

# 熱力学；平成 18 年度理学科物理コース

Y. Kondo

Department of Physics, Kinki University, Kowakae 3-4-1, Higashi Osaka, Japan\*

(Dated: September 3, 2007)

熱力学では分子原子が集団になった時の振る舞いを取り扱う。分子原子の集団の持つ自由度は非常に大きい。しかしながら、その自由度すべての情報の知らなくても、様々な現象を説明することができる。例えば、ある物体を構成する多数の分子原子が非常に激しくランダムに運動している場合、その物体の温度は高いと表現する。この場合、分子原子の運動についての多数の情報がただ一つ「温度」という抽象的な情報で代表することができたのである。

練習問題には略解をつけているので、各自解くように。自ら問題を解くよって理解は深まる。

PACS numbers:

## I. INTRODUCTION

熱力学では、原子や分子のような具体的なものを考えるかわりにエネルギー、エントロピー、自由エネルギーなどの抽象的な量の間の関係として、現象を捉える。そのために熱力学は抽象的で分かり難い反面、一度熱力学的な思考方法を身につければ様々な現象に対して簡単に正しい結論を与えることがしばしばある。

例えば、太陽の光をレンズや反射鏡で集めて得られる最高温度はいくらであろうか？

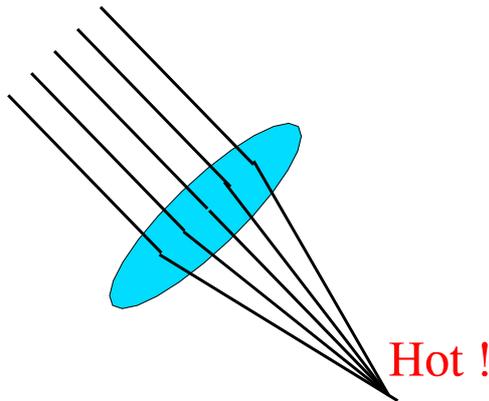


FIG. 1: 太陽の光をレンズで集めた時の焦点の温度は様々な要因（太陽の表面温度、レンズの形状や表面などの出来具合、大気の透明度など）で決定される。実際にどれぐらいの温度が得られるか計算を行うのは大変難しい。しかしながら、到達できる最高温度は熱力学的な考察から簡単に求めることができる。さて、どのように考えたらいいだろうか？

半年間、熱力学という現象論的な思考方法に慣れていこう。なお、教科書のかわりにプリントを配布する。参考書としては演習書 [1] を推薦する。

## II. 熱平衡

### A. 熱力学の対象

熱力学は人類が原子や分子の存在を認識する前から発展してきた学問である。そのために、熱力学には分子や原

子という概念に依存しない。通常、空間的にも時間的にも原子や分子よりも大きなものを対象とするマクロな学問になっている。

#### 1. 系（体系）

多数の自由度をもつものを熱力学の対象とし、系または体系と呼ぶ。

#### 2. 外界（環境）

存在する全系の一部にだけ注目し、考察の対象となる系とする。この場合、それ以外の部分を外界と言う。外界は考察の対象となる系に対してある条件（一定の温度、圧力など）を備えた環境と考える。

#### 3. 外界との関係

孤立系は外界と全く交渉を持たない系。閉じた系は外界との間に物質の出入りが無い系。そして、開いた系は外界との間に物質の出入りがある系。

## B. 熱平衡

### 1. 孤立系の熱平衡状態

一つの孤立系を放置すれば、最初どんなに複雑な状態にあってもやがてある終局的な状態に落ち着く。このようなそれ以上変化しない状態を熱平衡状態と言う。熱平衡状態は、少数の変数によって表される単純な状態である。

### 2. 2つの系の熱平衡

二つの系 A と B が接触しているとき、全系 A+B はやがて熱平衡に達する。すなわち、それ以上状態が変化しなくなる。熱平衡に達した系 A と B はそれぞれ熱平衡状態にある。そして、A と B の間の接触を断っても状態に変化は起こらないし、またその後再び接触させても状態は変化しない。

\*URL: <http://www.phys.kindai.ac.jp/kondo>; Electronic address: [kondo@phys.kindai.ac.jp](mailto:kondo@phys.kindai.ac.jp)

### 3. 熱力学第 0 法則 (熱平衡の推移性)

系 A と B が熱平衡にあり、さらに系 B と C が熱平衡状態にあるとき、系 A と C も熱平衡になっている。

$$A \sim B \text{ and } B \sim C \rightarrow A \sim C \quad (1)$$

これは、経験法則である。

### 4. 熱力学的な状態

系全体が熱平衡になくても、その部分部分が熱平衡状態 (局所平衡) にある場合、系全体はある熱力学的な状態にあると言う。例えば、系 A と B が接触する前、それぞれが熱平衡状態にあれば、全系 A+B は熱力学的な状態にあると言える。

#### C. 熱力学的な接触

熱力学的な系相互のあいだに次のような作用を許すような接触を熱力学的接触という。

##### 1. 機械的作用

一つの系が他の系に仕事をすること。

##### 2. 熱的作用

二つの系のあいだに熱伝導、熱放射などにより熱の移動という形でエネルギーの交換を行う作用。また、熱的接触を断つ壁を断熱壁という。

##### 3. 質量的作用

二つの系のあいだに物質の交換が行われること。

熱的作用と質量的作用はそれぞれの系の内部的な性質を変えない程度に弱く、しかしわれわれの観測のあいだに問題にする相互作用を十分に行なわせる程度の強さをもつと考える。すなわち、適当な強さを持つ場合を考える。

考える系に対してこのような作用をおよぼす源としての外界を考えると、これを仕事源、熱源 (熱浴)、質量源などという。これらは、考える系に対して十分大きく、それら自身としてつねに熱平衡にあって、系がどんなに変化しても、これに対する一定の環境として作用するものと考えられる。

#### D. 熱力学的な量

##### 1. 状態量

考える系の熱平衡状態に応じて定まった値をとる物理量。例としては、温度、圧力など。

### 2. 状態変数 (熱力学関数)

上記の状態量をあらわす変数のこと。広義の熱力学的状態を考える場合は、その部分部分について定まる値をもつ物理量をあらわす変数をいう。

ここで、関数という言葉を使用するのは以下の理由による。状態を指定するのに必要かつ十分な一組の変数を自変状態量 (独立変数) に選べば、他はそれらの関数となる。例えば、理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  で  $P$  と  $V$  を決めれば  $T$  はそれらの関数として決まる。

### 3. 示強性状態量、示量性状態量

平衡状態にある一様な系に仕切りを入れて分割しても、それぞれの部分は平衡を保つ。したがって、一様な系では熱平衡は内部的な性質で系全体の大きさには関係しない状態量で指定されることがわかる。このような量を示強性の量という。例としては、温度、圧力など。

これに対し、熱平衡状態を変えずに系を分割するとき全体の分量に比例する状態量を示量性の量という。例としては、各部分の質量、エネルギーなど。

### 4. 内部変数と外部変数

系内部に関する変数と系に何かの作用をおよぼす外界の状態をあらわす変数とに分けて考えることがある。例えば、気体を入れる箱についてのピストンの位置を外部変数と考える。

しかし、この区別は系と外界とをどう分けるかという立場の問題である。

#### E. 変化の過程

熱力学では系の変化を考える。その変化の過程では必ずしも、系が熱力学的な状態である必要はないが、最初と最後では熱力学的な状態である必要がある。そうでないと、熱力学は適用できない。

##### 1. サイクル (循環過程)

始めと終わりで注目する系の状態が一致する過程。ただし、外部の状態は変化してもよい。例としては、自動車のエンジンの 1 回転など。

##### 2. 無限小過程

最初と最後の状態に熱力学的状態として微小な差しかないような変化。したがって熱力学変数の無限小変化であらわされる。

##### 3. 準静的過程

変化の過程で、系も外界も常に熱平衡状態を保つような理想的な過程。変化を十分ゆっくり行なわせることによって近似的に実現できる。

たとえば気体を圧縮する場合、ピストンにかかる外圧  $p^{(e)}$  を、気体の圧力  $p$  よりも無限小だけ大きく保つ。逆に、

膨張させる場合  $p^{(e)}$  を  $p$  よりも無限小だけ小さく保つ。この二つの過程は極限として同じ道を逆にたどることになる。ゆえに準静的過程は逆行可能であり、その意味で可逆である。

熱力学でしばしば取り扱うのは、準静的等温過程と準静的断熱過程である。それぞれは、系の温度を一定に保つ準静的過程と機械的作用でのみ外界と接触した系の準静的過程である。

## F. 温度と熱

温度はものの熱さや冷たさを表す変数である。熱は温度の異なる物体を接触させた場合、高温の物体から低温の物体に移動するエネルギーの一つである。より精密な定義は後ほど与える。

## G. EX. 1

### 1. 次の関数の 2 次偏導関数を求めよ

1.  $z = \sqrt{x+y}$
2.  $z = \log(x^2 + y^2)$
3.  $z = e^{x/y}$
4.  $z = e^{2x} \cos(3y)$

### 2. 次の関数の全微分を求め、完全微分形であることを確かめよ

1.  $z = \tan^{-1}(y/x)$
2.  $z = \log \sqrt{1+x^2+y^2}$

### 3. 次の式が完全微分形であることを確かめ、その解を求めよ

1.  $dz = (\cos x + \cos y)dx + (e^y - x \sin y)dy$
2.  $dz = (2xye^{xy} + x^2y^2e^{xy})dx + (x^2e^{xy} + x^3ye^{xy})dy$

4. 関数  $f(x, y)$  に対して、 $x = u \cos \alpha - v \sin \alpha$ 、 $y = u \sin \alpha + v \cos \alpha$  とする。ただし、 $\alpha$  は定数である。

1.  $\partial f / \partial u$  および、 $\partial f / \partial v$  を求めよ。
2.  $\frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$  を示せ。

## H. 熱力学第 1 法則

熱力学第 1 法則は一般的なエネルギー保存則の一つの表現と考えることもできる。しかしながら、熱力学としては、系の内部エネルギーと言う状態量が存在することを主張する法則である。

### 1. 熱力学第 1 法則

系が最初の状態 1 から最後の状態 2 まで変化する場合、その系に外界から与えられる仕事  $A$ 、熱量  $Q$ 、質量的作用量  $Z$  の総和は状態 1 と 2 によって定まり、途中の過程によらない。すなわち、

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z \quad (2)$$

となる。ここで、 $U_1, U_2$  はそれぞれ状態 1, 2 での系の内部エネルギーである。ここでは  $Z$  を考慮しているが、物質の出入りを考えない場合は多い。さらに、系が運動エネルギー、位置エネルギーなどをもてば、それらを加えた全エネルギー  $E_1, E_2$  について、以下ようになる。

$$E_2 - E_1 = A + Q + Z \quad (3)$$

### 2. 第 1 種永久機関

考えている系がサイクルを行なえば

$$A + Q + Z = 0 \quad (4)$$

となる。従って、系がなす仕事  $-A$  は  $Q + Z$  という代償を外界から支払うことによって得られる。このような代償を支払うことなしに外界に対して仕事をするサイクルを第 1 種永久機関という。従って、熱力学第 1 法則は第 1 種永久機関不可能の原理ともよばれる。

### 3. 内部エネルギー

系全体としての運動エネルギー、位置エネルギーなどを除き、系の内部に存在するエネルギーを内部エネルギーという。熱力学第 1 法則はそれが状態量であることを主張する。

微視的にいえば物質粒子の分子運動としてのエネルギー、粒子の相互作用のエネルギーなどの総和と理解することができる。しかしながら、熱力学ではその起源を考慮せず、ただ物質内部に含まれるものと考え、内部エネルギーの値は付加定数だけ不定であるから、ある一つの状態を基準にえらびその内部エネルギーを 0 とし他の状態での値を定める。

### 4. 仕事、熱、質量的作用の過程依存性

仕事、熱、質量的作用は変化の過程によって、異なる値を取りうるものである。従って、 $A, Q, Z$  は状態量ではないし、状態量の差として表すこともできない。第 1 法則の意味は状態量ではない  $A, Q, Z$  の和を取ると、状態量 (内部エネルギー) になると主張していることである。

力学においてポテンシャルを導入できれば、様々な現象を簡単に理解できたように、内部エネルギーの導入は熱力学的現象の理解を大きく助けるものである。これは、状態量が過程によらず、最初と最後の状態のみから決定され、「ポテンシャル」と同じような性質を持つからである。

内部エネルギーが状態量であることを数学的に表現しよう。例えば、内部エネルギー  $U$  が変数  $x, y$  の関数とすると、

$$dU = \alpha(x, y)dx + \beta(x, y)dy$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial x}\right) \quad (5)$$

と表されることである。言い換えると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right) dy$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}\right) \quad (6)$$

となることである。

### I. 熱量

ある熱的作用で起された変化  $1 \rightarrow 2$  が、機械的作用  $A$  だけで起されるならば、

$$Q = U_2 - U_1 = A$$

となり、その熱的作用で与えられた熱量  $Q$  を仕事で測ることができる。このようにして、熱量を定義することができる。このため、熱量は仕事の単位で測られる。便宜的に用いられるカロリーの単位は

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ joule}$$

である。

### J. 無限小過程についての熱力学第 1 法則

無限小過程について Eq. 2 は

$$dU = d'Q + d'A + d'Z \quad (7)$$

と表すことができる。

#### 1. $d'$ の意味

すでに、注意したように熱量、仕事、質量的作用量は過程に依存するから、これらの微小量も、 $Q, A, Z$  という変数 (そもそも、そのような状態量は存在しない) の微分ではない。これを強調するために  $d'$  という記号を用いる。本によっては、この  $d'$  を使わず、簡単のために  $d$  をつかう場合もあるので注意すること。

#### 2. 仕事

一般に外界から系に作用する力  $X^{(e)}$  は、座標  $x$  の変化に対する微小仕事が  $X^{(e)} dx$  であると定義される。圧力については  $X \rightarrow -p$  ととる。

準静的過程では系と外界が平衡にあるから  $p^{(e)} = p$ 、そして  $X^{(e)} = X$  (内部応力) である。よって、以下のように  $d'A$  は表される。

$$d'A = -pdV + \sum X_i dx_i \quad (8)$$

#### 3. 質量的作用

質量的作用も機械的作用の場合と同じように定義される。ただし、ここでは出入りする粒子数  $dN_j$  に対して、化学ポテンシャル  $\mu_j$  を導入する。化学ポテンシャルの意味は後ほど正確な定義を与えるが、粒子が動くときに作用する“力”のようなものと考えれば良い。以下の式は準静的過程で成り立つ。

$$d'Z = \sum \mu_j dN_j \quad (9)$$

### K. 温度

二つの物体が熱的接触をするとき、その間の熱平衡を規定する量として温度の概念が成立する。それぞれの温度を  $\theta_1, \theta_2$  とすれば、 $\theta_1 = \theta_2$  が熱平衡の条件である。一方、 $\theta_1 > \theta_2$  ならば接触により  $\theta_1$  は減じ、 $\theta_2$  は増す。また、

$$\theta_1 = \theta_2 \quad \text{and} \quad \theta_2 = \theta_3 \rightarrow \theta_1 = \theta_3 \quad (10)$$

になり、Eq. 1 を満たす。

#### 1. 気体温度計

温度目盛の選び方はこれだけでは全く任意である。絶対的なえらび方は熱力学第 2 法則によってはじめて確定される。ここでは、気体温度計による温度  $T$  を定義しておく。任意の温度目盛  $\theta$  に対して

$$\frac{T}{T_0} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_\theta}{(pV)_{\theta_0}} \quad (11)$$

ただし、 $T_0$  は水の 3 重点 (273.16 K) とする。

### L. 熱容量、比熱

ある系に  $d'Q$  の熱量を準静的に (その際、 $x$  なる量が一定に保たれるとする) 与えるとき、系の温度が  $dT$  だけ上昇したとすれば、

$$C_x = \frac{d'Q}{dT} \quad (12)$$

をこの過程に対する系の熱容量という。また、単位質量についての熱容量を比熱という。1 mol あたりの熱容量はモル比熱または分子熱とよばれる。

#### 1. 定積比熱、定圧比熱

$d'Q$  は過程に依存する量であるから、過程 ( $x$ ) をきめてはじめて状態量になる。

定圧熱容量  $C_p$ 、定圧比熱  $c_p$ 、定積熱容量  $C_v$ 、定積比熱  $c_v$  というように、何を一定にするか (過程を決める) 必要がある。

### M. EX. 2

#### 1. 気体の圧縮、膨張に伴う仕事

気体を圧縮、膨張させるときの外界が行う仕事について考える。仕事の定義は  $d'W = F^{(e)} dx$ 、 $d'W$  は仕事、 $F^{(e)}$  は外界が与える力、 $dx$  は動いた距離である。ここで、体積  $V$ 、圧力  $p$  の気体を考えると、準静的過程で外界が行う仕事は、

$$d'W = -pdV$$

となることを示せ。特に負号がつく理由を明確にせよ。

#### 2. 質量的作用

水は  $10^\circ\text{C}$  で、気体と液体が共存する。このとき、液体の化学ポテンシャルと気体の化学ポテンシャルの大きさはどちらが大きいのか? また、そう考える理由を明確にせよ。

## 3. 気体温度計

100 K において体積が 3 ℓ、圧力が 1 Pa の気体を熱すると、体積が 4 ℓ、圧力が 2 Pa の気体になった。熱したあとの気体の温度はいくらか？

## 4. 比熱

ある物質 1 kg の温度を  $dT$  だけ変えるのに必要な熱量を  $d'q$  とする。ただし、この変化で状態量  $x$  が一定に保たれるものとする。簡単のために物質の自変状態量は 2 個 (1 kg 当たりの体積  $v$  と温度  $T$ ) とする。この過程に対する比熱  $c_x$  は

$$c_x = \left( \frac{d'q}{dT} \right)_x = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left( \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_x$$

で与えられることを示せ。ただし、 $u$  は 1 kg 当たりの内部エネルギー、 $p$  は圧力である。

## N. 状態方程式

流体の熱平衡状態は圧力  $p$  と比容  $v$  (1 mol 当たりの体積) を与えれば、決定される。この事実と熱力学第 0 法則より、 $p, v$  が与えられれば、温度  $\theta$  が決まる。すなわち、

$$\theta = f(p, v) \quad (13)$$

という関係式が存在するはずである。この式を状態方程式という。

この状態方程式の関数形を求めることは、熱力学にはできないことに注意すること。

## 1. 理想気体の状態方程式

理想気体の状態方程式は

$$pV = nRT \quad (14)$$

ここで、 $n, R, T$  はそれぞれ、気体のモル数、気体定数 (8.315 [J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>])、絶対温度である。

## 2. 理想気体の断熱変化

理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であるから、 $dU = c_V dT$ 、また  $p = RT/V$  であるから、断熱の条件は

$$d'Q = c_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

である。この式より、

$$c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

となる。ここで、 $c_V$  を定数とみなして、積分すると、

$$c_V \log T + R \log V = \text{const.}$$

となる。ここで  $c_p = c_V + R$  と比熱比  $\gamma = c_p/c_V$  を用いると、

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (15)$$

が得られる。あるいは、 $pV^\gamma = \text{const.}$  も良く使われる。

## 3. 定積モル比熱

理想気体の内部エネルギー  $U$  はその体積にはよらず、温度のみの関数で、

$$U(T) = nc_V T \quad (16)$$

となる。ここで、 $c_V$  は定積モル比熱とよばれる。定積モル比熱は単原子気体 ( $\frac{3}{2}R$ )、2 原子気体 ( $\frac{5}{2}R$ )、多原子気体 ( $3R$ ) となるのが統計力学から分かる。熱力学の範囲では分からない。

理想気体の内部エネルギーが温度に依存しないことは、理想気体の状態方程式から導くことができる。

## 4. 混合理想気体

$i$  という種類の理想気体がそれぞれ、 $n_i$  モルある場合の状態方程式は

$$pV = nRT, \quad n = \sum_i n_i \quad (17)$$

となる。また、内部エネルギーは、

$$U(T) = n \sum_i c_{Vi}^0 T \quad (18)$$

で表される。 $i$  という種類の理想気体による圧力をその理想気体の分圧と呼び、

$$p_i V = n_i RT \quad (19)$$

となる。

## 5. van der Waals の状態方程式

実在気体に対する近似式としてよく用いられる

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT \quad (20)$$

がある。この式は気体分子 (原子) の体積と分子間の相互作用を考慮している。従って、 $a, b$  は気体毎に異なっている。

## O. 独立変数の変更

熱力学では多数の変数が関与するので、何を一定と考えているかを常に注意していないといけない。例えば、 $pV = nRT$  で独立変数として  $p, V$  あるいは  $T, V$  を取ることができる。ここで、内部エネルギーの体積依存性  $\frac{\partial U}{\partial V}$  を考えると圧力一定か温度一定かによって結果は異なってくる。そこで、

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

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

などと、一定に保たれる他の変数を偏微分の右下に小さく記すことによって区別する。

$x, y, z$  がある関数関係 ( $f(x, y, z) = 0$ ) にあるとき、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (21)$$

が成り立つ。これは、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (22)$$

において、 $dz = 0$  ( $z = \text{一定}$ ) としたときの  $dx, dy$  の比から得られる。

### P. EX. 3

#### 1. 理想気体の状態方程式

$pV = RT$  のとき、 $\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  を示せ。

#### 2. 理想気体の準静的断熱過程

1 mol の理想気体が  $(p_i, V_i, T_i)$  から  $(p_f, V_f, T_f)$  へ準静的断熱過程を経て変化した。このとき気体が外部にした仕事  $W$  を求めよ。ただし、比熱比は  $\gamma$  とし、定積モル比熱  $c_V$  は温度によらず、一定とする。

#### 3. Van der Waals の状態方程式

$RT = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)$  を用いて、次の問に答えよ。

- i  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$  を求めよ。
- ii  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$  を求めよ。
- iii  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$  を示せ。
- iv  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$  を満たす圧力、体積、温度を求めよ。

#### 4. 熱輻射の状態方程式

体積  $V$  の空洞内の熱輻射の内部エネルギーは  $U = \sigma VT^4$  で与えられる。また、熱輻射の状態方程式は  $p = \frac{1}{3}\sigma T^4$  で与えられる。断熱変化の場合、 $VT^3 = \text{const.}$  となることを示せ。

### III. 熱力学第 2 法則とエントロピー

熱力学の中心とも考えられる第 2 法則ともっとも重要な状態量であるエントロピーを理解する。

### A. 可逆過程と不可逆過程

#### 1. 可逆過程

注目する系がある状態  $\alpha$  から他の状態  $\alpha'$  に変化するとき、外界が状態  $\beta$  から  $\beta'$  に変わるとしよう。何らかの方法により、系を  $\alpha'$  から  $\alpha$  に戻し、同時に外界を  $\beta'$  から  $\beta$  に戻すことが可能な場合、 $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha', \beta')$  は可逆であるという。

熱力学で扱う現象の場合は、可逆 = 準静的過程と考えても問題ない。現実の現象は摩擦などのために、すべて非可逆過程である。しかしながら、近似的に可逆過程と考えることができる現象も多い。

#### 2. 不可逆過程

上のような復元が不可能な過程。

#### 3. 可逆、不可逆サイクル

注目する系が  $\alpha \rightarrow \alpha'$ 、外界が  $\beta \rightarrow \beta'$  の変化を行うとき、 $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha', \beta')$  の過程が可逆であれば、可逆サイクルという。ここで、系の状態は 1 サイクルの後元の状態に戻っていることに注意すること。

### B. Carnot サイクル

理想気体を FIG. 2 のように断熱あるいは等温的に圧縮したり拡張するサイクルを考える。このサイクルのことを Carnot サイクルという。高温熱源 (温度  $T_1$ ) に接触する等温過程の間に吸収する熱量を  $Q_1$ 、低温熱源 (温度  $T_2$ ) に接触する等温過程の間に吸収する熱量を  $Q_2$  とすると、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (23)$$

となる。

証明 理想気体だから、等温過程では内部エネルギーの増加はなく、吸収した熱量はすべて気体が外部に行う仕事になる。従って、高温熱源から吸収する熱量  $Q_1$  は

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} nRT_1 dV/V \\ &= nRT_1 \log(V_2/V_1) \end{aligned}$$

となる。同様に低温熱源から吸収する (実際には排出するので、負の) 熱量は、

$$Q_2 = nRT_2 \log(V_4/V_3)$$

となる。一方、断熱過程では、以下の式が成り立っている。

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned}$$

すなわち、 $V_1 V_3 = V_2 V_4$  となることが分かる。以上により、Eq. 23 が証明される。

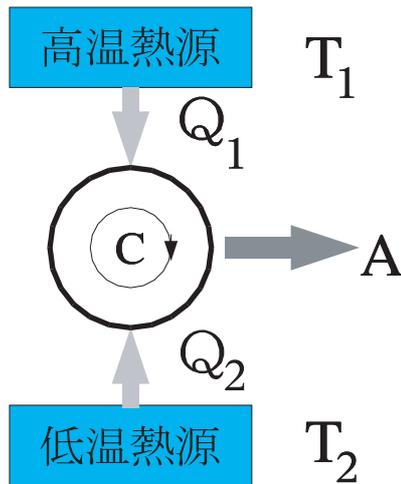


FIG. 2: Carnot サイクル: 熱の出入りについては Carnot サイクルが吸収する場合に正の値を与える。熱を放出する場合は、負の熱を吸収する必要がある。間違い易いので注意。また、ここで仕事は Carnot サイクルが外界に仕事をする場合を正とする。逆の定義をする場合もあるので、注意すること。

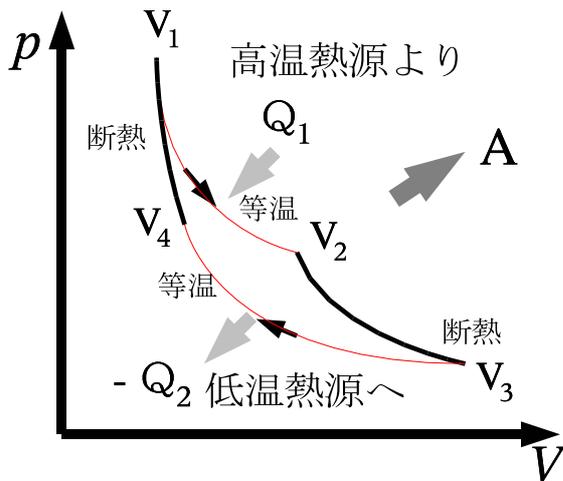


FIG. 3: Carnot サイクルの  $pV$  図

### C. 熱力学第 2 法則

熱力学の中心的な法則である。Clausius の原理によって表すことが多いが、同内容の他の表現もある。

#### 1. Clausius の原理

熱が低温の物体から高温の物体へ自然に（それ以外に何の変化も残さずに）移動することはない。

#### 2. そのほかの表現

**Thomson の原理** 温度の一樣な一つの物体から奪った熱を全部仕事に変え、それ以外に何の変化も残さないことは不可能である。

**第 2 種永久機関不可能の原理** 一つの熱源を冷やして仕事をする以外に、外界に何の変化も残さずに周期的に働く機関（ある種のエンジン）は実現不可能である。

### D. EX. 4

#### 1. 常磁性体の状態方程式

磁性体の場合、温度  $T$ 、磁化  $M$ 、磁場  $H$  の間の関係を定める方程式が状態方程式になる。特に常磁性体の場合、その状態方程式は  $M = \frac{C}{T}H$  で与えられる。一方、磁場  $H$  によって磁性体になされる仕事は  $d'W = HdM$  と表される。

i 常磁性体の場合の熱力学第 1 法則を書け。

ii 常磁性体を作業物質とした Carnot サイクルの  $M, H$  の関係を  $MH$  図に示せ。ただし、断熱的に  $H$  を変化させても、 $M$  は変化しないことを用いよ。

#### 2. 熱輻射を作業物質とした Carnot サイクル

熱輻射を作業物質とした Carnot サイクルを考察せよ。

i Carnot サイクルの変化の過程を  $pV$  図に図示せよ。理想気体を作業物質とした Carnot サイクルとの違いを述べよ。

ii Carnot サイクルの等温膨張（温度  $T_1$ 、断熱膨張、等温圧縮（温度  $T_2$ ）、断熱圧縮の各過程で熱輻射が受ける仕事と熱量を求めよ。

iii 等温膨張時に受ける熱量を  $Q_{1 \rightarrow 2}$ 、また、等温圧縮時に受ける熱量を  $Q_{3 \rightarrow 4}$  とすると、 $\frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_1} + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T_2} = 0$  となることを示せ。

#### 3. 熱力学第 2 法則

i Thomson の原理から Clausius の原理を導け。

ii Clausius の原理から Thomson の原理を導け。

iii Thomson の原理と Clausius の原理が等価であることを示せ。

#### 4. 熱力学第 2 法則の応用

$pV$  図において、2 つの断熱線が交わらないことを熱力学の第 2 法則から示せ。

### E. 熱機関の効率

2 つの等温過程と 2 つの断熱過程からなるサイクルで、二つの熱源 ( $R_1, R_2$ ) から熱  $Q_1, Q_2$  をとり、外界に  $A = Q_1 + Q_2$  の仕事をする機関のこと。すべての過程が可逆ならば、可逆 Carnot サイクルという。

## 1. 効率の定義

$R_1$  を高温、 $R_2$  を低温の熱源とする。効率  $\eta$  は

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (24)$$

## 2. Carnot の原理

熱源  $R_1, R_2$  の間に働く可逆 Carnot サイクルの効率  $\eta$  は、熱源の温度  $\theta_1, \theta_2$  だけから決まる。また、同じ熱源の間に働く任意の不可逆 Carnot サイクルの効率  $\eta'$  は  $\eta$  よりも小さい。

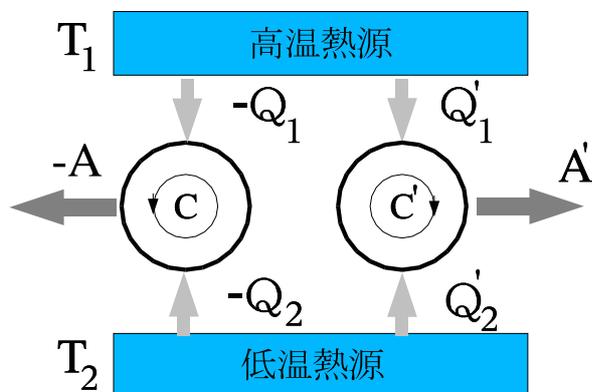


FIG. 4: Carnot の原理

証明 二つの Carnot サイクル  $C, C'$  を考える。 $C$  は可逆である。通常は高温熱源から熱  $Q_1$ 、低温熱源から熱  $Q_2$  を吸収して外部に仕事  $A$  を行う。ただし、 $Q_2$  は負の値になるので、実際には低温熱源への熱の排出になる。このサイクルは可逆なので逆転して運転しよう。この場合、外部に  $-A$  の仕事をする（外部から  $A$  の仕事をされる）ことによって高温熱源から熱  $-Q_1$ 、低温熱源から  $-Q_2$  の熱を吸収する。

まず、 $C'$  が不可逆の場合を考えよう。 $C'$  は高温熱源から熱（正の値）を吸収、低温熱源に熱（正の値）を排出、その過程で外界に仕事  $A'$ （正の値）を行う通常の運転を行う。ここで、 $Q_2 + Q'_2 = 0$  となるようにすると、二つの Carnot サイクルによる正味の効果は高温熱源より、熱  $Q'_1 - Q_1$  の熱を吸収し、外界へ仕事

$$\begin{aligned} A' - A &= (Q'_1 - Q_2) + (-Q_1 + Q_2) \\ &= Q'_1 - Q_1 \end{aligned}$$

を行うことになる。熱力学第2法則（Thomsonの原理）より、 $A' - A \leq 0$ （あるいは、 $Q'_1 - Q_1 \leq 0$ ）でなければならない。

$$\eta' = 1 - \frac{|Q'_2|}{Q'_1} \leq 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \eta$$

不等号にすると、 $Q'_1 \leq Q_1$ （すなわち、 $1/Q'_1 \geq 1/Q_1$ ）を用いた。

次に  $C'$  が可逆の場合を考えよう。 $C$  と  $C'$  の役割を変えることにより、 $\eta' \geq \eta$  となることが証明できる。先の結果も考慮すると、 $\eta' = \eta$  を結論づけることができる。

## F. 絶対温度

熱源  $R_1(\theta_1)$  と  $R_2(\theta_2)$  の絶対温度  $T_1, T_2$  の比は、この間に働く可逆 Carnot サイクルによって、以下のように定義される。

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2) \quad (25)$$

ここで、温度定点を一つ決めれば絶対温度が定義できる。通常、水の3重点の温度を 273.16 K（摂氏 0.01°C）とする。

上記の定義が成立するためには、

$$1 - \eta(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)}$$

となる必要がある。以下に証明を示す。

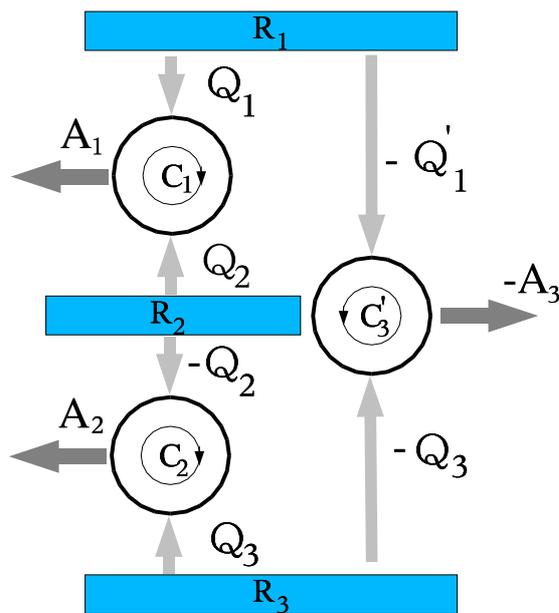


FIG. 5: 絶対温度の定義に関連して

熱源  $R_1, R_2, R_3$  に働く3つの理想 Carnot サイクルを考える。ただし、3番目のサイクルは  $-A_3$  の仕事を外部にして（外部から  $A_3$  の仕事をされて）冷凍機として働く。また、2番目の Carnot サイクルは2番目の熱源から熱  $-Q_2$ （正の値）を吸収することにより、熱源  $R_2$  への実質的な熱の出入りをなくしている。

それぞれのサイクルが外部に行う仕事は

$$\begin{aligned} A_1 &= Q_1 + Q_2 \\ A_2 &= -Q_2 + Q_3 \\ -A_3 &= -Q'_1 - Q_3 \end{aligned}$$

となる。

$$A_1 + A_2 + (-A_3) = Q_1 - Q'_1 = 0$$

でなければ、Thomson の原理に反して、 $R_1$  だけを冷却して外部に仕事をすることになる。従って、

$$\begin{aligned} 1 - \eta(\theta_1, \theta_3) &= \frac{|Q_3|}{Q_1} \\ &= \frac{|Q_3|}{Q_2} \cdot \frac{|Q_2|}{Q_1} \\ &= (1 - \eta(\theta_2, \theta_3)) \cdot (1 - \eta(\theta_1, \theta_2)) \end{aligned}$$

変形して、

$$1 - \eta(\theta_1, \theta_2) = \frac{1 - \eta(\theta_1, \theta_3)}{1 - \eta(\theta_2, \theta_3)}$$

となり、証明された。

### G. Clausius の不等式

系が外界と作用しながらサイクルを行う間に、 $T_i^{(e)}$  の温度の熱源  $R_i$  から熱量  $Q_i$  を吸収するとき、

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0 \quad (26)$$

特に変化が連続的な場合は

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0 \quad (27)$$

証明 補助熱源  $R_0$  (温度  $T_0$ ) を考え、熱源  $R_i$  との間に Carnot サイクル  $C_i$  を働かせる。この Carnot サイクルによって、 $R_0$  から熱量  $Q'_i$ 、外界から仕事  $A'_i$  を取り、 $R_i$  に  $Q_i$  を与えるようにする。絶対温度の定義式 Eq. 25 より、

$$Q'_i = Q_i \frac{T_0}{T_i^{(e)}}$$

$$A'_i = Q_i - Q'_i = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i^{(e)}}\right)$$

となる。問題のサイクルと Carnot サイクル  $C_i$  を働かせるよう。すると、熱源  $R_i$  の状態はすべて元にもどり、熱源  $R_0$  から熱量  $\sum Q'_i$  をとり、外界に

$$\sum Q_i - \sum A'_i = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i^{(e)}}$$

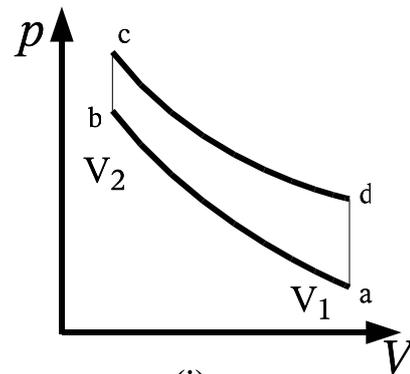
の仕事をしたことになる。熱力学第 2 法則 (Thomson の原理) より、これは負またはゼロでないといけない。

等号は問題のサイクルが可逆の場合である。

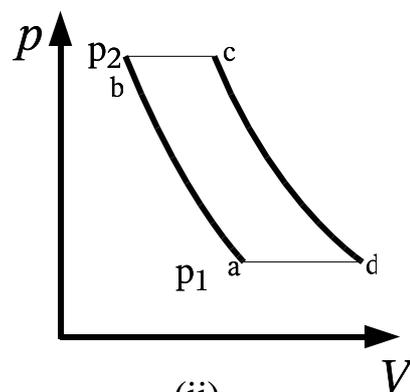
### H. EX. 5

#### 1. 様々な熱機関の効率

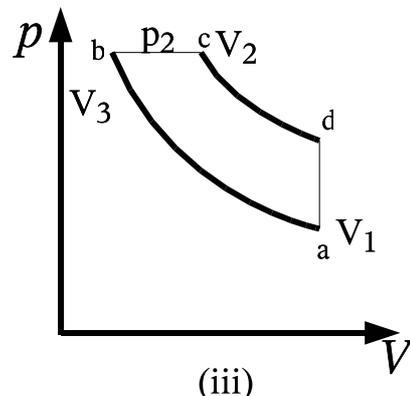
理想気体が以下のような準静的サイクル (太線は断熱過程) (図 6 参照) を行う。その効率を求めよ。



(i)



(ii)



(iii)

FIG. 6: (i) Otto サイクル、(2) Joule サイクル、(3) Diesel サイクル。

#### 2. 熱輻射を作業物質とした Carnot サイクルの効率

熱輻射を作業物質とした Carnot サイクルの効率を求めよ。

#### 3. 理想気体の絶対温度

理想気体の状態方程式は  $pV = RT$  で表されるように、表式には温度  $T$  が含まれている。理想気体の Carnot サイクルを考察することによって、状態方程式にあらわれる温度と効率によって定義される温度が等価であることを示せ。

## I. エントロピー

### 1. エントロピーの定義

ある系のある熱平衡状態  $\alpha_0$  を基準状態として、他の任意の熱平衡状態  $\alpha$  におけるその系のエントロピーを以下のようにして定義する。

$$S(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} \quad (28)$$

ただし、積分経路は  $\alpha_0$  と  $\alpha$  を結ぶ任意の準静的経路である。系が温度  $T$  のときに（準静的過程を考えているので、外界の温度と等しい）から吸収する微小熱量が  $d'Q$  である。

微分形式で表現すると、

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (29)$$

となる。ここで、熱力学第1法則 Eq. 2 より、

$$dS = \frac{dU - d'A - d''Z}{T} \quad (30)$$

となる。特に閉じた系で体積変化だけが起こる場合は

$$dU = TdS - pdV \quad (31)$$

となる。

### 2. エントロピーは状態量

$Q$  は状態量ではないので、エントロピーが状態量になることは自明ではないことに注意。

証明  $\alpha_0$  と  $\alpha$  を結ぶ二つの準静的過程  $L, L'$  を考える。ここで、 $\alpha_0 L \alpha L' \alpha_0$  というサイクルを考える。このサイクルに Clausius の不等式 Eq. 27 を適用すると、

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} + \int_{\alpha}^{\alpha_0(L')} \frac{d'Q}{T} = 0$$

すなわち、

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} - \int_{\alpha_0(L')}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} = 0$$

よって、 $\int_{\alpha_0}^{\alpha} d'Q/T$  の積分は積分経路によらず、 $\alpha_0, \alpha$  のみによって決まることがわかる。 $\alpha_0$  を固定すれば、エントロピーは系の状態のみに依存する状態量になる。

## J. エントロピーの相加性

一般の熱力学状態にあって局所平衡が成り立っている系のエントロピーは各部分のエントロピーの和で与えられる。特に系全体が一樣な場合には、エントロピーは容量性の量である。

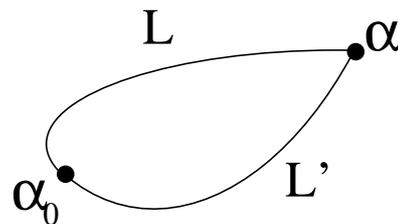


FIG. 7: エントロピーは状態量

## K. 第2法則の一般的な表現

任意の無限小過程について、

$$\frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq dS \quad (32)$$

が熱力学第2法則の一般的な表現になる。温度が一樣な系では外界の温度は系の温度と同じと考えてよいので、

$$d'Q \leq TdS \quad (33)$$

となる。ここで  $T$  は系の温度である。

証明 系が熱力学的な状態  $\alpha_0$  から他の状態  $\alpha$  に到達する任意の過程  $L$  を考える。さらに、同様な変化を与える準静的な過程  $L_{qs}$  を考え、サイクル  $\alpha_0 L \alpha L_{qs} \alpha_0$  に Clausius の不等式 Eq. 27 を適用する。

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{\alpha(L_{qs})}^{\alpha_0} \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

ここで、第2項には外界の温度ではなく系の温度  $T$  が式に入っていることに注意。第2項はエントロピーの定義そのものであるから、式変形して、

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(\alpha) - S(\alpha_0)$$

となる。ここで、微小変化を考えれば、熱力学第2法則の一般形 Eq. 32 が得られる。

## L. 理想気体の内部エネルギー

エントロピーの概念の応用として、理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことを示そう。エントロピーの全微分形は、

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

である。一方、 $d'Q = dU + pdV$  より、

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV$$

だから、これらの式を比較して、 $(\partial S/\partial T)_V$  と  $(\partial S/\partial V)_T$  の表式が得られる。また、エントロピーは完全微分形になるはずだから、

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

が成り立つ。ここに、先の表式を代入して計算すると、

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

が得られる。

以上の準備のあとで、理想気体を考えよう。 $pV = RT$  が成り立つので、 $T(\partial p/\partial T)_V = RT/V = p$  である。従って、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ &= p - p = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

となり、理想気体の内部エネルギーは体積に依存しないことが分かる。

#### M. 実際に起こる変化の向き

系がある束縛条件のもとに置かれた（例えば外界と熱の出入りがない等）としよう。その系がある状態から他の状態に変化する場合、熱力学第2法則 Eq. 32 を満たさないとはいけない。この条件を満たすように状態の変化の向きが定まる。もしも、熱力学第2法則を満たすような状態変化の向きが存在しなければ、その状態は平衡状態である。

ここでは、外界と熱の出入りがない場合を考えよう。式で表現すると、 $d'Q = 0$  となる。従って、熱力学第2法則から与えられる状態変化の条件は  $dS \geq 0$  である。すなわち、系はエントロピーが増大する向きに状態を変化させる。もしも、この系のエントロピーが最大であるならば、どのような状態変化を考えても、 $dS \geq 0$  を満たすことはできない。言い換えると、断熱状態にある系のエントロピーが最大である場合、その系はそれ以上状態を変化させない。定義により、その状態は熱平衡状態である。

#### N. EX. 6

##### 1. エントロピーの応用

- i 状態方程式が  $p = f(V)T$  の形の場合、内部エネルギーは体積  $V$  には依存しないことを示せ。
- ii van der Waals の状態方程式で内部エネルギーは体積に依存するか、検討せよ。

##### 2. 熱輻射の内部エネルギー

- i ある気体の単位体積当たりの内部エネルギー  $u$  は温度  $T$  のみの関数であった。また、この気体の状態方程式は  $p = \frac{1}{3}u(T)$  で与えられる。 $u(T)$  の関数形を求めよ。
- ii 熱輻射のエントロピー密度を求めよ。

##### 3. 断熱消磁

磁性体の場合、磁場  $H$  によって磁性体になされる仕事は  $d'W = HdM$ 、また状態方程式は  $M = \frac{C}{T}H$  と表される。また、磁性体の内部エネルギーは  $U = aT^4$ 、ただし  $a > 0$  と与えられる。

- i エントロピー  $S = \frac{4}{3}aT^3 - \frac{C}{2} \left(\frac{H}{T}\right)^2 + S_0$ 、 $S_0$  は定数、与えられることを示せ。
- ii 断熱的に磁場を  $H = H_i$  から  $H = 0$  に変化させた時、温度はどのように変化するか？
- iii  $a = 0$  の場合に、断熱的に磁場を  $H = H_i$  から  $H = H_f$  に変化させた時、温度はどのように変化するか？
- iv 磁場一定の下での熱容量  $C_H$  と磁化一定の下での熱容量  $C_M$  の間の関係は以下のようになることを示せ。

$$C_H - C_M = C \left(\frac{H}{T}\right)^2$$

#### IV. 熱力学関数と平衡条件

熱力学では多数の変数が関連し、様々な熱力学関数を考える必要がでてくる。また、ここで熱力学第3法則を導入する。

##### A. 様々な熱力学関数

以下の表に代表的な熱力学関数をまとめる。ここで、注意しないと行けないのは、熱力学はこれらの関数の間の一般的な制約を与えるだけで、その具体的な関数形を与えるものではないことである。

名称	独立変数	全微分式
内部エネルギー $U$	$S, V$	$dU = TdS - pdV$
エンタルピー $H = U + pV$	$S, p$	$dH = TdS + Vdp$
Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS$	$T, V$	$dF = -SdT - pdV$
Gibbs の自由エネルギー $G = F + pV$	$T, p$	$dG = -SdT + Vdp$
エントロピー $S$	$U, V$	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$

TABLE I: 本来ならば、 $\sum \mu_i dN_i$  を加えて、化学ポテンシャルについても考えるべきである。しかしながら、式が煩雑になるので省略した。注意：エントロピーに関しては、化学ポテンシャルを考慮すると、 $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$  である。

##### 1. 内部エネルギー

熱力学第1法則から要請される系が保有しているエネルギーである。外部からは顕わには見えなく、仕事をさせてみて初めてその存在が明らかになるので「内部」エネルギーと呼ばれる。

##### 2. その他の熱力学関数

その他の熱力学関数の意味は様々な束縛条件の下での平衡条件を議論すると明らかになる

## B. Legendre 変換

一般に熱力学関数  $L$  は

$$dL = \sum_i X_i dx_i \quad (35)$$

と表すことができる。ここで、 $X_i$  は  $x_1, x_2, \dots$  の関数である。このような全微分表式を Pfaff 形式という。ただし、条件として、任意の二つの独立変数  $x_i, x_j$  に対して、

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \quad (36)$$

が成り立たないといけない。

ここで、

$$\bar{L} \rightarrow L - X_i x_i$$

という新しい関数を考えると、

$$\bar{L} = -x_i dX_i + \sum_{j \neq i} X_j dx_j \quad (37)$$

となり、独立変数の変換（ここでは  $x_i \rightarrow X_i$ ）を行うことができる。このような変換を一般に Legendre 変換という。様々な熱力学関数は  $U$  または  $S$  にこの Legendre 変換を次々と行ったものに他ならない。

## C. 熱力学関係式

### 1. 比熱

定積熱容量

$$C_V = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (38)$$

定圧熱容量

$$C_p = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (39)$$

理想気体の場合には、内部エネルギーは温度のみの関数であることに注意。すなわち、 $(\partial U / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_p$  である。また、 $pv = RT$  より、 $c_p$  の第 2 項を計算すると、 $R$  になる。よって、1 モル当たりの理想気体を考えると、

$$c_p = c_v + R \quad (40)$$

となる。

### 2. 状態変数

表 I より、温度や圧力などを様々な熱力学関数の偏微分として求めることができる。以下に例として、内部エネルギー  $U$  と温度  $T$ 、圧力  $p$  の間の関係を求める。その他の場合は演習とする。

$dU = TdS - pdV$  である。ただし、質量的作用はないものとしている。ここで体積  $V$  を一定とすると、 $dV = 0$  となり  $dU = TdS$  となる。よって、 $(\partial U / \partial S)_V = T$  が得られる。一方、 $S$  を一定とすることにより、 $(\partial U / \partial V)_S = -p$  が得られる。

### 3. 相反定理：Maxwell の関係式

熱力学関数が全微分形式 Eq. 35 で表されるための条件 Eq. 36 より、様々な熱力学変数間の関係を導き出すことができる。

例えば、 $dU = TdS - pdV$  であるから、 $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$  が得られる。

### 4. ヤコビアン (Jacobian)

熱力学では、今まで見てきたように変数変換を行って関数形をわかりやすくすることがよく行われる。そのための便利な方法として、Jacobian を使うこともある。

$$\prod_i^n dx_i = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} \prod_j^n dy_j$$

$$\frac{\partial(x_i)}{\partial(y_j)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial x_2}{\partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_n}{\partial y_1} & \frac{\partial x_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{vmatrix} \quad (41)$$

特別な場合として、

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i} = \frac{\partial(x_1, \dots, \overbrace{u}^{i' \text{th}}, \dots, x_n)}{\partial(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)} \quad (42)$$

がある。実際の使い方については演習を行うが、以下に 2 次元の直交座標から極座標への座標変換の例を示す。

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta$$

$$dx dy = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} d\theta dr$$

$$= \begin{vmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta \\ \sin \theta & r \cos \theta \end{vmatrix} d\theta dr$$

$$= r(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) d\theta dr$$

$$= r d\theta dr$$

### 5. 2 次形式の関数の極大、極小

関数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 、

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{ij} a_{ij} x_i x_j \quad (43)$$

が与えられている。ただし、 $a_{ij} = a_{ji}$  の場合を考えよう。ここで、原点  $(0, 0, \dots, 0)$  の近傍でこの関数が極小になる条件を考察する。行列とベクトルの形式で上の式を表現すると、

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = (x_1, x_2, \dots, x_n) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

$$= {}^t \vec{x} \vec{A} \vec{x}$$

ただし、

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

$${}^t\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$$

である。

ここで、 $x_i$  をどのように変化させても  $f(\vec{x})$  が常に正になる条件を考えよう。ある  $x_i$  のみ値が正から負へ変化し、その他の  $x_j$  ( $j \neq i$ ) がゼロの場合を考える。その場合、次の式より  $a_{ii}$  が正でなければならないことが分かる。

$$f(\dots, x_i, \dots) = a_{ii}x_i^2$$

すべての  $x_i$  について上のことが成り立つためには、すべての  $a_{ii}$  について

$$a_{ii} > 0 \quad (44)$$

でなければならない。

同様に、 $n$  個ある変数のうち  $x_i$  と  $x_j$  の 2 個が自由に変化し、他の  $x_k$  がゼロの場合を考えよう。同様の式を作ると、

$$\begin{aligned} f(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) &= a_{ii}x_i^2 + a_{ij}x_ix_j + a_{ji}x_jx_i + a_{jj}x_j^2 \\ &= a_{ii}x_i^2 + 2a_{ij}x_ix_j + a_{jj}x_j^2 \\ &= a_{ii}\left(x_i + \frac{a_{ij}}{a_{ii}}x_j\right)^2 + \left(\frac{a_{ii}a_{jj} - a_{ij}^2}{a_{ii}}\right)x_j^2 \end{aligned}$$

と変形することができる。ただし、 $a_{ij} = a_{ji}$  を用いた。この式より、 $a_{ii} > 0$  と  $a_{ii}a_{jj} - a_{ij}^2 > 0$  が成り立つ必要があることがわかる。2 番目の条件を行列式で表現すると、

$$\begin{vmatrix} a_{ii} & a_{ij} \\ a_{ji} & a_{jj} \end{vmatrix} > 0 \quad (45)$$

となる。 $f(\vec{x}) > 0$  となるためには、すべての  $x_i$  と  $x_j$  の組み合わせについて上の式が成り立たないといけない。以下同様に、3 個の変数を選んだ場合、4 個の変数を選んだ場合、... と拡張できるが熱力学ではほとんど使わないので、議論しない。

## D. EX. 7

### 1. 相反定理

以下の熱力学関数の全微分形式に相反定理を適用して、熱力学変数間の関係式を導け。

- i エンタルピー
- ii Helmholtz の自由エネルギー
- iii Gibbs の自由エネルギー
- iv エントロピー

## 2. ヤコビアン

- i 円柱座標： $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta, z = z$  の場合、 $dx dy dz = \alpha dr d\theta dz$  となる  $\alpha$  を求めよ。
- ii 3 次元の極座標： $x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta$  の場合、 $dx dy dz = \beta dr d\theta d\phi$  となる  $\beta$  を求めよ。
- iii  $x = t + u, y = tu$  の場合、 $dx dy = \gamma du dt$  となる  $\gamma$  を求めよ

## 3. ヤコビアンの応用

- i  $(\partial U / \partial p)_T = 0$  ならば、 $(\partial U / \partial V)_T = 0$  であることを証明せよ。  
ヒント： $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(p, T)}$  を用いる。
- ii 状態方程式  $p = f(T, V)$  が与えられている。このとき、定積モル比熱と定圧モル比熱の差を関数  $f$  を用いて表せ。  
ヒント： $c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}$  と Helmholtz の自由エネルギーの全微分形式から得られる Maxwell の関係式を用いる。
- iii 一定圧力の下で、一様な物体を準静的に膨張させる。そのときのエントロピーが増加するか減少するかは、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  の正負に依存することを示せ。  
ヒント： $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)}$  を用いる。

## E. 熱力学第 3 法則

化学的に一様で有限な密度を持つ系のエントロピーは、温度が絶対零度に近づくに従って一定値に近づく。この一定値をゼロと定める事によって、エントロピーの絶対値を定義できる。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0 \quad (46)$$

この定理は絶対零度に到達することはできないことを意味する。また、この定理より比熱や熱膨張係数が絶対零度でゼロになることが導かれる。

熱力学の立場では、この第 3 法則も他の基本法則同様に経験則である。しかしながら、統計力学では量子力学から導くことができる。

## F. 二つの系の間の熱平衡

二つの系  $A, B$  が熱力学的に接触しており熱平衡にある場合、それぞれの系の温度、圧力、化学ポテンシャルは等しい。

証明  $A+B$  全体は孤立系と考えることができるから、全体としての平衡条件は  $\delta S_A + \delta S_B = 0$  である。ここで、

$$dS = dU/T + (p/T)dV - \sum (\mu_i/T)dN_i$$

を思い出すと、先の平衡条件は

$$\frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A}{T_A} \delta V_A - \sum \frac{\mu_i^A}{T_A} \delta N_i^A + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B}{T_B} \delta V_B - \sum \frac{\mu_i^B}{T_B} \delta N_i^B = 0$$

となる。ここで、 $A+B$  は孤立系であるから、 $U_A + U_B = \text{const.}$ 、 $V_A + V_B = \text{const.}$ 、 $N_i^A + N_i^B = \text{const.}$  である。これより、平衡条件は以下のように変形できる。

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U_A + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V_A - \left( \sum \frac{\mu_i^A}{T_A} - \sum \frac{\mu_i^B}{T_B} \right) \delta N_i^A = 0$$

任意の  $\delta U_A, \delta V_A, \delta N_i^A$  について成り立たないといけないうので、係数はゼロでないといけないう。以上により、証明された。

## G. 様々な熱平衡条件

### 1. エンタルピー

等圧等エントロピーの閉じた系を考えよう。状態変化が起こる向きを考えると  $d'Q - TdS \leq 0$  であった。ここで、 $d'Q = dU + pdV$  を代入すると、熱力学第2法則は  $dU + pdV - TdS \leq 0$  となる。さらに等エントロピーという条件を課すと、 $dU + pdV \leq 0$ 。さて、エンタルピー  $H = U + pV$  の全微分をとると、 $dH = dU + pdV + Vdp$  である。今、考えている系の圧力は変化しないので、 $dH = dU + pdV$  となる。等圧等エントロピーという条件を課した熱力学第2法則をこの  $H$  を用いて書き直すと、 $dH \leq 0$  となる。

すなわち、等圧等エントロピーの束縛条件の下では熱力学第2法則は  $dH \leq 0$  となる。言い換えると、等圧等エントロピーの束縛条件下での熱平衡条件は  $H = \min$  で与えられる。

また、エンタルピーは気体の持っている他を冷却する能力を表す時に良く使われる。 $dH = dU + pdV + Vdp = dU + pdV + d'Q$  (ただし圧力一定) なので、 $C_p = (\partial H / \partial T)_p$  となるからである。

### 2. Helmholtz の自由エネルギー

等温等積の閉じた系を考えよう。状態変化が起こる向きを考えると  $d'Q - TdS \leq 0$  であった。ここで、 $d'Q = dU + pdV$  を代入すると、熱力学第2法則は  $dU + pdV - TdS = dU - TdS \leq 0$  となる。ここで、体積変化はない、すなわち  $dV = 0$  を用いた。さて、Helmholtz の自由エネルギー  $F = U - TS$  の全微分をとると、 $dF = dU - SdT - TdS$  である。今、考えている系の温度は変化しないので、 $dF = dU - TdS$  となる。等積という条件を課した熱力学第2法則をこの  $F$  を用いて書き直すと、 $dF \leq 0$  となる。

すなわち、等温等積の束縛条件の下では熱力学第2法則は  $dF \leq 0$  となる。言い換えると、等温等積の束縛条件下での熱平衡条件は  $F = \min$  で与えられる。

また、等温変化で仕事として取り出すことのできるエネルギーは  $U$  ではなく  $F$  になるので、自由エネルギー (人が自由に取り出すことができる) と呼ばれる。 $dF = -pdV - SdT = -pdV$  (等温なので) からこのことは明らかである。

かである。このことより、エントロピーは、系の中の何か役に立たないものを表す量であることがわかる。

統計力学を勉強するとこの何か役に立たないものの正体は系の乱雑さであることがわかる。例えば、多数の分子が一方方向に運動している場合、そのエネルギーを効率的に他の物体に移すことができる。しかし、箱に閉じこめられた気体のように分子が勝手気ままな方向に運動している場合は気体分子の運動を効率的に他の物体に移すことはできない。

## 3. Gibbs の自由エネルギー

等温等圧の閉じた系を考えよう。状態変化が起こる向きを考えると  $d'Q - TdS \leq 0$  であった。ここで、 $d'Q = dU + pdV$  を代入すると、熱力学第2法則は  $dU + pdV - TdS \leq 0$  となる。さて、Gibbs の自由エネルギー  $G = F + pV$  の全微分をとると、 $dG = dU - SdT - TdS + pdV + Vdp$  である。今、考えている系の温度と圧力は変化しないので、 $dG = dU - TdS + pdV$  となる。熱力学第2法則をこの  $G$  を用いて書き直すと、 $dG \leq 0$  となる。

すなわち、等温等圧の束縛条件の下では熱力学第2法則は  $dG \leq 0$  となる。言い換えると、等温等圧の束縛条件下での熱平衡条件は  $G = \min$  で与えられる。

## 4. 熱力学関数と平衡条件

上でみたように、様々な熱力学関数を用いると熱平衡条件 (言い換えると、束縛条件が与えられた場合の状態変化の起こる向き) を簡単に表現することができる。表 II にまとめた。

束縛条件	変化の向き	平衡条件
断熱: $dQ = 0$	$dS \geq 0$	$S = \max$
$S = \text{一定}: dS = 0$	$dU \leq dA + dZ$	
$S = \text{一定}$ (仕事なし、閉じた系)	$dU \leq 0$	$U = \min$
$S = \text{一定}$ 、等圧 (閉じた系)	$dH \leq 0$	$H = \min$
等温等積 (閉じた系)	$dF \leq 0$	$F = \min$
等温等圧 (閉じた系)	$dG \leq 0$	$G = \min$

TABLE II: 熱力学関数と熱平衡条件

## H. EX. 8

### 1. 熱力学関数

- i 一定の外圧  $p^{(e)}$  の下で状態変化が起こった場合、系が変化の始めと最後に熱平衡状態にあるならば、系が吸収する熱量はエンタルピーの変化に等しい。これを証明せよ。
- ii 系が温度一定の条件下で体積変化を起こすときに、系が外界から受け取る仕事は Helmholtz の自由エネルギーの増加に等しい。これを示せ。

### 2. ゴムひもの熱力学

ゴムひもの伸び  $x$  と張力  $X$  の間には比例関係 ( $X = kx$ ) があり、バネ定数  $k$  は温度  $T$  に比例する。 ( $k = \alpha T, \alpha > 0$ ) ヒント:  $dF = -SdT + Xdx$  を用いる。

- i  $F(T, x) = F(T, 0) + f(T, x)$  と表せる。このとき、 $f(T, x)$  を求めよ。
- ii エントロピーを  $S(T, x) = S(T, 0) + g(T, x)$  と表せる。このとき、 $g(T, x)$  を求めよ。
- iii 内部エネルギーを  $U(T, x) = U(T, 0) + h(T, x)$  と表せる。このとき、 $h(T, x)$  を求めよ。

### 3. 熱力学関数間の関係

熱力学関数  $U, F, H$  の間には以下の関係式が成り立つことを示せ。

- i  $U = -T^2 \left( \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)$
- ii  $H = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)$

### 4. 熱力学第 3 法則

熱力学第 3 法則によれば、熱容量は絶対零度に近づくとき、ゼロに近づく。証明せよ。

#### I. 熱平衡の安定性

ポテンシャルの極大は不安定な平衡であるが、熱力学には不安定な平衡というものはない。平衡条件は 1 次の変分がゼロであることは必要条件であって、十分条件ではないことに注意する必要がある。真の平衡状態であるためには適当な熱力学関数が極小（場合によっては極大）とならないといけない。

熱平衡状態の安定性を考える例として、一様な閉じた系を考えよう。この系が熱平衡にある条件は内部エネルギー  $U(T, V)$  が熱平衡状態  $(S_0, V_0)$  の近傍で極小になることである。熱平衡状態の近傍を考察するので、2 変数  $(S, V)$  のテイラー展開を 2 次まで行って、

$$\begin{aligned} & U(S, V) - U(S_0, V_0) \\ & \propto \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (S - S_0)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} (S - S_0)(V - V_0) \\ & + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} (V - V_0)(S - S_0) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (V - V_0)^2 \end{aligned}$$

が得られる。ただし、熱平衡状態にあるので、1 次の偏微分係数はゼロであることを使っている。熱平衡の安定性を議論するためには、 $U(T, V) - U(T_0, V_0)$  がどのような  $S$  と  $V$  の組み合わせに対しても正となる条件を考察すれば良い。熱平衡状態からのズレを  $\delta$  によって表すと、上の式は簡単になって、

$$\begin{aligned} \delta U(S, V) & \propto \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V \\ & + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \delta V \delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 \\ & = (\delta S, \delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} \end{aligned}$$

となる。 $U$  は熱力学関数なので、 $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$  が成立するから、式 43 と同じ形式をしている。よって、2

次形式の関数の極大極小の議論が使えて、安定な熱平衡状態であるためには、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & > 0 \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & > 0 \\ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 & > 0 \end{aligned}$$

である必要がある。 $dU = TdS - pdV$  であるから、上の最初の 2 式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0 \end{aligned}$$

と解釈することができる。第 1 の式より、

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0$$

が導かれる。すなわち、体積一定の下で温度上昇とともに、エントロピーが増大するような系でない熱力学的に不安定になる。第 2 式は以下のように変形して、

$$\begin{aligned} - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S & = - \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} \\ & = - \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \\ & = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \end{aligned}$$

エントロピーは温度とともに、増大することを使えば、

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$

が導かれる。すなわち、温度一定の時に体積が増加すると圧力が減少する系でない熱力学的に不安定になる。

#### 1. 準安定平衡

平衡条件はある束縛条件のもとで、適当な熱力学関数が状態の微小な変化に対して変化しないことを示しているにすぎない。従って、図 8 に示すように安定な平衡状態と準安定な平衡状態を考察することができる。

#### J. Le Chatelier-Braun の原理

##### 1. Le Chatelier の原理

ある系の一つの平衡状態にある作用  $A$  を加え平衡状態から乱したとする。この場合、 $A$  によって直接に引き起こされる変化  $a$  は加えられた作用  $A$  を打ち消す向きに起こる。

例  $A, B$  二つの系が熱平衡状態にある。ここで、 $A$  の温度を  $\Delta T$  だけ増すと、熱が  $A \rightarrow B$  の向きに動く。これは、もちろん温度上昇を打ち消す変化である。

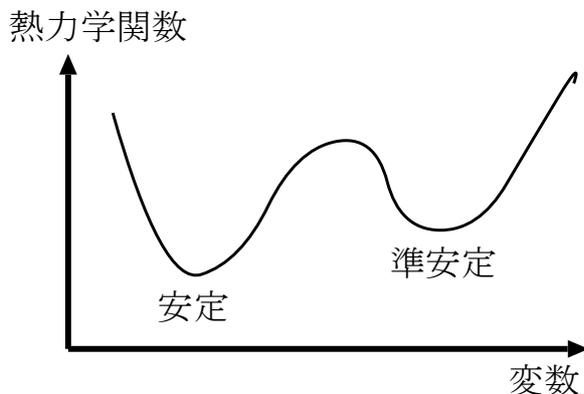


FIG. 8: 準安定平衡

## 2. Le Chatelier-Braun の原理

ある系の一つの平衡状態にある作用  $A$  を加え平衡状態から乱したとする。この場合、 $A$  によって間接的に引き起こされる変化  $b$  は加えられた作用  $A$  を軽減する向きに起こる。

例 熱を通す壁とピストンによって閉じこめられた理想気体  $A$  がある。 $A$  は外界と熱平衡状態にある。ここで、理想気体に熱を与えると、理想気体の温度は上昇する。(直接の効果)  $A$  の温度が上昇するだけでなく、ピストンを動かして体積を増そうとする。(間接的な効果) ピストンが動かない場合に比べて温度上昇は少ないので Le Chatelier-Braun の原理に従っていることがわかる。

### K. EX. 9

#### 1. 不可逆過程

1. エンタルピーの微分形を用いて、 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$  を証明せよ。
2. 内部エネルギーの微分形を用いて、 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$  を証明せよ。
3. 気体が断熱的に膨張する過程は不可逆過程であることを示せ。

#### 2. 系の安定性

一様な閉じた系が安定な熱平衡状態にある。系が安定であるためには内部エネルギーの 2 次の変分が正である必要がある。温度、エントロピー、圧力、体積の仮想的な変化をそれぞれ、 $\delta T, \delta S, \delta p, \delta V$  とした場合、この条件は  $\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0$  と等しい。

1.  $\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V$  と  $\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V$  を  $\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0$  に代入して、式を簡単にせよ。この代入は独立変数として、温度  $T$  と体積  $V$  を取ることに対応している。
2. Helmholtz の自由エネルギー、 $dF = -SdT - pdV$ 、から導かれる Maxwell の関係式を用いて、(ii) で求めた関係式を変形せよ。
3. (iii) の結果より、定積比熱  $c_V$  は正で、 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  は負であることを示せ。
4. 同様な議論を独立変数として、 $T, p$  を取れば、系が安定であるためには定積比熱が正である必要が分かる。これを証明せよ。

## 3. Le Chatelier の原理

$A, B$  二つの容器がある。それぞれの容器には同種の気体が入られ、熱平衡に達している。二つの容器は細管で繋がっているとしよう。ここで、容器  $A$  に入っている気体の量を増やすと、どのような現象が起こるだろうか? Le Chatelier の原理を用いて説明せよ。

### V. 相平衡

ここでは、今まで学んできたことを応用して、一つの物質の相(気体、液体、固体)の間の平衡や二つ以上の成分を待った系の異なる相の間の平衡を取り扱う。ただし、化学平衡については議論しない。

#### A. 相

物質が物理的、化学的に一様である場合、これは一つの相をなすという。窒素は温度、圧力を変えると気体、液体、固体になるが、これらは窒素の異なる相である。

#### B. 純粋物質の異なる相の間の平衡

圧力を伝達する平面境界によって二つの相 ( $A, B$ ) が接している場合、を考えよう。これら二つの相を二つの系とみなして、平衡条件を考えると、

$$\begin{aligned} p_A &= p_B = p \\ T_A &= T_B = T \\ \mu_A &= \mu_B = \mu \end{aligned} \quad (47)$$

となる。ここで、 $p, T$  を変数として  $\mu_A, \mu_B$  をプロットすると  $p, T, \mu$  を 3 軸とする 3 次元空間の曲面として  $\mu_A, \mu_B$  を表すことができる。実際に実現される(安定な)相は  $\mu$  の小さいほうになる。

ある条件の下では、 $\mu_A, \mu_B$  が等しくなることがある。その場合には二つの相は共存することになる。二つの曲面の交わり方、あるいは接し方によって、相転移の次数が決定される。

$\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$  としたとき、相  $A$  と相  $B$  が共存する条件において、定義より  $\Delta\mu = 0$  である。

## 3. Van der Waals の状態方程式の解釈

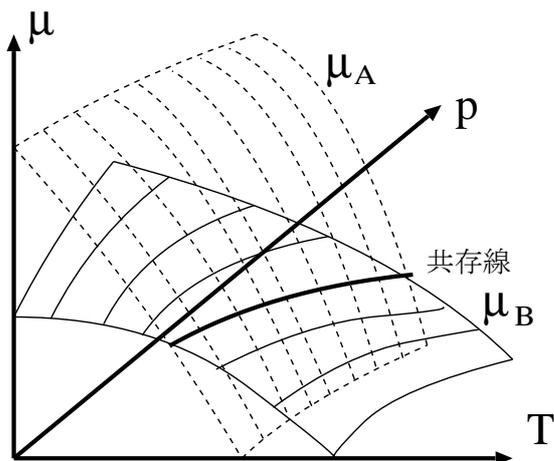


FIG. 9: 相平衡

## 1. 1次相転移

以下の場合、1次相転移という。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} &\neq 0 \\ \frac{\partial \Delta \mu}{\partial p} &\neq 0 \end{aligned} \quad (48)$$

Gibbs の自由エネルギーの変化を相 A, B の共存線に沿った圧力と温度の変化に対して、

$$\begin{aligned} dG_A &= \frac{\partial G_A}{\partial T} dT + \frac{\partial G_A}{\partial p} dp \\ &= dG_B \\ &= \frac{\partial G_B}{\partial T} dT + \frac{\partial G_B}{\partial p} dp \end{aligned}$$

これと、 $\Delta \mu = 0$  (共存線上) を用いると、

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{co-ex.} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{q}{T \Delta V} \quad (49)$$

となる。ここで、 $q$  は相転移に伴う潜熱である。また、 $\partial G / \partial T = -S$ 、 $\partial G / \partial p = V$  を用いた。

この関係式は Clausius-Clapeyron の式と言い、1次相転移において重要な関係式である。

## 2. 2次相転移

以下の場合、2次相転移という。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} &= 0 \\ \frac{\partial \Delta \mu}{\partial p} &= 0 \end{aligned} \quad (50)$$

圧力を伝達しない壁によって相 A, B が分離している場合、 $p_A \neq p_B$  となる。

Van der Waals の状態方程式の等温線は  $p-V$  図において、ある温度以下で図 10 のように谷と山が現れる。このとき、体積の大きい方は気体、体積の小さい方を液体と解釈することができる。特に C-E の区間は体積が増加すると圧力も増加してしまい、物理的にはあり得ない状態である。従って、この近傍では、液体と気体が共存していると考えられる。

液体と気体が共存する圧力は以下のようにして、求められる。まず、2相が共存しているので、その圧力は等しくないといけない。仮にその圧力を  $p_0$  としよう。図のように等温線と  $p = p_0$  の交点を定義する。次に、Gibbs の自由エネルギーの等温線に沿った変化を検討する。 $dG = -SdT + Vdp = Vdp$  (等温なので) を B から F まで積分すると、 $G(F) - G(B) = \int_B^F V dp$  である。B と F での Gibbs の自由エネルギーが等しいため (共存するため) には、 $\int_B^F V dp = 0$  でないといけない。このためには、図から明らかのように、面積 BCD と面積 DEF が等しくなるように水平線  $p = p_0$  を引けばよいことが分かる。

$V_G$  と  $V_L$  の間の体積  $V$  における液体と気体の比率を求めよう。液体の割合を  $x$  とすると、気体の割合は  $1-x$  である。よって、 $V = xV_L + (1-x)V_G$  から  $x$  を求めることができる。

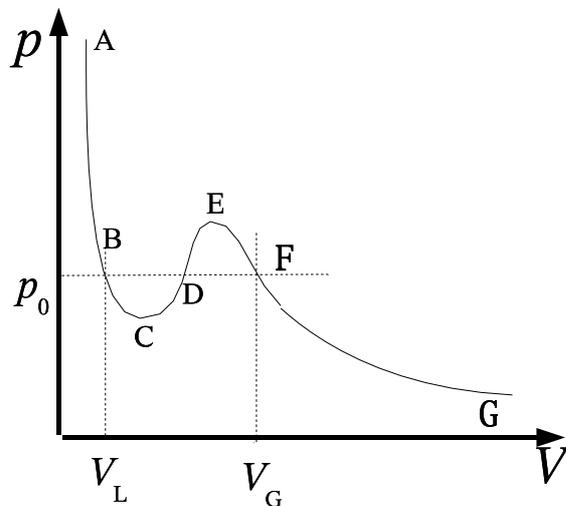


FIG. 10: Van der Waals の状態方程式の解釈：気体-液体の相平衡

## C. EX. 10

## 1. 2相共存における Le Chatelier の原理

ある密閉容器の中に液体の水と気体の水が温度一定の下で共存している。今、気体の体積を半分にするように密閉容器に取り付けられているピストンを押した。このとき、どのような現象が見られるか？また、その現象を Le Chatelier の原理の観点より、説明せよ。

## 2. 2相共存

ある均質な物質の2つの相  $a, b$  の単位質量当たりの Helmholtz の自由エネルギー  $F_A, F_B$  が  $T, V$  の関数として、表されている。ある温度において、 $F_A, F_B$  を  $V$  の関数としてグラフを描こう。そこで、 $F_A, F_B$  の共通接線を引くことによって、2相の間の転移が定まる。図 11 参照。このことを証明せよ。

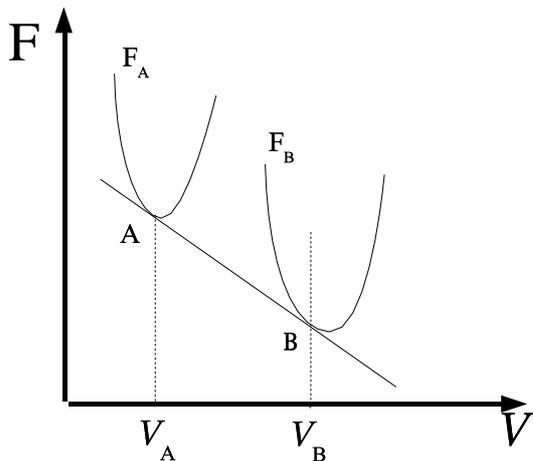


FIG. 11: 2相共存する領域

## 3. Clausius-Clapeyron の式の応用

- i 体積一定の容器の中に液体と気体が共存している場合、その気体の圧力が近似的に  $p = e^{-\frac{T_0}{T}}$  と表されるような仮想的な物質を考える。気体は理想気体の状態方程式に従い、気体の体積に対して液体の体積は無視できると考えて、ある温度における蒸発熱を計算せよ。
- ii 3 重点の近くでは、固体-気体の平衡曲線  $(p, T)$  は通常、液体-気体の平衡曲線よりも、温度軸に対してその傾きは急である。この理由を説明せよ。
- iii  $\text{CO}_2$  の 194.7 K、 $1.013 \times 10^5$  Pa における固体から気体への潜熱は 1 mol 当たり、 $2.52 \times 10^4$  J である。固体の体積は気体の体積に対して無視できると考えて、固体-気体の平衡曲線の圧力依存性を調べよ。ただし、 $\text{CO}_2$  の気体は理想気体で近似せよ。

## D. 表面張力

二つの相  $A, B$  の境界面の面積を変えるためには、仕事が必要になる。これを表面張力  $\gamma$  に対する仕事という。この効果を含めると、準静的変化に対する内部エネルギーの変化の式は

$$dU = TdS - p_A dV_A - p_B dV_B + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \gamma d\sigma \quad (51)$$

ここで、 $\sigma$  は境界面の面積である。

表面張力  $\gamma$  は

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{S, V_A, V_B, N_A, N_B} \quad (52)$$

で定義される。

## 1. 表面張力による圧力差

簡単な場合として、相  $A$  が半径  $r$  の球で相  $B$  はその球を取り囲んでいるとしよう。表面張力のために、球内外に圧力差が生じる。圧力差は、半径を  $dr$  だけ大きくするために必要な仕事を以下のように考察することによって計算できる。

$$(p_A - p_B)S dr = \gamma dS \\ S = \pi r^2$$

すなわち、

$$p_A - p_B = \frac{2\gamma}{r} \quad (53)$$

となる。

例えば、相  $A$  が水滴で、取り囲んでいる相  $B$  が水蒸気だとしよう。このとき、水滴が周囲の水蒸気と平衡状態にある場合、

$$\mu_l(T, p_g + \frac{2\gamma}{r}) = \mu_g(T, p_g)$$

である必要がある。ここで、 $T$  は温度、 $p_g$  は水蒸気の圧力である。また、 $\mu_l, \mu_g$  はそれぞれ、水と水蒸気の化学ポテンシャルである。

## E. Gibbs の相律

$c$  種類の成分からなる物質が  $r$  の相に分離して、共存平衡状態にある。この平衡状態の自由度  $f$  は

$$f = c - r + 2 \quad (54)$$

である。ここで、自由度とは平衡状態を満たした上で、なお自由に定めることのできる内部変数の数である。

証明  $c$  種類の成分からなる一つの相の内部状態は成分比によってきまるから、これに関する内部変数の数は  $c - 1$  で、 $r$  の相については全部で  $(c - 1)r$  である。これに、温度と圧力の自由度 2 を加えて、 $(c - 1)r + 2$  が全系の内部変数の数である。一方、各相のすべての成分の化学ポテンシャルがすべて等しいという条件を表すためには、 $(r - 1)c$  の条件式が必要である。結局、残った自由度の数は

$$f = (c - 1)r + 2 - (r - 1)c = c - r + 2$$

となる。

例として、水と水蒸気の共存状態における自由度を考えよう。1 種類の成分からなる 2 相共存系であるから、その自由度は  $1 - 2 + 2 = 1$  となる。従って、密閉した容器に水蒸気を閉じこめて温度を下げた場合、ある温度で水が凝結する。このとき水蒸気の体積と水の体積は温度を決めると決まってしまう。この系の自由度は 1 であり、その自由度を温度に割り当てているので、体積の割合を自由に決めることはできない。

## F. EX. 11

## 1. 表面張力と熱力学関数

- i 表面張力の定義に従い、単位表面積当たりの Helmholtz の自由エネルギーが表面張力係数  $\gamma$  に等しいことを示せ。

- ii 単位表面積当たりの内部エネルギーは  $\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$  となることを示せ。

### 2. 温度変化に伴う表面積の変化

- i 表面張力  $\gamma$  が温度の関数として与えられているとき、表面膜の等温膨張の際に吸収する熱量を求めよ。  
ヒント：吸収する熱量を温度、 $\frac{d\gamma}{dT}$ 、表面積の変化で表す。
- ii 断熱膨張の際の温度変化は、 $\sigma \frac{d\gamma}{dT} = cont.$  という条件によって決まることを示せ。ただし、 $\sigma$  は表面積である。

### 3. 水滴の安定性

表面張力のために、半径  $r$  の水滴の飽和蒸気圧  $p_r$  は液相が平面である場合の飽和蒸気圧  $p_\infty$  よりも大きい。

- i  $p_r$  と  $r$  の間の関係を求めよ。ただし、気体の化学ポテンシャルは  $\mu_G(T, p) = \mu_G(T, p_0) + k_B T \log(p/p_0)$  で近似できることを用いる。その他、式を簡単にするために、 $\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial p}\right)_T = v_L$ 、(ただし  $v_L$  は 1 mol 当たりの液体の体積) と  $p_r$  が  $p_\infty$  によって近似できることを用いる。

- ii  $p > p_\infty$  の蒸気圧の中で、成長できる水滴の最小半径を求めよ。

### 4. Gibbs の相律

水を密閉容器に閉じこめ、氷、水、水蒸気を共存させた。そのときの温度、圧力、体積は決まってしまうことを示せ。

---

[1] 久保 亮五 (編) 「大学演習 熱学・統計力学」 裳華房.