

5

熱力学の基礎

熱力学は熱と力学を合わせた論理体系。第0法則は温度の計り方、第1法則はエネルギー保存、第2法則はエントロピー増大、第3法則はボルツマンのエントロピーが熱力学エントロピーと等価であることを主張する。最も難しい概念はエントロピーであろう。エントロピーはカルノー (Carnot) サイクルからクラウジウス (Clausius) が導いたが、そのためには状態量という概念が必要である。ここでは熱力学の第2法則までの重要な概念や関係式の要点だけを簡単にまとめて示す。演繹的には導いていないので、初学者は何度か読み返すか章末に掲げた成書を参照せよ。

5.1 状態量と可逆・不可逆変化

熱力学では巨視的な状態を巨視的な量 (状態量) で記述しようとする。この状態量の間には、普遍的に成り立つ関係 (法則) と特殊な系で成り立つ経験式 (状態方程式) とが確立されている。これらの関係式を使えば、系の状態は少数の状態量 (状態変数) だけで記述できるようになる。

5.1.1 系 (system)

マクロな熱力学系を扱うときには、系、相などの用語が出てくる。物々しいが、直観的に理解できるものを、厳密さを保つために再定義しなおしただけなので、それほど気にする必要はない。以下の定義はグライナーより¹⁾。

孤立系 周囲のものとはいかなる相互作用もしない系を**孤立系 (isolated system)** という。孤立系は、あらゆる形態のエネルギー・物質を通さない壁によって囲まれている。ここでは(機械的、電気的なものも含めた)全エネルギー E は保存量であり、巨視的な状態を記述するのに用いられる。粒子数 N および体積 V も同様である。

閉じた系 周囲とエネルギーのやり取りは許されるものの物質はやり取りされない系を**閉じた系 (closed system)** とする。この場合、エネルギーはもはや保存量ではない。系のエネルギーは周囲とのやり取りにより揺らぐ。しかし閉じた系がその周囲と平衡状態にあるならば、そのエネルギーの平均値は系またはその周囲の温度と関連づけられる。マクロな状態を記述するには N と V に加え温度 T が用いられる。

開放系 周囲とエネルギーおよび物質のやり取りを行なう系を**開放系 (open system)** とする。したがってエネルギーや粒子数は保存する量ではない。もし開放系がその周囲と平衡状態にあるならばエネルギーと粒子数の平均値は、それぞれ温度と化学ポテンシャルとに関連づけられる。

均一と不均一 系のどの部分をとっても性質が同じならばその系は**均一 (homogeneous)** であるという。一方、系の性質がある境界の領域を境に不連続に変化する場合、その系は**不均一 (heterogeneous)** である。

相と相境界 不均一な系において均一である部分のそれぞれを**相 (phase)**、各相を囲む領域を**相境界 (phase boundary)** とよぶ。金属材料でよくでてくる粒 (grain) や粒界 (grain boundary) とは別。

5.1.2 状態量

熱平衡にある巨視的な系の熱力学的状态を特徴づけ、そのたどってきた過去の経路に依存しない物理量を**状態量 (state quantity)** という。まず、ある物理量が状態量かそうでないかを数学的に考える。定義域の変数の組 $\mathbf{x} = (x, y)$ で記述される関数 $z = f(x, y)$ を考える。この関数の微分形式

$$dz = df = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x dy \quad (5.1)$$

の数学的性質を考える。この式は f の勾配 ∇f とベクトル $d\mathbf{x}$ のスカラー積と考えると、

$$df(\mathbf{x}) = \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} \quad (5.2)$$

と書ける。図 5.1 のように、この関数の経路積分が積分経路によらず決まる、つまり

$$\int_{C_1} \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_{C_2} \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = f(\mathbf{x}_1) - f(\mathbf{x}_0) \quad (5.3)$$

とする。このような関数は完全微分であるという。このような、その定義域の変数だけで決まる関数で表される物理量を状態量という。さらに状態量を表す関数は、積分経路 C_2 を逆にとることによって

$$\oint \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \int_{C_1} \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} + \int_{-C_2} \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \oint \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = 0 \quad (5.4)$$

つまり、閉経路の積分が 0 になるという性質がある。

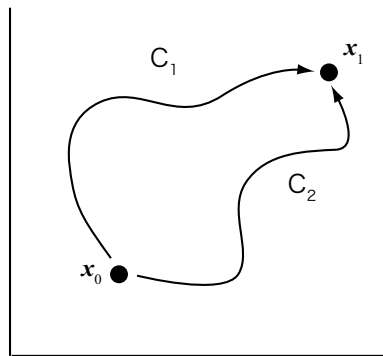


図 5.1 状態関数の積分経路を示す模式図。

いくつかの独立な状態量の組は、系の熱力学的状態を指定するために使われ、これを**状態変数 (state variable)**という。さらに他の状態量は状態変数の関数となることから状態量を**状態関数 (state function)**ということもある。経験から、状態を一意的に決定するのに必要な状態量の数は、その系が吸収または放出するエネルギーの種類に等しい。例えば、熱、力学的仕事、化学エネルギー

ギーの3種類がある場合には、状態変数 T, V および N の3つの状態変数で決まる。

示量変数 系内の物質の量 (例えば粒子数 N や質量) に比例する状態量を**示量変数 (extensive(additive) variable) あるいは示量状態量**という。例えば体積 V とエネルギー E が挙げられる。不均一な系の示量状態量はそれぞれの相の示量状態量の和となる。熱力学の最も特徴的な示量状態量は、微視的な状態分布と密接に関連しているエントロピー S である。

示強変数 物質の量に依存しない状態量を**示強変数 (intensive variable) あるいは示強状態量**という。例えば圧力 P , 温度 T である。示強状態量は系の各相の状態量の和とはならない。示強状態量は局所的に定義でき、空間的な変化があってもよい。

5.1.3 可逆, 不可逆変化

孤立系では平衡状態が実現するまで系の状態は自発的に変化してゆくことを、我々は日常の経験から知っている。こうした過程の逆が自発的に起こることはないので、**不可逆 (irreversible)** であると言われる。日常生活で目にするほとんど全ての過程、特に気体の膨張や摩擦熱を伴う全ての過程が不可逆過程である。振り子は空気との抵抗熱を出していずれ止まるが、まわりが冷えて振り子が動き出すことは観測されたことがない。不可逆過程の特徴は非平衡状態で生ずることである。

一方、平衡状態でのみ生じる過程を**可逆 (reversible)** であるという。可逆過程は理想化されたものであり、厳密には存在しない。なぜなら真の平衡状態では変化は起きないからである。しかしながら平衡状態からほんのわずかな状態変数の微小変化が、系の緩和時間に比べて十分にゆっくり起こるならば、状態の可逆的な変化を想定することが出来る。このような状態の変化は準可逆と呼ばれる。

ある過程に要する仕事と輸送された熱とは、系の最初および最終の状態だけでなく、その過程にも依るという日常的経験がある。このことは、仕事や熱では巨視的な状態を一意的に記述することは出来ないということを示している。

すなわち、これらは状態量ではないのである。数学的に言うと仕事および熱は完全微分(つまり全微分)ではないということになる。

5.2 第0法則：平衡状態と温度

我々が経験的に知っているように、1つの系と熱平衡状態にある系はすべて互いにまた熱平衡状態にある。温度を定義するうえで使われるこの経験的な事実は、その重要性のために特に**熱力学の第0法則**と呼ばれる。この法則は熱平衡状態にある系は互いに共通な示強変数を持っていることを意味する。この示強変数を**温度**と呼ぼう。

温度計で測定される温度 θ を**経験温度 (empirical temperature)**とよび、準静的過程に対する熱力学第2法則 $dS = \delta Q/T$ で定義される**熱力学的絶対温度 (thermodynamical absolute temperature)**とは区別する。**理想気体温度 (ideal-gas temperature)**と熱力学的絶対温度の同一性に関しては後ほど詳しく導出する。

5.3 第1法則：エネルギー保存

熱とはエネルギーの特別な形態であり、熱力学の法則はその熱と仕事を結びつける。熱力学の第1法則を直観的に理解するには、大砲を考えるとよい。大砲の弾の飛ぶ距離は詰め込む爆薬に比例する。しかし、弾と砲身との摩擦によって発生する熱にも依存する。摩擦を少なくして、発生熱を抑えれば弾の飛ぶ距離は伸びるはず。これから、熱と仕事とエネルギーの間の単純な関係が示唆される。

系の状態が、可逆・不可逆にかかわらず、変化したときに、内部エネルギーの変化 dE は、系に取り込まれた熱 δQ から系のした仕事 δW をもちいて

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (5.5)$$

と数式では表される。これが**エネルギーの保存**を意味する**熱力学の第1法則**である。大砲で考えると、弾に与えられた爆発エネルギー ($-dE$)、弾から奪われ

た熱 ($-\delta Q$), 弾が飛んでした仕事 (δW) である. 熱と仕事の量は, その変化がどのように行なわれたかに依存する量である. つまり熱や仕事は, エネルギーと違って, 完全微分ではないかも知れない. それを明示するために, δ 記号を使っている. 仕事は可逆過程においてのみ $\delta W_{\text{rev}} = PdV$ である. 同様に熱も $\delta Q_{\text{rev}} = C_V dT$ である. 一方, 内部エネルギーは完全微分であり, 巨視的状态に対して一意に決まっている. また, 第1法則は可逆・不可逆によらず常に正しい.

作業物質が状態変化を経て初期状態にもどるようなサイクル過程では,

$$\oint dE = 0 \quad (5.6)$$

が成り立っているはずである. dE は全微分なので経路に依らない. 可逆過程は最低の量の仕事を必要とし, 最大限の仕事を生む. 一方, 不可逆過程では仕事の一部は常に系の外へ熱として放出され, 同時に系のエントロピーは増加する. このエントロピーの増加は戻せないで, これを「不可逆」過程と呼ぶ.

5.4 第2法則：エントロピーとカルノーサイクル

5.4.1 理想気体の断熱過程

理想気体を考える場合, 3次元単原子や3次元2原子分子など自由度によって比熱が変わる. これらを総称して D 次元の理想気体と呼ばれる. この理想気体の状態方程式をつかって, 断熱過程で状態変数の間に成り立つ方程式を導こう.

まず理想気体の内部エネルギーを考える. D 次元の理想気体は自由度の考察から

$$PV = NkT = \frac{2}{D}E \quad (5.7)$$

である. 体積一定のもとでの熱容量は

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v = \frac{D}{2}Nk \quad (5.8)$$

である.

第1法則より可逆な断熱過程では $\delta Q = 0$ および $\delta W_{\text{rev}} = -PdV$ であるから

$$dE = \delta W_{\text{rev}} = -PdV \quad (5.9)$$

となる。よって系を体積 dV だけ圧縮すると、すなわち系に仕事を加えると、系の内部エネルギーは上昇する ($dV < 0$)。圧縮により得られたエネルギーは熱の形で蓄えられる。 $dE = C_v dT$ であるから

$$C_v dT = -PdV \quad (5.10)$$

を得る。ここで $P(V, T)$ に理想気体の状態方程式を入れると

$$C_v dT = -\frac{NkT}{V} dV \quad (5.11)$$

を得る。これが理想気体の断熱的な状態変化における V と T との関係を示す微分方程式である。

変数分離して初期状態 (T_0, V_0) から終状態 (T, V) まで積分すると

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \frac{C_v}{Nk} \frac{dT}{T} &= - \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \\ \frac{C_v}{Nk} \ln \frac{T}{T_0} &= - \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned} \quad (5.12)$$

となる。ここで $C_v = D/2 Nk$ を代入して整理すると、

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{D/2} = \frac{V_0}{V} \quad (5.13)$$

なる**理想気体の断熱過程**の V と T との関係を示す方程式が得られる。理想気体方程式にあてはめると、 P と V あるいは P と T の可逆的断熱過程の同様の式を導くことができ、

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{(D+2)/2} = \frac{P}{P_0} \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^{(D+2)/D} = \frac{P}{P_0} \quad (5.15)$$

となる。こうして、自転車の空気入れやガスポンベを使ったときに実感できる温度変化を導くことができる。^{*1)}

^{*1)} この関係は、断熱に関する微分関係

5.4.2 理想気体のカルノーサイクル

理想気体のカルノー (Carnot) サイクルを調べて、熱力学の第2法則を理解する^{1,2)}。第2法則は熱を仕事に変換する効率を考えることから導かれた。Carnot サイクルは図5.2に示したような等温過程 ($1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$) と、断熱過程 ($2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$) とで構成される。

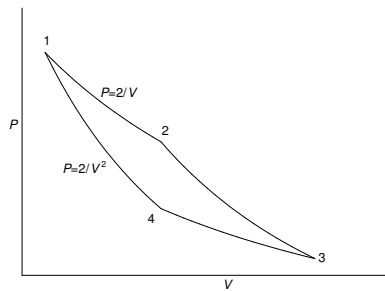


図 5.2 カルノーサイクル。

気体は高温 T_H と低温 T_L の熱源に接触でき、またバネや重力場中の錘を動かして仕事をすると考える。D次元の理想気体 $PV = NkT = (2/D)E$ において、一サイクルで熱 (ΔQ) や仕事 (ΔW) に変わるエネルギーの変化 (ΔE) を整理して表5.1に示した。

表 5.1 カルノーサイクルに伴う各物理量の変化。

呼称	step	$\Delta E/Nk$	$\Delta Q/Nk$	$\Delta W/Nk$
等温膨張	$1 \rightarrow 2$	0	$+T_H \ln(V_2/V_1)$	$+T_H \ln(V_2/V_1)$
断熱膨張	$2 \rightarrow 3$	$-\frac{D}{2}(T_H - T_L)$	0	$+\frac{D}{2}(T_H - T_L)$
等温圧縮	$3 \rightarrow 4$	0	$-T_L \ln(V_3/V_4)$	$-T_L \ln(V_3/V_4)$
断熱圧縮	$4 \rightarrow 1$	$+\frac{D}{2}(T_H - T_L)$	0	$-\frac{D}{2}(T_H - T_L)$
	total	0	$(T_H - T_L) \ln(V_2/V_1)$	$(T_H - T_L) \ln(V_2/V_1)$

$$E = D/2 NkT \rightarrow dE = D/2 NkdT$$

$$E = D/2 PV \rightarrow dE = D/2 (PdV + VdP)$$

$$dE = -PdV$$

から直接求めることも可能である。

5.4.3 状態変化にともなう熱と仕事の変化の求め方

理想気体のエネルギーは温度だけで決まるから、サイクルの**等温 (isothermal) 過程**は定エネルギー過程に対応する。すなわち、

$$\Delta E = 0 = \Delta Q - \Delta W = \Delta Q - \int_{V_i}^{V_f} \frac{NkT}{V} dV = \Delta Q - NkT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5.16)$$

であり、取り入れられた熱は、した仕事と丁度つり合う。**断熱 (adiabatic) 過程**では、 ΔQ はゼロとなり、エネルギー変化はした仕事と丁度つり合い、

$$\Delta E = \frac{D}{2} Nk\Delta T = \Delta Q - \Delta W = -\Delta W \quad (5.17)$$

として求まる。断熱過程での状態方程式の T と V との関係 (5.13) 式から、1 から 4 までの体積の間には

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{D/2}$$

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_L}{T_H} \right)^{D/2}$$

より

$$V_1 V_3 = V_2 V_4 \quad (5.18)$$

という関係が成り立つ。

5.4.4 熱効率、エントロピー、第2法則

サイクルの効率は、高温熱源から入った熱がどれだけ仕事に使われたかを示す。この値を実際に計算すると、

$$\frac{\Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41}}{\Delta Q_{12}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (5.19)$$

となり、**(熱) 効率**が導かれる。理想気体と可逆変換ができる物質との接触を考えよう。熱力学の第2法則が教えるところでは、効率はその物質においても全く同じでなければならない。さもないと、サイクル中に熱を仕事に交換することが可能となる。

もうひとつ重要な結論も表 5.1 から導かれる。表の熱の行だけを見ると、

$$\frac{Q_{12}}{T_H} + \frac{Q_{34}}{T_L} = 0 \quad (5.20)$$

である。微小区間にわけて考えると、 $\delta Q/T$ の周回積分について、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.21)$$

が成立する。

上の関係は、カルノーサイクルのみならず任意の閉じた経路に関しても成り立つ。これは、任意の $P-V$ サイクルを微小なカルノーサイクルの分割に帰することが出来るからである。したがって、 $\delta Q/T$ は完全微分である。ある関数の周回積分がゼロならば、経路依存性がないことを意味し、その関数は状態変数のみに依存し、完全微分である。

可逆サイクルの間に温度 T で熱 δQ を気体と交換するいかなる他の物質においても積分はゼロでなければならない。言い換えれば、完全微分が $\delta Q/T$ であるような状態量が存在しなければならない。この示量状態量が**エントロピー (entropy) S** であり、

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \\ S_1 - S_0 &= \int_0^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \end{aligned} \quad (5.22)$$

によって定義される。

不可逆過程で交換される熱 δQ_{irr} は常に可逆過程の熱 δQ_{rev} よりも少ないので、

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}} = TdS \quad (5.23)$$

が成立する。(不等号に注意! 左辺の δQ に rev が含まれるより一般的な場合は、 \leq になる)。これが**熱力学の第 2 法則**、すなわち**エントロピー増大**を表わしている。

5.4.5 $P-V$ と $T-S$ 平面

可逆変化に対する熱力学の第 1 法則は、エントロピーをもちいて

$$dE = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - PdV \quad (5.24)$$

である。ここではその他にあるであろう系が周囲と交換しうる粒子やエネルギーを無視している。この式からエントロピーが、局所的に定義できる示強状態量 (T, P) の影響下での内部エネルギーの変化を記述する示量状態量 (S, V) の1つであることが分かる。

図 5.3 にカルノーサイクルの $P-V$ 図および $T-S$ 図を示した。1 サイクルにおいて行なわれる仕事

$$\Delta W = - \oint PdV = \oint TdS \quad (5.25)$$

は、 $P-V$ 図でサイクルに囲まれた領域に相当する。一方、熱量は $T-S$ 図で

$$\Delta Q = \Delta Q_{\text{H}} - \Delta Q_{\text{L}} = T_{\text{H}}\Delta S - T_{\text{L}}\Delta S \quad (5.26)$$

に相当する。第 1 法則は、どんな可逆な熱力学サイクルにおいても、微小サイクルがする仕事は取り込まれる熱に等しいことを意味している。

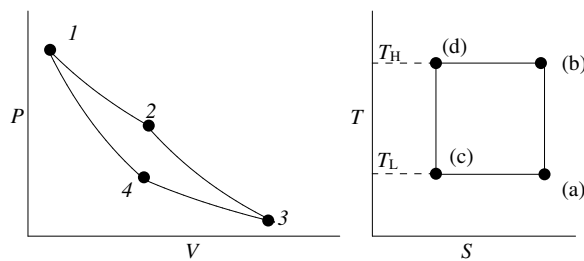


図 5.3 カルノーサイクルの $P-V$ 平面, $T-S$ 平面での表示。

5.5 おまけ:重要な関係式の導出

5.5.1 熱力学ポテンシャル

熱力学の第 1 法則は素直には、

$$dE = TdS - PdV$$

で与えられる。このとき、

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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

である。このとき $E(S, V)$ である。この変数を T, V に変えることも可能で、

$$dE = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T dV$$

と書ける。しかし、ここでは dT, dV の前の係数はもはや S や $-P$ ではなく、それらの複雑な関数である。これらの係数が単純な物理量で表されるものを考えてみよう。

a. ルジャンドル変換

ルジャンドル変換とは、例えば $d(TS) = T(dS) + S(dT)$ となることを利用して

$$d(E - TS) = -SdT - PdV$$

とすることで独立変数を S, V から T, V に変換する方法である。この変換で導入された $E - TS$ は当然、状態量である。これを特に F と書き**ヘルムホルツ (Helmholts) の自由エネルギー**と呼ぶ。また、 P に関しても同様で

$$d(E + PV) = TdS + VdP.$$

この $E + PV$ は普通 H と書かれ、**エンタルピー**と呼ばれる。さらに、両者を組み合わせると

$$d(E - TS + PV) = -SdT + VdP.$$

この $E - TS + PV$ は普通 G と書かれ、**ギブス (Gibbs) の自由エネルギー**と呼ばれる。ここで出てきた F, H, G は熱力学ポテンシャルと呼ばれ重要であるが、 E に関する第1法則以上の情報を含むものではなく、ある意味では簡便法と違ってよい。

b. 化学ポテンシャル

状態量の組として粒子数と化学ポテンシャルの組み合わせ μdN がある。この組み合わせは粒子の存在に関してかかってくる人頭税のようなエネルギーを表しており、 μ は系に粒子を 1 個加えるのに必要なエネルギーと考えてよい。この μdN は特別な意味があり、 E に付け加えて

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (5.27)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} = \mu. \quad (5.28)$$

5.5.2 ギブス-デュ-ヘム

状態量は T, P, μ は示強性、 E, S, V, N は示量性である。この性質に注意すると、

$$d(E - TS + PV - \mu N) = -SdT + VdP - Nd\mu \quad (5.29)$$

には少し注意が必要である。まず、 $E(S, V, N)$ を n 倍してみよう。示量性の性質から

$$nE(S, V, N) = E(nS, nV, nN)$$

と書ける。これを n で偏微分すると

$$E(S, V, N) = T \frac{\partial (nS)}{\partial n} - P \frac{\partial (nV)}{\partial n} + \mu \frac{\partial (nN)}{\partial n}$$

ここで、 E の微分の一般的な定義より

$$T = \left. \frac{\partial E(nS, nV, nN)}{\partial (nS)} \right|_{nV, nN}$$

などを用いた。微分を実行すると

$$E = TS - PV + \mu N \quad (5.30)$$

となる。つまり、(5.29) 式の左辺は恒等的にゼロである。したがって、

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0$$

でなくてはならない. これは T, P, μ はそれぞれ独立には変わらないことを意味している. この関係を**ギブス-デューム (Gibbs - Duhem) の関係**と呼ぶ.^{1, p.59}) に詳しい記述有. (5.30) 式において, TS と PV を移項すると**ギブスの自由エネルギー**

$$G = E - TS + PV = \mu N$$

となる.

5.5.3 Maxwell の関係式

熱力学ポテンシャルが状態量であること, つまり $E(S, V, N)$ がその変数に対して一意的な関数であり, その履歴に依らないことから

$$\oint dE(S, V, N) = 0 \quad (5.31)$$

と書くことが出来る. ここで $\oint dE$ は (S, V, N) 空間での任意の閉曲線に添っての内部エネルギーの変化を積分することを意味する. この条件が満たされるには, 解析学から E が

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

を満たさなくてはならない, つまり 2 階偏微分で微分の順序を交換しても値が変わらないことが分かっている. したがって

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \\ \left(\frac{\partial}{\partial S} (-P) \right)_V &= \left(\frac{\partial}{\partial V} (T) \right)_S \end{aligned} \quad (5.32)$$

が成り立つ. また, 他の熱力学ポテンシャル F, G, H についても同様にして

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad (5.33)$$

を得る. これが S と V に関する**マックスウェル (Maxwell) の関係式**である. すべてに $dSdT = dPdV$ が含まれており, 第 1 法則を意味している. また, このほかに V と N , および S と N の間にも同様の関係がある.

この他にも解析学から導かれるいくつかの関係があり、熱力学に適用することによって、熱容量や膨張係数などの間のいくつかの有益な関係式を導くことが可能である。

5.5.4 理想気体温度⁴⁾

熱力学の第1法則

$$dE = TdS - PdV$$

で、 T を固定して dV で割り、Maxwellの関係を用いると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5.34)$$

が得られる。

単一組成の気体では N 一定、さらに T 一定は θ 一定を意味するので、右辺は $(\partial E/\partial V)_{\theta,N}$ に等しい。左辺の微分項は

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{V,N} \frac{d\theta(T)}{dT} \quad (5.35)$$

として、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N} &= T\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{V,N} \frac{d\theta(T)}{dT} - P \\ \frac{d \ln T}{d\theta} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{V,N} / \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N} + P \right\}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

基準状態を指定して、その温度を T_0, θ_0 とすると、

$$T = T_0 \exp \left\{ \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{(\partial P/\partial \theta)_{V,N}}{(\partial E/\partial V)_{\theta,N} + P(\theta, V, N)} d\theta \right\} \quad (5.37)$$

となる。右辺の被積分関数が求まれば、 $T = f(\theta)$ として一対一対応がつく。

希薄な気体にすると圧力が減少する。基準状態での圧力を P_0 としたとき、

$$\frac{\theta}{\theta_0} \equiv \lim_{P_0 \rightarrow 0} \frac{P}{P_0} (V = \text{const.}) \quad (5.38)$$

で定義される温度 θ を**理想気体温度**と呼ぶ。理想気体では

$$PV = Nk\theta \quad (5.39)$$

が成立する。ここで k はボルツマン定数 (Boltzmann constant) で

$$k = 1.3803 \times 10^{-23} \text{J/K}$$

である。さらにエネルギーは粒子数と温度 θ の関数

$$E/N = f(\theta) \quad (5.40)$$

である。

これらの関係を使って、先程の積分 (5.37) 式を実行してみる。(5.40) 式より $(\partial E/\partial V)_{\theta, N} = 0$, (5.39) 式より $(\partial P/\partial \theta)_{V, N} = (N/V)k = P/\theta$ となるから、

$$T = T_0 \exp\left(\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{\theta}\right) = T_0 \exp\left(\ln \frac{\theta}{\theta_0}\right) = \frac{T_0}{\theta_0} \theta.$$

θ の基準を $\theta_0 = 273.16 \text{K}$ と選べば $T = \theta$ を得る。すなわち**気体温度計は熱力学的絶対温度**を測定していることが求まる。

文 献

- 1) 「熱力学・統計力学」W. グライナー, L. ナイゼ, H. シュテッカー著, 伊藤伸泰, 青木圭子訳, (シュプリンガー・フェアラーク東京, 1999).
- 2) 「計算統計力学」Wm. G. Hoover 著, 小竹進監訳, 志田晃一郎訳 (森北出版, 1999).
- 3) 「熱・統計力学」宮下精二著 (培風館, 1993).
- 4) 「熱・統計力学入門」橋爪夏樹著 (岩波書店, 1981).