

12 群(電子情報通信基礎) - 4 編(力学・電磁気学)

5 章 温度と熱

(執筆者: 鈴木 勝, 伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

概要

私たちの生活はエネルギーの利用の上に成り立っている。人間の活動を担う“仕事”のエネルギー源は主に熱である。今後、太陽光や風力、波力などの熱以外のエネルギー源が増えても、熱が主要であることには変わりないだろう。熱学(熱力学)は熱エネルギーの利用と共に発展し進歩してきた。

熱に関する様々な巨視的現象を観測される事実のみに基づいて現象論的に説明するのが古典的な熱学であり、経験的に導かれた熱力学第 1 法則と第 2 法則が基本法則である。熱を継続的に仕事に変換する熱機関、及び熱を汲み出す冷蔵庫、冷凍庫や空調装置は実用上重要であるが、いずれも熱力学第 1 法則に基づいている。これらの熱機関や冷却装置の効率を考えると熱力学第 2 法則が必須であることを学ぶ。

【本章の構成】

本章では熱学で新たに導入される基本単位の温度、エネルギーの移動形態の一つである熱について、及び熱学の理論展開に必要な準静的過程という状態変化について説明する。次いで、熱力学の基本法則である熱力学第 1 法則が一般的なエネルギーの保存則であることを学ぶ。熱を仕事に変換する熱機関の典型のカルノーサイクルは、熱力学第 1 法則に基づいて理解することができる。更に、熱力学のもう一つの基本法則である熱力学第 2 法則が、状態変化の進行する向きについて記述していることを学ぶ。熱機関が熱を仕事に変換する効率は高いほど望ましいが、熱力学第 2 法則によれば熱効率には上限があることが分かる。エントロピーという物理量を導入すると、熱力学的過程が可逆であるか不可逆性であるかを数量的に判断することができる。最後に、巨視的熱理論を分子の立場から説明する微視的熱理論の入口である分子運動論についても簡単に触れる。

- | | | | |
|------|-----------------|------|-------------------|
| 5.1 | 温度 | 5.11 | エントロピー |
| 5.2 | 状態方程式 | 5.12 | 不可逆変化とエントロピー |
| 5.3 | 熱とその移動 | 5.13 | 自由エネルギー |
| 5.4 | 準静的過程 | 5.14 | 気相・液相・固相 |
| 5.5 | 熱力学第 1 法則 | 5.15 | 気体分子運動論 |
| 5.6 | 熱容量と比熱容量 | 5.16 | エネルギー等分配の法則と気体の比熱 |
| 5.7 | 理想気体の断熱変化 | 5.17 | マクスウェルの速度分布則 |
| 5.8 | カルノーサイクル | 5.18 | 固体の分子運動 |
| 5.9 | 熱力学第 2 法則 | 5.19 | 演習問題 |
| 5.10 | 熱機関の効率と熱力学的温度目盛 | | |

12 群 - 4 編 - 5 章

5-1 温度

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-1-1 温度と物質量

温度とは物体がどれくらい熱いか、または冷たいかを表す概念である。すべての物体は外部の影響を受けなければ、十分な時間が経過すると全体が様な温度の状態になる。この状態を熱平衡状態という。別々の熱平衡状態にある 2 つの物体を接触させるとき各物体の状態は変化するが、十分な時間の後には状態変化はなくなり新しい熱平衡状態に達する。このとき両物体の温度は等しい。もし接触させても何の変化も生じない場合は、もともと両物体の温度は等しかったのである。経験によれば、物体 A と物体 B が熱平衡にあり温度が等しく、物体 B と物体 C が熱平衡にあり温度が等しいならば、物体 A と物体 C も熱平衡にあり温度が等しい。したがって、温度は熱平衡状態を指定する物理量として用いることができる。

なお、考察の対象とする物体または物体の集まりを系と呼ぶ。外部の影響を全く受けない系は孤立系と呼ばれる。

温度を数値的に表すには、例えば次のようにすればよい。まず、一定温度で起こる適当な現象によって 2 つの温度定点を定める。次に、寒暖によって変化する物質の性質を利用してその間の目盛を付ける。温度で変化する物理量としては、水銀やアルコールの体積、気体の体積や圧力、金属の電気抵抗などが使われる。日常用いられているセ氏温度（記号 °C）は、歴史的には標準大気圧における水の融点を 0 度、沸点を 100 度として温度目盛をつけたものである*。しかし、定点を決めても、どの物質のどんな性質を利用するかによって温度依存性は異なるので、温度目盛は異なってしまう。現在、国際的に採用されている熱力学的温度目盛は、熱力学の法則を用いて定義されており、物質の性質には関係しない†。

温度は国際単位系の基本単位の一つであり、次のように定義されている。熱学に関わるもう一つの基本単位である物質量の定義も併せて与えておく。

温度：温度の単位のケルビン‡（Kelvin，記号 K）は水の三重点§の熱力学的温度の $1/273.16$ である。温度間隔にも同じ単位を使う。

物質量：物質量の単位のモル（mole，記号 mol）は 0.012 kg の ^{12}C に含まれる原子と等しい数の構成要素を含む系の物質の量である。mol を使用するときは構成要素が何であるか指定しなければならない。なお、 1 mol 当たりの構成要素の数 $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ をアボガドロ（Avogadro）定数と呼ぶ。

熱力学的温度を日常使われているセ氏温度と区別するとき絶対温度と呼ぶ。絶対温度 T [K] とセ氏温度 t [°C] は次の式によって変換する。

$$T [\text{K}] = t [^\circ\text{C}] + 273.15 \quad (5\cdot1)$$

* 水の沸点は現在は温度の定点ではない。1 atm における水の沸点は約 99.974°C である。

† 熱力学的温度の定義に関しては 5-10 節の“熱力学的温度目盛”参照。

‡ ケルビン（Lord Kelvin，1824 – 1907），もとの名はトムソン（William Thomson）。1848 年に熱力学的温度目盛を提唱した功績により温度の国際単位名に採用された。

§ 水の三重点とは、氷と液体の水と水蒸気が平衡に共存する状態である。

12 群 - 4 編 - 5 章

5-2 状態方程式

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月 受領]

5-2-1 状態方程式

熱平衡にある系の状態は圧力 p ，体積 V ，温度 T などの物理量によって表される．逆に，これらの物理量の値を与えると系の状態は特定される．一般に系の状態を記述する物理量を状態量または状態変数という．一成分だけの純粋な系の状態は圧力 p ，体積 V ，温度 T のうち 2 つを与えると指定され，残りの状態量は決ってしまう．つまり，これら 3 つの状態量の間にはある関係式

$$f(p, V, T) = 0 \quad (5.2)$$

が成り立つ．この関係式を状態方程式という．

いろいろな気体について，一定圧力のもとでの体積の温度変化率，及び一定体積のもとでの圧力の温度変化率はいずれも，気体が希薄な場合には広い温度範囲にわたって一定である．すなわち，気体の圧力を p ，体積を V ，絶対温度を T とすると， $pV \propto T$ の関係が成り立つ．これをボイル シャルルの法則 (Boyle-Charles' law) という．比例定数は物質量に比例するが，気体の種類には依存しない． n モルの気体について次の式が成り立つ．

$$pV = nRT \quad (5.3)$$

この式の比例定数 R は気体定数と呼ばれ，その値は $R = 8.314510 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ である．一定圧力のもとで温度を下げていくとき，体積は減少していくが負にはなり得ないから， 0 K (-273.15°C) より低い温度は存在しないことが分かる．希薄でない気体の場合には式 (5.3) の関係は正確ではなくなるが，どんな場合にもこの関係が成り立つ仮想的な気体を考えて，理想気体と呼ぶ．理想気体の体積または圧力を利用した温度目盛は熱力学的温度目盛に一致する．

5-2-2 ビリアル展開

理想気体の状態方程式は，実際の気体の希薄な場合の極限である．一般的な実在気体の状態方程式は

$$\frac{pV}{n} = RT \left\{ 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots \right\} \quad (5.4)$$

または

$$\frac{pV}{n} = RT \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \frac{n^3D(T)}{V^3} + \dots \right\} \quad (5.5)$$

と展開することができる．これらの展開式をビリアル展開 (Virial Expansion) という． B, B' を第 2 ビリアル係数， C, C' を第 3 ビリアル係数， \dots と呼び，温度だけの関数である．なお， B, C, \dots と B', C', \dots の間には次の関係がある．

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{および} \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (5.6)$$

12 群 - 4 編 - 5 章

5-3 熱とその移動

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-3-1 熱

温度が異なる 2 つの物体を接触させると、高温の物体は冷え、低温の物体は暖まる。このとき、高温の物体から低温の物体へ熱が移動する。19 世紀半ば頃までは熱は物質（熱素 (Caloric) と呼ばれた）であり、物体の温度の変化は熱素が入り出すためと考えられたが、現在では熱は移動するエネルギーの一形態であることが確立されている。“熱”または“熱量”は“熱的に運ばれるエネルギー”という言葉で常に置き換えることができる。これに対して“仕事”とは、力学的に伝達されるエネルギーである。熱も仕事も、熱平衡状態における系の状態を記述する物理量、すなわち状態量ではない。

熱の単位にはエネルギーの国際単位であるジュールが用いられる。歴史的由来のあるカロリー（ $1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J}$ ）という単位もまだ用いられている。

5-3-2 熱容量

物体に熱を与えれば温度が上がり、熱を取り去ると温度が下がる。熱量 $d'Q$ を与えたときに物体の温度が dT 上昇したとすると*

$$C = \frac{d'Q}{dT} \quad (5.7)$$

を物体の熱容量という。単位質量当たりの熱容量を比熱容量あるいは比熱、1 mol 当たりの熱容量をモル熱容量あるいはモル比熱と呼ぶ。熱容量が非常に大きくて、熱を吸収しても放出しても温度の変わらない系を熱源という。

熱容量は物体の温度を上げるときの状況によって異なる。特に、圧力を一定に保って熱を加えるときの熱容量と比熱容量をそれぞれ定圧熱容量、定圧比熱容量、体積を一定に保って熱を加えるときには定積熱容量、定積比熱容量という。定圧熱容量は定積熱容量より大きいことが理論的に示される。しかし、固体や液体ではその差は小さく、無視されることが多い。いくつかの物質の定圧比熱容量を表 5.1 に掲げる。

表 5.1 定圧比熱容量（単位 $\text{J/g}\cdot\text{K}$ 、 20°C における値）

物質	比熱容量	物質	比熱容量
水	4.182	水素ガス	14.2
エタノール	2.50	ヘリウム	5.23
氷 (-1°C)	2.1	窒素	1.034
アルミニウム	0.877	乾燥空気	1.006
鉄	0.437	酸素	0.922
銅	0.382	炭酸ガス	0.84

5-3-3 熱の移動

熱は常に高温の領域から低温の領域へ移動する。熱の移動形式には対流 (Convection)、熱

* 熱の微小量を $d'Q$ と ' を付けて表すのは、状態量の変化量でないことを意味する (5-5-1 項参照)。

伝導 (Conduction of Heat), 熱放射 (Heat Radiation) の 3 つがある .

対流

流体 (液体と気体) 中において物質の移動とともに熱が運ばれる現象を対流という . 流体の内部に何らかの原因によって温度の不均一が生じると, 物質の密度は温度に依存し, 通常は加熱された部分は周囲より軽くなり, 冷却された部分は重くなるので, 流体内部には流れが引き起こされる . これを自然対流または熱対流という . これに対して人為的に液体や気体の内部に流れを起こして熱を運ぶ場合を強制対流という . 発熱体の強制空冷や熱交換機において重要である .

熱伝導

物質の巨視的な移動を伴わない熱の移動現象を熱伝導という . 棒状の物体内の熱伝導を考えよう . 物体内の温度 T は棒に沿ってとった x 軸の座標だけで決まるとする . このとき, x 軸に垂直な棒の断面を通して微小時間 dt の間に運ばれる熱量 $d'Q$ は, 棒の断面積 A と温度勾配 dT/dx に比例し, 次式で表される .

$$d'Q = -\lambda A \frac{dT}{dx} dt \quad (5 \cdot 8)$$

負号は熱が高温側から低温側へ向かって流れることを意味する . 比例定数 λ を熱伝導率という . λ が極めて小さい物質を熱の絶縁体または断熱材という .

表 5・2 熱伝導率 (単位 W/m・K, 氷以外は室温における値)

物質	熱伝導率	物質	熱伝導率	物質	熱伝導率
銀	427	ステンレス	14	水	0.58
銅	402	氷 (0°C)	2.2	木材	0.15
アルミニウム	237	ガラス	0.7	コルク	0.05
鉄	82	レンガ	0.6	空気	0.0026

熱放射

物体の表面から電磁波の形でエネルギーが放射される現象を熱放射といい, 真空中を通しても熱は伝えられる . 物体の表面 (表面積 A) から微小時間 dt の間に放射されるエネルギー $d'Q$ は, 表面の絶対温度 T の 4 乗に比例し, 次の式で与えられる .

$$d'Q = e\sigma T^4 A dt \quad (5 \cdot 9)$$

e は表面の状態に依存する係数で, 放射率 (Emissivity) と呼ばれ, 放射エネルギーを完全に吸収する物体 (黒体) では $e = 1$, 完全に反射する物体では $e = 0$ であり, 一般には $0 \leq e \leq 1$ である . 式 (5・9) はシュテファン ボルツマンの法則 (Stefan-Boltzmann's Law) として知られている . 比例定数 σ はシュテファン ボルツマン定数といい, $\sigma = 5.6704 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ の値を持つ . 物体が温度 T_0 の環境中にある場合には, 物体は周囲からの熱放射を受けるので, 温度 T の物体 (黒体とする) から正味に放出されるエネルギーは

$$d'Q = \sigma (T^4 - T_0^4) A dt \quad (5 \cdot 10)$$

である .

12 群 - 4 編 - 5 章

5-4 準静的過程

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-4-1 準静的過程

系のある熱平衡状態から別の熱平衡状態への変化を熱力学的過程（略して過程）という。熱学で扱う代表的な過程に、系に熱を加えて温度を上げる過程や系から熱を奪って温度を下げる過程、系に力を加えて圧縮する過程や膨張する過程がある。

系に熱を加えて温度を上げることを考えよう。系の温度よりかなり高い温度の熱源に接触させて急速に加熱すると、熱を加えられた箇所の温度が周囲より高くなり系は熱平衡状態ではなくなり、対流や熱伝導が生じる。系全体のような温度はもはや存在しない。系に力を加えて圧縮する場合にも、急激に力を加えると力を加えた箇所の近傍の圧力が周囲より高くなる。圧力の不均一は温度の不均一よりもはるかに速やかに均一状態に近づくが、系全体のような圧力が存在しない時間がある。系の一部分が加速度運動することも考えられる。このような複雑さを避けるために、系の状態変化を引き起こす加熱、冷却、圧縮、膨張などのすべての過程は非常にゆっくりと、理論的には無限にゆっくりと行われ、系は常に熱平衡状態に保たれて、系全体のような温度や圧力が常に定義されるとしよう。このような熱力学的な過程を準静的過程（Quasi-static Process）と呼ぶ。系は相互作用する外部と熱的には平衡状態を保ち、力学的には釣り合いの状態を保つと考えてよい。

5-4-2 体積変化に必要な仕事

ピストンの付いた容器の内部に閉じ込められた気体を圧縮すること考えよう（図 5・1 参照）。ピストンと容器の壁の間に摩擦はないものとし、ピストンに加える力を F 、ピストンの断面積を A とし、容器内の気体の体積を V 、圧力を p とする。気体を圧縮するためには $F > pA$ でなければならない*。気体の状態変化が準静的であるためには、外力 F は限りなく pA に近くて、圧縮は十分にゆっくりと行われなければならない。このような条件のもとでピストンが図の方向に微小距離 dl だけ移動するとき、力が気体になす仕事 $d'W$ は†

$$d'W = F dl = pA dl = -p dV \quad (5 \cdot 11)$$

と書ける。ここで、 $dV = -A dl$ は体積の変化量である。関係式 $d'W = -p dV$ は一般的な系

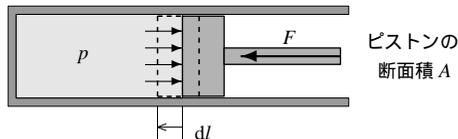


図 5・1 気体の圧縮

* ピストンの外部の圧力が大気圧 p_0 ならば F は $p_0 A$ を含む。† 仕事の微小量を $d'W$ と ' $'$ をつけて表すのは、状態量の変化量でないことを意味する（5-5-1 節参照）。

の準静的な体積変化に対して常に成り立つ。

気体の体積が V_1 から V_2 まで準静的に変化するとき、その間の圧力が V の関数 $p(V)$ として与えられるならば、外部から気体になされる仕事 W は

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (5 \cdot 12)$$

と表される。気体では $p > 0$ であるので、気体を圧縮する場合 ($V_2 < V_1$) には外力がする仕事は $W > 0$ であるが、気体が膨張する場合 ($V_2 > V_1$) には $W < 0$ である。 $-W$ は気体が外部になす仕事を意味する (図 5・2 参照)。

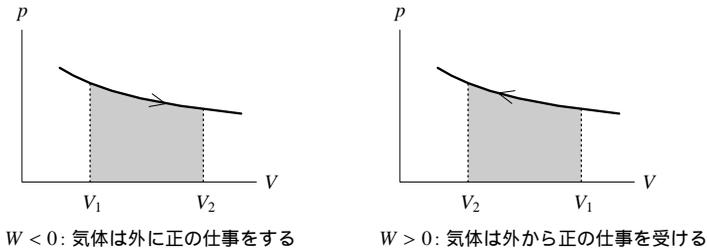


図 5・2 外部から気体になされる仕事 W

状態変化に際しては外部と熱交換が必要な場合がある。外部の熱源と系との熱のやり取りが準静的であるためには、熱源の温度は常に系の温度に限りなく近く、熱の移動は十分にゆっくりと行われなければならない。

気体の温度を一定に保って体積を準静的に状態変化させることを考えよう。このとき温度を一定に保つためには熱源との熱のやり取りが必要である。温度 T の理想気体 n モルを温度を一定に保って体積 V_1 から V_2 まで準静的に変化させるのに必要な仕事 W を求めよう。状態方程式より得られる関係 $p = nRT/V$ を式 (5・12) に代入して次の結果を得る。

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_1}{V_2} \quad (\log \text{ は自然対数}) \quad (5 \cdot 13)$$

12 群 - 4 編 - 5 章

5-5 熱力学第 1 法則

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-5-1 熱力学第 1 法則

考えている系を高温の熱源に接触させるとき系は熱を受け取る．圧縮するときには仕事を受ける．熱も仕事も移動するエネルギーの形態である．系が受け取ったエネルギーはどうなった（どこへ行った）のだろう．

系は熱平衡状態にあり，全体として静止しているとする．微視的にみると系は非常に多くの粒子（原子，分子，イオンなど）から構成されており，多数の粒子は互いに力を及ぼし合いながら絶えずランダムな運動をしている．この運動を熱運動といい，熱運動に伴う粒子の運動エネルギーと粒子間力の位置エネルギーの総和を内部エネルギー（Internal Energy）という．系が外部からエネルギーを受け取るとき系を構成する粒子の熱運動は激しくなり，内部エネルギーは増加する．

内部エネルギーを考慮すれば熱的な現象を含む過程に対してもエネルギー保存の法則が成り立つ．系が外部から熱（熱的に輸送されるエネルギー） Q と仕事（力学的に伝達されるエネルギー） W を受け取るとき，内部エネルギーの増加を ΔU とすれば次の関係が成り立つ．

$$\Delta U = Q + W \quad (5 \cdot 14)$$

これを熱力学第 1 法則という．熱 Q と仕事 W はいずれも系に入る場合に正，系から出る場合に負とすると約束する．

重要なことは，内部エネルギーの変化はその変化をもたらした途中の過程には依存しないということである．あるいは，内部エネルギーの変化は系の初状態と終状態だけで決定され，その途中で熱や仕事を外部とどのようにやり取りしたかということには関係しないということである．すなわち，内部エネルギーは状態量である．これに対して，系に出入りする熱と仕事は途中の過程に関係しており，系の初状態と終状態を与えても決まらない．つまり，熱や仕事は状態量ではない．状態量である圧力 p ，体積 V ，内部エネルギー U などの微小変化量は dp ， dV ， dU などと表すが，状態量でない熱や仕事の微小量（変化量ではない）は $d'Q$ ， $d'W$ と表す．

系の状態が微小変化するとき，熱力学第 1 法則は次式となる．

$$dU = d'Q + d'W \quad (5 \cdot 15)$$

ここで， dU は内部エネルギーの微小変化， $d'Q$ は系の微小変化の間に系に入った熱， $d'W$ はその間に系に与えられた仕事である．

準静的過程に対しては系になされる仕事は式 (5・11) によって表されるから熱力学第 1 法則は次式となる．

$$dU = d'Q - p dV \quad (5 \cdot 16)$$

5-5-2 サイクル

系が一連の状態変化を経て初めの状態に戻るとき、この過程をサイクルまたは循環過程という。系が初めの状態に戻ったとき内部エネルギーも元の値に戻る ($\Delta U = 0$) から、1 サイクルの間に系に入出力する熱 Q と仕事 W の和は $Q + W = 0$ である。すなわち、系が外になした仕事 ($-W$) は系が受け取った熱量 (Q) に等しい。あるいは、系から取り出された熱量 ($-Q$) は系になされた仕事 (W) に等しい。同じ循環過程を繰り返して、熱を受け取って仕事をしたり、仕事を受けて熱を汲み出す装置をサイクルと呼ぶ。熱を受け取って仕事をするサイクルを熱機関、仕事を受けて熱を汲み出すサイクルを冷却機という。熱力学第 1 法則によれば、熱機関が仕事をするには必ずそれに相当する熱エネルギーが供給されなければならない。

熱力学第 1 法則は熱力学の基礎をなすものであるが歴史的には決して自明なことではなかった。熱力学が理論的に確立する 19 世紀半ば頃までは、幾世紀にもわたって多くの人々が、何も与えなくても永久的に仕事を続けるような装置の発明にとりつかれた。このような装置を第 1 種永久機関と呼ぶが、熱力学第 1 法則によれば第 1 種永久機関は存在しない。

5-5-3 断熱過程

外界と熱のやり取りを行わない状態変化を断熱過程 (Adiabatic Process) という。断熱過程においては $d'Q = 0$ であるから熱力学第 1 法則より

$$dU = d'W \quad (5 \cdot 17)$$

である。すなわち、断熱過程においては、内部エネルギーの増加は系になされた仕事に等しい。または、系がなした仕事は内部エネルギーの減少に等しい。

5-5-4 断熱自由膨張

気体を入れた容器 A (体積 V_A) と真空の容器 B (体積 V_B) が図 5・3 のようにつながれている。容器等はすべて断熱壁で作られている。2 つの容器をつなぐ栓 C を開けよう。容器 A 内の気体は真空の容器 B の中へ膨張していく。この膨張過程を断熱自由膨張という。初めの気体の温度を T_1 とする。容器 B へ流入している最中は気体の温度も圧力も一様ではなくなる。この膨張過程は準静的過程ではない。しかし、十分な時間が経てば再び全体が一様な温度と圧力となり、熱平衡状態になる。このときの気体の温度を T_2 とする。この間、外界と熱のやり取りも仕事のやり取りもない (栓を開ける操作で仕事を受けることはない)。それゆえ膨張後の内部エネルギー $U(V_A + V_B, T_2)$ は膨張前の内部エネルギー $U(V_A, T_1)$ に等しい。

$$U(V_A, T_1) = U(V_A + V_B, T_2) \quad (5 \cdot 18)$$

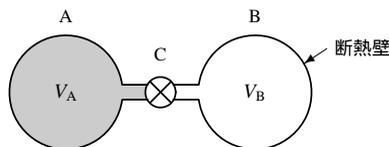


図 5・3 断熱自由膨張。容器 B 内は初め真空。

実験によれば温度 T_1 と T_2 にはほとんど差がない。理想気体では $T_1 = T_2$ であるとする。このとき式 (5・18) は、理想気体の内部エネルギー U が体積に依存しないことを意味する。

12 群 - 4 編 - 5 章

5-6 熱容量と比熱容量

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-6-1 熱容量の理論式

系が熱 $d'Q$ を受けて温度が dT 上がるとき $d'Q/dT$ を系の熱容量，単位質量当たりの熱容量を比熱容量という(5-3-2 項参照)。ここでは，熱力学第 1 法則を用いて熱容量についてより詳しく考察する。

系(圧力 p)が準静的に微小な状態変化したとき，系の体積，内部エネルギーがそれぞれ dV ， dU だけ変化したとすれば，系が受け取った熱 $d'Q$ は熱力学第 1 法則(5・16)により

$$d'Q = dU + p dV \quad (5.19)$$

である。系(1 成分の系とする)の状態は圧力 p ，体積 V ，温度 T のどれか 2 つを与えれば決まるので，ここでは U を V と T の関数と考えて， dU を

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (5.20)$$

と表す。この式を式(5・19)に代入して次式を得る。

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} dV \quad (5.21)$$

体積を一定に保って熱 $d'Q$ を加えたとき温度が dT だけ上がった場合には $d'Q/dT$ は定積熱容量である。式(5・21)で $dV = 0$ とおいて $d'Q/dT$ を求めると，定積熱容量 C_V の式を得る。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (5.22)$$

圧力を一定に保って熱を加えたとき温度が dT だけ上がった場合には $d'Q/dT$ は定圧熱容量である。この場合には，体積 V を T と p の関数と考えて dV を次式で表す。

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (5.23)$$

定圧過程($dp = 0$)に対しては，温度変化 dT と体積変化 dV の間に次の関係が成り立つ。

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (5.24)$$

この関係式を式(5・21)に代入して，一定圧力のもとで温度を dT 上げるに必要な熱量 $d'Q$ を求め， $d'Q/dT$ を計算すれば定圧熱容量 C_p の式を得る。

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.25)$$

定積熱容量と定圧熱容量の間には、式 (5・22)、式 (5・25) より次の関係があることが導かれる。

$$C_p - C_V = \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5 \cdot 26)$$

5-6-2 理想気体の熱容量

理想気体に上式を適用してみよう。理想気体の内部エネルギーが温度に依存しないこと ($dU/dV = 0$)、及び状態方程式 $V = nRT/p$ を微分して得られる関係式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad (5 \cdot 27)$$

を式 (5・26) に代入して次の結果を得る。

$$C_p - C_V = nR \quad (5 \cdot 28)$$

この式はマイヤーの関係式 (Mayer Relation) と呼ばれる。定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_V の比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (5 \cdot 29)$$

を比熱比と呼ぶ。比熱比を用いれば、 n モルの理想気体の熱容量 C_p と C_V は

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR, \quad C_V = \frac{1}{\gamma - 1} nR \quad (5 \cdot 30)$$

と表される。一般に $\gamma > 1$ であることが証明できる。現実の気体でこの関係がどの程度成り立っているかを表 5・3 に示す。ほとんどの気体で定圧モル比熱容量と定積モル比熱容量の差は、理想気体に対する理論値 $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ にほぼ等しいことが分かる。

表 5・3 気体の比熱容量 15°C における値 (ただし水蒸気は 100°C)

物質	定圧比熱容量 J/g·K	定圧モル比熱容量 c_p J/mol·K	定積モル比熱容量 c_V J/mol·K	差 $c_p - c_V$ J/mol·K	比熱比 c_p/c_V
ヘリウム He	5.232	20.93	12.61	8.32	1.66
ネオン Ne	1.029	20.76	12.47	8.29	1.665
アルゴン Ar	0.523	20.89	12.54	8.35	1.67
水素 H ₂	14.216	28.38	20.13	8.25	1.410
酸素 O ₂	0.922	29.50	21.13	8.37	1.396
窒素 N ₂	1.034	28.95	20.61	8.34	1.405
乾燥空気	1.006	29.07	20.72	8.35	1.403
水蒸気 H ₂ O	2.051	36.92	27.76	9.16	1.33
炭酸ガス CO ₂	0.837	36.83	28.29	8.54	1.302
メタン CH ₄	2.210	35.36	27.0	8.36	1.31

なお、理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であり、定積熱容量 C_V は温度に依存

しないので，理想気体の内部エネルギー U について次の式が成り立つ．

$$dU = C_V dT, \quad U(T) = C_V T + \text{const.} \quad (5 \cdot 31)$$

したがって，理想気体の等温過程においては内部エネルギーは変化しない．なお，内部エネルギーは通常は差だけが問題となるので，上式の const. は 0 と選んで差し支えない．

12 群 - 4 編 - 5 章

5-7 理想気体の状態変化

(執筆者：鈴木 勝, 伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-7-1 等温過程

理想気体の等温過程を考えよう。理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であるから、温度が一定ならば内部エネルギーは一定に保たれる。熱力学第 1 法則 (5・15) に $dU = 0$ を代入して $d'Q = -d'W$, すなわち気体が受け取る熱 Q と仕事 W について $Q = -W$ が成り立つ。気体に仕事なされる ($W > 0$) 場合には気体は熱を放出する ($Q = -W < 0$)。あるいは気体が外に仕事をする ($W < 0$) 場合には気体は熱を吸収する ($Q = -W > 0$)。

特に変化が準静的な場合には、式 (5・16) より $d'Q = p dV$ の関係が成り立つ。 n モルの理想気体が一定温度 T において、体積が V_1 から V_2 まで変化するとき気体になされる仕事 W は式 (5・13) で与えられる。このとき、気体に入る熱量は

$$Q = -W = -nRT \log \frac{V_1}{V_2} \quad (5\cdot32)$$

である。気体が膨張する場合 ($V_2 > V_1$) には気体は外から熱を受け取り ($Q > 0$)、圧縮される場合 ($V_2 < V_1$) には熱を外に放出する ($Q < 0$)。

5-7-2 断熱過程

断熱過程 ($d'Q = 0$) においては $dU = d'W$ である (式 (5・17) 参照)。特に準静的な場合に

$$dU = -p dV \quad (5\cdot33)$$

が成り立つ。左辺の dU に式 (5・31) を代入し、状態方程式 $p = nRT/V$ を使うと次の式を得る。

$$C_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \quad (5\cdot34)$$

式 (5・30) の C_V の式を代入して整理すると次式を得る。

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (5\cdot35)$$

この式を積分して次の関係を得る。

$$\log T = -(\gamma - 1) \log V + \text{const.} \quad (5\cdot36)$$

右辺の const. は積分定数である。この式を次の形に書き換えよう。

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (5\cdot37)$$

比熱比 $\gamma > 1$ であるので、理想気体が断熱的に膨張するときには温度は下がり、圧縮される

ときには温度は上がる．気体が受ける仕事は内部エネルギーの増加に等しいから，外から正の仕事を受けて圧縮されるときには，内部エネルギーが増加して温度が上がり，外に正の仕事をして膨張するときには，内部エネルギーが減少して温度が下がるわけである．

状態方程式 $pV = nRT$ を使って式 (5・37) を p と V ，または T と p の関係式に書き換えると以下の式となる．

$$pV^\gamma = \text{一定}, \quad T^\gamma p^{-(\gamma-1)} = \text{一定} \quad (5\cdot38)$$

図 5・4 に比熱比 $\gamma = 5/3$ の理想気体の断熱過程と等温過程の p - V 曲線の例を示す．

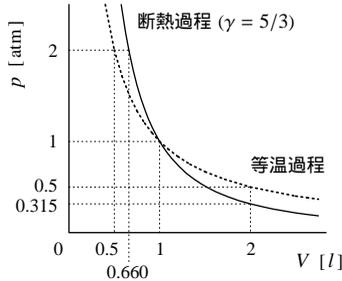


図 5・4 $p = 1 \text{ atm}$, $V = 1 \text{ l}$ の点を通る等温曲線と断熱曲線

理想気体が状態 (p_1, V_1, T_1) から (p_2, V_2, T_2) まで断熱変化するとき気体になされる仕事 W_{12} を求めよう．式 (5・38) の第 1 式を $p = cV^{-\gamma}$ と表し (c は定数), $d'W = -p dV$ に代入して積分すると次の式を得る．

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} cV^{-\gamma} dV = \frac{c}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (5\cdot39)$$

状態方程式から得られる関係 $p_1 V_1 = nRT_1$, $p_2 V_2 = nRT_2$, 及び定積熱容量の式 (5・30) $C_V = nR/(\gamma - 1)$ を使って次の結果を得る．

$$W_{12} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1) \quad (5\cdot40)$$

この式は，理想気体の内部エネルギーの式 (5・31) $dU = C_V dT$ から直接に導かれる内部エネルギーの変化

$$U_{12} = C_V (T_2 - T_1) \quad (5\cdot41)$$

に一致する．断熱過程であるから $W_{12} = U_{12}$ は当然の結果である．

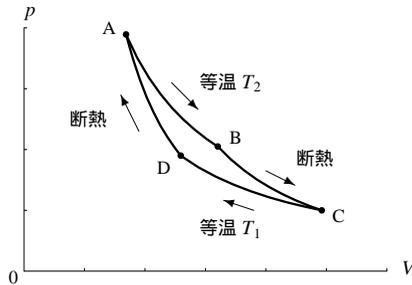
12 群 - 4 編 - 5 章

5-8 カルノーサイクル

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-8-1 カルノーサイクル

熱を受けて仕事をする熱機関を考えよう．熱機関の内部で熱や仕事を受け渡す物質を作業物質という．作業物質がどのような状態変化を繰り返せば効率良く熱を仕事に変換できるだろうか．カルノー*は，高温から低温へ熱が流れるような過程がないサイクルを考えた．作業物質が熱平衡状態を保って図 5・5 のような準静的過程を繰り返すサイクルをカルノーサイクルという． n モルの理想気体を作業物質として，温度 T_1, T_2 ($T_2 > T_1$) の 2 つの熱源と熱をやり取りして動作するカルノーサイクルの各過程における熱と仕事の出入りを調べよう．

図 5・5 カルノーサイクルの p - V 図

A B : 状態 $A (p_A, V_A, T_2)$ から状態 $B (p_B, V_B, T_2)$ まで等温的に膨張させる．このとき気体が外にする仕事 W_{AB} と高温熱源から吸収する熱 Q_2 は次の式で与えられる．この節では各過程でやり取りする量が正の値となるように熱と仕事を定義するので注意されたい．

$$Q_2 = W_{AB} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A} \quad (5 \cdot 42)$$

B C : 状態 $B (p_B, V_B, T_2)$ から状態 $C (p_C, V_C, T_1)$ まで断熱的に膨張させる．この間に気体が外にする仕事 W_{BC} は，定積熱容量 C_V を使って次の式で与えられる．

$$W_{BC} = C_V(T_2 - T_1) \quad (5 \cdot 43)$$

C D : 状態 $C (p_C, V_C, T_1)$ から状態 $D (p_D, V_D, T_1)$ まで等温的に圧縮する．このとき外から気体になされる仕事 W_{CD} と低温熱源へ放出される熱量 Q_1 は次の式で与えられる．

$$Q_1 = W_{CD} = nRT_1 \log \frac{V_C}{V_D} \quad (5 \cdot 44)$$

D A : 状態 $D (p_D, V_D, T_1)$ から状態 $A (p_A, V_A, T_2)$ まで断熱的に圧縮する．このとき外から気体になされる仕事 W_{DA} は次式で与えられる．

$$W_{DA} = C_V(T_2 - T_1) = W_{BC} \quad (5 \cdot 45)$$

* カルノー (N. L. Sadi Carnot, 1796 – 1832)

以上から，1 サイクルの間に気体が外にした正味の仕事 W は

$$W = W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} = W_{AB} - W_{CD} = Q_2 - Q_1 \quad (5\cdot46)$$

となり，1 サイクルの間に気体が外から受け取った正味の熱量に等しい．これは熱力学第 1 法則の当然の帰結である．

ところで，体積 V_A, V_B, V_C, V_D の間にはある関係式が成り立つ．状態 A と B，状態 C と D はそれぞれ温度が等しいから

$$p_A V_A = p_B V_B, \quad p_C V_C = p_D V_D \quad (5\cdot47)$$

である．また，状態 B と C，状態 D と A は，それぞれ断熱過程で結び付けられる状態であるから

$$p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma, \quad p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma \quad (5\cdot48)$$

の関係がある．これら 4 つの式の左辺，右辺の積を取り，等しいとおいて次の関係を得る．

$$V_B V_D = V_A V_C \quad \text{または} \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (5\cdot49)$$

この関係を使うと 1 サイクルの間に気体が外にした仕事 W は次式で与えられる．

$$W = Q_2 - Q_1 = nR(T_2 - T_1) \log \frac{V_B}{V_A} \quad (5\cdot50)$$

また， Q_1, Q_2, W の間には次の関係が成り立つ．

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{W}{T_2 - T_1} \quad (5\cdot51)$$

高温熱源から供給された熱はすべて仕事にはならないことに注意しよう．現実の熱機関では低温熱源は通常，大気や海水等の環境であり，そこに放出された熱はもはや利用できない．それゆえに高温熱源から受けた熱エネルギーのうち仕事に変えられる割合

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (5\cdot52)$$

を熱機関の効率または熱効率と呼ぶ．カルノーサイクルの熱効率は次の式で表される．

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (5\cdot53)$$

5-8-2 逆カルノーサイクル

カルノーサイクルを逆向きに動作させた逆カルノーサイクルを考えよう．この場合には図 5・6 に示すように熱と仕事の出入の向きは逆になり，外から仕事を受けて低温熱源から高温熱源へ熱を運ぶ．低温領域から熱を汲み出すことを目的とする装置が冷却器であり，クーラーやエアコンの冷房，冷蔵庫や冷凍庫に利用されている．また，高温領域に熱を汲み上げることを目的とする装置が熱ポンプまたはヒートポンプであり，エアコンの暖房に利用されている．

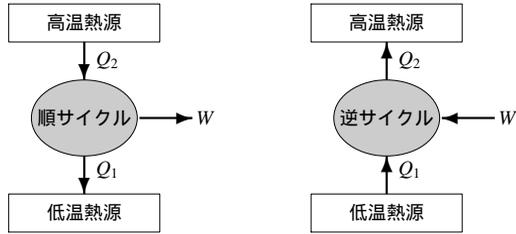


図 5・6 順サイクルと逆サイクル

冷却機として動作させる場合には、低温熱源から一定量の熱を運ぶのにどれほどの仕事を要するかが重要である．そこで、冷却機の性能を表す指数として*

$$\mu = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} \tag{5・54}$$

が使われる．カルノーサイクルを逆に動作させた場合には $\mu = T_1 / (T_2 - T_1)$ である．同様に熱ポンプの性能を表すには*

$$\nu = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} \tag{5・55}$$

が使われる． $\nu > 1$ であるから、暖房に利用すれば、電気ヒータを使って電気エネルギーを直接に熱に変換する場合 ($\nu = 1$) より多くの熱の供給を得ることができる．

サイクルの状態変化を p - V 面上の閉曲線として表すとき、状態変化が時計回りのときには順サイクル、反時計回りのときには逆サイクルである (図 5・7 参照)．順サイクルは熱機関として動作し、1 サイクルの間に外部に対して行う仕事は閉曲線で囲まれる面積に等しい．逆サイクルは冷却機または熱ポンプとして動作する．

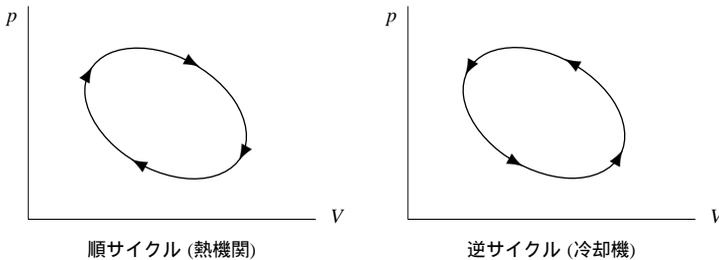


図 5・7 順サイクルと逆サイクルの p - V 曲線

* μ は冷房器具の COP, ν はヒートポンプの COP という．COP とは “Coefficient of Performance” (性能指数) のことで、通常「成績係数」あるいは「エネルギー消費効率」と呼ばれる．

12 群 - 4 編 - 5 章

5-9 熱力学第 2 法則

(執筆者：鈴木 勝, 伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-9-1 トムソンの原理とクラウジウスの原理

カルノーサイクルの熱機関としての熱効率 (5・53) は 100% にはならない。もし、熱効率が 100% の熱機関が実現すれば低温熱源は不要で、熱廃棄による環境問題も生じない。また、逆サイクルの機関において、仕事を使わなくても低温領域から熱が汲み出す冷却機や熱ポンプが実現すれば、冷暖房に電力は不要となり“エネルギー問題”は生じない。このような熱機関や冷却機、熱ポンプは熱力学第 1 法則とは矛盾しない。しかし、多くの経験的事実から熱効率 100% の熱機関 (第 2 種永久機関という) や仕事を要しない冷却機、熱ポンプは実現不可能であることが分かってきた。このことは、熱力学的な現象を記述するには第 1 法則とは別な原理が存在することを意味する。トムソンとクラウジウスは以下の原理を提唱した。

トムソンの原理* : 1 つの熱源から熱を取り、それと等量の仕事をするだけで、それ以外に何の変化も残さないような過程は不可能である。または、1 つの熱源から熱を取り、それと等量の仕事をするサイクルは存在しない。

クラウジウスの原理† : 低温物体から熱を受け取り、それをすべて高温物体に移すだけで、それ以外に何の変化も残さないような過程は不可能である。

これらの原理を熱力学第 2 法則という。2 つの原理は表現は違うが全く同等であることが分かる。なぜならば、以下に示すように、もし一方の原理を否定すれば、他方の原理が否定されるからである。

5-9-2 トムソンの原理とクラウジウスの原理は等価である

最初にトムソンの原理を否定するサイクル E を仮定しよう (図 5・8(a))。このサイクルが高温熱源から熱 Q を受け取り、等量の仕事 $W = Q$ をするとき、この仕事を受けるカルノー逆サイクル C を用いて低温熱源から Q_1 の熱を取り、高温熱源に $Q_2 = Q_1 + Q$ の熱を移す

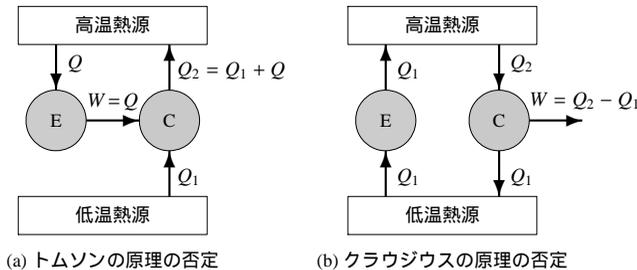


図 5・8 トムソンの原理、クラウジウスの原理を否定すると

* トムソン (W. Thomson) はケルビン (Lord Kelvin, 1824–1907) と同一人物。

† クラウジウス (R. J. E. Clausius, 1822–1888)。

としよう．高温熱源からは熱 Q が出ていくが $Q_1 + Q$ が入るので，全体としては熱 Q_1 が低温熱源から高温熱源へ移ったことになる．しかもサイクルは元の状態に戻っているので，ほかに何らの変化も周囲に残していない．これはクラウジウスの原理を否定する．このことは，クラウジウスの原理が正しければトムソンの原理も正しいことを意味する[‡]．

次に，クラウジウスの原理を否定するサイクル E を仮定しよう（図 5・8(b)）．このサイクルは熱を低温熱源から高温熱源へ移す．2 つの熱源の間で動作するカルノーサイクルが高温熱源から Q_2 の熱を受け取り，低温熱源へ Q_1 の熱を放出して外部に仕事 $W = Q_2 - Q_1$ をするとき，サイクル E を用いて低温熱源から熱 Q_1 を高温熱源へ移せば，全体としては高温熱源から熱 $Q_2 - Q_1$ を受け取って等量の仕事をしたことになる．これはトムソンの原理を否定する．すなわち，トムソンの原理が正しければ，クラウジウスの原理も正しいわけである．

以上により，2 つの原理は全く等価であることが証明された．

5-9-3 不可逆過程

ところで，ほかに何らの影響を残さず仕事をすべて熱に変えることは可能である．ほかに何らの変化を残さず高温物体から低温物体に熱を移すことも可能である．トムソンの原理，クラウジウスの原理は，これらの逆の過程が不可能であることを述べている．系がある状態から出発して別な状態に移ったとき，周りに何の変化も残さないでその状態を元の状態に戻すことが可能ならば，はじめの状態変化は可逆過程（Reversible Process）であるといい，不可能ならば，不可逆過程または非可逆過程（Irreversible Process）であるという．純粋な力学現象や熱力学における準静的な過程は可逆過程の例である．これに対して，仕事を熱に変えることや，高温から低温へ熱が移動することは不可逆過程である．熱力学第 2 法則は熱現象において不可逆過程が存在することを述べているのである．次のような過程はいずれも不可逆過程である．

- 摩擦を伴う力学現象
力学的なエネルギーが失われ摩擦熱が発生する過程．
- 準静的でない熱的過程
例えば，温度差による熱の移動（熱伝導現象），気体の断熱自由膨張，力学的な釣り合いにない状況における圧縮や膨張．
- 拡散現象
2 種以上の気体や液体が混合して一様になる過程．

[‡] 「A でなければ B でない」と「B ならば A である」は全く等価である．論理学の言葉を使うと，2 つの“命題”は“対偶”の関係にある．

12 群 - 4 編 - 5 章

5-10 熱機関の効率と熱力学的温度目盛

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-10-1 カルノーの定理

すべての状態変化が準静的過程(可逆過程)からなるサイクルを可逆サイクルという。カルノーサイクルは可逆サイクルの例である。準静的ではない過程(不可逆過程)を含むサイクルは可逆サイクルではない。このような不可逆な過程を含む熱機関の効率について調べよう。

温度 T_1, T_2 ($T_2 > T_1$) の 2 つの熱源の間で働く任意のサイクル E を考える。E は 1 サイクルの間に高温熱源から熱 Q_2 を受け、外に仕事 W をして低温熱源へ熱 Q_1 を放出するとしよう。同じ熱源の間で逆カルノーサイクル C を動かす、E がした仕事 W を使って低温熱源から Q_{10} の熱を取り、高温熱源へ Q_{20} の熱を戻す。このとき、熱力学第 1 法則により次の関係が成り立つ。

$$Q_2 = Q_1 + W, \quad Q_{20} = Q_{10} + W \quad (5.56)$$

$$Q_2 - Q_{20} = Q_1 - Q_{10} \quad (5.57)$$

全体としてみると高温熱源から低温熱源へ $Q_2 - Q_{20} = Q_1 - Q_{10}$ の熱が流れたことになる。もしも $Q_2 - Q_{20} < 0$ ならば、何の影響も周りに残さずに低温熱源から高温熱源へ熱が流れたことになり、クラウジウスの原理に矛盾する。それゆえ、 $Q_2 - Q_{20} = Q_1 - Q_{10} \geq 0$ でなければならない。したがって

$$Q_2 \geq Q_{20} \quad \text{および} \quad Q_1 \geq Q_{10} \quad (5.58)$$

である。これらの式で不等号の場合は、熱が高温熱源から低温熱源へ移ったわけだからサイクル E は不可逆である。等号の場合には 1 サイクルの後にすべてが元の状態に戻っているので、サイクル E は可逆である。可逆なサイクルからなる熱機関を可逆熱機関、可逆でない熱機関を不可逆熱機関と呼ぶ。

ところで、逆カルノーサイクルがやり取りする熱と仕事について

$$\frac{W}{Q_{20}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (5.59)$$

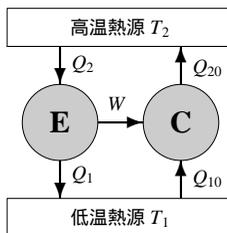


図 5.9 カルノーの定理の証明

の関係があること、及び不等式 (5・58) に注意すると、サイクル E の熱効率 η に関して次の不等式が成り立つ。

$$\eta = \frac{W}{Q_2} \leq \frac{W}{Q_{20}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (5 \cdot 60)$$

等号は可逆サイクルの場合である。したがって、熱効率に関する次の結論が得られた。

- 2 つの熱源 (温度 $T_1, T_2, T_2 > T_1$) の間で動作する任意の可逆サイクルの熱効率はカルノーサイクルの熱効率 $(T_2 - T_1)/T_2$ に等しい。
- 不可逆なサイクルの熱効率は可逆サイクルの熱効率より小さい。

これをカルノーの定理という。なお、式 (5・60) に $W = Q_2 - Q_1$ を代入して書き換えると次の不等式を得る。

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2} \quad \text{または} \quad \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 \quad (5 \cdot 61)$$

等号は可逆サイクルの場合にのみ成り立つ。この式はクラウジウスの不等式と呼ばれる。

5-10-2 熱力学的温度目盛

カルノーの定理を使うと物質の熱的性質に依存しない温度目盛を定義することができる。温度が未知の熱源の温度 T を決定するには次のようにする。基準温度 T_0 の熱源を用意し、2 つの熱源の間で可逆サイクルを働かせる。仮に $T > T_0$ としよう。1 サイクルの間に温度を求める熱源から出た熱を Q 、温度 T_0 の熱源に入った熱を Q_0 とすると、求める温度 T は次の関係式から決定される。

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Q}{Q_0} \quad (5 \cdot 62)$$

このようにして決められる温度目盛を熱力学的温度目盛という。 Q/Q_0 はサイクルの作業物質には依存しないから、この温度目盛は物質に依存しない。国際単位系では基準温度 T_0 として水の三重点の温度 273.16 K を採用している*。なお、熱力学的温度目盛は理想気体温度計による温度目盛と一致する。

* 水は温度 273.16 K、圧力 611 Pa において液体の水、水蒸気、氷の 3 相が共存する。3 相の共存状態を三重点という。水の三重点は比較的容易に再現性良く実現できる。

12 群 - 4 編 - 5 章

5-11 エントロピー

(執筆：鈴木 勝, 伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-11-1 クラウジウスの不等式

たくさんの熱源と熱をやり取りする任意のサイクル E を考えよう．熱源の温度を $T_1^{(e)}, T_2^{(e)}, \dots, T_i^{(e)}, \dots$ とする．サイクル E は 1 サイクルの間に, それぞれの熱源から熱 $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots$ を受けて, 外に対して仕事 W をするとしよう．ただし, 熱 Q_i はサイクル E に入る場合に正, サイクルから出る場合に負ととる．熱力学第 1 法則により

$$W = \sum_i Q_i \tag{5.63}$$

である．さて, 温度 T_e の熱源を用意し, この一つの熱源 (以下では共通の熱源という) と各熱源との間にカルノーサイクル C_i を働かせて, それぞれの熱源からサイクル E に出ていった熱と等量の熱 Q'_i を各熱源に与える．このときにサイクル C_i が共通の熱源から受ける熱を Q'_i , 外になす仕事を W_i とする．熱や仕事は図 5・10 の矢印の方向に移動するとき正, 逆方向のときには負ととる．カルノーサイクル C_i に対して次の関係が成り立つ．

$$W_i = Q'_i - Q_i \quad \text{および} \quad \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} = \frac{Q'_i}{T_e} \tag{5.64}$$

すべてのサイクルが元の状態に戻ったとき, 共通の熱源を除くすべての熱源は元の状態に戻っている．このとき共通の熱源から出た熱の総和は

$$\sum_i Q'_i = \sum_i (Q_i + W_i) = W + \sum_i W_i \tag{5.65}$$

である．もしこの量が正であるとすると, 1 つの熱源から出た熱と等量の仕事となされたことになり, 熱力学第 2 法則 (トムソンの原理) に矛盾する．したがって

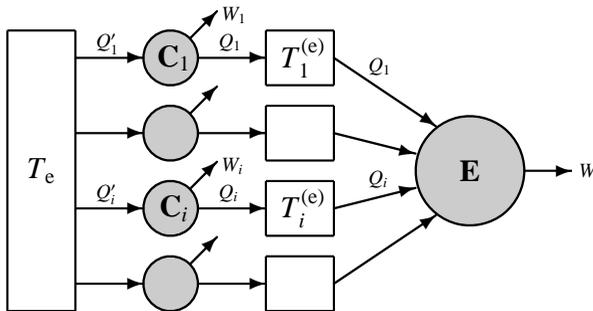


図 5・10 クラウジウスの不等式の証明

$$\sum_i Q_i' \leq 0 \quad (5.66)$$

でなければならない。一方、式 (5.64) の後者の式の辺々を加え合わせると次の関係を得る。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} = \frac{\sum_i Q_i'}{T_e} \quad (5.67)$$

以上から、多くの熱源からサイクル E へ入った熱量 Q_i について次の不等式が成り立つ。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0 \quad (5.68)$$

等号はすべての過程が可逆の場合である。カルノーサイクルは可逆サイクルであるから、サイクル E が可逆ならば等号、不可逆ならば不等号をとる。式 (5.68) をクラウジウスの不等式と呼び、熱力学第 2 法則の別な表現である。式の中の温度 $T_i^{(e)}$ は熱源の温度であるが、可逆サイクルの場合には熱源の温度はそのときのサイクル E の作業物質の温度に等しい。サイクル E と熱交換する熱源の温度が連続的に変化する場合には和を積分に置き換えて、クラウジウスの不等式は次式となる。

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0 \quad (5.69)$$

ここで、 \oint は 1 サイクルにわたって積分することを意味する。 $T^{(e)}$ は系と相互作用する熱源（外界あるいは環境）の温度である。

5-11-2 エントロピー

状態 A から状態 B へ到る 2 つの可逆過程 I, II を考える。B から共通の可逆過程 III を経て元の状態 A に戻るならば、過程 $A \xrightarrow{I} B \xrightarrow{III} A$ と $A \xrightarrow{II} B \xrightarrow{III} A$ は可逆サイクルとみなすことができる。各サイクルにクラウジウスの式 (5.68) を適用して次式を得る。

$$\int_I \frac{d'Q}{T} + \int_{III} \frac{d'Q}{T} = 0, \quad \int_{II} \frac{d'Q}{T} + \int_{III} \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (5.70)$$

すべての過程は可逆的であるから式中の温度 T は系の温度とみなしてよい。辺々引き算して

$$\int_I \frac{d'Q}{T} = \int_{II} \frac{d'Q}{T} \quad (5.71)$$

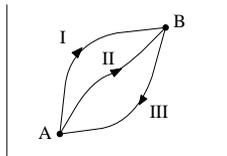


図 5.11 可逆過程に対する $\int d'Q/T$ は経路によらない

を得る。この式は、ある状態 A から別な状態 B へ可逆的に変化するとき $\int d'Q/T$ は途中の経路に依存せず、初状態 A と終状態 B を指定すれば決定されることを意味している。適当な基準状態を初状態に選ぶと、積分 $\int d'Q/T$ は終状態を与えれば決定される。すなわち

$$S = \int \frac{d'Q}{T} \quad (5.72)$$

は状態量である。この状態量をエントロピー (Entropy) と名付ける*。式 (5.72) の積分は、基準状態から終状態まで可逆的な経路に沿って行うことを注意しておく。微小な可逆過程において系に熱 $d'Q$ が入るとき、エントロピーの変化 dS は

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (5.73)$$

と表せる。準静的に熱を受け取るとき系のエントロピーは増大する。準静的な断熱過程においては $d'Q = 0$ であるから、エントロピーは変化しない。

エントロピーを使うと、内部エネルギーの増分 dU は次の式で表すことができる。

$$dU = T dS - p dV \quad (5.74)$$

微小変化に対する $d'W = -p dV$ 及び $d'Q = T dS$ は準静的過程に対して成り立つ式であるが、これらの関係を熱力学第 1 法則 $dU = d'Q + d'W$ に代入して得られた式 (5.74) は状態量だけの関係式であるから、途中の過程とは無関係に成り立つ式であることに注意されたい。

熱容量 C の物体のエントロピー

物体を準静的に加熱するには、常に物体と同じ温度の熱源から熱を受け取るよう、熱源を次々に切り替える。物体に熱量 $d'Q$ が準静的に入るとき温度の上昇を dT とすれば $d'Q = C dT$ であるからエントロピーの増加は

$$dS = \frac{d'Q}{T} = C \frac{dT}{T} \quad (5.75)$$

である。温度 T_0 におけるエントロピーを S_0 とすると、温度 T におけるエントロピー S は次式で表される。

$$S = S_0 + C \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = S_0 + C \log \frac{T}{T_0} \quad (5.76)$$

5-11-3 理想気体のエントロピー

準静的に系に入る熱量は、熱力学第 1 法則より $d'Q = dU + p dV$ であるから次の式を得る。

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T} \quad (5.77)$$

理想気体のモル数を n 、定積熱容量を C_V とすると $dU = C_V dT$ である。また、状態方程式

* エントロピーを導入したクラウジウスの表記に従って記号 S で表される。単位は J/K である。

から $p = nRT/V$ である．これらの関係を代入して次式を得る．

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (5\cdot78)$$

積分して次の結果を得る．

$$S(T, V) = S_0 + C_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0} \quad (5\cdot79)$$

ただし， S_0 は温度 T_0 ，体積 V_0 におけるエントロピーである．状態方程式を用いて T, p または p, V の式に書き換えると

$$S(T, p) = S_0 + C_p \log \frac{T}{T_0} - nR \log \frac{p}{p_0} \quad (5\cdot80)$$

$$S(p, V) = S_0 + C_V \log \frac{p}{p_0} + C_p \log \frac{V}{V_0} \quad (5\cdot81)$$

となる．ここで， $C_p = C_V + nR$ は定圧熱容量である．

状態変化の T - S 曲線

横軸にエントロピー S ，縦軸に温度 T をとった T - S 図の曲線で準静的な状態変化を表すとき，曲線の下面積（図 5・12(a) 参照）は系が受け取る熱 Q を意味する（負の場合には系が放出する熱）．

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T dS \quad (5\cdot82)$$

それゆえ， T - S 図上の閉曲線の囲む面積は，状態変化の向きが時計回りならば 1 サイクルの間に正味に系に入る熱，反時計回りならば正味に系から出る熱を表す．準静的断熱過程ではエントロピーは変化しないので， T - S 図では断熱変化の曲線は楕軸に平行な直線となる．カルノーサイクルを T - S 図で表すと 1 サイクルの状態変化は，図 5・12(b) に示すような長方形となる．等温膨張過程 A B において系に入る熱は $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$ ，等温圧縮過程 C D において系から出る熱は $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$ である．これより直ちに式 (5・51) の関係 $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ を得る．

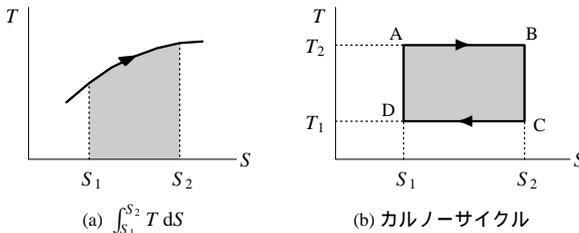


図 5・12 T - S 図における状態変化の曲線．

12 群 - 4 編 - 5 章

5-12 不可逆変化とエントロピー

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-12-1 熱力学第 2 法則の定式化

系の状態 A から B への状態変化の一般的な過程 I を考える．可逆過程であっても不可逆過程であってもよい．状態 B から可逆過程 II を経て系を元の状態 A に戻そう（図 5・13 参照）．クラウジウスの不等式により

$$\int_I \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{II} \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (5 \cdot 83)$$

である．等号は全過程が（したがって過程 I が）可逆の場合、そうでなければ不等号である．過程 I の $T^{(e)}$ は熱源の温度、可逆過程 II においては熱源の温度は系の温度 T に等しい．可逆過程の積分は途中の経路によらないので

$$\int_{II} \frac{d'Q}{T} = \int_B^A dS = S_A - S_B \quad (5 \cdot 84)$$

と表せる．以上から次の不等式を得る．

$$\int_I \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S_B - S_A \quad (5 \cdot 85)$$

任意の微小変化の過程に対しては次式となる．

$$\frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq dS \quad (5 \cdot 86)$$

系が温度 $T^{(e)}$ の熱源から熱 $d'Q$ を受けて状態変化するとき、系のエントロピーの変化 dS は状態変化が可逆の場合には $d'Q/T^{(e)} = d'Q/T$ に等しく、不可逆な場合には $d'Q/T^{(e)}$ より大きい．特に、断熱変化では熱の出入りがない ($d'Q = 0$) ので $S_B - S_A \geq 0$ または $dS \geq 0$ である（等号は可逆の場合）．したがって、外界と熱のやり取りをしない系においては、熱的過程の進行する向きはエントロピーの増加する方向であるといえる．閉じた系においては、エントロピーは発生するのみで消滅することはない．これをエントロピー増大の原理という．

トムソンの原理やクラウジウスの原理として表現された熱力学第 2 法則は、エントロピーの概念を使って式 (5・85) または式 (5・86) として定式化されたわけである．

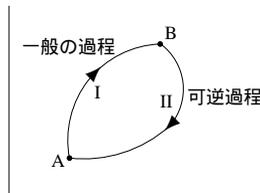


図 5・13 過程 I: 一般の過程, 過程 II: 可逆過程

5-12-2 不可逆過程におけるエントロピーの発生の例

エントロピーは可逆過程における $\int(d'Q/T)$ によって定義されているので、不可逆過程における系のエントロピーの変化を求めるには、同じ終状態に到る可逆過程を考えて $\int(d'Q/T)$ を計算する。幾つかの閉じた系の不可逆過程においてエントロピーが増大すること、すなわち不可逆過程によってエントロピーが発生することをみてみよう。

(1) 温度 T_2 の高温熱源から温度 T_1 の低温熱源へ熱 Q が流れる過程

同じ結果を与える可逆変化を次のように考える。温度 T_2 の理想気体を用意し、高温熱源に接触させて準静的に等温膨張させて熱 Q を受け取る。次に、この理想気体を準静的に断熱膨張させて温度を T_1 まで下げた後、低温熱源に接触させて準静的に等温圧縮して低温熱源に熱 Q を渡す。理想気体の等温膨張過程で高温熱源のエントロピーは Q/T_2 だけ減少する。等温圧縮過程で低温熱源のエントロピーは Q/T_1 だけ増加する。結局、2つの熱源のエントロピーの変化は次式で与えられる。

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \quad (5\cdot87)$$

$T_1 < T_2$ であるから $\Delta S > 0$ であり、エントロピーは増加する。なお、補助的に考えた理想気体のエントロピーも変化するが、理想気体のエントロピーは2つの熱源のエントロピーには含まれない。

(2) 異なる温度の物体の接触

熱容量 C_1 、温度 T_1 の物体と熱容量 C_2 、温度 T_2 の物体を接触させて、全体が熱平衡となるまでのエントロピーの変化を求めよう。 $T_2 > T_1$ とする。熱平衡になったときの温度を T_e とすると、高温物体から出た熱と低温物体へ入った熱は等しいから次式が成り立つ。

$$C_2(T_2 - T_e) = C_1(T_e - T_1) \quad (5\cdot88)$$

平衡温度 T_e は次式で与えられる。

$$T_e = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \quad (5\cdot89)$$

初め温度 T_1 の物体を温度 T_e まで準静的に加熱するには、常に物体と同じ温度であるように、熱源を次々に切り替える。物体のエントロピーの変化は、式(5・76)の結果を使って $\Delta S_1 = C_1 \log(T_e/T_1) > 0$ と表される。初め温度 T_2 の物体を温度 T_e まで準静的に冷却する場合も同様に考えて、エントロピーの変化は $\Delta S_2 = C_2 \log(T_e/T_2) < 0$ である。全体のエントロピーの変化は次式となる。

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \log \frac{T_e}{T_1} + C_2 \log \frac{T_e}{T_2} \quad (5\cdot90)$$

$\Delta S > 0$ であることが数学的に示される。

(3) 理想気体の断熱自由膨張

理想気体が体積 V_1 から V_2 まで断熱自由膨張するときのエントロピーの変化を求めよう．自由膨張の前後で理想気体の温度は変わらないので，気体と同じ温度 T の熱源に接触させて体積を V_1 から V_2 まで準静的に膨張させる過程を考える．内部エネルギーは変化しないから熱力学第 1 法則より $d'Q = p dV$ である．したがって

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{p dV}{T} = nR \frac{dV}{V} \quad (5.91)$$

ただし，状態方程式 $pV = nRT$ を使った．積分して次の結果を得る．

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \log \frac{V_2}{V_1} \quad (5.92)$$

$V_2 > V_1$ であるから $\Delta S > 0$ である．なお，理想気体のエントロピーの式 (5.79) を使えば ΔS は $S(T, V_2) - S(T, V_1)$ より直ちに求まる．

(4) 気体の混合

仕切りのある容器の片方の空間に気体 A，他方の空間に気体 B が入っている（図 5.14 参照）．気体はいずれも理想気体とみなすことができ，温度と圧力は等しいとする．各気体のモル数と体積をそれぞれ n_A モル， V_A ， n_B モル， V_B としよう．このとき，仕切りを取り除いて全体が一様になったときのエントロピーの増加 ΔS を求めよう． ΔS は，気体 A が体積 V_A から $V_A + V_B$ まで，気体 B が体積 V_B から $V_A + V_B$ まで，それぞれ別々に断熱自由膨張するときのエントロピーの増加の和として求まる．

$$\Delta S = n_A R \log \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \log \frac{V_A + V_B}{V_B} \quad (5.93)$$

2 つの気体の温度と圧力は等しいので $V_A/V_B = n_A/n_B$ の関係がある．したがって

$$\Delta S = n_A R \log \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \log \frac{n_A + n_B}{n_B} \quad (5.94)$$

と表すことができる．この ΔS を混合のエントロピーという．

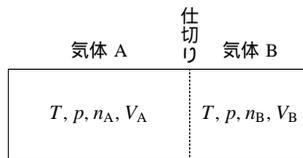


図 5.14 気体の混合

5-12-3 エントロピーの増加と“エネルギー劣化”

2 つの熱源の間で動作する熱機関を考えよう．1 サイクルの間に高温熱源（温度 T_2 ）から熱 Q_2 を受け取り，低温熱源（温度 T_1 ）へ熱 Q_1 を放出して，仕事 W を外に行うとする．熱力学

第 1 法則から次の関係がある .

$$W = Q_2 - Q_1 \quad (5\cdot95)$$

1 サイクルが終わったとき作業物質は元の状態に戻っているから , サイクルと熱源を含む全体 (孤立系である) のエントロピーの増加 ΔS は 2 つの熱源のエントロピー増加の和である .

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad (5\cdot96)$$

カルノーサイクル (可逆サイクル) の場合には $\Delta S = 0$ であり , 不可逆サイクルでは $\Delta S > 0$ である . 以上の 2 式から Q_1 を消去すると W は

$$W = \frac{T_2 - T_1}{T_2} Q_2 - T_1 \Delta S \quad (5\cdot97)$$

と表される . この式は高温熱源からの熱量 Q_2 が与えられたとき , エントロピーの増加 ΔS が小さいほど多くの仕事が得られることを示している .

$$W_{\text{lost}} = T_1 \Delta S \quad (5\cdot98)$$

はサイクルが可逆ならば利用できるのに , 不可逆のときには利用できなくなるエネルギーであり , “エネルギーの損失” といえる . ただし , “エネルギーの損失” といってもエネルギーがなくなるのではなく (熱力学第 1 法則によればエネルギーは保存する) , エネルギーが利用できない形態に変わってしまうこと , すなわち “エネルギーの劣化” を意味する . エントロピーの増加は常に “エネルギーの劣化” を伴う .

冷却機の場合について考えてみよう . 1 サイクルの間に外部から仕事 W を受けて , 低温熱源 (温度 T_1) から熱 Q_1 を取り除き , 高温熱源 (温度 T_2) へ熱 Q_2 を放出するとしよう . この場合には次の式が成り立つ .

$$W = Q_2 - Q_1 \quad (5\cdot99)$$

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \quad (5\cdot100)$$

Q_2 を消去して次式を得る .

$$W = \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1 + T_2 \Delta S \quad (5\cdot101)$$

したがって , エントロピーの増加は冷却に必要な仕事を増加させることが分かる . 冷却機の場合のエネルギーの損失 , すなわちサイクルが可逆ならば使わずに済んだエネルギーは

$$W_{\text{lost}} = T_2 \Delta S \quad (5\cdot102)$$

と表される .

12 群 - 4 編 - 5 章

5-13 自由エネルギー

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-13-1 自由エネルギー

状態量には、体積 V 、内部エネルギー U 、エントロピー S のように物質の量に比例するものと、温度 T 、圧力 p のように物質の量とは無関係のものがある。前者を示量変数、後者を示強変数という。

内部エネルギーの微小変化は熱力学第 1 法則により

$$dU = T dS - p dV \quad (5.103)$$

と表される。内部エネルギー U を S 、 V を独立変数として表すと、 $U(S, V)$ の全微分の式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (5.104)$$

と比べて次の関係を得る。

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (5.105)$$

V を一定に保つことは仕事のやり取りがないことを、 S を一定に保つことは準静的断熱変化を意味する。

次の式で定義されるエンタルピー H を導入する。

$$H = U + pV \quad (5.106)$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp \quad (5.107)$$

H は独立変数が S 、 p の場合に便利である。 $H(S, p)$ の全微分の式と比べて次の関係を得る。

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (5.108)$$

ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー F を次式で定義する。

$$F = U - TS \quad (5.109)$$

$$dF = dU - T dS - S dT = -p dV - S dT \quad (5.110)$$

F は独立変数が V 、 T の場合に便利である。 $F(V, T)$ の全微分の式と比べて次の関係を得る。

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (5.111)$$

ギブス (Gibbs) の自由エネルギー G を次式で定義する。

$$G = F + pV \quad (5.112)$$

$$dG = dF + p dV + V dp = V dp - S dT \quad (5.113)$$

G は独立変数が p, T の場合に便利である。 $G(p, T)$ の全微分の式と比べて次の関係を得る。

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (5 \cdot 114)$$

1 分子当たり (または 1 モル当たり) のギブスの自由エネルギーを化学ポテンシャルといい、粒子の出入りが可能な多成分系、例えば相平衡や相転移を扱うときに重要である。

5-13-2 熱力学の変化の向き

いろいろな条件のもとで不可逆過程を経て熱平衡に到る経過について考えよう。出発点は熱力学第 1 法則と第 2 法則である。

$$dU = d'Q - p dV \quad (5 \cdot 115)$$

$$d'Q \leq T^{(e)} dS \quad (5 \cdot 116)$$

(1) 断熱変化

断熱変化では $d'Q = 0$ であるから $dS \geq 0$ である。外部と熱的に遮断された孤立系では、状態変化はエントロピーは増大する向きに起こり、極大に達すれば変化は止まり熱平衡状態になる。

(2) 等温変化

ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化は

$$dF = dU - T dS - S dT \leq (T^{(e)} - T) dS - S dT - p dV \quad (5 \cdot 117)$$

である。系の温度が熱源 (外界) の温度と等しく ($T = T^{(e)}$) かつ一定に保たれる ($dT = 0$) 場合には $dF \leq -p dV$ である。この式は系が外に行う仕事 ($p dV$) がヘルムホルツの自由エネルギーの減少量 ($-dF$) に等しいか、より小さいことを意味する。

温度も体積も一定に保たれる ($dT = 0, dV = 0$) 場合には $dF \leq 0$ となるので、状態変化はヘルムホルツの自由エネルギーが減少する向きに起こり、熱平衡状態において極小となる。

(3) 等温定圧変化

ギブスの自由エネルギーの微小変化は

$$dG = dF + p dV + V dp \leq (T^{(e)} - T) dS - S dT + V dp \quad (5 \cdot 118)$$

である。系の温度が熱源 (外界) の温度と等しく ($T = T^{(e)}$) かつ温度も圧力も一定に保たれる ($dT = 0, dp = 0$) 場合には $dG \leq 0$ である。したがって、状態変化はギブスの自由エネルギーが減少する向きに起こり、熱平衡状態において極小となる。

相平衡の例として、容器の中に入っている純粋な物質の液相と気相の平衡の条件を等温等圧の場合に求めてみよう。液体、蒸気のモル数をそれぞれ n', n'' 、1 モル当たりのギブスの自由エネルギーを g', g'' とすると、全体のギブスの自由エネルギーは

$$G = n' g' + n'' g'' \quad (5 \cdot 119)$$

である。変えることのできる量は n' と n'' だけであるが、束縛条件 $dn' + dn'' = 0$ が成り立たねばならない。熱平衡の条件は

$$dG = d(n'g' + n''g'') = 0 \quad (5.120)$$

であるが、熱平衡では g' と g'' についても $dg' = 0$ 、 $dg'' = 0$ が成り立つ。以上から

$$g' = g'' \quad (5.121)$$

を得る。これは液相と気相の化学ポテンシャルが等しいことを意味する。

5-13-3 マックスウェルの関係式

2 変数の関数 $f(x, y)$ について、特異点などがなければ 2 つの変数で微分した結果は微分の順序にはよらない。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (5.122)$$

このことを式 (5.105) の 2 つの式に適用して次の関係を得る。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5.123)$$

同様に式 (5.108), (5.111), (5.114) に適用して以下の関係を得る。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (5.124)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (5.125)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (5.126)$$

以上の 4 つの式をマックスウェルの関係式という。

応用例を一つ示そう。内部エネルギーの微小変化 $dU = T dS - p dV$ の両辺を dV で割って

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (5.127)$$

を得るが、式 (5.125) を使うと次の関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.128)$$

この式の右辺は状態方程式 $p = p(T, V)$ から計算できる。理想気体の場合には $p = nRT/V$ を使って計算すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (5.129)$$

を得る。理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことが示された。

12 群 - 4 編 - 5 章

5-14 気相・液相・固相

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-14-1 気相・液相・固相

同じ物質でも温度や圧力によって気体や液体や固体になったりする．同一の性質を示すような領域を相 (Phase) という．物質の気体，液体，固体の状態に対応する相をそれぞれ気相，液相，固相という．1 つの相から別の相へ，2 つの相の共存状態を経て移り変わることを相転移という．固相から液相，液相から気相，固相から気相へ相変化するときには熱の吸収が必要であり，逆向きに相変化するときには熱の放出が必要である．このとき，吸収，放出される熱を潜熱 (Latent Heat) と呼ぶ．この熱の吸収または放出が行われている間，2 つの相は共存している．気相と液相，液相と固相，気相と固相が共存状態にある温度を，それぞれ沸点，融点 (凝固点)，昇華点という．

図 5・15 は 2 相が共存するときの圧力と温度の関係を p - T 図上に表したもので，(a) は液相から固相になるとき体積が増加する物質，(b) は液相から固相になるとき体積が減少する物質で，水は前者に属するが，水以外のほとんどの物質は後者に属する．気相と液相，液相と固相，固相と気相の共存線を，それぞれ蒸気圧曲線，融解曲線，昇華曲線という．蒸気圧曲線には終点があり，臨界点 (Critical Point) と呼ばれる．臨界点より高温または高压においては液相と気相の区別はない．3 つの相が共存する点を三重点 (Triple Point) という．

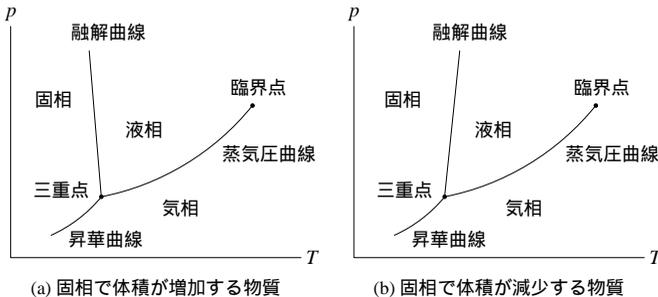


図 5・15 物質の状態変化

いくつかの物質の三重点と臨界点の温度と圧力を表 5・4 に掲げる．水の三重点の圧力は $611 \text{ Pa} \approx 0.006 \text{ atm}$ であるのに対し，炭酸ガスの三重点の圧力は $517 \text{ kPa} \approx 5.1 \text{ atm}$ であるか

表 5・4 三重点と臨界点の温度と圧力

物質	三重点		臨界点		密度 [g/cm^3]
	温度 [K]	圧力 [kPa]	温度 [K]	圧力 [kPa]	
ヘリウム 4	2.186	5.10	5.25	2.26	0.0693
水素	13.84	7.04	33.3	12.80	0.03102
窒素	63.18	12.5	126.2	33.5	0.3110
酸素	54.36	0.152	154.8	49.7	0.430
炭酸ガス	216.55	517	304.2	73.0	0.46
水	273.16	0.611	647.4	218.5	0.324

ら、大気圧では液相の炭酸ガスは存在しない．なお、ヘリウム 4 の“三重点”は気相，液相 I（常流動相），液相 II（超流動相）の 3 相が共存する点で、 λ 点（ラムダ点）と呼ばれる．

5-14-2 ファン・デル・ワールスの状態方程式

実在気体の近似的な状態方程式の一つにファン・デル・ワールス（van der Waals）の状態方程式がある*． n モルの気体に対して次の式で表される．

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT \quad (5.130)$$

ここで、 a と b は気体に固有な定数である． an^2/V^2 の項は分子間の相互作用を考慮したもので、 b は分子の大きさを考慮したものである．分子間の相互作用による圧力の補正は、1 つの分子の周りの分子数が多いほど大きく、周りの分子までの距離が近いほど大きいので．単位体積当たりの分子数 $nN_A/V \propto n/V$ の 2 乗に比例する（ N_A はアボガドロ定数）．また、実際の分子は大きさを持つので、自由に動きまわることができる空間の体積は自分自身が占める体積だけ小さくなる． b は 1 mol の分子を隙間なく密に詰めたとときの体積とみなせる．

状態方程式 (5.130) の等温変化の曲線を p - V グラフに表すと図 5.16 のようになる．温度が T_c より高いときは等温曲線は単調な曲線であるが、 T_c より低いときは極大と極小を持つ．この境目の温度 T_c が臨界点の温度（臨界温度）である．

臨界温度よりも低い温度において、気相状態の物質を温度を一定に保って圧縮するとき、図の曲線は実際の p と V の関係にはならない．実際にはある点 A に達すると気相と液相に分かれ、一定の圧力のもとに気相が減少し、液相が増加して体積が減少していく．この過程 A - B が液化（凝縮）であり、気相と液相が共存している温度が沸点、共存している圧力 p_g が蒸気圧である．点 B に達し、すべてが液相になった後は再び等温曲線にそって状態変化する．このように、ファン・デル・ワールスの状態方程式は気相と液相の相転移を論ずることができる．

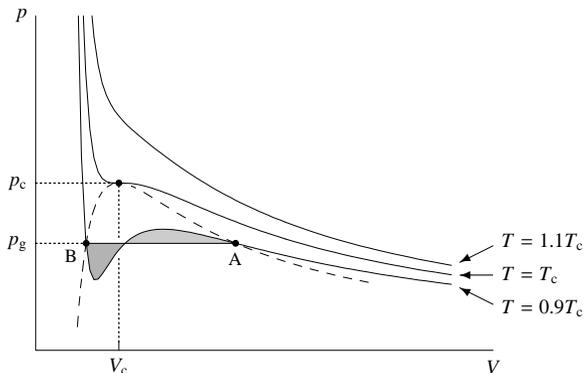


図 5.16 ファン・デル・ワールスの状態方程式の等温曲線

* ファン・デル・ワールス（J. D. van der Waals, 1837 – 1923）

2 相の共存状態を表す水平な直線 AB は、図 5・16 の 2 つの陰影部分の面積が等しくなるように引く理由を説明しよう。仮に B 点から等温曲線に沿って極小、極大を經由して A 点まで準静的に状態変化して、直線に沿って A 点から B 点へ戻るサイクルを考える。このサイクルは可逆であるからクラウジウスの原理により $\oint (d'Q/T) = 0$ であるが、サイクルの全過程において温度は一定であるので $\oint d'Q = 0$ である。1 サイクルの間に外にする仕事は、受け取る熱に等しいので次の式が成り立つ。

$$\oint p dV = \oint d'Q = 0 \quad (5.131)$$

すなわち、図 5・16 において直線 AB の上下の陰影部分の面積は等しい。図 5・16 の破線の下領域は液相と気相が共存する領域である。

ファン・デル・ワールスの状態方程式から臨界点の温度 T_c 、圧力 p_c 及び n モルの体積 V_c は、以下のように求まる。

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3bn \quad (5.132)$$

したがって、これらの間には次の関係がある。

$$\frac{p_c V_c}{nRT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (5.133)$$

5-14-3 クラペイロン クラウジウスの式

気相と液相の共存する蒸気圧曲線について考察する。

次のようなカルノーサイクルを考えよう。気相と液相の共存する温度 $T + dT$ 、圧力 $p + dp$ の状態 A から等温、定圧のもとに液相の一部が気化することによって体積が増加して状態 B へ、状態 B から断熱膨張して温度 T 、圧力 p の状態 C へ、状態 C から等温、定圧のもとに気化した量だけ液化して状態 D へ、状態 D から断熱圧縮により元の状態 A へ戻るサイクルを考える。すべての過程は準静的であるとす。1 サイクルの間に気体が行う仕事 dW は図形 ABCD の面積に等しいから、状態 A, B の体積を V_1, V_2 とすると次式である。

$$dW = (V_2 - V_1) dp \quad (5.134)$$

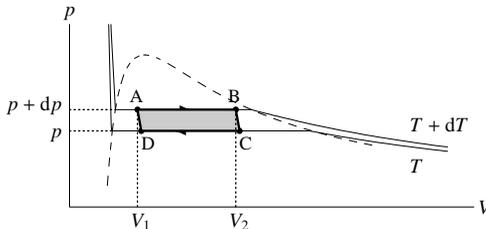


図 5・17 クラペイロン クラウジウスの式を導く

状態 A から B への過程で液相から気相になった質量を m ，単位質量当たりの気相の体積を v_G ，液相の体積を v_L とすると，体積の変化は次式で表される．

$$V_2 - V_1 = m(v_G - v_L) \quad (5\cdot135)$$

単位質量の物質が液相から気相になるときに必要な潜熱（蒸発熱あるいは気化熱）を L とすると，等温膨張の際に物質が吸収する熱量 Q は $Q = mL$ であるから，このサイクルの効率

$$\frac{dW}{Q} = \frac{v_G - v_L}{L} dp \quad (5\cdot136)$$

である．カルノーサイクルの効率は，高温熱源と低温熱源の温度差を高温熱源の温度で割った値に等しいから

$$\frac{dW}{Q} = \frac{dT}{T + dT} \cong \frac{dT}{T} \quad (5\cdot137)$$

である．上の 2 つの関係式より気相と液相が共存する圧力と温度についての次の関係を得る．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_G - v_L)} \quad (5\cdot138)$$

液相と固相，気相と固相の共存する場合についても同様に求めるとそれぞれ次式となる．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_L - v_S)}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_G - v_S)} \quad (5\cdot139)$$

ただし， L は単位質量の物質が相変化をするときに出入りする熱量（潜熱）である．また， v_S ， v_L ， v_G は，それぞれ固相，液相，気相の比体積（単位質量の体積）である．これらの式 (5・138)，式 (5・139) をクラペイロン - クラウジウス (Clapeyron-Clausius) の式という*．

水の沸点の圧力変化

クラペイロン - クラウジウスの式を使って水の沸点の圧力による変化を調べてみよう．1 atm における水の沸点は $T = 373 \text{ K}$ (100°C)，蒸発熱は $L = 2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$ である．また，沸点における気相と液相の比体積は，それぞれ $v_G = 1673.0 \text{ cm}^3/\text{g} = 1.6730 \text{ m}^3/\text{kg}$ ， $v_L = 1.04 \text{ cm}^3/\text{g} = 0.00104 \text{ m}^3/\text{kg}$ である．これらを式 (5・138) に代入して計算すると次の結果を得る．

$$\frac{dp}{dT} = 3.62 \times 10^3 \text{ Pa/K} = 36.2 \text{ hPa/K} \quad (5\cdot140)$$

すなわち，圧力が約 36 hPa 高くなると沸点は 1 K 上がる．山で標高が 1000 m 高くなると気圧は 100 hPa 程度下がるので，沸点は約 3 度低下することになる．

* クラペイロン (B. P. E. Clapeyron, 1799 – 1864) が 1843 年に最初に求め，後にクラウジウス (R. J. E. Clausius, 1822 – 1888) が熱力学の法則から導いた．

12 群 - 4 編 - 5 章

5-15 気体分子運動論

(執筆者: 鈴木 勝, 伊東敏雄) [2015 年 6 月受領]

5-15-1 気体の圧力

物質を構成する分子は絶え間なく運動している。分子の運動は不規則で無秩序、あるいはランダム (Random) である。このような分子のランダムな運動を熱運動という。膨大な数の粒子が熱運動しているとき、無秩序であるがゆえに、ある法則性が現れる。力学法則に基づいて分子の熱運動の法則性を導き、それをもとに熱現象を論じる理論を統計熱物理学という。

ここでは、より簡単に、気体を構成する多数の分子の運動を力学的に扱い、平均操作を通して熱運動の特徴を導き、物質の熱的特性を説明する。これが気体分子運動論である。

最初に気体の圧力を分子運動論的に考えよう。気体を閉じ込めている容器の壁と衝突するとき分子は壁に力を及ぼす。この力が圧力の由来である。簡単のために一辺 L の立方体の箱に N 個の分子が閉じ込められているとする。分子は質量 m の質点と考え、お互いに衝突することなく、壁と弾性衝突して箱の中を往復運動するものとする。立方体の稜に平行に x, y, z 軸をとり、 i 番目の分子の速度を (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) とする。この分子が x 軸に垂直な片方の壁に微小時間 dt の間に衝突する数は $|v_{ix}| dt / 2L$ である。1 回の衝突で x 方向の運動量は $2m|v_{ix}|$ だけ変化する。すべての分子を考えたとき、微小時間 dt 間の運動量変化の総和 dP は

$$dP = \sum_{i=1}^N 2m|v_{ix}| \cdot \frac{|v_{ix}| dt}{2L} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N m v_{ix}^2 dt \quad (5.141)$$

となる。力学の法則によれば、運動量の変化 dP は力積 $F dt$ に等しい。 $F = dP/dt$ は多数の分子との衝突によって壁が受ける平均的な力に等しく、この力を壁の面積 L^2 で割ったものが圧力 p に他ならない。したがって、次式を得る。

$$p = \frac{1}{L^2} \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N m v_{ix}^2 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m v_{ix}^2 \quad (5.142)$$

ただし、 $V = L^3$ は箱の体積である。分子の速さ v_i の 2 乗の平均値を $\langle v^2 \rangle$ と表そう。

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) \quad (5.143)$$

速度の x, y, z 成分の 2 乗の平均値を導入する。

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2, \quad \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{iy}^2, \quad \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{iz}^2 \quad (5.144)$$

x, y, z 軸の方向はすべて同等であるので、速度成分の 2 乗の平均値はすべて等しい。

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (5.145)$$

以上の式 (5・142), 式 (5・144), 式 (5・145) から圧力 p は

$$p = \frac{mN\langle v_x^2 \rangle}{V} = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle \quad (5\cdot146)$$

と表される。 N/V は単位体積中の分子数であるから、圧力は単位体積当たりの運動エネルギーの平均値の 2/3 に等しい。気体の密度 $\rho = mN/V$ を使うと次の関係がある。

$$p = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle \quad (5\cdot147)$$

5-15-2 気体の温度

圧力と温度が等しければ同一体積中の気体の分子数は気体の種類によらずほぼ等しい。これをアボガドロの法則 (Avogadro Law) という。1 mol とはアボガドロ定数 $N_A = 6.0221413 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ の値に等しい数の分子から構成される物質質量である。

気体分子のモル数を n とすると分子数は $N = nN_A$ である。そこで、前節で求めた式 (5・146) を

$$pV = \frac{2}{3} nN_A \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle \quad (5\cdot148)$$

と書き換えて、理想気体の巨視的な状態方程式 $pV = nRT$ と比較すると、分子の運動エネルギーの平均値と気体の温度との関係式を得る。

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT, \quad k = \frac{R}{N_A} \quad (5\cdot149)$$

ここで、 $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ をボルツマン定数 (Boltzmann's Constant) という。式 (5・149) によれば、温度は分子の運動エネルギーの平均値に比例している。温度が高いということは分子がより激しく熱運動していることを意味する。

分子の熱運動の速さの 2 乗の平均値 $\langle v^2 \rangle$ の平方根を 2 乗平均速度 (Root-mean-square Velocity) と呼ぶ。2 乗平均速度を v_{rms} と表すと

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \quad (5\cdot150)$$

である。ただし、 $M = mN_A$ は分子 1 mol 当たりの質量、 ρ は気体の密度である。2 乗平均速度は温度の平方根に比例し、分子の質量の平方根に反比例する。幾つかの気体分子の 0°C における 2 乗平均速度を表 5・5 に挙げる。

表 5・5 気体分子の 2 乗平均速度 (0°C)

気体	M [g/mol]	v_{rms} [m/s]	気体	M [g/mol]	v_{rms} [m/s]
H ₂	2.02	1838	N ₂	28	493
He	4.0	1311	O ₂	32	461
Ne	20.1	584	CO ₂	44	393

12 群 - 4 編 - 5 章

5-16 エネルギー等分配の法則と気体の比熱

(執筆者：鈴木 勝, 伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-16-1 エネルギー等分配の法則

理想気体では分子間に作用する弱い引力の効果は考えないので、理想気体の内部エネルギーは分子の運動エネルギーの総和である。1 個の分子の運動エネルギーの平均値は $3kT/2$ であるから、単原子分子の理想気体 n モルの内部エネルギーは

$$U = nN_A \cdot \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}nRT \quad (5.151)$$

である。0°C (273 K) の気体 1 mol の内部エネルギーは $U \cong 3400\text{J}$ にもなる。

前節の議論から分かるように

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (5.152)$$

であり、分子の運動エネルギーの平均値 $3kT/2$ は、並進運動の 3 つの自由度 (x 方向, y 方向, z 方向の 3 つ) にそれぞれエネルギー $kT/2$ が分配された結果である。一般に熱平衡においては、運動の 1 つの自由度に対して平均として $kT/2$ のエネルギーが配分される。この結果は並進運動以外の自由度にも適用することができ、エネルギー等分配の法則と呼ばれる。

単原子分子の自由度は並進運動の 3 のみであるが、2 原子分子の自由度は並進運動 3、回転運動 2、振動 1 である。3 原子以上の多原子分子では並進運動の自由度 3、回転運動の自由度は直線分子で 2、非直線分子で 3、残りの自由度はすべて振動運動の自由度となる。ただし、振動はポテンシャルの束縛を受けた運動であるので、1 つの振動モード (力学的な自由度) に対して、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーのそれぞれに平均として $kT/2$ のエネルギーが分配される。実際、十分な高温においては 1 つの振動モードに対して 2 自由度分のエネルギー kT が与えられる。しかし、室温付近においては比較的軽い 2 原子分子や多原子分子では量子的制約により振動運動は事実上起こらないので、内部エネルギーを考える際に振動の自由度は考慮しなくてよい。

並進運動と回転運動の自由度の和を f とすると、 n mol の気体の内部エネルギーは室温付近では次式で近似される。

$$U = \frac{f}{2}nRT \quad (5.153)$$

5-16-2 気体の比熱

理想気体の定積熱容量 C_V は $U(T)$ の温度微分である。

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{f}{2}nR \quad (5.154)$$

また、 $C_p = C_V + nR$ の関係を使うと定圧熱容量は次式となる。

$$C_p = \left(1 + \frac{f}{2}\right)nR \quad (5.155)$$

また，比熱比 $\gamma = C_p/C_v$ は

$$\gamma = 1 + \frac{2}{f} \quad (5.156)$$

と表される．単原子分子 ($f = 3$) では $\gamma = 5/3$ ，2 原子分子 ($f = 5$) では $\gamma = 7/5$ ，非直線の 3 原子分子 ($f = 6$) では $\gamma = 4/3$ となる．この結果は，単原子分子気体 He, Ne, Ar, 2 原子分子気体 O₂, N₂, H₂, 3 原子分子気体 H₂O では実験値とよく一致している (表 5.3 参照)．

十分な高温では振動運動に対してもエネルギーの等分配の法則が適用され，1 つの振動の自由度に対して kT が分配される．高温における 2 原子分子の定積モル比熱は $7R/2$ ($f = 7$) である．水素ガスの定積モル熱容量の温度変化を図 5.18 に示す．エネルギー等分配の法則が厳密に成り立つのは十分の高温の場合である．温度が低くなると振動運動は起こらなくなり，更に低温になると回転運動もなくなる．なお，水素ガスは 1 atm のもとでは 20.3 K で液相に，14.0 K で固相になる．

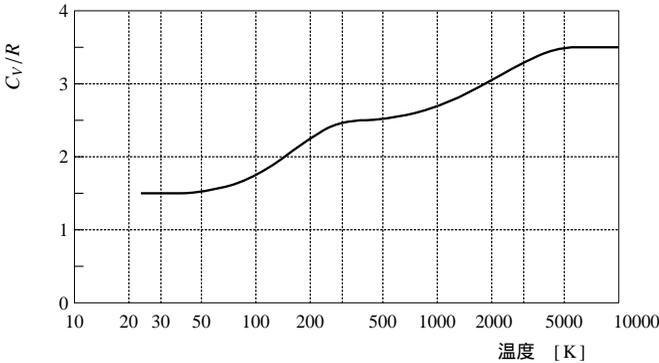


図 5.18 水素ガスの定積モル熱容量 C_v ．低温では並進運動の自由度による $3R/2$ ，室温付近では回転の自由度が加わり $5R/2$ ，高温では振動の自由度も加わり $7R/2$ となる．

このように，H₂, N₂, O₂ などの 2 原子分子では，室温の範囲においては振動の自由度は考慮する必要はないが，塩素ガス (Cl₂) のような重い分子になると室温においても振動運動のエネルギーを考慮しなければならない．炭酸ガス分子は直線形なので並進と回転運動だけを考えると自由度は $f = 5$ であるが，比熱比の実測値は $\gamma = 1.30$ であり，自由度 $f = 5$ に対する $7/5$ には一致しない．CO₂ 分子には 3 つの固有振動があるが，そのうちの 1 つの振動が起きているとすれば $f = 7$ となり，比熱比は $9/7 \cong 1.3$ となる．任意の温度で分子の振動にどれほどのエネルギーが分配されるかを求めることは，ニュートンの古典力学では不可能であり，比熱の実験事実の説明は，原子分子内の運動を正しく記述する量子力学に待たねばならない．

12 群 - 4 編 - 5 章

5-17 マクスウェルの速度分布則

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-17-1 マクスウェルの速度分布則

気体分子は相互に衝突を繰り返しながらいろいろな速度で飛び回っている．本節では個々の分子の速度はどのように分布しているか調べよう．

分子の総数 N 個のうち，速度の x, y, z 成分がそれぞれ微小範囲 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ の間にある分子の数を $\rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ と表そう． $\rho(v_x, v_y, v_z)$ を速度分布関数と呼ぶ．マクスウェル (Maxwell) * は次の仮定のもとにこの分布関数を求めた．

- (1) 速度の x, y, z 成分の分布は相互に独立である．したがって，分子の速度の x 成分が $v_x \sim v_x + dv_x$ にある確率は， v_x だけの関数 $f(v_x)$ を使って $f(v_x) dv_x$ と表すことができる． x, y, z の方向は対等であるから y, z についても同じ関数を使って表すことができるので次式が成り立つ．

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (5 \cdot 157)$$

- (2) あらゆる方向は同等であるので，どんな直交座標系から見ても速度分布関数は同じである．ところが，座標系を変えると速度の成分は異なった値となるから， $\rho(v_x, v_y, v_z)$ は座標変換に関して不変な量 $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ を通してのみ v_x, v_y, v_z に依存する関数でなければならない．すなわち，1 変数の関数 $F(x)$ を使って次式の関係式が成り立つ．

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = N F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (5 \cdot 158)$$

以上の仮定から次の関係式が成り立つ．

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (5 \cdot 159)$$

この式の両辺を v_x, v_y, v_z で微分するとそれぞれ次の式を得る．

$$\left. \begin{aligned} 2v_x F'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) &= f'(v_x) f(v_y) f(v_z) \\ 2v_y F'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) &= f(v_x) f'(v_y) f(v_z) \\ 2v_z F'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) &= f(v_x) f(v_y) f'(v_z) \end{aligned} \right\} \quad (5 \cdot 160)$$

ただし， $F'(x) = dF(x)/dx, f'(x) = df(x)/dx$ である．第 1 式を第 2 式で辺々割算すると

$$\frac{v_x}{v_y} = \frac{f'(v_x) f(v_y)}{f(v_x) f'(v_y)} \quad \text{すなわち} \quad \frac{f'(v_x)}{v_x f(v_x)} = \frac{f'(v_y)}{v_y f(v_y)} \quad (5 \cdot 161)$$

を得る．第 2 式と第 3 式から $f(v_y)$ と $f(v_z)$ についても同様な関係を得るので

$$\frac{f'(v_x)}{v_x f(v_x)} = \frac{f'(v_y)}{v_y f(v_y)} = \frac{f'(v_z)}{v_z f(v_z)} \quad (5 \cdot 162)$$

* マクスウェル (J. C. Maxwell, 1831 - 1879) . 電磁気学の基本方程式 (マクスウェルの方程式) を導いた .

とまとめることができる．この式の左辺は v_x だけの関数，真中は v_y だけの関数，右辺は v_z だけの関数であるから，これらが等しいためには定数でなければならない．この定数を後の便宜を考えて -2α と置いて次式を得る．

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = -2\alpha v_x, \quad \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} = -2\alpha v_y, \quad \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} = -2\alpha v_z \quad (5 \cdot 163)$$

v_x の式を積分して，積分定数を $\log a$ と置いて次式を得る．

$$\log \{f(v_x)\} = -\alpha v_x^2 + \log a \quad \text{したがって} \quad f(v_x) = a \exp(-\alpha v_x^2) \quad (5 \cdot 164)$$

$f(v_y), f(v_z)$ も同じ形に表される．以上から次の速度分布関数の式を得る．

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = NA \exp\{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\} \quad (5 \cdot 165)$$

ただし， $A = a^3$ と α は正の定数である．これらの定数は，全分子数が N であること，及び分子の運動エネルギーの平均値が $3kT/2$ であることから決定される．まず ρ を速度空間の全域 D で積分した結果を全粒子数 N に等しいと置くと

$$NA \iiint_D \exp\{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\} dv_x dv_y dv_z = N \quad (5 \cdot 166)$$

となる． v_x, v_y, v_z の積分は独立であるから，定積分の公式を使って次の関係を得る．

$$A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} = 1 \quad (5 \cdot 167)$$

次に，分子の運動エネルギーの平均値は $3kT/2$ である．

$$A \iiint_D \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \exp\{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\} dv_x dv_y dv_z = \frac{3}{2} kT \quad (5 \cdot 168)$$

積分を計算して次の関係を得る．

$$\frac{3}{4} Am \left(\frac{\pi^3}{\alpha^5}\right)^{1/2} = \frac{3}{2} kT \quad (5 \cdot 169)$$

式 (5 \cdot 167), 式 (5 \cdot 169) から定数 α と A は次のように求まる．

$$\alpha = \frac{m}{2kT}, \quad A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad (5 \cdot 170)$$

この結果を式 (5 \cdot 165) に代入して，微小範囲 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ にある分子数は次式で表される．

$$\rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right\} dv_x dv_y dv_z \quad (5 \cdot 171)$$

速度の方向は問題にせずに，速さが $v \sim v + dv$ の間にある分子数 $\rho(v) dv$ は，速度空間において原点から $v \sim v + dv$ の間 (体積 $4\pi v^2 dv$) にある分子の数であるから

$$\rho(v) dv = NF(v^2) \cdot 4\pi v^2 dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (5.172)$$

である。また、速度の 1 つの成分、例えば x 成分が $v_x \sim v_x + dv_x$ の間にある確率は

$$f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \quad (5.173)$$

である。これらの式で表される分布則をマクスウェルの速度分布則と呼んでいる。統計物理学によれば、熱平衡状態においてエネルギーが E の粒子の分布数は $\exp(-E/kT)$ に比例することが導かれる。これをボルツマンの分布則という。気体分子の場合には $E = mv^2/2$ である。それゆえ、マクスウェルの速度分布則はマクスウェル・ボルツマンの速度分布則ともいう。

速さの分布関数 $\rho(v)$ の例を図 5.19 に示す。 $\rho(v)$ が最大となる速度は $d\rho/dv = 0$ より

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (5.174)$$

と求まる。この速さを最大確率速度 (Most Probable Velocity) という。平均速度 $\langle v \rangle$ は

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v \rho(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (5.175)$$

と計算される。速度の 2 乗の平均値の平方根が 2 乗平均速度 v_{rms} である。

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 \rho(v) dv = \frac{3kT}{m}, \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (5.176)$$

分子の運動エネルギーの平均値 $mv_{\text{rms}}^2/2$ が $3kT/2$ となるように定数を決定したのであるから、式 (5.176) は当然の結果である。 v_m , $\langle v \rangle$, v_{rms} の比は次のようになる。

$$v_m : \langle v \rangle : v_{\text{rms}} = 1 : 1.1283 : 1.2247 \quad (5.177)$$

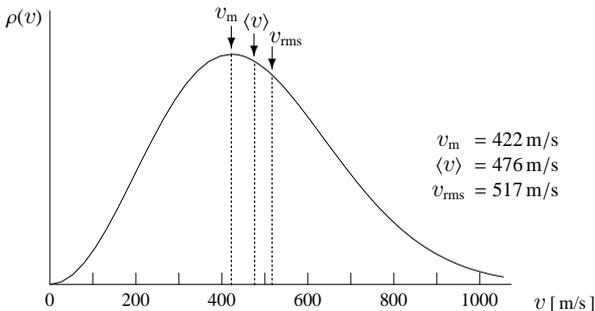


図 5.19 分子の速さの分布関数。N₂ 分子、温度 300 K の例

12 群 - 4 編 - 5 章

5-18 固体の分子運動

(執筆者：鈴木 勝，伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

5-18-1 固体の比熱

固体の原子が規則正しく配列したものが結晶である。結晶では原子は互いに力を及ぼし合っ
て結合しているが、平衡点の周りに微小振動しており、温度が高いほど振動の運動は激しい。
この振動は x, y, z 方向の 1 次元調和振動の重ね合わせである。1 次元調和振動子には熱平衡
において kT のエネルギーが配分されるので、結晶を構成する原子 1 個当たりの振動の熱エ
ネルギーは $3kT$ である。

金属の 1 モル当たりの原子数はアボガドロ定数 N_A に等しいので、1 mol 当たりの内部エ
ネルギーは $U = 3kT \times N_A = 3RT$ であり、定積モル熱容量は

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \cong 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (5.178)$$

となる。実際、多くの金属のモル熱容量¹⁾は、表 5.6 に見るように、室温付近においてい
ずれも約 25 J/mol·K である。これをデュロン-プチの法則 (Dulong-Petit's Law) という。

NaCl 結晶の場合には 1 モル当たりの原子数は $2N_A$ であるので、定積モル熱容量は $6R \cong$
50 J/mol·K となる。

表 5.6 固体の比熱容量とモル熱容量 298.15 K (15°C)

金属	比熱容量 J/g·K	モル熱容量 J/mol·K	金属	比熱容量 J/g·K	モル熱容量 J/mol·K
亜鉛	0.390	25.5	銅	0.386	24.5
アルミニウム	0.901	24.3	ナトリウム	1.227	28.2
金	0.129	25.4	鉛	0.129	26.8
銀	0.236	25.5	ニッケル	0.445	26.1
水銀	0.140	28.0	白金	0.137	26.8
スズ	0.222	26.4			
鉄	0.448	25.0	NaCl	0.850	49.7

5-18-2 量子効果

金属の比熱に関するデュロン-プチの法則は、常温付近や高温において良い結果を与えるが、
低温では比熱は小さくなり絶対 0 度では 0 となる。この事実を説明するには量子力学に基づ
いた議論が必要である。

量子理論によれば、振動数 ν の 1 次元調和振動子のエネルギーは $h\nu$ (h はプランク定数) の
整数倍に限られる。このため、 kT が $h\nu$ より小さくなると振動状態に励起されなくなり (励
起される確率が小さくなり)、振動の自由度にエネルギーが配分されなくなる。統計力学のポ
ルツマンの分布則によれば、エネルギー $\varepsilon_n = nh\nu$ (n は整数) の振動準位に励起される振動
子の数 N_n は $e^{-\varepsilon_n/kT}$ に比例する。

$$N_n = Ae^{-\varepsilon_n/kT} = Ae^{-nh\nu/kT} \quad (5.179)$$

A は比例定数である．1 mol の原子を考えると 1 次元振動子の総数は $3N_A$ であるから

$$\sum_{n=0}^{\infty} N_n = 3N_A, \quad \sum_{n=0}^{\infty} N_n = \sum_{n=0}^{\infty} A e^{-nh\nu/kT} = \frac{A}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (5 \cdot 180)$$

したがって， $A = 3N_A(1 - e^{-h\nu/kT})$ である．1 mol の内部エネルギーと定積モル熱容量は

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu N_n = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \times 3N_A(1 - e^{-h\nu/kT}) e^{-nh\nu/kT} = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5 \cdot 181)$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (5 \cdot 182)$$

と導かれる．この式をアインシュタインの比熱式という．高温と低温の極限でモル熱容量は次のようになる．

$$C_V \cong \begin{cases} 3R & kT \gg h\nu \\ 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} & kT \ll h\nu \end{cases} \quad (5 \cdot 183)$$

高温ではデュロン-プチの法則の法則に一致し，低温では $C_V \rightarrow 0$ となる．しかし，低温における熱容量の低下は実測値に比べて急激すぎる．実際の固体では結晶を構成する原子はいろいろの固有振動数で振動するので，振動数 ν の分布を考える必要がある．ここでは説明は省略するが，デバイの理論によれば結晶の格子振動による熱容量は，低温において $C_V \propto T^3$ で 0 に近づくことが導かれる²⁾．

参考文献

- 1) 国立天文台 (編) : “理科年表 2013,” 「モル熱容量」 p. 物 138, 丸善出版, 2013.
- 2) 戸田盛和 : “熱・統計力学,” 物理入門コース, 「7.3 固体の比熱」, 岩波書店, 1983.

12 群 - 4 編 - 5 章

5-19 演習問題

(執筆者：鈴木 勝, 伊東敏雄)[2015 年 6 月受領]

- 比熱比 $\gamma = 5/3$ の理想気体を圧力 $p_1 = 1 \text{ atm}$, 体積 $V_1 = 8 \text{ l}$ の状態から断熱的に体積 $V_2 = 1 \text{ l}$ まで圧縮した .
 - 圧縮後の圧力 p_2 を求めよ .
 - 圧縮後の温度 T_2 は圧縮前 T_1 の何倍か .
- 上昇気流における大気の状態変化を断熱過程をみなすと, 地表から距離 x 上空における圧力 $p(x)$ と気温 $T(x)$ は次式で表されることを示せ .

$$p(x) = p_0 \left(1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{RT_0} x \right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

$$T(x) = T_0 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{R} x$$

ただし, p_0, T_0 はそれぞれ地表における圧力と気温である . また, g は重力加速度, M は空気 1 mol 当たりの質量, γ は比熱比, R は気体定数である .

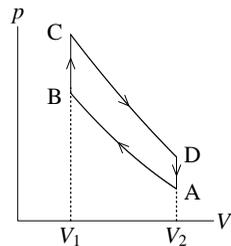
ヒント : 高度が dx 増すときの圧力の変化は $dp = -\rho g dx$ である . ただし, ρ は気体の密度 ($\rho = Mp/RT$) . また, 断熱過程においては $T^\gamma p^{-(\gamma-1)} = \text{const.}$ の関係がある .

- 温度 427°C の高熱源 (過熱水蒸気), 温度 21°C の低熱源 (海水) の間で動作している火力発電所の熱効率の理論的上限を求めよ .
- 温度 $T_1 = -2^\circ\text{C}$ の屋外と $T_2 = 25^\circ\text{C}$ の室内の間で動作するヒートポンプ (暖房用エアコン) がある . 屋外を低温熱源, 室内を高温熱源とする理想的な逆カルノーサイクルを仮定すると, 電力 100 W で, 1 s 間当たりどれほどの熱を室内に送り込むことができるか .
- 理想気体を作業物質とするある熱機関が, 図に示すような 2 つの準静的断熱変化と 2 つの準静的定積変化からなるサイクルを行う . この熱機関の効率は

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

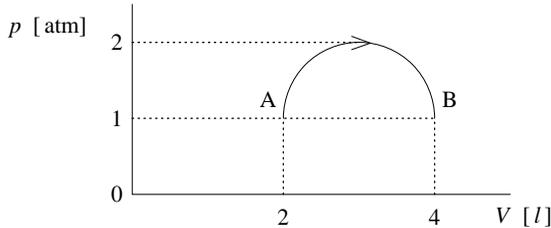
で与えられることを示せ . ただし, γ は定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_v との比 ($\gamma = C_p/C_v$) である .

- 右の表は温度 500 K と 300 K の熱源の間で動作する熱機関が 1 サイクルの間に高温熱源から受け取る熱量 Q_2 , 低温熱源へ排出する熱量 Q_1 , 熱機関がする仕事 W であるという (単位 J) . 熱力学第 1 法則に反するサイクル, 熱力学第 2 法則に反するサイクルはあるか, あるとすればどれか . それ以外のサイクルについて可逆サイクルであるか, 不可逆サイクルであるか答えよ .



No.	Q_2	Q_1	W
1	500	300	300
2	500	250	250
3	500	300	200
4	500	350	150

7. 0.1 mol の理想気体を図の経路に沿って状態 A から B まで準静的に変化させた．経路の曲線は図の尺度で AB を直径とする円弧である．次の量を計算せよ．気体の内部エネルギーの増加 ΔU ，気体が吸収した熱量 Q ，気体のエントロピーの増加 ΔS ，ただし気体の定積モル熱容量は $C_V = 15 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ とする．また， $\log_e \approx 0.693$ である．



8. 温度 T_0 の環境の中に温度 T ，熱容量 C の物体がある ($T > T_0$)．
- (1) この物体から環境に熱が伝わり物体の温度が環境の温度に等しくなった．物体のエントロピーの減少量 ΔS を求めよ．
 - (2) 物体が環境の温度に等しくなるまでに物体から出ていく熱量で可逆的熱機関を動かすとする．このとき得られる仕事 W は次の式で与えられることを示せ．

$$W = C(T - T_0) - T_0 \Delta S$$

- (3) 温度 97°C ，質量 1 kg の水が温度 17°C の環境中に置かれている．水の温度が環境の温度になるまでに取り出しうる最大仕事を求めよ．それは 90°C の水から出ていった熱量の何% に当たるか．水の比熱は $4.2 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ とする．
9. ファンデルワールスの状態方程式 $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ に従う気体について $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ と $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ を求めよ．
10. 気体と液体が共存するとき，飽和蒸気圧 p と沸点 T との間にはクラペイロン・クラウジウスの式

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

が成立する．ここで， v_G ， v_L ， Q はそれぞれ単位質量当たりの気体の体積，液体の体積，及び気化熱である． $v_G \gg v_L$ であるから v_L を無視し，気体を理想気体とみなして p の温度変化を求めよ．

11. 温度 300 K における水素分子について以下に答えよ．
- (1) 水素分子の平均 2 乗速度を求めよ．
 - (2) 水素分子 1 個の持つ並進運動の運動エネルギーを求めよ．
 - (3) この運動エネルギーは地表における高低差 10 m の位置エネルギーの何倍か．

解答

1. (1) $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ より $p_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma p_1 = 32 \text{ atm}$
 (2) $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = 4$
2. $T^\gamma p^{-(\gamma-1)} = \text{const.}$ より $dp = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{T} dT$, $dp = \rho g dx = -\frac{gM}{R} \frac{p}{T} dx$ と合わせて
 $dT = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{gM}{R} dx$, 積分して $T(x)$ を得る. これを $T^\gamma p^{-(\gamma-1)} = T_0^\gamma p_0^{-(\gamma-1)}$ に代入し
 て $p(x)$ を得る.
3. $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{21 + 273}{427 + 273} = 0.58$
4. $Q_2 = \frac{T_2}{T_2 - T_1} W = \frac{25 + 273}{25 - (-2)} W$, $Q_2 \cong 1100 \text{ J}$
5. B C で吸収する熱 $Q_2 = C_V (T_C - T_B)$, D A で放出する熱 $Q_1 = C_V (T_D - T_A)$.
 $\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A}$ に注意して熱効率は $\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_A}{T_B}$ と表される. 断熱過程の関係
 $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$ を使うと $\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$. ここで, $V_B = V_1$, $V_A = V_2$.
6. 熱力学第 1 法則 $Q_2 - Q_1 = W$, 熱力学第 2 法則 $\frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}$.
 No.1 第 1 法則に反する, No.2 第 2 法則に反する, No.3 可逆サイクル, No.4 不可逆
 サイクル.
7. $T_A = 244 \text{ K}$, $T_B = 488 \text{ K}$ であるので $\Delta U = nC_V(T_B - T_A) = 366 \text{ J}$
 気体がした仕事は $W = (2 + \pi/2) \text{ atm} \cdot l = 362 \text{ J}$, 気体が吸収した熱 $Q = \Delta U + W = 728 \text{ J}$
 エントロピーの増加は $\Delta S = nC_p \log(T_B/T_A) = 1.62 \text{ J/K}$
8. (1) $\Delta S = C \log(T/T_0)$
 (2) 環境のエントロピーの増加は $(Q - W)/T_0$, 可逆的な場合には全体のエントロピー
 の増減はないから $(Q - W)/T_0 - \Delta S = 0$ が成り立つ. $Q = C(T - T_0)$ であるから
 $W = C(T - T_0) - T_0 \Delta S$. これが得られる最大仕事である.
 (3) $W = \{(97 - 17) - 290 \log_e(370/290)\} \times 4.19 \text{ kJ} = 39.2 \text{ kJ}$, 11.7%
9. $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - bn}$, 式 (5.128) を使って $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V - bn} - p = \frac{an^2}{V^2}$
10. $\frac{dp}{dT} = \frac{QM}{RT^2} p$, $\frac{d}{dT} \log p = \frac{QM}{RT^2}$. したがって, $p = p_0 e^{-MQ/RT}$
11. (1) $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 300 \text{ K}}{0.002 \text{ kg/mol}}} = 1934 \text{ m/s}$
 (2) $3kT/2 = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$
 (3) $mgh = 1.64 \times 10^{-25} \text{ J}$