HOKUGA 北海学園学術情報リポジトリ
学校法人北海学園
北海学園大学
北海商科大学

タイトル	熱力学の基礎的数学表現
著者	晴山，雅寛
引用	北海学園大学学園論集，123：69-109
発行日	2005-03-25

Hokkai-Gakuen Organization of Knowledge Ubiquitous through Gaining Archives.

熱力学の基礎的数学表現

晴　山　雅　寛

目　次

0.1　まえがき …… 70

第1章　熱力学 …… 71
1.1　熱力学の法則 …… 71
1.1.1　熱と温度 …… 71
1.1.2　状態方程式 …… 72
1.1.3　熱力学の第1法則 …… 74
1.1.4　偏微分と全微分 …… 75
1.1.5　比熱 …… 77
1.1.6　理想気体の断熱膨張 …… 80
1.1.7　カルノーサイクル …… 81
1.1.8　熱力学の第2法則 …… 85
1.1.9　可逆過程でのエントロピー …… 86
1.1.10　不可逆過程とエントロピー増大の原理 …… 88
1.2　自由エネルギーと熱力学の応用 …… 92
1.2.1　ヘルムホルツの自由エネルギー …… 92
1.2.2　ギブスの自由エネルギー …… 94
1.2.3　エンタルピー …… 95

第2章　気体分子運動論 …… 98
2.1　気体分子運動序論 …… 98
2.1.1　巨視的立場と微視的立場 …… 98
2.1.2　速度分布関数 …… 100
2.1.3　ガウス積分とマックスウエルの速度分布 …… 101
2.1.4　微視的立場でのエントロピー増大 …… 103

0.1　まえがき

大学の理工医歯薬系で，基礎科目として開講されている物理学の中で，熱エネルギーを含むエネルギー保存則を理解し，様々な物質の反応の様子を理解する上で重要な項目として熱力学がある。ところが，学生にとってはこの熱力学を理解することは相当に難しいことであるらしい。その理由としていくつか考えられる。

その１つはいかなる法則に基づいて，何を測定し何がそこから得られるのかが具体的に頭に思い浮かばないために，何が何なのか分からない。また，その論理を無矛盾に展開する道具として使う数学が，数学の講義で学んでいなかったり，学んでいても数学で学んだ変数記号ではないこともあり更に分かりにくくしている。力学では多くの場合，時間の次元を持った変数での微分を含む微分方程式を学ぶ。これを理解することすら大変な努力を必要とするのだが，熱力学では次元が体積や圧力更に温度を持った変数での微分形式である。なおそれも多くは偏微分形式になっている。多くの熱力学の教科書は，この数学の説明は数学の教科書に任せるといったスタイルをとっている。しかし，物理学と数学の履修の時期や数学では無次元量の変数で説明するといった点を考えると，熱力学の道具立てとしての数学的展開に対する理解が得にくいのではなかろうか？

もうひとつの難しさは，熱力学特有の言葉使いにあるのではなかろうか？　古くから概念として確立している言葉使いを，平易に言い換えても意味が無い。しかし，その言葉の意味することは，身近な現象を通して理解させることは可能であろう。エントロピー増大の原理を学ぶ。しかしその理解した事柄は自分の机の上が日々乱雑になること，と講義の落ちだけでは困る。不可逆過程ではエントロピーは増大するが，可逆過程では一巡させた後のエントロピーは変化しないといった，基本的な事象を言葉だけではなく，具体的な現象に関連させて理解させる工夫も，また必要である。

最近まで熱力学の講義をする機会があった。これは自分自身がもう一度勉強する絶好のチャンスと考え，上に述べたことを考慮して，いくつかの教科書を参考にしてはいるが，まったく新しい数学的な側面を加えた講義ノートを作った。個人的な講義ノートではあるが，活字にして残しておくのもよかろうかと判断し，ここに資料として公表する。全体の推敲にはまだ不十分な点が多々あり，誤りも多いであろうと考えている。ご批判やコメント等を頂き，それらを参考にして更に良い講義資料としたいものである。

全体の構成は目次として記す。最後に問の解法および解答を少し丁寧に与えてある。なお，学生には電子出版の形をとって手元に持たせようと試みた。ところがサーバーに対する負荷をどう処理するか？　セキュリティー対策はどうするか？　等々の問題が生じ，結局，CD-R に pdf-ファイルを焼き付けて学生に配布するしか，安全な方法が見つからなかったのは困ったことである。

第1章　熱力学

1.1　熱力学の法則

1.1.1　熱と温度

日常の経験の中で，熱いお湯に冷たい水を注ぐとお湯が冷めるのを知っている。この現象を熱の立場から少し詳しく見てみよう。断熱の仕切り板で区切られた容器 (断熱容器) のそれぞれにお湯と冷たい水が入っている。この容器の中では，お湯も水もそれぞれの温度はいつまでも変わらない。すなわち，それぞれが一定の熱的状態を保ち続ける。このとき，お湯と水は，それぞれが**熱平衡状態**にあるという。仕切り板を取り除くと，お湯と水はが混じりあい，やがてお湯と水の中間の温度を持った新たな熱的状態に変わるであろう。すなわち，別の熱平衡状態になる。

断熱容器の中で，熱平衡状態 (温度 T°C) にあるお湯 A の中に，室温 T_{room}°C を示しているアルコール温度計 B を入れて温度を測るとしよう。普通はお湯の質量が，温度計のアルコールの質量やアルコール溜のガラスの質量に比べて圧倒的に大きいので，お湯と温度計が熱平衡状態になった後でもその温度は，T°C のまま変わらない。次に，この温度計を別のお湯 C に入れて温度を測ったところ，お湯の温度が同じく T°C であった。このとき，お湯 A と C は，当然ながら，温度 T°C の同じ熱平衡状態にある。すなわち，A と B が同じ熱平衡状態にあり，B と C も同じ熱平衡状態にあれば，A と C は同じ熱平衡状態である。これを**熱力学の第 0 法則**という。

では，熱とは何であろうか？　この答えとしてジュールの実験がある。断熱を施した水の入った樽に羽根車と温度計を取り付けておく。羽根車には伸び縮みしないひもが巻きつけられ，ひもの他端にはおもりが取り付けられている。おもりを落下させることによってひもが引っ張られ，羽根車が水中で回転するようになっている。ある高さからおもりを落下させると，おもりの位置エネルギーは羽根車の回転の運動エネルギーに変わる。羽根車の回転が止まったとき，樽の中の水の温度は上昇していた。この実験から，ジュールは**熱はエネルギーの一種である**ことを知った。力学的エネルギーの単位である ジュール J と古くから熱量の単位として使われていた カロリー cal の間に

$$1\ \mathrm{cal} = 4.18605\ \mathrm{J} \tag{1.1}$$

の関係があることを見出した。

さて，温度の基準についてはここまで何も示されていない。日常的には日本では 1 気圧の

下で水の凍る温度(正確には水と氷と水蒸気の共存する水の3重点)を0°C，沸騰する温度を100°Cとし，その間を100等分して1°Cの刻みを与える摂氏温度が使われてる。ところが欧米では伝統的に華氏温度が使われている。これは濃度をいろいろ変えた塩水の凍る最低温度を0°Fとし，羊の血液の温度を100°F(人の血液の温度は96°Fである)とした温度である。熱力学の温度としては，後に述べる理想気体で成り立つボイル-シャルルの法則にもとずく絶対的な温度(絶対温度またはケルビン温度)を用いるのが都合がよい。摂氏温度とは

$$0°\mathrm{C} = 273.15\mathrm{K} \tag{1.2}$$

で関係づけられた温度で，単位はK(ケルビン)である。

問1 ジュールの実験装置で，おもりの質量10kg, おもりの落下距離10m, 樽に入っている水の量10ℓとすれば，水の温度はいくら上昇するか求めよ。ただし，$g = 9.8\mathrm{m/s^2}$とする。

1.1.2　状態方程式

図1.1に示す容器は最大容積が大きい。更に，容器の壁は薄く外部との間で熱を瞬時に伝えることができる熱伝導の極めてよいもので作られているとする。以後，この容器を透熱容器と呼ぶ。ピストンと容器の壁との間には摩擦がなく，かつ，容器はピストンが動いても機密性が保たれている。作業物質として希薄な気体をこの容器に十分な量詰める。この透熱容器を温度の制御が可能な熱源の中におく。まず，熱源の温度を低めに設定する。気体の温度を一定に保ちながら，手でピストンをゆっくり押して気体の体積を小さくすると，気体の圧力は大きくなる。次に，熱源の温度を高めにして，気体の温度を一定に保ちながら，ゆっくりとピストンを引き出して気体の体積を大きくすると，逆に気体の圧力は小さくなる。正確に言うと「**温度が一定のとき気体の圧力は気体の体積に反比例する**」。**これがボイルの法則である。**

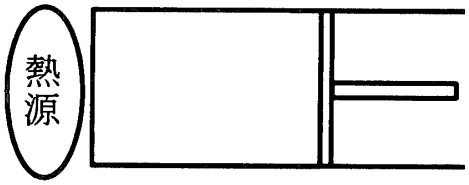


図1.1　透熱容器内に希薄な気体を入れる。また，この容器は容器内の気体を一定の温度に保ったり，気体の温度を極めてゆっくり変化させることができるような熱源の中におく。

さて，つぶれたピンポン玉をお湯の中に入れると，ピンポン玉は以前のように膨らむこと

を知っているであろう。気体の圧力を一定に保ったまま熱源の温度をゆっくり上げると，ピストンが外部に少しずつ押し出される。**「気体の体積は温度が 1°C 増えるごとに，体積が $\frac{1}{273.15}$ ずつ増える」。これをシャルルの法則という。**

気体の圧力，体積，絶対温度を，それぞれ，p，V，T とすると，ボイルの法則とシャルルの法則はひとまとめにして，1 モルの気体に対して

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

と書ける　(**ボイル-シャルルの法則**)。ここで，R は気体定数と呼ばれる比例係数である。体積の大きい希薄な気体は同温度，同圧力では気体の種類によらず，同じ体積の中に常に同じ個数の気体分子が含まれる (**アボガドロの法則**)。これを 0°C 1 気圧 ($1.01325\times10^5\mathrm{N\cdot m^{-2}}$)

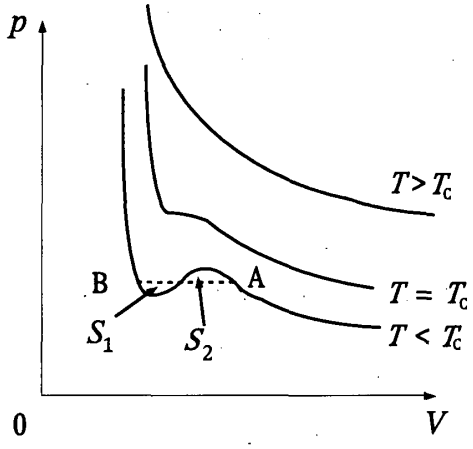


図 1.2 (1.4) 式で 3 つの典型的な温度をとって，等温状態での実在気体の p と V の関係を示す。T_C より温度が高いと気体の状態のままであり，理想気体の状態方程式に近い曲線である。一方，T_C 以下では気体を圧縮していくと，A 点で気体と液体の共存状態が始まり，更に圧縮を続けると B 点で液体に変わる。このとき，きわめてゆっくりと圧縮をすると，実線で示す過飽和や過冷却がおきる。普通の状態では，この間は図中の点線で示すように圧力は一定のままである。点線で分けられた図の面積 S_1 と S_2 は等しい。温度 T_C では，気体と液体の共存状態が瞬時に変わるときである。(問 14 参照)

の標準状態に直すと，1 モルすなわち 22.4ℓ(正確には，22.413996ℓ) 中にはアボガドロ数 $N_A = 6.02214199\times10^{23}$ 個の気体分子が含まれることになる。これより気体定数 R は 1 モルにつき，$R = 8.314472\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ になる。このボイル-シャルルの法則とアボガドロの法則が厳密に成り立つ気体のことを**理想気体**という。(1.3) 式は，理想気体の熱力学的な状態を決める温度，圧力，体積の間の関係を与えているので，**理想気体の状態方程式**という。体積の大きい希薄な気体は，理想気体に近い気体と考えられる[1)]。

1) アボガドロの法則は，実在気体であっても常温常圧の下では気体の種類によらず 1% 程度の誤差で近似的に

実際の気体では，その気体分子には大きさがあるので，気体分子の動き回れる空間は気体の体積 V より小さい $V-b$ $(b>0)$ になる。また，各気体分子が容器の壁に衝突を繰り返すことで気体の圧力が決まる。ところが気体分子間には距離が近いときには斥力，遠いときには引力が働くため，観測される圧力は実際の圧力とは違ってくる。これらを考慮して，ファン・デル・ワールスは実際の気体 (実在気体) の状態方程式を実験公式として

$$(p+\frac{a}{V^2})(V-b)=RT \tag{1.4}$$

と与えた。この (1.4) 式を **Van der Waals(ファン・デル・ワールス) の状態方程式**といい，a, b は物質によって決まる定数である。作業物質の温度を低温から高温までいくつかの一定の値にとって，(1.4) 式を表したのが **図 1.2** である。温度が高く $(T>T_c)$ なると作業物質は気体のままで，圧力 p と体積 V の関係は (1.3) 式で与えられる曲線に近くなることがわかる。低い一定の温度 $(T<T_c)$ のときには，作業物質を圧力が小さく体積の大きな気体の状態から圧縮していくと，気体と液体の共存状態を経て液体に変わる。また，液体は圧縮しずらいことも図からわかるであろう。

1.1.3　熱力学の第1法則

ジュールの実験により熱はエネルギーの1種であることがわかった。**図 1.3** はボイル-シャルルの法則の説明に用いたピストンのついた透熱容器である。簡単のため，ピストンと容器の

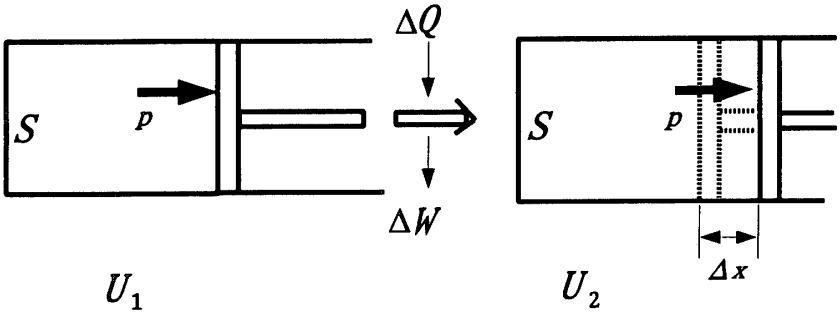


図 1.3　透熱容器内の熱平衡状態にある気体のエネルギーは最初 U_1 である。気体は外部から熱の形でエネルギー ΔQ をもらい，外部に $\Delta W=p\Delta V$ の仕事をして，内部エネルギー U_2 の熱平衡状態になった。

間には摩擦がないとする。容器には理想気体が詰められているとする。このとき熱平衡状態にある理想気体の持っているエネルギー (内部エネルギー) を U_1 とする。この U_1 は p, T, V の関数であるが，これらの間には状態方程式 (1.3) が成り立つので，独立な変数はこのうちの2個である。さて，外部から得た熱で気体をゆっくりと暖めると，それにつれてピストン

成り立つ。

は外にゆっくり押し出される。ピストンが動いている各瞬間瞬間では気体は熱平衡状態にあると考える。

ピストンが Δx 程押し出された熱平衡状態を考える。このときの気体全体の持っているエネルギーを U_2 とする。まず，気体はこの間に ΔQ の熱エネルギーを得ている。次に，圧力 p は単位面積あたりに作用する力であるから，ピストン全体に作用する力の大きさ F はピストンの底面積を S とするならば

$$F = pS \tag{1.5}$$

である。この間にピストンが Δx だけ外に動いたのだから，結局，気体がした仕事 ΔW は

$$\Delta W = F\Delta x = pS\Delta x = p\Delta V \tag{1.6}$$

となる。ここで，ΔV は気体の体積増加分である。気体の内部エネルギー U_1 と U_2 の間には，エネルギー保存則

$$U_2 = U_1 + \Delta Q - p\Delta V \tag{1.7}$$

が成り立つ。さて，(1.7) 式で $U_2 - U_1 = \Delta U$ とおけば (1.7) 式は

$$\Delta U = \Delta Q - p\Delta V \tag{1.8}$$

と書き直すことができる。この (1.8) 式から気体の内部エネルギーの増加は，気体が外から得た熱エネルギーと気体がした仕事との差になる。これを**熱力学の第 1 法則**という。作業物質に実在気体を使い，かつ摩擦を無視できない場合でも，気体のする仕事をまとめて ΔW とおけば，**熱力学の第 1 法則はあらゆる状況下で成り立つエネルギー全般に関する基礎的な保存則である。**

摩擦力に抗しての仕事や熱の発生は，摩擦力が保存力ではないため注意を要する。保存力でなければ，仕事 ΔW はどのような経路を経て終状態に到達したのかによる。ところが一方，内部エネルギーの増減はあくまでも最初と最後の状態だけで決まる量である。したがって，熱力学の第 1 法則から仕事が経路によれば，これを相殺するため出入りする熱 ΔQ もまた経路によることになる。これは，熱の源は何であっても良いのだから，熱源との間での熱のやりとりの他に，摩擦に伴って発生する熱も，当然 ΔQ の中に含めなければならないことに起因する。

問 2 0°C 1 気圧で 2.5 モルの理想気体がある。これを 5 気圧まで等温圧縮するには，外から気体にいくらの仕事をしなければならないか求めよ。

1.1.4 偏微分と全微分

さて，(1.8) 式を使って更に議論を進めていくには，数学の知識が少し必要になる。簡単な例から始めよう。d[m] 刻みの等高線の描かれた地図を見ながら登山道路を登ることを考えてみる。登山道路が実際どれだけの勾配になっているかを知るには計算が必要になる。いま，

簡単のため等高線の或る地点から次の等高線までは，ほぼ一定の勾配でその間は登山道路はまっすぐになっているとしよう。まず，この 2 点間に定規を当てて地図の縮尺との比較で水平距離 (ℓ [m] とする) がわかる。したがって，この間の勾配 (平均勾配) は

$$\tan\theta = \frac{d}{\ell} \tag{1.9}$$

で与えられる。しかしこれではあまりにも荒っぽ過ぎる。そこでより各地点での勾配を正確に得るために，斜面の傾きを測る傾斜計と GPS を使うことにする[2)]。

地図上の東向きを $+x$ 軸，北向きを $+y$ 軸とする座標軸をとる。いま，経度と緯度が GPS で示される地点の座標 $(x,\ y)$ 付近の勾配を測るために，登山道路を小さな網の目状に分割する。この網の目で囲まれた小さな 1 つ 1 つの面は，でこぼこのない平らな面になっていると近似する。これはちょうど網目に合わせて平らな薄い板を敷き詰めたと考えてよい。このうち，$(x,\ y)$ 付近に敷いた板の $x-y$ 面 (海抜がゼロの地表面) への射影は $\mathrm{d}x$ と $\mathrm{d}y$ の 2 辺からなる小さな長方形である (**図 1.4**)。さて，この小さな板の上ではどの場所をとって測っても東西方向の傾きと南北方向の傾きは一定である。そこで，図 1.4 の左下の座標が $(x,\ y)$ の地点から出発して，同じく座標が $(x+\mathrm{d}x,\ y+\mathrm{d}y)$ で与えられる地点まで平らな 1 枚の板の上を登ったとしよう。このとき登った高さは，真東に登って高くなった分と真北に登って高

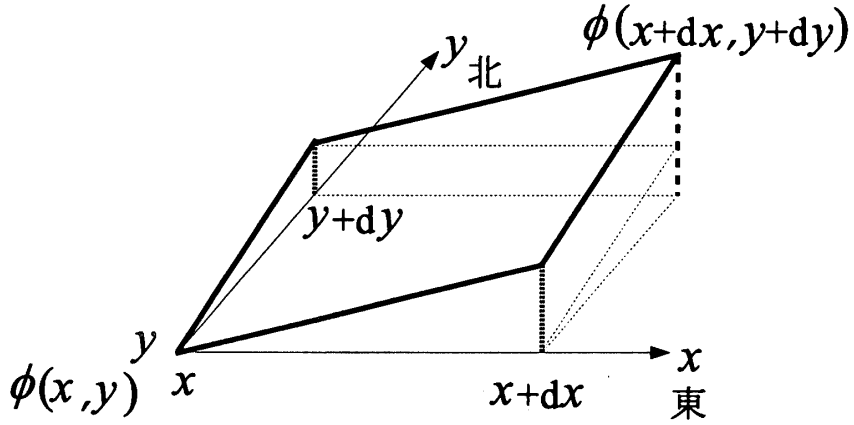


図 1.4　登山道路上に敷かれた平らな板。$\phi(x,\ y)$ から $\phi(x+\mathrm{d}x,\ y+\mathrm{d}y)$ まで登った高さは，東向きに登った高さと北向きに登った高さの和である。

くなった分の和である。真東に登って高くなった分は (1.9) 式より，真東に沿った勾配と真東に進んだ水平距離 ($\mathrm{d}x$) の積であり，同じく，真北に登って高くなった分は，真北に沿った勾配と真北に進んだ水平距離 ($\mathrm{d}y$) の積である。

---

2) GPS(Global Positioning System：全地球位置把握システム) とは最低 3 つの人工衛星からの電波を利用して現在地の緯度や経度を知る装置である。

これを数学的に表現しよう。まず，ある地点 $(x,\ y)$ での標高が標高関数 $\phi(x,\ y)$ で与えられるとしよう。このとき，真東に沿った勾配は $\mathrm{d}x \to 0$ の極限をとって

$$\frac{\partial\phi(x,\ y)}{\partial x} \quad \text{or} \quad \left.\frac{\partial\phi(x,\ y)}{\partial x}\right|_y \tag{1.10}$$

と書く。これを $\phi(x,\ y)$ の x についての**偏導関数**という。その意味は，極限をとる前の登山道路上に敷いた平らな小さな板の上では，y の値によらず x に沿った勾配は常に一定なので，y を任意の一定値 (定数) と考えて，$\phi(x,\ y)$ の x についての導関数をとることと同じ操作をすることである。結局，緯度や経度が GPS で与えられる点の座標 $(x,\ y)$ から $(x+\mathrm{d}x,\ y+\mathrm{d}y)$ へ進む間に標高が $\phi(x,\ y)$ から $\phi(x,\ y)+\mathrm{d}\phi(x,\ y)$ だけ高くなっているとすれば，この標高の高くなった分 (**全微分**という) $\mathrm{d}\phi(x,\ y)$ は

$$\mathrm{d}\phi(x,\ y) = \frac{\partial\phi(x,\ y)}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial\phi(x,\ y)}{\partial y}\mathrm{d}y \tag{1.11}$$

になり，傾きと関係付けることができる。

これを 3 次元に一般化して $\phi(x,\ y,\ z)$ の全微分を

$$\mathrm{d}\phi(x,\ y,\ z) = \mathrm{grad}\phi(x,\ y,\ z)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.12}$$

と定義する。ここで，grad は微分演算子 ∇ がスカラー関数に演算するときの別名で，∇ の定義は

$$\nabla = \boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z} \tag{1.13}$$

であった。スカラー関数に演算したとき，∇ を grad (グラディエント (勾配)) と呼ぶ理由がこれで分かるであろう。

問 3 次の関数 $\phi(x,\ y,\ z)$ の勾配 (grad) を求めよ。
(1) $\phi(x,\ y,\ z) = 3x^2 + 2xy + y^3 - 5y^2z - 2xz^3$
(2) $\phi(x,\ y,\ z) = 2x^2y - 2x^2y^2$

1.1.5 比熱

固体や液体の 1 g の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱エネルギーを**比熱**といい，小文字の c で表す。ある質量を持った物体の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱エネルギーを**熱容量**といい，これは大文字の C で表す。したがって，m g の物質の熱容量と比熱の関係は $C = mc$ である。また，1 モルの物質量なら，この熱容量を特に**モル比熱**という。固体や液体では 1 K の温度上昇に伴う体積の増加は小さいので，圧力を一定にしたときの比熱と体積を一定にしたときの比熱には大きな差がない。ところが気体の比熱には大きな違いがあるので，このことを調べてみる。

熱エネルギー ΔQ を得て，m g の気体の温度が ΔT だけ上昇したとき，この気体の熱容量 C は，(1.8) 式を使って

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + p\frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{1.14}$$

と書ける。ここで ΔU は気体の内部エネルギーの変化である。気体の体積の変化が生じないようにして測定した熱容量 C_V は，(1.14) 式で $\Delta V = 0$ とすれば

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \tag{1.15}$$

である。この熱容量 C_V を**定積熱容量**という。比熱のときは**定積比熱**といい，c_v と書く。圧力が一定のときには，熱容量を**定圧熱容量**といい，(1.14) 式で

$$C_P = \frac{\Delta U}{\Delta T} + p\frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{1.16}$$

と定義する。**定圧比熱**は，同じく，c_p と小文字で書く。

まず最初に，内部エネルギーは気体の温度 T と体積 V の関数であるとしよう。したがって，内部エネルギー $U(T,\ V)$ の全微分は (1.11) 式から

$$\mathrm{d}U(T,\ V) = \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial V}\right|_T \mathrm{d}V \tag{1.17}$$

となる。さて，体積変化のない定積状態では $\mathrm{d}V = 0$ より (1.17) 式は

$$\mathrm{d}U(T,\ V) = \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T \tag{1.18}$$

となる。一方，定積熱容量 C_V は定義式 (1.15) と (1.18) 式から

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U(T,\ V)}{\mathrm{d}T} = \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial T}\right|_V \tag{1.19}$$

で与えられる。

ここで考察を体積変化もする一般の場合に戻して考えてみよう。まず実在気体の状態方程式から体積 V を温度 T と圧力 p の関数であると考えて，体積 $V(T,\ p)$ の全微分を書き下してみる。

$$\mathrm{d}V(T,\ p) = \left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \tag{1.20}$$

圧力 $p =$ 一定 とすると，(1.20) 式は $\mathrm{d}p = 0$ より

$$\mathrm{d}V(T,\ p) = \left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \tag{1.21}$$

となる。更に，(1.17) 式の右辺に (1.21) 式を代入すると，次の式が得られる。

$$\mathrm{d}U(T,\ V) = \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial V}\right|_T \left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \tag{1.22}$$

次に，外部から気体が得る微小な熱量が $\mathrm{d}Q$ であるときの熱力学の第 1 法則 (1.8) 式に (1.21) 式を代入して，次の式を得る。

$$\mathrm{d}U(T,\ V) = \mathrm{d}Q - p\left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \tag{1.23}$$

これら (1.22-23) 式から，$\mathrm{d}U(T,\ V)$ を消去して次の関係式を得る。

$$\mathrm{d}Q = C_V \mathrm{d}T + \left\{p + \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial V}\right|_T\right\} \left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T \tag{1.24}$$

ここで，右辺の第 1 項に定積熱容量の定義 (1.19) 式を用いた。更に，(1.24) 式の両辺を $\mathrm{d}T$ で割って定圧熱容量を

$$C_P \equiv \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = C_V + \left\{p + \left.\frac{\partial U(T,\ V)}{\partial V}\right|_T\right\} \left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \tag{1.25}$$

と定義する。この (1.25) 式は定圧熱容量と定積熱容量の関係を与える式であるといえる。

次に理想気体の定圧熱容量と定積熱容量の関係を調べてみよう。**理想気体の内部エネルギーは温度のみに依存し，体積によらない。**これは次の思考実験からわかる。断熱された 2 つの容器が開け閉めできるコックでつながっているとする。またコックの開け閉めが気体にいかなる影響も与えないとする。この容器の片方に理想気体を入れ，もう一方は真空のままにしておく。コックを開けて理想気体を 2 つの容器に拡散させても気体は仕事をしない (断熱自由膨張) し，断熱容器なので熱の出入りもない。したがって，内部エネルギーは変化しない。また，理想気体とみなせる希薄な気体での実験から，(理想) 気体の温度は断熱自由膨張によって変化しないことが示されている。一方，実在気体では断熱自由膨張させると気体の温度が下がる。これらから理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数で気体の体積によらないことが結論できる。したがって，理想気体では (1.25) 式は

$$C_P = C_V + p\left.\frac{\partial V(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \tag{1.26}$$

となる。これと 1 モルの理想気体の状態方程式 (1.3) 式を用いて (1.26) 式の右辺の第 2 項を計算すると，定圧モル比熱と定積モル比熱の間には

$$C_P = C_V + R \tag{1.27}$$

の関係式が成り立つ。この (1.27) 式は**マイヤーの関係**と呼ばれている。**表 1** から多くの実在気体が (1.27) 式をかなり良く満たしていることが分かる。特に 1 原子分子からなる気体では

良く一致していることが分かるであろう。

表1　20°C における気体の定圧・定積モル比熱 [J·K^{-1}mol^{-1}]

気体	C_P	C_V	$C_P - C_V$	$\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$
He	20.8	12.5	8.3	1.66
Ar	20.8	12.5	8.3	1.66
H_2	28.8	20.4	8.4	1.41
N_2	29.0	20.6	8.4	1.41
O_2	29.5	21.1	8.4	1.40
CO	29.1	20.8	8.3	1.40
CO_2	36.8	28.3	8.5	1.30

問4 ピストンのついた透熱容器に理想気体が入っている。圧力を一定にして，熱 Q を与える。このとき気体は W の仕事をする。熱 Q と仕事 W の比を求めよ。理想気体では $\gamma = \frac{5}{3}$ である。

問5 理想気体の体積膨張率 β とすると，定義より $\beta\Delta T = \dfrac{\Delta V}{V}$ である。圧力が一定であれば，β は $\dfrac{1}{T}$ になることを示せ。

1.1.6　理想気体の断熱膨張

理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であった。そこで，内部エネルギー $U(T)$ の全微分を (1.18-19) 式より

$$\mathrm{d}U(T) = C_V \mathrm{d}T \tag{1.28}$$

で与えることができる。

次に，図1.3の透熱容器を断熱材ですっぽり包んで，外部と一切の熱のやりとりのできない断熱状態にする。最初，この容器に理想気体を1モル詰めておく。この理想気体は温度が T_0 のとき，体積が V_0 であった。断熱状態のまま気体に仕事をさせて容器の体積を少しずつ増加させ，最後に温度 T_1, 体積 V_1 の状態にする。ピストンがゆっくり動いる途中の温度が $T \to T + \mathrm{d}T$ 体積が $V \to V + \mathrm{d}V$ に変わった熱平衡状態を考える。このときに，内部エネルギーも $U(T) \to U(T) + \mathrm{d}U(T)$ に変化したとしよう。

この内部エネルギーの変化分は，熱の出入りがないのだから，気体が仕事をすれば，その分内部エネルギーが減少する。これは (1.8) 式の熱力学の第1法則において $\mathrm{d}Q = 0$ とすれ

ば，容易に

$$\mathrm{d}U(T) = -p\mathrm{d}V = -\frac{RT}{V}\mathrm{d}V \tag{1.29}$$

となることから分かるであろう。ここで，(1.29) 式の右辺に 1 モルの理想気体の状態方程式を使い，圧力 p を V と T に置き換えた。結局，(1.28-29) 式から 1 モルの理想気体に対して

$$C_V\mathrm{d}T + \frac{RT}{V}\mathrm{d}V = 0 \tag{1.30}$$

の関係式が得られる。次に，(1.30) 式の左辺の気体定数 R にマイヤーの関係を代入してから両辺を T で割り，更に C_V で割れば

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} + (\gamma - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0 \tag{1.31}$$

となる。ここで $C_P/C_V = \gamma$ と定義した (表 1)。断熱変化における状態の変化の様子を見るには (1.31) 式を不定積分するとよい。(1.31) 式の不定積分は次元を考慮して，次のように変形してから実行する。

$$\int\left(\frac{T_0}{T}\right)\mathrm{d}\left(\frac{T}{T_0}\right) + (\gamma - 1)\int\left(\frac{V_0}{V}\right)\mathrm{d}\left(\frac{V}{V_0}\right) = 0 \tag{1.32}$$

実際に (1.32) 式の不定積分を実行して

$$TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} \tag{1.33}$$

を得る。この (1.33) 式の右辺は断熱変化をさせる前の理想気体の状態 (熱平衡状態) を与える量で書かれている。もちろん，これらは対数関数の変数が次元を持たないようにするためだけに (1.32) 式の中に導入した量であるから，変わりに断熱変化を終えた後の熱平衡状態の変数 T_1 や V_1 で与えてもよいし，断熱変化の曲線上またはその延長上の値であってもよい。とにかく，断熱変化をしている最中において左辺の $TV^{\gamma-1}$ は常に一定である。

再度，理想気体の状態方程式を使って，(1.33) 式は

$$pV^{\gamma} = \text{一定} \tag{1.34}$$

と書くこともできる。これを**ポアソンの法則**という。

1.1.7 カルノーサイクル

熱を仕事すなわち力学的エネルギーに変換する装置を**熱機関**という。古くは蒸気機関がある。石炭を燃焼させその熱で蒸気を作り，蒸気の圧力でピストンを動かす仕組みである。現在でも，火力発電所は蒸気機関を用いている。また，原子力発電所においてもウランの核分裂の際の熱エネルギーで管の中の水を水蒸気に変え，最後にピストンの運動エネルギーに変えている。ガソリンや軽油で走る自動車，重油で動く船舶もまた熱機関を利用している。こ

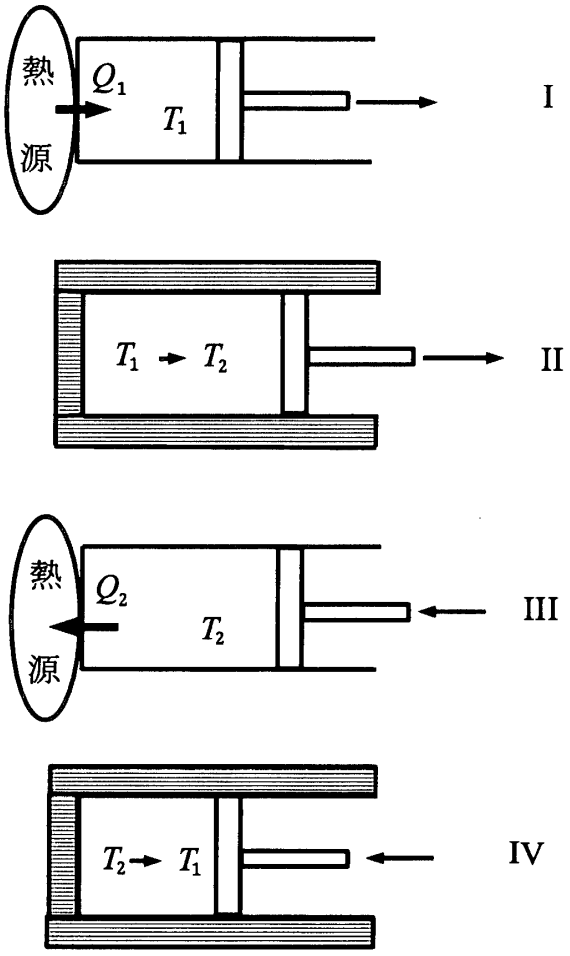


図 1.5 カルノーサイクル　I. 等温膨張　II. 断熱膨張　III. 等温圧縮　IV. 断熱圧縮　これらを準静的に行って最初の状態に戻る。

のように熱機関は私たちの生活にとって，切っても切れない大切なものである。熱機関を知る上で役に立つのが思考上の熱機関である**カルノーサイクル**である。

カルノーサイクルは**準静的過程**[3] を通して熱を仕事に変換しているので**可逆サイクル**である。

図 1.1 の透熱容器と温度が T_1 と T_2 $(T_1 > T_2)$ の 2 つの熱源および容器を包む断熱材を用意する。最初にこの容器中には作業物質としての理想気体を，簡単のため 1 モル入れておく。カルノーサイクルは以下の 4 つの操作を準静的に行って最初の状態に戻す熱機関である (**図 1.5**)。なお，操作を切り替える際の熱源や断熱材の脱着の際には，気体に対して何ら影響を及ぼすことがないようにすばやく行えるものとする。

[3] 気体を膨張，圧縮変化させる場合に，各瞬間瞬間で熱平衡状態が保たれている過程のこと。実際には極めてゆっくりと操作することで実現されるとする。

I. 温度 T_1 の熱源の中に透熱容器を入れて，気体の温度を T_1 に保ったまま，状態 B になるまで気体を等温膨張する。 (状態 A→ 状態 B)

II. 容器を熱源から取り出し，容器全体を断熱材で包み断熱容器にする。気体の温度が T_1 から T_2 の状態 C になるまで断熱膨張させる。 (状態 B→ 状態 C)

III. 断熱材を取り外し，透熱容器を温度 T_2 の熱源に入れる。気体の温度を T_2 に保ったまま，状態 D まで等温圧縮する。 (状態 C→ 状態 D)

IV. 容器を熱源から取り出し，再度断熱材を取り付けて断熱容器にする。気体が状態 A になるまで断熱圧縮する。 (状態 D→ 状態 A)

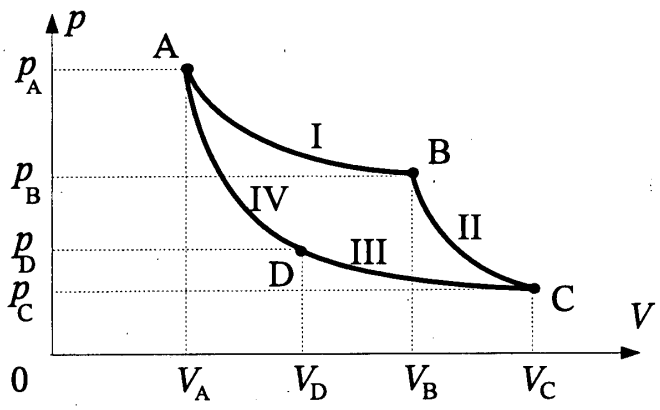


図 1.6 カルノーサイクル　$p-V$ 曲線。

このサイクルの各作業段階で理想気体のする仕事を求めてみよう (**図 1.6**)。まず，I. ここでは圧力 p_A，体積 V_A の状態 A から温度 T_1 のまま，外から Q_1 の熱を得て，等温膨張により圧力 p_B，体積 V_B の状態 B になる。この間の仕事を $W_{A\to B}$ とすれば

$$W_{A\to B} = \int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V = RT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = RT_1 \log\frac{V_B}{V_A} \tag{1.35}$$

である。このとき，理想気体の温度は T_1 のままであるから，内部エネルギーは変わらない。したがって，熱力学の第 1 法則により気体は (1.35) 式の仕事と同じ熱を外から得る。この熱を Q_1 とすれば，$W_{A\to B} = Q_1$ である。

II. 更に続けて断熱膨張をさせ，圧力 p_C，体積 V_C, 温度 T_2 の状態 C にした。この間の仕事 $W_{B\to C}$ は

$$W_{B\to C} = \int_{V_B}^{V_C} p\mathrm{d}V = p_B V_B^{\gamma} \int_{V_B}^{V_C} \frac{1}{V^{\gamma}}\mathrm{d}V = \frac{p_B V_B^{\gamma}}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_C^{\gamma-1}}\right) \tag{1.36}$$

である。ここで，状態 B と C は断熱膨張の始点と終点であるから $p_B V_B^{\gamma} = p_C V_C^{\gamma}$ が成り立つ。更に，状態 B は同時に温度 T_1 で等温膨張をさせた際の終点でもあるから $p_B V_B = RT_1$，が成

り立ち，また状態Cは一定温度T_2にして次に行う等温圧縮の始点でもあるから $P_C V_C = RT_2$ が成り立つ。結局，状態Bから状態Cへの仕事(1.36)式は，これらの関係式を使って，

$$W_{B\to C} = \frac{1}{\gamma - 1}(p_B V_B - p_C V_C) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) \tag{1.37}$$

となる。

III. 容器を低い温度T_2の熱源の中におき，気体の温度をT_2に保ったまま圧縮(等温圧縮)して，圧力p_D，体積V_Dの状態Dにする。状態Cから状態Dへの仕事はI. と同じく

$$W_{C\to D} = \int_{V_C}^{V_D} p\mathrm{d}V = RT_2 \int_{V_C}^{V_D} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = RT_2 \log\frac{V_D}{V_C} \tag{1.38}$$

である。ところがこの仕事(気体のする仕事)は，$V_D < V_C$ より負である。これは，気体が仕事をされたことを意味する。状態Cから状態Dの変化の間，気体の内部エネルギーは変わらないのだから，この気体にされた仕事に等しい熱Q_2を熱源に放出した。すなわち，$W_{C\to D} = -Q_2$である。

最後の断熱圧縮IV. による状態Dから状態Aへの変化に伴う仕事$W_{D\to A}$は(1.37)式から

$$W_{D\to A} = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \tag{1.39}$$

となることが分かる。ここでの仕事も $T_1 > T_2$ より負になる。これはピストンを押し込んで気体を圧縮したことからも分かるように，気体は仕事をされたことを表している。

カルノーサイクルが一巡する間に理想気体のした仕事 $W = W_{A\to B} + W_{B\to C} + W_{C\to D} + W_{D\to A}$ は(1.35),(1.37-39)式より

$$W = Q_1 - Q_2 \tag{1.40}$$

となる。また，$Q_1 > Q_2$ であるから，(1.40)式の仕事Wは正であることが分かる。数学的に見ても，この仕事は図1.6の点A，B，C，Dを結んだ曲線で囲まれる面積(当然ながら正である)に等しいことは自明なことであろう。理想気体は，カルノーサイクルが一巡する間に，外部に対して(1.40)式で与えられる仕事をしたのである。

さて高熱源から得た熱のうち，仕事に使うことのできる割合を比率で与え，これを**効率**η(エータ)という。カルノーサイクルの効率は(1.40)式より

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \tag{1.41}$$

となる。一方，ここで熱Q_1はI. の等温膨張で気体のした仕事(1.35)式であり，熱Q_2はIII. の等温圧縮の際に気体がされた(1.38)式の仕事の大きさである。そこで(1.41)式の効率をこれらの仕事(1.35)式と(1.38)式で書く。更に，図1.6のA, B, C, Dの各点は等温変化，断熱変化の両条件を同時に満たす点であることに注意して

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \tag{1.42}$$

の関係が得られる。これらを使って (1.41) 式の効率は

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.43}$$

と等温膨張と等温圧縮の際の気体の一定温度で与えることもできる。

問 6 カルノーサイクルの I, II, III, IV の過程を $T - V$ 座標で描け。

問 7 1 モルの実在気体を体積 V_A から V_B まで，温度 T_1 で等温膨張させたときの，気体のする仕事を実在気体の状態方程式 (1.4) 式を用いて求めよ。

1.1.8 熱力学の第 2 法則

前節で学んだように，カルノーサイクルは準静的過程を通して一巡している。したがって，このサイクルは可逆過程である。カルノーサイクルを逆に運転してみる。気体は低熱源から熱 Q_2 を得，更に外部から W の仕事をしてもらって，高熱源に熱 Q_1 を放出して最初の状態に戻る。カルノーサイクル自体は準静的過程を仮定しているので，実用には適さない。実用化されているものに，冷蔵庫や冷房器具がある。これらは冷蔵庫内や室内の空気 (低熱源) から熱を得て，冷蔵庫外や室外の空気 (高熱源) に熱を放出する。このときフロンガスやフロンの代わりの冷媒体は電気モーターによって仕事をされる。しかし，実際にこれらの装置を運転する中で，いろんな摩擦に伴う熱の発生があり，これらの摩擦と熱の発生を除くことは不可能である。したがってカルノーサイクルを逆運転したときより多い熱を高熱源に放出するため，電力をより多く使うことになる。結局，熱機関の効率 (1.41) 式からカルノーサイクルより効率のよい熱機関は作れないことになる。

摩擦による熱の発生は，まわりの全てを含めて，元の状態に戻すことができない。どの様なことをしても，周りを含めて元の状態に戻せないとき，それは**不可逆過程**であるという。不可逆性を示す別の例として，ガスコンロで沸かしたやかんのお湯は冷える一方である。逆に，火の気のないガスコンロから熱を奪って，コンロはどんどん冷えるが，やかんのお湯の温度は上がるようにできるかを考えてみる。これは熱力学の第 1 法則では可能であるが，実際にはありえない。不可逆性を理論づける法則が熱力学の第 2 法則である。

熱力学の第 2 法則は，次の同等な 2 つの表現で与えられている。

トムソンの表現： 1 つの熱源から熱を取り入れ，他に何も残さずにそれを全て仕事に変える循環過程は存在しない。

クラウジウスの表現： 熱機関が低温の物体から熱を得てこれを高温の物体に与えて，他に何も残さずに循環する過程は存在しない。

さて，トムソンの表現は，低温の熱源に放出する熱 $Q_2 = 0$ とおくことができないといっているのだから，(1.40) 式より効率 $\eta = 1$，百分率に直して 100% の効率の熱機関は存在し

ない，ともいえる。あるいは，可逆過程に対して成り立つ (1.43) 式を使えば，$T_2 = 0$ の低熱源は存在しない。すなわち，0K の温度はない，または作れないともいえる。効率 $\eta = 1$ の熱機関を第2種永久機関という。例えば，外気から得た熱で蒸気を作り機関車を動かす。このとき機関車の周りの気温が下がる他は何も起きない。このような熱機関が作られたならエネルギー問題は一気に解決できるのだが，熱力学の第2法則はこのような**第2種永久機関**が存在しないことを示している。

カルノーサイクルのような可逆過程では効率は (1.41) 式で表しても (1.43) 式で表してもよかった。この両式から次の関係式が得られる。

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.44}$$

これを整理して

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{1.45}$$

を得る。この (1.45) 式を使って熱力学的な温度が定義できる。例えば，T_2 を1気圧における水の3重点での温度とする。この3重点の温度より高温の熱源から Q_1 の熱を得て，3重点の温度に設定されている低熱源に Q_2 の熱を放出して可逆過程を一巡したとすれば，高熱源の温度 T_1 は

$$T_1 = \frac{Q_1}{Q_2} T_2 \tag{1.46}$$

で定義することができる。このように定義された温度を**熱力学的温度**という。

不可逆過程での効率は可逆過程の効率より小さい。不可逆過程での効率はやはり (1.41) 式で定義される。一方，可逆過程の効率には (1.44) 式の関係があるので，温度を用いた (1.43) 式で表す。不可逆過程の効率は可逆過程の効率より小さいのだから

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.47}$$

と書ける。ただし，等号は可逆過程のときにも成り立つように一般化しておいた。この不等式 (1.47) 式から

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{1.48}$$

を得る。これを**クラウジウスの不等式**という。

問8 クラウジウスの表現とトムソンの表現は同じであることを示せ。

問9　高熱源は 300°C であり，低熱源は 30°C　である。この両熱源間で運転する機関の最大効率はいくらか求めよ。

1.1.9　可逆過程でのエントロピー

可逆過程では (1.45) 式から $\frac{Q}{T}$ なる物理量が重要であった。そこで，可逆過程の例として図1.6のカルノーサイクルを考える。まず，状態Aから状態Bへの等温膨張で温度 T_1 の高

温の熱源から熱 Q_1 を得ている。このとき系のエントロピー S が

$$\frac{Q_1}{T_1} \tag{1.49}$$

だけ増加したと定義する。また，状態 B から状態 C と状態 D から状態 A の変化は熱の出入りのない断熱変化なので系のエントロピーは変わらない。状態 C から状態 D への変化は温度が T_2 の低熱源に Q_2 の熱を放出しているのだから，系のエントロピー S は，今度は

$$\frac{Q_2}{T_2} \tag{1.50}$$

だけ減少したという。したがって，可逆過程であるカルノーサイクルを一巡した後では，(1.45) 式より系のエントロピーの増減は無いことになる。

エントロピーの基準値は適当に決めることができる。例えば，1 モルの理想気体の 0°C, 1 気圧の状態を基準値とする。これが嫌なら，状態 A でもよいし他のどの状態を基準値に選んでもよい。図 1.6 のカルノーサイクルの状態 A, B, C, D は基準値から可逆過程での等温変化によって変わったとする。このとき系の増加したエントロピーを，それぞれ，S_A, S_B, S_C, S_D とし，これを各状態での系のエントロピーと呼ぶ。もし，どれかの状態での系のエントロピーが負になっていれば，そこではエントロピーは増加でなく減少している。実際には，個々の状態のエントロピーよりも状態の変化に伴うエントロピーの差が大切である。状態 B と状態 A のエントロピーの差を与える (1.49) 式は

$$S_B - S_A = \frac{Q_1}{T_1} \tag{1.51}$$

である。

ここでカルノーサイクルから離れて，**図 1.7** に示す可逆過程ではあるけれど，状態 A から状態 B まで温度にバラツキのある n 個の熱源が取り付けられているとする。その i 番目の熱源から得る熱を $\mathrm{d}Q_i$(熱を取り入れるときは $\mathrm{d}Q_i > 0$，熱を放出するときは $\mathrm{d}Q_i < 0$ ととることにする)，温度を T_i とする[4)]。状態 B と状態 A のエントロピーの差は，状態の変化を各熱源ごとに分けてから各状態間のエントロピーの増減を状態 A から状態 B まで次の式で示すように足し上げるとよい。

$$S_B - S_A = \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{d}Q_i}{T_i} \tag{1.52}$$

もし無数に多くの温度の異なる熱源があるときには

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{1.53}$$

で定義するエントロピーの変化量 $\mathrm{d}S$ を A から B まで経路積分をして，エントロピーの差

$$S_B - S_A = \int_A^B \mathrm{d}S = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{1.54}$$

4) 熱源の温度が T_i であるが，準静的な可逆過程なので気体の温度もまた T_i である。

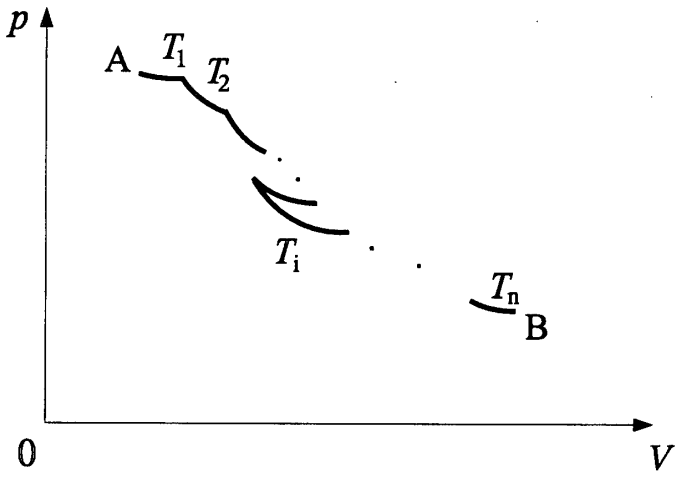


図 1.7 可逆過程で状態 A から状態 B まで n 個の熱源から熱の出し入れがある場合。

を与える。可逆過程なので，当然ながら (1.54) 式の右辺は積分の経路によらない。

一方，可逆過程における断熱変化では，熱の出入りがないのだから

$$\mathrm{d}S = 0 \tag{1.55}$$

となり，エントロピーの変化はない。

問 10　熱力学の第 1 法則と (1.53) 式を使って，理想気体のエントロピーの変化を T と p で書け。

1.1.10　不可逆過程とエントロピー増大の原理

最初，不可逆過程により状態 A から状態 B に変化させる。不可逆過程は経路による。**図 1.8** はその経路の 1 つを図示したものである。また，状態 B から状態 A には可逆過程により元の状態 A に戻す。このように一巡させた後の系のエントロピーは (1.48) 式のクラウジウスの不等式で見たように，不可逆過程が含まれるから負になる。

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{A,\ irrev}^{B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} + \int_{B,\ rev}^{A} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0 \tag{1.56}$$

ここでは熱源から出入りした熱と摩擦等によって系に入る熱があるが，摩擦等による熱は不可逆であって，最初と最後の状態だけでは決まらないで経路による。すなわち，全微分ではないので，(1.56) 式では $\mathrm{d}'Q$ と記した。

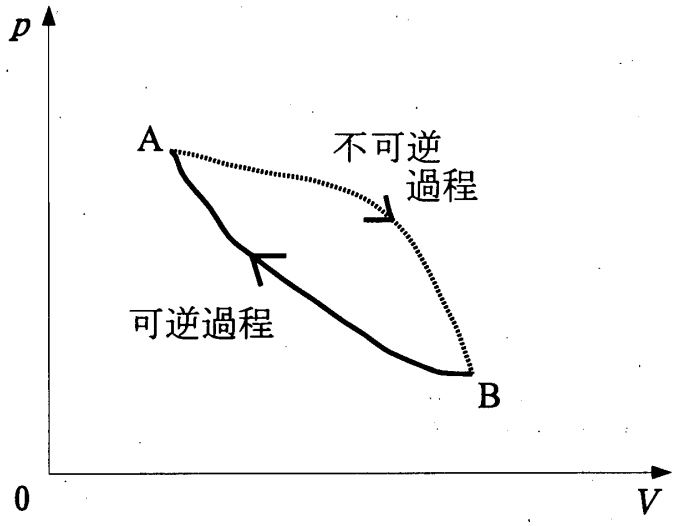


図 1.8 図の経路を通って不可逆過程で状態 A から状態 B まで変化させる。
可逆過程により状態 B から状態 A に戻るサイクル。

さて，(1.56) 式の可逆過程による状態の変化は (1.54) 式を用いて

$$\int_{B,\ rev}^{A} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S_A - S_B \tag{1.57}$$

と系の状態のエントロピーの差によって書くことができる。したがって，(1.57) 式を代入して，(1.56) 式の不可逆過程の積分項は

$$\int_{A,\ irrev}^{B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} < S_B - S_A \tag{1.58}$$

で制限することができる。この (1.58) 式は (1.54) 式より微小変化に対しても，不等式

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} < \mathrm{d}S \tag{1.59}$$

で与えることができる。この式から「**不可逆過程による $\frac{\mathrm{d}'Q}{T}$ の総和は，その間の系のエントロピーの変化 (増大) より小さい。**」ことが分かる。クラウジウスの不等式は熱力学の第 2 法則の結果であったのだから，(1.59) 式は熱力学の第 2 法則を数式化した 1 つの表現であると考えてよいことになる。

次に，状態 A から状態 B への変化が断熱過程であるとしよう。このときは (1.59) 式の左辺は正の量のみであるから[5]，一般に

$$\mathrm{d}S \geq 0 \tag{1.60}$$

5) 熱源は無いので，熱源との熱のやり取りはない。しかし，摩擦等による発熱では熱は系に一方的に入ることがある。

がいえる。ここで(1.60)式で等号が成り立つのは，(1.55)式で示した可逆過程のときである。ここでまた，次のことが言える。**「断熱の不可逆過程の場合には，系のエントロピーは必ず増大する。エントロピーの増大が無いのは可逆過程の場合だけであって，エントロピーが減少することはない。」** これを**エントロピー増大の原理**という。これもまた，熱力学の第2法則の1つの表現である。

エントロピーの増大と不可逆過程の例として，理想気体の断熱自由膨張を計算してみる。**図1.9**に示す断熱材で包まれた容積 V_T の容器には，最初間仕切りがされていて，Aの部分

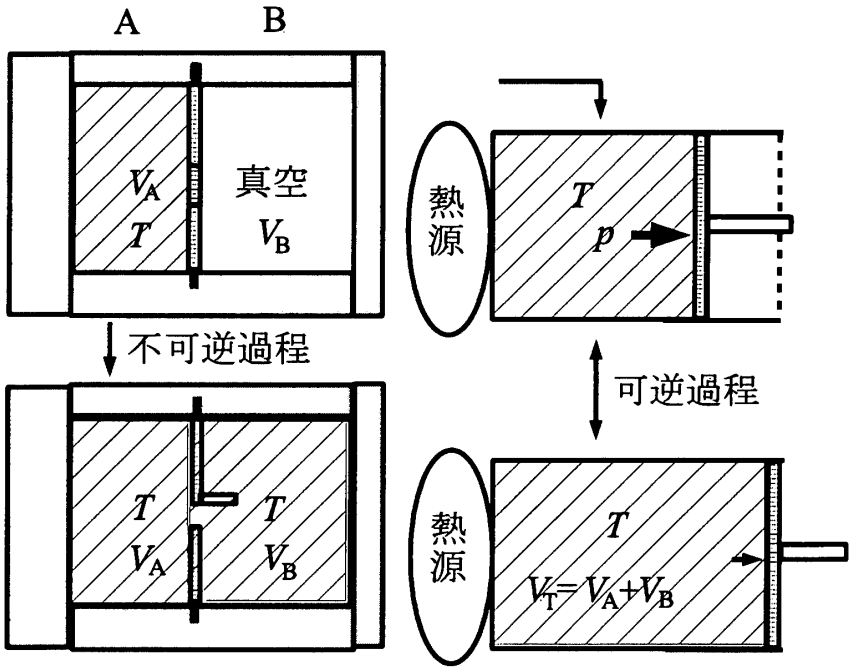


図1.9 理想気体の断熱自由膨張による拡散。図で断熱自由膨張は不可逆過程である。そこで，右側の図に示すように断熱材を取り除き，同じ始状態から温度 T の熱源により準静的に等温膨張させ気体の拡散後の状態と同じ状態(温度 T，体積 $V_T = V_A + V_B$)にする。

に1モルの理想気体が温度 T のもと V_A 入っているとする。Bの部分は容積が V_B の真空である。間仕切りを開けるのに理想気体に何ら影響を生じさせないとする。また，この間仕切の壁は留め具で固定されているが，留め具をはずすとピストンのように容器内を摩擦無しで動けるものとする。さて，留め具を閉めたまま間仕切りを壁を開けると，理想気体はBの部分にも拡散していく。これは不可逆過程である。このままでは $\mathrm{d}Q = 0$, $\mathrm{d}U = 0$ であるから，エントロピーの変化を求めるための計算ができない。そこで図1.8で示した様に，始状態から終状態までを可逆過程により到達する別の経路を選んで変化させることにする。そうするには，断熱材と容器右端の壁を取り外してから間仕切り壁にピストンの棒を取り付ける。

留め具をはずすと間仕切り壁はそのままピストンになる (図 1.9 の右の部分を参照)。この装置を温度 T の熱源の中に入れる。容器内の理想気体を等温膨張させて体積が $V_T = V_A + V_B$ になったところでやめる。こうすると，不可逆過程で断熱自由膨張させた後と同じ終状態になる。

この系の最初のエントロピーを S_1 理想気体が拡散した後のエントロピーを S_2 とする。可逆過程のエントロピーの変化を与える (1.54) 式を使って

$$S_2 - S_1 = \int_{V_A}^{V_T} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{1.61}$$

となる。ここで熱力学の第 1 法則 (1.8) 式 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}V = 0$ (内部エネルギーは変化しない) と理想気体の状態方程式 (1.3) 式 $pV = RT$ を使うと，(1.61) 式は

$$S_2 - S_1 = R\int_{V_A}^{V_T} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = R\log\frac{V_T}{V_A} \tag{1.62}$$

となる。理想気体の体積は明らかに $V_T > V_A$ に増加しているから，$S_2 > S_1$ となりエントロピーは増大している。

断熱過程におけるエントロピー増大のもう 1 つの例として，外との熱の出入りのない断熱状態での水とお湯の混合を考える。いま，2ℓ 入りの完全に断熱された魔法瓶に 77°C のお湯 1ℓ が入っている。この魔法瓶の中に 17°C の水 1ℓ を混ぜると，47°C のぬるめのお湯が 2ℓ できる。この場合のエントロピーの変化を求めてみる。まず，エントロピーの基準はどこでもよかったので，これを 17°C の水 1ℓ の状態に選ぶ。1ℓ の水の熱 (Q) と温度 (T) の間には，水の比熱を $c = 1$ とすれば

$$Q = 1000cT = 1000T \tag{1.63}$$

の関係がある。最初の状態でのエントロピーは，水のエントロピー $S_{水} = 0$ J/K とお湯のエントロピー

$$S_{湯} = 1000\int_{290}^{350} \frac{\mathrm{d}T}{T} = 1000\log\frac{350}{290} = 188\mathrm{cal/K} = 7.9\times10^2\mathrm{J/K} \tag{1.64}$$

の和 $S_{水} + S_{湯} = 7.9\times10^2$ J/K である。一方，お湯に水を混ぜた後の 2ℓ のぬるめのお湯のエントロピーは

$$S_{混} = 2000\int_{290}^{320} \frac{\mathrm{d}T}{T} = 2000\log\frac{320}{290} = 197\mathrm{cal/K} = 8.3\times10^2\mathrm{J/K} \tag{1.65}$$

になる。したがって，お湯と水を混ぜる前と混ぜた後のエントロピーは，混ぜた後のほうがエントロピーが大きい。この変化は断熱過程における不可逆変化であるから，お湯と水を混ぜた後のぬるめのお湯のエントロピーが増大したことは明らかであろう。

エントロピー増大といっても分かりにくい概念であろう。そこで不可逆過程における気体の状態の変化をアボガドロ数程の個数の気体分子の運動で考えてみよう。図 1.9 の間仕切り壁の開いた状態では気体分子は容器 A, B のどちらへも行き来できる。このとき容器 A の部

分だけに気体分子が集まっている確率はゼロではないといえ，きわめて低いであろう。逆に，容器Aにも容器Bにも気体分子が同じ密度で存在する確率がもっとも高い。このように確率の高い状態が実際に実現される状態と考えると，確率の高さとエントロピーの大きさには関連がある。また，容器Aの部分にだけ気体分子が集まる秩序ある状態より，容器Aにも容器Bにも気体分子が等しく存在する無秩序状態へ進むのが自然の成り行きとも考えられる。無秩序さの度合いが進む例として，各自の机の上が日々乱雑になっていく様子からも理解できるであろう。このように物理現象以外の社会現象に当てはめると，エントロピー増大の意味が分かった気になるかもしれない。

問11　100ccの水が1気圧のもと，100°Cで水蒸気になる。このときのエントロピーの変化を求めよ。ただし，水の気化熱を540 cal/gとする。

問12 1気圧のもと，0°Cの氷1 kgを溶かし，沸騰させ100°Cの水蒸気にした。この間どれだけの熱を必要としたか？また，エントロピーの変化はいくらか求めよ。ただし，氷の融解熱を 0.334×10^6 J/K，水の気化熱を　2.255×10^6 J/Kとする。

問13　1モルの理想気体を作業物質とした，カルノーサイクルの過程IIの断熱膨張では，エントロピーの変化がゼロであることを示せ。

1.2　自由エネルギーと熱力学の応用

1.2.1　ヘルムホルツの自由エネルギー

まず，可逆過程で気体の温度Tが，状態の変化に際し一定である等温変化の場合を考える。最初に，気体が外から$\mathrm{d}Q$の熱を得ると，熱力学の第1法則(1.8)式から，これは気体のする仕事$p\mathrm{d}V$と内部エネルギーの増加$\mathrm{d}U$に使われる。

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \tag{1.66}$$

一方，可逆過程であるから気体の得た熱$\mathrm{d}Q$とエントロピーの変化$\mathrm{d}S$の間には(1.53)式より

$$\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S \tag{1.67}$$

が成り立つ。ここで，(1.66-67)式から$\mathrm{d}Q$を消去して，等温変化($\mathrm{d}T = 0$)を仮定すると

$$p\mathrm{d}V = -\mathrm{d}(U - TS) \tag{1.68}$$

を得る。ここで，$F = U - TS$と定義し，Fをヘルムホルツの自由エネルギーという。可逆過程で等温変化の場合には，気体のする仕事に使えるのは，内部エネルギーの全てではなくて，TS分差し引いたヘルムホルツの自由エネルギーFだけである。一方，断熱過程では(1.66)式から内部エネルギーの全てを気体のする仕事に使うことができる。

ヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ から出発する。準静的変化 (等温変化は仮定しない) をさせると，$F = U - TS$ の両辺の全微分をとって

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S \tag{1.69}$$

を得る。ここで (1.66-67) 式を使うと

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \tag{1.70}$$

となる。さて，F を体積 V と温度 T の関数とすると，F の全微分は (1.11) 式より

$$\mathrm{d}F(V,\ T) = \left.\frac{\partial F(V,\ T)}{\partial V}\right|_T \mathrm{d}V + \left.\frac{\partial F(V,\ T)}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T \tag{1.71}$$

と書ける。この (1.70-71) 式から

$$-p = \left.\frac{\partial F(V,\ T)}{\partial V}\right|_T, \qquad -S = \left.\frac{\partial F(V,\ T)}{\partial T}\right|_V \tag{1.72}$$

を得る。(1.72) 式の第 1 の式の両辺を V を一定にして，T で偏導関数をとった式と第 2 の式の両辺を T を一定にして，V で偏導関数をとった式を求めておく。2 階の偏導関数は偏導関数をとる順序にはよらないので，結局

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \tag{1.73}$$

の関係が得られる。

次に，等温等積変化を仮定すると，(1.70) 式は

$$\mathrm{d}F = 0 \tag{1.74}$$

となる。これは等温等積変化における熱平衡の条件である。

最後に，不可逆過程での等温変化を考える。このときは (1.67) 式と熱力学の第 1 法則から，次の不等式を得る。

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S < -\mathrm{d}'W \tag{1.75}$$

ここで，気体のする仕事は，一般に全微分ではなく，途中の経路によるので，$\mathrm{d}'W$ と書いた。等温変化であれば (1.75) 式はヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$ を用いて

$$-\mathrm{d}F > \mathrm{d}'W \tag{1.76}$$

と書き直すことができる。これから**不可逆過程で等温変化をさせると，気体がする仕事はヘルムホルツの自由エネルギーの減少分より小さくなる**ことが分かる。

1.2.2　ギブスの自由エネルギー

ヘルムホルツの自由エネルギーは等温等圧変化における熱平衡条件や気体のする仕事の上限について論じている。ここでは温度と圧力が一定の条件下での変化を見ることにする。このような変化は固相，液相，気相の間の熱平衡や化学平衡を考える際に重要である。気体のする体積変化を伴う仕事 $p\mathrm{d}V$ の他に，体積変化を伴わない仕事 $\mathrm{d}W$ があったとする。熱力学の第1法則と (1.67) 式から，これは

$$\mathrm{d}W = -\mathrm{d}U - p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{1.77}$$

と書ける。更に，等温 $\mathrm{d}T = 0$，等圧 $\mathrm{d}p = 0$ 変化を仮定すると，(1.77) 式は

$$\mathrm{d}W = -\mathrm{d}(U + pV - TS) \equiv -\mathrm{d}G \tag{1.78}$$

となる。ここに定義した，$G = U + pV - TS$ **をギブスの自由エネルギーという。等温等圧変化では，(1.78) 式からギブスの自由エネルギーの減少分が体積変化を伴わない仕事に利用できる。**

ギブスの自由エネルギー G の全微分をとった (1.78) 式は

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S \tag{1.79}$$

となる。熱力学の第1法則と (1.53) 式を使うことによって，(1.79) 式は

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{1.80}$$

と書ける。したがって，**可逆過程での等温等圧変化では (1.80) 式より** $\mathrm{d}G = 0$ **となり，平衡条件を与える条件となる。不可逆過程では** $\mathrm{d}G < 0$ **が得られる。不可逆過程での等温等圧変化では，ギブスの自由エネルギーは減少する。これは** G **の極小値が平衡状態であるともいえる。**

ギブスの自由エネルギー G を T と p の関数として，$G(T,\ p)$ の全微分は

$$\mathrm{d}G(T,\ p) = \left.\frac{\partial G(T,\ p)}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial G(T,\ p)}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \tag{1.81}$$

となる。したがって，(1.80-81) 式より

$$S = -\left.\frac{\partial G(T,\ p)}{\partial T}\right|_p, \qquad V = \left.\frac{\partial G(T,\ p)}{\partial p}\right|_T \tag{1.82}$$

が得られる。(1.82) 式の最初の式を p で，最後の式を T で偏導関数をとって

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = -\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \tag{1.83}$$

の関係が導かれる。

水は通常1気圧のもと100°Cで，水(液相)と水蒸気(気相)が共存する。気圧が変わると共存状態の温度も変わる。あるいは，共存状態の圧力は温度によって決まるといってもよい。これを**クラウジウス-クラペイロンの式**という。この式をギブスの自由エネルギーによって説明しよう。水1gの体積を v_ℓ，エントロピーを s_ℓ，ギブスの自由エネルギーを G_ℓ とし，水蒸気1gの体積を v_g，エントロピーを s_g，ギブスの自由エネルギーを G_g とする。水と水蒸気の共存する平衡状態では $\mathrm{d}G_\ell = \mathrm{d}G_g$ である。したがって(1.80)式から

$$v_g \mathrm{d}p - s_g \mathrm{d}T = v_\ell \mathrm{d}p - s_\ell \mathrm{d}T \tag{1.84}$$

が得られる。これは

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s_g - s_\ell}{v_g - v_\ell} \tag{1.85}$$

と書き直すことができる。(1.85)式の右辺の分数中の分子は水蒸気と水のエントロピーの差であるが，(1.67)式から，このエントロピーの差は水が水蒸気に相が変わるのに必要な熱(気化熱)を温度 T で割った量で置き換えることができる。水1gあたりの気化熱を q とすれば(1.85)式は

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{q}{T(v_g - v_\ell)} \tag{1.86}$$

で与えられる。この(1.86)式をクラウジウス-クラペイロンの式という。一般に $v_g - v_\ell > 0$ であるから，高い山の上では気圧が低いため，水と水蒸気の共存する温度も低くなる。

クラウジウス-クラペイロンの式は固体から液体に相が変わるときにも使える。通常1気圧では氷は0°Cで融け始める。このとき圧力を上げると氷の融点の温度が下がることが知られている。クラウジウス-クラペイロンの式(1.86)式を書き直して

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{T(v_\ell - v_s)}{q} \tag{1.87}$$

とする。この(1.87)式に1kgの氷の体積 ($v_s = 1.091 \times 10^{-3}\mathrm{m}^3$)，氷の融解熱 ($q = 0.334 \times 10^6\mathrm{J/kg}$)，0°C(273 K)，1気圧 ($1.0133\times10^5\mathrm{N/m}^2$) の数値を代入すると，(1.87)式から

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = -0.0075 \tag{1.88}$$

を得る。0°C，1気圧の状態から圧力を1気圧ほど高めると，氷の融点は0.0075°C下がる。

問14　ファン・デル・ワールスの状態方程式で1）気相と液相が相転移する臨界の温度 T_C，体積 V_C，圧力 p_C を求めよ。2）気相と液相が共存する圧力の値は図1.2で S_1 と S_2 の面積が等しくなる点Aと点Bを結ぶ点線の値であることを示せ。

1.2.3　エンタルピー

理想気体の内部エネルギーは温度のみで決まり，体積によらないことを(1.28)式で見た。この(1.28)式を**ジュール-トムソンの法則**という。このことを念頭において，**図1.10**で示す

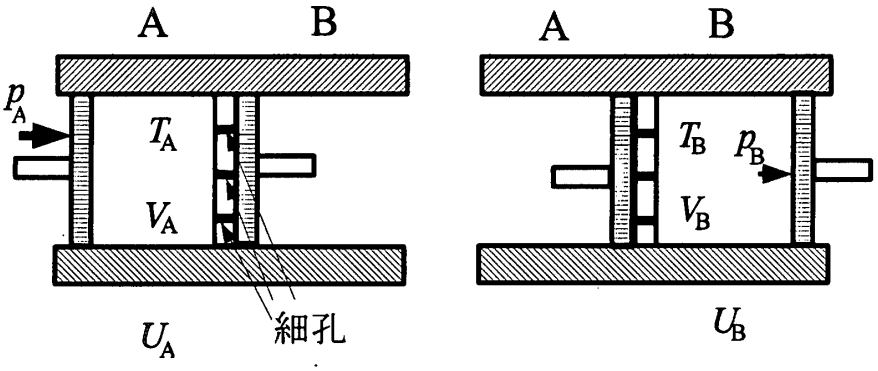


図 1.10　最初は左に図示したように理想気体を断熱容器の A に入れる。容器の B 部分のピストンは細孔のある仕切り板に接している。容器 A のピストンを一定の圧力で押し込み，細い孔を通して気体を容器 B の部分に移す。最後に A のピストンを押し切った右の図の状態で終える。

ように，2 つのピストンを持つ断熱材で覆われた容器が，いくつかの細い孔のある仕切り板で区切られている。最初に容器 B の部分は仕切り板に接するまで押し込んでおく。容器 A の部分に 1 モルの理想気体を入れる。このときの理想気体の内部エネルギー U_A，体積 V_A，圧力 p_A，温度 T_A とする。圧力を p_A に保ったまま，容器 A のピストンを仕切り板に接するまで押し込む。この間に気体は細い孔を通して容器 B に流れ込むが，このとき気体が容器 B のピストンを押す圧力を一定値 p_B に保っておく。容器 A の気体が全て容器 B に流れ込んだ後の気体の内部エネルギー U_B，体積 V_B，温度 T_A とする。不可逆過程であるからエントロピーは増大する。断熱過程に対しての熱力学の第 1 法則は，当然成り立つ。

$$0 = (U_B - U_A) + (p_B V_B - p_A V_A) \tag{1.89}$$

理想気体の定積モル比熱を C_V とおき，ジュール-トムソンの法則および理想気体の状態方程式を (1.89) 式に代入すると

$$C_V(T_A - T_B) = R(T_B - T_A) \tag{1.90}$$

を得る。これより $T_A = T_B$ がいえるから理想気体では温度が変わらない。

次に，実在気体を考えると，内部エネルギーは温度のみならず，体積にも依存する。しかし，(1.89) 式より

$$H = U(T,\ V) + pV \tag{1.91}$$

で定義されるエンタルピー H はこの実験中つねに一定になっている。すなわち，エンタルピーは保存する。一般に細い孔を通して高圧の気体を定圧側に流すと，定圧側の気体の温度

が下がる例を身近に見かけるであろう (ジュール-トムソン効果[6])。

問 15　1 モルの理想気体では，$H = C_pT$ であることを示せ。

問 16　図 1.10 のジュール・トムソン過程の実験でエントロピーの変化はいくらか求めよ。この結果から，ジュール・トムソン過程は不可逆過程であることを示せ。
ヒント：エントロピー S を H と p の関数とする。

問 17　温度 T_1, 体積 V_1 と温度 T_2，体積 V_2 の理想気体が仕切り板で隔てられている。仕切り板を取って 2 つの理想気体を混ぜると，エントロピーの変化はどうなるか求めよ。

問 18　理想気体 1 モルを 273K の等温状態で 1 気圧から 3 気圧に圧縮した。この間のエントロピーの変化，エンタルピーの変化，ヘルムホルツの自由エネルギーの変化，ギブスの自由エネルギーの変化を求めよ。

熱力学で使う物理定数

1 気圧 (定義値) ..... $p_0 = 1.01325 \times 10^5$ N·m^{-2}
熱の仕事当量 (定義値) ..... $J = 4.18605$ J·cal^{-1}
理想気体の体積 (0°C, 1 気圧) ..... 1mol= $2.2413996(39) \times 10^{-2}$ m^3·mol^{-1}
アボガドロ定数 ..... $N_A = 6.02214199 \times 10^{23}$ mol^{-1}
気体定数 ..... $R = 8.314472$ J·K^{-1}·mol^{-1}
ボルツマン定数 ..... $k_B = 1.3806503(24) \times 10^{-23}$ J·K^{-1}

単位間の関係

1 in=0.0254 m　　1 eV=$1.602176462(63)\times10^{-19}$ J
0 °C=273.15 K　　1 A=1×10^{-10} m　　1 dyne=1×10^{-5} N

[6] 正確には高圧側の気体の温度による。常温では空気等の気体は温度が下がるが水素ガスは温度が上がる。気体ごとに与えられる逆転温度より高いと逆に温度が上がる。

第2章　気体分子運動論

2.1　気体分子運動序論

2.1.1　巨視的立場と微視的立場

いままでは気体の圧力，温度，熱といった気体をひとまとめにした巨視的立場からの議論であった。しかし，これらは，アボガドロ数程の集まりである個々の気体分子の運動の集合として微視的立場から示すことができる。すぐ後で見るように気体分子は容器内をある分布に基づいたさまざまな速度で動き回っている。その平均の運動エネルギーが内部エネルギーを与えている。また，容器の壁との衝突に伴う運動量の変化が気体の圧力を与える。しかし，このような気体分子の運動は，時間反転に対して不変である[1)]。すなわち，このままでは全てが可逆過程になってしまう。これを補うためには，新たな考察 (統計) を必要とする。例えば，図 1.9 で間仕切り板を開けた後で，再び容器 A の部分あるいは B の部分にのみ気体分子が集まることは，気体分子の運動の上からはあってもよいが，しかしそのような事象の生じる確率は極めて低い。逆に，容器 A にも B にも均等に拡散している確率がもっとも高い。このように巨視的立場で不可逆性を示す概念であったエントロピー増大の原理は，微視的立場では確率のより高い事象が生じることとして考えなければならない。

質量 m の気体分子が一辺 L の立方体の容器内にアボガドロ数 N_A 個入っているとしよう。**図 2.1** に示すように，立方体の各辺に沿って座標軸をとる。立方体の z 軸に垂直な $z = L$ の

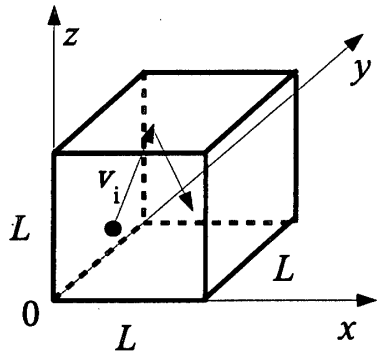


図 2.1　一辺が L の立方体に質量が m の気体分子が N_A 個入っている。

1) ニュートンの運動法則は時間を $t \to -t$ としても成り立つ。

面の面積は L^2 であり，この面に i 番目の気体分子が弾性衝突を繰り返していることに注目する。速度の z 成分を $v_{i,z}$ とすれば，衝突 1 回ごとの運動量変化の z 成分は $2mv_{i,z}$ であり，面への 1 秒間の衝突回数は $\dfrac{v_{i,z}}{2L}$ である。したがって，i 番目の粒子 1 個の単位時間当たりの運動量変化は

$$2mv_{i,z} \times \frac{v_{i,z}}{2L} = \frac{mv_{i,z}^2}{L} \tag{2.1}$$

になる。結局，N_A 個の気体分子によって上面の受ける圧力は (1.5) 式より

$$pL^2 = \frac{m}{L}\sum_{i=1}^{N_A} v_{i,z}^2 \tag{2.2}$$

である。立方体の体積を $L^3 = V$ とすれば，(2.2) 式は

$$pV = m\sum_{i=1}^{N_A} v_{i,z}^2 \tag{2.3}$$

と書ける。また，他の面の受ける圧力も同じであるから (2.2) 式と同様に

$$\sum_{i=1}^{N_A} v_{i,x}^2 = \sum_{i=1}^{N_A} v_{i,y}^2 = \sum_{i=1}^{N_A} v_{i,z}^2 \tag{2.4}$$

を得る。そこで，i 番目の気体分子の速さを v_i とすると (2.3) 式は (2.4) 式を用いて

$$pV = \frac{1}{3}m\sum_{i=1}^{N_A} v_i^2, \quad \left(\sum_{i=1}^{N_A} v_i^2 = \sum_{i=1}^{N_A} v_{i,x}^2 + \sum_{i=1}^{N_A} v_{i,y}^2 + \sum_{i=1}^{N_A} v_{i,z}^2\right) \tag{2.5}$$

となる。更に i 番目の気体分子の運動エネルギーを $\varepsilon_i = \dfrac{1}{2}mv_i^2$ と定義すると

$$pV = \frac{2}{3}\sum_{i=1}^{N_A} \varepsilon_i \tag{2.6}$$

と書くことができる。

さて，アボガドロ数個，すなわち，N_A 個の気体分子の平均の運動エネルギーは $<\varepsilon>= \dfrac{1}{N_A}\sum_{i=1}^{N_A} \varepsilon_i$ で与えられるから，(2.6) 式は $<\varepsilon>$ を用いて

$$pV = \frac{2}{3}N_A <\varepsilon> \tag{2.7}$$

となる。もし，この気体を理想気体と近似することができるのなら，(1.3) 式と (2.7) 式から気体分子の平均の運動エネルギーは

$$<\varepsilon>= \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T \tag{2.8}$$

である。この (2.8) 式の右辺に含まれる気体定数 R とアボガドロ数 N_A の比を k_B と定義する。このボルツマン定数といわれる k_B の値は $k_B = 1.3806503\times 10^{-23}\mathrm{J/K}$ である。いまの場合，気体分子の平均の運動エネルギー $<\varepsilon>$ は x, y, z 各成分の平均の運動エネルギーの和であり，かつ，各成分の平均の運動エネルギーは (2.4) 式よりみな等しい。結局，1 自由度につき平均の運動エネルギーは $\frac{1}{2}k_B t$ であるといえる (エネルギー等分配則)。

一方，気体分子の全運動エネルギーが，巨視的に見たときの気体の内部エネルギー U である。したがって，理想気体と見なせる気体では (2.6) と (1.3) 式から，内部エネルギーは温度のみの関数になる。

$$U = \frac{3}{2}RT \tag{2.9}$$

これから，気体の体積を一定にした定積熱容量 (いまは，定積モル比熱) は (2.9) 式から

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}R \tag{2.10}$$

であることが分かる。また，マイヤーの関係 (1.27) 式を使うと，(2.10) 式から定圧熱容量 (いまは，定圧モル比熱) は $C_P = \frac{5}{2}R$ で与えられる。これらの熱容量の比をとると $\gamma = \frac{5}{3}$ が導かれる。

問 19　(2.6) 式と (2.9) 式から $pV = \frac{2}{3}U$ を得る。この式を用いて，断熱過程では $pV^{\frac{5}{3}} =$ 一定になることを示せ。

2.1.2　速度分布関数

気体分子はどのような速さで動き回っているのだろうか？ 同じ速さで動き回っているのではなく，速いのから遅いのまである速さの分布を持って動き回っているであろう。いま，N 個の気体分子のうち，速度が $\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{i} + v_y\boldsymbol{j} + v_z\boldsymbol{k}$ と $\boldsymbol{v} + \mathrm{d}\boldsymbol{v}$ の間にある気体分子の個数 $\mathrm{d}N$ は

$$\mathrm{d}N = Nf(v_x,\ v_y,\ v_z) \times \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{2.11}$$

で与えられる。ここで，$f(v_x,\ v_y,\ v_z)$ は速度が $\boldsymbol{v}$ の気体分子の個数の比率である。すなわち，各速度成分のとりうる全ての範囲 $(-\infty,\ +\infty)$ で積分をすると

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_z f(v_x,\ v_y,\ v_z) = 1 \tag{2.12}$$

になる。これを分布関数 $f(v_x,\ v_y,\ v_z)$ が 1 に規格化されているという。

分布関数はどのような関数形になっているのかを見てみよう。まず，気体分子は座標軸 $(x,\ y,\ z)$ のどの方向にもよらずに，等方的に動き回っているであろう。また，理想気体と見なされる各気体分子は，他の気体分子の影響を受けずに独立に動いているであろう。したがって，これらから $f(v_x,\ v_y,\ v_z) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ と分解できる。また，分布関数 f は定

義から速さ v $(v>0)$ の関数であるから

$$f(v)=g(v_x)g(v_y)g(v_z) \tag{2.13}$$

と書くことができる。

この (2.13) 式の両辺の対数をとってから，v_x で両辺の偏導関数をとる。

$$\frac{\partial \log f(v)}{\partial v_x}=\frac{\partial \log g(v_x)}{\partial v_x}=\frac{\mathrm{d}\log g(v_x)}{\mathrm{d}v_x} \tag{2.14}$$

関数 $f(v)$ は v を通して v_x の関数になっているのだから，左辺の偏微分を

$$\frac{\partial}{\partial v_x}=\frac{\partial v}{\partial v_x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}=\frac{v_x}{v}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v} \tag{2.15}$$

と書き換える。この (2.15) 式を (2.14) 式の左辺に用いて，整理すると

$$\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\log f(v)=\frac{1}{v_x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v_x}\log g(v_x) \tag{2.16}$$

が得られる。さて，(2.16) 式の右辺は v_x のみの関数であるか，または定数であることは自明である。すると左辺もまた v_x のみの関数か定数でなければならない。ところが左辺は $v=\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}$ を通してのみ，v_x に依存する。もし，そうであるなら，左辺は v_y や v_z にも同時に依存することになり v_x のみの関数とすると矛盾が生じる。したがって，矛盾を生じないのは，(2.16) 式が定数に等しい場合のときだけである。以上の考察から

$$\frac{1}{v_x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v_x}\log g(v_x)=-a, \qquad (a:\text{定数，符号は後の都合上つけた}) \tag{2.17}$$

とおくことができる。

この常微分方程式の一般解は任意定数 A を含んだ

$$g(v_x)=Ae^{-\frac{1}{2}av_x^2} \tag{2.18}$$

である。更に，(2.18) 式は分布を与えているのだから，v_x の許される範囲，$(-\infty,\ +\infty)$ で v_x 積分をしたときに正で，かつ，有限でなければならない。そのためには，少なくとも上に凸の関数でなければならないから，$a>0$ が要求される。残りの $g(v_y)$ や $g(v_z)$ も同様に決まる。次に，任意定数の A や a を決めればよいのだが，その前にいくつかの定積分について調べておくことにする。

2.1.3 ガウス積分とマックスウエルの速度分布

まず，次の定積分 $I(>0)$ の値を求める。

$$I=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-x^2}\mathrm{d}x \tag{2.19}$$

この積分はちょっとした工夫をして解く。まず，次の I^2 積分の値を求める。

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x e^{-x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y e^{-y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y e^{-(x^2+y^2)} \tag{2.20}$$

ここで，円筒座標を $z=0$ の2次元面に適用し，デカルト座標からこの円筒座標への変数変換をする。この変換でのヤコビアンは r である。

$$x = r\cos\theta, \qquad y = r\sin\theta, \qquad \mathrm{d}x\mathrm{d}y = r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \tag{2.21}$$

結局，積分 I^2 は

$$I^2 = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta\, re^{-r^2} = 2\pi \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r\, re^{-r^2} \tag{2.22}$$

となる。残った積分は $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}e^{-r^2} = -2re^{-r^2}$ であることに注意して，$I^2 = \pi$ を得る。これより $I = \sqrt{\pi}$ を得る。ガウス積分に関する一般公式が求まる。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{2.23}$$

さて，a の関数 $F(a)$ を以下で定義する。

$$F(a) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{2.24}$$

これはまた，(2.23) 式から

$$F(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}\mathrm{d}x \tag{2.25}$$

でもある。(2.24-25) 式の両辺の a の1階の導関数から

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{2.26}$$

の関係が得られる。更に次々と a の導関数の階数を上げることにより，新たな定積分の公式が得られるであろう。

問 20　自然数を n としたとき，次の定積分を求めよ。

(1) $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n}e^{-ax^2}\mathrm{d}x$

(2) $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1}e^{-ax^2}\mathrm{d}x$

(3) $\displaystyle\int_{0}^{+\infty} x^{2n}e^{-ax^2}\mathrm{d}x$

(4) $\displaystyle\int_{0}^{+\infty} x^{2n+1}e^{-ax^2}\mathrm{d}x$

実際の分布関数に適用するには，(2.13) 式と (2.18) 式に規格化の条件 (2.12) 式を使い，更に (2.18) 式を (2.13) 式に代入した際に，係数 A^3 が得られるが，この A^3 を A と再定義すれば

$$A\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_z e^{-a(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}=A\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{3}{2}}=1 \tag{2.27}$$

を得る。また，速度の x 成分からの運動エネルギーは，1 自由度につき $\frac{1}{2}k_BT$ のエネルギー等分配側で与えられることを使うと

$$A\frac{m}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_z v_x^2 e^{-a(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}=\frac{m}{2}A\frac{1}{2a}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{3}{2}}=\frac{1}{2}k_BT \tag{2.28}$$

となる。この (2.27-28) 式を連立させて解けば

$$a=\frac{m}{2k_BT},\qquad A=\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{2.29}$$

が得られる。

結局，気体分子がアボガドロ数程度の個数である N 個あるときの速度分布は，(2.29) 式の結果より

$$\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}N\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}v_z e^{-\frac{m}{2k_BT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \tag{2.30}$$

で与えられる。これを**マックスウエルの速度分布**という。

マックスウエルの速度分布の関数中には，温度 T が含まれている。温度が低いときには容器内を動き回る速さの遅い気体分子の個数の分布が多く，速く動き回る気体分子の個数分布は小さい。逆に，温度が高くなると，動き回る速さの速い気体分子の個数の分布が増えることがわかる。

問 21　速さ v で動き回る気体分子の平均の速さ $<v>$ を (2.30) 式を用いて ($N=1$ とおいて) 求めよ。

問 22　速さ v で動き回る気体分子の速さの 2 乗の平均 $<v^2>$ を問 21 と同じく求めよ。$\sqrt{<v^2>}$ と $<v>$ を比較せよ。

2.1.4　微視的立場でのエントロピー増大

容積が V_A と V_B の 2 つの容器 A と B がコックを通してつながっている (**図 2.2**)。最初，コックを閉じた状態で容器 A に 1 モルの理想気体を入れておき，容器 B は真空とする。コックを開けると，気体は A→B に拡散し，容積が $V=V_A+V_B$ の容器内に均一に分布することが，確率的に一番高いであろうことがまずは予想される。

しかしながら，気体分子は2つの容器内を自由に動き回っているのだから，ある瞬間に，全ての気体分子が容器Aに偏った状態で分布することが，どの程度の確率で生じるかを見てみよう。これを見るために，気体分子の1個に印をつけることができたとしよう。この印のついた気体分子が容器Aで見つかる確率は，明らかに $\frac{V_A}{V}$ である。独立な事象であるから，

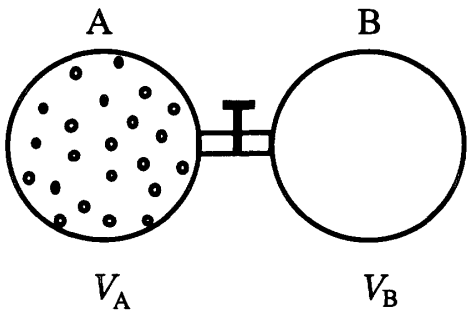


図 2.2 最初，容積 V_A の容器Aには気体分子が N_A 個入っている。容積 V_B の容器Bは真空である。

全ての気体分子が容器Aで見つかる確率 W_A は N_A をアボガドロ数，容器AとB内で気体分子が均一になった最初の確率を W とすれば

$$\frac{W_A}{W} = \left(\frac{V_A}{V}\right)^{N_A} \tag{2.31}$$

になる。この関係式を (1.62) 式に代入して[2] エントロピーの差を

$$S_1 - S_2 = R\log\left(\frac{W_A}{W}\right)^{\frac{1}{N_A}} = \frac{R}{N_A}\log\frac{W_A}{W} = k_B\log\frac{W_A}{W} \tag{2.32}$$

と確率で表すことができる。さて，(2.31) 式で全ての気体分子が容器Aで見つかる確率はきわめて低い ($\frac{W_A}{W} << 1$) ことを考えると，この状態になるためには (2.32) 式でエントロピーが大きく減少する向きに状態の変化がおきると考えなければならない。結論として，容器AとB内に気体分子が均一に拡散し分布するとした確率的に最も実現する状態以外では，エントロピーは減少してしまう。

熱力学の第2法則から帰結されるエントロピー増大の原理は，気体分子運動論の微視的な立場から見ると，**実現確率の最も高い状態が気体分子のとりうる状態である**ということができる。

[2] いまは，気体分子の動き回る最初の体積 V から最後の体積 V_A に集まる場合である。

問題の解答

第1章　熱力学

問 1　$mgh = 980$ joule　$980/4.186cal = 234$ cal より $\Delta T = 234/10000 = 0.234°\mathrm{C}$

問 2　$pV = 2.5RT$　等温圧縮前の圧力 p_1，体積 V_1，圧縮後は p_2，V_2 とすれば，$p_1V_1 = p_2V_2$ より，仕事は

$$\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = 2.5RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}\mathrm{d}V$$

$$= 2.5RT\log\frac{V_1}{V_2} = 2.5RT\log\frac{p_2}{p_1}$$

$= 2.5RT\log 5 = 4.02RT$ になる。

問 3

(1)$\mathrm{grad}\phi(x,y,z) = (6x+2y-2z^2)\boldsymbol{i} + (2x+3y^2-10yz)\boldsymbol{j} - (5y^2+6xz^2)\boldsymbol{k}$

(2)$\mathrm{grad}\phi(x,y,z) = 4(xy-xy^2)\boldsymbol{i} + 2(x^2-2x^2y)\boldsymbol{j}$

問 4　理想気体の熱する前の温度 T_1，体積 V_1，熱した後のそれらを T_2，V_2 とする。　$pV_1 = RT_1$，$pV_2 = RT_2$　より $p(V_2-V_1) = R(T_2-T_1)$ である。等圧モル比熱を C_P とすれば，$Q = C_P(T_2-T_1)$，$W = p(V_2-V_1) = R(T_2-T_1)$ より

$$\frac{Q}{W} = \frac{C_P}{R} = \frac{C_P}{C_P-C_V} = \frac{\gamma}{\gamma-1}$$

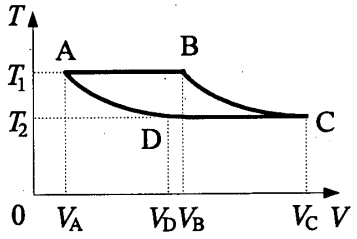
$= 2.5$ となる。

問 5　理想気体の体積膨張率を β とすると，$\beta\Delta T = \dfrac{\Delta V}{V}$ である。膨張前後の状態方程式，$pV = RT$ および $p(V+\Delta V) = R(T+\Delta T)$ より $\dfrac{\Delta V}{V} = \dfrac{R}{p}\dfrac{\Delta T}{V} = \dfrac{\Delta T}{T}$ となり，$\beta = \dfrac{1}{T}$ が示される。

問 6

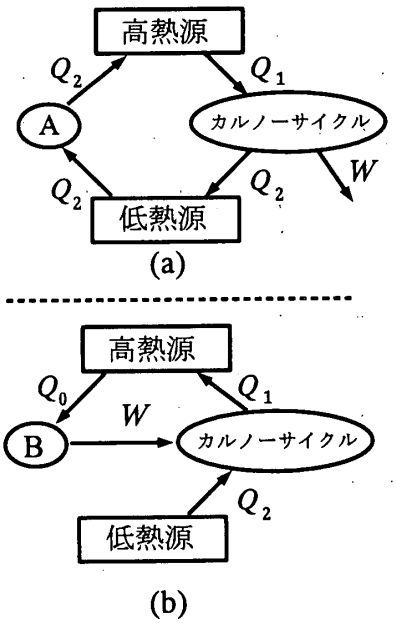
問 7　(1.4) 式より

$p = \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$ これを T_1 ＝一定で等温膨張させると，実在気体のする仕事 W は $W = \displaystyle\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ に代入して



$W = RT_1\log\dfrac{V_2-b}{V_1-b} + a\left(\dfrac{1}{V_2}-\dfrac{1}{V_1}\right)$ となる。

問 8　クラウジウスの表現に反する熱



機関 A が存在する。

1) 図 (a) のように，まずカルノーサイクルを順方向に運転する。このとき，高熱源から熱 Q_1 を得て，仕事 W を外にしてから低熱源に熱 Q_2 を出す。

2) 熱機関 A を逆方向に運転する。このとき，低熱源から熱 Q_2 を得て，この熱を高熱源に出す。

一巡させると，トータルとして，高熱源から得た熱 $Q_1 - Q_2$ を全部仕事に使った

といえる。これはトムソンの表現に反する。

トムソンの表現に反する熱機関Bが存在する。

1) 図(b)のように熱機関Bを運転して，高熱源から得た全ての熱 Q_0 で仕事 W をして，カルノーサイクルを逆方向に運転する。

2) カルノーサイクルは低熱源から Q_2 の熱を得，さらに仕事 W を外からされて，高熱源に熱 Q_1 を出す。

$Q_0 = W$,　$W + Q_2 = Q_1$ より，高熱源は $Q_1 - Q_0 = Q_2$ の熱を得たことになる。これはクラウジウスの表現に反する。

2つの表現の片方を否定すると，他方の表現と矛盾する結果になる。証明終わり

問 9　カルノーサイクルが最大効率を与える。

$$\frac{(300+273)-(30+273)}{(300+273)} = \frac{270}{573} = 0.471$$

問 10　(1.28) 式と (1.53) 式からエントロピー変化 $\mathrm{d}S$ は

$\mathrm{d}S = C_V \dfrac{\mathrm{d}T}{T} + \dfrac{p}{T}\mathrm{d}V$ となる。これに状態方程式 $pV = RT$ を代入すると，$\mathrm{d}S = C_V \dfrac{\mathrm{d}T}{T} + R\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$ になる。$V = R\dfrac{T}{p}$ の両辺の全微分から $\dfrac{\mathrm{d}V}{V} = \dfrac{\mathrm{d}T}{T} - \dfrac{\mathrm{d}p}{p}$ を得る。一方，$C_V = C_P - R$ であるから，これらをエントロピーの変化に代入して $\mathrm{d}S = C_P \dfrac{\mathrm{d}T}{T} - R\dfrac{\mathrm{d}p}{p}$ と表せる。

問 11　エントロピーの変化は水全体の気化熱を温度 (273+100) で割ればよい。

$$\mathrm{d}S = \frac{540 \times 100}{273+100} = 145 \text{ cal/K}$$

問 12 (1) 氷 → 水 0.334×10^6J

エントロピーの変化 $\Delta S_1 = \dfrac{0.334 \times 10^6}{273}$

$= 1.223 \times 10^3$J/K

(2) 0°C の水 →100°C の水 4.186×10^5J

エントロピーの変化

$$\Delta S_2 = 4.186 \times 10^3 \int_{273}^{373} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$= 1.306 \times 10^3$J/K

(3)　100° の水 →　100°C の水蒸気 2.255×10^6J

エントロピーの変化 $\Delta S_3 = \dfrac{2.255 \times 10^6}{373}$

$= 1.223 \times 10^3$J/K

合計して必要な熱 3.008×10^6J　エントロピーの変化 8.575×10^3J/K

問 13　問 10 よりエントロピーの変化 $\mathrm{d}S = C_V \dfrac{\mathrm{d}T}{T} + R\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$ をカルノーサイクルの II の断熱過程に適用し，積分をする。この B→C 間のエントロピーの変化を $S_{B\to C}$ とおく。

$$\begin{aligned} S_{B\to C} &= C_V \log\frac{T_2}{T_1} + R\log\frac{V_C}{V_B} \\ &= C_V \log\frac{T_2}{T_1} + (\gamma-1)C_V \log\frac{V_C}{V_D} \\ &= C_V \log\frac{T_2}{T_1} + C_V \log\left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \\ &= C_V \log\frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_1 V_B^{\gamma-1}} \end{aligned}$$

(1.33) 式から $S_{B\to C} = 0$ となる。

問 14　ファン・デル・ワールスの状態方程式 (1.4) 式は $T = T_C$ で極大値や極小値を持たないし，凹凸も持たない。即ち停留値 (p_C, V_C, T_C) を持つ曲線である。1モルの理想気体

$p = \dfrac{-a}{V^2} + \dfrac{RT}{V-b} \cdots (1)$ に対して，停留値の条件から

$$\left.\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right|_{停} = \frac{2a}{V_C^3} - \frac{RT_C}{(V_C-b)^3} = 0$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}V^2}\right|_{停} = \frac{-6a}{V_C^4} + \frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} = 0$$

$V_C = 3b$,　$T_C = \dfrac{8a}{27bR}$ を得る。これらの値を (1) に代入して，$p_C = \dfrac{a}{27b^2}$ になる。$T < T_C$ では状態方程式は $p = O(V^{-3})$ の関数であるから，極大値と極小値を両方持つ。化学ポテンシャル μ を定義する。

N 個の粒子からなるギブスの自由エネルギー $G(p,T,N)$ に対して

$\mu(p,T)=\left.\dfrac{\partial G(p,T,N)}{\partial N}\right|_{T,p}$ （T と p の両方を一定にする） を化学ポテンシャルという。これから

$G(p,T,N)=N\mu(p,T)$ が得られる。ファン・デル・ワールスの状態方程式を図示した図 1.2 に於いて，A から B の間では気相と液相が共存している。このとき，気相には N_g 個の，液相には N_ℓ 個の粒子があるとしよう。$N=N_g+N_\ell$ は常に一定である。さらに，気相と液相の化学ポテンシャルを，それぞれ，$\mu_g(p,T)$，$\mu_\ell(p,T)$ とするとギブスの自由エネルギーは

$G=N_g\mu_g(p,T)+N_\ell\mu_\ell(p,T)$

$=N_g\mu_g(p,T)+(N-N_g)\mu_\ell(p,T)$ と書ける。平衡条件は G が極小値をとるときであるから

$$\left.\frac{\partial G(p,T,N)}{\partial N_G}\right|_{p,T}$$

$$=\mu_g(p,T)-\mu_\ell(p,T)=0$$

より $\mu_g(p,T)=\mu_\ell(p,T)$ となる。図 1.2 の破線に沿って相転移が生じたとする。A 点，B 点でのギブスの自由エネルギーを，それぞれ，$G_A(p,T)$，$G_B(p,T)$ と定義する。A 点は全て気相にあり，B 点は液相にあるから $G_A(p,T)=N\mu_g$，　$G_B(p,T)=N\mu_\ell$ がいえる。ところが，$\mu_g=\mu_\ell$ であったから，$G_A(p,T)=G_B(p,T)$ になる。さて，ヘルムホルツの自由エネルギー F を使って，ギブスの自由エネルギーは $G=F+pV$ と書ける。したがって A 点と B 点でのギブスの自由エネルギーが等しいことから

$F_A(p,T)+pV_g=F_B(p,T)+pV_\ell$ となり，この式を

$F_B(p,T)-F_A(p,T)=p(V_g-V_\ell)$ と書き直す。一方，図 1.2 の実曲線 A から B に沿って，等温過程におけるヘルムホルツの自由エネルギーの変化は (1.70) 式で $\mathrm{d}T=0$ とおいて

$F_A(p,T)-F_B(p,T)=-\displaystyle\int_{V_\ell}^{V_g}p\mathrm{d}V$ である。故に，これらを 2 つの式から

$p(V_g-V_\ell)=\displaystyle\int_{V_\ell}^{V_g}p\mathrm{d}V$ を得る。この左辺は右辺の積分の平均値を与えていると考えることができ，図 1.2 の S_1 と S_2 の面積は等しい。(マックスウエルの規則という。)

問 15　エンタルピーは定義 (1.91) 式より $H=U+pV$

である。両辺の全微分をとると

$\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+\mathrm{d}pV+p\mathrm{d}V$ となる。圧力が一定なら $\mathrm{d}p=0$ であるから，$\mathrm{d}H=\mathrm{d}Q$ となる。このとき定圧モル比熱 C_P は

$C_P=\dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}=\left.\dfrac{\partial H}{\partial T}\right|_p$ となる。次に，H を T と p の関数と考えて，全微分をとると，一般に $\mathrm{d}H=\left.\dfrac{\partial H}{\partial T}\right|_p\mathrm{d}T+\left.\dfrac{\partial H}{\partial p}\right|_T\mathrm{d}p$ と書けるが，$\mathrm{d}p=0$ のときには $\mathrm{d}H=C_P\mathrm{d}T$ が導かれる。

問 16　エンタルピー $H=U+pV$ より，エントロピーの変化 $\mathrm{d}S$ は $\mathrm{d}S=\dfrac{\mathrm{d}Q}{T}=\dfrac{\mathrm{d}H-\mathrm{d}pV}{T}$ と書ける。ジュールトムソン過程ではエンタルピーが保存するから $\mathrm{d}H=0$ である。故に $\mathrm{d}S=-\dfrac{V}{T}\mathrm{d}p$ となる。この過程を通してのエントロピーの変化を求めるには積分をする。$\displaystyle\int\mathrm{d}S=-\int_{p_1}^{p_2}\frac{V}{T}\mathrm{d}p$

$$=-R\int_{p_1}^{p_2}\frac{\mathrm{d}p}{p}=R\log\frac{p_2}{p_1}$$

問 17　仕切り板で分けられた両方の容器内に理想気体が f モルずつ入っているとする。いま，エントロピー S を温度 T と

体積 V の関数とする。S の全微分を書く。

$$\mathrm{d}S = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \mathrm{d}V$$

一方，$\mathrm{d}S = fC_V\mathrm{d}T$, ($V$ = 一定のとき) である。また，$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U(T) + p\mathrm{d}V$ の式で温度が一定なら内部エネルギーは変わらないから $\mathrm{d}S = \frac{p\mathrm{d}V}{T}$, ($T$ = 一定のとき) が成り立つ。温度変化は $T_1 \to T$，$T_2 \to T$ である。体積変化も同様に $V_1 \to V$, $V_2 \to V$ となる。ここで，理想気体が同じ質量ずつ入っているから混合後の温度は $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ となり，一方，混合後の体積は $V = V_1 + V_2$ になる。エントロピーの変化はこれら2つの過程を合わせて

$$\int \mathrm{d}S$$
$$= fC_V \int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T} + fC_V \int_{T_2}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$
$$+ \int_{V_1}^{V} \frac{p\mathrm{d}V}{T} + \int_{V_2}^{V} \frac{p\mathrm{d}V}{T}$$

であるが，右辺の 3,4 項目に状態方程式を使うと

$$\int \mathrm{d}S$$
$$= fC_V \int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T} + fC_V \int_{T_2}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$
$$+ fR \int_{V_1}^{V} \frac{\mathrm{d}V}{V} + fR \int_{V_2}^{V} \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

となる。積分を実行して

$$\int \mathrm{d}S = fC_V \log\left(\frac{T^2}{T_1T_2}\right)$$
$$+ fR\log\left(\frac{V^2}{V_1V_2}\right)$$

を得る。ここで T と V を代入して対数の変数を見ると $\frac{T^2}{T_1T_2} = 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2} \geq 1$, $\frac{V^2}{V_1V_2} = 4 + \frac{(V_1 - V_2)^2}{V_1V_2} > 4$ よりエントロピーの変化は正になる。即ちエントロピーは増大する。

問18　最初の状態 $(p_1,\ V_1)$，圧縮後の状態 $(p_2,\ V_2)$ とする。温度一定 $\mathrm{d}T = 0$ なので，状態方程式から $p_1V_1 = p_2V_2$ になり，内部エネルギーも変化しない。故に

$\mathrm{d}U = 0$

$H = U + pV$

$F = U - TS$

$G = U + pV - TS = H - TS$

$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}(RT) = 0$

$$\mathrm{d}S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p\mathrm{d}V}{T} = R\log\frac{V_2}{V_1}$$
$$= R\log\frac{p_1}{p_2} = -R\log 3$$
$$= -9.134\mathrm{J/K}$$

$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S = 273 \times 9.134 = 2.494 \times 10^3\mathrm{J}$

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S = 273 \times 9.134 = 2.494 \times 10^3\mathrm{J}$

を得る。

第2章　気体分子運動論

問19　$pV = \frac{2}{3}U$ の両辺を全微分する。

$$\mathrm{d}pV + p\mathrm{d}V = \frac{2}{3}\mathrm{d}U = -\frac{2}{3}p\mathrm{d}V$$

最後の等式は断熱状態での熱力学の第1法則 $0 = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ を用いた。これらの式から $\mathrm{d}pV + \frac{5}{3}p\mathrm{d}V = 0$ を得る。一方，$pV^{\frac{5}{3}}$ の全微分は $\mathrm{d}\left(pV^{\frac{5}{3}}\right) = V^{\frac{2}{3}}(\mathrm{d}pV + \frac{5}{3}p\mathrm{d}V)$ であるが，いま，右辺はゼロなので $pV^{\frac{5}{3}}$ = 一定になる。

問20　(1) $\sqrt{\frac{\pi}{a}}\frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}$

ただし，

$(2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)\cdots 3\cdot 1$

(2) 0 (奇関数)

(3) (1) の半分

(4) $\int_0^\infty \mathrm{d}x x^{2n+1} e^{-ax^2} = \frac{n!}{2a^{n+1}}$

問21

$$< v >= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi$$
$$\times \int_0^\infty \mathrm{d}v v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

ただし，右辺は分布関数を速度空間での極座標表示で表してから，角の積分を先にした。$\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = v^2 \sin\theta \mathrm{d}v \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$
$= 4\pi v^2 \mathrm{d}v$

問 20(4) の結果から，結局

$< v >= \sqrt{\dfrac{8k_B T}{m\pi}}$ となる。

問 22

$$< v^2 >= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi$$
$$\times \int_0^\infty \mathrm{d}v v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

積分は問 20 の (3) を使うと求まる。

$$< v^2 >= \frac{3k_B T}{m}$$
$$\sqrt{< v^2 >} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

この値と問 22 で求めた $< v >$ との比をとる。

$$\frac{\sqrt{< v^2 >}}{< v >} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} > 1$$

参考文献

江幡武，内田和喜男，坪田博明, 基礎物理コース　熱学, 学術図書出版社 (2000).
原康夫，　物理学通論 I，　学術図書出版社 (1995).
多田政忠編，　新編　物理学概説　上巻，　学術図書出版社 (1997).
宮下精二，　熱力学の基礎，　サイエンス社 (1985).
小野周，遠藤真二，小出昭一郎，　物理学，　東京大学出版会 (1998).