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (8.3)$$

で表される物理量である。ここで、前節とのからみから、興味深いことを指摘しておく、ギブスの自由エネルギーはエネルギーなので示量変数であるが、それをモル数で割った化学ポテンシャルは示強変数である。系の量がいくら増えても、ギブスの自由エネルギーはそれに伴って増えるが、化学ポテンシャルは一定である。

ギブスの自由エネルギー G は、前章で示した通り、圧力 p と温度 T の関数として記述されるので、次のように記述することができる:

$$G = G(p, T). \quad (8.4)$$

これまでは、閉じた系だったので、常に着目する系の物質の量は一定だったが、物質の量もギブスの自由エネルギーの独立関数に含めれば、

$$G = G(p, T, n) \quad (8.5)$$

となる。ここに、 n は系に含まれる物質のモル数である。従って、化学ポテンシャル μ は、次のように記述することができる:

$$\mu = G(p, T, 1). \quad (8.6)$$

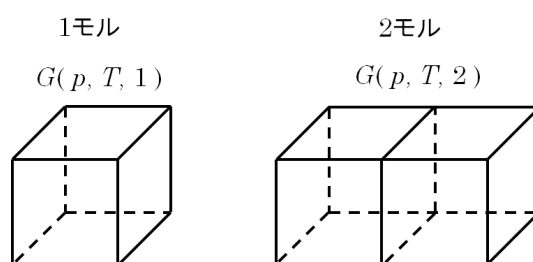


図 8.1: 1 モルの系と 2 モルの系のギブスの自由エネルギー

今、1モルの物質から成る系を考え、その系が図 8.1 の左のような立方体であることを想定しよう。また、図 8.1 の右のように、左の系が 2 つ集まった系も考えてみる。右の系では、次のような関係が成立していることがわかるであろう。

$$G(p, T, 2) = 2G(p, T, 1) = 2\mu. \quad (8.7)$$

同様にして、系の物質の量を n モルにして、体積も n 倍にしたときには、

$$G(p, T, n) = nG(p, T, 1) = n\mu \quad (8.8)$$

が成立する。化学ポテンシャルが 1 モル当たりのギブスの自由エネルギーであることは、この図 8.1 から明らかであろう。

次に、化学ポテンシャルは、1 モル当たりのギブスの自由エネルギーとして定義できるが、1 モル当たりのヘルムホルツの自由エネルギーとしては単純に定義できないことを示しておきたい。図 8.2 を見て欲しい。一番左は、物質 1 モルから成る系で、この系のヘルムホルツの自由エネルギーを $F(V, T, 1)$ としよう。図 8.2 の中央の図は、 $F(V, T, 1)$ が 2 つあるので、この系のヘルムホルツの自由エネルギーは、 $2 \times F(V, T, 1)$ である。しかし、この値が $F(V, T, 2)$ とはならないことは、賢明な読者ならばすぐわかるであろう。即ち、 $F(V, T, 2)$ という量は、確かに物質 2 モルから成る系を意味しているが、それは図 8.2 の一番右のようなことを表しているのである。体積は図の一番左と同じで、そこに物質の密度が 2 倍である状態が、 $F(V, T, 2)$ なのである。図 8.2 の中央の図と一番右の図の状

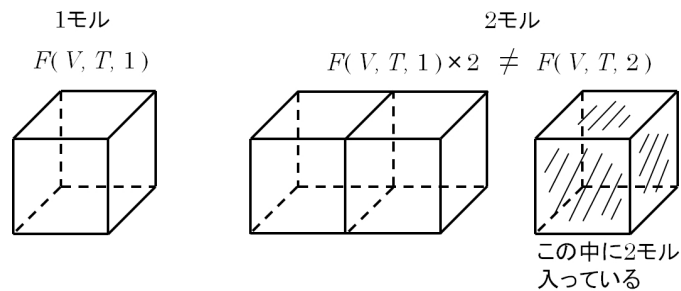


図 8.2: 1モルの系と2モルの系のヘルムホルツの自由エネルギー

態は明らかに異なるのであるから、

$$F(V, T, 2) \neq 2F(V, T, 1) \quad (8.9)$$

である。当然、

$$F(V, T, n) \neq nF(V, T, 1) \quad (8.10)$$

である。従って、ヘルムホルツの自由エネルギーから化学ポテンシャルを表現することは、ギブスの自由エネルギーのように単純には記述できないのである。

ここで、ギブスの自由エネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーの相違点に関して考えてみる。ギブスの自由エネルギーは、その独立変数が圧力 p と温度 T で両方とも示強変数であり、系に含まれる物質のモル数が増えたとしても圧力と温度は変わらないので、式 (8.8) が成立するのである。一方、ヘルムホルツの自由エネルギーは、その独立変数が体積 V と温度 T なので、例えば系に含まれる物質のモル数が1モルから増えた(減った)場合、増える(減る)前の体積の中に増えた(減った)物質を入れなくてはならないので、(8.10) 式が成立するのである。

内部エネルギー U やエンタルピー H の場合も、

$$U = U(V, S) \quad (8.11)$$

$$H = H(p, S) \quad (8.12)$$

であり、独立変数として、体積 V やエントロピー S が含まれているために、

$$U(V, S, n) \neq nU(V, S, 1) \quad (8.13)$$

$$H(p, S, n) \neq nH(p, S, 1) \quad (8.14)$$

なので、化学ポテンシャルは、1 モル当たりの内部エネルギーや1 モル当たりのエンタルピーとして同様に定義することが困難なのである。

ここで、もう一度、ギブスの自由エネルギーの関係式 (8.8) を注意深く見て欲しい。すると、この式において、両辺をモル数 n で微分すると次のような関係式が成立していることがわかる：

$$\frac{\partial}{\partial n} G(p, T, n) = G(p, T, 1) = \mu. \quad (8.15)$$

そして、ギブスの自由エネルギーが圧力 p 、温度 T 、モル数 n の関数であるので、全微分表示は、

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} dn \quad (8.16)$$

と記述できる。この式と (8.15) 式より、次のようにも記述することができる：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \mu dn, \quad (8.17)$$

或いは、

$$dG = V dp - S dT + \mu dn \quad (8.18)$$

と記述することができる。従って、ヘルムホルツの自由エネルギーの定義

$$F = G - pV \quad (8.19)$$

及びその微小変位

$$dF = dG - V dp - p dV \quad (8.20)$$

より、

$$dF = -p dV - S dT + \mu dn \quad (8.21)$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T} dn \quad (8.22)$$

が成立することがわかる。

同様にして、内部エネルギー U は、

$$U = F + TS \quad (8.23)$$

及びその微小変位

$$dU = dF + S dT + T dS \quad (8.24)$$

より、

$$dU = -p dV + T dS + \mu dn \quad (8.25)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,S} dn \quad (8.26)$$

が成立する。

更に、エンタルピー H は、

$$H = U + pV \quad (8.27)$$

及びその微小変位

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (8.28)$$

より、

$$dH = V dp + T dS + \mu dn \quad (8.29)$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,S} dn \quad (8.30)$$

が成立する。

結局、化学ポテンシャルは、1モル当たりのヘルムホルツの自由エネルギー、1モル当たりの内部エネルギー、或いは1モル当たりのエンタルピーとして定義することはできないが、式(8.15)～式(8.26)までの議論から、次のように定義することができる:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T} \quad (8.31)$$

従って、化学ポテンシャルは、1モル当たりのギブスの自由エネルギーという表現と、式(8.31)という表現で定義することができる。

第9章 まとめ

熱力学の部の簡単なまとめ、及び今後の学習の指針が示される。

9.1 再確認しておこう

基本的に順序通りに読んでもらえれば、熱力学の基本事項を論理的に学習できるように記述したつもりであるが、熱力学の部を終えるにあたって、大まかなまとめをしておく。熱力学の基本は、第1に、系をマクロに捉えることである。ミクロとマクロの峻別ができていないか確認してほしい。

次に、熱力学は平衡状態を仮定して、基本的にその状態で成立している関係であることに注意を払って欲しい。過程においても、系が平衡状態を維持しながら変化をすることを想定し、準静的過程を考えている。但し、ある時点での系の状態とその状態付近の自由エネルギーを考えることによって、その系が安定であるか不安定であるかの判定は可能である。

熱力学は、現象論であり、人間が経験的に知っている現象を説明するような法則を理論の骨格としている。熱力学は4つの基本法則から成り立っていた。熱力学第0法則は熱平衡を仮定し温度の概念を導いている。熱力学第1法則はマクロな系でのエネルギー保存則であった。また、熱力学では現象の不可逆性を意識して、状態の変化の方向に関して記述する法則を導入した。それが、熱力学第2法則である。力学ではエネルギーも系の変化も運動方程式で全て決まっていたが、マクロな系を記述するには、運動方程式の代わりに、エネルギー保存則と変化の方向性を示すエントロピー増大則が掲げられた。エントロピーに関しては、系の状態間での相対的な量として定義するのではなく、絶対的な値になるように法則化された。即ち、温度ゼロをエントロピーの基準状態として良いことが熱力学第3法則として表現された。

熱力学では、物質の量（モル数）を除き、系の状態は4つある熱力学変数の内、2つの熱力学変数で表すことができると想定している。また、

4つのエネルギー関数が用意され、系に課せられている条件に従って、便利なものが利用される。自由エネルギーが低くなるように系の状態は変化するが、それはエントロピー増大則が働いていることに基づいている。

9.2 対称性と覚え方

論理的には、これまで述べてきたことに尽きるのであるが、ここでは覚え方などに関して記述しておく。¹まず、図9.1を憶えて欲しい。

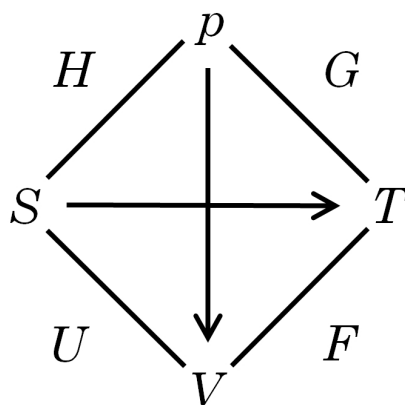


図 9.1: 熱力学の関係式を憶えるのに便利なダイアグラム

(1) 熱力学的エネルギー関数の定義：熱力学の系の熱力学的エネルギーを考える際、力学的に捉えることができる内部エネルギーからスタートした。図9.1のダイアグラムにおいて、内部エネルギー U は、エントロピー H の真下に描かれている。図9.1では、熱力学変数である圧力 p と体積 V が図の一番上と一番下に描かれているが、上側に描かれている熱力学的エネルギー関数から、その真下に描かれている熱力学的エネルギー

¹本質的ではないので、この節は勿論読む必要はないが、筆者も非常に役に立っているので憶えて憶えておいて損はないかと思う。

関数を定義するときは、この pV を引くと憶える（これは、図 9.1 の矢印の方向の熱力学変数である）。従って、 $U = H - pV$ ということになる。この関係は、右側に描かれている 2 つの自由エネルギーでも同様にして、 $F = G - pV$ である。

また、図 9.1 のダイアグラムにおいて、ヘルムホルツの自由エネルギー F は、内部エネルギー U の右にある。図 9.1 では、熱力学変数であるエントロピー S と温度 T があるが図の一番左と一番右に描かれている。左側に描かれている熱エネルギー関数から、その右に描かれている熱力学的エネルギー関数を定義するときは、この TS を引くと憶える（図 9.1 の矢印の方向の熱力学変数である）。従って、 $F = U - TS$ ということになる。ギブスの自由エネルギー G でも同様にして、 $G = H - TS$ である。

圧力 p と体積 V 、エントロピー S と温度 T がそれぞれ常にペアになることも憶えておくに役立つ。

(2) 熱力学的エネルギー関数の変位に関して：熱力学的エネルギー関数の変位は、熱力学第 1 法則で内部エネルギーの変位 dU で初めて現れ、上の (1) に示した熱力学的エネルギー関数の定義から次々と求められるものである。基本的には、この方法で求めて欲しいが、図 9.1 のダイアグラムからも憶えられる。図 9.1 において、熱力学的エネルギーは菱形に描かれた辺にあり、熱力学変数は頂点にある。熱力学的エネルギーの変位は、その両側の頂点の熱力学変数の変位を独立変数として表される。その際、圧力 p のかけ算の相棒は常に体積 V であり、エントロピー S のかけ算の相棒は常に温度 T である。そして、矢印が指している熱力学変数の変位はマイナスを付ける。即ち、内部エネルギーの変位 dU であれば、エントロピーの変位 dS と体積の変位 dV で表され、そのかけ算の相棒と符号を考えると、 $dU = -pdV + TdS$ ということになる。同様にして、 $dH = Vdp + TdS$ 、 $dG = Vdp - SdT$ 、 $dF = -pdV - SdT$ となる。

(3) マクスウェルの関係式：マクスウェルの関係式は熱力学変数だけで表現され、熱力学的エネルギー関数が現れない関係式である。これは、図 9.1 のダイアグラムを斜めに利用する。偏微分の分子、分母という順番に熱力学変数を入れていく。即ち、まず左辺として、圧力 p 、温度 T という具合に分子、分母にあてはめるとすると、右辺には、残された熱力学変数を同じ方向にあてはめ、エントロピー S 、体積 V とする。そして、分

子にあてはめた熱力学変数の相棒を偏微分の右下に付ける。ここまでの、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (9.1)$$

となる。また、この分子と分母を入れ替えた式も同様にして作られる。即ち、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (9.2)$$

次に、図9.1で方向の違う熱力学変数間にも同様に2つの関係式を作ることができる。ここで、分子、分母ともに矢印がついている分数にマイナスを付ける。即ち、温度 T 、体積 V が分子分母にある所にマイナスを付ける。上の2つの関係式にはそれはないので、そのまま良く、残りの2つの関係式にはそれが現れるので次のようになる。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (9.3)$$

あくまでも1つの憶え方であるということを踏まえて、読者一人一人が対応して欲しい。但し、このように図9.1のダイヤグラムが描けるのは、熱力学の体系が非常に対称性の良い形にまとめられていることを示すものであり、その対称性に関しては是非一考して欲しい。

9.3 今後の学習

これまで、力学だけを前提にして、熱力学の基本的な部分を示してきた。化学の領域で学ぶ知識は、この熱力学の基本的知識なしには論理的に納得して学習できないのではないかと著者は思っている。これらの知識を基にして、化学、生化学の領域の学習を体系的に捉えられるようになってもらいたい。次の段階としては、化学熱力学と称されている本を学習することをお薦めする。そのような本では、熱力学の基本知識を具体的な物質の反応に応用することに主眼が置かれている。より多くの実際的な問題に応用できるようになることが重要である。

また、もう一つの方向としては、熱力学自体をより深めていくことである。本書の学習に続けて、一般的な熱力学の教科書を読むことをお薦めする。[2],[4]そして、演習書を購入し [5]、問題解決の力を養っておく

ことも重要である。²更には、本書では平衡系の熱力学の学習であったが、平衡系からはずれた非平衡系に対する熱力学の学習をすることも、医学者を目指す人にとっては将来的に役に立つのではないかと筆者は考えている。

²本書の読者は、将来的に医師になる人も多いと思うが、医師になってからではなかなか学習しづらい分野である。今の内に基礎的な素養をしっかりしたものにしておくことが肝要である。

関連図書

- [1] Johannes Diderik van der Waals (1873). "Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistoofstoestand". 博士論文 (ライデン大学、オランダ)
- [2] フェルミ熱力学、 エンリコ フェルミ 著/加藤正昭 訳、三省堂
- [3] 物理学講義 熱力学、 松下 貢 著、裳華房
- [4] 熱力学統計力学、 原島 鮮 著、培風館
- [5] 久保亮五編、 大学演習熱学・統計力学 [修訂版]、裳華房