

第一法則より $0 = dU = TdS - PdV$ であるから,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$

である. 体積を増やす過程 (膨張) ではエントロピーは増大することが示されて, かつ, 断熱過程であるときには不可逆であることがわかる.

3-21 [van der Waals **気体のエントロピー**]: レポート問題とする.

3-22 [Stefan-Boltzmann の**輻射法則**]: ある物質の壁に囲まれた空間 (空洞) での電磁波の性質を考える. 電磁波は壁に吸収され, また熱することで空間に放射される. この空洞内の電磁波の性質を議論したのが, Stefan-Boltzmann の理論である¹¹. ここでは, 理想気体の状態方程式と異なる例題として, その熱力学的性質を議論することにする.

電磁気学によれば, 電磁場の圧力 P と内部エネルギー U には, $PV = \frac{1}{3}U$ の関係がある¹². 電磁場の内部エネルギーは空洞の体積 V に比例するとすると, P を T だけの関数となる. エネルギー方程式¹³ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ に代入すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \implies T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 4P \implies \frac{dP}{dT} = 4\frac{P}{T}$$

が得られる. これを解くと, C を定数として, $P = CT^4$ が求まる. $C = \frac{\alpha}{3}$ とすれば,

$$P = \frac{\alpha}{3}T^4, \quad U = 3PV = \alpha T^4 V$$

が求まる. このように空洞内の電磁波の内部エネルギーは T^4 に比例する. これが Stefan-Boltzmann の法則である. 電磁波の伝搬速度は光速であることから, 電磁波を光速で動く気体と見なして, 光子気体と呼ばれる¹⁴.

3-23 [光子**気体のエントロピー**]:

前問の光子気体のエントロピーを求めてみる. 熱力学第一・第二法則より, $TdS = dU + PdV$ であるが, 光子気体の性質から,

$$U = \alpha T^4 V \implies dU = 4\alpha T^3 V dT + \alpha T^4 dV, \quad P = \frac{U}{3V} = \frac{1}{3}\alpha T^4$$

であり,

¹¹ この問題は歴史的には統計力学や量子力学の構築に大きな役割を果たしている. もっとも, 当時確立されていた理論体系は, 電磁気学と熱力学までであったので, その知識をフルに活用して, この問題に理論的考察を与えた. ちょうど 100 年ほど昔の話である.

¹² 理想気体は, $PV = \frac{2}{3}U$ である.

¹³ 練習問題 2-9 の関係式

¹⁴ 「こうし」気体であって, 「みつこ」ではない.

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{dU + PdV}{T} = 4\alpha T^2 V dT + \alpha T^3 dV + \frac{1}{3}\alpha T^3 = 4\alpha T^2 V dT + \frac{4}{3}\alpha T^3 dV \\
&= d\left(\frac{4}{3}\alpha T^3 V\right)
\end{aligned}$$

であることがわかる¹⁵。ここから、エントロピーの表式は、

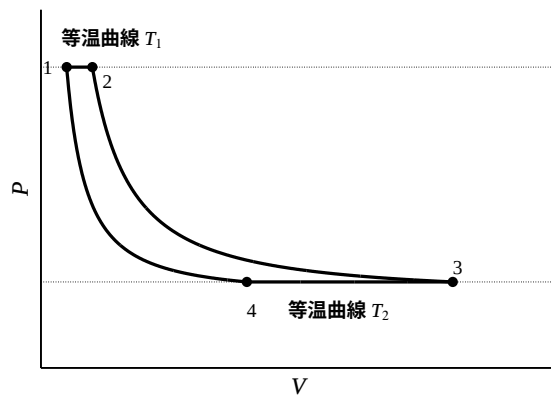
$$S = \frac{4}{3}\alpha T^3 V + \text{定数}$$

である。また、この式から断熱過程 $d'Q = 0 = dS$ では、 $T^3 V$ が一定であることがわかる。

3-24 [光子気体の Carnot サイクル]:

もちろん、熱効率 η は二つの熱源の温度を T_1, T_2 としたときに、 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ である。これは作業物質に依存しない普遍的な性質である。具体的に計算して確かめてみることにする。

Carnot サイクルは、高温と低温の二つの熱源と熱のやりとりをおこない、その途中を断熱過程で繋いでサイクルを構成する。前問から、 $P = \frac{\alpha}{3}T^4$ であり、等温過程では圧力は一定である。また、断熱過程では $T^3 V = P^{3/4} V$ が一定となることがわかっているため、 PV 平面でのそれぞれの過程は右の図のようになる。理想気体の Carnot サイクルの図とは少々異なっている。Carnot サイクルの効率は作業物質に依存せず普遍的であるが、サイクルの具体的な図は作業物質に依存するのである。



具体的にそれぞれの過程での仕事と熱量を調べてみる。

等温過程 (1 → 2): まず温度 T_1 での等温過程を考える。状態 1 と 2 の体積をそれぞれ V_1, V_2 とすると、気体のされる仕事は、

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \frac{\alpha T_1^4}{3} (V_2 - V_1)$$

である。また内部エネルギーの変化分は、 $U_2 - U_1 = \alpha T_1^4 (V_2 - V_1)$ であるので、この過程で気体の受け取った熱量は、

$$Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 - W_{1 \rightarrow 2} = \frac{4}{3}\alpha T_1^4 (V_2 - V_1)$$

である。

¹⁵ この式が全微分の条件を満たしていることを確認できる。

断熱過程 (2 → 3): 断熱過程では外との熱のやりとりはなく, 状態 3 の体積を V_3 として,

$$W_{2 \rightarrow 3} = U_3 - U_2 = \alpha(T_2^4 V_3 - T_1^4 V_2)$$

となる. 状態 3 の温度, つまり低温の熱源の温度を T_2 とした.

等温過程 (3 → 4): 等温過程 (1 → 2) と同様に考えると, 仕事と熱量はそれぞれ,

$$W_{3 \rightarrow 4} = -\frac{\alpha T_2^4}{3}(V_4 - V_3), \quad Q_{3 \rightarrow 4} = \frac{4}{3}\alpha T_2^4(V_4 - V_3)$$

となる.

断熱過程 (4 → 1): この過程での仕事は,

$$W_{4 \rightarrow 1} = \alpha(T_1^4 V_1 - T_2^4 V_4)$$

である.

断熱曲線は, $T^3 V$ が一定であるので, $T_1^3 V_2 = T_2^3 V_3$, $T_2^3 V_4 = T_1^3 V_1$ が成りたっている. これを用いると, 気体のする全仕事 W_{tot} は,

$$W_{\text{tot}} = -(W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1}) = -\frac{4\alpha}{3}T_1^3(T_2 - T_1)(V_2 - V_1)$$

となるので, 熱効率 η は

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

となり, やはりよく知った結果が得られた.

4 熱力学関数

4-1 **[完全な熱力学関数 1]:** ¹⁶ここで示すべきことは熱力学関数 $S(U, V)$ を知ったときに, すなわち, S の U 依存性と V 依存性がわかったときに, その物質の熱力学特性として状態方程式と熱容量が導けることである. そのために, S の微分の性質 (これは数学) と熱力学の第一・第二法則 (ここは物理) を使って, 状態方程式や熱容量を導けばよい. 熱力学第一法則 (と第二法則) より, $dU = TdS - PdV$ であり¹⁷, ここから $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$ であり,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U &= \frac{P}{T} \end{aligned}$$

¹⁶多くの公式を覚えるのはまったくの消耗である. 公式を覚えて「わかった気になる」のは物理の精神と反していると言ってもいい. この問題の解答例ではちょっとうさいかもしれないが, 離れ小島にでも行った気分が, 知っている最小限の事項から思うままにゴールを目指してみる.

¹⁷微小に離れた熱力学状態を可逆過程で繋いでこの関係式を得る.

となる。左辺は知っている情報であり、これらは U と V 関数で与えられる。ここから変数 U を消去すると、第二式から、

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = F(T, V)$$

となる。これは状態方程式である。ここで $F(T, V)$ は $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$ から第一式を用いて U を消去したときの関数とする。

次に、定積熱容量の定義と熱力学第一法則 ($dU = d'Q - PdV$) より、定積では $dV = 0$ であることに注意して、

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V}$$

となる。さらに右辺の分母を変形すると、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial 1/T} \frac{\partial 1/T}{\partial U} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial^2 U} \right)_V$$

となり、右辺は知っている情報であるので、熱容量も分かったことになる。

4-2 [完全な熱力学関数 2]: Gibbs の自由エネルギーは $G(T, P) = F(T, V) + PV$ で与えられ、その微分形式は、

$$dG = dF + dPV + PdV = VdP - SdT$$

ここで Helmholtz の自由エネルギーの微分形式は

$$dF = d(U - TS) = dU - dTS - TdS = (TdS - PdV) - dTS - TdS = -PdV - SdT$$

であることを用いた。ここから、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S \end{aligned}$$

が得られる。上の式は V が P, T の関数として表されており、これは状態方程式である。

次に、ここでは定圧熱容量を考えるが、ここでは $d'Q = TdS$ を使って、

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

と $G(T, P)$ の性質のみから定圧熱容量が求まる。これで $G(T, P)$ が完全な熱力学関数であることが示された。

4-3 [エンタルピー]: レポート問題にしたので、解答例は後ほど。

4-4 [エネルギー方程式]: 第一法則より、 $dU = TdS - PdV$ であり、

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

となる。一方で、Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V) = U - TS$ から得られる Maxwell 関係式を導いておく。

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

この Maxwell 関係式を上のに代入すると、エネルギー方程式が

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

得られる。この方程式の応用例は、練習問題 2-9, 2-10 にある。

4-5 [Maxwell 関係式]: Gibbs の自由エネルギー $G(T, P) = F + PV = U - TS + PV$ から得られる Maxwell 関係式を導く。

$$\begin{aligned} dG &= d(F + PV) = -PdV - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \\ \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

4-6 [不完全な熱力学関数]: $U(T, V)$ が分かったとすると、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ から定積比熱はわかるが、エネルギー方程式からわかるように $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ には $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ のように圧力 P の温度 T 依存性に関する不定性が残されている。この情報が分らないと状態方程式が導けない。よって、 $U(T, V)$ から完全な熱力学的性質は導けない。

逆に、状態方程式と熱容量から $U(T, V)$ を求めることは出来る。

4-7 [理想気体のヘルムホルツ自由エネルギー]: 内部エネルギーは、定積モル比熱を c_V として、 $U = c_V T$ である。また、エントロピーは、 $S = c_V \log T + R \log V + S_0$ である。ここで S_0 は定数である。これらから、ヘルムホルツの自由エネルギーは、

$$F = U - TS = c_V T - c_V T \log T - RT \log V - S_0$$

となる。また、Maxwell 関係式の両辺はそれぞれ、状態方程式とエントロピーの式より、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{R}{V}\end{aligned}$$

となり、確かに等号関係が成り立っている。

5 相転移の熱力学

5-1 [Calusius-Clapeyron の式]: 対象となる物質の液相と固相における単位質量当たりの Gibbs の自由エネルギーをそれぞれ g_L 、 g_S と表すことにする。それらは温度 T 、圧力 P の関数として既知であるとする。固液相にある物質の質量はそれぞれ m_L 、 m_S として、その合計である全質量 $M = m_L + m_S$ は保存されている。この二相系の全 Gibbs 自由エネルギー $G(T, P)$ は、

$$G(T, P) = m_S g_S(T, P) + m_L g_L(T, P)$$

である。外からの条件として与えられたある T, P が一定のときに、熱平衡状態での m_S, m_L が共存する条件が固相と液相の境界を決めている。 T, P 一定の条件で熱平衡を与えるのは $G(T, P)$ が最小になる状態である。 g_S, g_L は一定であることに注意すると、 m_S と m_L を変化させたときに $G(T, P)$ が極小になる条件は、

$$\delta G = g_S \delta m_S + g_L \delta m_L = 0, \quad \delta M = \delta m_S + \delta m_L = 0$$

となる。ここで、 δG は Gibbs 自由エネルギーの変動を表しており、数学的には変分と呼ばれ、微分 dG とは区別される量である。一番目の式は、 m_S と m_L を仮想的に $\delta m_S, \delta m_L$ だけ変動したときの変分量と、Gibbs の自由エネルギーの変分量の関係を表している。このとき、変分量は正にも負にもとれるために、極小となるためには $\delta G = 0$ でなくてはならない¹⁸。また、二番目の式は同様に m_S と m_L の変分に対する前室量の変分量を表しているが、全質量一定の条件であることから、 $\delta m_S = -\delta m_L$ であり、 $(g_S - g_L)\delta m_S = 0$ であることが分かる。つまり、 $g_S(T, P) = g_L(T, P)$ を満たすような (T, P) が共存の条件である。

¹⁸ m_S, m_L の変分 $\delta m_S, \delta m_L$ に対して、 $\delta G > 0$ であれば、その変分に対して Gibbs 自由エネルギーが増えることになるので、極小のように思えるが、逆向きの変分 $-\delta m_S, -\delta m_L$ とすれば、 $\delta G < 0$ になり、Gibbs 自由エネルギーをさらに減らせることになる。ここから、極小の条件 (極大も同様) に一次の変分量はゼロでなくてはならない。さらに、真に極小であるためには、曲率、つまり二次の変分量 $\delta^2 G$ は正なくてはならない。

ここで、共存曲線上の微小に離れた2点 (T, P) , $(T + dT, P + dP)$ について考えると、 $g_S(T, P) = g_L(T, P)$ でかつ $g_S(T + dT, P + dP) = g_L(T + dT, P + dP)$ である。後者の左辺を dT, dP の一次まで展開すると、

$$g_S(T + dT, P + dP) \simeq g_S(T, P) + \left(\frac{\partial g_S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g_S}{\partial P} \right)_T dP = g_S(T, P) - s_S dT + v_S dP$$

となる。ここで、 s_S, v_S は固相での単位質量当たりのエントロピーと体積である。右辺も同様に展開して、液相での単位質量当たりのエントロピーと体積をそれぞれ s_L, v_L とすることで、

$$-s_S dT + v_S dP = -s_L dT + v_L dP, \implies \frac{dP}{dT} = \frac{s_S - s_L}{v_S - v_L}$$

が示される。ここで単位質量あたりの溶解熱を Q とすると、 $Q = T(s_L - s_S)$ であるから、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_L - v_S)}$$

が求まる。これが Clausius-Clapeyron の式の固液相版である。

5-2 [水の氷点降下]: 通常物質では $v_L > v_S$ だが、水はよく知られているように凍ると体積は増える¹⁹。この結果、右辺は負の値になる。具体的な数値は

$$\frac{dP}{dT} = \frac{80 \times 4.19 \times 10^7}{273 \times (1.00 - 1.091) \times 1.013 \times 10^6} \sim -130 \frac{\text{atom}}{K}$$

となる。圧力を増やすと氷点は低くなる。凝固点 1K 下げるには 130 気圧もかけないといけない。

この圧力をかけることによる氷点降下がアイススケートが滑る理由であるとは、よくされる説明である。例えば、Wikipedia にもスケートの滑る理由として記載がある。アイススケートのエッジは細くなっていて、そこに人間の体重がかかるので、氷の表面に大きな圧力がかかり、結果として氷点が下がる。つまり、エッジ直下の氷は解けて、それが潤滑剤になり摩擦が減るというわけだ。

しかし、上の式からわかるように、氷点の降下は非常に小さい。おおざっぱに見積もっても、エッジにかかる圧力は 400 気圧程度で、結果として氷点は -4°C よりも下げるのは難しい。全く影響がないわけではないが、高々その程度である。これでは決定的に説明できないことは、アイススケートの氷はもっと冷たいということである。さらに、氷を融かすためには潜熱が必要になるので、スケートのエッジは熱を氷に奪われて、温度は低下しなければならない。ところが、実験によれば、滑るとエッジの温度は上昇することが確認された。氷点降下による予想とは全く逆であったわけだ²⁰。

¹⁹ 製氷皿から氷は盛り上がるし、アルミ缶のジュースをそのまま冷凍庫に入れると破裂する。

²⁰ 別の説として、摩擦融解説があるが、エッジの温度上昇はその説とは整合している。この辺りの状況は物理的にも多くの議論がされてきて、今でも氷の物性は研究されている。スケートの滑る理由は、パリティ 2006 年 Vol.21, page 24 に解説がある。

「**捕捉:気液共存線**」 一方で、液体から気体になるときも同様な議論が出来る。このときは Q は単位質量当たりの気化熱として、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_G - v_L)}$$

となる。ここで v_G は単位質量当たりの体積である。

水の場合にもう少し議論をしてみることにする。1 気圧 (atom) での水の沸点は 100°C で、1g の気化熱は 539cal, 単位質量当たりの体積は 100°C で、 $v_G = 1.674\text{m}^3/\text{Kg}$, $v_L = 10^{-3}\text{m}^3/\text{Kg}$ であることから、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{539 \times 4.19 \times 10^7}{373 \times (1.674 - 0.001) \times 10^3 \times 1.013 \times 10^6} \sim +0.035 \frac{\text{atom}}{\text{K}}$$

となる。圧力を増やすと沸点が上昇することを意味していて、これは沸点上昇と呼ばれている。逆に圧力を下げると沸点も下がる。飛行機の機内はおよそ 0.8 気圧くらいに設定されているが、このときに沸点は上の計算から 20°C 程下がることがわかる。普通のカップヌードルはおいしく頂けない。

また、 $P-T$ 図に水の相図を描くと、固液境界と比べると気液境界はほとんど水平であることが分かる。

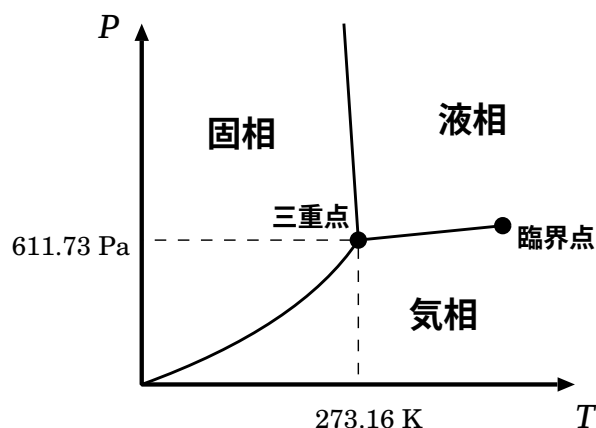


図 3: 水のおおざっぱな相図。三重臨界点からの固体-液体の相境界の傾きが負であることが特徴的である。もう少し大きな圧力では傾きは正になる。また、固体の相の中にはさまざまな結晶状態の水が、すくなくとも 11 種類は存在する。