

基礎物理学ノート

(version 2011/9/27)

千葉 敏

茨城大学工学部電気電子工学科2年生の基礎物理学を担当するに当たって、最初はパワーポイントだけを使って講義しようと思いましたが、それだと欠席したり聞き逃した時に不便だし、やはり復習する時に何かテキストのようなものがあった方がいいだろうと思って書き出したのがこの基礎物理学ノートです。基礎物理学の内容は熱力学と統計力学の二つを含んでいるので、このテキストも両方の内容を含みます。しかし諸般の事情から統計力学については簡単にしか記述できませんでした。統計力学は量子力学を勉強してから勉強し直すとえらく簡単であることがわかりますが、熱力学ではそういう魔法が無いので、講義と併せてこのノートを読み返してもらうことで理解が進むようにしました。従って、まず熱力学をしっかりと理解してください。熱力学にはあまり難しい式は出てこないのですが、それでも日本語の意味を含めてわかりにくい学問です。講義で概念をしっかりと理解してください。

こんな動機で、最初はメモ程度のもを書くつもりでしたが、配る以上あまり恥ずかしいものを配るわけにはいかないと考えているうちに結構な分量になって、逆にこの全てを講義でお話しするわけにはいなくなりました。大学によっては熱力学と統計力学でそれぞれ半年、または1年の講義となるものを半年に詰め込むのですからある程度仕方ないことですが、本講義では前半の数コマで熱力学のエッセンスのみを話します。それで要点を理解した上でこのノートを読み返してください。特に“熱力学の数学的基礎”の部分は、わかりにくい熱力学を数学的な見地からまとめ直してあります。本当はそこを最初に読むのがいいのですが、数学の苦手な人が熱力学を嫌いにならないように最後の方に載せています。そうでない人は、高校の数学で理解できるように書いてありますから、熱力学の第一、第二法則を学んだ後あたりに読んでもらえれば、より理解が進むと思います。また、数学の補足の章は統計力学を学ぶ上で有用な式のいくつかをまとめました。

熱力学、統計力学を学ぶ上でネックとなるのが熱力学の第二法則と、それと密接に関係して登場するエントロピーという概念です。しかし、エントロピーを理解しない限り、熱力学や統計力学を理解したとは言えません。また熱力学と統計力学の関係を付けてくれるのもエントロピーです。熱力学は物質が原子や分子から出来ているということがわかる以前にできた学問であるのに対して、統計力学はその後にできた学問です。この、物質観の全然異なる時代に生きた天才たちがそれぞれエントロピーという概念に行き当たり、熱力学においてはクラウジウスが、統計力学においてはボルツマンが導入したエントロピーが同じ役割を果たすことを理解すること、これができればこの講義の目的は果たせたと言っても良いでしょう。

統計力学に関しては、ハミルトン方程式に基づくエルゴード仮説の基礎付けやボルツマンのH定理、相互作用のある系などについての解説は一切省略し、統計力学の考え方、熱力学との関連と相互作用の無い系での計算方法のエッセンスを述べるにとどめました。熱力学と統計力学を併せて半年の講義でこれらまで踏み込むことは困難なので、まず本講義で統計熱力学の基礎を理解した上で必要に応じて自習していただきたいと思います。

目次

第 1 章	統計熱力学の学び方	1
第 2 章	用語説明と熱力学の第ゼロ法則	5
2.1	熱平衡	5
2.2	開放系と孤立系	5
2.3	準静的過程	6
2.4	可逆過程	8
2.5	熱浴	8
2.6	全微分	9
2.7	熱、仕事、エネルギー、状態量	9
2.8	状態方程式	10
2.9	熱力学の第ゼロ法則	11
第 3 章	熱力学の第一法則	12
3.1	熱力学の第一法則	12
3.1.1	断熱過程の場合	12
3.1.2	準静的過程の場合	13
3.2	熱力学の第一法則の応用	15
3.2.1	第一種永久機関	15
3.2.2	熱容量、エンタルピー	15
3.2.3	理想気体の断熱変化	17
3.2.4	理想気体の断熱過程と等温過程	18
3.3	カルノーサイクル	19
3.3.1	カルノーの定理	23
3.3.2	エントロピーを用いる熱効率の導出	24
3.4	演習問題	25
第 4 章	熱力学の第二法則	27
4.1	巨視的現象の非可逆性	27
4.2	熱力学の第二法則とエントロピー	27
4.2.1	クラウジウスの不等式が成り立つ例	28
4.2.2	準静的変化の場合	29
4.3	クラウジウスの原理とトムソンの原理	30
4.3.1	クラウジウスの原理とトムソンの原理の同等性	30
4.4	エントロピーの極大性	31

4.5	演習問題	32
第5章	熱力学ポテンシャル	33
5.1	示量変数と示強変数	33
5.2	ヘルムホルツの自由エネルギー	35
5.3	ギブスの自由エネルギー	36
5.4	グランドポテンシャル	36
5.5	エンタルピー	37
5.6	熱力学ポテンシャルのまとめ	37
5.7	たくさんの偏微分と Maxwell の関係式	38
5.8	エントロピー表示での関係式	40
5.9	演習問題	40
第6章	熱平衡、相平衡と相転移	42
6.1	熱平衡・相平衡の条件	42
6.2	相転移	44
6.3	クラウジウス-クラペイロンの関係	44
6.4	ファンデルワールスの状態方程式とマクスウエルの等面積則	48
6.4.1	ファンデルワールスの状態方程式	48
6.4.2	マクスウエルの等面積則	49
6.5	ギブスの相律	49
6.6	分留	51
6.7	Landau の相転移理論	53
6.7.1	2 次の相転移	54
6.7.2	1 次の相転移	56
6.8	演習問題	57
第7章	応用	58
7.1	熱力学的状態方程式とジュールの法則	58
7.2	圧力の体積依存性	59
7.3	定積比熱、定圧比熱	60
7.4	オットーサイクル	63
7.5	混合エントロピーと理想気体の化学ポテンシャル	64
7.6	質量作用の法則	66
7.7	二元混合物	67
7.8	黒体輻射	70
7.9	星を構成する気体の平衡	71
7.10	演習問題	72
第8章	確率論の基礎	74
8.1	確率変数と確率分布	74
8.2	多変数の確率分布	75

8.3	確率分布の例：二項分布	76
8.4	放射性原子核の崩壊：ポアソン分布	77
8.4.1	ポアソン分布の実例 (Wikipedia より)	78
8.5	微視的状態数と等重率の法則	79
8.6	最大項の方法	79
8.7	演習問題	81
第 9 章	量子力学の minimum	82
9.1	量子力学の歴史	82
9.2	量子数	82
9.3	同種粒子の非識別性	83
9.4	スピン	83
9.5	ボーズ粒子とフェルミ粒子	83
9.6	シュレーディンガー方程式	84
9.6.1	対応原理	84
9.6.2	自由粒子の波動関数	85
9.7	周期的境界条件	85
9.8	位相空間	87
9.9	キッテルの教科書との関係	88
9.10	一粒子の状態数	88
9.10.1	非相対論的粒子	88
9.10.2	相対論的粒子	89
9.11	演習問題	89
第 10 章	統計力学の基礎	90
10.1	ボルツマンのエントロピー	90
10.2	等重率の仮定	92
10.3	エルゴード仮説	92
10.4	小正準集合 (ミクロカノニカル分布)	92
10.5	正準集合 (カノニカル分布)	93
10.6	大正準集合 (グランドカノニカル分布)	94
10.7	拡張されたカノニカル分布	95
10.8	統計力学量と熱力学量の関係	95
10.9	シャノンの情報エントロピー	95
10.10	量子力学との関係	96
10.11	なぜいろいろな統計集合を考える必要があるのか	97
10.12	演習問題	98
第 11 章	古典的理想気体の統計力学	99
11.1	ミクロカノニカル分布	99
11.1.1	微視的状態数、状態密度	99
11.1.2	エントロピー	100

11.1.3	熱力学量の計算	101
11.2	カノニカル分布	101
11.2.1	状態和	101
11.2.2	ヘルムホルツの自由エネルギー	102
11.2.3	エントロピー	103
11.2.4	エネルギー	103
11.2.5	圧力	103
11.3	理想気体の速度分布則	104
11.4	演習問題	105
第 12 章	理想量子気体の統計力学	106
12.1	非相対論的フェルミ粒子	106
12.1.1	フェルミエネルギー	106
12.1.2	粒子の平均数	107
12.1.3	状態和	107
12.2	非相対論的ボーズ粒子	107
12.2.1	状態和	108
第 13 章	熱力学の数学的基礎	109
13.1	目的	109
13.2	偏微分	110
13.3	微分形	110
13.4	全微分	111
13.5	積分分母	112
13.6	変数変換	114
13.7	ヤコビアンを用いる変数変換	116
13.8	良く用いられる公式	118
13.9	熱力学ポテンシャル間の関係：Legendre 変換	120
13.10	Legendre 変換	122
13.11	Maxwell の関係式	123
13.12	演習問題	123
第 14 章	数学的補足 1	124
14.1	スターリングの公式	124
14.2	Γ 関数の性質	124
14.3	ガウス積分	125
14.4	n 次元球の体積と統計力学との関連	127
14.5	n 次元球の体積	127
14.5.1	3 次元の場合	127
14.5.2	n 次元の場合	127
14.6	フェルミ・ディラック因子を含む積分公式	129

第1章 統計熱力学の学び方

我々を取り巻く様々な物質は、温度や圧力などの条件に応じて実に多様な姿を見せてくれる。最も身近な物質である水も、氷、水、蒸気などに変化し、その密度や圧力が大きく変化する。また、身近ではなくても、低温で突然抵抗の消失する超伝導や、重い星が進化の最後に見せる超新星爆発なども目を見張るような物質の変化である。これから勉強する基礎物理学の内容は、より正確には統計熱力学と呼ばれていて、それはさらに熱力学と統計力学に分かれている。これらはいずれも上に書いたような物質の性質、変化の様相を解き明かす学問である。本ノートは、熱力学と、熱及び統計力学で必要となる基礎事項を簡単にまとめたものである。

熱力学は実に見事な反面、困った学問である。熱力学は上に挙げたような巨視的な物体の性質やその変化の様相を見事に説明してくれる。巨視的とは、例えば 10^{25} 個くらいの原子や分子を含むような系のことである。従って正しいことはわかるのだが、 x を一定にし y を z で偏微分した物が a を一定にして b を c で偏微分した物に等しい...、というような式がやたらに出てくる。しかも、その意味がわかりにくい。これとあれが等しいからといって、いったいどんな意味があるのか？熱力学を半年間学んだが何も身につけなかったと言う人もざらである。かと言って、理科系の大学を出た以上、熱力学くらい知ってないと社会に出てから困ることになる。

熱力学がわかりにくい原因は他にもある。まず、現在では物質は原子や分子からなることがわかっているが、熱力学が発達した当時は、量子力学はおろか、原子や分子の存在すら知られていなかった。このため、熱力学は物質の性質を原子や分子の性質とは全く無関係に説明しようとする。実際できているのだから大したものなのだが、こういうことをある程度知っている我々としては、ミクロの性質から出発の方がよっぽどわかりやすい。実は、その方向で巨視的な物質の性質を説明するのが統計力学である。そして、熱力学と統計力学を結び付けてくれるのが“ エントロピー ”という概念なのだが、これがまたわかりにくい。さらには、状態量、準静的過程、示量変数、示強変数やいろいろな自由エネルギーがキーワードとして出てくる。これらの概念、それら間の関係、これもわかりにくい。これらは、いずれも熱力学を発展させた天才達が、原子や分子を持ち出すことなく、様々な条件下での巨視的な物質の性質を説明するために生み出した天才の所行なのである。何せ、中に 10^{25} 個も分子があるような物質のマクロな性質を僅か数個の基本的物理量を用いて記述する理論体系である。そう思うと、天才の所行である故にわかりにくいのも理解できる。

また、これまで物理学のいろいろな法則を学んできたが、たとえば質点の力学はニュートン方程式に従い、それによると時間を逆に回した運動、時間反転状態、も方程式の解としてゆるされることがわかっている。つまり、ある質点の運動をビデオに撮ったとして、それを逆に再生した運動も現実の運動として許されるということであ

る。これはニュートン方程式が座標に対して時間の2階微分を含んでいることから、時間を逆にしても、すなわち $t \rightarrow -t$ にしても方程式の形が変わらないためである。量子力学でもシュレーディンガー方程式は、時間反転を波動関数の複素共役と組み合わせれば、同じ現象に対して時間反転をする前の状態と同じ答えを与えることがわかっている。このような運動を可逆であるとか理論が時間反転不変性を持っていると言う。粒子の数が増えると計算は大変になるが基本的には同じことが言えて、計算機を使えば100万個の粒子があっても解くことが可能で、その中に現れる方程式は時間反転不変性を持っている。正確に言うと、現代では素粒子の世界では時間反転不変性はごく稀に破れることがわかっているが、我々が考えている範囲では正確に成り立っていると考えても大丈夫である。

これに対して、熱が関与する現象はありふれているがもっと複雑である。たとえば高温の物体Aと低温の物体Bを接触させると、最終的には両方が同じ温度になるが、この逆は絶対に起こらない。また、木と木をこすり合わせると温度が上がる、つまり“運動”が“熱”に変わることはあるが、逆に熱があったからといって勝手に木と木がこすりあわされるようなことは起こらない。つまり熱が関与する現象の中には、不可逆（非可逆とも言う）なものがある。この事実は熱力学の第二法則という形で熱力学に組み込まれているわけだが、現代的な観点からは、すべての物体は原子や分子から成り立っていて、その一つ一つが従う方程式が時間を逆にしても成り立つ式であることを考えると、熱が関与する現象は不思議である。

複雑ではあるが、熱と運動の関係は人類にとって非常に重要な役割を果たしてきた。特に蒸気機関の発明以来、それまでの家内制零細事業であった工業を資本家による大規模な工場製工業へと転化させた。同時に、『まったくエネルギーを与えないでも動き続ける装置（第一種の永久機関）は作れないか』、『それが無理なら、せめて高い金を出して買った石炭の生み出す熱を100%仕事に転換できないか』、とか『100%ではなくても、一つの熱源から熱を与えることで動き続ける装置（第二種の永久機関）は作れないか』というあくなき欲求が生まれ、それに応える形で発展してきたのが熱力学である。

そもそも、熱とは何だろうか？温度の高いほうから低い方に流れるので、どうも、温度と関係があるような気がする。では、温度そのものだろうか？一般には、熱を加えると温度が上がるのでそう考えてもいいような気がする。しかし、水が沸騰する時を考えると、水は一度100℃になってしまうと、いくら熱を加えても、どんどん蒸気にはなるものの全部が蒸気になってしまうまではずっと100℃のままである。この時は、明らかに加熱＝温度の上昇とはなっていないわけである。では、水が沸騰する時、加えた熱は何になっているのだろうか？熱を加えることによって“何か”が増えて、それによって水から蒸気へという変化が起きているはずである。

また、常温で1リットルの水が持つ熱、というものを定義できるであろうか？常温で1リットル、という状態を状態Aと表すことにする。もし、この状態Aが0℃の水を温めてできたものだとする、正の熱を持っているように思える。しかし、もし100℃の水を冷やして、つまり周囲に熱を与えてできたものだとする、負の熱を持っていると言ってもよさそうである。こう考えると、熱は状態を決めたからと言ってそれと1対1に対応するものではないようである。状態と1対1に対応するもの、たと

例えば温度、を状態量と言うことにすると、熱は状態量ではないということになる。状態量の場合、状態 A から出発して、状態 B 、 C など様々な状態を経て最終的に状態 A に戻って来たとする、変化量は最後の状態の値と最初の状態の値の差となる。ある状態量を U とし、変化の経路をパラメータ s (例えば時間) で表して等間隔のステップに分割すると、

$$\oint U(s)ds = U(A \rightarrow A) \quad (1.1)$$

$$= U(A \rightarrow B)ds + U(B \rightarrow C)ds + \dots + U(X \rightarrow A)ds \quad (1.2)$$

$$= \{[U(B) - U(A)] + [U(C) - U(B)] + \dots [U(A) - U(X)]\} ds \quad (1.3)$$

$$= U(A) - U(A) = 0 \quad (1.4)$$

となり、状態量の周積分はゼロであることが必ず言える。

状態量ではないもので物理の法則を書くのは不便である。状態量であれば、状態を決めてしまえば、その状態がどのようにしてできたかという履歴によらずある値に決まるので、上の式のような性質があるが、状態量でない量は、原理的なことを言えばその物体がどのようにしてできたかという履歴を宇宙の初めから追跡しないと決めることができないからである。このため、水の沸騰のような状況の時に増える“何か”を、ある状態量“エントロピー”の変化と定義して、準静的な場合に、“熱”との関係を

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (1.5)$$

と定め、熱が仕事と同様にエネルギーの一種であるという立場で理論を展開していくのが熱力学である。ここで $d'Q$ は与えた熱量、 dS はそれによるエントロピーの変化、 T は温度である。熱量に'がついているのは、それが状態量でないことを表している。ただし、ここで等号が成り立つのは準静的過程の場合で、一般には、

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (1.6)$$

となる。ただし、右辺は一般的な過程の場合の値である。上に書いた、熱は温度の高い方から低い方にしか伝わらないという非可逆(不可逆とも言う)変化は、エントロピーは増大する、という形に言い直すことができる。

これから学ぶ熱力学では、基本的に準静的過程、つまり系に何らかの変化があっても、常に熱平衡が保たれており逆行可能な変化のみを扱う。この時、(1.6)式は等号になり、(1.5)が成り立つ。非平衡の話題は平衡の統計熱力学をマスターした後で学ぶと良い。

さて、熱も仕事もエネルギーであるとする、両方を足したものは保存されるはずである。孤立系のエネルギー保存則は宇宙の至る所で成り立つ普遍的な法則だからである。また、エネルギーは状態量であることもわかっている。したがって、エネルギーの変化量を dU とすると、エネルギー保存則は

$$dU = d'Q + d'W \quad (1.7)$$

となる。これが熱力学の第一法則である。仕事も状態量ではないので、仕事の変化分を書くのに $d'W$ のように書く。熱力学はこの式と(1.6)式を出発点として展開してい

くのであるが、エネルギー保存則である熱力学の第一法則はわかりやすい。これに対して (1.6) 式はクラウジウスの法則から導かれるもので、それは熱力学の第二法則と呼ばれている。こちらの方はエントロピーが出てきてかなりわかりにくい。ここが最初の難関で、ここをクリアすれば後は楽である。結局、熱力学は第一、第二法則を元に組み立てられている。従って、熱力学の第一法則、第二法則、エントロピー、状態量と言った概念を理解することが必要である。また、状態量の間を決めるのが状態方程式である。

熱力学は量子力学が生まれ出る前に発達した学問なので、物質の微視的性質のことは全く考慮していない。ある程度ミクロな現象の理解が進んだ現代では、ミクロな視点から出発する統計力学の方が実はわかりやすい。この講義では後半に統計力学を学ぶ。しかし、そのためにはある程度量子力学を理解している必要がある。従って、統計熱力学を学ぶ際、量子力学と対で学ぶ努力が必要である。

このノートでは、一通り熱力学の基礎を学んでから、“熱力学の数学的基礎”の章で熱力学の数学的構造を学ぶ。そこでは熱力学的方程式の構造を数学的に解説してある。ある程度熱力学を学んでからここを読むと、漠然としていた疑問の多くが氷解するのではないかと期待している。講義と合わせて、熱力学の考え方を理解してください。

第2章 用語説明と熱力学の第ゼロ法則

熱力学は巨視的体系に対する様々な経験則から、普遍的に成立すると考えられる事実を抽出して公理として認め、その公理を熱力学の法則として表現して理論を構成していく。この章では、熱力学を理解するのに必要ないくつかの概念と、熱力学の第ゼロ法則を説明する。

2.1 熱平衡

孤立系、または孤立していなくても一定の環境下に置かれた物質系を放置すると、そのマクロな性質（例えば温度や圧力）はやがて一定になり、熱や物質の流れもなくなる。そのような最終状態を熱平衡状態あるいは単に熱平衡、平衡などと呼ぶ。熱平衡から外れた状態は非平衡状態である。

典型的な熱平衡状態（等方的、電氣的に中性、外部磁場無し、等）では、その巨視的性質は内部エネルギー U 、体積 V 、構成粒子のモル数 N_1, N_2, \dots 、等、少数個の変数によって完全に記述される。すなわち、ある平衡状態と、変数の組の値 (U, V, N_1, N_2, \dots) は一対一に対応する。従って、二つの平衡状態において U 以外の変数値が等しいとすると、この二つの状態における U の差が一義的に決定される。それは二つの平衡状態がどのようにして作られたかによらない。

2.2 開放系と孤立系

着目している系が、外界と熱や粒子などのやりとりを一切しない場合、孤立系と呼ばれる。孤立系では、最初にエネルギーや体積、圧力を与えると、それらは変化せず、保存される。物理法則の常として、そのような系では最も安定なのはエネルギーが最低の状態、それが実現していると考え。水が低い所に流れるのと同じである。ただし、我々は変化の途中を考えるのではなく、自然に起こる変化の結果として実現した状態、これを平衡状態と言うが、を考えるので、水の場合であれば水が低い所に流れて流れがなくなった状況を扱うのであると理解してほしい。

これに対し開放系では、考えている系は外界と接触しており、熱や粒子などをやりとりしている。ここで、外界は系よりずっと大きく、系は外界の影響を強く受けながら最終的には平衡状態に向かって変化し、平衡状態に達したところで変化が終了する。考えている系が外界と熱をやりとりする場合、外界のことを熱浴と言う。外界は十分大きいので、系と熱のやりとりをしても温度が一定に保たれるものと考え。どうように粒子浴や仕事浴が考えられる。

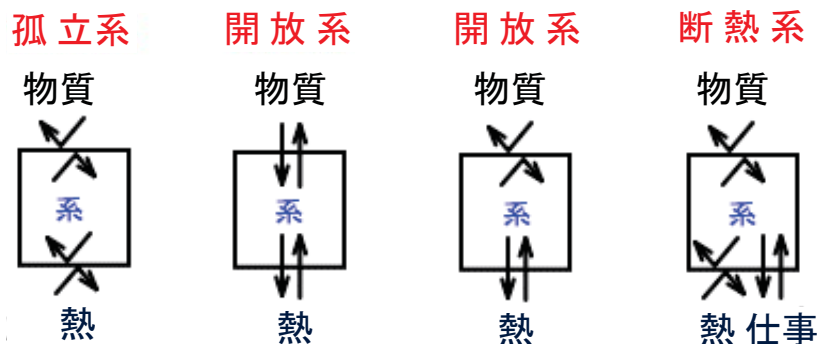


図 2.2.0-1: 孤立系（左端）といろいろな開放系

考えている系が開放系でも“系 + 外界”は孤立系を形成していて、全体ではエネルギーや粒子数は保存しているし、系 + 外界のエネルギーは平衡状態では最低になっている。

系が外界とやりとりする物理量としては、図 2.2.0-1 に示すように熱、物質（粒子）、仕事の三種類が考えられる。これらを何もやりとりしないのが孤立系である。開放系では三種類の物理量のどれか一部、あるいは全部をやりとりできるかどうかに応じて系の取り扱い方を変えるのが便利である。後の章で多くの熱力学的ポテンシャルを考えるが、複数の熱力学的ポテンシャルを導入するのは、系と熱浴の間でやりとりされるものが、熱だけなのか、仕事だけなのか、粒子なのか、それらの組み合わせなのかに応じて便利な量を定義したいからである。

2.3 準静的過程

熱力学的変化の各瞬間に、系全体としてほとんど平衡状態（つりあい）が成り立っているとみなせるような、無限にゆっくりとした変化のことを準静的変化と言う。準静的変化の特徴は

1. 各瞬間の系の状態を、熱平衡状態を表す量で記述することができる
2. 逆行可能であること（逆行可能であれば可逆である。可逆であっても逆行可能とは限らない。従って準静的過程は可逆でもある）

である。逆行可能とは、全く同じ経路を逆にたどることができるという意味である。準静的過程は、例えば考えている系を、わずかに温度差がある他の熱源と接触させて温度が一様になるまで待ち、次にさらに僅かに温度差のある他の熱源と接触させて...を繰り返せば良い。この逆を行えば逆行可能である。

平衡状態では系の状態を記述する温度 T 、圧力 p 、体積 V などの量の間に関係式が成り立つ。このためこれらの変数は独立ではなく、これらを変数とする空間内で図 2.3.0-2 に示すように一般的にある曲面となる。この曲面を Σ とすると、準静的過程で起こる変化は全てこの曲面 Σ に沿って起こる（図で Σ 面上に書いた線は、準静的

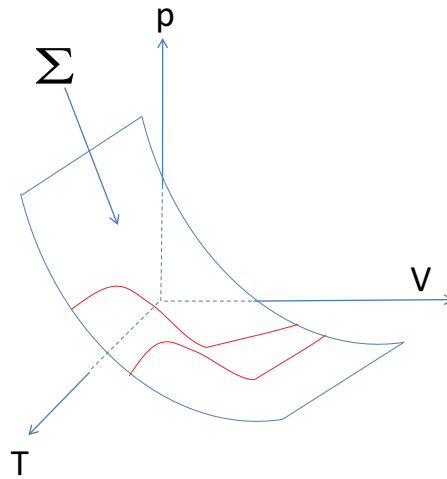


図 2.3.0-2: 系の熱力学的状態を表す量を変数とした多次元空間と、状態方程式を満たす曲面 Σ 。 Σ 上の曲線は準静的過程の経路の例

過程の経路の例である)。後で示すように、定積比熱や定圧比熱などは、全てこの曲面に沿った偏微分によって表される。

また、外部からなされる仕事は本来は内部の状態とは無関係に与えられるものである。にもかかわらず、常に釣り合いを保ちながらという準静的過程の性質のおかげで、外部とやりとりする仕事量を、系内部の状態を表す状態変数で表すことが可能になる。例えば、体積膨張に伴う仕事を $p dV$ と置くが、ここで p は外界の圧力で、この圧力と平衡を保ちながら、これに抗して体積 dV だけ膨張すると考えているので、このように仕事を系の内部変数を用いて表すことができる。これが熱力学において準静的過程という概念を導入する最大の理由である。このノートで扱う平衡状態の熱力学では、基本的には準静的過程のみを扱う。

準静的過程は理想化されたかなり不自然な過程であることを認識する必要がある。例えばピストンに詰められた理想気体の等温膨張（温度一定）では、気体の圧力は状態方程式より

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (2.1)$$

のように膨張と共に減少していくが、準静的変化では外界の圧力も同じように減少して常に外界とピストン内の気体の圧力が等しくなるようになっている必要がある。例えば、温度が一定に保たれた大きな物体（熱浴）とピストンを接しながら周囲の圧力を徐々に減らして、体積膨張に伴う気体の温度低下を熱浴からの熱の供給で埋め合わせて元の温度と同じになるまで待って、また圧力を少し減らして… というようなまどろっこしい過程である。容易に想像が付く、大気圧中に置かれたピストンに熱を加えてゆっくり気体が膨張するような変化は定圧膨張であり、ピストンを急激に引いて気体の圧力を減らす変化は断熱膨張である。準静的等温膨張はこれとは違ってかなり考えにくい状況である。いずれにせよ、準静的変化というからには熱平衡を満たすような無限小の変化を繰り返して行っていると考える必要がある（図 2.3.0-3）。

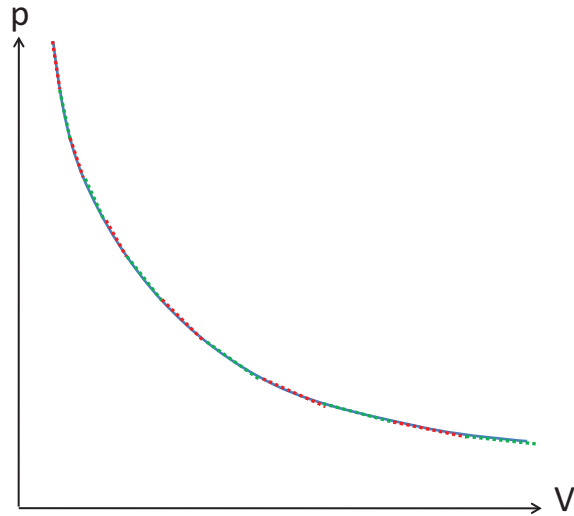


図 2.3.0-3: ピストンに詰められた理想気体の等温膨張過程（実線）は無数の準静的過程（波線）の繰り返しと等価で、常に外界を変化させてそれとの熱平衡が保たれている変化である

考えている系が磁性体なら、磁場を一定に保った準静的過程とか、磁化を一定に保った準静的過程など、いろいろな過程が考えられる。

2.4 可逆過程

注目する系が、ある状態 α から他の状態 α' に変化する時、外界が状態 β から β' に変わるとする。何らかの方法により、系を α' から α に戻し、同時に外界を β' から β に戻すことが可能であるとき、 $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha', \beta')$ の過程は可逆であるという。

熱的現象の問題としては、可逆過程を狭く解釈して準静的過程と考えてもさしつかえない。現実の現象には必ず

1. 有限の温度差の元での熱伝導
2. 有限の圧力差の元での体積変化
3. 摩擦を伴う仕事

などを含み、不可逆（非可逆とも言う）であるので、これらを含む過程は準静的でない。

2.5 熱浴

熱浴とは、着目している物体を取り囲む外界のことで、この物体に対して十分大きく、最終的には物体が平衡状態になった時に物体の持つ温度、圧力、化学ポテンシャル

などの熱力学的物理量は熱浴の持つ値と等しくなっているようなものである。物体 + 熱浴は孤立系なので、全体のエネルギーは保存されるが、熱浴の温度は変化せず、平衡状態になった時は物体の温度が熱浴の温度と等しくなる。

2.6 全微分

物理的測定により変数の間の関係が微分形で分かったとする。1変数の場合は、微分形

$$du = A(x)dx \quad (2.2)$$

の形で法則が与えられれば、かならず関数 $A(x)$ の不定積分

$$f(x) = \int^x A(x')dx' \quad (2.3)$$

が存在して、これを用いて u と x の関数関係

$$u = f(x) \quad (2.4)$$

が分かる。しかし、2変数以上の場合は事情が異なる。仮に微少量

$$du = A(x, y, \dots)dx + B(x, y, \dots)dy + \dots \quad (2.5)$$

が与えられたとしても、いつでも

$$u = f(x, y, \dots) \quad (2.6)$$

とかけるような関数 $f(x, y, \dots)$ が見つかるとは限らないからである。(2.6) 式のように書ける時、 du は全微分であると言う。

全微分であるための必要十分条件は、(3変数以上の場合は全ての変数の組に対して)

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (2.7)$$

である。これらはいずれも $\partial^2 f / \partial x \partial y$ となるので自明である。まとめると

全微分であるとは、何かある量の微少変化の形に書けることである。

2.7 熱、仕事、エネルギー、状態量

仕事は、力学的にはある物体をある力 F で距離 dr だけ動かした場合、

$$d'W = F \cdot dr \quad (2.8)$$

と定義されている。ここで仕事は実際にはどのように行われたかという経路に依存するため、 $d'W$ のように'を付けてある。ただし、摩擦が無く、力がポテンシャルエネルギー $V(r)$ の微分、すなわち

$$F = -\frac{d}{dr}V(r) \quad (2.9)$$

で与えられる理想的な場合は、

$$\int dW = - \int_{r_0}^{r_1} \frac{d}{dr} V(r) \cdot dr = V(r_0) - V(r_1) \quad (2.10)$$

のように、粒子を動かす最初の点と最後の点のポテンシャルエネルギーの差だけで仕事が決まる。この場合、仕事は r_0 を固定しておけば r_1 のみの関数となるので、下に述べる状態量となる。

一方、古来より摩擦によって熱が発生することは知られていた。しかし、熱の正体についてはよく分かっていなかった。1978年にラムフォードという人が、大砲を作るために円筒形金属の中心部分をくり抜く作業を繰り返すと、冷却水が沸騰し続けることを示して、運動が熱にかわることを明確に示し、仕事と運動の等価性が確立された。その後、ジュールの実験により、仕事と熱の比例係数が実験的に求められ

$$1\text{cal} = 4.1855\text{J} \quad (2.11)$$

という関係が打ち立てられた。これにより、仕事と熱は相互に移り変わるもので、両方がエネルギーに関係付けられるものであることが明らかになってきた。

系の内部エネルギーは、系の状態を決めると一意に決めることができる。例えば常温で1リットルの水の持つエネルギーは、その水がどのようにして出来たかという履歴によらず、常に一定の値を持つことが分かっている。このような、現在の状態のみによって決まる量を状態量と言う。これに対して、熱と仕事は状態を変える原因であって、状態量ではない。系の巨視的な性質は少数個の状態量を用いて表すことができる。温度、圧力、体積、磁化率などが相当する。

状態量の持つ値は現在の状態のみによって決まるので、状態 A から B まで変化させた時の任意の状態量 x の変化は、最後と最初の状態のみによって決まる。 x が状態量であると、状態 A から B まで変化した場合の x の変化は

$$\int_A^B dx = x(B) - x(A) \quad (2.12)$$

のように書ける。すなわち

$$\text{任意の状態量 } x \text{ の微小変化 } dx \text{ は全微分である。} \quad (2.13)$$

さらに、状態量のある閉じた経路にそって積分したものはゼロである。つまり、状態 A から始まって B 、 C 、 \dots とめぐって最終的に A に戻るような変化の経路を考えて、この経路上で x を積分すると

$$\oint_A dx = x(A) - x(A) = 0 \quad (2.14)$$

ただし、記号 \oint_A は A から始まって A で終わる経路についての積分を表す。

2.8 状態方程式

平衡状態にある系において、状態量の間になり立つ関係式を状態方程式と言う。もっと狭い意味では、平衡状態における系の圧力を (T, V, N) の関数として表した式を状

状態方程式と言う。状態方程式は個々の熱力学系の持つ性質に応じて決まるもので、何らかの一般論で決まるわけではない。また、熱力学の理論体系からは個々の系の状態方程式は決定できない。熱力学の役割は状態方程式の満たすべき普遍的な制限を議論したり、状態方程式の特定の形に依存しない普遍的な原理や法則を追求することである。具体的な系の状態方程式を知る最良の方法は粒子数を固定した系に対して、実験によって様々な温度と密度での系の圧力を測定することである。単純なモデル化を行った後なら、統計力学の方法を用いて状態方程式を決定できることもある。これが本ノートの後半部分で学ぶことの一部である。

2.9 熱力学の第ゼロ法則

物体 A と物体 B が熱平衡にあり、同時に物体 B と物体 C が熱平衡になるならば、物体 A と物体 C も熱平衡にあるという経験則である。温度を使って表現すると

$$\text{熱力学の第ゼロ法則： } T_A = T_B, \quad T_B = T_C \quad \text{なら} \quad T_A = T_C \quad \text{である} \quad (2.15)$$

と書くこともできる。

最初はいったい何のためにある法則だろうかと思う人も多いのではないだろうか。しかし、こんな当たり前の？法則にも、ちゃんと意味がある。実は、この法則のおかげで任意の系の温度を測定することが可能になる。 y という容易に測りうる、しかも温度によって適当な速さで変化するような性質を持った系を考える。この系（温度計）が、温度が常に一定であるような系（例えば溶けつつある氷）と熱平衡になっていると、そこで y の値が測られる。温度計として例えば細いガラス管に色を付けたアルコールを封入した系を考える。この系が溶けつつある氷と熱平衡に達した後は、アルコール柱の先端はある決まった位置をさすはずである。この位置に印を付けて、Celsius はこれを 0 と定義した。次にこの温度を、例えば 1 気圧で沸騰水と熱平衡にさせると、アルコール柱の先端は違う位置で止まるであろう。その位置を 100 とした。この 0 と 100 の間に 99 個の等間隔の記号を付け、0 と 100 の上下にも同じ間隔で印を付けていく。どんな物体の温度を測るにも、熱力学の第ゼロ法則に従って、この温度計とその物体を熱平衡にさせてやれば良い。このようにして決まったのがセ氏温度（ t ）である。

なお、熱力学で用いられる温度 T は絶対温度と呼ばれ、ケルビン K という単位で表される。これとセ氏温度 t の関係は

$$T = 273.15 + t \quad (2.16)$$

である。

第3章 熱力学の第一法則

3.1 熱力学の第一法則

熱力学の第一法則は、熱はエネルギーの形態の一つであり、系に流入した熱と系になされた仕事が内部エネルギーの変化をもたらすというエネルギー保存則である。ただ、ここで理解しないといけないことは、熱と仕事は状態を変える原因であって状態量ではないが、両者を足したもの(エネルギー)が状態量になる、ということである。尚、例えば系全体を持ち上げると系の持つ重力エネルギーが変わるが、内部エネルギーからは、このような系全体が持つ並進運動や外部ポテンシャルによるエネルギーを除外する。つまり、系の内部状態だけを考慮したものが内部エネルギーである。

ある状態にある対象に熱 $d'Q$ を加え、その結果それが膨張してピストンを動かし、外に対して仕事 $d'W$ をしたとする。この時、この系の内部エネルギーの変化 dU は

$$\text{熱力学の第一法則: } dU = d'Q - d'W \quad (3.1)$$

と書ける。ただし系が外に対して仕事をしたのでその分エネルギーが減っているため、 $-d'W < 0$ である。(3.1) 式が熱力学の第一法則である。つまり、熱と仕事の和としてのエネルギー保存則である。言葉で説明すると、

熱力学の第一法則：系の状態が変化する時に外部から受け取る仕事と熱のそれぞれは、一般に変化の過程(経路)に依存するが、それらを加えたものは過程によらず内部エネルギーの変化量となる。すなわち、 $d'W$ と $d'Q$ のそれぞれは状態量ではないが、その和は状態量になり、それが内部エネルギーの変化分となる。

3.1.1 断熱過程の場合

断熱過程とは (3.1) 式で $d'Q = 0$ の場合を指す。この時、

$$dU = -d'W \quad (3.2)$$

であるが、左辺が状態量であるため、状態 A から状態 B までの変化に対して、

$$\int_A^B dU = U(B) - U(A) \quad (3.3)$$

であり、従って

$$-W \equiv - \int_A^B d'W = U(B) - U(A) \quad (3.4)$$

と、系が外部に対して行う仕事も経路によらないことが言える。

逆に、断熱過程で無い場合は、状態 A から状態 B に至る仕事は経路に依存する。その場合、系に加えられた熱

$$\int_A^B d'Q = \int_A^B dU - \int_A^B d'W \quad (3.5)$$

$$= U(B) - U(A) - \int_A^B d'W \quad (3.6)$$

は経路に依存する。このように熱とは、内部エネルギーの変化の原因となった量のうち、仕事以外の原因であり、変化の仕方によって増えたり減ったりする。

状態 A から B を経て C に至る断熱過程と、状態 A から C に直接至る断熱過程において系が行う仕事は、それぞれ

$$-W_{A \rightarrow B \rightarrow C} = -W_{A \rightarrow B} - W_{B \rightarrow C} = U(B) - U(A) + U(C) - U(B) \quad (3.7)$$

$$= U(C) - U(A) \quad (3.8)$$

$$-W_{A \rightarrow C} = U(C) - U(A) \quad (3.9)$$

となり、実際に仕事は経路によらず等しいことが言える。また、断熱過程における仕事は相加的であり、終状態と始状態の内部エネルギーの差となる。

3.1.2 準静的過程の場合

熱を受けて、断面積 A の理想的な（摩擦の無い）ピストンが準静的に dx だけ外側に押し出されたとする。この時、ピストンは圧力 p を受けて dx だけ移動したわけであるが、圧力は単位面積当たりの力、すなわち $p = F/A$ であり、仕事は力 \times 移動距離なので、

$$d'W = F \cdot dx = \frac{F}{A} A \cdot dx = pdV \quad (3.10)$$

となる。ただし $V = A \cdot dx$ はピストンが動くことによって生じた系の体積変化である（図 3.1.2-1）。これを仕事に対する準静的表現と言う。ピストンではない場合でも、準静的変化では圧力と体積変化の積 = 系が外部に対して行う仕事であると表現することができる。これを用いると、熱力学の第一法則は

$$\text{熱力学の第一法則の準静的表現： } dU = d'Q - pdV \quad (3.11)$$

と書き直すことができる。また、 $p-V$ 図上で、仕事 $\int_a^b pdV$ は特定の経路を示す直線と横軸に囲まれた面積で表されるが、それが状態 a から b に行く経路によって異なることが分かる（図 3.1.2-2）。従って仕事は状態量では無い。

仕事には、これ以外にも電気的な仕事（たとえばオーム加熱）、磁気的な仕事、化学的な仕事など、いろいろな種類が考えられる。仕事を一般に $d'W$ と書いた場合には特定の仕事を指しているわけではないが、 $d'W = -pdV$ と書いた場合は系の体積変化に伴う力学的仕事を指すことになる。この時、 p は系が膨張する外界の圧力のことで、熱平衡ではそれが系内部の圧力と等しいと置くことができる。今後、このノートでは、力学的な仕事を中心に考える。

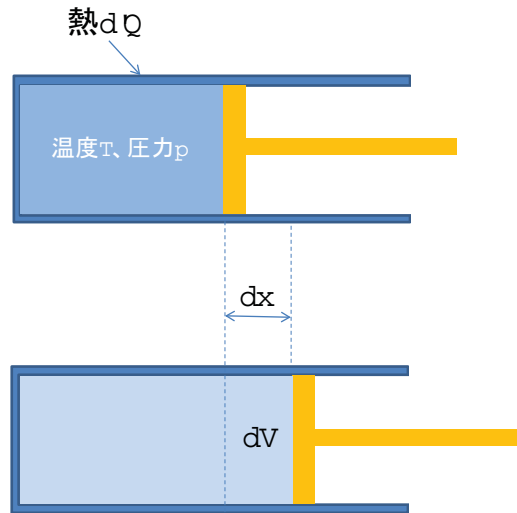


図 3.1.2-1: ピストンが熱 $d'Q$ を受けて距離 dx だけ押し出された場合の仕事は、摩擦がない理想的なピストンの場合、 pdV である。これを仕事の準静的表現と言う。

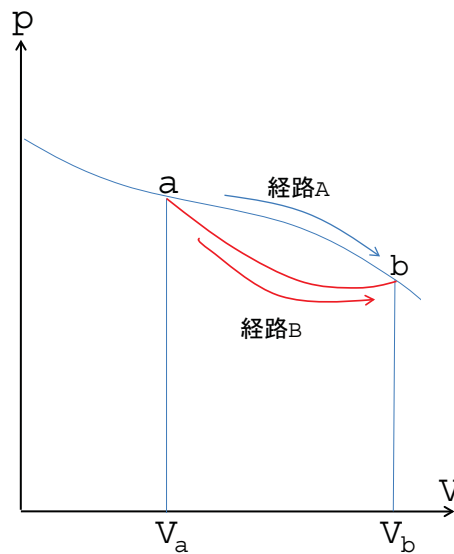


図 3.1.2-2: 仕事量 $d'W = pdV$ は、この図中の経路を表す曲線と横軸に囲まれた部分の面積。従って経路 A と経路 B では仕事量は異なる

3.2 熱力学の第一法則の応用

熱力学の第一法則は単純なエネルギー保存則であるが、力学的なエネルギー保存則と異なって熱を含んでいることで適用範囲が飛躍的に広がっている。ここでは熱力学の第一法則のみを用いて得られるいろいろな法則について簡単に説明する。

3.2.1 第一種永久機関

U が状態量であり、 dU が全微分となることから、第一種永久機関、すなわち熱の供給を受けることなしに働き続ける熱機関は実現不可能であることが言える。

このために、サイクルという概念を考える。外部には変化が残っても、注目している系そのものは完全に元の状態へ戻るような変化をサイクルと言う。この定義から、状態 A から始まって最終的に状態 A に戻るようなサイクルでは、

$$\oint dU = U(A) - U(A) = 0 \quad (3.12)$$

である。一方、熱力学の第一法則から

$$\oint dU = \oint d'W + \oint d'Q \quad (3.13)$$

であるが、熱の供給がない場合は $d'Q = 0$ であり、従って、1 サイクルで行う仕事は

$$\oint d'W = 0 \text{ (熱の供給が無い場合)} \quad (3.14)$$

となる。つまり、熱の供給が無い場合、外部に対して仕事を与え続けられる装置（第一種永久機関）は実現不可能である。

3.2.2 熱容量、エンタルピー

準静的仕事の表現を用いると、熱力学の第一法則は

$$d'Q = dU + pdV \quad (3.15)$$

と書き換えられる。ここではこの定義だけからいろいろ有用な公式を導く。

単純な系では熱力学的自由度は小さく、内部エネルギーも 2 つの状態変数の関数と見なすことができる。その変数として体積と温度を考えると、 $U = U(T, V)$ で、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.16)$$

となる。これより、熱力学的に重要な量である定積比熱と定圧比熱、それらの間の関係を求める。

定積比熱 C_V 定積比熱とは、体積変化が無い、つまり $dV = 0$ である場合に系の温度を 1K 上げるのに必要な熱量のことである。すなわち

$$C_V = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_{dV=0} = \left[\frac{dU}{dT} \right]_{dV=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.17)$$

ここで、[...] は単なる割り算であることを示している ($d'Q$ は微分ではないので)。これより、

$$d'Q = dU + pdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3.18)$$

定圧比熱 C_p 定圧比熱は定圧で系の温度を 1K 上げるのに必要な熱量である。この定義より

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (3.19)$$

従って

$$C_p = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_{dp=0} \quad (3.20)$$

$$= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.21)$$

$$= C_V + V\alpha_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (3.22)$$

ここで

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.23)$$

は定圧膨張率である。

理想気体の場合は、状態方程式

$$pV = nRT \quad (3.24)$$

が知られているので、

$$\alpha_p = \frac{nR}{pV} \quad (3.25)$$

である。これと、内部エネルギーが温度のみの関数であること ($(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$) ((7.11) 式) を用いると

$$C_p = C_V + V\alpha_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (3.26)$$

$$= C_V + nR \quad (3.27)$$

が成り立つ。

エンタルピー ここで新たに $H = U + pV$ という量を導入する。これをエンタルピーと呼ぶ。

$$dH = dU + Vdp + pdV = (d'Q - pdV) + Vdp + pdV \quad (3.28)$$

$$= d'Q + Vdp \quad (3.29)$$

$$\text{従って } d'Q = dH - Vdp \quad (3.30)$$

となり、

$$C_p = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_{dp=0} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.31)$$

となる。これも定圧比熱の別の表現である。

第一法則の書き換えと断熱関係式

測定可能量 C_V 、 C_p 、 α_p を用いれば、熱力学の第一法則は

$$d'Q = C_V dT + \frac{C_p - C_V}{V\alpha_p} dV \quad (3.32)$$

と書くことができる。断熱過程 ($d'Q = 0$) という条件を付けると、 (T, V) の間に

$$\text{断熱関係式: } C_V dT + \frac{C_p - C_V}{V\alpha_p} dV = 0 \quad (3.33)$$

という条件が成り立つ。

3.2.3 理想気体の断熱変化

1 モルの理想気体を考える。理想気体に対しては、状態方程式

$$\text{理想気体の状態方程式} \quad : pV = RT \quad \text{ただし } R = 8.31[\text{J/mol} \cdot \text{K}] \quad (3.34)$$

と、

ジュールの法則 : 理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であること ((7.11) 式)

及びモル定圧比熱とモル定積比熱の関係 ((3.27 式))

$$C_p - C_V = R \quad \rightarrow \quad \frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1 \quad (3.35)$$

が知られているのでこれらを用いる。ただし $\gamma = C_p/C_V \geq 1$ である。断熱変化であるという条件

$$d'Q = C_V dT + pdV = 0 \quad (3.36)$$

に状態方程式の関係 $p = RT/V$ を代入し整理すると

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{RT} dT \quad (3.37)$$

$$= -\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad (3.38)$$

となる。これより

$$(\gamma - 1) \log V + \log T = \text{一定} \quad \rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (3.39)$$

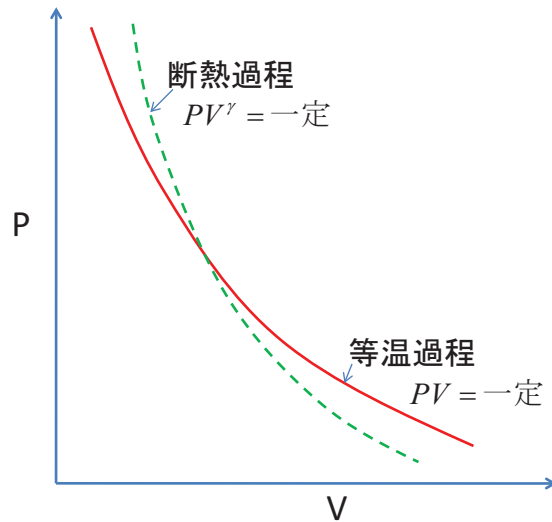


図 3.2.4-1: PV 図における理想気体の断熱過程と等温過程の比較

の関係が得られる。これと状態方程式より、

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (3.40)$$

$$PV^{\gamma} = \text{一定} \quad (3.41)$$

$$\frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}} = \text{一定} \quad (3.42)$$

などの関係が得られる。これらの式はポアソンの関係と呼ばれ、理想気体の断熱変化を議論する際に広く用いられる重要な式である。

$\gamma - 1 \geq 0$ なので、最後の式は、山から断熱的に（すなわち、急激に）吹き下ろした大気の圧力が低地で上がると温度が上がる現象、フェーン現象、が起きる理由の説明とされる。

3.2.4 理想気体の断熱過程と等温過程

(3.41) 式より、理想気体の断熱過程では

$$PV^{\gamma} = \text{一定} \quad (3.43)$$

となる。一方、理想気体の等温過程では、状態方程式より

$$PV = \text{一定} (= nRT) \quad (3.44)$$

となることが知られている。従って PV 図に両過程を書くと、 $\gamma > 1$ より、断熱過程の方が勾配が大きな曲線となる (3.2.4-1 図) :

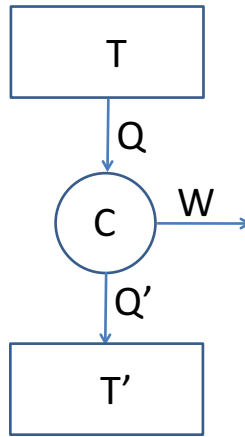


図 3.3.0-2: カルノーサイクル

3.3 カルノーサイクル

2つの熱源（高温熱源（温度 T ）から熱をもらって低温（温度 T' ）の冷却部に排熱する）を用いて働く理想的な可逆的サイクルのことをカルノーサイクルと言う（図 3.3.0-2）。ここでは1モルの理想気体を作業物質として働く以下のようなサイクルを考えカルノーサイクルの例とする。

状態 A から始まって、 $A \rightarrow B$ 、 $B \rightarrow C$ 、 $C \rightarrow D$ 、 $D \rightarrow A$ というサイクルを考える（図 3.3.0-3, 3.3.0-4）。それぞれにおける変化を

1. 状態 $A \rightarrow B$: 準静的等温膨張（温度 T ）: ピストンを引いて気体を膨張させる。放っておくと温度が下がるので、熱浴から熱 Q をもらって一定の温度を保つ。
2. 状態 $B \rightarrow C$: 準静的断熱膨張（温度 $T \rightarrow T'$ ）: 熱浴を切り離して膨張させる。
3. 状態 $C \rightarrow D$: 準静的等温圧縮（温度 T' ）: 温度 T' の熱浴と接触させながら気体を圧縮する。圧縮すると温度が上がるので熱浴に熱を捨てて一定の温度 T' を保つ。
4. 状態 $C \rightarrow A$: 準静的断熱圧縮（温度 $T' \rightarrow T$ ）: 熱浴を切り離して気体を圧縮する。

とする。各部分における熱及び仕事の出入りを考える。準静的変化なので、どの瞬間にも理想気体の状態方程式が成り立つ。また“理想気体の等温変化では内部エネルギーが一定（ジュールの法則）”、“断熱変化では仕事＝内部エネルギーの変化”を考慮する。

1. 過程 $A \rightarrow B$ は等温膨張である。この部分で気体が高温熱源から受け取った熱を Q 、気体が外に対して行った仕事を W_1 とする。理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数なのでこの部分で内部エネルギーに変化は無い。従って $dU =$

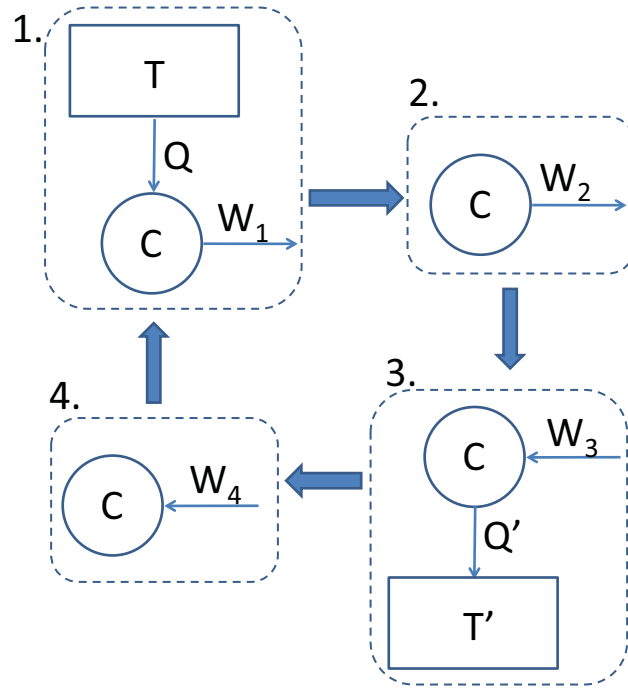


図 3.3.0-3: カルノーサイクルの4つのステップ。まず、1. 高温熱源（温度 T ）と接して熱をもらいながら等温膨張し、2. 次に熱源と切り離して断熱膨張させる。ここまでが外部に対して仕事を行う過程である。続いて3. 低温熱源（温度 T' ）と接触して排熱しながら等温圧縮し、4. 熱源と切り離して断熱圧縮させる。3. と4. は外部から仕事を受ける過程である。

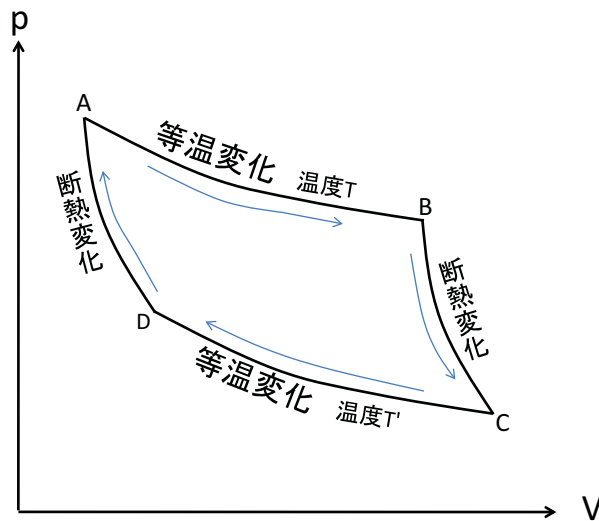


図 3.3.0-4: $p-V$ 図上でのカルノーサイクル。状態 A から図に示したような4つの過程により状態 B 、 C 、 D を経て最終的に状態 A に戻るサイクル。この閉曲線に囲まれた面積がカルノーサイクルが一周の間に行う仕事量を表す。

$d'Q - pdV = 0$ 、かつ $Q = W_1$ である。これより $d'Q = pdV \rightarrow Q = \int_A^B p(V)dV$ である。ところで理想気体なので、状態方程式より $p = \frac{RT}{V}$ 、これを代入すると、

$$Q = \int_A^B \frac{RT}{V} dV = RT \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (3.45)$$

で、これが外にする仕事 W_1 と等しい:

$$W_1 = Q = RT \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (3.46)$$

2. 過程 $B \rightarrow C$ の断熱 ($d'Q = 0$) 膨張過程では $d'Q = dU + pdV = 0$ である。従って、この部分で気体が外部に対して行った仕事は、内部エネルギーの減少分に絶対値が等しく符号が逆である。理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数なので、内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = \int_B^C dU = U(T') - U(T) < 0 \quad (3.47)$$

従って、気体がした仕事は、

$$W_2 = U(T) - U(T') \quad (3.48)$$

また、断熱過程なので、ポアソンの関係式 ((3.40) 式) $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ が成り立つ。従って

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{T^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T'^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (3.49)$$

3. 過程 $C \rightarrow D$ は等温圧縮なので、内部エネルギーの変化がゼロである。この部分で外界から受ける熱を Q' 、外界に対して行う仕事を W_3 とする。ここでは外界から仕事を受け、また外界に対して廃熱するので、どちらも負である。この部分は 1. の逆の過程なので、

$$Q' = W_3 = RT' \log \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (3.50)$$

$$|Q'| = -Q' = RT' \log \left(\frac{V_C}{V_D} \right) \quad (3.51)$$

4. 過程 $D \rightarrow A$ は断熱 ($d'Q = 0$) 圧縮なので $dU = -pdV$ 。この部分で気体が外界に対して行う仕事を W_4 とする。内部エネルギーの変化は $\Delta U = U(T) - U(T')$ で正、気体がした仕事は負で、

$$W_4 = U(T') - U(T) \quad (3.52)$$

また、ポアソンの関係より

$$\frac{V_D}{V_A} = \frac{T^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T'^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (3.53)$$

以上をまとめると

$$W_1 = RT \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad (3.54)$$

$$Q = W_1 > 0 \quad (3.55)$$

$$W_2 = U(T) - U(T') > 0 \quad (3.56)$$

$$W_3 = RT' \log \left(\frac{V_D}{V_C} \right) < 0 \quad (3.57)$$

$$Q' = W_3 < 0 \quad (3.58)$$

$$W_4 = U(T') - U(T) = -W_2 < 0 \quad (3.59)$$

$$(3.60)$$

また、補助的な関係として

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{T^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T'^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (3.61)$$

$$\frac{V_D}{V_A} = \frac{T^{\frac{1}{\gamma-1}}}{T'^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (3.62)$$

$$\rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (3.63)$$

が成り立つ。これより、

$$\frac{Q}{|Q'|} = \frac{RT \log(V_B/V_A)}{RT' \log(V_C/V_D)} = \frac{T}{T'} \quad (3.64)$$

従って、

$$\frac{Q}{T} = \frac{|Q'|}{T'} \rightarrow \frac{|Q'|}{Q} = \frac{T'}{T} \quad (3.65)$$

となることが言える。

1 サイクルで外に対してした正味の仕事を W とすると、

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = W_1 + W_3 = Q - |Q'| \quad (3.66)$$

で、これは熱力学の第一法則（エネルギー保存則）そのものである。

ここで熱機関の熱効率を以下で定義する：

$$\text{熱効率 } \eta = \frac{\text{外部に対してした正味の仕事}}{\text{高温の熱源からもらった熱}} \quad (3.67)$$

$$= \frac{Q - |Q'|}{Q} \quad (3.68)$$

今の場合

$$\text{カルノーサイクルの熱効率 } \eta_c = \frac{Q - |Q'|}{Q} = \frac{T - T'}{T} = 1 - \frac{T'}{T} (\leq 1) \quad (3.69)$$

となる。このように摩擦の無い、理想気体を用いた理想的なサイクルであっても熱効率を 100%にすることは不可能である。熱機関には必ず冷却部分がないとオーバーヒートしてしまい、繰り返して働き続かせることができないからである。かくして、産業革命期の資本家の夢『買った石炭から得た熱を 100%仕事に変える装置』は不可能であることが分かった。初期の蒸気機関では 90%以上が冷却と称して外界に捨てられ地球温暖化に励んできたわけである。実際の熱機関では摩擦の存在などの理由から理想的な可逆サイクルとは言えず、熱効率はさらに悪くなる。

尚、カルノーサイクルは準静的過程であり、高温熱源から低温熱源に熱を移すのでクーラーとなりえる。また可逆過程なので、これを逆に回せば仕事により低温熱源から高温熱源に熱を移すことができる（ヒートポンプの原理）。

3.3.1 カルノーの定理

上の証明では理想気体を作動流体とし、状態方程式やポアソンの定理を用いた。しかし、上で導いたカルノーサイクルの効率は作動流体の種類によらない。これをカルノーの定理と呼ぶ。

今、高温熱源 T_2 と熱 Q_1 を取り出し、低温熱源 T_1 に熱 Q_2 を排出するカルノーサイクル C から仕事 W を取り出したとする。この仕事を用いて、低温熱源 T_1 から熱 Q'_2 を取り出して高温熱源 T_2 に熱 Q'_1 を排出する逆サイクル C' を作動させる。全体として一つのサイクル C'' と考えると、これは外部には仕事を及ぼさないので、高温熱源から熱 $Q = Q_1 - Q'_1$ を得て低温熱源に $Q' = Q_2 - Q'_2$ を排出する (図 3.3.1-1)。 C'' が外界に対して仕事をしないので、熱は高温から低温にしか流れないというクラウジウスの定理 (後術) より、

$$Q = Q' \geq 0 \quad (3.70)$$

一方、サイクル C 及び C' はカルノーサイクルなので可逆である。これらを逆転させると、それらからなるサイクル C'' も逆転する。もし $Q = Q' = 0$ でなければ低温部から高温部に熱が流れたことになり、クラウジウスの定理に反する。従って

$$Q = Q' = 0 \quad (3.71)$$

であり、

$$Q_1 = Q'_1 \quad (3.72)$$

$$Q_2 = Q'_2 \quad (3.73)$$

これより、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q'_2}{Q'_1} \quad (3.74)$$

従って、二つのカルノーサイクル C と C' の熱効率は等しい。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} \quad (3.75)$$

これより、上で理想気体を用いて導出したカルノーサイクルの熱効率は一般的に成り立つ。

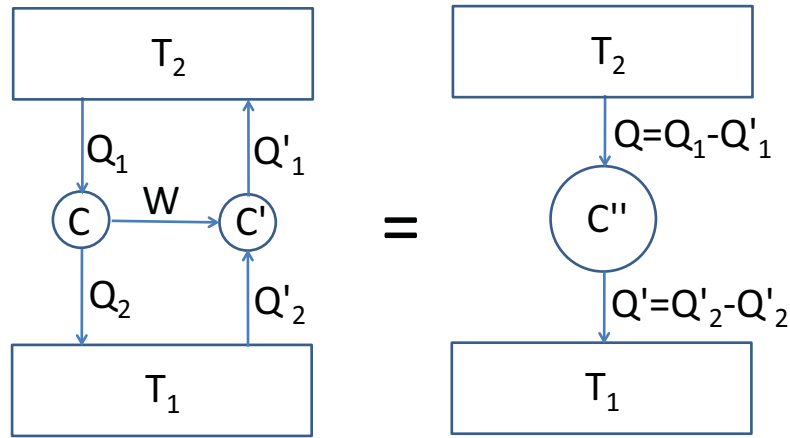


図 3.3.1-1: (左) カルノーサイクル C と逆転させたカルノーサイクル C' を組み合わせたものと、(右) それらを一つの熱機関 C'' と見なしたもの

3.3.2 エントロピーを用いる熱効率の導出

ところで、熱力学の第二法則を学んだ後でエントロピー S という量を導入する。これは

$$S = \frac{Q}{T} \quad (3.76)$$

と定義されるので、これを用いると、カルノーサイクルは、

1. 高温熱源からエントロピー $S = \frac{Q}{T}$ が流入し
2. 低温熱源にエントロピー $S = \frac{|Q'|}{T'}$ を放出する

サイクルであると考えられる。ある熱機関がサイクルとして機能するためには何物もサイクル内に蓄積してはいけなないので、流入するエントロピー = 排出するエントロピーで無ければならない。これより

$$\frac{Q}{T} = \frac{|Q'|}{T'} \quad (3.77)$$

であり、効率は

$$\eta_c = \frac{Q - |Q'|}{Q} = 1 - \frac{|Q'|}{Q} = 1 - \frac{T'}{T} \quad (3.78)$$

のように簡単に求めることができる。また、もしこの熱機関が理想的でなければ内部で摩擦熱が発生し、それも廃熱に加わるため、廃熱 $|Q''| > |Q'|$ となる。この場合、効率は

$$\eta = \frac{Q - |Q''|}{Q} = 1 - \frac{|Q''|}{Q} \leq 1 - \frac{|Q'|}{Q} = \eta_c \quad (3.79)$$

となり、カルノーサイクルの効率を超えられないことがわかる。すなわちカルノーサイクルは熱機関の最大効率を表している。

3.4 演習問題

1. ある物質の単位質量の温度を dT だけ変えるのに必要な熱量を $d'Q$ とする。ただし、この変化では、“ある”状態量 x が一定に保たれるとする。簡単のために、独立な状態変数は 2 個、例えば体積 V と温度 T とすれば、この過程に対する比熱は

$$C_x = \left(\frac{\partial d'Q}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x \quad (3.80)$$

で与えられることを示せ。ここで U は単位質量当たりの内部エネルギー、 p は圧力である。

2. 理想気体では定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_p の間に

$$C_p = C_V + R \quad (3.81)$$

の関係が成り立つことを示せ (R は気体定数)。ジュールの法則を用いて良い。

3. 理想気体の断熱関係式であるポアソンの関係式、例えば $pV^\gamma = \text{一定}$ を導出し、フェーン現象がそれで説明できることを示せ。
4. 乾燥理想気体の高度と温度の関係 $\frac{\partial T}{\partial h}$ (h は高度差) を求めよ (講義で説明)。
5. カルノーサイクルについて説明し、理想気体を用いたカルノーサイクルの熱効率を求めよ。
6. 真空中に置かれた断熱壁で囲まれたピストン内に n モルの理想気体を封入し二通りの方法で体積を増やす。最初に気体の体積は V 、温度は T とする。一つは、図 3.4.0-1 の上段に示すように準静断熱的にゆっくりと気体の体積を V' に増加させる。その結果気体の温度が T' になったとする。もう一つは、下段に示すようにピストンを気体がついて来られないほど素早く動かす。この場合、気体はしばらくしてから体積 V' の全体を占め、温度が T'' になったとする。

前者の場合はポアソンの定理が成り立つが、後者の場合、最初の急激なピストンの動きに気体がついて来ないのでピストンの左側は一時的に真空になり、またピストンの右側はもともと真空なのでピストンは力を受けない。すなわち気体は仕事をしない。当然、熱の流入、流出も無い。この場合の T' と T'' を求め、どちらが大きいかを議論せよ。

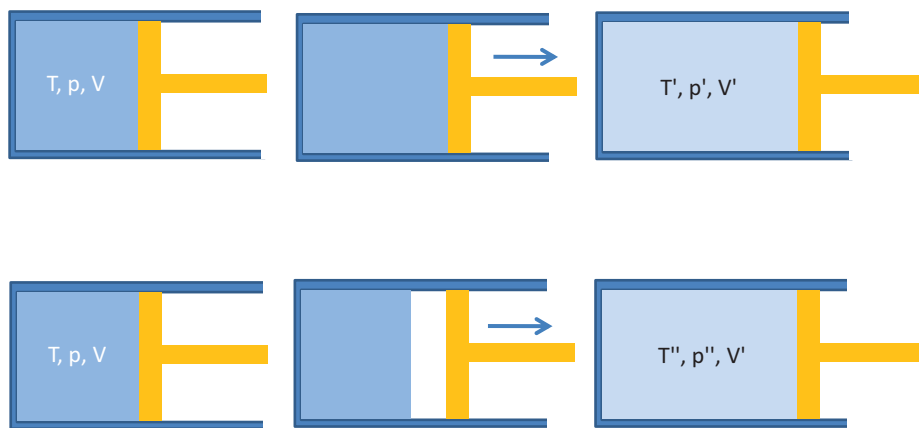


図 3.4.0-1: 断熱壁で囲まれたピストンに対する二通りの操作。上段は準静的にゆっくり体積 V' まで膨張させる。下段は、気体が付いて来られないほどピストンを急激に動かして V' まで膨張させる。この場合、気体はその後で体積 V' の全体に広がっていく。

第4章 熱力学の第二法則

4.1 巨視的現象の非可逆性

巨視的な現象では、

1. 熱は温度の高い物体から低い物体へ流れる
2. 2種類の気体を混ぜると一様になる方向に変化する

ことだけが起こり、その逆は自然には起こらない。一方で工学的な熱機関の研究から

3. 一つの熱源だけで動き続ける熱機関(第二種の永久機関)は実現不可能である

ことが知られている。一見、無関係に見えるこれらの現象を結び付けたのが熱力学の第二法則である。

4.2 熱力学の第二法則とエントロピー

熱力学の第二法則には等価ないくつかの表現がある。その中でエントロピーという物理量を導入するために必要なのがクラウジウスの不等式と呼ばれている以下の表現である：

クラウジウスの不等式：系と環境の間での熱の授受に着目する時、環境は熱源と呼ばれるいろいろな温度 T_1, T_2, \dots, T_n の熱源 R_1, R_2, \dots, R_n を用意し、状態 A にある系をまず熱源 R_1 と接触させて熱 Q_1 が流入したとする。次に系を R_1 から切り離して R_2 と接触させて熱 Q_2 が流入したとする。これを繰り返して、最終的に R_n と接触させて熱 Q_n を得た後で、系が最初の状態 A に戻ったとするこのような循環過程に対して以下の不等式が成り立つ

$$\text{クラウジウスの不等式} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆の時}) \quad (4.1)$$

連続的变化の場合、クラウジウスの不等式は

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆の時}) \quad (4.2)$$

と書ける。従って準静的変化 (= 可逆変化) の場合、量 $\frac{d'Q}{T}$ は状態量となる。これを dS と書いて、 S をエントロピーと言う。すなわち

$$\text{エントロピーの定義} : dS = \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{可逆}} \quad (4.3)$$

ここで次のようなサイクルについて考察する。系が状態1から状態2に一般的に（不可逆過程、すなわち、非準静過程を含む）に変化し、それから可逆的に（準静的に）状態2から状態1に戻る。この場合の一周積分は

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{一般}} + \int_2^1 \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{可逆}} \leq 0 \quad (4.4)$$

であり、これも全体である不可逆サイクルであるから、積分はゼロより小さい。 dS の定義を用いると、この式は次のようになる。

$$\int_1^2 \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{一般}} + \int_2^1 dS \leq 0 \quad (4.5)$$

積分範囲は、第二項では符号を変えた上で上下を交換できる（第1項では不可 ← 非可逆過程を含むので）。そこで移項して

$$\int_1^2 dS \geq \int_1^2 \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{一般}} \quad (4.6)$$

$$\rightarrow dS \geq \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{一般}} = \frac{1}{T}(dU + d'W) \quad (4.7)$$

この右辺が一般の変化、左辺が準静的な変化を表している。これもクラウジウスの不等式の異なる表現である。

この不等式は孤立系での断熱変化には直接適用される。孤立系では $d'Q_{\text{一般}} = 0$ であり、不等式はそれ故

$$dS \geq 0 \quad (4.8)$$

となる。つまり孤立系での変化の起こる条件は dS が正であること、すなわちエントロピーは増大しなくてはならない。孤立系のエントロピーは、そこで変化が起きる限り増加し続ける。変化が停止するときは系は平衡状態であり、エントロピーは極大に達する。孤立系の平衡の条件はエントロピーが極大値を取ることである。これを熱力学の第二法則と呼ぶことも多い。

4.2.1 クラウジウスの不等式が成り立つ例

温度 T_1 にある熱容量 C の系（状態 P_1 ）に温度 T_2 の熱浴を接触させる場合を考察する。系は最終的に温度 T_2 の状態 P_2 になる。この変化が不可逆的に行われる場合と準静的に行われる場合に、クラウジウスの不等式が成立することを確認する。温度が dT だけ変化する時の移動熱量は CdT である。

まず、不可逆的に接触させる場合、熱浴から系に移った熱量は $C(T_2 - T_1)$ である。クラウジウスの不等式に出てくる温度は熱浴の温度であり、

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} C dT = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2} \quad (4.9)$$

一方、準静的変化の場合は、 T_1 から T_2 まで連続的に違う温度の無数の熱浴と順次接していく。エントロピーの変化は

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} \frac{dQ}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \log \frac{T_2}{T_1} \quad (4.10)$$

となる。この両者を比較すると

$$\Delta S - \int_{P_1}^{P_2} \frac{d'Q}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - \frac{C}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (4.11)$$

$$= C \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) dT \quad (4.12)$$

となる。これは T_1 と T_2 の大小関係にかかわらず正となる。すなわち、

$$\Delta S \geq \int_{P_1}^{P_2} \frac{d'Q}{T} \quad (4.13)$$

これは (4.6) 式と同じ内容を表している。このようなプロセスを状態 P_1 から始まるサイクルに対して順次適用すれば、 $\Delta S = S(P_1) - S(P_1) = 0$ なので、

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (4.14)$$

すなわちクラウジウスの不等式が成り立つことが証明された。

4.2.2 準静的変化の場合

準静的変化では

$$d'Q = TdS \quad (4.15)$$

と書けるので、熱力学の第一法則は、準静的過程に対して

$$dU = d'Q - pdV \quad (4.16)$$

$$\rightarrow dU = TdS - pdV \quad (4.17)$$

となる。これを熱力学の第一法則と呼んでいる教科書もあるが、これは準静的過程の場合にのみ成り立つ式であり、第二法則の内容も含むエントロピーの定義でもある。熱力学の第一法則

$$dU = d'Q - d'W \quad (4.18)$$

は、熱と仕事を合わせたエネルギー保存則であって、その適用範囲は準静的過程に限らずもっと広い(このノートでは、 $d'W$ は系が外界に対してする仕事と定義してある)。

なお、準静的過程に対しては $d'Q = TdS$ と書けるので、断熱変化 $d'Q = 0$ は $dS = 0$ を意味している。従って断熱変化を等エントロピー変化と言うこともある。

4.3 クラウジウスの原理とトムソンの原理

ここでは熱力学の他の表現であるクラウジウスの原理とトムソンの原理を紹介する。

人類は昔から“熱が温度の低い所から高い所へ自然に移ることは絶対にない”ことを経験事実として知っていた。そこで、これが自然界の大原則であると考え、

低温の熱源から高温の熱源に熱を移す以外に何の痕跡も残さないようにすることはできない

と表現した。これをクラウジウスの原理という。あるいは、これは非可逆ということの定義そのものであるから、

高温の熱源から低温の熱源に熱が移る現象は非可逆である

と言っても良い。クラウジウスの不等式の際に説明したエントロピー増大則と等価である。

これに対して、冷却部が無く、文字どおり熱源だけで働く熱機関を作ることができないという経験事実がある。これも自然の大原則であると考え

一つの熱源から熱を受け取り、それを全て仕事に変える以外、他に何の痕跡も残さないようにすることはできない

と表現した。これをトムソンの原理と言う。このトムソンの原理は熱機関、すなわちサイクルであることを前提にしている。時々、この原理を“熱を全部仕事に変えることはできない”と表現していることがあるが、それは間違いである。一度きりの使い捨てならできないことは無い。このように、ただ一つの熱源から熱を受けて働き続ける熱機関のことを第二種の永久機関と呼べば、トムソンの原理は第二種の永久機関は実現不可能であると表現することもできる。この表現をオストワルドの原理と言うこともある。

尚、トムソンは後に業績が認められてケルビン卿となったので、トムソンの原理のことをケルビンの原理と言うこともある。

4.3.1 クラウジウスの原理とトムソンの原理の同等性

両原理が同等であることを示すために、以下の経験事実を補助的に用いる：

1. 仕事を全部熱に変えるサイクル A は可能である
2. 熱の一部を仕事に変えるサイクル B (通常蒸気機関) は可能である

1. 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示すためには、その待遇である“トムソンの原理が正しくなければクラウジウスの原理も正しくない”ことを示せば良い。

トムソンの原理に反するサイクル C が合ったとして、これが低温の熱源 T_1 から受け取った熱 Q を全て仕事 $W (= Q)$ に変えたとする。これを A を用いて高温の熱源 T_2 に熱として移せば、サイクル $C + A$ は低温の熱源から高温の熱源に熱量 Q を移したことになり、クラウジウスの原理に反する (図 4.3.1-1)。

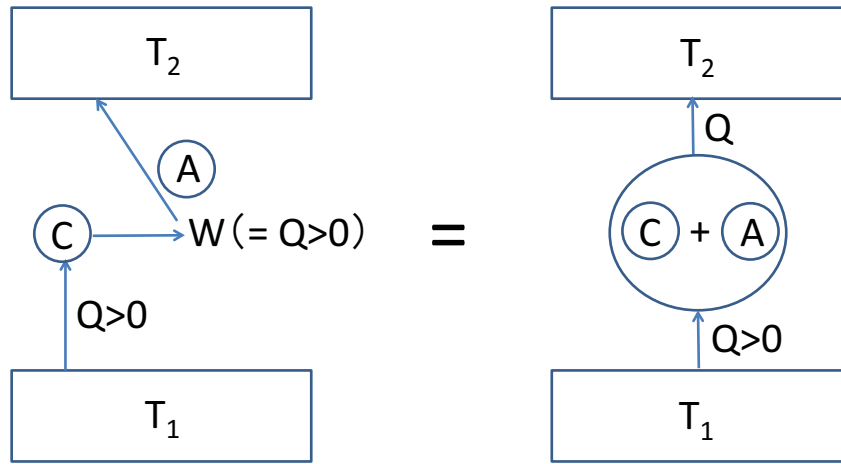


図 4.3.1-1: トムソンの原理が正しくなければクラウジウスの原理も正しくないことを説明するための図

2. その逆、“ トムソンの原理が等しければクラウジウスの原理も正しい ”ことを示すために、その対偶“ クラウジウスの原理が正しくなければトムソンの原理も正しくない ”を示す。

今、クラウジウスの原理に反するサイクル C' があったとして、これが低温の熱源 T_1 から高温の熱源 T_2 に正の熱 Q を移したとする。この熱 Q を使ってサイクル B を動かし、その一部を仕事 W に変え、残りの $Q - W$ を T_1 に戻せば、サイクル $C' + B +$ 熱源 T_2 は一つの熱源 T_1 から $Q - Q' = Q - (Q - W) = W$ の熱を受け取りそれを仕事に変えたことになり、トムソンの原理に反する (図 4.3.1-2)。

こうして、クラウジウスの原理とトムソンの原理が完全に等価であることがわかった。その場その場に応じて便利な方を使えば良いのである。

4.4 エントロピーの極大性

まず、以前導いた不等式 ((4.7) 式) を書くと

$$dS \geq \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{\text{一般}} = \frac{1}{T}(dU + d'W) \quad (4.19)$$

等号は準静的過程に対して成立する。 $d'W$ (系が外部に対してした仕事) に対して準静的表現

$$d'W = pdV - \mu dN \quad (4.20)$$

を用いると、

$$dS - \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN) \geq 0 \quad (4.21)$$

となる。平衡状態では内部エネルギーが最低になるように変化するが、これはエントロピーが最大になることを意味する。つまり熱平衡ではエントロピーが最大であると言える。

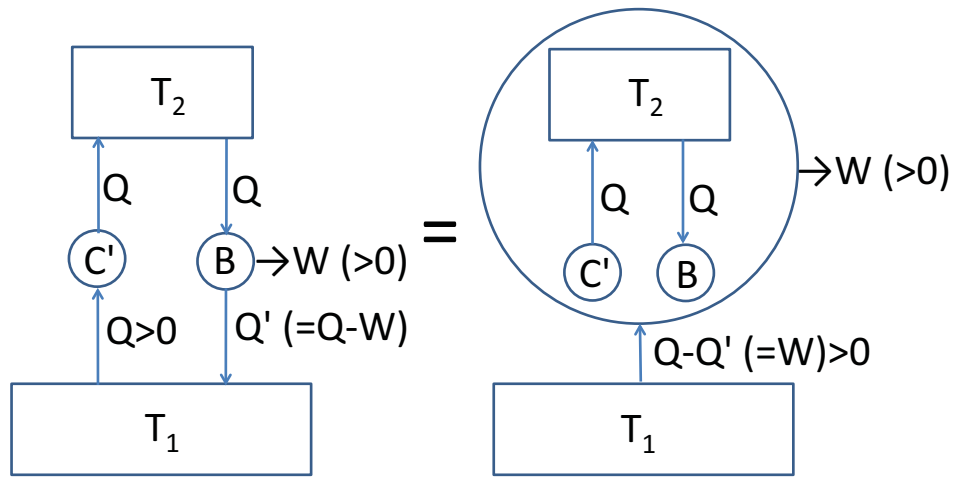


図 4.3.1-2: クラウジウスの原理が正しくなければトムソンの原理も正しくないことを説明するための図

準静的過程に対しては

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dN) \quad (4.22)$$

であり、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (4.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.25)$$

となる。統計力学でエントロピーを最初に定義する立場からは、これらが温度、圧力、化学ポテンシャルの定義として用いられる。

4.5 演習問題

1. 準静的過程に対する熱力学の第一法則を書け
2. クラウジウスの不等式を用いて、孤立系のエントロピーが増加することを説明せよ。
3. 熱容量が一定で等しい二つの系 I と II の温度をそれぞれ T_I 、 T_{II} とする。両者を接触させて準静的に熱平衡にした時のエントロピー変化を求めよ。またその時の平衡温度を求めよ。

第5章 熱力学ポテンシャル

ここでは、 S, V, N の関数として定義された内部エネルギー U から他の状態量の関数を導き出して、それら間の関係を求める。ここでは、いよいよ冒頭に書いた“ x を一定にし y を z で偏微分した物が a を一定にして b を c で偏微分した物に等しい...”、というような式がやたらに出てくるが、大事なことは U と dU から他の自由エネルギーやグランドポテンシャル（これらを熱力学ポテンシャルとか熱力学関数と呼ぶ）がどのように導かれるかを理解することで、これは大して難しくない。これが理解できれば、偏微分間の関係は自ずと明らかになる。

5.1 示量変数と示強変数

二つの等価な系を用意して、それを融合して一つの系にする場合を考える。この時、元々の系の中に含まれる粒子数を N とすると、融合された系では粒子数は倍になる。一方、系の温度は変わらない。このように、状態量の中には二つの系を合わせる時に系の大きさに比例して変化する量と変化しない量がある。粒子数のように、系の大きさに比例して変化する量を示量変数（しりょうへんすう）と言う。一方、温度のように変化しない量を示強変数（しきょうへんすう）と言う。

- 示量変数: U, N, V, S
- 示強変数: T, p, μ

ただし U は内部エネルギー、 N は粒子数、 V は体積、 S はエントロピー、 T は温度、 p は圧力、 μ は化学ポテンシャルと呼ばれる量で、本章で説明するように一粒子当たり（または1モル当たり）に定義される量のため、示強変数である。またエントロピーが示量変数であることは、エントロピーの定義

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (5.1)$$

からわかる。すなわち、同じ系を二つ持つてくるということは $d'Q$ も倍になることを意味し、エントロピーも倍になる。

これまで、内部エネルギーの変化は、

$$dU = d'Q - d'W \quad (5.2)$$

準静的変化に対しては

$$d'Q = TdS, \quad (5.3)$$

$$d'W = pdV \quad (5.4)$$

と書かれることを学んだ。今までは系と熱浴の間で粒子の交換は無い状態を考えてきたが、実際の系では粒子の交換がされることが多い。例えば化学反応では、ある元素はある分子から別の分子に移るが、それは移った方がエネルギーが低くなるからである。このように、粒子の交換の可能性まで考えて、粒子数が一個（または1モル）変化した時の内部エネルギーの変化を化学ポテンシャルと定義して、

$$d'W = pdV - \mu dN \quad (5.5)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (5.6)$$

と書くことにする。これが、今後展開する熱力学の基本式となる。なお、系の中に複数種類の粒子がある場合は、粒子毎に化学ポテンシャルが定義されて、上式は

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (5.7)$$

のように一般化されるが、当面、粒子は一種類しか無い場合を考える。

ここで着目して欲しいのは、上式右辺の各項は、示量変数 × 示強変数という形になっており、全体で示量変数になっていることである。これから導入する熱力学ポテンシャル (U はその中の一つ) は必ずこのような形で書かれており、示量変数である。内部エネルギーの場合は、示強変数のみが変化する状況に便利な関数であることがわかる。

(5.6) 式は、内部エネルギーが S 、 V 及び N の関数であることを示している。これを明示するために

$$U = U(S, V, N) \quad (5.8)$$

と書く。 (S, V, N) を独立変数とする関数として U を見ると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (5.11)$$

であることがわかる。

(5.6) 式で見たように、 (S, V, N) を λ 倍すると U も λ 倍になるので、

$$\lambda U = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \quad (5.12)$$

となる。この両辺を λ で微分してから $\lambda = 1$ と置くと

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,N} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}\right)_{T,N} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda N)}\right)_{T,V} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} \quad (5.13)$$

$$= TS - pV + \mu N \quad (5.14)$$

となる。最終結果をもう一度書くと

$$\text{内部エネルギー: } U = TS - pV + \mu N \quad (5.15)$$

という重要な結果が得られる。これをオイラーの方程式と言う。この式の全微分を取ると

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + SdT - Vdp + Nd\mu \quad (5.16)$$

となるが、熱力学の第一法則

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (5.17)$$

を考慮すると、

$$\text{一成分系} : SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (5.18)$$

$$\text{多成分系} : SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (5.19)$$

という等式が得られる。これらをギブス・デュエムの等式と言い、相平衡を議論する際に重要な役割を果たす。

5.2 ヘルムホルツの自由エネルギー

(4.21) 式を変形すると、

$$-TdS + dU + pdV - \mu dN \leq 0 \quad (5.20)$$

従って

$$d(U - TS) + SdT + pdV - \mu dN \leq 0 \quad (5.21)$$

であることが言える。これは $dT = dV = dN = 0$ の平衡状態の場合、 $U - TS$ という量が最小になることを意味している。この量をヘルムホルツの自由エネルギー F と定義する。すなわち、準静的過程において

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー: } F = U - TS \quad (5.22)$$

これは、系が外界と熱、仕事、粒子のやりとりをしている場合に、そのうちのいくつかを固定した場合の熱平衡を扱うのに適している。(5.15) 式を考慮すると

$$F = U - TS \quad (5.23)$$

$$= -pV + \mu N \quad (5.24)$$

である。一方、

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (5.25)$$

となり、 F が (T, V, N) の関数であることがわかる。元々の U は (S, V, N) の関数だったが、 $F = U - TS$ の変換で変数が S から T に変わり、その他の変数は変化が無い。このような変換を Legendre 変換と言う (数学的補足を参照のこと)。

結局、ヘルムホルツの自由エネルギーをまとめると

$$\begin{aligned} F &= F(T, V, N) \\ F &= U - TS = -pV + \mu N \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dN \end{aligned} \quad (5.26)$$

これらの式から F も示量変数であることがわかる。また統計力学を学ぶと、 F が正準集団（カノニカル分布）の理論と結びついていることがわかる。

5.3 ギブスの自由エネルギー

$$d(U - TS) + SdT + pdV - \mu dN \leq 0 \quad (5.27)$$

をさらに

$$d(U - TS + pV) + SdT - Vdp - \mu dN \leq 0 \quad (5.28)$$

と書くと、量 $U - TS + pV = F + pV$ が熱平衡で最小となることがわかる。これをギブスの自由エネルギーと言う。また

$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (5.29)$$

$$G = F + pV = \mu N \quad (5.30)$$

となる。 $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ より、 G が (T, p, N) の関数であることが分かる。一方、 $G = \mu N$ の表式で、独立変数 N は露わになっているが (T, p) への依存性は露わになっていないので、 μ に含まれている必要がある。つまり、化学ポテンシャル μ が (T, p) の関数である必要がある。そして

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5.31)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V \quad (5.32)$$

であれば、(5.29) 式とも整合が取れている。これらより、ギブスの自由エネルギーをまとめると

$$\begin{aligned} G &= G(T, p, N) \\ G &= F + pV = U - TS + pV = \mu(T, p)N \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \end{aligned} \quad (5.33)$$

5.4 グランドポテンシャル

同様に (5.27) 式を

$$d(U - TS - \mu N) + SdT + pdV + Nd\mu \leq 0 \quad (5.34)$$

と変形すると、量 $U - TS - \mu N$ は温度、体積、粒子数が一定の熱平衡で最小となるような量である。これをグランドポテンシャル J と言う。これは (T, V, μ) の関数である。(5.15) 式を考慮すると、 $J = -pV$ となる。この場合も、変数 (T, μ) への依存性は p の中に含まれる。また、

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (5.35)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, \mu} = S \quad (5.36)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T, V} = N \quad (5.37)$$

これらをまとめると

$$J = J(T, V, \mu) \quad (5.38)$$

$$J = U - TS - \mu N = F - \mu N = -p(T, \mu)V \quad (5.39)$$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (5.40)$$

5.5 エンタルピー

エンタルピー H は

$$H = U + pV \quad (5.41)$$

で定義される。従って

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN \quad (5.42)$$

となって、 (S, p, N) の関数であることがわかる。従って定圧過程かつ $dN = 0$ の過程で潜熱 L は TdS で与えられるので

$$L = (TdS)_{p, N} = dH \quad (5.43)$$

と、変化の前後でのエンタルピーの差で与えられる。まとめると

$$H = H(S, p, N) \quad (5.44)$$

$$H = U + pV \quad (5.45)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (5.46)$$

5.6 熱力学ポテンシャルのまとめ

この章で導いた熱力学ポテンシャルを表 5.6.0-1 にまとめる。

熱力学ポテンシャル	独立変数	表式	全微分
U	S, V, N	$U = TS - pV + \mu N$	$dU = TdS - pdV + \mu dN$
F	T, V, N	$F = U - TS = -pV + \mu N$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
G	T, p, N	$G = F + pV = \mu(T, V)N$	$dG = -SdT - Vdp + \mu dN$
J	T, V, μ	$J = F - \mu N = -p(T, \mu)V$	$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$
H	S, p, N	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$

表 5.6.0-1: 熱力学ポテンシャルのまとめ

5.7 たくさんの偏微分とMaxwellの関係式

もう一度表 5.6.0-1 を眺めてみよう。これより、下に示すギブス・ヘルムホルツの関係式が成り立つことが示せるので、エントロピーを介さずに内部エネルギーと自由エネルギーを直接に関係づけることが可能である：

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (5.47)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (5.48)$$

これ以外にも多くの偏微分係数同士の関係がある。

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad (5.49)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \quad (5.50)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} \quad (5.51)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (5.52)$$

$$V = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (5.53)$$

$$N = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (5.54)$$

また、エントロピーの微分より、前章で

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (5.55)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (5.56)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.57)$$

を導いた。

Maxwell の関係式は、熱力学ポテンシャルの二階微分の満たす自明な等式より得ることができる:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (5.58)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (5.59)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (5.60)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (5.61)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (5.62)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N}, \quad (5.63)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (5.64)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N} \quad (5.65)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (5.66)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (5.67)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (5.68)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (5.69)$$

$$dG = -SdT - Vdp + \mu dN \quad (5.70)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (5.71)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (5.72)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (5.73)$$

特に二つの式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (5.74)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (5.75)$$

は、右辺がよく知られた状態方程式 $V = V(T, p)$ が分かれば計算できる量になっており、左辺を知るために使うことができる。これらは熱力学ポテンシャルの全微分を覚えていれば簡単に導出できる。

5.8 エントロピー表示での関係式

これまで、内部エネルギー U から始まっているいろいろな熱力学ポテンシャルを導いて来たが、統計力学との関係では、エントロピーを基本的な物理量と考える見方が便利である。エントロピーは

$$S = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N) \quad (5.76)$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN) \quad (5.77)$$

と書くことができる。これより、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (5.78)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (5.79)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.80)$$

となる。以前説明したようにこれらを温度、圧力、化学ポテンシャルの定義と考える見方をする。

実はこれらはいずれも微分の関係式 ((13.110),(13.111) 式) を用いると、 U を用いた最初の定義と等価であることがわかる。実際に

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (5.81)$$

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{S,N}} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (5.82)$$

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial N}{\partial U}\right)_{S,V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (5.83)$$

5.9 演習問題

1. 示量変数と示強変数の意味を説明し、 S, V, p, T, U, N を示量変数と示強変数に分類せよ
2. $U = U(S, V, N)$ が示量変数であることを用いて、 U を表す式を導け
3. ギブス・デュエムの関係式を導け
4. 表 5.9.0-2 を完成せよ。導出も示すこと。

熱力学ポテンシャル	独立変数	表式	全微分
U	S, V, N	$U = TS - pV + \mu N$	$dU = TdS - pdV + \mu dN$
F		$F = U - TS =$	$dF =$
G		$G = F + pV =$	$dG =$
J		$J = F - \mu N =$	$dJ =$
H		$H = U + pV$	$dH =$

表 5.9.0-2: 熱力学ポテンシャル

5. エントロピー本意制での温度、圧力、化学ポテンシャルの定義

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (5.84)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (5.85)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.86)$$

が内部エネルギーを用いた最初の定義と等価であることを証明せよ。

第6章 熱平衡、相平衡と相転移

孤立した巨視的物体が、性質の異なる複数の部分から成る熱平衡状態にあることがある。各部分の性質が大きく異なる場合、各部分のことを相といい、系は相平衡状態にあると言う。本章では、相平衡を含む熱平衡の条件を求め、続いて相平衡の状態から状態量が微少変化した時に起こる相転移について説明する。

相転移は、ある種の金属や酸化物の低温での超伝導、液体ヘリウムの超流動など、熱力学の対象としては最もドラマチックなものである。ここまで劇的ではないにせよ、水が沸騰して蒸気になる、あるいは氷が融解して液体になるなどの巨視的な物体の性質が大きく変わる現象も相転移である。水が蒸気になる時、しばらく二つの“相”(例えば水と蒸気)が共存して、その間、温度が変化しない状態になることがある。この時、水は周囲の環境から蒸発の潜熱を奪い、温度上昇の代わりに相転移の駆動力として用いるのである。また、体表面から水(汗)が蒸発する際に熱を奪っていくことも実感として知っている。これは蒸発の潜熱が体から奪われたからである。夏の暑い日に、体から汗が蒸発して体温を一定に保ってくれるのはこの水の相転移のおかげなのである。従って、体内に水分が無くなった時はピンチで、熱中症となる。相転移はこのような日常的な出来事にも潜んでいる。

6.1 熱平衡・相平衡の条件

まず、言葉の説明をする。

相 物質の均質な状態で、何らかの物理量が変化する時に状態が不連続に変化すれば、その前後の状態を区別することができて、それらをそれぞれ一つの相と言う。通常の気相、液相、固相などを指すが、これ以外にも超伝導相などもある。1つの系の中で異なる様相、例えば密度が異なる、を持つ巨視的部分が存在する時、均質な各部分に一つの相を対応させる。このような状態を相の共存と言う。固相、液相、気相の3相が共存することもある。

同一物質の固相にもいろいろな相がある。それらは結晶構造が違うもので、氷では7種類知られている。また、溶液の場合、濃度が違う部分が接して共存することがあるが、これらの互いに区別される相である。

相平衡系が異なる二つの相からなる平衡状態にあること。水と飽和蒸気の共存状態など。

相転移 温度、圧力などの熱力学変数を徐々に変化させた時、系の巨視的性質が突然、不連続な変化を起こすことがある。これを相転移と言う。

一成分系の孤立系が2つの部分、または相からなる熱平衡状態にある場合を考える。系の温度が不均一ならば、それはやがて均一になり、圧力も変化する。感覚的にはと

らえにくい化学ポテンシャルも平衡状態では一様になる。2つの部分（または相）を I と II として、状態変数に、下添え字を付けて表す。

熱平衡においては孤立系のエントロピーは最大値を取るので

$$d(S_I + S_{II}) = 0 \quad (6.1)$$

が成り立つ。部分系のエントロピーを露わに書くと

$$dS_I = \frac{1}{T_I} (dU_I + p_I dV_I - \mu_I N_I) \quad (6.2)$$

$$dS_{II} = \frac{1}{T_{II}} (dU_{II} + p_{II} dV_{II} - \mu_{II} N_{II}) \quad (6.3)$$

これらを 6.1) 式に代入し、孤立系で成り立つ保存則 $d(U_I + U_{II}) = d(V_I + V_{II}) = d(N_I + N_{II}) = 0$ を用いると、

$$\left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) dU_I + \left(\frac{p_I}{T_I} - \frac{p_{II}}{T_{II}} \right) dV_I - \left(\frac{\mu_I}{T_I} - \frac{\mu_{II}}{T_{II}} \right) dN_I = 0 \quad (6.4)$$

となる。これが任意の微少変化 dU_I 、 dV_I 、 dN_I に対して恒等的に成り立つするためには

$$T_I = T_{II} \quad (6.5)$$

$$p_I = p_{II} \quad (6.6)$$

$$\mu_I = \mu_{II} \quad (6.7)$$

が熱平衡の条件となる。

系が全体として温度 T 、圧力 p の外界と平衡にある場合は、系内の2つの部分（相）の化学ポテンシャルも一様になるのを見るためにギブスの自由エネルギーが最小になることを利用する。この場合は

$$d(G_I + G_{II}) = 0 \quad (6.8)$$

でなければならない。一方

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (6.9)$$

なので、 T 、 p が一定の条件の下では

$$dG_I = \mu_I dN_I \quad (6.10)$$

$$dG_{II} = \mu_{II} dN_{II} \quad (6.11)$$

となる。系が外界と粒子のやりとりをしない場合は $d(N_I + N_{II}) = 0$ だから、この場合も

$$\mu_I = \mu_{II} \quad (6.12)$$

が熱平衡（相平衡）の条件として導かれる。重力ポテンシャルの高い所から低い所に水が流れるように、化学ポテンシャルに不均一があれば高い所から低い所に粒子が流れて、化学ポテンシャルの差が無くなったところで平衡に達する。

ギブスの自由エネルギーは、

$$G = \mu N \quad (6.13)$$

とも書けるので、(6.12) 式の条件は、 N を一定値に固定した場合

$$G_I = G_{II} \quad (6.14)$$

と書くこともできる。(6.12) 式は、例えば 1 モル当たりのギブスの自由エネルギーが等しいという条件と等価である。

6.2 相転移

系が 2 つの相からなる場合を考える。

相転移の分類 相転移を特徴づける、系の巨視的性質の不連続さの性質によって相転移を分類することができる。独立変数を (T, p) に選べば、モル当たりのギブスの自由エネルギー $dG = -SdT + Vdp$ において、 S や V が有限であれば、無限小の dT 、 dp に体してギブスの自由エネルギーの変化は有限（無限小）で、従って G そのものは連続である。しかし、自由エネルギーの微係数は不連続になることがある。

1. 自由エネルギーの 1 階微分が不連続の場合：1 次相転移

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \rightarrow \text{潜熱} \quad (6.15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \rightarrow \text{体積または密度が不連続} \quad (6.16)$$

2. 自由エネルギーの 2 階微分が不連続の場合：2 次相転移

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \rightarrow \text{定圧比熱が不連続（又は発散する）} \quad (6.18)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa \rightarrow \text{等温圧縮率が不連続}$$

潜熱は一次相転移での 2 相におけるエントロピーの差が気化熱、融解熱などとして現れるものである。

いろいろな相転移のケースを図 6.2.0-1 に示す。一番左の列が 1 次相転移、中央と右列は 2 次相転移に対応する。2 次相転移では C_p は不連続な場合だけでなく発散する場合もある。液体ヘリウムの常流動-超流動転移（純粋液体で 2 相がある唯一の例）はこれに相当する。

6.3 クラウジウス-クラペイロンの関係

温度と圧力を指定した 1 成分の系で、2 相（例えば液相 l ）、気相 g ）が共存する条件は、それぞれの相での化学ポテンシャル、またはモル当たりのギブスの自由エネルギー

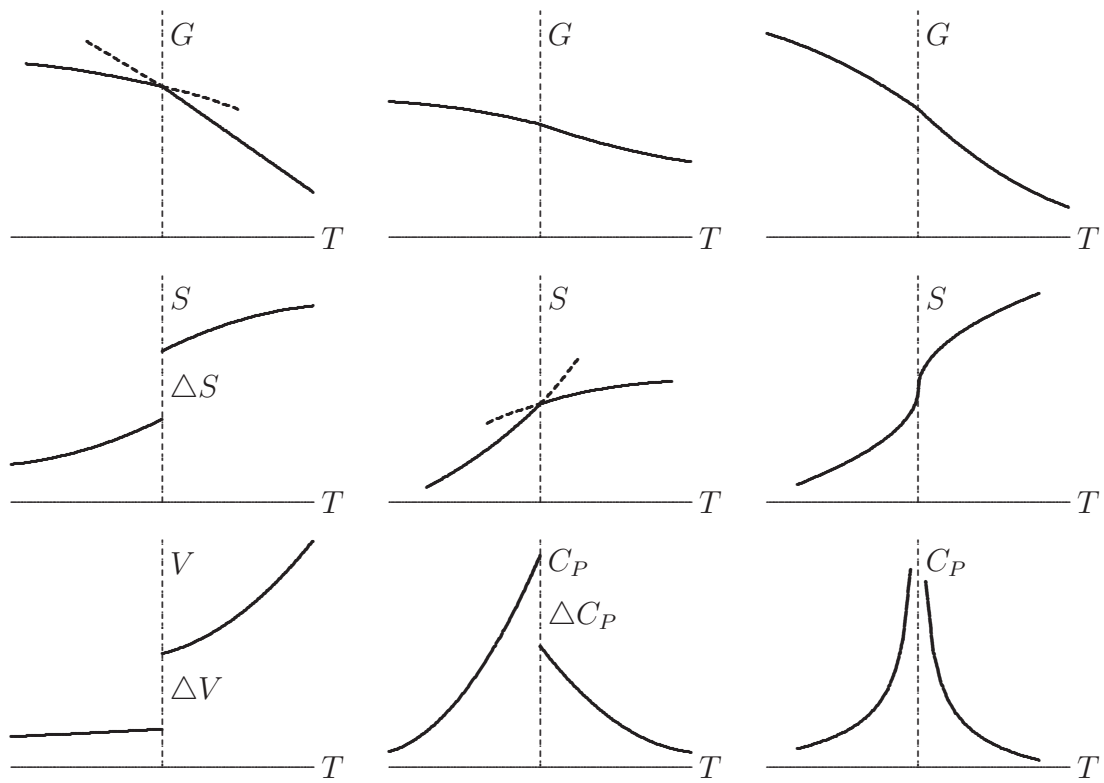


図 6.2.0-1: いろいろな相転移に対応する物理量の変化。左端が 1 次相転移、それ以外が 2 次相転移の場合

ギ- G が等しくなることである。

$$G = N\mu \quad (6.19)$$

であること、つまり化学ポテンシャルが一粒子当たりのギブスの自由エネルギーであることを思い出せ。ここでは $N = N_a$ としてそれぞれの相でのモル当たりの G に下添え字 l 及び g を付けて区別すると、

$$G_l(T, p) = G_g(T, p) \quad (6.20)$$

2変数の間に一つの関係があるから、自由度は1で、これは T と p の関数として一つの曲線を表している。これが成り立つ時の温度を沸点と言う。すなわち、沸点とは与えられた圧力の下で気相と液相の2相が共存する温度である。また、この時の圧力を飽和蒸気圧と言う。

相転移の条件 (9.15) 式の下で T と p の間に関数関係があれば、それは (T, p) 平面上の曲線として表される。これを共存曲線 (液体-気体の場合は蒸気圧曲線) と言う。この曲線を与えるのがクラウジウス-クラペイロンの関係である。

共存曲線上の接近した2点 $A(T, p)$ と $A'(T + dT, p + dp)$ を考えると、それぞれの点で G が等しいので、

$$G_l(T, p) = G_g(T, p) \quad (6.21)$$

$$G_l(T + dT, p + dp) = G_g(T + dT, p + dp) \quad (6.22)$$

上の第2式を展開すると、

$$G_l(T, p) - S_l dT + V_l dp = G_g(T, p) - S_g dT + V_g dp \quad (6.23)$$

これより、

$$(S_g - S_l) dT = (V_g - V_l) dp \quad (6.24)$$

従って、

$$\text{液相 - 気相共存曲線 (クラウジウス - クラペイロンの式):} \quad (6.25)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L_b}{T(V_g - V_l)} = \frac{L_b}{T\Delta V} \quad (6.26)$$

ここで、エントロピーの不連続量に対応する熱量として

$$L_b \equiv T(S_g - S_l) = H_g - H_l \quad (6.27)$$

と定義し、潜熱と言う。 $\Delta V = V_g - V_l$ は体積の不連続変化量である。普通は $V_g \gg V_l$ である。

水を例にしてクラウジウス・クラペイロンの式を検証してみる。100、1気圧では、水の蒸発のエンタルピー (気化熱) は約 539.8 cal/g \sim 539.8 \times 4.184 \times 10³ J/kg であり、水蒸気の密度は 0.598 kg/m³、水の密度は 9.583 \times 10² kg/m³ である。以上の数値と T=373.15K を代入して計算すると、 $dp/dT = 3.62 \times 10^3$ Pa/K となる。一方、100 近辺での蒸気圧の実測値は $p(102) = 1.0878 \times 10^5$ Pa と $p(98) = 4.4304 \times 10^4$ Pa で

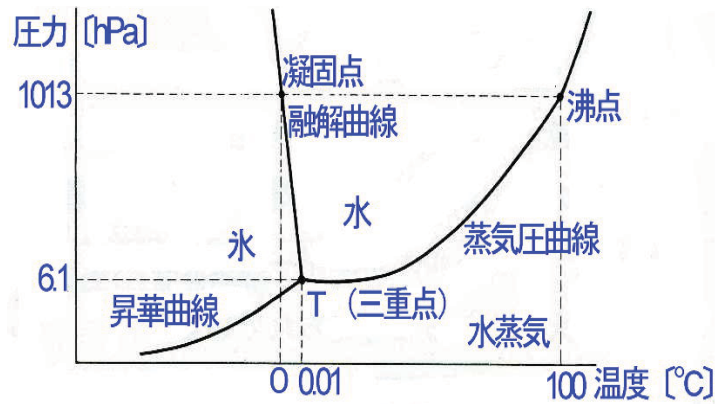


図 6.3.0-2: 水の相図

ある。ここから得られる傾きは $[p(102^\circ) - p(98^\circ)]/4 = 3.619 \times 10^3 \text{ Pa/K}$ であり、クラウジウス・クラペイロンの式の予言と一致している。

理想気体の蒸発の場合、1 モルを考えているので、気相では状態方程式

$$pV_g = RT \quad (6.28)$$

が成り立つ。また $V_g \gg V_l$ より $V_g - V_l \sim V_g$ とすると、クラウジウス-クラペイロンの式は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_b}{TV_g} = \frac{L_b p}{RT^2} \quad (6.29)$$

これより

$$L_b = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} \quad (6.30)$$

のように気化熱を求めることができる。

固体 (*s*)-液体の場合も同様にして

$$\text{固相 - 液相共存曲線: } \frac{dp}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} = \frac{L_m}{T\Delta V} \quad (6.31)$$

が得られ、潜熱 L_m は融解熱または凝固熱と呼ばれる。この場合の体積変化は小さいので ($V_l \sim V_s$)、共存曲線の勾配はきつくなる。しかも $V_s < V_l$ の場合と $V_s > V_l$ の場合がある。普通は固体になる方が体積が減るので前者であるが、水は後者である。従って $dp/dT < 0$ となり、圧力が上がると融点が下がる。例えば氷河が流れ出すのは重くなりすぎた氷河の底の温度が上がって融解するためである。

相図与えられた変数の組 (T, p) において実現している物質の相を表す図を相図という。相の境界線が上で求めた共存曲線である。固相、液相、気相の3相が共存する場合は、関係式が二つあるため自由度は0となり、ただ1点に定まる。この点を3重点と言う。

水の相図を図 6.3.0-2 に示す。水の3重点は正確に 273.16K であり、実はこれが Kelvin 温度の定義である。0 は 273.15K である。

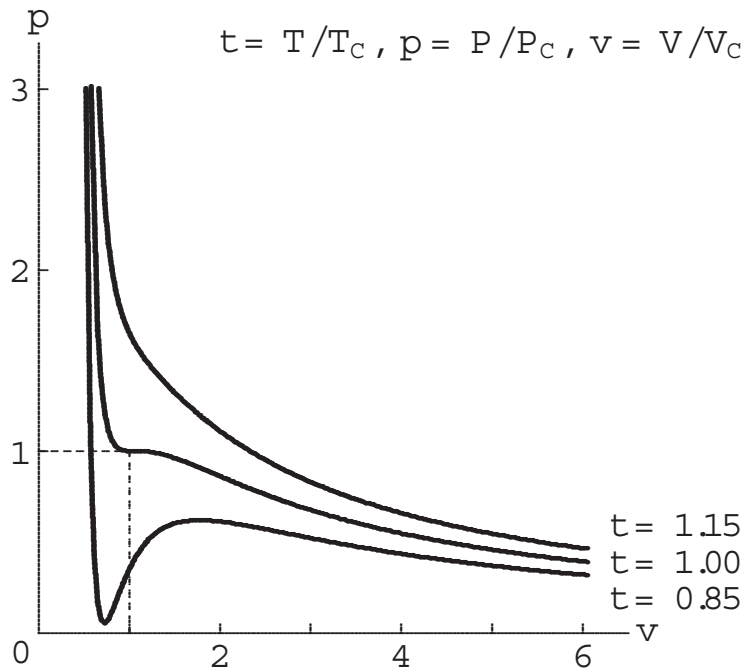


図 6.4.1-1: ファンデルワールス状態方程式。 $t = 1.00$ が臨界温度の場合に対応する

6.4 ファンデルワールスの状態方程式とマクスウエルの等面積則

6.4.1 ファンデルワールスの状態方程式

理想気体の状態方程式は、密度が非常に小さく、温度が高い場合にしか成立しない。実在の気体を表す状態方程式は、実測の結果を再現するように決めたファンデルワールス状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (6.32)$$

が代表的なものである。ここで定数 a や b は気体毎に合わせるための定数である。ファンデルワールス状態方程式は元々気体についてのデータから決められたものであるが、相転移を扱うのに適しているので、相転移を理解するための都合の良いモデルとして良く使われる。両辺に V^2 を掛けると

$$(pV^2 + a)(V - b) - RTV^2 = 0 \quad (6.33)$$

のように3次方程式となる。従って与えられた (T, p) に対して、これを満たす実数解が3つある場合と1つしかない場合がある。どのような圧力に対しても3実数解を持たなくなる温度があって、それを臨界温度と呼び T_c と書く。

図 6.4.1 では、温度、圧力、体積をそれぞれ臨界点での値で規格化してプロットしてある。従って $t \equiv T/T_c =$ が臨界温度に対応する曲線である。

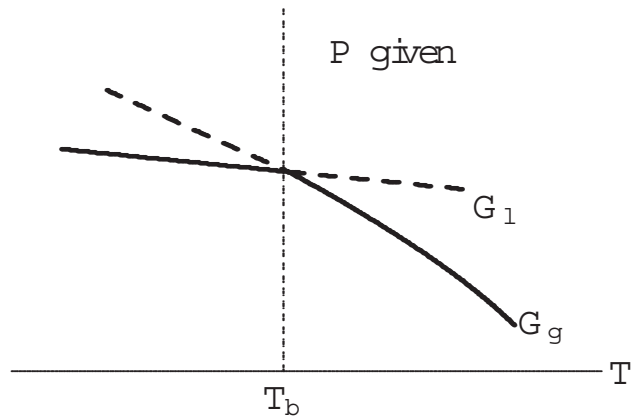


図 6.4.2-1: 沸点 T_b 近傍における液相及び気相のギブスの自由エネルギー

6.4.2 マクスウエルの等面積則

臨界点以下 ($t < t_c$) で共存点はどのように決まるかを見ていく。体積が不連続変化を起こすので、体積の大きい方を気体、小さい方を液体と呼ぶことにする。共存条件

$$G_l = G_g \quad (6.34)$$

をヘルムホルツの自由エネルギーで書き直すと

$$F_l + p_s V_l = F_g + p_s V_g \quad (6.35)$$

ただし圧力は共通で飽和蒸気圧 p_s とした。これより、等温線上で $F = -pdV - SdT = -pdV$ であることを考慮すると、

$$p_s(V_g - V_l) = -(F_g - F_l) = \int_{V_l}^{V_g} p(T, V) dV \quad (6.36)$$

となり、下のよう $p - V$ 曲線において、極大値と極小値の中間の凹凸の部分の面積がちょうど等しくなるような水平方向の直線が飽和蒸気圧 p_s を与える。これをマクスウエルの等面積則と言う。また、次のように変形すると

$$\frac{F_g - F_l}{V_g - V_l} = -p_s = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_{V=V_l, V_g} \quad (6.37)$$

これは $V = V_l$ と $V = V_g$ における F の傾きが等しく、図 6.4.2-3 のように共通の接線を引けることを意味している。

6.5 ギブスの相律

系に ν 種類の異なる粒子があり、それらが n 個の相で平衡になっているとすると、温度 T と圧力 p を関数とする ν 個の化学ポテンシャルが全ての相で等しいというのが

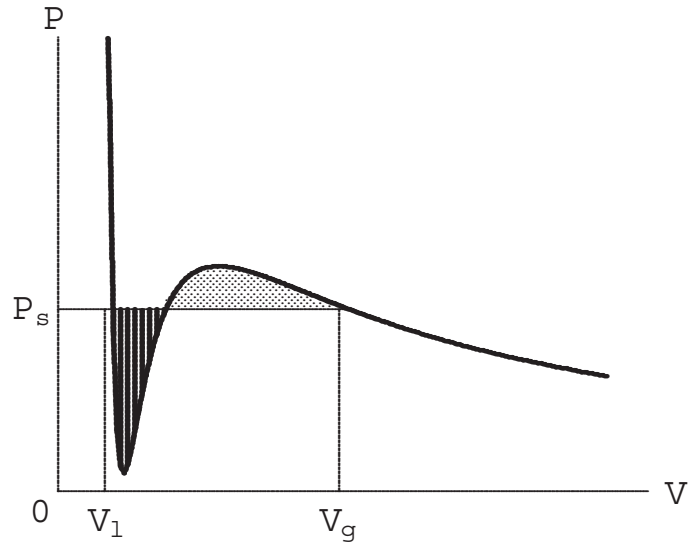


図 6.4.2-2: 相転移における等面積則

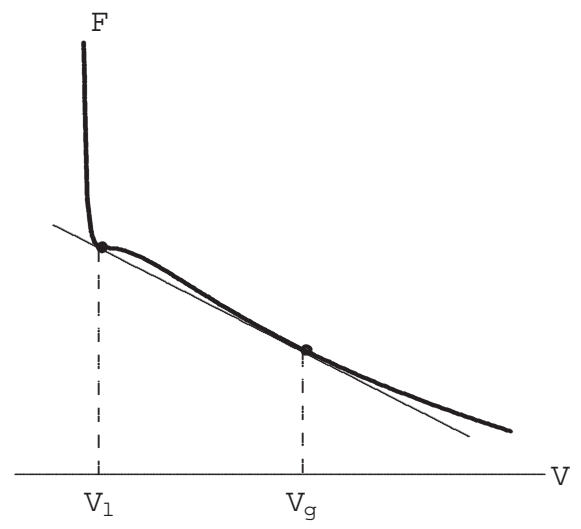


図 6.4.2-3: 相転移点における体積の関数としてのヘルムホルツの自由エネルギー。V_l と V_g 点で共通の接線をひけることが共存の条件である

相平衡の条件である。従って化学ポテンシャルは全部で $n\nu$ 個ある。未知変数としては、この他に n 個の温度と n 個の圧力があるので、未知変数は全部で $2n + n\nu$ 個ある。これに対して、条件がいくつあるかを数える。

まず、圧力及び温度が等しいという条件は

$$p_I = p_{II} = \dots = p_n \quad (6.38)$$

$$T_I = T_{II} = \dots = T_n \quad (6.39)$$

と書けるが、これらはそれぞれ

$$p_I = p_{II}, p_{II} = p_{III}, \dots, p_{n-1} = p_n \quad (6.40)$$

$$T_I = T_{II}, T_{II} = T_{III}, \dots, T_{n-1} = T_n \quad (6.41)$$

という $n - 1$ 個の等式なので、合計で $2(n - 1)$ 個の条件がある。この他に、 i 番目の成分の k 番目の相における化学ポテンシャルを μ_i^k と書くと、各相での各成分の平衡条件から、

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^n \quad (6.42)$$

という $n - 1$ 個の条件が ν 種類の成分について成り立つので、全部で $\nu(n - 1)$ 個の条件となる。

この他、各相の間の化学ポテンシャルには、ギブス・デュエームの関係式

$$S^{(k)} dT^{(k)} - V^{(k)} dp^{(k)} + \sum_{r=1}^{\nu} \nu N_r^{(k)} d\mu_r^{(k)} = 0 \quad (6.43)$$

が成り立つ。このため n 個の条件が加わる。

最終的に、

$$\text{未知数} : 2n + n\nu \text{ 個} \quad (6.44)$$

$$\text{条件} : 2(n - 1) + \nu(n - 1) + n = n\nu + 3n - 2 \text{ 個} \quad (6.45)$$

$$\text{自由度} : 2n + n\nu - (n\nu + 3n - 2) = 2 + \nu - n \quad (6.46)$$

となる。自由度は 0 または正で無ければならないので、多成分、多相間の平衡条件は、

$$\nu (= \text{成分の数}) + 2 \geq n (= \text{相の数}) \quad (6.47)$$

となる。これをギブスの相律と言う。従って、1 成分 ($\nu = 1$) では、 $n = 3$ までが可能で、 $n = 3$ の三重点では自由度がゼロなので相図上で一点に定まる。

6.6 分留

複数の成分からなる液体より、相転移を利用して特定の成分を気相に取りだして成分を分離することを分留と言う。ここでは、簡単に 2 成分の場合を考える。すなわち、2 相 2 成分の共存状態を考える。

具体的な例として、温度と圧力が一定の条件下、液相と気相が共存しており、それぞれに水とアルコールがある場合を考える。気相に水蒸気が n'_1 モル、アルコール n'_2 モル、液相に水 n''_1 モル、アルコール n''_2 モルがあるとする。

気相、液相における水の化学ポテンシャルを比べて、もし

$$\mu'_1 > \mu''_1 \quad (6.48)$$

ならば水蒸気が凝縮して液体に入った方が系全体のギブスの自由エネルギーが小さくなる ($G = \mu$) ので水蒸気は凝縮する。逆の場合には全体のギブスの自由エネルギーを低くするために水は蒸発する。釣り合うのは

$$\text{水} : \mu'_1 = \mu''_1 \quad (6.49)$$

$$\text{アルコール} : \mu'_2 = \mu''_2 \quad (6.50)$$

が満たされるときである。化学ポテンシャルは T 、 p の他に濃度によるので、気相及び液相におけるアルコールのモル分率

$$\text{気相} : x' = \frac{n'_2}{n'_1 + n'_2} \quad (6.51)$$

$$\text{液相} : x'' = \frac{n''_2}{n''_1 + n''_2} \quad (6.52)$$

とすると、釣り合いの条件は

$$\text{水} : \mu'_1(T, p, x') = \mu''_1(T, p, x'') \quad (6.53)$$

$$\text{アルコール} : \mu'_2(T, p, x') = \mu''_2(T, p, x'') \quad (6.54)$$

となる。4個の変数 T 、 p 、 x' 、 x'' の間に2個の条件式があるので自由度は2で、ギブスの相律の通りになっている。この2個の式から x' 、 x'' を消去すると二つの式が得られる。

$$f'(T, p, x') = 0 \quad (6.55)$$

$$f''(T, p, x'') = 0 \quad (6.56)$$

(6.55) 式は気相で T 、 p を与えたときの濃度 x' 、(6.56) 式は液相で T 、 p を与えたときの濃度 x'' を求める式と考えることができる。

圧力 p を一定に保って T と x' 、 x'' の関係を考える。 x' 、 x'' は0と1の間にあるが、同じ温度に対しても気相中の(アルコール)濃度 x' と液相中の濃度 x'' は違うので、図6.6.0-4のようになる。

この図のA点(濃度 x'' 、温度 T_A)では液相だけが存在する。圧力を一定に保って温度を上げていき、C点に至ると、その温度 T_C では気相では濃度 x' 、液相では濃度 x'' の2相が共存するので、C点に相当する液相の内部からB点に相当する気相が沸騰して出現する。このため図の曲線 ECF を液相線または沸騰線と呼ぶ。同様に曲線 EBF を気相線または凝縮線と呼ぶ。

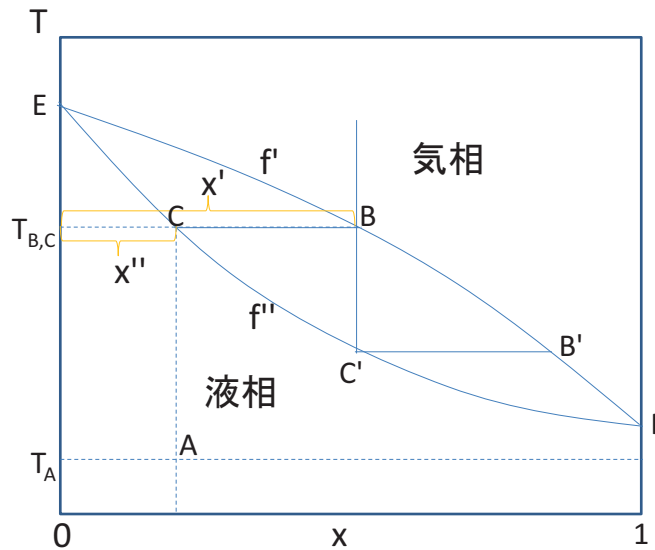


図 6.6.0-4: 2 相 2 成分系における T - x 図

液相から B の状態の気相が出て行くと、B の方がアルコール濃度が高いので残りの液体の濃度は減少し、E の方に移ってゆく。このようにして沸騰によって蒸発した蒸気を系から分離して行けば、残りの液は不揮発性の成分が多くなる。また蒸発して出てきた B の状態の蒸気をそのまま冷却して、状態 C' の液体として同じことを繰り返すと、今度は B' の蒸気が出てくる。こうして蒸気には揮発性成分を多く含ませることができる。このようにして気相と液相の間で特定の成分を分離することを分別蒸留または分留と呼ぶ。

6.7 Landau の相転移理論

一定の体積と温度のもとにある系を考える。この場合に便利な自由エネルギーはヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ である。 F が最小になっているというのが平衡状態であるわけだが、その状況を表すために、ある変数 ξ を導入して、平衡状態で ξ の関数としての F が最小になっていると考えることにする。この変数 ξ のことを秩序パラメータ (order parameter) と呼ぶことにする。そして、 F を ξ の関数と考え、それをランダウの自由エネルギー $F_L(\xi, T)$ と呼ぶ。

$$\text{ランダウの自由エネルギー } F_L(\xi, T) = U(\xi, T) - TS(\xi, T) \quad (6.57)$$

そして、平衡状態で秩序パラメータ ξ がある特定の値 ξ_0 を持つものとする。するとそれが F_L の最小値を与え、ヘルムホルツの自由エネルギーとも等しくなるので

$$F(T) = F_L(\xi_0, T) \leq F_L(\xi, T) \quad (6.58)$$

となる。

F_L が ξ の偶関数である場合に限定して考える。たいていの強磁性体、強誘電体の系はそれに該当する。そこで F_L を ξ のべき級数に展開する：

$$F_L(\xi, T) = g_0(T) + \frac{1}{2}g_2(T)\xi^2 + \frac{1}{4}g_4(T)\xi^4 + \frac{1}{6}g_6(T)\xi^6 + \dots \quad (6.59)$$

従って F_L の温度依存性は展開係数 $g_n (n = 0, 2, 4, 6, \dots)$ に含まれている。これらの係数を実験的あるいは理論的に決めればここで議論することを適用することができる。

6.7.1 2 次の相転移

この理論による相転移の記述の最も簡単な例として、 $g_2(T)$ がある温度 T_0 で符号を変え、 g_4 が正であり、 g_6 以上の項が無視できる場合を考える。 $g_2(T)$ を T の一次関数とすると、

$$g_2(T) = (T - T_0)\alpha \quad (6.60)$$

として、考えている領域内で $g_4 > 0$ を定数とみなすことにする。この条件の下で、

$$F_L(\xi, T) = g_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)\xi^2 + \frac{1}{4}g_4\xi^4 \quad (6.61)$$

となる。平衡状態での x_i の値 ξ_0 は、条件

$$\left(\frac{\partial F_L}{\partial \xi} \right)_T = (T - T_0)\alpha\xi + g_4\xi^3 = 0 \quad (6.62)$$

で与えられる。従って、解は

$$\xi = 0 \quad (6.63)$$

$$\xi^2 = (T - T_0)\frac{\alpha}{g_4} \quad (6.64)$$

となる。第二の解は $T \geq T_0$ でのみ意味のある解となるので、 α と g_4 が正であれば、 T_0 以上の温度においては $\xi = 0$ が F_L の最小に対応する。それはヘルムホルツの自由エネルギー

$$F(T) = g_0(T) \quad (6.65)$$

を与える。もう一つの解 $\xi^2 = (T - T_0)\frac{\alpha}{g_4}$ は $T \leq T_0$ で F_L の最小値を与え、そこでは

$$F(T) = g_0(T) - \frac{\alpha^2}{4g_4}(T - T_0)^2 \quad (6.66)$$

となる。

このモデルでは、温度が増加して T_0 を超える際に秩序パラメータ ξ が連続的にゼロになっている。またエントロピーは

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (6.67)$$

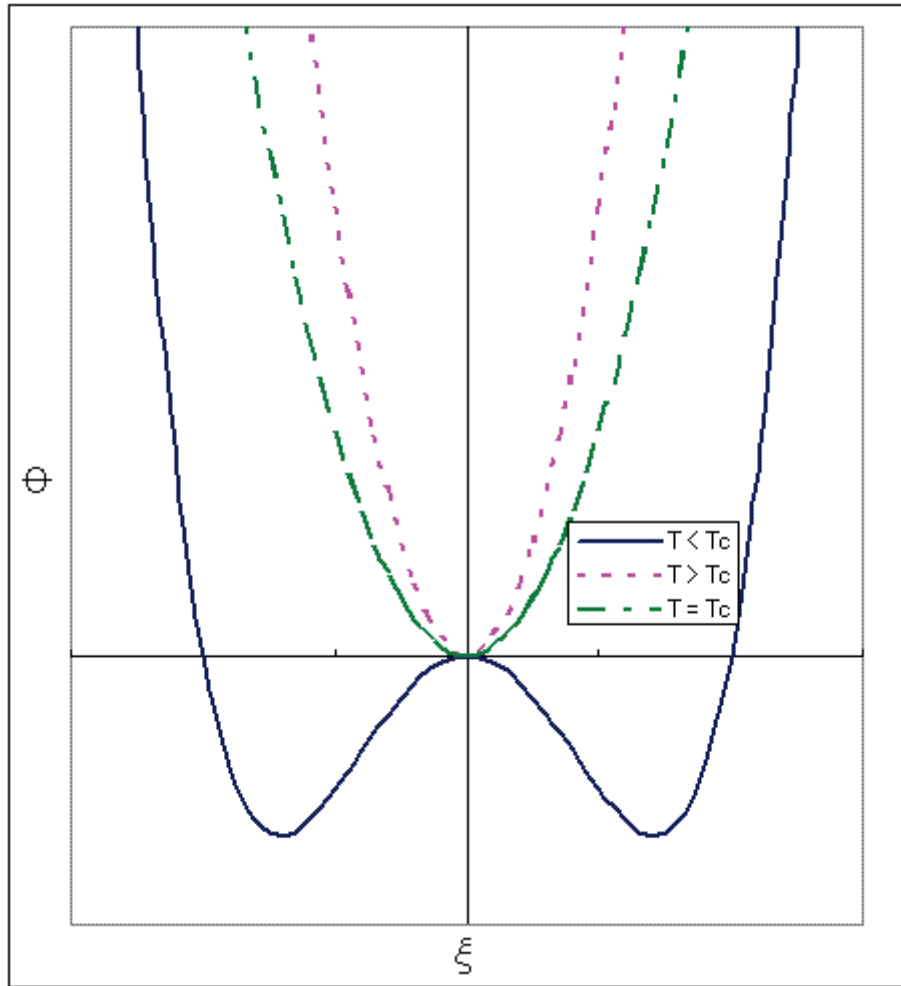


図 6.7.1-1: Landau 理論による 2 次の相転移。横軸が秩序パラメータ ξ 、縦軸が F_L

は $T = T_0$ で連続である (図 6.7.1-1 参照)。このような転移は 2 次の相転移で、潜熱が無い。現実の世界には多様な 2 次の相転移がある。その良い例が強磁性体であり、超伝導体である。

強磁性体

強磁性体は自発磁気モーメント M を持っている。つまり外部磁場がゼロの場合でも、ある有限の磁気モーメントを持っている。この磁化 M を秩序パラメータと考えて磁性・非磁性の相転移を扱ってみる。

磁化は単位体積あたりの磁気モーメントとして定義される。この場合の仮定は、各磁性原子が磁化に比例する有効磁場 B_E の作用を受けているとすることである：

$$B_E = \lambda M \quad (6.68)$$

ここで λ はある定数である。各原子の磁気モーメントを μ とする。強磁性体の磁化 M と磁場との相互作用のエネルギー密度は

$$U(M) = -\frac{1}{2} M \cdot B_E = -\frac{1}{2} \lambda M^2 \quad (6.69)$$

である。この問題のエントロピー密度は、近似的に

$$S(M) = \text{定数} - \frac{M^2}{2n\mu^2} \quad (6.70)$$

であることが知られているので、単位体積当たりのランダウの自由エネルギーは

$$F_L(M) = U - TS = \text{定数} - \frac{1}{2} M^2 \left(\lambda - \frac{T}{n\mu^2} \right) \quad (6.71)$$

となる。転移温度 (上式の (内) がゼロになる温度) で M^2 の係数がゼロになる。それ故転移温度が次のように与えられる。

$$T_0 = n\mu^2 \lambda \quad (6.72)$$

温度が上昇するにつれて磁化は滑らかに減少し、 $T = T_0$ においてゼロになる。この温度がキュリー温度である。

6.7.2 1 次の相転移

潜熱は 1 次の相転移を特徴づける。固体の物理においては、1 次の相転移は強誘電性結晶や金属と合金での相転移においてよく見られる。展開係数 g_4 が負で、 g_6 が正の場合は、ランダウの自由エネルギーは以下の様になる：

$$F_L(\xi, T) = g_0(T) + \frac{1}{2} \alpha(T - T_0) \xi^2 - \frac{1}{4} |g_4(T)| \xi^4 + \frac{1}{6} \xi^6 + \dots \quad (6.73)$$

で、この関数の極値は $\partial F_L / \partial \xi = 0$ より、

$$\alpha(T - T_0) \xi - |g_4(T)| \xi^3 + g_6 \xi^5 = 0 \quad (6.74)$$

この解は、 $\xi = 0$ もしくは

$$\alpha(T - T_0) - |g_4(T)|\xi^2 + g_y\xi^4 = 0 \quad (6.75)$$

である。転移温度 T_c においては、 $\xi = 0$ とした相に対するものと $\xi \neq 0$ の解を持った相に対するもので F_L が等しくなる。一般に $T_c \neq T_0$ で、秩序パラメータ ξ は T_c において連続でなく、突然ゼロになる。従って 1 次相転移となる。ヒステリシスを示すことがある。これに対し 2 次の相転移ではヒステリシスは存在しない。

6.8 演習問題

1. 1 次の相転移、2 次の相転移について説明せよ。
2. クラウジウス-クラペイロンの式を導出せよ。
3. 0.01 MPa、1 気圧での水及び氷 1g の体積は 1.000cm^3 、 1.091cm^3 、融解熱は 1g について 80cal である。圧力が 1 気圧上昇する場合の融点降下はどれだけか？
4. 人間は一日に約 $600 \sim 700\text{cc}$ の汗をかいていると言われる。これを平均 650cc とし、水の蒸発の潜熱を（蒸発熱）を、温度 36°C で $576.8[\text{kcal/kg}]$ とすると、人間は潜熱の形でどれだけのエネルギーを放出するかを $[\text{W}]$ で求めよ。ただし、 $1[\text{cal}] = 4.2[\text{J}]$ とする。
5. 100°C での水の沸騰に伴うエントロピーの変化を求めよ。

第7章 応用

ここではこれまで学んできた熱力学をいろいろなケースに適用する。

7.1 熱力学的状態方程式とジュールの法則

系の粒子数が変化しない場合 $dN = 0$ の平衡を表す一般的な条件を導く。熱力学第二法則の準静的表現から

$$dU = TdS - pdV \quad (7.1)$$

が平衡の条件として要求されている。これからいずれの系にも適用できるような状態方程式を導くことができる。上式を定温変化に当てはめると、

$$(\partial U)_T = T(\partial S)_T - p(\partial V)_T \quad (7.2)$$

これを $(\partial V)_T$ で割ると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (7.3)$$

$$\rightarrow p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (7.4)$$

となる。ここでは U と S を T と V の関数と考えていることになる。従って上式の偏微分は T と V の関数である。この式は圧力を T と V の関数に結び付ける一種の状態方程式である。

ここで、Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (7.5)$$

を用いると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (7.6)$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \quad (7.7)$$

となる。これをエネルギーの方程式と呼ぶことがある。理想気体であれば

$$p = \frac{nRT}{V}, \quad (7.8)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{nR}{V} \quad (7.9)$$

これより

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \quad (7.10)$$

$$= \frac{nRT}{V} - p = p - p = 0 \quad (7.11)$$

となって、理想気体のエネルギーは体積によらないという重要な結論が導かれる。これをジュールの法則と言う。

7.2 圧力の体積依存性

ヘルムホルツの自由エネルギーは、等温等積過程 ($dT = dV = dN = 0$) における平衡状態で最低の値を取る。また、示量変数である。この2つの事実を用いて、圧力の体積依存性を導く。

まず、温度の等しい二つの系 (T, V_1, N_1) と (T, V_2, N_2) を用意する。この時のヘルムホルツの自由エネルギーは $F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2)$ である。二つの系を接触させて、体積 $V = V_1 + V_2$ 、粒子数 $N = N_1 + N_2$ の熱平衡系にした場合のヘルムホルツの自由エネルギーは $F(T, V, N)$ で、この状態は等温等積過程で実現された平衡状態なので、

$$F(T, V, N) \leq F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2) \quad (7.12)$$

である。一般に、二つの系を混ぜる割合を変化させるために変数 $0 < \lambda < 1$ を導入すると、

$$F(T, \lambda V_1 + (1-\lambda)V_2, \lambda N_1 + (1-\lambda)N_2) \leq \lambda F(T, V_1, N_1) + (1-\lambda)F(T, V_2, N_2) \quad (7.13)$$

という不等式が成り立つ。次に $0 < V < V + \epsilon < V' < V' + \epsilon$ となるように V, V', ϵ を取り、 $\lambda = (V' - V)/(V' - V + \epsilon)$ とすると、上の不等式より

$$F(T, V', N) = F(T, \lambda(V' + \epsilon) + (1-\lambda)V, \lambda N + (1-\lambda)N) \quad (7.14)$$

$$\leq \lambda F(T, V' + \epsilon, N) + (1-\lambda)F(T, V, N) \quad (7.15)$$

となり、同様にして

$$F(T, V + \epsilon, N) = F(T, (1-\lambda)(V' + \epsilon) + \lambda V, (1-\lambda)N + \lambda N) \quad (7.16)$$

$$\leq (1-\lambda)F(T, V' + \epsilon, N) + \lambda F(T, V, N) \quad (7.17)$$

が得られる。これらを辺々足し合わせて

$$F(T, V + \epsilon, N) + F(T, V', N) \leq F(T, V' + \epsilon, N) + F(T, V, N) \quad (7.18)$$

を得る。この関係と、圧力とヘルムホルツの自由エネルギーの関係が

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (7.19)$$

であることを用いると、

$$p(T, V', N) - p(T, V, N) \quad (7.20)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[-\frac{F(T, V' + \epsilon, N) - F(T, V', N)}{\epsilon} + \frac{F(T, V + \epsilon, N) - F(T, V, N)}{\epsilon} \right] \quad (7.21)$$

$$= \frac{F(T, V + \epsilon, N) + F(T, V', N) - [F(T, V' + \epsilon, N) + F(T, V, N)]}{\epsilon} \quad (7.22)$$

$$\leq 0 \quad (7.23)$$

が任意の $V' > V$ について言える。すなわち圧力は体積の減少関数である：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} \leq 0 \quad (7.24)$$

圧力が体積の減少関数であることは熱力学的な系の安定性を深く関わっている。仮に圧力が体積の増加関数とする。ピストンに入った気体が外界の圧力と平衡を保っているとして、そのピストンを少し引いて気体の体積を増加させる。すると気体の圧力が増加して期待がピストンを押す力が増加する。これにより気体と外界がピストンに及ぼす力のバランスが崩れ、ピストンは気体によってどんどん押し出される。つまり最初の釣り合いの状態は不安定な釣り合いであったことになる。事実がそうで無いことは、熱力学的な平衡状態は局所的でなく、大域的な安定状態であることを意味している。

7.3 定積比熱、定圧比熱

定積比熱は、粒子数も一定であるという条件を明示すると

$$C_V = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_{V, N} \quad (7.25)$$

が定義である。 $d'Q$ は全微分ではないので [...] は単なる比を表す。これに準静的過程に対する熱力学の第一法則

$$d'Q = TdS - pdV + \mu dN \quad (7.26)$$

を用いると

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (7.27)$$

これに、前章で求めた関係式

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (7.28)$$

を適用すると、

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, N} \quad (7.29)$$

となり、定積比熱をヘルムホルツの自由エネルギー F から直接求めることができる。統計力学を用いると F を微視的に求めることが可能になるため、これは有用な関係式である。同様に C_p を求めると、

$$C_p = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_{p,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (7.30)$$

$$= -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} \quad (7.31)$$

と、ギブスの自由エネルギー G から直接求めることができる。

以前、両比熱の差を

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (7.32)$$

と求めたが、

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (7.33)$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (7.34)$$

$$= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (7.35)$$

$$= (*) \quad (7.36)$$

ここで、(13.111) 式より成り立つ

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = -1 \quad (7.37)$$

と (13.110) 式より成り立つ

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (7.38)$$

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.39)$$

を用いると、

$$(*) = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}^2 \quad (7.40)$$

$$= \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (7.41)$$

となる。ここで

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{は定圧膨張率} \quad (7.42)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \text{は等温圧縮率} \quad (7.43)$$

である。これらにより、

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa} \geq 0 \quad (7.44)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \geq 1 \quad (7.45)$$

が一般的に言える。ただし $\kappa_T > 0$ という事実を用いた (7.24 式)。

このように、いろいろな偏微分係数の間の関係は、知りたい量を実験的に測定可能な量と関係づけたり、物理量の間関係を調べるのに有用である。

注：(13.110)、(13.111) 式が急に出てきましたが、そこまでたどり着くのが大変かもしれないので、ここで簡単に説明する。熱力学的変数 (S, T, p, V, N) の間には状態方程式があって関連づけられている。今は粒子数の変化 $dN = 0$ の場合に限定されているので N を変数とみなさないことにすると、状態方程式は 3 個の状態変数の間の関係式になる。それを (T, V, p) に選ぶと、状態方程式は

$$\phi(T, p, V) = 0 \quad (7.46)$$

のように書ける。この全微分を取ると、

$$d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{p,V} dT + \left(\frac{\partial\phi}{\partial p}\right)_{V,T} dp + \left(\frac{\partial\phi}{\partial V}\right)_{p,T} dV = 0 \quad (7.47)$$

となる。仮に $dp = 0$ と置いて、両辺を dT 、 dV で割ると、

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{p,V} + \left(\frac{\partial\phi}{\partial V}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (7.48)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{p,V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial\phi}{\partial V}\right)_{p,T} = 0 \quad (7.49)$$

$$(7.50)$$

これより、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial V}\right)_{p,T}} \quad (7.51)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial V}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{p,T}} \quad (7.52)$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (7.53)$$

となって、(7.38) 式が成り立つことがわかります。また、(7.46) 式を p を表す式 (すなわち、 $\phi = p$) と考えると、たとえば (7.49) 式は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (7.54)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (7.55)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (7.56)$$

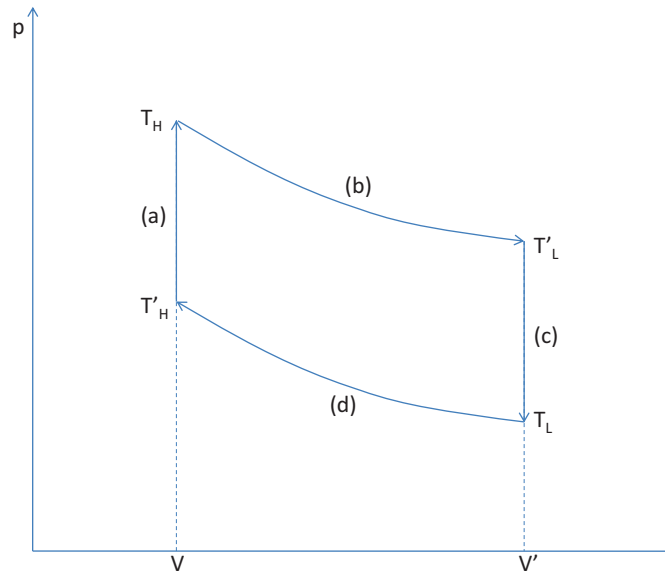


図 7.4.0-1: ガソリンエンジンの理想化であるオットーサイクルの $p - V$ 図による表示。気体の温度を (a) の操作はガソリンの爆発による圧力と温度の急激な上昇、(b) の断熱膨張は爆発後の気体の膨張、気体の温度を下げる (c) は気体の冷却、(d) の断熱圧縮はガソリンと空気の混合気体の圧縮の過程に対応する。実際のエンジンは内燃機関であり、(a) での温度上昇を燃料の爆発で実現しているところを、オットーサイクルでは高温の熱源との接触に置き換えている

となり、(7.37) 式が成り立つことを示せる。ただし、(7.37) 式では粒子数を一定と考えていることを示す下添え字 N が付いているが、ここで導いた式と同じことを表している。

7.4 オットーサイクル

熱機関の研究は熱力学の主要なテーマの一つである。一例としてガソリンエンジンの動作を模擬するために導入されたオットーサイクルを考える。ガソリンエンジンはガソリンを燃焼させて一つの温度の環境（大気）の中で動作する内燃機関である。これに対して、オットーサイクルは図 7.4.0-1 のように、二つの温度一定の環境 (T_H, T_L) を利用して動作する理想気体を用いる熱機関である。

初め、気体は平衡状態 (T'_H, V, N) にあるとする。ただし $T'_H < T_H$ である。(a) の操作は気体の体積を一定にしたまま、系を温度 T_H の熱源に接触させ気体の温度を T_H まで上げるとともに膨張させる。これはガソリンが爆発してピストンが動かないうちにシリンダー内の気体の圧力と温度が一気に上昇する過程を模擬している。(b) では気体の体積を V から V' まで増加させ、気体に外界に対して仕事をさせる断熱準静過程である。これは爆発した高温高压の気体が膨張する過程に対応する。この結果温度は T'_L になる。(c) では気体の体積を一定にしたまま系を温度 T_L の熱源と接触させ、気

体を温度 T_L まで冷却する。ただし $T_L < T'_L$ である。最後の過程 (d) で気体の体積を V' から V に圧縮し、温度を T'_H にすることで系の状態を出発点に戻す。これは断熱過程で、ガソリンと空気の混合気体を圧縮する過程を模擬している。ただし、実際のガソリンエンジンでは (c) の後で燃焼後の気体を排出し新たに空気とガソリンの混合気体をシリンダー内に導入する過程が入る。

このようなサイクルの熱効率を調べる。過程 (a) で気体が温度 T_H の環境から熱として吸収するエネルギーは、理想気体の場合はエネルギーは温度のみの関数なので $Q_H = NR(T_H - T'_H)$ である。同様に操作 (c) で気体が温度 T_L の環境に熱として放出するエネルギーは $Q_L = NR(T'_L - T_L)$ である。従って、このサイクルの効率は

$$\epsilon_o = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T'_L - T_L}{T_H - T'_H} \quad (7.57)$$

となる。さらに理想気体なので、断熱過程ではポアソンの法則が成り立ち、

$$T_H^{\frac{1}{\gamma-1}} V = T'_L{}^{\frac{1}{\gamma-1}} V' \quad (7.58)$$

$$T_L^{\frac{1}{\gamma-1}} V' = T'_H{}^{\frac{1}{\gamma-1}} V \quad (7.59)$$

なので、変形して

$$T'_L = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\gamma-1} T_H \quad (7.60)$$

$$T_L = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\gamma-1} T'_H \quad (7.61)$$

$$(7.62)$$

となり、これを (7.57) 式に代入すれば

$$\epsilon_o = 1 - \left(\frac{V}{V'}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{T_L}{T'_H} \quad (7.63)$$

となる。今の場合は $T'_H < T_H$ なので、オットーサイクルの効率とカルノーサイクルの効率 ϵ_c を比べると

$$\epsilon_o = 1 - \frac{T_L}{T'_H} < 1 - 1 - \frac{T_L}{T_H} = \epsilon_c \quad (7.64)$$

となり、オットーサイクルの効率がカルノーサイクルの効率を超えないことがわかる。

7.5 混合エントロピーと理想気体の化学ポテンシャル

前節までにいろいろな熱力学ポテンシャルを導入し、それらが何の変数で、全微分がどういう形で与えられるかを見てきた。これらは、状況に応じて最も便利な物を使うように考え出されたのである。ここではギブスの自由エネルギーを用いて混合エントロピーと理想気体の化学ポテンシャルの表式を求める。

まず、一種類の理想気体が詰まった容器を定温で膨張させることを考える。ギブスの自由エネルギーは

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (7.65)$$

であるが、 $dT = dN = 0$ の状況では

$$dG = Vdp \quad (7.66)$$

であり、ある圧力 (p_0) から他の任意の圧力 (p_1) に変化したとすると

$$\int_{p_0}^{p_1} dG = G_0(T) + \int_{p_0}^{p_1} Vdp = G_0(T) + \int_{p_0}^{p_1} \frac{nRT}{p} dp \quad (7.67)$$

$$= G_0(T) + nRT \log \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \quad (7.68)$$

となる。これをモル数で割ると

$$\frac{G}{n} = \frac{G_0(T)}{n} + RT \log \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \quad (7.69)$$

粒子あたり、あるいはモル当たりの G が化学ポテンシャルであるので ($G = \mu N$)、この式が意味することは

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p \quad (7.70)$$

である。

次に、複数種類の理想気体が混合し、一つの容器の中で体積 V 、圧力 p 、温度 T の平衡状態にあるとする。各気体のモル数を n_i とすると、各気体毎に分圧の法則 (ドルトンの法則)

$$p_i V = n_i RT \quad (7.71)$$

が成り立つ。従って

$$p = \sum_i p_i \quad (7.72)$$

$$n = \sum_i n_i \quad (7.73)$$

であり、各気体のモル分率 x_i は、

$$x_i \equiv \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{p_i}{\sum_j p_j} \quad (7.74)$$

と書ける。従って $p_i = px_i$ である。これを使うと、各気体の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln p_i = \mu_{i0} + RT \ln p + RT \ln x_i \quad (7.75)$$

であるが、このうち $\mu_{i0} + RT \ln p$ は純粋な成分 i が圧力 p で持つ化学ポテンシャルなので、これを $\mu_{i(pure)}$ と書くと

$$\mu_i = \mu_{i(pure)} + RT \ln x_i \quad (7.76)$$

となる。

次に、温度 T 、圧力 p の複数の理想気体 $i (i = 1..n)$ を入れた断熱体積 V_i の容器をつなげ、間の仕切りを取り去って体積 $V = \sum_i V_i$ の容器にして混合する場合を考える。この様な過程では気体は必ず混ざる一方で逆の変化は決して起こらない。従ってこの過程では熱の出入りはもちろん仕事もないにもかかわらずエントロピーは増えているはずである。この節では、このような混合に伴う自由エネルギー、エントロピーの変化を求める。

まず、各気体が別々に体積 V の容器の中にある場合の自由エネルギーは

$$G_{i(\text{pure})} = n_i \mu_{i(\text{pure})} \quad (7.77)$$

である。従って、混合しない場合の自由エネルギーは単純にそれらの和となり、

$$G_{(\text{pure})} = \sum_i n_i \mu_{i(\text{pure})} \quad (7.78)$$

である。混合した場合は、

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_{i(\text{pure})} + RT \ln x_i) \quad (7.79)$$

となる。従って混合による自由エネルギーの増加は

$$dG_{\text{mix}} = G - G_{(\text{pure})} = \sum_i n_i RT \ln x_i = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (7.80)$$

である。これが自由気体の混合物を生成する時の自由エネルギーである。もし、成分の数が2であれば、上式は、 $x_1 = x$ 、 $x_2 = 1 - x$ と置いて

$$dG_{\text{mix}} = nRT [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (7.81)$$

となる。これは $x = 1/2$ の時に最小値を取る。

混合に伴うエントロピーの変化は、

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (7.82)$$

より、

$$dS_{\text{mix}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i = -Nk_B \sum_i x_i \ln x_i \quad (7.83)$$

となり、こちらは増加し、 $x = 1/2$ の時に最大値を取る。

7.6 質量作用の法則

化学変化でも温度と圧力が一定の元、すなわち $dT = dp = 0$ で進行することが多いので、ギブスの自由エネルギーを使う。この条件では

$$dG = \mu dN \quad (7.84)$$

となるが、多成分系の場合は、平衡状態で

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (7.85)$$

となる。化学反応のような場合、

$$\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2 + \dots + \alpha_\nu N_\nu = 0 \quad (7.86)$$

のような形に書けるため、 $dN_i = \alpha_i dN$ である。従って、平衡の条件は

$$\sum_i \mu_i \alpha_i dN = 0 \quad (7.87)$$

$$\rightarrow \sum_i \mu_i \alpha_i \quad (7.88)$$

となる。これは、一定の圧力と温度で進行する化学反応の平衡状態において存在する化学種（原子や分子）の量 α_i の比が化学ポテンシャルの比によって決まることを表す条件式である。化学種 i の化学ポテンシャルは、濃度 x_i を用いて定数 $+ \ln x_i$ と書けることが分かったので（7.76）式）これより

$$\prod_i x_i^{\alpha_i} = \text{一定} \quad (7.89)$$

という質量作用の法則が導かれる。すなわち

$$\frac{[i][j]\dots}{[k][l]\dots} = \text{一定} \quad (7.90)$$

ここで、 $[i]$ は x_i を表す。また、分子にあるのは、反応式



の左辺にある化学種、分母にあるのは右辺にある化学種である。これは、上式を

$$\alpha_i i + \alpha_j j + \dots - \alpha_k k - \alpha_l l + \dots = 0 \quad (7.92)$$

と書き直して見ればわかる。宇宙における元素合成で起こる原子核種の平衡においても同様の関係が用いられる。

7.7 二元混合物

材料科学における多くの応用では、2つもしくはそれ以上の相が共存する多成分系の性質が重要な役割を果たす。ここでは、そのような2つ以上の異なる化学種からなる混合物の中で最も簡単な二元混合物を考える。溶液のようにその構成物質が原子的なスケールにまで混じり合って単一の相を形成している時、混合物は均質であるという。もしそれが固体であれば固溶体と呼ばれる。これに対して水と油の場合のように2つ以上の異なった相を含んでいる混合物は非均質であると言う。

混合物の性質は純粋な物質の性質と異なっており、応用上重要な様々な特性を示す。例えば均質でない混合物はその構成成分よりも低い温度で溶けることもある。金とシリコンの合金を考える。純金の融点は1063、純シリコンの融点は1401である。しかし69%金と31%シリコンの合金は370で融解する。これは低い融点を持つAu-Siの化合物が作られたからではない。固体状態の混合物をミクロに調べるとほとんど純粋なAuとSiが並んで2相混合物となっていることがわかる。このような混合物は別に珍しいものではないが、融点が高いというまさにその理由で実用上重要な意味を持っている。同様に鉛の融点は327.5、ビスマスの融点は271.5であるが、両者の混合物である鉛ビスマスの融点は124.9である。この混合物は原子力潜水艦の冷却材として用いられており、また今後開発される、ある種の高速増殖炉でも冷却材として考えられている。

(7.83) 式で理想気体に対して混合のエントロピーを求めた。

$$dS_{mix} = -Nk_B \sum_i x_i \ln x_i \quad (7.93)$$

原子間の相互作用が弱いと仮定するとこの式を用いることができる。

固体同士の混合の場合、外界の圧力は無視することができるので $pV = 0$ と置くことができる。従ってギブスの自由エネルギーはヘルムホルツの自由エネルギーと等しくなる。ここで、あまり解け合わない原子種AとBが接している2相混合物を考える。A相の中で一個のB原子が受ける反発エネルギーを u 、A相中のB原子の濃度比率 $N_B/(N_A + N_B)$ を x とすると、 $x \ll 1$ である。また、A相の中でB原子が受ける反発エネルギーは Nxu である ($N = N_A + N_B$)。従って、混合によるA相におけるヘルムホルツの自由エネルギーの変化は

$$F = U - TS = Nxu + TNk_B \sum_i x_i \ln x_i \quad (7.94)$$

$$= NxU + TNk_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (7.95)$$

$$\sim NxU + TNk_B x \ln x \quad (7.96)$$

である。この量は、

$$\frac{\partial F}{\partial x} = N(u + Tk_B \ln x + Tk_B) = 0 \quad (7.97)$$

すなわち

$$x = e^{-\frac{u}{k_B T} - 1} \quad (7.98)$$

において極小値を持つ。これがA相中でのB原子の濃度を定める式である。これがゼロでないことは、全ての結晶が自然にある量の不純物を含んでしまうことを意味している。これは混合によって原子の取り得る位置の自由度が増加し、それに伴って混合体のエントロピーも増加するためである。もちろん、反発のエネルギー u が大きければ大きいほど不純物の量は小さくなる。また、温度が大きくなれば溶解できるB原子の数は増える。

典型的な2元混合物を冷却するとき生じる2元共晶系の平衡状態図を図7.7.0-2に示す。

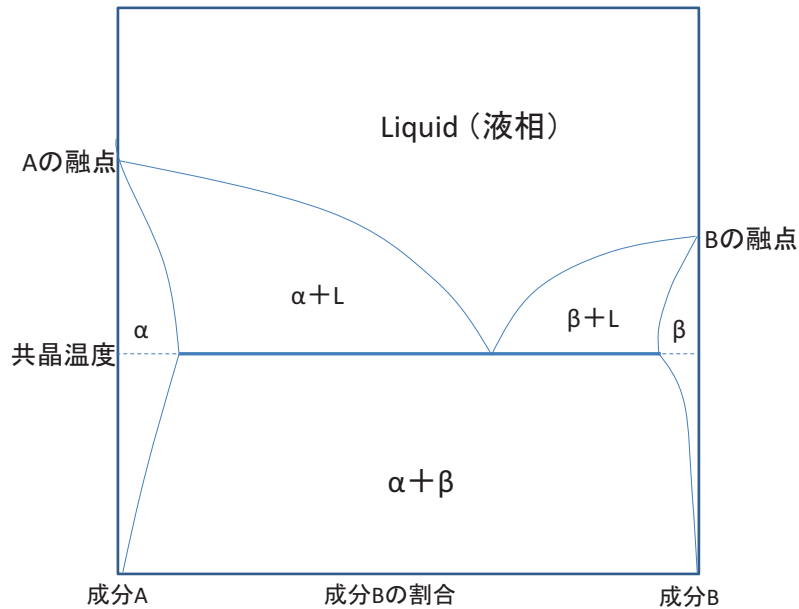


図 7.7.0-2: 典型的な 2 元共晶系 (液体を冷却するとき生じる結晶の混合物) の平衡状態図。成分 A と B が交じり合っているとす。横軸は成分 B の割合で、左端は成分 A が 100%、右端は成分 B が 100%である。 α と書かれた部分は、成分 A に少量の成分 B が溶解している固溶体で、 α 固溶体と呼ばれる。逆に β は成分 B に少量の成分 A が溶解している固溶体。この系の場合、混合によって合金の融点は A、B の融点のどちらよりも下がっている。 $\alpha + L$ と書かれた状態は α 固溶体と液体の共存相である。共晶反応は、ただ一つの液相が冷却中分離して異なる二つの固相になる反応で、液相は固相 α 及び β と平衡状態にある。この三相平衡の自由度はゼロで、一つの温度でしか平衡であることが出来ないことを意味する。この特別な温度を共晶温度と呼び、平衡状態図において等温線で表される。

7.8 黒体輻射

全ての波長の光（輻射）を吸収する物質を黒体と言う。黒体は入射する光を全て吸収するので反射率がゼロである。しかし、光はエネルギーを持っているため吸収するばかりではエネルギーが増加する一方で、いつか破綻することになる。実は、黒体は、光を吸収する一方で、同じ割合で光を放出することがわかっている（キルヒホッフの法則）。これを黒体輻射という。そして、黒体輻射から放出される光のエネルギースペクトル（あるいは振動数分布）やその積分値としての全放出率が温度のみの関数であることがわかっている。たとえば太陽は非常に良い近似で黒体とみなすことができる。黒体輻射の問題は量子力学が開拓されるきっかけにもなった問題で、後で統計力学を用いて量子力学的にも扱うが、ここでは熱力学的な扱いを行う。

黒体輻射について 19 世紀末に知られていた事実として

1. エネルギー密度（単位体積あたりのエネルギー）は温度だけで決まる： $\frac{\partial u}{\partial V} = U/V = u(T)$
2. 圧力も温度だけで決まり、 $p = u/3$

が挙げられる。これらの事実を用いると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad (7.99)$$

一方

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{U}{V} = u \quad (7.100)$$

より

$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad (7.101)$$

$$\rightarrow \frac{4}{3}u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} \quad (7.102)$$

$$\rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad (7.103)$$

これより

$$\log u = 4 \log T \quad (7.104)$$

$$\rightarrow u = \alpha T^4 \quad (7.105)$$

$$C_V = 4\alpha T^3 (\text{単位体積あたり}) \quad (7.106)$$

この u は、黒体と熱平衡にある物体の単位体積当たりの輻射（光）のエネルギーである。実は、ある種の固体の低温での定積比熱が T^3 に比例することが知られているが、これは固体中の原子の振動が、光と同様に質量の無い粒子（フォノン）を作り出して、このフォノンが固体の比熱の源となっていると解釈されている（比熱のデバイ理論）。

輻射場のエントロピーは

$$TdS = dU + pdV = d(\alpha T^4 V) + \frac{\alpha T^4}{3} dV = 4\alpha T^3 V dT + \frac{4\alpha T^4}{3} dV \quad (7.107)$$

$$\rightarrow dS = 4\alpha T^2 V dT + \frac{4\alpha T^3}{3} dV = d\left(\frac{4\alpha T^3 V}{3}\right) \quad (7.108)$$

のように、実際に全微分の形で得ることができる。これより

$$S = \frac{4\alpha T^3 V}{3} \quad (7.109)$$

$$F = U - TS = -\frac{\alpha T^4 V}{3} \quad (7.110)$$

黒体表面の単位面積から流れ出る光の単位時間あたりのエネルギー J は、 u に光の流れの密度 $c/4$ を掛けて得ることができる。従って

$$J = \frac{c}{4} \alpha T^4 = \sigma T^4 \quad (7.111)$$

これをシュテファン・ボルツマンの法則と言う。定数 σ はプランクの光量子理論により

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \quad (7.112)$$

であることを導くことができ、実験的に知られている値 $5.67 \times 10^{-8} [W/m^2 K^4]$ を見事に再現する。

7.9 星を構成する気体の平衡

太陽のような星は、約 75% の水素、約 25% のヘリウムと、ごく微量の重い元素から含む気体から成り立っている。

重力に逆らって星がつぶれないのは、中心部ほど密度と温度が高く、気体を構成する分子の運動や輻射（光）の及ぼす圧力が重力と釣り合って平衡状態になっているからである。気体の温度、圧力や密度は星の中心部ほど大きく、外側に行くに従って小さくなる。圧力がゼロになる点が星の半径である。星の中で平衡が保たれるためには温度勾配が必要であるが、温度勾配があることによってエネルギーが内から外側に向かって流れ、表面から星の光として放射される。

星の中で平衡にある、ある気体の塊に着目する。もし何らかの原因でこの塊が外側に移動したとする。外側に移動すると周囲の圧力が小さく、それと平衡を保つためにこの塊の圧力も低下し、それにつれて温度が低下する。一般に気体の塊が周囲の気体と熱を交換するにはある程度の時間がかかるため、まずは熱を交換せずに、つまり断熱的に圧力を下げ、この塊と周囲の気体の圧力が等しい地点まで移動する。従って着目する塊は断熱的温度勾配（ポアソンの法則： $\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{一定}$ ）に従って温度が低下する。これに対し、周囲の気体の温度勾配がそれより小さいとすると、この塊が移動した先にある周囲の気体の温度はこの塊の温度より大きく、従って密度は小さい（図 7.9.0-3 参照）。このため、移動した塊の密度は周囲の密度より相対的に大きいことになり、星

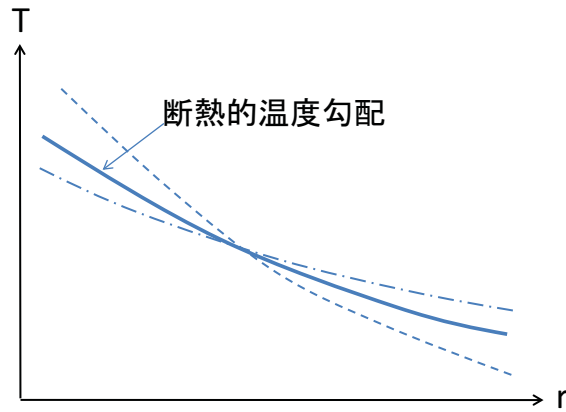


図 7.9.0-3: 星の中心からの距離 r の関数としての温度変化の概念図。断熱的温度勾配を実線とすると、星の中の実際の温度勾配がそれより小さい場合（一点鎖線）は星の中の気体は平衡状態にあり、局所的な温度変化により外側に移動した塊は中心部に引き戻され、中心部方向に移動した塊は外側に押し出される。これに対して星の中の温度勾配が断熱的温度勾配より急な場合（波線）は不安定で対流が起きる。

の中心からの重力をより強く感じるため引き戻される。これとは逆に最初に中心部方向に移動した場合も断熱的温度勾配より実際の温度勾配が小さい場合はやはり元いた位置に引き戻される。このため、このような状態では星の中の気体がゆらぎによって微小距離を移動しても、元いた場所に引き戻されるため大きな移動にはならない。つまり星の温度勾配が断熱的温度勾配より小さい場合、星の構造は安定である。

これに対して、星の温度勾配が断熱的温度勾配より大きい場合は、温度が上昇した塊が移動した先にある周囲の気体の温度はさらに低く密度も大きい。このため移動した塊の密度は移動先の密度より小さく、この塊はさらに外側に移動することになる。この場合は構造は安定ではなく、着目した塊はどんどん外側に移動することになり、結果として対流が起こる。太陽の外側や地球の中心部で対流が起きている場所があるが、これは実際の温度勾配が断熱的温度勾配より大きいために対流の起きる条件になっているのである

7.10 演習問題

シュテファン・ボルツマンの法則を基に以下の問いに答えよ。

1. シュテファン・ボルツマンの法則を用いて、地球の位置での熱浴としての太陽の等価温度を求めよ。ただし太陽表面温度を 5770K 、太陽の半径を $R_s = 6.96 \times 10^{10}\text{cm}$ 、太陽と地球の距離を $D = 1.5 \times 10^{13}\text{cm}$ とする。
2. 大気での反射のため、地球は上記エネルギー密度の 0.7 倍を断面積 πR^2 (R は地球の半径) に渡って受けるので、地球が太陽から受ける全エネルギーは $0.7\pi R^2 Q_s$ である。ただし Q_s は太陽定数： 1353W/m^2 である。一方、地球はそのエネル

ギーを全表面積 $4\pi R^2$ に渡って宇宙に放射する。地球の温度が一定であるためにはこの二つのエネルギーが等しいはずであるが、そうすると、宇宙から見た地球の平均温度は何度であるか計算せよ。大気温暖化問題は、地球が太陽から受ける光のスペクトル ($T=5770\text{K}$ のプランク分布) と、宇宙から見た地球の温度の違いによる光の吸収率の違いが根本的な問題である。

3. 地球は太陽から熱を受けて、地表の水を成層圏まで持ち上げてさまざまな自然現象を仕事として行う熱機関と見なすことができる。この熱機関を理想的な熱機関と見なして、その熱効率を求めよ。
4. 太陽からの輻射エネルギー密度 (太陽定数: $1353\text{W}/\text{m}^2$ 、等価温度 393K) のうち、大気での反射と吸収を考慮すると、地上に届くのはその半分程度である。これを正確に 0.5 として、太陽に照らされている地表が受けるエネルギー密度を等価温度にすると何度 () になるか? 日中の砂漠の温度はほぼこの温度である。また、真夏の締め切った車の中もこの程度の温度になる (したがって子供を車中に置いたままパチンコなどしないように)。
5. さらに太陽電池の効率を 0.15 とした場合の太陽電池の最大発電密度 (W/m^2) を求めよ。これは南中時、かつ晴天時の真昼における太陽電池の瞬間最大発電密度に相当する (太陽光発電装置のカタログに書いてあるのはこの値)。
6. 東京で利用可能な太陽光発電密度の年間平均値 (秋春分の日) は、夜に発電できないことと、太陽光エネルギーが日の出から日の入りまでに $\sin\left(\frac{\pi}{D}t\right)$ に比例して変化すること (D は日の出から日の入りまでの時間)、曇天及び雨天時に発電量が約 $1/10$ に減少することを考慮すると、上記の値に対して約 $1/10$ になる。これが太陽光発電の真の平均発電量である。その値を求めて、風力発電の発電密度 (約 $10\text{W}/\text{m}^2$)、原子炉一基の発電量 (160 万 kW) 等と比較して、エネルギー源としての特性、日本における基幹エネルギーとしての可能性等について議論せよ。ちなみに人体の発熱量は 100W と言われている。

第8章 確率論の基礎

これから統計力学に移行していくが、統計力学では多数の原子・分子の集合が量子力学の記述する確率の法則に従って集団を形成する。このため、統計力学では物理量は確率分布に従い、その分布の下での平均値や揺らぎ（分散）を議論することになる。しかし、通常その分布は非常に鋭いピークとなっており、平均値の揺らぎは小さく、さらに平均値同士の関係は熱力学で学んだ関係式を再現することがわかる。すなわち、熱力学は物理量の平均値同士の関係式を導く理論であり、その微視的基礎付け、さらには物理量の揺らぎを与える理論が統計力学である。本章では統計力学を理解するのに必要な確率論の基礎を概説する。

8.1 確率変数と確率分布

完璧な装置を用いてある物理量 x を測定したとする。完璧であるとは、誤差や偏差の全くない装置であると考えて欲しい。この時、 N 回の測定が、測定値の集合 x_1, x_2, \dots, x_N を与えたとする。この時、 x の分布を特徴づける量として、以下のような量を考える。

$$x \text{ の平均値} : \langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (8.1)$$

$$x \text{ の分散} : \sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2 \quad (8.2)$$

$$x \text{ の標準偏差} : \sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2} \quad (8.3)$$

標準偏差は、平均値の周りの分布の幅を表す。また、 x の値が $x \sim x + dx$ に入る確率を $P(x)dx$ とすると、この $P(x)$ を確率変数 x の確率分布と言う。確率分布は、

$$P(x) \geq 0 \quad (8.4)$$

$$\int_a^b P(x)dx = 1, \text{ (} x \text{ の定義域を } [a, b] \text{ とする)} \quad (8.5)$$

$$\langle x \rangle = \int_a^b xP(x)dx \quad (8.6)$$

$$\sigma^2 = \int_a^b (x - \langle x \rangle)^2 P(x)dx = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (8.7)$$

$$\rightarrow \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (8.8)$$

という性質を有している。

8.2 多変数の確率分布

独立な確率変数を x 、 y とする。この時、 x が $x \sim x + dx$ 、 y が $y \sim dy$ という値を同時に取る確率を $P(x, y)dxdy$ と書くと、 x と y が独立であるとは、

$$P(x, y)dxdy = P_x(x)P_y(y)dxdy \quad (8.9)$$

と書けることを意味する。ここで $P_x(x)dx$ は x の確率分布である。この場合、 x 、 y の平均値、分散は

$$\langle x \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} xP(x, y)dxdy = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} xP_x(x)dx \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} P_y(y)dy \quad (8.10)$$

$$= \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} xP_x(x)dx \quad (8.11)$$

$$\langle y \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} yP(x, y)dxdy = \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} yP_y(y)dy \quad (8.12)$$

$$\sigma_x^2 = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} (x - \langle x \rangle)^2 P(x, y)dxdy \quad (8.13)$$

$$= \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} (x - \langle x \rangle)^2 P_x(x)dx \quad (8.14)$$

$$\sigma_y^2 = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} (y - \langle y \rangle)^2 P(x, y)dxdy \quad (8.15)$$

$$= \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} (y - \langle y \rangle)^2 P_y(y)dy \quad (8.16)$$

$$\sigma_{xy} \equiv \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle = 0 \quad (8.17)$$

となる。ここで、 $x + y$ という量の平均と分散を考える。

$$\langle x + y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle \quad (8.18)$$

$$\sigma_{x+y}^2 = \langle (x + y - \langle x + y \rangle)^2 \rangle \quad (8.19)$$

$$= \langle (x + y)^2 \rangle - 2\langle (x + y)\langle x + y \rangle \rangle + \langle x + y \rangle^2 \quad (8.20)$$

$$= \langle x^2 + 2xy + y^2 \rangle - 2\langle x + y \rangle^2 + \langle x + y \rangle^2 \quad (8.21)$$

$$= \langle x^2 \rangle + 2\langle x \rangle\langle y \rangle + \langle y^2 \rangle \quad (8.22)$$

$$- 2(\langle x \rangle^2 + 2\langle x \rangle\langle y \rangle + \langle y \rangle^2) \quad (8.23)$$

$$+ \langle x \rangle^2 + 2\langle x \rangle\langle y \rangle + \langle y \rangle^2 \quad (8.24)$$

$$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 + \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 \quad (8.25)$$

$$= \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \quad (8.26)$$

となる。すなわち、独立な確率変数の和の平均はそれぞれの平均値の和、独立な確率変数の和の分散は、それぞれの分散の和となる。

この結果を 2 変数以上に拡張する。 N 個の確率変数 $x_i, i = 1..N$ が独立で、それぞれが同じ確率分布に従うとする。従って平均値、分散は全ての確率変数に対して同じ値となる。これらを m 、 σ とする。 $X = x_1 + x_2 + \dots + x_N$ とすると、 X の平均値は

Nm 、分散は $N\sigma^2$ となる。従って、確率変数 X の標準偏差は $\sqrt{N}\sigma$ であり、平均値に対する相対的な標準偏差（これを相対偏差と言う）は

$$\frac{\sqrt{N}\sigma}{Nm} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma}{m} \quad (8.27)$$

となる。ここで $\frac{\sigma}{m}$ は 1 変数の場合の相対的な標準偏差で、これが有限値であるとする
と、 X の相対偏差は $\frac{1}{\sqrt{N}}$ の因子により、 N が大きくなるに連れて小さくなる（大数の
法則）。さらに、多くの場合、母集団の分布がどんな分布であっても、その誤差は標本
数を大きくした時、近似的に正規分布に従う。これを中心極限定理と言う。

これから学ぶ統計力学では、粒子数が $N \sim 10^{25}$ 個というような大変大きな系を扱
うので、その分布 $P(X)$ は平均値 $\langle X \rangle$ の周りに非常に鋭いピークを形成する正規
分布になる。従って、そのような分布に関する任意の物理量の平均値は

$$\langle A \rangle = \int A(X)P(X)dX \sim A(X^*)dX^* \quad (8.28)$$

の様に書くことができる。ここで $X^* \equiv \langle X \rangle$ 、かつ dX^* は $\langle X \rangle$ の周りの分布幅
である。これが後で説明する最大項の方法である。

8.3 確率分布の例：二項分布

確率分布の例として放射性原子核の崩壊を考える。放射性原子核の崩壊は、一つの
原子核が単位時間当たりに崩壊する確率だけが知られている。その確率を λ とすると、
時間間隔 dt の間に崩壊する確率は λdt である。これより N 個の放射性原子核が時間
 dT の間に崩壊する平均数は

$$dN = -\lambda N dt \quad (8.29)$$

これより、微分方程式

$$\frac{dN}{dT} = -\lambda N \quad (8.30)$$

が得られる。ここで右辺に $-$ が付いているのは、原子核の崩壊と共に原子核の数が減
るため、左辺の量が負であるからである。この方程式の解は、時間 $t = 0$ での値を N_0
とすると、

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (8.31)$$

となる。これは、時間 t において崩壊せずに残っている原子核の平均数である。

短い時間間隔 dt の間に一つの放射性原子核が崩壊する確率を p とすると、 $p = \lambda dt$ で
ある。一方、この時間間隔の間にこの原子核が崩壊しない確率を q とすると、 $q = 1 - p$
である。すると、 $p + q = 1$ である。これに対応して、時間 dt の間に原子核が崩壊し
た場合に 1、崩壊しない場合に 0 という値を取る確率変数を考えて x とする。すなわ
ち、 x の平均値は崩壊した原子核の平均数を表す。この x の平均を計算すると、 p の
確率で 1、 q の確率で 0 という値を持つので

$$\langle x \rangle = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p \quad (8.32)$$

である。一方、分散は

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = (1-p)^2 \cdot p + p^2 \cdot q \quad (8.33)$$

$$= (1-p)^2 p + p^2 (1-p) \quad (8.34)$$

$$= p(1-p) = pq \quad (8.35)$$

となる。

N 個の原子核がある場合、時間 dt の間に崩壊する原子核の数に対応する確率変数を X とする。個々の原子核の崩壊に対応する確率変数を $x_i (i = 1..N)$ と書くと、これらは独立な確率変数であり、 $X = \sum_{i=1}^N x_i$ なので、崩壊する平均数 $\langle X \rangle$ と分散 σ_X^2 は、個々の原子核の崩壊の平均値及び分散の N 倍になる。従って

$$\langle X \rangle = Np \equiv m \quad (8.36)$$

$$\sigma_X^2 = Npq \quad (8.37)$$

となる。

8.4 放射性原子核の崩壊：ポアソン分布

次に、 N 個の原子核がある時、時間 dt の間に X 個の原子核が崩壊して残りの n 個の原子核が崩壊せずに残っている確率分布を求める ($X + n = N$)。これは

$$P(X) = {}_N C_X p^X q^n \quad (8.38)$$

と書ける。ここで ${}_N C_X$ は、 N 個の原子核から順番を気にせずに任意の X 個の原子核を選び出す場合の数である。 $N \rightarrow \infty$ の極限で $P(X)$ を計算すると、

$$P(X) = \frac{N!}{X!(N-X)!} p^X (1-p)^{N-X} \quad (8.39)$$

ここで、 $p = \frac{m}{N}$ と置き換え、変形していくと

$$P(X) = \frac{N!}{X!(N-X)!} \left(\frac{m}{N}\right)^X \left[1 - \left(\frac{m}{N}\right)\right]^{N-X} \quad (8.40)$$

$$= \frac{N(N-1)\dots(N-X+1)}{X!} \frac{\left(\frac{m}{N}\right)^X}{\left[1 - \left(\frac{m}{N}\right)\right]^X} \left[1 - \left(\frac{m}{N}\right)\right]^N \quad (8.41)$$

$$= \frac{m^X}{X!} \left(1 - \frac{m}{N}\right)^N \frac{N(N-1)\dots(N-X+1)}{N^X} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{m}{N}\right)\right]^X} \quad (8.42)$$

$$= \frac{m^X}{X!} \left(1 - \frac{m}{N}\right)^N \left[1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{X-1}{N}\right)\right] \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{m}{N}\right)\right]^X} \quad (8.43)$$

ここで m/N を有限に保ったまま N を ∞ にすると、

$$P(X) = \frac{m^X}{X!} e^{-m} \quad (8.44)$$

となる。これをポアソン分布と言う。ここで、公式

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{m}{N}\right)^N = e^{-m} \quad (8.45)$$

を用いた。

ポアソン分布は二項分布の極限なので、平均値、分散とも二項分布と等しい。従って、その平均値は $m(= Np)$ で、分散は

$$\sigma^2 = Npq = mq \quad (8.46)$$

と書ける。時間 dt を十分小さく取ると、 $p \sim 0$ なので、 $q = 1 - p \sim 1$ であり、従って

$$\sigma^2 = Np = m \quad (8.47)$$

になる。従って相対偏差は

$$\frac{\sigma}{m} = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (8.48)$$

である。このようにして放射性原子核の崩壊数はポアソン分布に従うことと、対数の法則に従って、崩壊数が多いほど相対偏差が小さくなることが分かった。

8.4.1 ポアソン分布の実例 (Wikipedia より)

ポアソン分布は、ポアソン過程に関連して発生する。これは、離散的な自然現象（所与の領域内や所与の時間内において、0回、1回、2回、3回... と発生する現象）に該当するものであり、現象が発生する確率は、時間ないし空間内において一定である。次に、その例を示す。

1. 1時間に特定の交差点を通過する車両の台数
2. 1mlの希釈された水試料中に含まれる特定の細菌の数（細菌数検査における最確法）
3. 1ページの文章を入力するとき、綴りを間違える回数
4. 1日に受け取る電子メールの件数
5. 1分間の Web サーバへのアクセス数
6. 1時間あたりのウィキペディアの最近更新したページの編集数
7. 1マイルあたりのある通り沿いのレストランの軒数
8. 1ヘクタールあたりのエゾマツの本数
9. 1立方光年あたりの恒星の個数

10. プロイセン陸軍の14の騎兵連隊の中で、1875年から1894年にかけての20年間で馬に蹴られて死亡する兵士の数(1年間あたりに換算した当該事案の発生件数の分布がパラメータ0.61のポアソン分布によく従うことが知られている)

このように、稀にしか起こらないような現象を大量に観測した結果がポアソン分布に従う例は極めて多く見られる。

8.5 微視的状态数と等重率の法則

最初に二項分布

$$P(X) = \frac{N!}{X!(N-X)!} p^X (1-p)^{N-X} \quad (8.49)$$

を考えたが、ここで因子

$$p^X (1-p)^{N-X} \quad (8.50)$$

は、 N 個の原子核のうち X 個が時間間隔 dt の間に崩壊し、残りの $N-X$ 個が崩壊しない確率を表しているが、もう一つの因子

$$W(X) \equiv \frac{N!}{X!(N-X)!} \quad (8.51)$$

は、この現象が何通りの方法で起こりえるかを表している。このように、ある微視的な現象が起こりえるのに複数の場合が可能であるとして、その場合の数を微視的状态数と言う。上の導出では、 X のそれぞれの値が実現する確率はこの微視的状态数に比例していると考えたが、これは X の特定の値が実現するひとつひとつの場合が起こる確率は等しいと考えたことに対応する。これを等重率の法則と言い、統計力学はその考えに基づいて展開される。

8.6 最大項の方法

統計力学で多用するので、最大項の方法をここで説明する。

ある関数 $f(x)$ が $x = x^*$ において鋭い極大値を持つとする。この時この値の周りでテーラー展開して二次の項まで取ると

$$f(x) = f(x^* + x - x^*) \quad (8.52)$$

$$= f(x^*) + (x - x^*)f'(x^*) + \frac{1}{2}(x - x^*)^2 f''(x^*) + \dots \quad (8.53)$$

$$= f(x^*) + \frac{1}{2}(x - x^*)^2 f''(x^*) \quad (8.54)$$

となる。ここで $f'(x^*) = 0$ という事実を用いた。また $x = x^*$ は極大点のため二階微分 $f''(x^*)$ は負の値となる。そこで $f''(x^*) = -\frac{1}{\sigma^2}$ と置くと、2次までの精度で

$$f(x) = f(x^*) - \frac{(x - x^*)^2}{2\sigma^2} \sim f(x^*) e^{-\frac{(x-x^*)^2}{2\sigma^2}} \quad (8.55)$$

と、ガウス分布で近似することができる。これが x を確率変数とする確率分布であれば、平均値、分散は、それぞれガウス分布の性質より

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^\infty x f(x) dx}{\int_0^\infty f(x) dx} = x^* \quad (8.56)$$

$$\langle x - \langle x \rangle \rangle^2 = \frac{\int_0^\infty (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx}{\int_0^\infty f(x) dx} = \sigma^2 \quad (8.57)$$

となる。

$f(x)$ を積分すると、ガウス積分の公式を用いて

$$\int_0^\infty f(x) dx = \sqrt{2\pi}\sigma f(x^*) \quad (8.58)$$

となる。従って $dx^* = \sqrt{2\pi}\sigma = \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(x^*)|}}$ と定義すると、

$$\int_0^\infty f(x) dx = f(x^*) dx^* \quad (8.59)$$

となる。

統計力学では“ 分配関数 ”というものが出てきて、それは以下のような積分

$$Z = \int_0^\infty \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (8.60)$$

で定義される。 $\Omega(E)$ (状態密度) は E とともに急激に増加する関数で、一方 $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ は E とともに急激に減少する関数である。従ってこの二つの関数の積である分配関数は、あるエネルギー E^* で鋭い極大値を持つような関数であり、上の結果を使うことができる。つまり $f(E) = \ln \left[\Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \right]$ とすれば上の結果を使うことができる。これより、エントロピー $S = k_B \ln \Omega(E) dE$ を定義する時のエネルギー幅 dE を $dE = \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(E^*)|}} \equiv dE^*$ と選んでおけば、

$$-k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[\int_0^\infty \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \right] \quad (8.61)$$

$$= -k_B T \ln \left[\Omega(E^*) dE^* e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \right] \quad (8.62)$$

$$= -S(E^*) T + E^* \quad (8.63)$$

と書くことができる。 E^* を改めて E と書けば、

$$-k_B T \ln Z = E - TS \quad (8.64)$$

と書ける。これは熱力学で出てきたヘルムホルツの自由エネルギー F と同じ量を表している (熱力学では E のことを U と書いてきた)。従って

$$F = -k_B T \ln Z \quad (8.65)$$

のように、分配関数と熱力学が関係していることが示される。

8.7 演習問題

1. 確率変数 x の平均値を $\langle x \rangle$ とすると、分散が $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ と書けることを示せ
2. N 個の独立な確率変数が同じ確率分布 (平均値 m 、分散 σ^2) に従うとき、これらの和に対応する確率変数の平均値と分散、相対誤差を求めよ。
3. 平均値 m が大きい時、ポアソン分布が正規分布になることを示せ

第9章 量子力学の minimum

9.1 量子力学の歴史

19世紀後半から20世紀初頭にかけて、測定技術の向上に伴って、それまで築きあげられてきた古典力学では説明できない現象が多数発見されるようになった。それらは大きく分けて二つの方向、すなわち

1. 原子や分子のようなミクロな対象が関係する現象

- 黒体輻射
- 原子スペクトル
- 光電効果

2. 光速に近い物体の運動や電磁気学が関係する現象

に分類できる。このうち、1.のミクロ現象を説明するために量子力学が、2.を説明するために相対性理論が開拓された。

このうち量子力学では、光も物質も、波であり粒子であるという二重性を有することと、これらを表す波の振動数と波長を ν 、 λ とすると、対応するエネルギー E 及び運動量 p が

$$E = h\nu \quad (9.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (9.2)$$

で表されるという仮定 (プランク・アインシュタイン・ドロイの仮定) に基づいて理論が構築された。ここで h はプランク定数と呼ばれる定数である。また、光に対しては、 $E = pc$ という関係が相対性理論から導かれた。統計力学でもこれらの関係式、及び量子力学のいくつかの結論を用いる必要があるので、ここではそれらについて必要最小限の事項について述べる。量子力学を学んだことのある人はこの節を省略しても構わない。

量子力学はいろいろ常識と反する仮定を必要としたり結論をもたらす。その中に状態の離散性 (許される状態が飛び飛びの値で識別されること)、スピン量子数、フェルミ粒子とボーズ粒子という概念、及び同種粒子の非識別性がある。

9.2 量子数

下で述べるように、量子力学の世界を記述する基礎方程式はシュレーディンガー方程式である。この方程式は飛び飛びのエネルギーの値で解を持つので、状態をとびと

びの値で識別することができる。このように、状態を識別するとびとびの値のことを量子数と呼ぶ。

9.3 同種粒子の非識別性

まず、量子力学では対象とするミクロな複数の同種粒子を識別することはできないと仮定する。例えば、粒子1が状態 α にあり、粒子2が状態 β にあるという状態と、粒子2が状態 α にあり、粒子1が状態 β にあるという状態は全く区別が付かないため、これらを重複して数えてはいけない。もし粒子数が N 個であれば、 N 個の粒子を N 個の異なる状態に配置する場合の数は $N!$ 個あるが、それらの状態を区別してはいけないことになる。従って、ある条件の下で N 個の同種粒子を配置する場合の数を全て数えていった場合、最終結果を $N!$ で割る必要がある。これが統計力学に必要な量子補正の一つである。

ただし、固体内の格子点に束縛された原子のように局在化した粒子の場合は、格子点一つ一つを区別することができるので、このような粒子集団を考える場合は $N!$ で割ってはいけない。

9.4 スピン

全ての粒子はスピンという量子数を持っている。スピンは磁気モーメントに対応する量であるが、量子力学ではスピンの値は整数値または半整数値 ($1/2, 3/2, \dots$) に限られている。スピンはベクトルと同じく x, y, z 成分を持つが、その中でスピンの大きさ S と同時に決定できるのは一つだけで、例えばそれを z 成分とすると、スピンの z 成分の値は $-S, -S+1, \dots, S-1, S$ という $2S+1$ 個の値を持つ。これらの状態は全て異なる量子状態に対応するので、スピンを除く量子状態を一つ決めても、その中には $2S+1$ 個の異なる状態があると考えなければならない。この値 $2S+1$ をスピン多重度と言う。従って統計力学で用いる状態数を計算する際はスピン多重度を掛ける必要がある。

熱力学の第三法則は、絶対零度ではエントロピーがある一定値に収束するという定理である。絶対零度では粒子の運動は凍っているため、粒子の持ちうる自由度はスピンの方向の違い、すなわちスピン多重度のみである。もしスピンの方向がゼロであれば、スピン多重度は1でエントロピーは $\ln 1 = 0$ となる。スピンの方向がゼロでない粒子の場合、絶対零度でのエントロピーは $k_B \ln(2S+1)$ という一定値に収束するが、古典的には絶対零度でのエントロピーをゼロと考える場合も多い。

9.5 ボーズ粒子とフェルミ粒子

整数のスピンの持つ粒子をボーズ粒子、半整数のスピンの持つ粒子をフェルミ粒子と言う。さらに

1. ボーズ粒子は、一つの量子状態に何個の同種粒子でも入ることができるが

2. フェルミ粒子は一つの量子状態には一つの同種粒子しか入ることができないという重大な性質の違いがある。これはパウリによって導入された仮定であるが、これまでこの仮定に反する事実は見つかっておらず、むしろこの仮定によって多くの事実が説明されてきた。従ってこれは真実として認めるべき事項である。

なお、電子はスピン $1/2$ を持つフェルミ粒子である。従ってある量子状態には一つの電子しか入ることができない。しかし、上で述べたスピン多重度 $2S + 1$ のために、スピン以外の量子数で指定した一つの状態には2つの電子が入ることができる。

9.6 シュレーディンガー方程式

ミクロな系の従う基礎的方程式（古典力学のニュートン方程式に対応する）はシュレーディンガー方程式である。質量 m の粒子がポテンシャル V の中にある場合、この粒子の存在確率を表す波動関数 ϕ は、方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\phi = E\phi \quad (9.3)$$

に従う。これは二階の微分方程式であり、 E はこの粒子の持つエネルギーである。 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったものである。また、波動関数は固有関数と呼ばれ、 $|\phi(\mathbf{r})|^2$ が位置 \mathbf{r} に粒子が存在する確率を表す。上の方程式はスツルム・リウビユ方程式と呼ばれる方程式の一種であり、その性質として、無限遠での境界条件を課すと固有値 E は、ある特定の飛び飛びの値しか許されない。従って粒子の持つエネルギーは、小さい順に番号を付けると、

$$E = E_1, E_2, E_3, \dots \quad (9.4)$$

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots \quad (9.5)$$

という性質を持つ。この一つ一つの値が異なる量子状態（微視的状态）に対応し、異なる波動関数が解となる。その一つ一つを固有状態、固有関数と言う。(10.51) 式で s についての和を取っているが、それはここで説明したような離散的なエネルギー $E_s (s = 1, 2, 3, \dots)$ についての和を意味する。

9.6.1 対応原理

量子力学では物理量は演算子で表される。運動量は

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (9.6)$$

のように、波動関数に作用する微分演算子で表される。古典的な量（例えば運動エネルギー）を量子力学に翻訳する場合、この関係を用いる。これを対応原理と言う。

この関係を用いると、 x 方向の運動エネルギーは

$$T_x = \frac{p_x^2}{2m} \rightarrow \hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (9.7)$$

と、二階の微分演算子になる。

9.6.2 自由粒子の波動関数

自由粒子の場合 ($V = 0$) を考えると、シュレーディンガー方程式はデカルト座標系で

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi = E\phi \quad (9.8)$$

となる。左辺は対応原理により運動エネルギーを表したものである。ここで、変数分離、つまり波動関数として

$$\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (9.9)$$

という形のものを選ぶと、上式に代入して

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 X(x)}{dx^2} Y(y) Z(z) + \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} X(x) Z(z) + \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} X(x) Y(y) \right) = E X(x) Y(y) Z(z) \quad (9.10)$$

となる。この両辺を $X(x)Y(y)Z(z)$ で割ると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \right) = E \quad (9.11)$$

となる。ここで左辺の各項は独立変数 (x, y, z) の関数の和であるが、その和が常にある定数 E に等しいということは、それぞれが常に定数に等しいということを意味する。そこで、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \epsilon_x \quad (9.12)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = \epsilon_y \quad (9.13)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = \epsilon_z \quad (9.14)$$

と置くと、

$$\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = E \quad (9.15)$$

という条件が成り立つ。

9.7 周期的境界条件

方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \epsilon_x \quad (9.16)$$

の解は

$$X(x) = \exp\left(i \frac{\sqrt{2m\epsilon_x}}{\hbar} x\right) \quad (9.17)$$

という形に書ける。ただし $\exp x \equiv e^x$ を表す。従って、 y 及び z 方向の成分も含めて書くと

$$\phi(x, y, z) = A \exp\left(i\frac{\sqrt{2m\epsilon_x}}{\hbar}x\right) \exp\left(i\frac{\sqrt{2m\epsilon_y}}{\hbar}y\right) \exp\left(i\frac{\sqrt{2m\epsilon_z}}{\hbar}z\right) \quad (9.18)$$

となる。 A は規格化定数である。

ここで、熱平衡状態にある巨視的体系を、一片が L の直方体に分割する。そして、その中の一つの直方体が我々の注目している巨視的体系であるとする（つまり、この直方体も巨視的体系である）。この直方体は、上下左右に性質の等しい直方体が並んでいるため、その中に存在する粒子の性質を表す波動関数は周期 L の周期関数とならずである。このことは、上で解いた波動関数 $X(x)$ が

$$X(x + L) = X(x) \quad (9.19)$$

という性質を有することを意味する。これより

$$\exp\left(i\frac{\sqrt{2m\epsilon_x}}{\hbar}(x + L)\right) = \exp\left(i\frac{\sqrt{2m\epsilon_x}}{\hbar}x\right) \quad (9.20)$$

$$\rightarrow \frac{\sqrt{2m\epsilon_x}}{\hbar}L = 2n_x\pi \quad (9.21)$$

$$\rightarrow \epsilon_x = \frac{1}{2m} \left(\frac{2n_x\pi\hbar}{L}\right)^2 \quad (9.22)$$

ここで n_x は任意の整数である。

自由粒子の場合、エネルギーは、運動量 p_x と

$$\epsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} \quad (9.23)$$

の関係があるので、(9.22) 式より、

$$p_x = \frac{2n_x\pi\hbar}{L} = \frac{n_x h}{L} \quad (9.24)$$

となるが、これは

$$p_x L = 0, \pm h, \pm 2h, \pm 3h, \dots \quad (9.25)$$

という飛び飛びの値を持つことを意味する。運動量を用いて書くと、波動関数は

$$\phi(x, y, z) = A' \exp\left(i\frac{p_x}{\hbar}x\right) \exp\left(i\frac{p_y}{\hbar}y\right) \exp\left(i\frac{p_z}{\hbar}z\right) \quad (9.26)$$

$$= A'' \exp\left(i\frac{2\pi n_x}{L}x\right) \exp\left(i\frac{2\pi n_y}{L}y\right) \exp\left(i\frac{2\pi n_z}{L}z\right) \quad (9.27)$$

となる。 A' 、 A'' は規格化定数である。

9.8 位相空間

位置と運動量を座標軸とする仮想的な空間、位相空間を導入する。上の結果 ((9.25) 式) は位相空間の一つの自由度 (今の場合は x 方向の自由度) の面積 h 毎に異なった量子状態が存在することを示している。同じことが y 及び z 方向の自由度に対しても言えるので、粒子数が 1 であれば体積 h^3 毎に粒子が取り得る量子状態がある。粒子数が N 個であれば、自由度は $3N$ であり、体積 h^{3N} 毎に粒子が取り得る量子状態があることになる。位相空間の次元としては $6N$ になる。

もし、巨視的なエネルギーに比較してエネルギー間隔 h が小さければ、微視的状态はほとんど連続的に分布していると考えることができる。このような場合に微視的状态数を知りたければ、粒子が取り得る位相空間 (運動量空間 \times 座標空間) での体積を求めて、それを h^{3N} で割れば良い。さらに上で述べた量子補正として、同種粒子の場合は $N!$ で割る。例えば一つの粒子が運動量 $p \sim p + dp$ 、体積 V の中に閉じ込められているとすると、この粒子の占める位相空間での体積は、まず運動量空間での球殻の体積が

$$\frac{4\pi(p+dp)^3}{3} - \frac{4\pi p^3}{3} = 4\pi p^2 dp \quad (9.28)$$

なので、位相空間の体積は、通常空間での体積 V を掛けて

$$4\pi V p^2 dp V \quad (9.29)$$

となる。従ってこの中にある量子状態の数は

$$dW = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (9.30)$$

である。同様に、 N 粒子系の場合も、 N 粒子の運動量空間での体積 ($3N$ 次元球殻の体積) V_p^N と N 個の粒子の占める体積要素 V^N を書けたものを $h^{3N} N!$ で割れば、後述するミクログカノニカル分布の計算で必要となる量子状態の数を求めることができる。

ただし、もう一つの量子補正として、量子力学固有の粒子の多重度を考慮する必要がある。例えば、電子はスピン量子数を持っており、その成分が 2 つの値を取ることができるので、量子状態の数は上のようにして計算した値の倍となる。光子の場合はスピンの値は 1 であるが、横波であるという条件から自由度が一つ減って 2 となるので、やはり 2 を掛ける必要がある。一般にこのような多重度を g とすると、

$$\text{電子 } g = 2 \quad (9.31)$$

$$\text{光子 } g = 2 \quad (9.32)$$

$$\text{スピン } S \text{ の粒子 } g = (2S + 1) \quad (9.33)$$

これらより、微視的状态の数は

$$W = g \frac{V_p^N V^N}{h^{3N} N!} \quad (9.34)$$

のように計算することができる。

9.9 キittelの教科書との関係

キittelの教科書では、p.59 に、体積 $V = L^3$ の箱の中に閉じ込められた自由粒子の波動関数として

$$\psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (9.35)$$

という形の式が書いてあり、 n_x 、 n_y 、 n_z は正の整数である、とされている。これは我々の波動関数 (9.27) 式と異なり、また我々の n_x 等が負の値も取り得ることと矛盾する。

キittelのような書き方は、オイラーの式

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (9.36)$$

を知らない初学者にはわかりやすいが、自由粒子の波動関数が、運動量の固有状態

$$p_x \phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi = \frac{2n_x \pi}{L} \phi \quad (9.37)$$

にならなければいけないという量子力学の要請を満たすことはできない。従って正しい波動関数ではない。しかし、その後の計算に波動関数自身を使うことがないので問題はない。また、 $\sin(-\theta) = -\sin(\theta)$ なので、確かにキittelの波動関数では $-n_x$ と n_x の状態は独立ではないが、 $\exp(-i\theta)$ と $\exp(i\theta)$ は独立なので、我々の場合は n_x 等は負の値をとっても良い。

またキittelの波動関数の位相因子には2がかかっていない。これは1自由度当たり $h/2$ の面積毎に量子状態が存在することを意味する。従って3次元であれば、位相空間の面積を $h^3/2^3$ で割った値だけの状態数が存在する。これは我々の値の $2^3 = 8$ 倍の値を与える。しかし、キittelの取り方では状態数を計算する際、 n_x 、 n_y 、 n_z が正の値、すなわち第一象限に限るために最後に全体を8で割る(例えばp.75の(17)式)。これによって先ほどの因子8が完全にキャンセルして我々のやり方で計算した量子状態数と全く同じになる。いずれにせよ、状態和(分配関数)等の計算は、どちらでやっても同じ結果になる。位相空間の体積を計算して h^{3N} で割るというやりの方が素直なので、我々はそのやり方を採用する。

9.10 一粒子の状態数

一粒子の状態数

$$dW = g \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (9.38)$$

をエネルギーの関数として計算しておく。ここで一粒子のエネルギーを ϵ とし、二つの場合を考える。

9.10.1 非相対論的粒子

この場合、

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (9.39)$$

なので、

$$p^2 = 2m\epsilon \quad (9.40)$$

$$dp = \frac{2m}{2p}d\epsilon = \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}d\epsilon \quad (9.41)$$

$$p^2 dp = \sqrt{2\epsilon m^3}d\epsilon \quad (9.42)$$

従って

$$dW = g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad (9.43)$$

9.10.2 相対論的粒子

この場合は

$$\epsilon = pc \quad (9.44)$$

なので

$$p^2 = \frac{\epsilon^2}{c^2} \quad (9.45)$$

$$dp = \frac{d\epsilon}{c} \quad (9.46)$$

これより、

$$dW = g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \epsilon^2 d\epsilon \quad (9.47)$$

となる。

9.11 演習問題

1. オイラーの公式 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ を証明せよ
2. 量子力学では、運動量は演算子 $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ で与えられる。本章で用いた波動関数が正しい運動量を与えることを示せ
3. 運動エネルギー $E = \frac{p^2}{2m}$ を波長を用いて表せ
4. 波長を運動エネルギーを用いて表せ。この波長をドブロイ波長と言う。

第10章 統計力学の基礎

これまで学んだ熱力学の特徴は、熱力学の第一及び第二法則を基礎として、あとは論理的に結果を導き出して来たことである。この二つの法則は第一種、第二種の永久機関を否定しているもので、これはまず間違いなく正しいとして、全体の理論がそれに立脚している。従って、理論の結果が実験と合わないことが導かれる場合には、さかのぼってどちらかの永久機関が可能となるので、理論結果が正しいことは疑いが無いと考えられる。このように熱力学は誰しもが納得できる事実を公理として成り立っている。しかし、欠点もあり、具体的な物質の比熱の値を導くことも、状態方程式を導くこともできない。これらの性質が知られた物質に対して、熱力学の理論を適用するとどうなるかという立場が取られる。

これから学ぶ統計力学では、物質が多数の分子から成り立つことを前提とし、これらの分子が古典力学又は量子力学に従うものとして、互いに力を及ぼし合って運動するときどのような性質を表すかを研究する。それによって熱力学では導くことのできなかった個々の物質の性質や状態方程式を導くことが可能になる。

熱力学から統計力学に移行するに際して、ボルツマンのエントロピーの導入と、3つの仮定、すなわち

1. ボルツマンのエントロピーが熱力学のエントロピーと等価である
2. 等重率の仮定
3. エルゴード仮説

が必要になる。基礎統計力学ではこれらの仮定の正当化に多大な労力が払われる。しかし、それをいくら学んでも統計力学を使いこなせるようになるわけではないので、ここでは簡単にここではこれらの用語の意味と、統計力学で用いられる異なる統計集合およびそれらと熱力学との関係を説明するに止める。

10.1 ボルツマンのエントロピー

これまで学んできた熱力学と統計力学を結び付けるのがエントロピーである。そこで、今後はエントロピーが基本的物理量であるという立場に立つことにする。

元々、内部エネルギー U が

$$U = TS - pV + \mu N \quad (10.1)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (10.2)$$

という形で与えられていたので、エントロピーは

$$S = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N) \quad (10.3)$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN) \quad (10.4)$$

である。これが基本法則とすると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (10.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (10.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (10.7)$$

である。これらを温度、圧力、化学ポテンシャルの定義とする。

統計力学では、ボルツマンによって、エントロピーが

$$S = k_B \ln W(U, V, N) \quad (10.8)$$

のように与えられる。ここで k_B はボルツマン定数である。これをボルツマンのエントロピーと言い、熱力学で出てきたエントロピーをクラウジウスのエントロピーと言う。

$W(U, V, N)$ は、 (U, V, N) が指定された条件を満たすことができる微視的状態の数である。しかし、一般にエネルギーを一つの値に指定するのは都合が悪いため、エネルギーが U における状態密度 $\Omega(U, V, N)$ を考えて、エネルギーが U から $U + dU$ の間にある状態数 $\Omega(U, V, N)dU$ を状態数と考えて、

$$S = k_B \ln \Omega(U, V, N)dU \quad (10.9)$$

とする。また、統計力学では、内部エネルギー U のことを E と書くのが普通である。従ってボルツマンのエントロピーは

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)dE \quad (10.10)$$

となる。これが統計力学の出発点である。エネルギー、体積、粒子数を指定するこのような集合を小正準集合、またはミクロカノニカル分布と言う。

統計力学の基本的仮定の一つは、ボルツマンのエントロピーがクラウジウスのエントロピーに等しいというものである。そこで以下これを認めて理論を構築し、その結果がこれまで熱力学で導いてきた（従って巨視的な物体の性質を説明できる）理論と矛盾が無いことを確かめる。一度それが確かめられたら、熱力学との対応が付かない問題についても、統計力学の予言が正しいことを期待して良いであろうし、実際そうであることがわかっている。

10.2 等重率の仮定

N 個の粒子が持つ運動量 p と位置 q を座標軸とするような $6N$ 次元の空間を考える。このような多次元の空間を位相空間と呼ぶ。この中の一点一点は、全ての粒子の状態を一意的に指定したもの、つまり微視的状态を表している。位相空間の中で、粒子のエネルギーの和が一定という条件をつけると、それを満たす点の集合は、位相空間内で一つの曲面となる。それを Γ と書く。時間ゼロで粒子集合のエネルギー $(E, E + dE)$ を決めてその運動を追っていくと、その軌跡はこの曲面に沿った曲線になる。そして十分長い時間経つと、この曲線は曲面上の全ての点 (= 微視的状态) を等しい確率で通過すると考えることができる。このように、指定されたエネルギーを持つ全ての微視的状态が等しい確率で実現されると仮定することを等重率の仮定と言う。等重率の仮定によれば、微視的状态のひとつ一つが実現される確率が等しいので、微視的状态の数が多ければ多いほど、実現される確率が高くなる。そこで $(E \sim E + dE, V, N)$ を決めて、その中にある微視的状态の数を数え上げていけば良いことになる。そしてエントロピーは (10.10) 式で求めることができる。後は熱力学で求めた式を全部使えることになる。

10.3 エルゴード仮説

上で定義した等重率の仮定は、十分に時間をかければ全ての微視的状态が同じ確率で実現するというもので、時間平均を取ることを念頭に置いている。これに対して同じ熱力学的状態をたくさん用意してきてそれらの平均を取ることでいろいろな量を求めるという考え方もある。これは集合平均の考え方である。統計力学の基本的仮定の一つとして、時間平均 = 集合平均がある。これは、実際の計算は時間平均ではなくて集合平均で行った方が容易だからである。時間平均をしないといけなくすると莫大な数の粒子の系の時間発展を追わないといけなくなって計算が実質的に不可能である。これに対し集合平均はより容易である。

10.4 小正準集合 (ミクロカノニカル分布)

巨視的孤立系のエネルギー E 、体積 V 、粒子数 N を指定して行う統計力学的扱いを小正準集合 (ミクロカノニカル集合) の理論と言う。ミクロカノニカル集合の従う確率分布をミクロカノニカル分布と言う。

ミクロカノニカル集合の計算では、エントロピーを計算するために、与えられたエネルギーを与えることのできる微視的状态の数を数えることが主な仕事となる。一般にこれが困難なため、この後に示すようないろいろな集合を導入する。

10.5 正準集合 (カノニカル分布)

温度 T の熱浴と接している系を考える。系 + 熱浴が孤立系であるとして、この全体のエネルギーを E_T 、粒子数を N_T 、体積を V_T とする。また、微視的状态密度を $\Omega_T(E_T, N_T, V_T)$ とする。系に関する量には下添え字を付けず、熱浴に関する量は下添え字 b を付けて表すことにする。

まず、系と熱浴の相互作用が熱の交換のみである場合を考える (つまり、系の粒子数や体積は変化しない)。この時、系が持つエネルギーを E とすると、熱浴の持つエネルギーは $E_T - E$ である。エントロピーは示量変数なので、全体 (系 + 熱浴) のエントロピー S_T は系のエントロピー $S = k_B \ln \Omega(E) dE$ と熱浴のエントロピー S_b の和であり、熱平衡ではそれが極大となっている: $dS_T = 0$

$$S_T(E_T) = S(E) + S_b(E_T - E) = S(E) + S_b(E_T) - \frac{\partial S_b}{\partial E} E \quad (10.11)$$

$$= k_B \ln \Omega(E) dE + S_b(E_T) - \frac{E}{T} \quad (10.12)$$

$$= k_B \ln \left[\Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \right] + S_b(E_T) \quad (10.13)$$

である。ここで、 S_b をテーラー展開し一次の項までを取り、関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いた。これより、全エントロピーのエネルギー E への依存性は、全て

$$S' = k_B \ln \left[\Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \right] = k_B \ln \left[\Omega(E) e^{-\beta E} dE \right] \quad (10.14)$$

$$\text{ただし } \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (10.15)$$

に含まれていて、熱平衡では $dS_T = 0$ のため、この項が極大となる ($S_T(E_T)$ も $S_b(E_T)$ も定数)。これは、熱平衡において着目する系がエネルギー $E \sim E + dE$ を有する場合の数は $\Omega(E) dE$ で、その一つ一つが重み $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ を持つことを表している。すなわち、系がエネルギー $E \sim E + dE$ にある一つの状態にある確率が $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ に比例する。この因子をボルツマン因子と呼ぶ。この系がエネルギー $E \sim E + dE$ を有する確率は

$$P(E) dE = Z^{-1} \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (10.16)$$

である。ここで、 Z は規格化定数で

$$Z \equiv \int \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (10.17)$$

これを状態和または分配関数と言う。粒子数と体積が一定の系がエネルギー E の一つの状態にある確率が $e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$ で与えられるような集合を正準集合、またはカノニカル分布と言う。

Z は積分で表されているが、被積分関数はエネルギーと共に急激に増加する関数 Ω と、急激に減少するボルツマン因子の積で表されている。従って被積分関数は、ある値 E^* で鋭いピークとなる関数である。そこで、積分を、このピークでの値と幅の積で置き換えることにし (最大項の方法) E^* を改めて E と書くと

$$Z = \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (10.18)$$

と書くことができる。これより

$$-k_B T \ln Z = k_B T \ln \left[\Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \right] = -k_B T \left[\ln \Omega(E) dE - \frac{E}{k_B T} \right] \quad (10.19)$$

$$= E - TS \quad (10.20)$$

となる。ところで、以前、熱力学でヘルムホルツの自由エネルギー F を

$$F = U - TS \quad (10.21)$$

と定義したが、上の式は同じ形になっている ($E \equiv U$)。従って

$$F = -k_B T \ln Z \quad (10.22)$$

となって、状態和を用いてヘルムホルツの自由エネルギーを計算できる。言い換えると、ヘルムホルツの自由エネルギーはカノニカル分布と密接に関係している。

10.6 大正準集合 (グランドカノニカル分布)

正準集合の理論と同様に、熱浴と接している系が、熱と粒子を交換できるとする。上と同様に、着目している系のエネルギーが E で粒子数が N の場合、全体のエントロピーは

$$S_T(E_T, N_T) = S(E, N) + S_b(E_T - E, N_T - N) \quad (10.23)$$

$$= S(E, N) + S_b(E_T, N_T) - \left(\frac{\partial S_b}{\partial E} \right)_{N,V} E - \left(\frac{\partial S_b}{\partial N} \right)_{E,V} N \quad (10.24)$$

$$= k_B \ln \Omega(E, N) dE + S_b(E_T, N_T) - \frac{E}{T} + \frac{\mu N}{T} \quad (10.25)$$

$$= k_B \ln \left[\Omega(E, N) dE e^{-\frac{E - \mu N}{k_B T}} \right] + S_b(E_T, N_T) \quad (10.26)$$

これより、エントロピーの E 、 N への依存性は、全て

$$S'(E, N) = k_B \ln \left[\Omega(E, N) e^{-\frac{E - \mu N}{k_B T}} dE \right] \quad (10.27)$$

に含まれている。従って確率分布は

$$P(E, N) dE = \Xi^{-1} \Omega(E, N) e^{-\frac{E - \mu N}{k_B T}} dE \quad (10.28)$$

で、規格化定数

$$\Xi = \int \sum_N \Omega(E, N) e^{-\frac{E - \mu N}{k_B T}} dE \quad (10.29)$$

は、大分配関数と呼ばれる。カノニカル分布の場合と同様に最大項の方法を用いると

$$-k_B T \ln \Xi = -k_B T \ln \left[\Omega(E, N) dE e^{-\frac{E - \mu N}{k_B T}} \right] = E - TS - \mu N = J \quad (10.30)$$

ここで、 J は以前グランドポテンシャルと呼んだ熱力学ポテンシャルの一つである。従って、

$$J = -pV = -k_B T \ln \Xi \quad (10.31)$$

因子

$$e^{-\frac{E-\mu N}{k_B T}} \quad (10.32)$$

をギブス因子と呼ぶ。

10.7 拡張されたカノニカル分布

着目している系が熱浴と熱及び仕事のやりとりをする場合を考える。仕事のやりとりとは体積が変化することを意味するので、 $S(E, V) = k_B \ln \Omega(E, V) dE dV$ として

$$S_T(E_T, V_T) = S(E, V) + S_b(E_T - E, V_T - V) \quad (10.33)$$

$$= S(E, V) + S_b(E_T, V_T) - \left(\frac{\partial S_b}{\partial E} \right)_{N, V} E - \left(\frac{\partial S_b}{\partial V} \right)_{E, N} V \quad (10.34)$$

$$= k_B \ln \Omega(E, V) dE dV + S_b(E_T, V_T) - \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} \quad (10.35)$$

$$= k_B \ln \left[\Omega(E, V) e^{-\frac{E+pV}{k_B T}} dE dV \right] + S_b(E_T, V_T) \quad (10.36)$$

これより、確率分布は

$$P(E, V) dE = Y^{-1} \Omega(E, V) e^{-\frac{E+pV}{k_B T}} dE dV \quad (10.37)$$

規格化定数

$$Y = \int \Omega(E, V) e^{-\frac{E+pV}{k_B T}} dE dV \quad (10.38)$$

最大項の方法を用いると

$$-k_B T \ln Y = -k_B T \left[\Omega(E, V) e^{-\frac{E+pV}{k_B T}} dE dV \right] = E - ST + pV = G \quad (10.39)$$

ここで G はギブスの自由エネルギーである。すなわち

$$G = -k_B T \ln Y \quad (10.40)$$

10.8 統計力学量と熱力学量の関係

以上の結果を表 10.8.0-1 にまとめる。

10.9 シャノンの情報エントロピー

カノニカル集団において、次の量を考える：

$$A = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (10.41)$$

統計集合	自由エネルギーとの関係	状態和
ミクロカノニカル分布	$S = k_B \ln \Omega(E) dE$	
カノニカル分布	$F = U - TS = -k_B T \ln Z$	$Z \equiv \int \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$
グランドカノニカル分布	$J = F - \mu N = -k_B T \ln \Xi$	$\Xi = \sum_N \int \Omega(E, N) e^{-\frac{E - \mu N}{k_B T}} dE$
拡張されたカノニカル分布	$G = F + pV = -k_B T \ln Y$	$Y = \int \Omega(E, V) e^{-\frac{E + pV}{k_B T}} dE dV$

表 10.8.0-1: 統計力学と熱力学の関係

ここで p_i は、状態 i が実現される確率で、

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (10.42)$$

である。ただし Z は状態和、 $\beta = 1/(k_B T)$ である。これを代入すると

$$A = -k_B \sum_i p_i (\beta E_i + \ln Z) \quad (10.43)$$

$$= \frac{E}{T} + k_B \ln Z \quad (10.44)$$

となる。 E は平均エネルギーである：

$$E \equiv \sum_i p_i E_i \quad (10.45)$$

ここで、ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = -k_B T \ln Z = E - TS \quad (10.46)$$

を考慮すると、

$$A = \frac{E - F}{T} \quad (10.47)$$

となり、

$$A = S \quad (10.48)$$

である。すなわち

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (10.49)$$

となる。エントロピーのこの表式をシャノン・ボルツマンの式、またはシャノンの情報エントロピーといい、情報理論で良く用いられる。

10.10 量子力学との関係

これまで、系のエネルギーは全て連続的であると考えてきた。しかし、量子力学では束縛状態のエネルギーは離散的であり、その和である系全体のエネルギーも離散的になる。従って、これまで考えてきた積分

$$\int \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \dots dE \quad (10.50)$$

のような量は、本来は

$$\sum_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \dots \quad (10.51)$$

のように置き換えられる。ここで s は系のすべての状態に渡る和を表す。

カノニカル分布におけるエネルギーの平均値は

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\sum_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}}} \sum_s E_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (10.52)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (10.53)$$

$$= -\frac{d}{d(k_B T)^{-1}} \ln Z \quad (10.54)$$

$$= -k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln Z \quad (10.55)$$

となり、状態和を用いて計算することができる。

10.11 なぜいろいろな統計集合を考える必要があるのか

相互作用の無い N 個の同種粒子が一つの箱の中に詰まっている状態を考える。この時、全系のエネルギーは、

$$E = E_\alpha^1 + E_\beta^2 + \dots \quad (10.56)$$

のように書ける。ここで下添え字 α 、 β は一つの粒子が取り得る量子状態を表し、上添え字は粒子の番号を表す。この場合の状態和は

$$Z = \sum_{\alpha, \beta, \dots} e^{-\frac{E_\alpha^1 + E_\beta^2 + \dots}{k_B T}} \quad (10.57)$$

$$= \sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha^1}{k_B T}} \sum_\beta e^{-\frac{E_\beta^2}{k_B T}} \dots \quad (10.58)$$

$$= Z_1 Z_2 \dots \quad (10.59)$$

$$= Z_1^N \quad (10.60)$$

のように、各粒子の状態和の積になる。最後の Z_1 は任意の一粒の状態和であることを意味する。ただし量子力学では同種粒子を区別することができないため、この数え方ではどの粒子を粒子 1 と考え、どの粒子を粒子 2 と考えるか... という数え方の場合の数 $N!$ 回だけ状態を数えすぎている。従って同種多粒子系の正しい状態和は

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (10.61)$$

である。これよりカノニカル分布の計算をする際は、一粒子に対する状態和を求めて、それを N 乗し $N!$ で割ればよい。これは N 粒子系の全エネルギーを指定して状態の数を数えなければいけないマイクロカノニカル分布の計算に比べてずっと計算が簡単

である。その代償として、カノニカル分布ではエネルギーが揺らぎを持つことになるが、上で説明したように、粒子数が多ければその揺らぎの幅は平均値に比べてずっと小さい。グランドカノニカル分布では、さらに粒子数も指定する必要が無く、カノニカル分布よりも計算が容易になる（ただしエネルギーも粒子数も揺らぎを持つ。ただし相対偏差は小さい）。これがカノニカル分布やグランドカノニカル分布を導入する理由である。

10.12 演習問題

1. エントロピーの相加性を用いて、温度 T の熱浴と熱のやりとりをできる系がエネルギー E を有する確率を表す式を求めよ
2. カノニカル分布における平均エネルギーを状態和を用いて表せ

第11章 古典的理想気体の統計力学

この章では、理想気体を古典的に扱う。古典的であるとは、同種フェルミ粒子、ボーズ粒子の持つ性質を考慮しないという意味である。大ざっぱに言って、密度が非常に薄い場合、または温度が高い場合にはこのような扱いが許される。古典的扱いではスピンも無視するので、多重度 $g = 1$ とする。なお、以下では、特に断らない場合もスターリングの公式

$$\ln N! = N \ln N - 1 \quad (11.1)$$

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (11.2)$$

を用いる。

11.1 ミクロカノニカル分布

まず、ミクロカノニカル分布に基づいて理想気体の統計力学的性質の計算を行う。

11.1.1 微視的状態数、状態密度

N 粒子系の運動量の和を p とすると、(14.69) 式より、 $p = \sqrt{2mE}$ を半径とする $3N$ 次元の運動量空間の体積は

$$v_{3N} = \left(\frac{4\pi e m E}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (11.3)$$

となる。これを運動量で表すと、

$$v_{3N} = \left(\frac{2\pi e p^2}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (11.4)$$

従って、 $p \sim p + dp$ の間の運動量空間の球殻の体積は

$$V_p(p \sim p + dp) = \left(\frac{2\pi e (p + dp)^2}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} - \left(\frac{2\pi e p^2}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (11.5)$$

$$= \left(\frac{2\pi e}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} [(p + dp)^{3N} - p^{3N}] \quad (11.6)$$

$$= \left(\frac{2\pi e}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} 3N p^{3N-1} dp \quad (11.7)$$

$$(11.8)$$

これより微視的状態数は

$$dW = \frac{V_p V^N}{N! h^{3N}} \quad (11.9)$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} 3N p^{3N-1} dp V^N \quad (11.10)$$

$$= \left(\frac{e}{h^3 N} \right)^N \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} 3N p^{3N-1} dp V^N \quad (11.11)$$

$$= 3N \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{e}{h^3} \right)^N \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} dE \quad (11.12)$$

$$= 3N \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} dE \quad (11.13)$$

$$\equiv \Omega(E) dE \quad (11.14)$$

となる。微視的状態密度 $\Omega(E)$ は

$$\Omega(E) = \frac{dW(E)}{dE} \quad (11.15)$$

で定義されるので、理想気体の場合は、

$$\Omega(E) = 3N \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} \quad (11.16)$$

である。

11.1.2 エントロピー

ボルツマンのエントロピーは

$$S = k_B \ln \Omega dE \quad (11.17)$$

$$= k_B \ln \left[3N \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} dE \right] \quad (11.18)$$

$$= k_B N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] + k_B \ln(3N dE) \quad (11.19)$$

$$= k_B N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (11.20)$$

となる。ただし、 N が非常に大きいものとして、 N に比べて $\ln N$ や $\ln 3$ 、 dE の項を無視した。

この表式から、エネルギーと粒子数が一定のまま体積を倍にするとエントロピーは

$$dS = 3N \ln 2 \quad (11.21)$$

だけ増加する。従って体積 $2V$ の箱の中にある粒子は箱いっぱいに広がった方が体積 V の中に局在するよりも確率が高い。

11.1.3 熱力学量の計算

エントロピーが得られたので、熱力学量を計算する。

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (11.22)$$

$$= \frac{3k_B N}{2E} \quad (11.23)$$

$$\rightarrow T = \frac{2E}{3k_B N} \quad (11.24)$$

$$(11.25)$$

となる。また、一粒子あたりの平均エネルギーは

$$\frac{E}{N} = \frac{3k_B T}{2} \quad (11.26)$$

となる。これより理想気体のエネルギーが体積によらず温度のみの関数であるというジュールの法則を導くことができた。また、これより理想気体一粒子の一自由度あたり $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーを持つことがわかる。これをエネルギーの等分配則と言う。

次に圧力を求める。圧力は

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (11.27)$$

$$= \frac{k_B N}{V} \quad (11.28)$$

$$\rightarrow pV = Nk_B T \quad (11.29)$$

となり、理想気体の状態方程式を導くことができる。

化学ポテンシャルは

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (11.30)$$

$$= \frac{5k_B}{2} - k_B \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (11.31)$$

$$= -k_B \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right] \quad (11.32)$$

$$= -k_B \ln \left[\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (11.33)$$

$$\rightarrow \mu = -\frac{2E}{3N} \ln \left[\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (11.34)$$

11.2 カノニカル分布

11.2.1 状態和

1 粒子の状態和は、(9.38) 式の一粒子の状態数 \times ボルツマン因子を積分して

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-p^2/(2m)} dW \quad (11.35)$$

$$= g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \quad (11.36)$$

$$= g \frac{4\pi V}{h^3} \frac{1}{4} \sqrt{\pi (2mk_B T)^{3/2}} \quad (11.37)$$

$$= gV \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (11.38)$$

$$= gV \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (11.39)$$

となる。ただし $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ である。また数学の補足で説明してあるガウス積分の公式を用いた。さらに理想気体のスピンを無視すると $g = 1$ なので

$$Z_1 = \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V \quad (11.40)$$

となって、 Kittel の p.59 (62) 式と一致する。Kittel では、上の式のうち、

$$\left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \equiv n_Q \quad (11.41)$$

として、量子濃度と呼んでいる。

N 粒子の分配関数は、一粒子の分配関数の積を $N!$ で割ったものなので

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} V^N \quad (11.42)$$

となる。

11.2.2 ヘルムホルツの自由エネルギー

ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln Z_N \quad (11.43)$$

$$= -k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} V^N \right] \quad (11.44)$$

$$= -k_B T \left\{ -N \ln N + N + \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} V^N \right] \right\} \quad (11.45)$$

$$= -k_B T N \left\{ 1 + \ln \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \right\} \quad (11.46)$$

これは Kittel の p.62 (71) 式と同じである。

11.2.3 エントロピー

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (11.47)$$

$$= k_B N \left\{ 1 + \ln \left[\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \right\} + \frac{3}{2} k_B N \quad (11.48)$$

$$= k_B N \left[\ln(n_Q V/N) + \frac{5}{2} \right] \quad (11.49)$$

$$= k_B N \left[\ln \left(\frac{n_Q}{n} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (11.50)$$

ただし $n = N/V$ は粒子密度である。エントロピーのこの式をサックル・テトロードの式と言う。

11.2.4 エネルギー

$$E = F + TS \quad (11.51)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \quad (11.52)$$

となり、再びジュールの法則とエネルギー等分配則が導かれる。

11.2.5 圧力

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{k_B T N}{V} \quad (11.53)$$

これより、再び理想気体の状態方程式

$$pV = N k_B T \quad (11.54)$$

が得られる。

以上のことから、ミクロカノニカル分布を用いても、カノニカル分布を用いても同じ熱力学的関係式が得られることがわかった。熱力学では状態方程式は経験則として認めるしかなかったが、統計力学では状態方程式を導くことができ、熱力学の法則に対する微視的基礎づけを与えることができる。

また、ミクロカノニカル分布の計算では $3N$ 次元の球の体積を計算することが必要であったが、カノニカル分布では通常の3次元球の計算で済ませることができ、計算ははるかに容易である。平均値の関係式を議論する限り、どのような分布を用いても同じ結果が得られるので、計算に便利な分布を用いれば良い。

11.3 理想気体の速度分布則

理想気体の状態数を速度で表すと

$$dW = \frac{4\pi V p^2}{h^3} dp = \frac{4\pi V m^3 v^2}{h^3} dv \quad (11.55)$$

また、温度 T のボルツマン因子は

$$B = e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (11.56)$$

である。従って、理想気体が速度 v を持つ確率は

$$P(v)dv = Z^{-1} \frac{4\pi V m^3 v^2}{h^3} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (11.57)$$

となるはずである。ここで Z は状態和で、

$$Z = \int_0^\infty \frac{4\pi V m^3 v^2}{h^3} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (11.58)$$

$$= \frac{4\pi V m^3}{h^3} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (11.59)$$

$$= \frac{4\pi V m^3}{h^3} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2} \quad (11.60)$$

これより

$$P(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \quad (11.61)$$

となる。これをマクスウエル・ボルツマンの速度分布則、あるいはマクスウエル分布、ボルツマン分布と言う。これは一粒子の速度分布なので、 N 粒子であれば N を掛ければ速度が $v \sim v + dv$ の範囲にある粒子数が求められる。デカルト座標系での分布則にするには

$$v^2 dv = \frac{1}{4\pi} dv_x dv_y dv_z \quad (11.62)$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (11.63)$$

$$(11.64)$$

の関係を代入すると、

$$P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (11.65)$$

となる。これらを運動量で表すと $v = \frac{p}{m}$ を用いて

$$P(p) dp = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2mk_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} p^2 dp \quad (11.66)$$

$$P(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \left(\frac{1}{2m\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z \quad (11.67)$$

である。これらはいずれも一粒子の分布則で、これらもマクスウエル分布と呼ばれる。

11.4 演習問題

1. ミクロカノニカル分布における理想気体のエントロピーは

$$S = k_B N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (11.68)$$

で与えられる。これより、

- 温度とエネルギーの関係を求めよ。
- 圧力及び状態方程式を求めよ
- 化学ポテンシャルを (E, V, N) の関数として求めよ
- ジュールの法則、理想気体の状態方程式を導け
- 体積が倍になった場合、エントロピーは増加するか？その増分を求めよ。
- 温度の異なる同種の理想気体が断熱壁で囲まれた状態で接しているとする。それぞれの体積を V 、粒子数を N とし、温度をそれぞれ T_1 、 T_2 とする。この二つを仕切っている断熱壁を熱を透過させる壁に置き換えると、両側の気体の温度は等しく、 $\frac{T_1+T_2}{2}$ となるはずである。これを証明せよ。またその時のエントロピーの増加を求めよ。

2. 理想気体に対して

$$E = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right] \quad (11.69)$$

に従って内部エネルギーを求め、 $\frac{3}{2} N k_B T$ に等しいことを示せ。

- (11.65) 式を用いて、1 自由度当たりのエネルギーの平均値が $\frac{1}{2} k_B T$ に等しいこと（エネルギー等分配則）を示せ。
- マクスウエル・ボルツマンの速度分布則を運動エネルギーの関数として表せ。

第12章 理想量子気体の統計力学

ここでは理想気体がボーズ粒子であるか、フェルミ粒子であるかに従ってどのような違いが現れるかを考察する。

12.1 非相対論的フェルミ粒子

12.1.1 フェルミエネルギー

同種フェルミ粒子多体系では、粒子は最低エネルギー状態から順に詰まっていき、最終的にある最高エネルギーの準位（これをフェルミエネルギー ϵ_F という）までが占められる。これらの準位に詰まっている粒子を全て足すと全粒子数 N に等しいはずなので、条件

$$N = \int_0^{\epsilon_F} dW \quad (12.1)$$

$$= g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad (12.2)$$

$$= g \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} \quad (12.3)$$

が成立する。これより、

$$\epsilon_F = \left[\frac{3}{2} \frac{h^3}{2g\pi V (2m)^{3/2}} N \right]^{2/3} \quad (12.4)$$

$$= \left[\frac{3}{2} \frac{(2\pi\hbar)^3}{2g\pi V (2m)^{3/2}} N \right]^{2/3} \quad (12.5)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{3}{2} \frac{(2\pi)^3 N}{2g\pi V} \right]^{2/3} \quad (12.6)$$

電子、中性子や陽子では $g = 2$ なので、

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{3}{2} \frac{(2\pi)^3 N}{4\pi V} \right]^{2/3} \quad (12.7)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (12.8)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (12.9)$$

これは Kittel の p.152 (7) 式と等しい。ただし $n = \frac{N}{V}$ は粒子密度である。

12.1.2 粒子の平均数

量子状態 s におけるギブス因子は

$$e^{-\frac{n_s(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}} \quad (12.10)$$

である。ここで n_s は状態 s に存在する粒子の数で、フェルミ粒子では0または1の値しか取らない。従ってこの状態にある粒子の平均数は

$$f_{FD}(\epsilon) \equiv \langle n_s \rangle = \frac{0 \cdot 1 + 1 \cdot e^{-\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}}} \quad (12.11)$$

$$= \frac{e^{-\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}}} \quad (12.12)$$

$$= \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (12.13)$$

これは状態 s が占有されている確率を表す。この分布をフェルミ・ディラック分布関数と言う。

12.1.3 状態和

状態和は

$$\Xi = \sum_s \left(1 + e^{-\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}} \right) \quad (12.14)$$

$$= \int_0^\infty \Omega(\epsilon) \left(1 + e^{-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} \right) d\epsilon \quad (12.15)$$

である。

12.2 非相対論的ボーズ粒子

ボーズ粒子では任意の状態を占める粒子数に制限がないので、この状態における状態和は

$$\Xi_s = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{n_s(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}} \quad (12.16)$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\frac{(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}}} \quad (12.17)$$

である。この軌道の平均占有数は

$$f_{BE}(\epsilon) \equiv \langle n_s \rangle = \Xi_s^{-1} \sum_{s=0}^{\infty} n_s e^{-\frac{n_s(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}} \quad (12.18)$$

$$= k_B T \Xi_s^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{n_s(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}} \quad (12.19)$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_s \quad (12.20)$$

$$= \frac{e^{-\frac{(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}}} \quad (12.21)$$

$$= \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}} - 1} \quad (12.22)$$

これをボーズ・アインシュタイン分布関数と言う。

12.2.1 状態和

全体の状態和は

$$\Xi = \sum_s \Xi_s \quad (12.23)$$

$$= \sum_s \frac{1}{1 - e^{-\frac{(\epsilon_s - \mu)}{k_B T}}} \quad (12.24)$$

$$= \int_0^{\infty} \Omega(\epsilon) \frac{1}{1 - e^{-\frac{(\epsilon - \mu)}{k_B T}}} d\epsilon \quad (12.25)$$

となる。

第13章 熱力学の数学的基礎

13.1 目的

熱力学では微分形で書かれた多くの式が出てくる。例えば、これから習うように内部エネルギー U やいろいろな熱力学的ポテンシャル (自由エネルギー) の “ 全微分 ” は以下のように書かれる :

$$\text{内部エネルギー} : dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (13.1)$$

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー} : dF = -SdT - pdV + \mu dV \quad (13.2)$$

$$\text{ギブスの自由エネルギー} : dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (13.3)$$

$$\text{グランドポテンシャル} : dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (13.4)$$

$$\text{エンタルピー} : dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (13.5)$$

また、実験的に測定可能な量が以下のように “ 状態量 ” の偏微分で表される :

$$\text{定圧膨張率} : \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (13.6)$$

$$\text{等温圧縮率} : \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (13.7)$$

$$\text{圧力係数} : \gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (13.8)$$

$$\text{定積比熱} : C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (13.9)$$

$$\text{定圧比熱} : C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (13.10)$$

ただし、 T は温度、 S はエントロピー、 p は圧力、 V は体積、 N は考えている系の中にある粒子数、 μ は化学ポテンシャルで、全て考えている系が熱平衡状態にある場合からの微少なずれ (準静過程) を想定している。熱力学では、これらの量の間の関係を調べたり、測定不可能な量を測定可能な量を用いて表すために多くの微分、偏微分の関係式が出て来る。最初は面食らうが、その理由はここに書いた通りである。そこで、まず偏微分や全微分の意味、それらの数学的性質をしっかりと理解しておくことが必要になる。

実は、この章には熱力学のエッセンスが全て入っている。他の章はそれに物理的内容を当てはめてわかりやすい形で説明し直したのと言って良い。従って、どうも他の章を読んでもしっくり来ない人は、本章をしっかりと学んでください。

13.2 偏微分

1変数の関数 $u = f(x)$ が与えられた時、「 x を少し変化させた時の関数値の変化率の極限」

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (13.11)$$

のことを、「 x についての微分」と言い、以下のような記号で書く：

$$\frac{df}{dx}, \quad \frac{du}{dx}, \quad f'(x) \quad (13.12)$$

これを多変数の場合に拡張する。多変数の関数（簡単のため2変数で説明する）

$$u = f(x, y) \quad (13.13)$$

があるとする。この時、 y を定数と見なして f を x の関数として扱い、「 f の x についての微分」を定義して、それを偏微分と言う。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y) - f(x, y)}{h} \quad \left(\text{これを } \frac{\partial u}{\partial x} \text{ や } f_x(x, y) \text{ と書く} \right) \quad (13.14)$$

y についての微分も同様に定義される。1変数の関数の微分係数が関数グラフの勾配を表したように、 $(\partial f/\partial x, \partial f/\partial y)$ は、等高線が $f(x, y) = \text{一定}$ で与えられる地形の最大傾斜の方向と勾配、すなわち勾配ベクトルを表す。3変数以上でも同様である。記号 ∂ はデルと読む。

次に高階微分を定義する。 $\partial f/\partial x$ も (x, y) の関数だから、さらにこの関数の「 x についての微分」や「 y についての微分」を定義することができる。これらを

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad (13.15)$$

のように書く。 $f(x, y)$ が普通関数であれば微分の順番は重要でなく、

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (13.16)$$

の関係があるので、分母に書く変数の順番を気にする必要は無い。

13.3 微分形

微分形とは、「微小な量の間線の関係」のことである。 x の関数 $u = f(x)$ が与えられた時、微係数の定義

$$\frac{\partial u}{\partial x} = f'(x) \quad (13.17)$$

を

$$du = f'(x)dx \quad (13.18)$$

のように書き、 u と x の関係を微分形で書いたと言う。「 du 」や「 dx 」は微小量で、これらも微分と呼ばれ、最終的には無限小にする。従って上のように書く場合、2次や3次...の項を気にしなくても良い。熱力学では常にそのような極限をとると約束するので、

$$f(x + dx) = f(x) + f'(x)dx \quad (13.19)$$

も厳密な等式であると見なす。なお、以下のように導関数の諸公式はそのまま適用される：

$$d(cx) = cdx, \quad d(xy) = ydx + xdy, \quad dy = \frac{dy}{dx}dx \text{ など} \quad (13.20)$$

このような関係が重要なのは、物理では、測定は一般に「ある量を少しだけ (dx) 変化させ、その結果としての u の変化量を見る」という行為であるからである。2変数(以上)の場合には、

$$\frac{\partial u}{\partial x} \text{ は } dy = 0 \text{ と置いた時の } du \text{ と } dx \text{ の比} \quad (13.21)$$

であるから、 $u = f(x, y)$ の関数関係は微分形では下のようになる：

$$du = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy = f_x(x, y)dx + f_y(x, y)dy \quad (13.22)$$

13.4 全微分

この部分は以前にも一部書いた内容であるが、論理的整合性を取るためにここに再度記述する。

物理的測定により変数の間の関係が微分形で分かったとする。1変数の場合は、微分形

$$du = A(x)dx \quad (13.23)$$

の形で法則が与えられれば、かならず関数 $A(x)$ の不定積分

$$f(x) = \int^x A(x')dx' \quad (13.24)$$

が存在して、これを用いて u と x の関数関係

$$u = f(x) \quad (13.25)$$

が分かる。しかし、2変数以上の場合には事情が異なる。仮に微小量

$$du = A(x, y, \dots)dx + B(x, y, \dots)dy + \dots \quad (13.26)$$

が与えられたとしても、いつでも

$$u = f(x, y, \dots) \quad (13.27)$$

とかけると関数 $f(x, y, \dots)$ が見つかるとは限らないからである。(13.27) 式のように書ける時、 du は全微分であると言う。

$$\text{全微分の例} : xdx + ydy = d(x^2/2 + y^2/2), \quad ydx + xdy = d(xy) \quad (13.28)$$

$$\text{そうでない例} : -ydx + xdy \leftarrow \text{どうあがいても} = d(\dots) \text{の形に書けない} \quad (13.29)$$

全微分であるための必要十分条件は、(3変数以上の場合は全ての変数の組に対して)

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (13.30)$$

である。これらはいずれも $\partial^2 f / \partial x \partial y$ となるので自明である。まとめると

全微分であるとは、何かある量の微小変化の形に書けることである。

13.5 積分分母

もし、ある関数 $T(x, y, \dots)$ あって、全体をこれで割ったもの

$$\frac{du}{T} = \frac{A(x, y, \dots)}{T(x, y, \dots)} dx + \frac{B(x, y, \dots)}{T(x, y, \dots)} dy + \dots \quad (13.31)$$

が全微分になるとき、 $T(x, y, \dots)$ のことを積分分母と言う。例えば上の全微分でない例に対して

$$\frac{-ydx + xdy}{x^2 + y^2} = d \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \quad (13.32)$$

であり、全微分となる ($d \tan^{-1} x / dx = 1/(1+x^2)$ を使う)。

積分分母の存在は、熱力学では次のような重要な意味を持つ。ここではまず2変数の場合を考える。任意の関数 $A(x, y)$ 、 $B(x, y)$ を係数とする微分形

$$d'Q = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (13.33)$$

は必ずしも全微分ではないが、

$$\frac{d'Q}{T(x, y)} = \frac{A(x, y)}{T(x, y)} dx + \frac{B(x, y)}{T(x, y)} dy \quad (13.34)$$

が全微分になるような関数 $T(x, y)$ が存在する。この場合、 $d'Q = 0$ を満たす (x, y) の全体は、各点で一意的に与えられる勾配

$$\frac{dy}{dx} = \frac{A(x, y)}{B(x, y)} \quad (13.35)$$

を次々につないでいって得られる曲線を形成する。出発点を変えるといくつもの曲線が得られるが、その一つ一つを、 $S(x, y)$ という量で区別し、各曲線を異なる定数を用いて

$$S(x, y) = \text{定数} \quad (13.36)$$

と表すことにすると、この関数の微分形は

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x}dx + \frac{\partial S}{\partial y}dy = 0 \quad (13.37)$$

となる。これが $d'Q = 0$ に対応しているわけだから、両者での dy/dx を等しいおいて、

$$\frac{A(x, y)}{B(x, y)} = \frac{\frac{\partial S}{\partial x}}{\frac{\partial S}{\partial y}} \rightarrow \frac{A(x, y)}{\frac{\partial S}{\partial x}} = \frac{B(x, y)}{\frac{\partial S}{\partial y}} \quad (13.38)$$

となる。この量を $T(x, y)$ と置けば、

$$A(x, y) = T(x, y) \frac{\partial S}{\partial x} \quad (13.39)$$

$$B(x, y) = T(x, y) \frac{\partial S}{\partial y} \quad (13.40)$$

だから、次のように、 $d'Q/T$ が S の全微分で書ける：

$$\frac{d'Q}{T} = \frac{\partial S}{\partial x}dx + \frac{\partial S}{\partial y}dy = dS \quad (13.41)$$

3変数以上の場合も同様で、

$$d'Q = \sum_i A_i(x_1, x_2, \dots)dx_i = 0 \quad (13.42)$$

の条件から、

$$S(x_1, x_2, \dots) = \text{定数} \quad (13.43)$$

という関数が見つかり、定数の値は一つ一つの曲面を表している。また

$$\frac{d'Q}{T} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial x_i}dx_i = dS \quad (13.44)$$

のように書くことができる。この S をエントロピーと呼ぶ。すなわち、

エントロピーは全微分の形に書ける。

また、 $d'Q$ を、系に出入りする熱とすると、 T はクラウジウスの不等式（熱力学の第二法則）の準静的過程の場合から、温度であることが示されている。従って、

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (13.45)$$

となる。ここで dS_e は準静的過程のエントロピーであることを示す。一般の場合はクラウジウスの不等式から

$$dS \geq \frac{d'Q_{\text{一般}}}{T} \quad (13.46)$$

となる。従って、 $d'Q =$ の場合から

$$dS \geq 0 \quad (13.47)$$

と、孤立系の断熱変化でのエントロピー増大則が得られる。また、

$$dS_i \equiv dS - \frac{d'Q_{\text{一般}}}{T} \quad (13.48)$$

は系内で摩擦などで発生した不可逆的な熱に対応するエントロピーであると解釈される。

13.6 変数変換

関数 $u = f(x, y)$ が与えられている場合、 x, y のことを独立変数、 u のことを従属変数と言う。ここで $u = f(x, y)$ の独立変数 y が x と z の関数 $y(x, z)$ であれば、 u は y を介して x, z の関数である： $u = f(x, y(z)) = g(x, z)$ 。この時、 u の z についての微分は、1変数の場合と同じで

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial g}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \quad (13.49)$$

となる。これに対して x についての微分は、今や y も x の関数なので

$$\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \quad (13.50)$$

となる。これらは微分形を使えば両方同時に導くことができ、

$$du = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (13.51)$$

$$= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} \left(\frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz \right) \quad (13.52)$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} dz \quad (13.53)$$

より一目瞭然である。

熱力学では従属変数 u とその関数名 f を区別せず、 $u = u(x, y)$ のような書き方をするのが普通であるが、 $\partial f / \partial x$ や $\partial g / \partial x$ のことを単に $\partial u / \partial x$ と書いてしまうと、両辺に $\partial u / \partial x$ が現れてしまい、区別がつかなくなる。そこで、これを区別するために、「微分した変数」と「一定に保った残りの変数」の両方を明示し、

$$\text{熱力学での約束：} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_x \quad \text{あるいは} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \quad (13.54)$$

のように書く。前者は「 x と z が独立変数である場合の x についての微分」、後者は「 x と y が独立変数である場合の x についての微分」という意味である。

上で導いた関係の応用として、 u を内部エネルギー U 、 $(x, y, z) = (T, V, p)$ 等として二回使ってみると、熱力学の第一法則は、移動した熱量を $d'Q$ として $d'Q = dU + pdV$

と書けるので、

$$d'Q = dU + pdV \quad (13.55)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + pdV \quad (13.56)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (13.57)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] \quad (13.58)$$

$$= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT \quad (13.59)$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (13.60)$$

$$(13.61)$$

ここで

$$C_V \equiv \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (13.62)$$

を思い出すと

$$C_p \equiv \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p \quad (13.63)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13.64)$$

$$= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13.65)$$

また、これより

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = (C_p - C_V) \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \quad (13.66)$$

の関係が得られるので、

$$d'Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (13.67)$$

$$= C_V dT + (C_p - C_V) \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV \quad (13.68)$$

$$= C_V dT + (C_p - C_V) \frac{1}{V \alpha_p} dV \quad (13.69)$$

となる。ただし、 α_p は (13.6) 式で定義された定圧膨張率である。

断熱膨張率 α_S は、 $d'Q = 0$ の時 (これを断熱過程と言い、下添え字としては S を使う) の膨張率、すなわち

$$\alpha_S \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{d'Q=0} \quad (13.70)$$

である。(13.69) 式より、

$$\alpha_S = -\frac{1}{V} \frac{C_V}{C_p - C_V} V \alpha_p \quad (13.71)$$

$$= -\frac{C_V}{C_p - C_V} \alpha_p \quad (13.72)$$

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13.73)$$

となる。これより、定積熱容量、定圧熱容量が分かっている物質に対して α_p を測定することが出来れば α_S を知ることができる。また、断熱過程 ($d'Q = 0$) という条件を付けると、 T と V の間に以下のような関係が成立する：

$$\text{断熱関係式} : C_V dT + \frac{C_p - C_V}{V} dV = 0 \quad (13.74)$$

理想気体の場合は、状態方程式 $pV = nRT$ から、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T} \quad (13.75)$$

であることが分かるので、これと (13.68) 式から断熱過程 ($d'Q=0$) において

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{T}{V} = -(\gamma - 1) \frac{T}{V}, \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} \quad (13.76)$$

が導かれるが、これは

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (13.77)$$

を意味する。状態方程式を用いると、上の式は、さらに

$$pV^\gamma = \text{一定}, \quad (13.78)$$

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{一定} \quad (13.79)$$

を意味する。これが理想気体の断熱過程において成り立つ関係で、ポアソンの関係と呼ばれる。

13.7 ヤコビアンを用いる変数変換

u が一変数 y の関数であり、 y が x の関数である時、

$$\int u(y) dy = \int u(x(y)) \frac{dy}{dx} dx = \int u(x) J dx \quad (13.80)$$

となる。

$$J \equiv \frac{dy}{dx} \quad (13.81)$$

はヤコビアンと呼ばれる。

2変数以上の場合

$$\int \int u(x, y) dx dy = \int \int u(a, b) J da db \quad (13.82)$$

のように書くと、

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & \frac{\partial x}{\partial b} \\ \frac{\partial y}{\partial a} & \frac{\partial y}{\partial b} \end{vmatrix} \quad (13.83)$$

である。これを簡単に

$$J = \frac{\partial(x, y)}{\partial(a, b)} \quad (13.84)$$

と書く。

行列式の性質と定義から、ヤコビアンは次のような性質を持っている。

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(a, b)} = \frac{\partial(y, x)}{\partial(a, b)} \quad (13.85)$$

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(a, y)} = \left(\frac{\partial x}{\partial a} \right)_y \quad (13.86)$$

上の2番目の式は、 a と y が独立である変数の組に変換しているの、直接計算すれば明らかである：

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(a, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & \frac{\partial x}{\partial y} \\ \frac{\partial y}{\partial a} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial a} \right)_y \quad (13.87)$$

2変数以上の場合でも同様である。

これを用いると、偏微分係数の変数変換を行うことができる。例えば、定積比熱、定圧比熱は

$$C_V = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (13.88)$$

$$C_p = \left[\frac{d'Q}{dT} \right]_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (13.89)$$

これより、定圧比熱から出発して変数を (T, p) に変換すると

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)}} \quad (13.90)$$

$$= T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (13.91)$$

$$= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (13.92)$$

これに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (13.93)$$

を代入すると、

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (13.94)$$

である。

同様にして

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (13.95)$$

から出発して変数を (T, V) に変換すれば

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad (13.96)$$

となる。これらの式で $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ は常に負である (7.24 式) ので、あらゆる物体について

$$C_p > C_V \quad (13.97)$$

であると言える。理想気体の場合は 1 モルに対して

$$C_p - C_V = R \quad (13.98)$$

であった。

13.8 良く用いられる公式

3 変数 x, y, z の間に関数関係があるとする :

$$\phi(x, y, z) = 0 \quad (13.99)$$

これにより、独立変数は 2 個に減っている。 ϕ に対する微分形は

$$d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \phi}{\partial z} dz = 0 \quad (13.100)$$

である。ここで、 x を y, z の関数と考えると

$$dx = -\frac{\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)} dy - \frac{\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)} dz \quad (13.101)$$

なので、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)}, \quad (13.102)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)}, \quad (13.103)$$

同様に、 y を x, z の関数と考えると

$$dy = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}dx - \frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}dz \quad (13.104)$$

より、

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}, \quad (13.105)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}, \quad (13.106)$$

同様に、 z を x, y の関数と考えると

$$dz = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}dx - \frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}dy \quad (13.107)$$

より、

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}, \quad (13.108)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}, \quad (13.109)$$

が成り立つ。これらより、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}, \text{ 等} \quad (13.110)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (13.111)$$

が成り立つことが分かる。例えば (13.111) 式は、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)} \quad (13.112)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)} \quad (13.113)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)} \quad (13.114)$$

より直ちに導ける。また、(13.68) 式は、

$$d'Q = C_V dT + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad (13.115)$$

と変形できる。

こういう式がどのように役立つか、ということであるが、最初に説明した式

$$\text{定圧膨張率} : \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13.116)$$

$$\text{等温圧縮率} : \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (13.117)$$

$$\text{圧力係数} : \gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (13.118)$$

$$(13.119)$$

にあてはめてみよう。(13.111) 式と同じ形に書くと

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (13.120)$$

より、

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (13.121)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{\alpha_p V} \quad (13.122)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\kappa_T V \quad (13.123)$$

をそれぞれ代入して、

$$-\frac{\gamma \kappa_T V}{\alpha_p V} = -1 \quad \rightarrow \quad \gamma = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad (13.124)$$

のように、測定可能な量同士の関係が付けられる。

13.9 熱力学ポテンシャル間の関係：Legendre 変換

熱力学では、エントロピー S 、体積 V 、粒子数 N 、圧力 p 等、状態量の関数としていろいろな量（熱力学的関数）を定義する。そして、いろいろな状況（例えば体積が一定の定積変化、圧力が一定の定圧変化、…）を記述するのに都合の良い熱力学的関数を用いて系の平衡状態やそれからのずれを議論する。

例えば、エネルギーがはっきり定まった場合を扱う時は、内部エネルギー U を、エントロピー、体積、粒子数の関数として

$$U = U(S, V, N) \quad (13.125)$$

と定義する。これより、温度 T 、圧力、化学ポテンシャル μ はそれぞれ、熱力学の第一法則

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (13.126)$$

より、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (13.127)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (13.128)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (13.129)$$

のように与えられる。

以上が分かっている時、エンタルピー H 、Helmholtz の自由エネルギー F 、Gibbs の自由エネルギー G を

$$H = U + pV \quad (13.130)$$

$$F = U - TS \quad (13.131)$$

$$G = F + pV = U - TS + pV \quad (13.132)$$

のように定義すると、Legendre 変換の性質（後術）から、これらがそれぞれ

$$H = H(S, p, N) \quad (13.133)$$

$$F = F(T, V, N) \quad (13.134)$$

$$G = G(T, p, N) \quad (13.135)$$

の右辺の括弧内で示される変数の関数であることがわかる。これらより、例えば

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \quad (13.136)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} \quad (13.137)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} \quad (13.138)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (13.139)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (13.140)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (13.141)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (13.142)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (13.143)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (13.144)$$

などの関係があることが言える。これは、(13.130), (13.131), (13.132) 式が次に説明する Legendre 変換と呼ばれる変換になっているためである。

13.10 Legendre 変換

n 個の変数 u_1, u_2, \dots, u_n のある関数を

$$F = F(u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (13.145)$$

とする。次に

$$v_i \equiv \frac{\partial F}{\partial u_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (13.146)$$

によって新しい変数 v_i を導入する。また、この関係を逆に解いて、 u_i を v_j ($j = 1, 2, \dots, n$) の関数として表すことができる。この時、

$$G = \sum_i u_i v_i - F(u_1, u_2, \dots, u_n) \quad (13.147)$$

という関数を考えると、

$$u_i = \frac{\partial G}{\partial v_i} \quad (13.148)$$

となる。このようになる変換 (13.147) 式のことを Legendre 変換と言う。(13.9) 章に示した (13.130), (13.131), (13.132) 式は全て Legendre 変換であり、ここで示した結果が成り立つ。

v_i が変化した時、 G は、

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial v_i} \delta v_i = \sum_j \frac{\partial (\sum_i u_i v_i - F(u_1, u_2, \dots, u_n))}{\partial v_j} \delta v_j \quad (13.149)$$

$$= \sum_{i,j} \frac{\partial u_i}{\partial v_j} v_i \delta v_j + \sum_i u_i \delta v_i - \sum_{i,j} \frac{\partial F}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial v_j} \delta v_j \quad (13.150)$$

$$= \sum_{i,j} \left(v_i - \frac{\partial F}{\partial u_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial v_j} \delta v_j + \sum_i u_i \delta v_i \quad (13.151)$$

$$= \sum_i u_i \delta v_i \quad (13.152)$$

となる。これより

$$u_i = \frac{\partial G}{\partial v_i} \quad (13.153)$$

が言える。

実際に、 $F = U - TS$ の場合、

$$dF = dU - dTS - TdS \quad (13.154)$$

$$= TdS - pdV + \mu dN - dTS - TdS \quad (13.155)$$

$$= -SdT - pdV + \mu dN \quad (13.156)$$

となる。これより

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (13.157)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (13.158)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (13.159)$$

が言える。

13.11 Maxwellの関係式

Maxwell は熱力学における 4 つの状態量の間になり立つ関係式を導いた。これらは、以上の関係を知っていれば明白であるが、以下にまとめる。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (13.160)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad (13.161)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial p} \quad (13.162)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,N} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \quad (13.163)$$

13.12 演習問題

1. 理想気体の定圧膨張率、等温圧縮率、圧力係数を求めて、(13.124) 式の関係が成り立つことを確認せよ。
2. (13.68) 式と理想気体の状態方程式を用いて、断熱過程においてポアソンの関係式

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (13.164)$$

$$pV^{\gamma} = \text{一定}, \quad (13.165)$$

$$\frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}} = \text{一定} \quad (13.166)$$

が成り立つことを示せ。

第14章 数学的補足1

14.1 スターリングの公式

N を大きい整数として、 $N!$ を近似的に求める。

$$\ln(N!) = (\ln N + \ln(N-1) + \dots + \ln 2 + \ln 1) \quad (14.1)$$

$$\sim \int_0^N \ln x dx \quad (14.2)$$

$$= [x \ln x - x]_0^N = N \ln N - N \quad (14.3)$$

となる。従って、対数の中で使うことを前提にすると、

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (14.4)$$

と書くことができる。

証明は示さないが、より正確な式としては

$$\log N! = N(\log N - 1) + \frac{1}{2} \log(2\pi N) \quad (14.5)$$

がある。

14.2 Γ 関数の性質

ガンマ関数は次のように定義される：

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt. \quad (14.6)$$

まず、

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-t} dt = [-e^{-t}]_0^{\infty} = 1 \quad (14.7)$$

また、定義式 ((14.6) 式) を部分積分すると

$$\Gamma(x) = [-e^{-t} t^{x-1}]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-t} (x-1) t^{x-2} dt \quad (14.8)$$

$$= 0 + (x-1) \int_0^{\infty} e^{-t} (x-1) t^{x-1-1} dt \quad (14.9)$$

$$= (x-1) \Gamma(x-1) \quad (14.10)$$

という漸化式が成り立つ。従って、 n を正の整数として

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1) = \dots\Gamma(1) = n(n-1)\dots 1 \quad (14.11)$$

$$= n! \quad (14.12)$$

14.3 ガウス積分

次のような積分を考える。

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (14.13)$$

これと同じ積分を積分変数を y と書いても答えは変わらない。従って

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \quad (14.14)$$

これより

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \quad (14.15)$$

この積分は、 x と y を二つの座標軸とする全平面上での積分である。そこで、極座標での積分に変換する

$$x = r \cos \theta \quad (14.16)$$

$$y = r \sin \theta \quad (14.17)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad (14.18)$$

平面の全体をカバーするためには、 r は 0 から ∞ まで、 θ は 0 から 2π までの範囲で積分する。積分変数を変換する際に生じるヤコビアン J は

$$dx dy = J dr d\theta \quad (14.19)$$

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} \quad (14.20)$$

$$= \begin{vmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta \\ \sin \theta & r \cos \theta \end{vmatrix} \quad (14.21)$$

$$= r \quad (14.22)$$

$$dx dy = r dr d\theta \quad (14.23)$$

となる。これらを用いて、元の積分を r と θ を使って書き直してから、 $t = r^2$ 、 $dt = 2rdr$ と置いてから部分積分すると

$$I^2 = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{-ar^2} \quad (14.24)$$

$$= 2\pi \int_0^\infty r e^{-ar^2} dr \quad (14.25)$$

$$= 2\pi \int_0^\infty r e^{-at} \frac{1}{2r} dt \quad (14.26)$$

$$= 2\pi \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-at} dt \quad (14.27)$$

$$= \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-at} \right]_0^\infty \quad (14.28)$$

$$= \frac{\pi}{a} \quad (14.29)$$

従って

$$I \equiv \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (14.30)$$

次に

$$I_2 \equiv \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-ax^2} dx \quad (14.31)$$

を計算するには、

$$I_2 = -\frac{d}{da} I \quad (14.32)$$

であることを利用すれば、

$$I_2 = \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad (14.33)$$

となる。同様にして

$$I_4 = \int_{-\infty}^\infty x^4 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} I_2 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}} \quad (14.34)$$

一般に

$$I_{2n} \equiv \int_{-\infty}^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} I_{2n-2} \quad (14.35)$$

という漸化式から計算できる。

積分範囲の下限が 0 の場合は

$$I' = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a}} \quad (14.36)$$

となる。

14.4 n次元球の体積と統計力学との関連

統計力学では、3個の自由度を有するN個の粒子の運動エネルギーの和が系の持つ内部エネルギーEに等しくなるような条件の基で、運動量についての積分をして位相空間の体積を求める必要がある。すなわち、条件

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) = E \quad (14.37)$$

の基で

$$\int \int \dots \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \quad (14.38)$$

を求めるのであるが、これは $3N$ 次元の球の体積に等しい。その球の半径は

$$r^2 = \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) = 2mE \quad (14.39)$$

である。以下、これを求める。

14.5 n次元球の体積

14.5.1 3次元の場合

3次元の場合、

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \quad (14.40)$$

を満たす半径Rの球の体積は、

$$v_3 = \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (14.41)$$

であることが分かっている。また、球の面積Sは、

$$S_3 = 4\pi r^2 = \frac{d}{dr} v_3 \quad (14.42)$$

となる。

14.5.2 n次元の場合

n次元の場合も、

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = r_n^2 \quad (14.43)$$

と置くと、球の体積は r_n^n に比例するであろうことは想像がつく。そこで、n次元球の体積 v_n を、

$$v_n = c_n r_n^n \quad (14.44)$$

と置いて c_n を求めることにする。また、球の表面積と体積の関係も 3 次元の場合と同様

$$S_n = \frac{d}{dr}v_n \quad (14.45)$$

であることは言える。なぜなら、

$$v_n = \int_0^r S_n dr \quad (14.46)$$

となることは体積と表面積の関係から 3 次元の場合と変わらないからである。すると

$$S_n = \frac{d}{dr}v_n = nc_n r^{n-1} \quad (14.47)$$

そこで、まず次のような n 重積分を考える。

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2+x_2^2+\dots+x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (14.48)$$

これは、

$$I_n = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^n = \pi^{\frac{n}{2}} \quad (14.49)$$

ここで、ガウスの積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \pi^{\frac{1}{2}} \quad (14.50)$$

を用いた。

次に、同じ積分 I_n を極座標で計算する。被積分関数は球対称（特定の方向に寄らない）という性質を持っているので、極座標では、

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-r^2} S_n dr \quad (14.51)$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-r^2} nc_n r^{n-1} dr \quad (14.52)$$

$$= nc_n \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr \quad (14.53)$$

となる。次に $t = r^2$ という変数変換をする。

$$I_n = nc_n \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{1}{2} t^{-\frac{1}{2}} \right) dt \quad (14.54)$$

$$= \frac{n}{2} c_n \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{1}{2}-1} dt \quad (14.55)$$

$$= \frac{n}{2} c_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad (14.56)$$

ただし、

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (14.57)$$

で、また

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) \quad (14.58)$$

という性質を持っている。従って n が整数の時は

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (14.59)$$

となる。すると

$$I_n = \frac{n}{2} c_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad (14.60)$$

$$= c_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) \quad (14.61)$$

$$(14.62)$$

となる。これが先に求めた値 $\pi^{\frac{n}{2}}$ と等しいという条件から、

$$c_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \quad (14.63)$$

となって、 n 次元球の体積は

$$v_n = c_n r^n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} r^n \quad (14.64)$$

と表せる。

Γ 関数の性質と、スターリングの公式

$$\Gamma(n+1) = n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (14.65)$$

なので、

$$\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) = \left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}} \quad (14.66)$$

であり、 $n = 3N$ であれば、

$$\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) = \left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (14.67)$$

従って、 $r = \sqrt{2mE}$ であれば、

$$v_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (14.68)$$

$$= \left(\frac{4\pi e m E}{3 N}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (14.69)$$

14.6 フェルミ・ディラック因子を含む積分公式

以下のような積分を考える。

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{d\phi}{du} \frac{1}{e^{\beta(u-u_0)} + 1} du \quad (14.70)$$

これを計算するために下のように変形する。

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} \left(\frac{1}{e^{\beta(u-u_0)} + 1} - 1 \right) du + \int_{u_0}^{\infty} \frac{d\phi}{du} \frac{1}{e^{\beta(u-u_0)} + 1} du \\ &= \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du - \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} \frac{1}{1 + e^{\beta(u_0-u)}} du + \int_{u_0}^{\infty} \frac{d\phi}{du} \frac{1}{1 + e^{\beta(u-u_0)}} du \end{aligned} \quad (14.71)$$

最後の式の第2項目で $u = u_0(1-t)$ 、第3項目で $u = u_0(1+t)$ と変数変換する。

$$I_1 = \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du - u_0 \int_0^1 \frac{\phi'[u_0(1-t)]}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt + u_0 \int_0^{\infty} \frac{\phi'[u_0(1+t)]}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt \quad (14.72)$$

ここで、第2項の積分範囲を無限大にしても、誤差は $e^{-\beta u_0}$ の程度であり、無視できると考えることにする。すると

$$I_1 = \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + u_0 \int_0^{\infty} \frac{\phi'[u_0(1+t)] - \phi'[u_0(1-t)]}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt \quad (14.73)$$

となる。第2項の分子は

$$\phi'[u_0(1+t)] - \phi'[u_0(1-t)] = \phi'[u_0] + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \phi^{(n)}[u_0] (u_0 t)^{n-1} \quad (14.74)$$

$$- \left(\phi'[u_0] + \sum_{n=2}^{\infty} (-)^{n+1} \frac{1}{(n-1)!} \phi^{(n)}[u_0] (u_0 t)^{n-1} \right) \quad (14.75)$$

$$= 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{1}{(n-1)!} \phi^{(n)}[u_0] (u_0 t)^{n-1} \quad (14.76)$$

従って、

$$\int_0^{\infty} \frac{\phi'[u_0(1+t)] - \phi'[u_0(1-t)]}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt = 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{u_0^{n-1} \phi^{(n)}[u_0]}{(n-1)!} \int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt \quad (14.77)$$

これより

$$I_1 = \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{u_0^n \phi^{(n)}[u_0]}{(n-1)!} \int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt \quad (14.78)$$

非積分関数の分母は

$$\frac{1}{1 + e^{\beta u_0 t}} = \frac{e^{-\beta u_0 t}}{1 + e^{-\beta u_0 t}} = e^{-\beta u_0 t} \sum_{m=0}^{\infty} ((-)^m e^{-m\beta u_0 t}) = \sum_{m=1}^{\infty} ((-)^{m+1} e^{-m\beta u_0 t}) \quad (14.79)$$

と変形できるので、積分は

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-m\beta u_0 t} dt \quad (14.80)$$

となる。最後の積分で、 $m\beta u_0 t = x$ と置くと

$$\int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-m\beta u_0 t} dt = \frac{1}{(m\beta u_0)^n} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx = \frac{1}{(m\beta u_0)^n} \Gamma(n) = \frac{(n-1)!}{(m\beta u_0)^n} \quad (14.81)$$

となる。これより、

$$\int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt = \sum_{m=1}^\infty (-1)^{m+1} \frac{(n-1)!}{(m\beta u_0)^n} = \frac{(n-1)!}{(\beta u_0)^n} \left[1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \dots \right] \quad (14.82)$$

$$I_1 = \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{u_0^n \phi^{(n)}[u_0]}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{1 + e^{\beta u_0 t}} dt \quad (14.83)$$

$$= \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{u_0^n \phi^{(n)}[u_0]}{(n-1)!} \sum_{m=1}^\infty (-1)^{m+1} \frac{(n-1)!}{(m\beta u_0)^n} \quad (14.84)$$

$$= \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{\phi^{(n)}[u_0]}{(\beta)^n} \sum_{m=1}^\infty (-1)^{m+1} \frac{1}{m^n} \quad (14.85)$$

$$= \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \frac{\phi^{(n)}[u_0]}{(\beta)^n} c_n \quad (14.86)$$

ここで

$$c_n \equiv \sum_{m=1}^\infty (-1)^{m+1} \frac{1}{m^n} = \left[1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \dots \right] \quad (14.87)$$

は、リーマンのツェータ関数

$$\zeta(n) \equiv \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^n} \quad (14.88)$$

を用いて

$$c_n \equiv \left[1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \dots \right] = \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^n} - 2 \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{(2m)^n} = (1 - 2^{1-n})\zeta(n) \quad (14.89)$$

と表すことができる。ツェータ関数の値

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad (14.90)$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad (14.91)$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}, \dots \quad (14.92)$$

を用いると

$$c_2 = (1 - 2^{-1})\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \quad (14.93)$$

$$c_4 = (1 - 2^{-3})\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{720}, \quad (14.94)$$

$$c_6 = (1 - 2^{-5})\zeta(6) = \frac{31\pi^6}{30240} \quad (14.95)$$

となる。従って、

$$I_1 = \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + 2 \left[\frac{c_2 \phi^{(2)}[u_0]}{\beta^2} + \frac{c_4 \phi^{(4)}}{\beta^4 [u_0]} + \dots \right] \quad (14.96)$$

$$= \int_0^{u_0} \frac{d\phi}{du} du + \frac{\pi^2}{6} \frac{\phi^{(2)}[u_0]}{\beta^2} + \frac{7\pi^4}{360} \frac{\phi^{(4)}[u_0]}{\beta^4} + \dots \quad (14.97)$$

となる。

$$\frac{d\phi}{du} = g(u) \quad (14.98)$$

の場合、すなわち、

$$I_1 = \int_0^\infty g(u) \frac{1}{e^{\beta(u-u_0)} + 1} du \quad (14.99)$$

の場合は、

$$I_1 = \int_0^\infty g(u) \frac{1}{e^{\beta(u-u_0)} + 1} du = \int_0^{u_0} g(u) du + \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(u_0)}{\beta^2} + \frac{7\pi^4}{360} \frac{g'''(u_0)}{\beta^4} + \dots \quad (14.100)$$

となる。 $u = r$ 、 $u_0 = R$ 、 $\beta = 1/a$ と置くと

$$\int_0^\infty g(r) \frac{1}{1 + e^{\frac{r-R}{a}}} dr = \int_0^R g(r) dr + \frac{\pi^2}{6} a^2 g'(R) + \dots \quad (14.101)$$

となる。

第15章 参考文献

参考文献

- [1] 久保 亮五、“大学演習 熱学・統計力学 ”、裳華房
- [2] H.B. キャレン著、小田垣 孝訳、“熱力学および統計物理入門 ”(上)(下) 吉岡書店
- [3] 蔵本 由紀、“ミクロとマクロをつなぐ ”、岩波講座 物理の世界 統計力学 1、岩波書店
- [4] 長岡 洋介、“統計力学 ”、岩波書店
- [5] キッテル、“熱物理学 ”、丸善株式会社
- [6] 田崎 晴明、“熱力学 ”、倍風館
- [7] 田崎 晴明、“統計力学 1 ”、倍風館
- [8] 原島 鮮、“熱力学・統計力学 ”、倍風館
- [9] 富田 博之、“『熱力学』講義ノート”、http://ocw.kyoto-u.ac.jp/ocw-archives-jp/thermodynamics/pdf/thermo_1_01.pdf
- [10] 高橋 康、“統計力学 ”、サイエンティフィック社
- [11] 広江 克彦、“EMAN の物理学 ”、<http://homepage2.nifty.com/eman/>
- [12] ときわ台学、“理系研究者&学生お助けサイト ”、<http://www.f-denshi.com/index.html>

索引

位相空間, 75
エンタルピー, 13, 14
温度, 10
温度計, 10
開放系, 5
可逆, 6
カルノーサイクル, 16
カルノーの定理, 20
クラウジウスの定理, 20
孤立系, 5
サイクル, 13
仕事, 5
ジュールの実験, 9
準静的過程, 5
状態量, 9
セ氏温度, 10
Celsius, 10
全微分, 9, 10
断熱過程, 15
断熱関係式, 15
断熱膨張, 7
定圧比熱, 14, 15
定圧膨張率, 14
定積比熱, 14
内部エネルギー, 9
熱, 5, 9, 11
熱効率, 19
熱平衡状態, 6
熱浴, 5
ヒートポンプ, 20
フェーン現象, 16
平衡状態, 5
ポアソンの関係式, 16, 18, 19
ポアソンの定理, 20
理想気体の状態方程式, 15