純物質の状態とその変化
— 熱力学の初歩 —

吉﨑 武尚
京都大学 国際高等教育院

目 次

0 章　はじめに　1

1 章　系の状態 — 熱力学第零法則　3

1.1 温度と完全気体 4

1.1.1 経験的温度 4

1.1.2 気体の性質 5

1.1.3 完全気体温度と状態方程式 6

1.2 実在気体 — 不完全気体 7

1.2.1 ビリアル状態方程式 7

1.2.2 ファン・デル・ワールス状態方程式 8

2 章　仕事から熱へ — 熱力学第一法則　11

2.1 熱と仕事 11

2.1.1 熱力学第一法則 11

2.1.2 力学平衡 12

2.1.3 考察対象となる系 12

2.1.4 系の変化 13

2.1.5 熱力学における完全微分と不完全微分 16

2.2 よく現れる準静的過程 18

2.2.1 等積過程 19

2.2.2 等圧過程 19

2.2.3 等温過程 21

2.2.4 断熱過程 21

2.3 特殊な不可逆断熱膨張 22

2.A 多変数関数の偏微分と全微分 25

2.B 陰関数の微分 26

3 章　熱から仕事へ — 熱力学第二法則　29

3.1 熱力学第二法則 29

3.2 カルノーサイクルとカルノーの定理 32

3.2.1 蒸気機関とその効率 32

3.2.2 サイクルと仕事 35
3.2.3 カルノーサイクル 36
3.2.4 カルノーの定理 37
3.3 熱力学温度とエントロピー 39
3.3.1 熱力学温度と完全気体温度 39
3.3.2 エントロピー 41
3.3.3 エントロピーを用いた熱力学第二法則の表現 41
3.3.4 熱力学の基本関係式 43
3.4 熱力学第三法則 44
3.A 積分因子 45

4 章 系の安定性 — 自由エネルギー 49
4.1 自由エネルギー 49
4.1.1 自発的変化の方向 49
4.1.2 自由エネルギー 50
4.1.3 最大仕事 51
4.1.4 定温下における U の体積依存性 52
4.1.5 定温下における H の圧力依存性 53
4.1.6 G の温度・圧力依存性 54
4.2 相平衡と化学ポテンシャル 55
4.2.1 相と相転移 55
4.2.2 系の安定性 — 平衡条件 56
4.2.3 相境界 57
4.2.4 ファン・デル・ワールス気体の相転移 58
4.A マックスウェルの関係式 59

0章　はじめに

冷え込んだ冬の朝，水溜りに氷が張っているのを見たことはあるだろうし，毎日のようにポットでお湯を沸かしている．こうした日々の経験から，室温では水と呼ばれる物質が，温度を下げると氷へ，上げると水蒸気へとその様子を大きく変えることを知っている．普段は1気圧の中で暮らしているので，物質の様子が気圧にも依存することには気付かないが，高い山に登り気圧が下がると水の沸点が低くなることから，物質の状態 — 密度や流動性が温度だけでなく圧力にも依存することに思いが至る．こうした直接的，間接的な経験を踏まえ，一定量の物質の体積 V と圧力 p，温度 T の間にある関係が成り立ち，三つの量の二つを決めると残るもう一つは一意的に決まることになっている．例えば，密度の低い気体については，温度として「完全気体温度」を用いれば完全気体の状態方程式 $pV \propto T$ が成り立つ．

温度は自明なものだと根拠もなく思い込んでいるので，そのような関係式は自然の摂理を表現したものだと考え勝ちになる．関係式に含まれる三つの量の中，体積の定義は自明のようだし，圧力も単位面積に加わる力だといわれればその通りだが，温度はと問われると簡単には答えられず，そもそもこの関係式は何を意味するのかが怪しくなってしまう．毎日天気予報は「明日の気温は云々」といっているし，体調不良で病院に行けば「体温は何度ですか」と尋ねられるので，温度は明々白々な量だと思い込んでいるだけで，熱い冷たいの感覚をどのように定量化しているかとなると曖昧である．何のことはない，温度の定義の一つは密度の低い気体の pV に比例する量としているだけのことである．

そうなると「気体の状態方程式」とお題目のように覚え込まされたものは，自然界に成り立つ法則と言うより，目の前で繰り広げられている現象を写し出す一つの便宜的な記述に過ぎないことになる．同じことは質点の

運動を記述するニュートンの運動方程式 $F = m\alpha$ についてもいえる．質量 m の質点に加わる力 F によって加速度 α が生じることを表現した方程式に現れる基本的な三つの量，長さと質量，時間の中，長さは自明のようだが，質量と時間となると温度と同様に怪しくなってくる．仮に質量が日頃体感している重さと比例する量だとすれば，方程式は時間を定義することになり，その定義に基づいて時を計る機械を用いれば他の運動も一見合理的に説明できるということである．

物質の熱現象については，温度が高くなると分子の運動が激しくなるといった分子論的な説明も含め，すでに色々学んでいる．歴史的には，原子，分子の存在が明らかになる前の 19 世紀半ばまでに，経験的，現象論的に，ごく少数の外部変数 V と p，T で物質の状態を記述する枠組み — 熱力学ができあがっていた．ここでは，その歴史的経緯に沿って，先ず T の明確な定義と，それと対をなして熱エネルギーを記述する新しい物理量 — エントロピーを導入してから，最も簡単な 1 種類の物質から成る系（純物質）の状態とその変化について説明する．

熱力学は，初年次の皆さんがこれまでに経験した自然現象と学んだ知識のみに基づいて，目の前の現象を合理的に記述する枠組みの構築を追体験できる一つの典型例である．そしてその追体験は，他の自然科学を学ぶときにもきっと役立つと思われる．熱力学の体系が形成された経緯については以下の書物に詳しく書かれている．限られた時間での説明はこれらの書物に到底及ばないので，ぜひ一度読んでいただければと思う．

高林 武彦,「熱学史」（第 2 版），海鳴社（1999）.

山本 義隆,「熱学思想の史的展開」, 現代数学社（1987）; 筑摩書房（2008, 2009）[1].

[1]熱力学第二法則の日本語表現は全てこの本に従い，該当部分には「(山本)」と記した．

1 章　系の状態 — 熱力学第零法則

熱力学（thermodynamics）はある特定の**系**（system）とそれを取り囲む系 — **外界**（surroundings）との間における，**熱**（heat）も含めたエネルギーの出入りと系の状態変化を体系的に理解するためのものである．熱以外のエネルギーの出入りとしては，外力（圧力）を変化させて系の体積を変化させる**力学的仕事**（mechanical work），系に外部電場を加えてその電気的状態を変化させる電気的仕事，外部磁場を加えて磁気的状態を変化させる磁気的仕事など，系と外部が相互作用するもの全てを考えることができるが，ここでは力学的仕事だけを考える．熱については，物体の「熱い」,「冷たい」を決める流動体のようなもの —「熱素（caloric)」が存在し，熱素が多く熱い物体から熱素が少なく冷たい物体へと熱素が流れると考えられていた．そのような考え方は古代ギリシャの 4 元素説［火・空気（風）・水・土（地）］に起源を持ち，19 世紀半ばぐらいまでは広く信じられていた．熱現象の研究に多大な功績を残したフランスの物理学者 Nicolas Léonard Sadi Carnot（1796〜1832）も，熱素の考えに基づいて熱（蒸気）機関の効率に関する研究を行った．

系が外界に比べて熱い場合，系と外界を仕切る壁を通して系から外界へと熱が流れ，逆に外界が熱い場合，外界から系へと熱が流れて，いずれ熱の流れがない状態に落ち着く．系と外界の間に熱の流れがない場合，系と外界は**熱平衡**（thermal equilibrium）にあるといわれる．熱の流れの方向を決める量が**温度**（temperature）であり，その序列は温度の高い方から低い方へ熱が流れるように定められている．また，二つの系が熱平衡にあり，熱の流れがないとき二つの系の温度は等しい．さらに，三つの系 A と B，C について，系 A と C が熱平衡にあり，系 B と C が熱平衡にあるならば，系 A と B も熱平衡にあるという一見自明な事柄を**熱力学第零法則**（Zeroth Law of thermodynamics）として認めることで，直接接触させて

熱の流れの方向を見定めることができなくても二つの系の温度の相対的な序列付けが可能となる．このときの系 C は温度計と見做すことができる．

1.1　温度と完全気体

1.1.1　経験的温度

具体的な温度としては, 次のように経験的に定義された**カ氏温度**（Fahrenheit temperature）と**セルシウス温度**（Celsius temperature）が慣用されている．

カ氏温度はドイツの物理学者 Gabriel Daniel Fahrenheit（1686〜1736）によって 1724 年に提案されたもので，我々が普通体験する温度が負にならないように，氷水に食塩を混ぜた寒剤（おそらく飽和食塩水）の温度を 0 °F，氷点の温度を $32 = 2^5$ °F とした．ヒトの体温は氷点の約 3 倍，すなわち 96 °F となる．Fahrenheit の中国語の音訳が華倫海特なので華（カ）氏温度といわれる．

セルシウス温度はスウェーデンの物理学者 Anders Celsius（1701〜1744）が 1742 年に，水の氷点を 100 °C，沸点を 0 °C と目盛ったのに始まるもので，その後スウェーデンの博物学者 Carl von Linné（1707〜1778）によって水の氷点を 0 °C，沸点を 100 °C とすることに改められた．Celsius の中国語の音訳が摂爾修なので摂（セ）氏温度ともいう．ある温度がカ氏温度で T_{F} °F，セルシウス温度で T_{C} °C だとすると，$T_{\mathrm{F}} = \frac{9}{5}T_{\mathrm{C}} + 32$ の関係がある．

Fahrenheit にせよ Celsius にせよ，どのようにして二つの基準温度の間を等分したのだろうか．Fahrenheit は水銀の状態（体膨脹）を利用する水銀温度計を発明し，Celsius もそれを用いたので，水銀の状態変化に基づいて温度を定義したことになる．現在の視点から見ると，室温近辺における体積が温度の 1 次関数で良く近似できる水銀を選んだことが，今日の熱現象理解の基になったとも考えられる．

1.1.2　気体の性質

大気圧程度の低圧の気体に関する以下の三つの法則は熱力学の体系化の礎となっている．

ボイルの法則（Boyle law）は，イギリスの物理化学者 Robert Boyle（1627〜1691）が，一定温度で余り圧力の高くない一定量の気体の体積は圧力に反比例することを見出したものである（1662）．同じ関係はフランスの物理学者 Edme Mariotte（162?〜1684）によっても再発見されたので，ボイル–マリオットの法則とも呼ばれる．

シャルルの法則（Charles law）は，フランスの物理学者 Jacques Alexandre César Charles（1746〜1823）が定圧の下での気体の体積の温度による変化を系統的に実験した結果（1786〜87）を指すが，彼自身は法則の形に整理せず公刊もしなかった．その後，フランスの物理化学者 Joseph Louis Gay-Lussac（1778〜1850）がいわゆるシャルルの法則を実験的に確立した（1802）．一定の低圧力下における一定量の気体の体積はセルシウス温度 T_{C} が 1 °C 上がるごとに，0 °C のときの体積の 1/273.15 ずつ増大すること．新しい温度 T を $T = T_{\mathrm{C}} + 273.15$ で定義すれば，一定圧力で一定量の気体の体積は T に比例する．なお，Gay-Lussac 自身は 1/266.66 ずつ増大すると報告している．

アボガドロの法則（Avogadro law）は，イタリアの物理学者 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto（1776〜1856）が 1811 年にドルトンの原子説とゲイ・リュサックの気体反応の法則を説明するために提案したもので，「等温，等圧のもとでは，同体積のすべての気体は同数の分子を含む」という仮説．この仮説に基づいて，1 mol の物質に含まれる分子数をアボガドロ定数（Avogadro's number）と呼ぶが，現在では「質量数 12 の炭素の同位体（^{12}C）12 g 中に含まれる原子数」で定義され，その値は $6.022140857_{74} \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$［CODATA (Committee on Data for Science and Technology) による 2014 年時点の推奨値］である．アボガドロ定数をかなりの確度で決定したのは Jean Baptiste Perrin（1870〜1942）であり，溶液中のコロイド粒子の沈降平衡ならびにブラウン運動に関する実験結果からアボガドロ定数を評価し，その結果から分子が実在のものであることを示した．

1.1.3　完全気体温度と状態方程式

低圧気体に対するボイルの法則とシャルルの法則から次のように温度を定義することができる．

$$T \propto \lim_{p \to 0} pV \tag{1.1}$$

比例係数を決めるには，基準となる物質の不動と思われる状態の温度を適当に設定すればよい．実際には，1 atm（= 101325 Pa）下の水の融点（0 °C）を 273.152519 K（ITS-90: 1990 年に定められた International Temperatute Scale）あるいは水の三重点[1] を 273.16 K（ITS-90）としたのが**完全気体温度**（perfect-gas temperature）である．ここで，温度の単位 K（Kelvin）は節 3.3.1 で定義される**熱力学温度**（thermodynamic temperature）の単位であるが，これら二つの温度は等しいのでその単位を用いる．完全気体温度 T とセルシウス温度 T_{C} は次の関係で結び付けられる．

$$T = T_{\mathrm{C}} + 273.15(2519)$$

以後，節 3.3.1 までは温度としてこの完全気体温度を用いる．

セルシウス温度あるいはカ氏温度に代えて完全気体温度を用いることは，その状態に基づいて温度を定義する基準物質として水銀の代わりに低圧気体を選ぶことになる．力学において，基準となる力学現象を適当に選び，それを時間の単位として他の運動を記述したのと同様に，最も頼りになりそうな適当な基準物質として低圧気体を選んだことになる．

系の**状態**（state）は系を構成する物質の量，例えばモル数 n と V，p，そして上で定義した完全気体温度 T で指定できる．つまり，二つの同じ純物質の n，V，p，T が全て同じであれば，それらの状態は同じである．このように系の状態を指定する物理量を**状態量**（state property）呼ぶ．状態量の中，V のように系を構成する物質の量 n に比例するものを**示量性状態量**（extensive property）という．一方，p や T のように系を構成する物質の量に無関係なものを**示強性状態量**（intensive property）と呼ぶ．

前節で上げた三つの法則から，それら三つの状態量 V，p，T と物質の量 n は独立ではない，すなわちその中の三つが与えられれば残る一つは決まってしまうので，これら四つの量の間にはある関係式が存在する．その

[1] Vienna 標準平均海水（VSMOW）の固相，液相，気相が共存する温度．

ような関係式を**状態方程式**（equation of state）呼ぶ．一般に状態方程式は次のように書ける．

$$p = f(n, V, T) \tag{1.2}$$

ボイル，シャルル，ならびにアボガドロの法則が成り立つ低圧気体の状態方程式は次のように整理できる．

$$pV = nRT \tag{1.3}$$

ここで，R は**気体定数**（gas constant）と呼ばれる比例係数で，完全気体温度が水の三重点で 273.16 K であることとアボガドロ定数を用いて実験から $R = 8.3144598_{48}\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$（2014 CODATA 推奨値）と評価されている．式 (1.3) を**完全気体**（perfect gas）あるいは**理想気体**（ideal gas）の状態方程式と呼ぶ．0 章で述べたように，この式は完全気体温度の定義式でもある．**モル体積**（molar volume）V_m（$= V/n$）を用いると，式 (1.3) は次のように書かれる．

$$pV_\mathrm{m} = RT \tag{1.4}$$

1.2　実在気体 — 不完全気体

1.2.1　ビリアル状態方程式

気体の密度が高くなるとその状態方程式は完全気体のものからずれる．そのような実在気体は**不完全気体**（imperfect gas）と呼ばれる．その挙動を考察するのに，次のように定義される**圧縮率因子**（compression factor）Z が用いられる．

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT} \tag{1.5}$$

ある与えられた温度において，$p \to 0$ あるいは $V_\mathrm{m} \to \infty$ の極限では完全気体として振る舞うので，その極限において次のようになる．

$$\lim_{1/V_\mathrm{m} \to 0} Z = 1 \tag{1.6}$$

完全気体として記述できない場合の Z を V_m の逆巾展開形で次のように表す．

$$Z = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT} = 1 + \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{{V_\mathrm{m}}^2} + \cdots \tag{1.7}$$

あるいは，次のようにも書かれる．

$$pV = nRT\left(1 + \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{{V_\mathrm{m}}^2} + \cdots\right) \tag{1.8}$$

この展開式を**ビリアル展開**（virial expansion）あるいは**ビリアル状態方程式**（virial equation of state）と呼ぶ．また，係数 B，C，$\cdots$ は，第 2，第 3，$\cdots$ **ビリアル係数**（virial coefficient）と呼ばれる，温度に依存する係数である．$B = 0$ となる温度は**ボイル温度**（Boyle temperature）と呼ばれる．

1.2.2　ファン・デル・ワールス状態方程式

オランダの物理学者 Johannes Diderik van der Waals（1877〜1923, 1910 Novel prize）が提案した次の**ファン・デル・ワールス状態方程式**（van der Waals equation of state）は，広範な V_m の領域にわたって実在気体の挙動を記述できる．

$$\left(p + \frac{a}{{V_\mathrm{m}}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b) = RT \tag{1.9}$$

ここで，a と b は非負の定数である．p を V_m と T の関数として表すと次のようになる．

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{{V_\mathrm{m}}^2} \tag{1.10}$$

この状態方程式に従う気体を**ファン・デル・ワールス気体**（van der Waals gas）と呼ぶ．気体が低密度になり V_m が大きくなると，式 (1.10) 右辺の第 2 項は第 1 項に比べて無視でき，また $V_\mathrm{m} - b \simeq V_\mathrm{m}$ と近似できるので，完全気体の状態方程式 (1.4) に一致する．

T が大きい場合，ファン・デル・ワールス気体の p は V_m の増加とともに単調に減少するが，T が小さくなり，ある温度 T_c になると，p の V_m に対する 1 階と 2 階微分がともに 0 となる点 $(V_\mathrm{c}, p_\mathrm{c})$ が存在し，さらに T が小さくなると p に極大値，極小値が現れる．次の二つの条件

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V_\mathrm{m}} = -\frac{RT}{(V_\mathrm{m} - b)^2} + \frac{2a}{{V_\mathrm{m}}^3} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}{V_\mathrm{m}}^2} = \frac{2RT}{(V_\mathrm{m} - b)^3} - \frac{6a}{{V_\mathrm{m}}^4} = 0$$

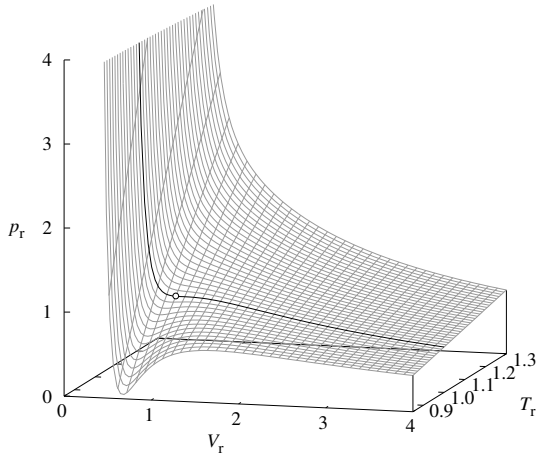

図 1.1 van der Waals の状態方程式

を満たす V_c，p_c，T_c は次のように与えられる．

$$V_c = 3b,\ \ p_c = \frac{a}{27b^2},\ \ T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{1.11}$$

三つの還元量 V_r，T_r，p_r を

$$V_r = \frac{V_m}{V_c},\ \ T_r = \frac{T}{T_c},\ \ p_r = \frac{p}{p_c} \tag{1.12}$$

で定義し，それらを用いて式 (1.10) を書き直すと，個々の気体の違いを反映する定数 a，b が表に現れない次のような普遍式が得られる．

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{{V_r}^2} \tag{1.13}$$

(V_r, p_r, T_r) 空間における式 (1.13) の表す曲面を図 1.1 に示す．図中，濃い曲線は $T_r = 1$ のときの V_r-p_r 曲線を表し，その上の白丸は $(V_r, p_r, T_r) = (1, 1, 1)$ の点を表す．その点は実在気体の**臨界点**（critical point）と呼ばれるある特別な点に対応すると考えられるが，それについては最後の節 4.2.4 で説明する．

2 章　仕事から熱へ — 熱力学第一法則

2.1　熱と仕事

2.1.1　熱力学第一法則

19 世紀中頃にイギリスの物理学者 James Prescott Joule（1818〜1889）らが，図 2.1 に示したような実験装置 [1] を用いて行った一連の実験結果から，熱がエネルギーの一つの形態であることを示し，熱を含むエネルギー保存則 — **熱力学第一法則**（First Law of thermodynamics）が確立された．

「1 グラムの水の温度を標準大気圧下で 1 °C 上げるのに必要な熱量」を 1 cal としているが，それが何 J に相当するかは温度に依存するので，気体を含まない純水 1 g を 1 atm の圧力下で 14.5 °C から 15.5 °C まで昇温させる熱量を「15 度カロリー」あるいは「水カロリー」と呼び，J への換算係数 — 「熱の仕事等量」は 1950 年の国際度量衡委員会で次のように

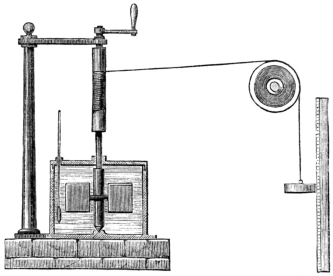

図 2.1 熱の仕事等量の決定に用いられた実験装置の模式図

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Mechanical_equivalent_of_heat#/media/File:Joule's_Apparatus_(Harper'_Scan).png（2016.7.4 ダウンロード．出典は *Harper's New Monthly Magazine* **231** 1869）

定められている．

$$1\ \mathrm{cal}_{15} = 4.1855\ \mathrm{J}$$

1999 年 10 月 1 日施行の新計量法によって，現在の日本では熱力学カロリー（thermodynamic calorie）$\mathrm{cal}_{\mathrm{thrmochem}}$ あるいは $\mathrm{cal}_{\mathrm{th}}$ を使うようになっている．その J への換算係数は次ように定められており，ほぼ 17 度カロリーに等しい．

$$1\ \mathrm{cal}_{\mathrm{thrmochem}} = 4.184\ \mathrm{J}$$

2.1.2　力学平衡

図 2.2 に描かれたように自由に動けるピストンによって外界と仕切られたシリンダーの中に閉じ込められた一定量の気体を考えよう．その系の圧力 p が外界の圧力 p_{ex} より大きい場合（$p > p_{\mathrm{ex}}$），$p = p_{\mathrm{ex}}$ となるまでピストンを右に押して系は膨張し，逆に $p < p_{\mathrm{ex}}$ の場合，$p = p_{\mathrm{ex}}$ となるまで系は収縮する．ピストンが動かない場合は $p = p_{\mathrm{ex}}$ であり，系と外界は**力学平衡**（mechanical equilibrium）にあるといわれる．

2.1.3　考察対象となる系

系と外界の間のエネルギーと物質の出入りの有無によって，系は次のように分類される．

孤立系（isolated system）：外界との間にエネルギー，物質の出入りがない系．具体的には，物質を通さない断熱壁で覆われた体積が一定の容器の中の系．

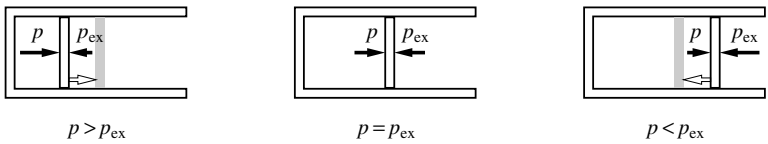

図 2.2 力学平衡

熱以外のエネルギーの出入りとして機械的仕事のみを考える場合，例えば図 2.2 に示したようなピストンによって外界と仕切られたシリンダー内の系のように，系の体積を変化させることで系に対して機械的仕事をすることができる．そのような系は熱の出入りの有無によって次の二つに区別される．

断熱系（adiabatic system）：外界と熱エネルギーの出入りがない系．具体的には，断熱壁で覆われたピストン内部の系．

透熱系（diathermic system）：外界と熱エネルギーの出入りがある系．具体的には，熱エネルギーを通す，普通のピストン内部の系．

さらに，系への物質の出入りの有無で次の二つに区別される．

閉鎖系（closed system）：物質を通さない壁で覆われた系．上に挙げた三つの系はすべて閉鎖系である．

開放系（open system）：物質を通す壁で区切られた系．

2.1.4　系の変化

体積，圧力，温度が定まったある一つの状態から，それらの値が異なる他の状態へと系が変化する際に，熱力学では**準静的変化**（quasi-static change）と呼ばれる特別な状態変化を考える．

準静的変化は「常に外界との平衡を保ちながら，系の体積，圧力，温度が**無限小変化**（infinitesimal change）を連続的に繰り返すような変化」と表現されることが多い．平衡の定義から考えて，系と外界が平衡している場合，系は変化しようがない．例として，熱を透過する壁で覆われたシリンダー内の気体の膨張を考えてみよう．気体の圧力，温度，体積をそれぞれ V，p，T，外界の圧力，温度をそれぞれ p_{ex}，T_{ex} とする．外界の大きさは系に比べて非常に大きく，事実上無限大と考えるので，外界の体積は考える必要がない．系と外界が平衡していると $p = p_{\mathrm{ex}}$，$T = T_{\mathrm{ex}}$ であるが，系が V から $V + \Delta V$（$\Delta V > 0$）へと膨張するためには p は p_{ex} に比べて幾分大きい必要がある．

$$p = p_{\mathrm{ex}} + \Delta p \qquad (\Delta p > 0)$$

また膨張するとき系は外界に対して仕事をするので，それを補うように外

界から系に熱エネルギーが流れ込むが，そのためには T は T_{ex} に比べて幾分小さい必要がある．

$$T = T_{\mathrm{ex}} - \Delta T \qquad (\Delta T > 0)$$

このような変化を有限の時間で行うと，変化の過程で系の状態は一様ではなくなり，系の p，T が定義できない．したがって，実際に準静的変化を行うには無限大の時間が必要になり，そのような変化は実現できない．

そのような在りもしない変化を考える理由は何だろうか．熱力学では系の**内部エネルギー**（internal energy）[2] U のような状態量 Q が，系の変化に伴いどれくらい変化するのかを問題とする．系が始状態 (V_1, p_1, T_1) から終状態 (V_2, p_2, T_2) へと変化したとき，Q が Q_1 から Q_2 に変化したとすると，その差 $Q_2 - Q_1$ は始状態と終状態のみで決まり，途中の状態には依存しない．$Q_2 - Q_1$ を具体的に計算するには，変化の途中のあらゆる状態における V，p，T が定義できる平衡状態を辿る必要がある．準静的変化は，$Q_2 - Q_1$ を計算するために便宜上考え出された，平衡状態を辿る仮想的な変化であり，実現できるかどうかは問題ではない．

例として上に挙げた気体の膨張の準静的変化においては，系の体積，圧力，温度それぞれの無限小変化 $\mathrm{d}V$，$\mathrm{d}p$，$\mathrm{d}T$ が問題となる．言い換えれば，ある一つの状態からの変化の方向のみが問題となる．圧力，温度の無限小変化 $\mathrm{d}p$，$\mathrm{d}T$ が体積の無限小変化 $\mathrm{d}V$ を生じるとすると，逆向きの圧力，温度の無限小変化 $-\mathrm{d}p$，$-\mathrm{d}T$ は逆向きの体積の無限小変化 $-\mathrm{d}V$ を生じさせる．その意味で準静的変化は**可逆変化**（reversible change）であると言われる [3]．系と外界との間に有限な圧力差 Δp あるいは温度差 ΔT がある場合，系の膨張，あるいは外界から系への熱エネルギーの流入 — **自発的変化**（spontaneous change）が起こる．上に述べたように，そのような自発的変化の途中においては p，T は定義できず，その変化を制御で

[2] 系が全体として持つ並進と回転，位置エネルギーを除き，系内部に蓄えられているエネルギーの総和を指す．分子論的には系を構成する原子，分子の運動エネルギー，相互作用エネルギー，化学結合エネルギー，さらには電子，核エネルギーなど，何らかの形で外界に取り出すことができるエネルギーの総和を指す．しかし，原子，分子の概念が確立する以前は，外界からされた仕事と流入した熱が何らかの形で保存されたものを指したと考えられる．

[3] 可逆という用語は，ニュートンの運動方程式のような運動の時間変化を記述する時間発展方程式において，時間を負にすると運動が過去に向かって遡行するような場合に使われ，熱力学でいう可逆変化とは意味が異なる．また，「可逆変化」は正確には「可逆サイクル」と呼ぶべきで，熱力学の範囲では「可逆変化」と「準静的変化」は同じ意味で用いられる．

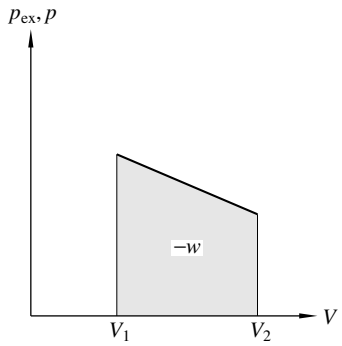

図 2.3 示圧線図

きないので，自発的変化は**不可逆変化**（irreversible change）であると言われる．

系の体積変化により外界が系に対してする仕事 w は，次のように書ける．

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\mathrm{ex}} \mathrm{d}V$$

$-w$ は図 2.3 に示した V に対する p_{ex} あるいは p のプロット — **示圧線図**（indicator diagram）の影を付けた部分の面積となる．準静的変化では常に $p = p_{\mathrm{ex}}$ なので，w は p を用いて次のように書ける．

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V \tag{2.1}$$

この場合，V に対する p のプロットが示圧線図となる．V_1 から V_2 への膨張が自由膨張のような自発的変化である場合，外界が系に対してする仕事は 0 であることからも分かるように，系の変化に伴う w は状態量ではなく，その値は変化の仕方に依存する．

系の状態変化に伴う U の変化を ΔU とすると，熱力学第一法則は次のように表現できる．

$$\Delta U = q + w \tag{2.2}$$

q は変化によって系に流れ込んだ熱エネルギーである．ΔU が状態量であることから，w 同様，q も状態量ではなく，その値は変化の仕方に依存す

る．U の無限小変化を q，w の無限小変化で表す場合，そのこと明示するために，次のように表現する．

$$\mathrm{d}U = đq + đw \tag{2.3}$$

状態量ではない量 x の無限小変化を $đx$ としている．

2.1.5　熱力学における完全微分と不完全微分

熱力学の問題では，変数 x と y に依存する量 u の無限小変化 — 微分 $\mathrm{d}u$ に関する関係式

$$\mathrm{d}u = A(x,y)\mathrm{d}x + B(x,y)\mathrm{d}y \tag{2.4}$$

に基づいて，(x,y) が (x_1,y_1) から (x_2,y_2) へと変化したときの u の変化 $\Delta u = u_2 - u_1$ を求めることが必要となる．この種の計算 — 積分を実行するには，xy-平面上のどのような経路を辿って (x_1,y_1) から (x_2,y_2) へ至るかを指定しなければならない．この意味でこの積分は**線積分**（line integral）と呼ばれる．一般に線積分は，選んだ経路に依存するが，$\mathrm{d}u$ が**全微分**（total differential）［**完全微分**（exact differential）］の場合には経路に依存しなくなる．すなわち，2 点 (x_1,y_1)，(x_2,y_2) の座標値だけに依存する．この場合，関数 u を**点関数**（point function）［熱力学の場合は特に**状態関数**（state function）］と呼ぶ．$\mathrm{d}u$ が全微分の場合，u は x，y の 1 階微分可能関数（あらゆる点で接平面が定義できる）であり，3 次元空間内の連続曲面となるので，Δu は積分の経路に依存しない．また，$\mathrm{d}u$ が全微分の場合，$A(x,y)$，$B(x,y)$ はそれぞれ $A(x,y) = (\partial u/\partial x)_y$，$B(x,y) = (\partial u/\partial y)_x$ と書け，さらに u が 2 階微分可能な場合，微分順序に結果が依存しないことを考慮すると次の関係が成立する．

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \tag{2.5}$$

$u = f(x,y)$ が普通の意味で x，y の関数である場合は完全微分である．完全微分でないものは**不完全微分**（inexact differential）ということになるが，以下，具体例を考えてみる．1 mol の完全気体（$pV = RT$）が (p_1,T_1)

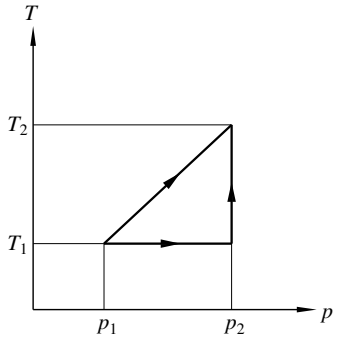

図 2.4 (p, T) の経路

から (p_2, T_2) へ，図 2.4 に示したように，二通りの経路を通って変化する場合を考える [4].

先ず，p，T の関数である V（$V = RT/p$）を考える．［このように（特異点のない）関数関係で与えられる場合は全微分であることは明らか.］

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \frac{R}{p}\mathrm{d}T - \frac{RT}{p^2}\mathrm{d}p \tag{2.6}$$

$A = R/p$，$B = -RT/p^2$ であるから，当然のことながら，

$$\frac{\partial A}{\partial p} = \frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{R}{p^2} \tag{2.7}$$

(p_1, T_1) から (p_2, T_2) へ直接変化する経路の場合，

$$T - T_1 = \left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)(p - p_1)$$

に留意すれば，

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{R(T_2 p_1 - T_1 p_2)}{p_1 p_2}$$

[4] H. Margenau and G. M. Murphy, “The Mathematics of Physics and Chemistry,” 2nd ed, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1956, 1 章.

また，$(p_1, T_1) \longrightarrow (p_2, T_1) \longrightarrow (p_2, T_2)$ と変化する場合は，

$$(p_1, T_1) \longrightarrow (p_2, T_1) : \Delta V_{\mathrm{I}} = RT_1 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right)$$
$$(p_2, T_1) \longrightarrow (p_2, T_2) : \Delta V_{\mathrm{II}} = \frac{R}{p_2}(T_2 - T_1)$$

であるから

$$\Delta V = \Delta V_{\mathrm{I}} + \Delta V_{\mathrm{II}} = \frac{R(T_2 p_1 - T_1 p_2)}{p_1 p_2}$$

したがって，これも当然のことながら，ΔV は経路に依らない．

次に系が準静的に変化する場合の力学的仕事 w について考えてみる．この場合，$\mathrm{d}w = -p\mathrm{d}V$ であるから，式 (2.6) より

$$\mathrm{d}w = -p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \mathrm{d}p = -R\mathrm{d}T + \frac{RT}{p}\mathrm{d}p \tag{2.8}$$

この場合，$A = -R$，$B = RT/p$ となり，

$$\frac{\partial A}{\partial p} = 0 \neq \frac{\partial B}{\partial T} = \frac{R}{p} \tag{2.9}$$

$\mathrm{d}w$ が不完全微分であることがわかる．また，V の場合同様に，二通りの経路を通った場合の w を計算すると，それぞれ，

$$(p_1, T_1) \longrightarrow (p_2, T_2) : w = R \left(-\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} p_1 + T_1 \right) \ln \frac{p_2}{p_1}$$
$$(p_1, T_1) \longrightarrow (p_2, T_1) \longrightarrow (p_2, T_2) : w = R \left[T_1 \ln \frac{p_2}{p_1} - (T_2 - T_1) \right]$$

となり，w は経路に依存する．

2.2　よく現れる準静的過程

系と外界との間に熱の出入り q，あるいは力学的仕事の遣り取り w があると，系の状態 — V，p，T などの状態量が変化する．前節で述べたように，熱力学では準静的過程を辿って状態量の変化を計算するが，そのような過程は熱の出入りのない**断熱過程**（adiabatic process）とそれ以外の

ものに大別される．熱の出入りがある過程としては，V，p，T のいずれか一つを一定に保った**等積過程**（isochoric process），**等圧過程**（isobaric process），**等温過程**（isothermal process）を考えることが多い．

2.2.1　等積過程

等積あるいは等圧過程において系に熱が流れ込む（$q > 0$）と T が上昇する．その上昇の度合を示す物理量が**熱容量**（heat capacity）である [5]．等積過程で系を単位温度上昇させるのに必要な熱量を**定積熱容量**（heat capacity at constant volume）[6] と呼び，C_V と書く．また，mol 当りの定積熱容量を**定積モル熱容量**（molar heat capacity at constant volume）と呼び，$C_{V,\mathrm{m}}$ と書く．一般に，C_V，$C_{V,\mathrm{m}}$ は T に依存する．準静的等積過程では系と外界との間に力学的仕事の遣り取りはなく，系が温度 T_1 から T_2 に上昇する際に流れ込んだ熱量 q は内部エネルギー U の増加分 ΔU に等しいので，次のように書くことができる．

$$\Delta U = q = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)\mathrm{d}T \qquad \text{（定積）} \tag{2.10}$$

逆に，C_V は U を用いて次のように書ける．

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.11}$$

$T_1 \leq T \leq T_2$ の範囲で C_V が T に依らず一定の値をとる場合，$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ となる．

2.2.2　等圧過程

p を一定に保って系に熱を流れ込ませると，T の上昇にともない V も変化し，外界との間に仕事の遣り取り w が生じるため，q の全てが ΔU とは

[5] **比熱**（specific heat）は質量 1g 当りの熱容量をいうので，散見されるモル比熱という言い方は余り勧められない．

[6] 学術用語としては “isochoric heat capacity” もあり，その場合，訳語としては「等積熱容量」が適切なのだろう．現状，過程には等○，熱容量には定○が多く使用されている．

ならず，一部が仕事になる．そのような変化に付随する量として次のように定義される**エンタルピー**（enthalpy）H が用いられる．

$$H \equiv U + pV \tag{2.12}$$

U，p，V が状態量であるので，H も状態量である．H の無限小変化 $\mathrm{d}H$ は $\mathrm{d}U$，$\mathrm{d}p$，$\mathrm{d}V$ を用いて次のように表せる [7]．

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V$$

等圧過程では $\mathrm{d}p = 0$ であるから，$\mathrm{d}H$ は次のように書けることになる．

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \qquad \text{（定圧）} \tag{2.13}$$

ここで，$p\mathrm{d}V$ は系が外界にする無限小仕事 $-đw$ であるから，$\mathrm{d}H$ は準静的等圧過程において系に流れ込む無限小熱量 $đq$ に等しい．したがって，等圧過程で系を単位温度上昇させるのに必要な熱量を**定圧熱容量**（heat capacity at constant pressure）と呼び，C_p と書くと，式 (2.10)，(2.11) に対応して次のように書ける．

$$\Delta H = q = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\mathrm{d}T \qquad \text{（定圧）} \tag{2.14}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{2.15}$$

定積モル熱容量に対応して，mol 当りの定圧熱容量を**定圧モル熱容量**（molar heat capacity at constant pressure）と呼び，$C_{p,\mathrm{m}}$ と書く．

二つの熱容量 C_V と C_p の関係は以下のようになる．式 (2.13) より，次の関係式が得られる．

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.16}$$

[7] p と V の積で定義される状態量 pV の無限小変化 $\mathrm{d}(pV)$ は次のように書ける．

$$\mathrm{d}(pV) = (p + \mathrm{d}p)(V + \mathrm{d}V) - pV = V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V + \mathrm{d}p\mathrm{d}V$$

二つの無限小変化を掛け合わせた $\mathrm{d}p\mathrm{d}V$ は $\mathrm{d}p$，$\mathrm{d}V$ に比べて高次の無限小変化なので無視できる．合成関数の導関数が $(fg)' = f'g + fg'$ と書けたのと同じように考えればよい．

関係式 (2.B.7) において，$g \to U$，$x \to T$，$y \to V$，$z \to p$ と置くと，次の関係式が得られる．

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.17}$$

これを式 (2.16) に代入すると次の関係式が得られる．

$$C_p = C_V + (p + \pi_T)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.18}$$

ここで，π_T は**内部圧**（internal pressure）と呼ばれる量[8] で次のように定義される．

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{2.19}$$

式 (2.18) 右辺の $(\partial V/\partial T)_p$ は実験から決定でき，また状態方程式が与えられれば計算できる量なので，π_T が評価できれば C_p は C_V に関係付けことができる．

2.2.3　等温過程

温度が一定の場合，系の状態方程式 $p = p(n, V, T)$ が与えられれば，準静的膨張（収縮）過程にともなう仕事 w は $p(n, V, T)$ を V について積分することで評価できる．例えば，完全気体の体積が V_1 から V_2 に変化する場合は次のように評価できる．

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p(n, V, T)\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{2.20}$$

後の節 4.1.4 で示すように，温度が一定の完全気体の U は V に依存しないので，この w と q の和は 0，すなわち $q = -w$ である．

2.2.4　断熱過程

上に挙げた三つの過程では系が外界に仕事をする（$w < 0$）［外界から仕事をされる（$w > 0$）］場合，その仕事は系に流れ込む（$q > 0$）［系から

[8] 分子論的には分子間相互作用の圧力への寄与に関係するので内部圧と呼ばれるが，圧力とは直接結び付かないのでその呼称には反対の向きもある．

流れ出す（$q < 0$）］熱によって賄われる．系と外界との間に熱の出入りのない断熱過程では，系が外界に仕事をする（外界から仕事をされる）と U は減少（増大）し，それにともない T も減少（増大）する．以下では，例として完全気体の断熱過程における V と T の関係を考えてみよう．

熱の出入りがないので，U は準静的な体積変化による外界との仕事の遣り取りによってのみ変化するから $dU = -p\mathrm{d}V$ であり，完全気体の場合は次の関係が成り立つ．

$$\mathrm{d}U = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V \tag{2.21}$$

そして，この $\mathrm{d}U$ は無限小温度変化 $\mathrm{d}T$ を生じるが，完全気体の U が V に依存しないことを考慮すると，$\mathrm{d}U$ と $\mathrm{d}T$ の比例係数は力学的仕事がない等積過程の熱容量に等しく，次の関係が成り立つ．

$$\mathrm{d}U = nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2.22}$$

式 (2.21)，(2.22) より，$\mathrm{d}T$ と $\mathrm{d}V$ の間に次の関係が成り立つ．

$$C_{V,\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T} = -R\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{2.23}$$

完全気体の $C_{V,\mathrm{m}}$ が温度に依存しないとすると，これを積分して次の関係を得る．

$$TV^{\gamma-1} = \text{定数} \tag{2.24}$$

ここで，γ は次のように定義される量である．

$$\gamma = C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}} \tag{2.25}$$

また，p，V の間には次の**ポアソンの関係**（Poisson's relation）が成り立つ．

$$pV^{\gamma} = \text{定数} \tag{2.26}$$

2.3　特殊な不可逆断熱膨張

Gay-Lussac が 1807 年に，そしてそれとは独立に Joule が 1845 年に，栓付きの管で連結された二つの密閉容器の一方に気体を入れ，他方を真空

にした後，栓を開けて気体を自由に膨張させても温度変化が見られないことを示した．Joule の場合，正確には容器を沈めた熱浴の温度に変化がなかったことから，容器への熱の出入りはなく，また仕事の出入りもないので U に変化はなく，結果として $\pi_T = 0$ を結論した．熱浴の僅かな温度変化を検出するだけの実験精度が未だなかったため，このような結論に導かれたが，実際大気圧近傍での気体については $\pi_T \simeq 0$ である．この実験事実は（熱力学に関する）ジュールの法則と呼ばれた．

4 章では，そこで導く熱力学の関係式に基づいて，状態方程式 (1.3) あるいは (1.4) で記述される完全気体の π_T が 0 となることを示す．話の順序は前後することになるが，節 4.1.4 以前の説明においても完全気体の性質として $\pi_T = 0$ であることを用いる．

ドイツの物理学者 Julius Robert von Mayer（1814〜1878）は Gay-Lussac の実験結果に基づき，（大気圧程度の）気体では $\pi_T = 0$ が成り立つとし，1 mol の完全気体では $(\partial V/\partial T)_T = R/p$ であることと併せて式 (2.18) から次の関係式を導いた．

$$C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R \tag{2.27}$$

これは**マイヤーの関係**（Mayer's relation）と呼ばれ，多くの（大気圧程度の）気体についてこの関係が成り立つ．なお，$\pi_T = 0$ である完全気体では式 (2.27) が成り立つ．

その後，Joule は気体の断熱膨張に伴う温度変化をより精密に測るための工夫を重ね，イギリスの物理学者 William Thomson（1824〜1907，後に叙爵して爵位名 Lord Kelvin）と共同で**ジュール–トムソン膨張**（Joule–Thomson expansion）と呼ばれる特殊な不可逆断熱膨張によって生じる温度変化を測定し，実在気体の完全気体からのずれを明らかにした（1852〜62）．彼らが行った実験は，図 2.5 に示したように，断熱された管の途中

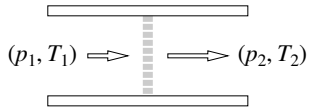

図 2.5 Joule–Thomson の実験

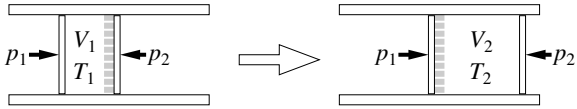

図 2.6 等エンタルピー過程

に気体の移動を抑制する多孔質フィルターを置き，そこに温度 T_1 の気体を圧力 p_1 で定常的に流し込み，フィルター通過後に圧力 p_2（$< p_1$）で定常的に流れ出す気体の温度 T_2 を測るものである．すなわち，気体が p_1 から p_2 へと不可逆的に断熱膨張したときの温度変化を測るものである．

上の定常的な断熱膨張過程は，図 2.6 に示したように，フィルターを挟んだ断熱膨張 $(V_1, p_1, T_1) \to (V_2, p_2, T_2)$ が継続して起きていると考えられる．フィルターの左側と右側で気体に対してなされる仕事はそれぞれ p_1V_1，$-p_2V_2$ である．断熱過程なので気体への熱の出入りはないから，それら二つを足し合わせた $p_1V_1 - p_2V_2$ が最初と最後の気体の内部エネルギー U_1，U_2 の増分 $U_2 - U_1$ となる．したがって，最初と最後の気体のエンタルピー H_1，H_2 は等しくなる．

$$H_1 = U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 = H_2$$

これより，ジュール–トムソン膨張の実験からは，エンタルピー一定の条件下での温度の圧力に対する微分係数 — **ジュール–トムソン係数**（Joule–Thomson coefficient）μ が評価できる．

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.28}$$

彼らは室温近辺の空気の温度がジュール–トムソン膨張によって下がること（$\mu > 0$）を明らかにしている．ジュール–トムソン膨張は π_T を直接測るものではないが，不可逆断熱膨張によって一般には気体に温度変化が生じること，その結果として $\pi_T = 0$ が一般には成り立たないことを示している．なお，節 4.1.5 で示すように完全気体については $\mu = 0$ が成り立つ．

2.A　多変数関数の偏微分と全微分

簡単のため，実 2 変数関数を例に話をする．なお，本質的なことは，2 変数関数で尽きており，熱力学の多くの関係式も 2 変数で十分である．また，2 変数関数は 3 次元空間内の曲面として直観的な幾何学イメージを得ることができるが，3 変数以上の幾何学的イメージとなると常人の能力を超えている．

2 個の互いに独立な実変数 x，y の 1 価関数 $f(x,y)$ の偏導関数 $\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_y$，$\left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ をそれぞれ次のように定義する．

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x}$$
$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y+\Delta y) - f(x,y)}{\Delta y}$$

この二つの偏導関数が存在する時，x，y の無限小増分 $\mathrm{d}x$，$\mathrm{d}y$ に依って生じる f の無限小増分 $\mathrm{d}f$ は

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \tag{2.A.1}$$

と書け，これを f の全微分と呼ぶ．3 次元直角座標系 (x,y,z) 内の曲面 $z=f(x,y)$ 上の点 (x_0,y_0,z_0) ［$z_0=f(x_0,y_0)$］における接平面の方程式が

$$z - z_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y (x-x_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x (y-y_0) \tag{2.A.2}$$

であることを思い出せば，上の全微分の意味は自明である．

例として

$$f(x,y) = x^3 y + y^2$$

を考えると，曲面 $z=f(x,y)$ は図 2.7 のようになる．曲面上の網目は，平面 $x=\mathrm{const.}$，$y=\mathrm{const.}$ と曲面の交線を表す．$\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ は平面 $y=\mathrm{const.}$ との交線の接線の傾きを，$\left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ は平面 $x=\mathrm{const.}$ との交線の接線の傾

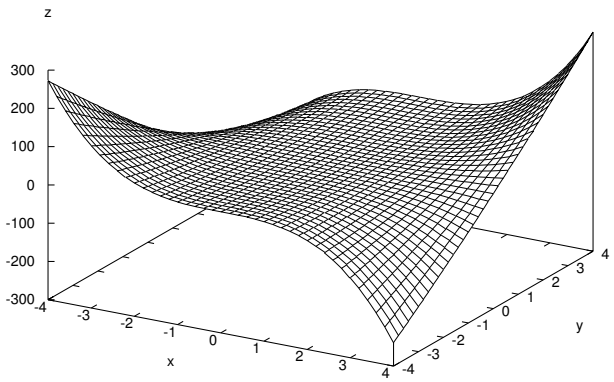

図 2.7 曲面 $z = x^3y + y^2$

きを表す．また，接平面 (2.A.2) は点 (x_0, y_0) における 2 本の接線を含む平面である．定義からも明らかなように，二つの偏導関数は y あるいは x を定数と見なして 1 変数関数の導関数を計算すればよいから，今の場合

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3x^2y\,, \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^3 + 2y$$

2.B　陰関数の微分

2 変数 x，y の関係が $y = g(x)$ のような陽関数ではなく $f(x, y) = 0$ のような陰関数で与えられている場合，導関数 $\dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$ を求めるのに，$f(x, y) = 0$ を y について解き，$y = g(x)$ を微分するより，以下のようにした方が楽な場合がある．f の全微分を考えると

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = 0$$

したがって，

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Big/ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

3 変数 x，y，z の間に $f(x,y,z)=0$ の関係がある場合，その全微分は

$$\mathrm{d}f=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x}\mathrm{d}y+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\mathrm{d}z=0 \tag{2.B.1}$$

上式で $\mathrm{d}x=0$ と置くと，

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x}=-\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\Big/\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x}=1\Big/\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x} \tag{2.B.2}$$

同様に $\mathrm{d}y=0$，$\mathrm{d}z=0$ と置くと，それぞれ，

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}=-\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\Big/\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}=1\Big/\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} \tag{2.B.3}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z}=-\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x}\Big/\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}=1\Big/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z} \tag{2.B.4}$$

式 (2.B.2) と (2.B.3) の積を作り，式 (2.B.4) を用いると，

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}=-\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z} \tag{2.B.5}$$

さらに，式 (2.B.2)，(2.B.3)，(2.B.4) の積を作ると

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z}\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}=-1 \tag{2.B.6}$$

さらに，上のように互いに独立ではない 3 変数 x，y，z の関数 $g(x,y,z)$ の全微分

$$\mathrm{d}g=\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z}\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{z,x}\mathrm{d}y+\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y}\mathrm{d}z$$

を考え z が一定（$\mathrm{d}z=0$）だとすると，

$$\mathrm{d}g=\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y}\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x}\mathrm{d}y \qquad (z\text{ 一定})$$

これより

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{z}=\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y}+\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z} \tag{2.B.7}$$

3 章　熱から仕事へ — 熱力学第二法則

3.1　熱力学第二法則

Joule の実験などにより，熱がエネルギーの一形態であるという認識，すなわち熱を含むエネルギー保存則（熱力学第一法則）が確立し，系がある一つの状態から他の状態に変化するとき，それにともなう熱 q と力学的仕事 w，内部エネルギー U の収支計算はできるようになった．しかし，考えた変化が本当に起こるのかどうか，あるいは系の持つ熱エネルギーすべてを仕事として外部に取り出すことができるのかどうかについては未だ分からない．温度の違う二つの系を接触させて外界と断熱すると，高温の系から低温の系へと熱エネルギーが移動し，二つの系が同じ温度になることは経験的に知っている．第一法則は二つの系の内部エネルギーの総和が一定に保たれることを教えてくれるが，なぜ低温側から高温側に熱エネルギーが移動しないのか，あるいは高温側から低温側に熱エネルギーが移動し過ぎて温度が逆転し，その後逆向きに熱エネルギーが移動するようなことがなぜ起きないかについては教えてくれない．

第一法則では捨象されている熱の性質をもう一つの法則として抽象したのが**熱力学第二法則**（Second Law of thermodynamics）である．第二法則の一つの表現は，1850 年にドイツの理論物理学者 Rudolf Julius Emmanuel Clausius（1822〜1888）によって「熱は低温物体から高温物体にひとりでには流れえない」（山本）と与えられた[1]．もう一つは，その翌年，Thomson によって「生命なき物質的作用因によって物体の任意の部分をまわりの物体の最も冷たいもの以下に冷却することによっては，力学的効果を生み出すことはできない」（山本）と与えられた．Clausius の表現は，経験を

[1] 1854 年には「熱は，それに関連した変化が同時に生ずることなしには，低温物体から高温物体に移動することは決してありえない」（山本）と言い直されている．

通して知っている熱の性質を言葉にしただけで，「それが法則といえるのか」という感じがする．一方，Thomson の表現はそのままでは分かりにくいが，ある一つの系が，ほぼ無尽蔵の熱エネルギーを持つ海水からエネルギーを汲み出し，仕事として利用し続けることはできないという経験に基づく事実を主張している．海水から熱エネルギーを汲み出すには，系の温度が海水より低くなければならないが，熱の流入によって系の温度はいずれ海水と等しくなり，それ以上の熱エネルギーを汲み出せなくなる．系の温度を海水より低く保つには，冷却器のようなものを使って温度の高い海水に排熱し続けることが必要だが，冷却器を動かすための仕事は温度差によって海水から流れ込む熱エネルギーだけでは賄えない．そのような実際には存在するはずのない夢の装置は「第二種永久機関」[2] と呼ばれるが，Thomson の表現は第二種永久機関の存在を否定したものになっている．Clausius の表現は Thomson によって「外から何の作用も受けない自動機械が，熱をある物体からそれより高温の他の物体に移すことはできない」（山本）と言い直されているが，その意味するところは Thomson の表現と同じである．

「熱力学第一法則は分かったが，第二法則の方は…」という声を聞く．第二法則に対するどちらの表現も経験を言葉にしたものなので，それ自体が分からないのではなく，熱の移動を含む現象を第二法則に基づいて定量的に記述する段階でこんがらかってしまうのであろう．そこで，第二法則の数式表現を具体的に導く前に，論理の大まかな筋道を整理しておく．

Joule の実験では力学的仕事による系の温度上昇を調べ，同様の温度上昇をもたらす熱との等価性を示したが，その結果は力学的仕事すべてが熱に変換できることを意味する．それでは，逆に熱を力学的仕事に変換するときにも，すべてが変換されるのだろうか．それに対する答えは，イギリスの機械技術者 James Watt（1736〜1819）によって 1769 年に発明された新型蒸気機関が産業革命を牽引していた頃，蒸気機関の高効率化を考えていた Carnot が気体を**作業物質**（working substance）とする思弁的可逆循環過程 — **カルノーサイクル**（Carnot cycle）に基づいて導いた**カルノーの定理**[3]（Carnot theorem）「熱機関の最大効率は高温熱源と低温熱源の

[2] 熱力学第一法則に反して，何もないところからエネルギーが湧き出る夢の装置を「第一種永久機関」と呼ぶ．

[3] カルノーの原理とも呼ばれるが，ここでは歴史的な順序を無視して，熱力学第二法則か

温度だけに依存する」によって与えられた[4]．その後しばらくの時を経て，1850 年に Clausius がカルノーの定理がより基本的な第二法則から導かれることを示し，1854 年に Thomson がこの定理に基づいて普遍的温度 — 熱力学温度の概念を確立し，Clausius が熱力学温度と完全気体温度の等価性を示した[5]．さらに 1865 年に，示強性状態量である熱力学温度と対をなして熱の記述を可能にする示量性状態量**エントロピー**（entropy）S の概念が Clausius によって確立され，熱を含むエネルギーの数学的記述が完成した[6]．以上の熱力学第二法則に関する話は論理的に次のように整理することができる．もちろん熱力学第一法則を前提としてのことである．

熱力学第二法則
↓
カルノーの定理
↓
熱力学温度 T (K) の定義
↓
エントロピー S の定義
↓
S を用いた熱力学第二法則の数学的表現

言葉による直感的な第二法則の定義を数学的に表現するのに使う物理量 T と S の定義が第二法則に起因していること，また多分に思弁的なカルノーサイクルの考察を経て T と S を導入していることが錯綜した感じを与えるのだろう．

熱力学の第二法則とエントロピーの概念が確立されるに至った経緯については 0 章で挙げた参考書が詳しく，上の説明もそれに依拠した．Gay-Lussac, Carnot, Mayer, Joule, Clausius, Thomson の他にも Benoît Pierre

ら導かれることにしたのでカルノーの定理と呼ぶことにする．

[4]1824 年に出版された「火の動力，および，この動力を発生させるのに適した機関についての考察」の中で述べられている．第一法則が確立する以前だったこともあり，誤った熱素説に基づいていたために長い間無視されたが，1848 年に Thomson によってようやく評価された．

[5]Clausius 自身は二つの温度概念が等しいとは述べていないそうである．

[6]Clausius の 1865 年の論文「熱の力学的理論の基礎方程式の，応用に便利な異なる形式について」に用語「エントロピー」が初めて現れているそうなのでその年を完成の年とした．

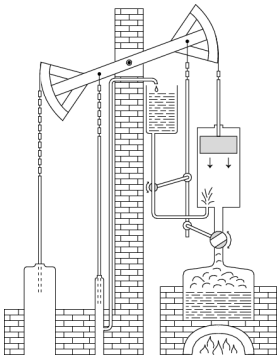

図 3.1 Newcomen の蒸気機関

Émile Clapeyron（1799〜1864），Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz（1821〜1894），Josiah Willard Gibbs（1839〜1903）等が熱力学の構築に関与したが，蒸気機関の高効率化という極めて実用的な問題を考えるために高度に抽象化された可逆サイクルを創案し，熱現象の記述に突破口を開いた Carnot の寄与は傑出している．

3.2　カルノーサイクルとカルノーの定理

3.2.1　蒸気機関とその効率

1712 年にイギリスの発明家，企業家である Thomas Newcomen（1664〜1729）によって初めての実用的な蒸気機関が作られた．それは，ボイラで作った水蒸気の圧力でシリンダー内のピストンを押し上げ，その後シリンダー内の水蒸気を冷却水で凝縮して大気圧でピストンが押し下げるサイクルを繰り返すものである（図 3.1[7]）．その後 50 年余りを経て，グラスゴー大学の技術職人であった James Watt が，大学にあった Newcomen の蒸気機関の模型を修理した際に，縮尺された模型が実物より熱を必要とすることに気付き，シリンダーに送り込まれた水蒸気が一旦冷却されたシリンダーを温めるために無駄に熱を使うのがその原因であることを突き止め

[7] http://cs.brown.edu/~tld/publications/books/talking/web/figures/fig-syntax-newcomen.png （2015.12.12 ダウンロード．出典不明）

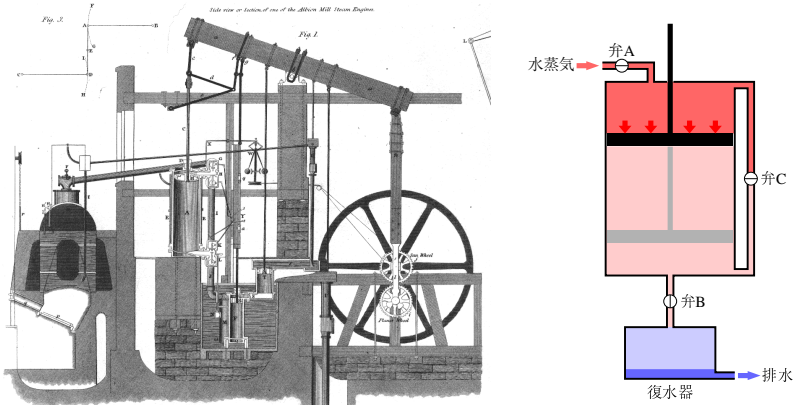

図 3.2 Watt の蒸気機関とその模式図

た．水蒸気の持つ熱はシリンダーの体積に比例し，シリンダーを温めるために使われる熱はシリンダーの表面積に比例するので，表面積と体積の比が実物より大きい縮尺模型の方が無駄な熱が多くなる．仕事を生み出すシリンダーの温度を下げずに済むように改良したのが Watt の蒸気機関である（図 3.2 左[8]，右）．弁 C を閉じ，弁 A と B を開けて水蒸気の圧力でピストンを押し下げ，その後逆に弁 C を開け，弁 A と B を閉じてピストンにつながった天秤にかかる重力でピストンを引き上げるサイクルを繰り返す．シリンダー下部に連結された復水器冷却器内で水蒸気が凝縮されるので，ピストンを押し下げるために送り込まれる水蒸気の圧力に比べてピストン下部の水蒸気の圧力は低くなるが，その際シリンダーの温度が下がることはなく，新しく送り込まれる水蒸気の熱エネルギーを浪費することはない[9]．

上に説明した Newcomen と Watt の蒸気機関の具体的な構造は異なるが，その基本的な構成要素は，膨張による力学的仕事を担う作業物質である水蒸気，高圧の水蒸気を作るための高温熱源，そして力学的仕事をした後の水蒸気の圧力を下げるための低温熱源である．これら三つの構成要素

[8] http://www.uh.edu/engines/watt2.gif（2015.12.12 ダウンロード．出典は *The 1832 Edinburgh Encyclopedia*）

[9] この改良で燃料が 1/4 に節約できたそうである．

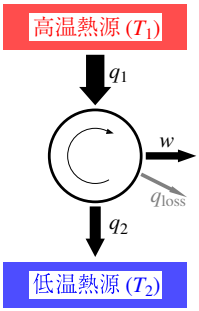

図 3.3 熱機関の模式図

からなる**熱機関**（heat engine）は，模式的に図 3.3 に示したように，作業物質が温度 T_1 の高温熱源から熱エネルギー q_1（> 0）をもらい，作業物質が外界に対して膨張による力学的仕事 w（≥ 0）をし，作業物質が温度 T_2 の低温熱源に熱エネルギー q_2 （≥ 0）を捨てて元の状態に戻るサイクルを繰り返す．実際の熱機関では，サイクルの途中，シリンダーを温めるために熱が使われたり，作業物質の膨張が外界に対する力学的仕事のみに利用できなかったりすることによるエネルギー損失 $q_{\rm loss}$（≥ 0）がある．熱力学第一法則から q_1，q_2，$q_{\rm loss}$，w の間には次の関係が成立する．

$$q_1 = w + q_2 + q_{\rm loss} \tag{3.1}$$

w と q_1 の比 $\eta = w/q_1$ は作業物質に供給された熱エネルギーの中，力学的仕事として外界に取り出せる比率 — **効率**（efficiency）を表し，q_1，q_2，$q_{\rm loss}$ を用いて次のように書ける．

$$\eta \equiv \frac{w}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1} - \frac{q_{\rm loss}}{q_1} \leq 1 - \frac{q_2}{q_1} \tag{3.2}$$

$q_{\rm loss} = 0$ となるような仮想的な熱機関を考え出し，q_2/q_1 が高温熱源と低温熱源それぞれの温度 T_1，T_2 とどのように関係するのかを考察したのが Carnot である．

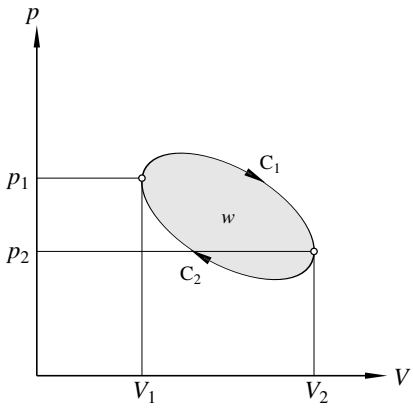

図 3.4 サイクルと仕事

3.2.2　サイクルと仕事

系が連続的な準静的変化を経て元の状態に戻るサイクルの場合，その変化の過程は図 3.4 に示したように指圧線図上の閉じた線で表される．閉曲線上を矢印の方向に一周するときに系が外界に対してする仕事を w（≥ 0）とすると，w は経路 C_1 を経て $(V_1, p_1) \to (V_2, p_2)$ と膨張する際に外界に対してする仕事，

$$w_1 = \int_{\mathrm{C}_1} p\,\mathrm{d}V$$

と経路 C_2 を経て $(V_2, p_2) \to (V_1, p_1)$ と収縮する際に外界からされる仕事

$$w_2 = -\int_{\mathrm{C}_2} p\,\mathrm{d}V$$

の差，すなわち影を付けた部分の面積に等しくなる．なお，仕事の向きは図 2.3 の場合とは逆なので w の符号は異なる．閉曲線上を逆向きに辿ると，逆に外界が系に対して w の仕事をすることになる．

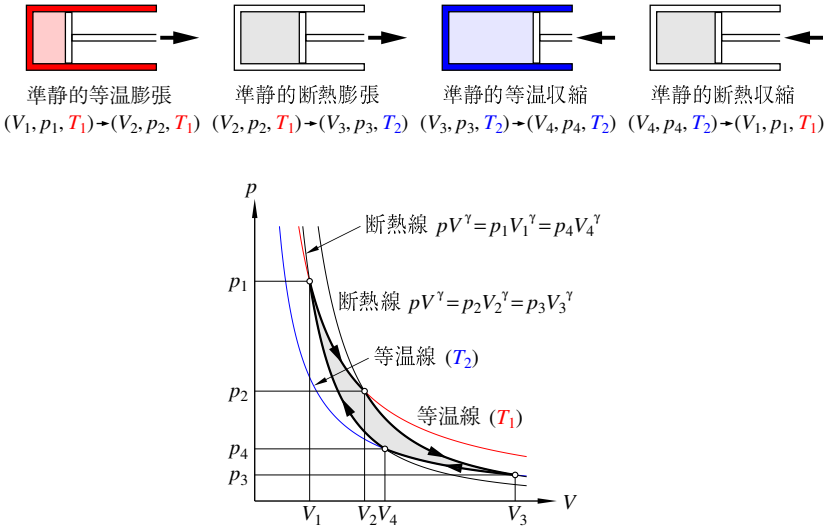

図 3.5 カルノーサイクルとその指圧線図

3.2.3　カルノーサイクル

カルノーサイクルをピストンによってシリンダー内に封入された完全気体（作業物質）を用いて今風に説明すると以下のようになる．Carnot 自身は熱素の考えに基づいて低圧気体を作業物質として考察を行った．したがって，以下の説明のように完全気体温度を用いたわけでも，完全気体の内部エネルギーが温度のみに依存することや関係式 (2.24) を用いたわけでもない．だが，準静的なサイクルが可逆サイクルであることを用いた点が彼の考察の本質であり，それがこの節と次節の説明の中心となっている．

カルノーサイクルは図 3.5 に示したように次の四つの行程から構成されている．先ず温度が T_1 の熱源と熱平衡を保ちながら (V_1, p_1) から (V_2, p_2) へと準静的等温膨張させる．次に，熱源と切り離して (V_2, p_2) から (V_3, p_3) へと準静的断熱膨張させて温度を T_2（$< T_1$）まで下げる．さらに温度が T_2 の熱源と熱平衡を保ちながら (V_3, p_3) から (V_4, p_4) へと準静的等温収縮させる．最後に準静的断熱収縮によって最初の状態 (V_1, p_1) に戻す．

カルノーサイクルのすべての過程で摩擦によるエネルギー損失がない

（$q_{\mathrm{loss}} = 0$）とすると，温度 T_1 の高温熱源から吸収した熱 q_1 は外界に対してした仕事 w と温度 T_2 の低温熱源に排出した熱 q_2 になり，効率 η は次のように書ける．

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1} \tag{3.3}$$

等温過程で完全気体の内部エネルギーは変化しない（$\pi_T = 0$）ので，等温膨張 $(V_1, p_1, T_1) \to (V_2, p_2, T_1)$ において吸収する熱 q_1 は式 (2.20) で与えられる仕事の符号を変えたものに等しく，次のように書ける．

$$q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

同様に等温収縮 $(V_3, p_3, T_2) \to (V_4, p_4, T_2)$ で系が排出する熱 q_2 は次のように書ける．

$$q_2 = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

断熱過程における V と T の関係式 (2.24) より $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ であるからこれらを辺々割ると $V_2/V_1 = V_3/V_4$ となり，これより q_2/q_1 は T_1，T_2 を用いて次のように書ける．

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3.4}$$

したがって，カルノーサイクルの効率は高温熱源と低温熱源の（完全気体）温度のみで決まる．

3.2.4　カルノーの定理

カルノーの定理は「全ての可逆エンジンは作業物質によらず同じ効率を有し，それが最大効率である．またその効率は高温熱源と低温熱源の温度のみで決まる．」とも表現される．これを証明するのに，カルノーサイクルより高効率な q_{loss} のない熱機関の存在を仮定すると熱力学第二法則に反することを示す．このとき重要なのは，カルノーサイクルが可逆エンジンであり，図 3.5 下図の矢印を逆に辿ると，低温熱源から熱 q_2 を吸収し，外部から仕事 $q_1 - q_2$ を供給することで高温熱源に熱 q_1 を排出できることである．

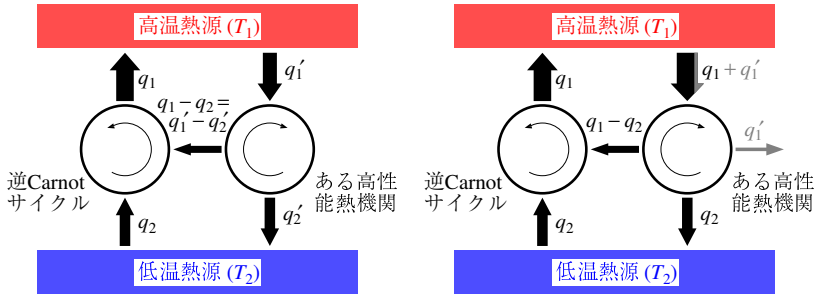

図 3.6 Carnot の定理

図 3.6 の左側は，より高効率な熱機関から取り出した仕事 $q_1' - q_2' = q_1 - q_2$ でカルノーサイクルを逆運転する複合系を示す．仮定より次の不等式が成り立つ．

$$1 - \frac{q_2}{q_1} < 1 - \frac{q_2'}{q_1'} \tag{3.5}$$

これより $q_1 > q_1'$ となるから，この複合系の 1 サイクルにより，外部から仕事をすることなしに熱 $q_1 - q_1'$ が低温熱源から高温熱源へ移動することになり，熱力学第二法則に対する Clausius の表現に反する．

また，図 3.6 の右側は，より高効率な熱機関が低温熱源に排出する熱がカルノーサイクルを逆運転した際に低温熱源から吸収する熱 q_2 に等しくなるようにした複合系である．この場合，不等式 (3.5) から $q_1' > 0$ となり，この複合系の 1 サイクルにより，低温熱源との熱の出入りなしに q_1' に相当する仕事が外部に取り出せることになり，熱力学第二法則に対する Thomson の表現に反する．

図 3.6 の左右何れの場合も熱力学第二法則に反し，カルノーサイクルが最も効率の高い熱機関であることが結論できる．カルノーサイクル以外の可逆サイクル，例えば完全気体以外の作業物質を用いたものについても同様の結論が得られ，その効率はカルノーサイクルと等しい．カルノーサイクルの効率は高温熱源と低温熱源の（完全気体）温度 T_1 および T_2 のみに依存するので，上の定理が得られる．

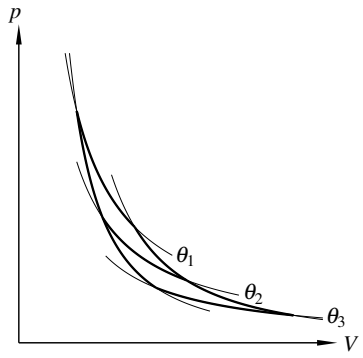

図 **3.7** 二つのカルノーサイクル

3.3　熱力学温度とエントロピー

3.3.1　熱力学温度と完全気体温度

この節で定義する熱力学温度を T で表すので，それと区別するためにこれまで用いたセルシウス温度や完全気体温度などの経験的温度を θ で表すことにすると，カルノーの定理より可逆エンジンの効率 η_{rev} に対して次の関係が成り立つ．

$$\eta_{\mathrm{rev}} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = g(\theta_1, \theta_2) \tag{3.6}$$

ここで，$g(\theta_1, \theta_2)$ は作業物質に依らず θ_1 と θ_2 のみに依存するある普遍関数である．$f(\theta_1, \theta_2) \equiv 1 - g(\theta_1, \theta_2)$ とすると，f もまた普遍関数であり次のように書ける．

$$\frac{q_2}{q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{3.7}$$

図 3.7 に示したように経験的温度 θ_1，θ_2，および θ_3（$\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$）に付随する 3 本の等温線を考え，$\theta_2$ の等温線を共有する二つのカルノーサイクルを考える．それぞれの等温線に沿った膨張で作業物質が吸収（放出）する熱量を q_1，q_2，q_3 とすると

$$\frac{q_2}{q_1} = f(\theta_1,\, \theta_2)\,, \quad \frac{q_3}{q_2} = f(\theta_2,\, \theta_3)\,, \quad \frac{q_3}{q_1} = f(\theta_1,\, \theta_3) \tag{3.8}$$

と書けるから次の関係が成り立つ.

$$f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3) \tag{3.9}$$

任意の θ_2 についてこの関係が成立するためには，f の関数形が次のようになることが必要十分である.

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)} \tag{3.10}$$

したがって，式 (3.7) は次のようになる.

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)} \tag{3.11}$$

Thomson はこの $F(\theta)$ が水の三重点で 273.16 となるように熱力学温度 $T = F(\theta)$ を定義した．経験的温度がある特定の物質の状態（体積）によって定義されたのに対し，熱力学温度は熱力学第二法則から導かれるカルノーの定理に基づいて定義される．単位は Thomson の爵位名に因む K（Kelvin）である．熱力学温度を用いると式 (3.11) は次のように書かれる.

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3.12}$$

低温熱源の温度（T_2）が 0 K のとき低温熱源に逃げる熱も 0 となり，カルノーサイクルの効率は 1 となる.

式 (3.12) は完全気体温度を用いた式 (3.4) と同じであり，完全気体温度が熱力学温度と等価であること（$\theta = T$）が結論できる．式 (3.4) は作業物質として完全気体を用いた結果であり，偶然（必然？）にも二つの温度が一致したということである．経験的温度として他の温度，たとえばセルシウス温度を用いると，式 (3.4) は

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\theta_2 + 273.15}{\theta_1 + 273.15} \tag{3.13}$$

となり，こちらの方が新しい温度を定義したことがより実感できるのかも知れない.

二つの温度が等価であることより，完全気体を「状態方程式が熱力学温度 T を用いて $pV = nRT$ と与えられる気体」と定義し直すことにしよう．また，これから用いる温度はすべて熱力学温度である.

3.3.2　エントロピー

式 (3.12) から次の式が導かれ，

$$\frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0 \tag{3.14}$$

物理量 $đq/T$ を（可逆）カルノーサイクルに沿って積分すると 0 になることが分かる．さらに，図 3.8 に示すように任意の可逆サイクルはカルノーサイクルを組合せて表すことができるので，$\oint_{\mathrm{rev}} \cdots đq$ で可逆サイクルに沿った積分を表すと，次式が成り立つ．

$$\oint_{\mathrm{rev}} \frac{đq}{T} = 0 \tag{3.15}$$

したがって，可逆過程を辿るときに系へ流れ込む無限小熱量 $đq_{\mathrm{rev}}$ と T の比 $đq_{\mathrm{rev}}/T$ は何らかの状態量であり，これをエントロピーと名付けた．

$$\mathrm{d}S \equiv \frac{đq_{\mathrm{rev}}}{T} \tag{3.16}$$

外界が系に対してする準静的仕事 $đw_{\mathrm{rev}} = -p\mathrm{d}V$ は不完全微分であるがそれを p で割った $đw_{\mathrm{rev}}/p$（$= -\mathrm{d}V$）は完全微分になる．同様に，$đq_{\mathrm{rev}}$ を（熱力学温度）T で割った $đq_{\mathrm{rev}}/T$ は完全微分になる．このように，状態量のある関数を不完全微分に掛けて完全微分にすることができる．そのような関数は**積分因子**（integrating factor）と呼ばれる（節 3.A）．$đw_{\mathrm{rev}}$ に対して $1/p$ が，$đq_{\mathrm{rev}}$ に対して $1/T$ が積分因子である．

3.3.3　エントロピーを用いた熱力学第二法則の表現

途中に不可逆過程が含まれるような熱機関の場合，その効率 η は最大効率 η_{rev} より小さいから，

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1} < 1 - \frac{T_{2,\mathrm{ex}}}{T_{1,\mathrm{ex}}} = \eta_{\mathrm{rev}} \tag{3.17}$$

したがって，次の不等式が成り立つ．

$$\frac{q_1}{T_{1,\mathrm{ex}}} - \frac{q_2}{T_{2,\mathrm{ex}}} < 0 \tag{3.18}$$

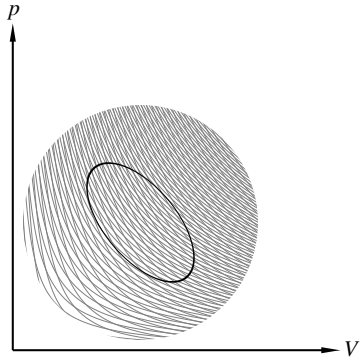

図 3.8 任意の可逆サイクルのカルノーサイクルへの分割

一般に，不可逆過程を含むサイクルにおいて次の不等式が成り立つ．

$$\oint \frac{đq}{T_{\mathrm{ex}}} < 0 \tag{3.19}$$

しかし，熱機関から熱力学サイクルへ移行する際に不明瞭な点が生じている．熱機関の場合の T_1 および T_2 は明確に定義されたものであるが，熱力学サイクルの場合の T は何の温度だろうか？ 不可逆過程における系の温度は意味を持たないので，系と熱的接触してしている外界の温度である．一寸分かった判ったような気になるものの，不可逆過程は概ね断熱的に進行するので，外界の温度が何の意味を持つのか，再び判らなくなる．とどのつまり，不可逆過程を含む熱力学サイクルは，外界の温度 T_{ex} とそれが吸収・放出した熱量 $đq$ のみでは記述不能であり，上の不等式の関係が成立するということである．

等式，不等式の場合を併せて次のようになる．

$$\oint \frac{đq}{T_{\mathrm{ex}}} \leq 0 \tag{3.20}$$

等号が成立するのは，サイクルが可逆な場合のみである．

$$\oint_{\mathrm{rev}} \frac{đq}{T_{\mathrm{ex}}} = 0 \tag{3.21}$$

可逆サイクルの場合，$T = T_{\mathrm{ex}}$ であるから，その場合に限り添字 ex を外すことができ，式 (3.15) となる．

ある系（熱機関）の二つの状態 A，B を A→B は不可逆過程で B→A は可逆過程（$T_{\mathrm{ex}} = T$）で往復するサイクルを考えると，上の結果より，

$$\int_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} \frac{đq}{T_{\mathrm{ex}}} + \int_{\mathrm{B,rev}}^{\mathrm{A}} \frac{đq}{T} < 0 \tag{3.22}$$

であり

$$-\int_{\mathrm{B,rev}}^{\mathrm{A}} \frac{đq}{T} = \int_{\mathrm{A,rev}}^{\mathrm{B}} \frac{đq}{T} = S(\mathrm{B}) - S(\mathrm{A}) = \Delta S \tag{3.23}$$

より第二法則の数学的表現である次の**クラウジウスの不等式**（Clausius inequality）が得られる．

$$\Delta S > \int_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} \frac{đq}{T_{\mathrm{ex}}} \tag{3.24}$$

微分形で書けば

$$\mathrm{d}S > \frac{đq}{T_{\mathrm{ex}}} \tag{3.25}$$

3.3.4　熱力学の基本関係式

熱力学第一法則 $\mathrm{d}U = đq_{\mathrm{rev}} + đw_{\mathrm{rev}}$ と式 (3.16)，$đw_{\mathrm{rev}} = -p\mathrm{d}V$ から次の**熱力学の基本関係式**（fundamental thermodynamic relation）を得る．

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{3.26}$$

これより，U は S と V を独立変数とする状態量であることが分かる．エンタルピーの定義式 (2.12) より $\mathrm{d}H$ は次のように書ける．

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V$$

これに，上の基礎関係式を代入すると，次の関係式を得る．

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{3.27}$$

この結果はエネルギーの次元を持つ状態量 H を用いて式 (3.26) を書き直したものであり，これも熱力学の基礎関係式と呼ばれる．式 (3.27) から，H は S と p を独立変数とする状態量であることが分かる [10].

3.4　熱力学第三法則

普通は，異なる状態のエントロピーの差 ΔS を問題とし，それを評価するにはこれまでの議論で十分であり，エントロピーの絶対値 $S(T)$ を知る必要はない．$S(T)$ を問題とする場合，その基準となる 0 K におけるエントロピーの値 $S(0)$ を決めなければならないが，それが**熱力学第三法則**（Third Law of thermodynamics）である．なお，第三法則は原子・分子の概念を必要としない古典的な熱力学の枠組みからは外れる．

Walter H. Nernst（1864〜1941）は「0 K において一つの系がとりうる全ての状態のエントロピーの値は等しい」と表現できる内容を 1906 年に提唱した．これは**ネルンストの熱定理**（Nernst heat theorem）と呼ばれている．このままでは $\lim_{T\to 0} S(T) = -\infty$ でも良く，$S(0)$，すなわち $S(T)$ が確定したことにはならない．そこで，Max Planck（1858〜1947）はこれから一歩踏み込んで，「熱力学温度が無限に小さくなっていけば，有限密度の化学的に均質な物体のエントロピーは，圧力や集合状態や化学的変化には無関係なある一定の値にいくらでも近付いていく」（山本義隆，「熱学思想の史的展開」）と表現し，エントロピーが 0 K において有限の値となることを要請した．熱力学の枠内では $S(0)$ は基準値の意味しか持たず，それを 0 と置いても一般性を失わないので，上の熱定理を「0 K において一つの系がとりうる全ての状態のエントロピーの値は等しく，0 である」としたものを熱力学第三法則としている．熱力学第三法則によれば

$$0 = \lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0} \frac{ST}{T} = \lim_{T\to 0} \frac{\partial(ST)/\partial T}{\partial T/\partial T} = \lim_{T\to 0} T\frac{\partial S}{\partial T} \tag{3.28}$$

である．定積熱容量 C_V は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{3.29}$$

[10] エンタルピーの定義式 (2.12) は，U の独立変数 V を p とするための新たな状態量 H を導入する変換式と見做すことができる．このような変換は Legendre 変換と呼ばれる．

と書かれる．ただし，三つ目から四つ目の式への変形には式 (3.26) を用いた．式 (3.28)，(3.29) から，熱力学第三法則は

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 \tag{3.30}$$

を導く．

また，定積下，定圧下においてそれぞれ

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'}\mathrm{d}T' \tag{3.31}$$

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'}\mathrm{d}T' \tag{3.32}$$

と書ける．これらが有限確定な値となるためには

$$\lim_{T\to 0} C_V = \lim_{T\to 0} C_p = 0 \tag{3.33}$$

でなければならず，さらに，式 (2.18) を用いると次の関係が成り立たなければならない．

$$\lim_{T\to 0}(C_p - C_V) = \lim_{T\to 0}(p + \pi_T)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \tag{3.34}$$

完全気体は，T によらずマイヤーの関係 (2.27) を満たすので，熱力学第三法則から導かれる上の結果と矛盾する．どうも完全気体は低温になると現実を上手く記述できないようである．この辺りの辻褄を合わせるためには，原子レベルの量子力学モデルに基づいた統計力学的な系の記述が必要になる．

3.A　積分因子

式 (2.4) の微分が条件 (2.5) を満足しない不完全微分の場合，適切な関数 $C(x,y)$ が存在して

$$C(x,y)\mathrm{d}u = C(x,y)A(x,y)\mathrm{d}x + C(x,y)B(x,y)\mathrm{d}y \tag{3.A.1}$$

を考えると

$$\left[\frac{\partial(CA)}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial(CB)}{\partial x}\right]_y \tag{3.A.2}$$

が成り立ち，$C\mathrm{d}u$ を完全微分にすることができる．このような $C(x,y)$ は積分因子と呼ばれる．上のような 2 変数の場合には積分因子は必ず存在し，その関数形は無数に存在するが，具体的に関数形を見付けるのは簡単ではない．また，3 変数以上の場合，積分因子は必ずしも存在しない．なお，2 変数の場合の積分因子の存在証明は省く．

熱力学での問題は次のように書かれる不完全微分 $đq_{\mathrm{rev}}$ の積分因子を探すことである．

$$đq_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V \mathrm{d}\theta + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta\right]\mathrm{d}V \tag{3.A.3}$$

ここで，θ は適当な経験的温度であり，$(\partial U/\partial\theta)_V$ と $(\partial U/\partial V)_\theta$ はそれぞれその経験温度を用いたときの定積熱容量と内部圧である．上にも述べたように，θ と V の関数である積分因子を見付けるのは難しいのだが，式 (3.16) で定義されるエントロピーが状態量 — 完全微分であることから，熱力学温度 T を用いた $1/T$ が $đq_{\mathrm{rev}}$ の積分因子の一つであることが分かる．

具体的な関数形が分かっている完全気体を例に積分因子の働きを見よう．式 (2.8) で与えられる微分 $\mathrm{d}w$ は式 (2.9) より不完全微分 $đw_{\mathrm{rev}}$ であり，節 3.3.2 で述べたようにその積分因子の一つは $1/p$ である．確かに次のように条件 (2.5) が成り立っている．

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{R}{p}\right)\right]_\theta = \frac{R}{p^2} = \left[\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{R\theta}{p^2}\right)\right]_p \tag{3.A.4}$$

ただし, 完全気体温度を θ とした．また, 1 mol の完全気体の場合, $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ であるから式 (3.A.3) は次のように書ける．

$$đq_{\mathrm{rev}} = C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}\theta + \frac{R\theta}{V}\mathrm{d}V \tag{3.A.5}$$

このままでは

$$\left(\frac{\partial C_{V,\mathrm{m}}}{\partial V}\right)_\theta = 0 \neq \frac{R}{V} = \left[\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{R\theta}{V}\right)\right]_V \tag{3.A.6}$$

となり，$đq_{\mathrm{rev}}$ は不完全微分である．積分因子 $1/\theta$ を掛けた

$$\frac{đq_{\mathrm{rev}}}{\theta} = \frac{C_{V,\mathrm{m}}}{\theta}\mathrm{d}\theta + \frac{R}{V}\mathrm{d}V \tag{3.A.7}$$

を考えると，次のように条件 (2.5) が成り立ち，$đq_{\mathrm{rev}}/\theta$ は完全微分であることが分かる．

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{\theta}\right)\right]_{\theta} = 0 = \left[\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{R}{V}\right)\right]_{V} \tag{3.A.8}$$

4章　系の安定性 — 自由エネルギー

4.1　自由エネルギー

4.1.1　自発的変化の方向

クラウジウスの不等式 (3.25) から孤立系が不可逆過程を経て変化する場合 $\mathrm{d}S > 0$ となる．例えば，断熱された完全気体の自由膨張がそれに相当する．この例でいえば，系にかかっている拘束（容器の大きさ）が緩和されると，系はエントロピーが増大する方向に自発的に変化する．孤立系の場合，エントロピーの変化を考えることで自発的変化の方向を予想することができる．孤立系でない場合，自発的変化の方向はどのように表現できるだろうか．

定積系では体積変化に伴う仕事をしないので，$đq = \mathrm{d}U$ であり，クラウシウスの不等式 (3.25) は次ようになる．

$$T_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U \tag{4.1}$$

$\mathrm{d}U = 0$ の場合，系と外界との間に熱も仕事も遣り取りのない孤立系であるから，上に述べた $\mathrm{d}S \geq 0$ に一致する．エントロピー変化がない $\mathrm{d}S = 0$ の場合，上式は $\mathrm{d}U \leq 0$ となるが，これは系と外界との間で熱の吸収・放出により内部エネルギーを小さくすることができるのなら，その方向に自発的に変化することを意味する．

また定圧系では $đq = \mathrm{d}H$ であるから，クラウジウスの不等式は次のようになる．

$$T_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}H \tag{4.2}$$

$\mathrm{d}H = 0$ の場合は $\mathrm{d}S \geq 0$ となり，孤立系と同じように自発的変化の方向を予想できる．$\mathrm{d}S = 0$ の場合，上式は $\mathrm{d}H \leq 0$ となるが，これは系と外

界との間で熱のおよび仕事の遣り取りによって内部エネルギーを小さくすることができるのなら，その方向に自発的に変化することを意味する．

以上の考察から，孤立系の場合には不等式 $\mathrm{d}S \geq 0$ によって自発的変化の方向を判断したのに対し，定温・定積下では不等式 $\mathrm{d}U - T_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}S \leq 0$ によって，また定温・定圧下では不等式 $\mathrm{d}H - T_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}S \leq 0$ によって自発的変化の方向が判断できることが判る．

4.1.2　自由エネルギー

前節の結果から, 新しい状態量として**ヘルムホルツ自由エネルギー**（Helmholtz free energy）F と**ギブズ自由エネルギー**（Gibbs free energy）G をそれぞれ

$$F \equiv U - TS \tag{4.3}$$

$$G \equiv H - TS \tag{4.4}$$

のように定義すると，定温・定積下では不等式

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \leq 0 \tag{4.5}$$

によって，また定温・定圧下では不等式

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \leq 0 \tag{4.6}$$

によって自発過程の方向が判断できる．

式 (4.3) より $\mathrm{d}F$ は次のように書ける．

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S$$

これに，$\mathrm{d}U$ に対する熱力学の基礎関係式 (3.26) を代入すると，次の関係式を得る．

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{4.7}$$

また，式 (2.12)，(4.4) より，G は F を用いて

$$G = F + pV \tag{4.8}$$

と書けるので，$\mathrm{d}G$ は次のように書ける．

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}F + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V$$

これに式 (4.7) を代入すると，次の関係式を得る．

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{4.9}$$

式 (4.7)，(4.9) は新しく定義したエネルギーの次元を持つ状態量 F，G を用いて式 (3.26) を書き直したものであり，これらも熱力学の基礎関係式と呼ばれる．式 (4.7)，(4.9) より，F は T と V を，G は T と p を独立変数とする状態量であることが分かる [1]．

4.1.3　最大仕事

外界の温度 T_{ex} が一定の場合，クラウジウスの不等式 (3.25) と熱力学第一法則から，

$$\mathrm{d}U \leq T_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}S + đw \tag{4.10}$$

が導かれ，これから次の関係が得られる．

$$đw \geq \mathrm{d}U - T_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}S \tag{4.11}$$

系から外界に対して仕事をする場合は $đw < 0$ であるから，その仕事 $|đw|$ が最大となるのは等号の成立する可逆過程（$T = T_{\mathrm{ex}}$）の場合である．したがって，

$$|đw_{\max}| = |\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S| = |\mathrm{d}F| \qquad \text{（定温）} \tag{4.12}$$

この結果から，系の変化に伴う ΔF は，系が始状態から終状態へ移行する際に外界に対してなしうる**最大仕事**（maximum work）を表している．

$$|w_{\max}| = |\Delta F| = |\Delta U - T\Delta S| \tag{4.13}$$

なお系が $|w_{\max}|$ をなしうるのは，可逆過程を通った時である．この意味で，F は**最大仕事関数**（maximun work function）あるいは**仕事関数**（work function）と呼ばれる．

[1] エンタルピーの定義式 (2.12) と同様，F，G の定義式 (4.3)，(4.4) はそれぞれ U と H の独立変数 S を T とするための Legendre 変換である．

式 (4.13) から，「内部エネルギーの全てを仕事として利用できない」ことがわかる．系のエントロピーが減少（$\Delta S < 0$）する過程の場合，その過程が自発的であるためには系 + 外界のエントロピーの総和は増加するから，外界のエントロピー変化 $\Delta S'$ は正であり，外界への熱の放出があるため内部エネルギーの一部分しか仕事として利用できない．このように，内部エネルギーのうち「仕事として自由に使用できる部分」という意味で自由エネルギーと呼ばれる．一方，系のエントロピーが増加（$\Delta S > 0$）する場合，外界からの熱の吸収があり，内部エネルギー変化そのものより，多くの仕事をすることができる．なお，上の議論においては $\Delta U < 0$ であることに留意する必要がある．

最大仕事の議論において $\mathrm{d}U$ を $\mathrm{d}H$ で置き換えたものが G に対して成立するので，G を**自由エンタルピー**（free enthalpy）と呼ぶことがある．エンタルピーでは力学的仕事に費されるエネルギーは考慮済みであるので，G は力学的仕事以外の仕事，例えば電気化学的仕事の最大値を表す．

4.1.4　定温下における U の体積依存性

T が一定のときの U の V に対する微分係数 π_T［式 (2.19) で定義された内部圧］は，熱力学の基本関係式 (3.26) を用いると次のように書かれる．

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

これにマックスウェルの関係式 (4.A.4) を用いると π_T に対する次の表現を得る．

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{4.14}$$

この関係は**熱力学的状態方程式**（thermodynamic equation of state）と呼ばれる．完全気体（$pV = nRT$）の場合，$\pi_T = 0$ となり，U は T のみに依存することが分かる．

式 (4.14) を式 (2.18) に代入すると，$C_p - C_V$ は次のように書ける．

$$C_p - C_V = \alpha\beta VT \tag{4.15}$$

ここで，α，β は次のように定義される測定可能な量であり，それぞれ**定圧熱膨張率**（isobaric thermal expansivity），**圧温度係数**（thermal pressure coefficient）と呼ばれる．

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

関係式 (4.15) を変形した次の関係式が用いられることが多い．

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} \tag{4.16}$$

ここで，κ_T は次のように定義される**等温圧縮率**（isothermal compressibility）である．

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

また，式 (4.15) から式 (4.16) への変形には式 (2.B.5) の関係を用いた．

4.1.5　定温下における H の圧力依存性

S と V を独立変数とする状態量 U について T が一定のときの V に対する微分係数を考えたのと同様に，V の代わりに p を独立変数とする状態量 H について T が一定のときの p に対する微分係数を考える．熱力学の基本関係式 (3.27) から次の関係が得られる．

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

これにマックスウェルの関係式 (4.A.5) を用いると次の関係式を得る．

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \tag{4.17}$$

式 (4.14) と同様，これも熱力学的状態方程式と呼ばれる．

H，p，T の間に成り立つ関係式 (2.B.5) より次の関係が成り立つ．

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -C_p\mu$$

ここで，μ は式 (2.28) で定義されるジュール–トムソン係数である．これを式 (4.17) に代入すると μ は次のように書ける

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \tag{4.18}$$

完全気体（$pV = nRT$）の場合，$\mu = 0$ となり，ジュール–トムソン膨張による温度変化がないことが分かる．

4.1.6　G の温度・圧力依存性

系を制御する外部変数として温度と圧力を選ぶことが多く，その場合，系を特徴付ける状態量として G が用いられる．定圧下における G の温度依存性，定温下における G の圧力依存性は以下のように取り扱われる．

式 (4.9) より定圧下における G の温度依存性は次のように書かれる．

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

S は直接測定できないので，式 (4.4) を用いて

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

と表し，

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

を使って得られる次の Gibbs–Helmholtz 式を用いて G/T の温度依存性を考えることが多い．

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \tag{4.19}$$

H は系への熱の出入りを測定することで評価できる状態量である．

一方，定温下における G の圧力依存性は，式 (4.9) より次のように書かれる．

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{4.20}$$

したがって，

$$\Delta G = G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V\,\mathrm{d}p \qquad \text{（定温）} \tag{4.21}$$

完全気体の場合，$V = nRT/p$ であるから

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p}\,\mathrm{d}p = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \qquad \text{（定温）} \tag{4.22}$$

4.2　相平衡と化学ポテンシャル

4.2.1　相と相転移

ここまでは，暗黙のうちに純物質から成る均一な低圧気体のみを考えてきたが，実在の純物質の多くは低温，高圧になると**液体**（liquid）へと姿を変え，さらには流動性のない**固体**（solid）になる．液体，固体の様相は気体とは大きく異なるが，それぞれの状態にある系の微小領域の密度は系のどの部分でも同じである．このように，系のどの領域をとってみても密度やその他の物理的性質が一定であるとき，その系は均一な一つの**相**（phase）をなしているという．気体，液体，固体の状態にある相をそれぞれ**気相**（gas phase），**液相**（liquid phase），**固相**（solid phase）と呼ぶ．固相には（結晶）構造の異なるいくつもの相が存在することが多い．これまでの気相に関する考察結果，例えば熱力学の基礎関係式が成り立つことなどは，当然のことながら液相，固相に関しても適用することができる．しかし，一つの相から異なる相への変化 — **相転移**（phase transition）についてはさらに考察が必要である．

純物質から成る系の温度, 圧力を変えると相転移が起こる．例えば 1 atm 下の氷（固相）の温度を上げていくと 0 °C で**融解**（fusion）して水（液相）へと相転移する．さらに水の温度を上げていくと 100 °C で沸騰して水蒸気（気相）に相転移 — **蒸発**（vaporization）する．固相から液相，液相から気相への相転移温度をそれぞれ T_f，T_b で表し，それらを区別せず単に相転移温度を指す場合は添字 tr を用いて T_tr と表すことにする．系のギブズ自由エネルギー G を用いると，この変化は，T_b 未満では液相の方が気相より G が小さく，系は自発的に液相を選択するが，丁度 T_b で両

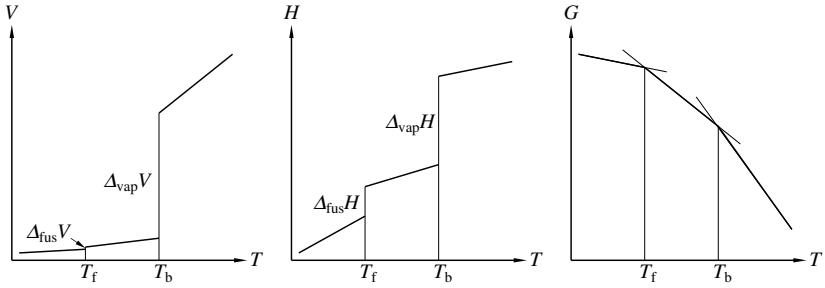

図 4.1 相転移に伴う体積，エンタルピー，ギブズ自由エネルギーの変化

相の G は等しくなり，さらに T_{b} を超えると両相の G の大小関係が逆転し，系は自発的に気相を選択すると記述できる．その様子を模式的に示したのが図 4.1 の右側である．

定圧下の相転移は系の体積変化，吸熱・放熱を伴う．液相から気相への転移の場合，蒸発が完了するまで系の温度は T_{b} であり，相転移の間，1 mol 当り $\Delta_{\mathrm{vap}}V$ の体積変化と**蒸発エンタルピー**（molar enthalpy of vaporization）$\Delta_{\mathrm{vap}}H$ の吸熱が起こる．同様に，融解過程には 1 mol 当り $\Delta_{\mathrm{fus}}V$ の体積変化と**融解エンタルピー**（molar enthalpy of fusion）$\Delta_{\mathrm{fus}}H$ の吸熱が伴う．その様子を示したのが図 4.1 の左側と中央である．また，定圧下での相転移に伴うエントロピー変化 $\Delta_{\mathrm{tr}}S$ は $\Delta_{\mathrm{tr}}S = \Delta_{\mathrm{tr}}H/T_{\mathrm{tr}}$ で与えられる．

4.2.2　系の安定性 — 平衡条件

二つの相が平衡して共存するための条件について考えてみよう．式 (4.5) から，定温・定積下にある系の F が最小の時に平衡となり，またそれが極小の時に準安定となる．温度，圧力，物質量などの想定しうるあらゆる微小変化によって生じる F の**仮想微小変位**（virtual small displacement）を δF とすると，系が平衡であるための必要条件は次の不等式で表される．

$$\delta F \geq 0 \tag{4.23}$$

系が平衡ならば，その状態からずれれば必ず F が増大することを意味する．同様に，定温・定圧下にある系について，式 (4.6) から G を用いて平衡条件を書けば次のようになる．

$$\delta G \geq 0 \tag{4.24}$$

定温・定圧下で共存するある純物質の二つの相 α，β を考え，それぞれの相における **1 mol 当りの Gibbs 自由エネルギー**（molar Gibbs free energy）G_{m} をそれぞれ $G_{\alpha,\mathrm{m}}$，$G_{\beta,\mathrm{m}}$ とする．相 α から相 β へ δn mol の純物質が移ったとすると，そのときの δG は次のよう書かれる．

$$\delta G = \delta n(G_{\beta,\mathrm{m}} - G_{\alpha,\mathrm{m}})$$

逆に，相 β から相 α へ δn mol の純物質が移ったとすると δG は次のようになる．

$$\delta G = \delta n(G_{\alpha,\mathrm{m}} - G_{\beta,\mathrm{m}})$$

系が平衡状態だとすると，何れの変化においても $\delta G \geq 0$ であるから，二相の平衡条件は次のように書かれる．

$$G_{\alpha,\mathrm{m}} = G_{\beta,\mathrm{m}} \tag{4.25}$$

G_{m} は物質の**化学ポテンシャル**（chemical potential）と呼ばれ，μ を用いて表記されることが多い．したがって，平衡条件は次のようになる．

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \tag{4.26}$$

4.2.3　相境界

温度 T を横軸，圧力 p を縦軸とする T-p 平面に各相の存在領域を示した図を**相図**（phase diagram）と呼び，相の境界を表す曲線を**相境界**（phase boundary）と呼ぶ．相境界上では二つあるいはそれ以上の相が共存し，そこでは平衡条件 (4.26) が成り立つ．

式 (4.9) より，共存する二つの相 α，β の化学ポテンシャルの無限小変化 $\mathrm{d}\mu_\alpha$，$\mathrm{d}\mu_\beta$ は，それぞれ次のように書かれる．

$$\mathrm{d}\mu_\alpha = -S_{\alpha,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\alpha,\mathrm{m}}\mathrm{d}p$$
$$\mathrm{d}\mu_\beta = -S_{\beta,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\beta,\mathrm{m}}\mathrm{d}p$$

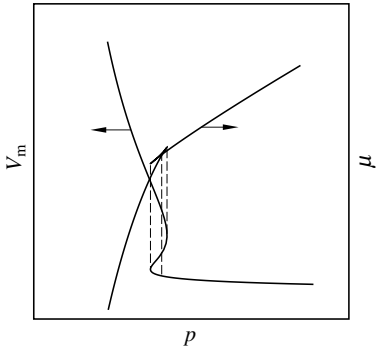

図 4.2 ファン・デル・ワールス気体の相平衡

ただし，$S_{\alpha,\mathrm{m}}$，$S_{\beta,\mathrm{m}}$ はそれぞれ相 α，β における 1 mol 当りのエントロピーである．相境界に沿って T，p が変化するとき常に $\mathrm{d}\mu_\alpha = \mathrm{d}\mu_\beta$ であるから，次の関係が成立する．

$$-S_{\alpha,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\alpha,\mathrm{m}}\mathrm{d}p = -S_{\beta,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\beta,\mathrm{m}}\mathrm{d}p$$

相 α から相 β への転移に伴う 1 mol 当りのエントロピー変化を $\Delta_{\mathrm{tr}}S$（$= S_{\beta,\mathrm{m}} - S_{\alpha,\mathrm{m}}$），体積変化を $\Delta_{\mathrm{tr}}V$（$= V_{\beta,\mathrm{m}} - V_{\alpha,\mathrm{m}}$）とすると，次の**クラペイロンの式**（Clapeyron equation）を得る．

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{tr}}S}{\Delta_{\mathrm{tr}}V} \tag{4.27}$$

定温・定圧下の準静的過程で転移したとすると，$\Delta_{\mathrm{tr}}S = \Delta_{\mathrm{tr}}H/T$ であるから，この結果は測定可能な $\Delta_{\mathrm{tr}}H$ を用いて次のように書き直すことができる．

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{tr}}H}{T\Delta_{\mathrm{tr}}V} \tag{4.28}$$

4.2.4　ファン・デル・ワールス気体の相転移

ある一つの物質から成る系の温度を一定（T）に保って圧力 p を変化させたときの $\mu(p,T)$ は，モル体積 $V_{\mathrm{m}}(p,T) = \left[\partial V(p,T,n)/\partial n\right]_{T,p}$ を用い

て次のように書ける．

$$\mu(p,T) = \mu(p_0,T) + \int_{p_0}^{p} V_{\mathrm{m}}(p',T)\,\mathrm{d}p'$$

$\mu(p_0,T)$ は基準となるある圧力 p_0 における化学ポテンシャルである．

物質がファン・デル・ワールス状態方程式に従うとすると，V_{m} と p の間には次の関係がある．

$$p = \frac{RT}{V_{\mathrm{m}} - b} - \frac{a}{{V_{\mathrm{m}}}^2}$$

p を V_{m} の関数と考えた場合，T が大きいとき，V_{m} の増大に伴い p は単調に減少するが，T がある値より小さくなると，p は極大値と極小値を持つようになる．そのような場合，V_{m} を p の関数として見ると図 4.2 に示したように p のある領域で多価関数となる．そのような曲線に沿って p について積分すると，p の極大値から極小値までの範囲の寄与は負となるので，得られる μ は図に示したような環状部分を持つ p の多価関数となる．この環状部分はファン・デル・ワールスのループ（van der Waals loop）と呼ばれる．

実在の系では p，T が与えられると系の状態は決まるが，気液相転移が起こる p，T では例外的に二つの相が共存する．そこで，ループの部分では最小の μ のみが意味を持ち，ループの結び目で気体から液体への凝縮が起こると考えるのが適当である．したがって，図 1.1 で p（p_{r}）に極大値と極小値が現れる $T < T_{\mathrm{c}}$（$T_{\mathrm{r}} < 1$）の領域では，V_{m} を小さくしていくと気相から液相への相転移が起こる．T が大きくなり T_{c} に等しくなると極大値と極小値が消失し，それ以上の温度では気相から液相への相転移は起こらなくなる．T_{c} を**臨界温度**（critical temperature）と呼び，図 1.1 の白丸で表した p の変曲点における V の値 V_{c} を**臨界モル体積**（critical molar volume），p の値 p_{c} を**臨界圧力**（critical pressure）と呼ぶ．また，点 $(V_{\mathrm{c}}, T_{\mathrm{c}}, p_{\mathrm{c}})$ は臨界点と呼ばれる．

4.A　マックスウェルの関係式

熱力学の基本関係式 (3.26) は U と S，V の無限小変化の間に成り立つ関係である．U と S，V は何れも状態量であることから S と V の値が与えら

れれば U の値は一意的に定まる，すなわち U は S，V の点関数（節 2.1.5）であり，U の全微分（節 2.A）は次のように書かれる．

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \tag{4.A.1}$$

これと，式 (3.26) を比較すると，T，p はそれぞれ次のように書ける．

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

普通に考えて U は S，V について 2 階微分可能であるから，次の関係式が得られる．

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{4.A.2}$$

同様に他の熱力学の基本関係式 (3.27)，(4.7)，および (4.9) からそれぞれ次の関係式が得られる．

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{4.A.3}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{4.A.4}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{4.A.5}$$

式 (4.A.2)〜(4.A.5) は**マックスウェルの関係式**（Maxwell relations）と呼ばれ，実験から直接決定し難い右辺の微分係数を左辺の微分係数で置き換えて評価するのに有用である．