

# 物理学 C

熱力学・前期量子論

工 (11~12組)

3セメスタ 木曜日 1時限

今井正幸 (理学部物理学科)

# 熱力学

巨視的な平衡状態（液体・気体など）を巨視的な状態量で記述する。  
状態量の間で成立する普遍的な関係（熱力学法則）を見出す。  
この普遍的な法則により状態がどのように変化するかを記述する。

熱力学は現象論である。

経験や実験から帰納された少数の基本法則を真理として受け入れ、  
それに基づいて自然界に起こる現象を定量的に記述し、予想する。

このような現象を微視的な立場から記述しようとするのが統計力学。

## 熱力学の誕生

1) 蒸気機関の開発：

機関内の水に供給する熱の何割が動力に変えられるか？（カルノー）

2) 熱とは何か？

古くは熱は物質であると考えられてきた。

熱はエネルギーである（ランフォード）

力学エネルギーと熱エネルギーの和が保存される（ジュール）

この2つをまとめて熱力学として発展（クラジウス）

# 物質の状態を特徴づける物理量の定義

系：自然界の中から考察の対象となる部分を抜き出したもの。

外界：系以外の部分で系とエネルギーや物質をやりとりする部分。

- 1) 孤立系：外界とはいかなる相互作用もしない系
- 2) 閉じた系：外界とエネルギーのやり取りはするが、物質のやり取りはしない系
- 3) 開放系：外界とエネルギーおよび物質のやり取りをする系

系を記述する巨視的な量を状態量

示量状態量：系内の物質の量に比例する状態量

体積・エネルギー・・・

示強状態量：物質の量に依存しない状態量

温度・密度・圧力・屈折率

示強状態量の値が均一または連続的に変化している空間：相

相を囲む境界：相境界

系が一相からなる場合を均一系

複数の相からなる場合を不均一系

## 平衡状態と温度

閉じた系の状態量が長時間たって自然に行き着く先：平衡状態  
平衡状態にある2つの系を熱的に接触させた時に実現する平衡状態を熱平衡状態と呼ぶ。

熱力学第0法則：

1つの系と熱平衡にある系はすべて互いに熱平衡にある。

→熱平衡状態にある系は互いに共通な示強状態量をもつ：温度  
互いに熱平衡にない系の温度は異なる！  
温度は温度を測りたい系と温度計を熱平衡にする事によって測定できる。

一般性のある温度の尺度：

圧力と粒子数を一定にした希薄な気体の体積  $V$  をつかって

$$T = \frac{V}{V_0} T_0$$

ここで、例えば大気圧下での気体の標準体積を  $V_0$ 、基準温度を  $T_0$  とすることにより温度の尺度を決めれる。現在は氷の融点を  $T=273.15\text{ K}$  とすることが一般的である。

## 温度の微視的描像

理想気体の温度は粒子の平均運動エネルギーとして理解できる。  
体積  $V$  のなかの気体の粒子の速度ベクトルを  $\vec{v}$  とした時、  
近傍の速度  $\vec{v}$  を持つ粒子の数  $dN(\vec{v})$  は

$$dN(\vec{v}) = Nf(\vec{v})d^3\vec{v}$$

$f(\vec{v})$  は速度の分布関数であり、 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v})d^3\vec{v} = 1$  が成立する。

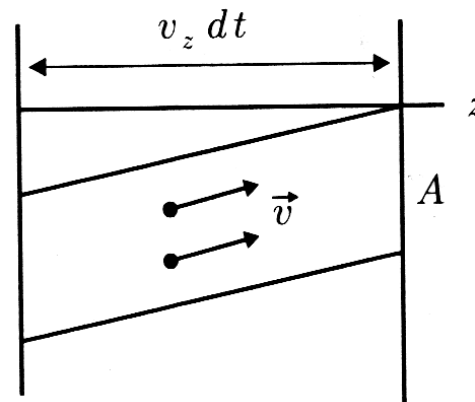
気体の圧力は表面A (箱の壁) において跳ね返る際の運動量変化  
に起因する。今  $z$  軸を面Aに垂直にとると、速度  $\vec{v}$  をもった粒子の  
衝突による運動量変化は  $p = 2mv_z$  である。

速度が  $\vec{v}$  の粒子が時間  $dt$  の間に面Aに当たる  
回数は底面積Aと高さ  $v_z dt$  の並行六面体の中に  
存在する速度  $\vec{v}$  の粒子の数となる。よって平行  
六面体の中で速度が  $\vec{v}$  である粒子の数は

$$dN(\vec{v}) = N \frac{dV}{V} f(\vec{v})d^3\vec{v} \quad dV = Av_z dt$$

で与えられる。それぞれの粒子は運動量  $2mv_z$   
を面Aに与えるので、面Aの受ける力積は

$$dF_A dt = 2mv_z dN = 2Nmv_z^2 f(\vec{v})d^3\vec{v} \frac{Adt}{V}$$



全圧力は  $v_z > 0$  なるすべての速度に対して積分することにより求められるので

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) 2mv_z^2$$

分布  $f(\vec{v})$  は速度  $\vec{v}$  の方向には依存せず、その絶対値のみに依存するので積分は  $\int_0^{+\infty} dv_z = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$  と表され、

$$pV = mN \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2$$

積分は表面と垂直な方向の速度の2乗の平均値に相当するので、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2 \equiv \langle v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle$$

が得られる。一方  $\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  であるので、

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

となる。従って

$$pV = Nm \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle$$

が得られる。ここで、 $\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle$  は粒子の運動エネルギーの平均値である。これを理想気体の運動方程式  $pV = NkT$  と比較すると

$$\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \text{が得られる。}$$

## モル

アボガドロ数  $N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$

$N_A$  個の粒子の数を 1モルの粒子と言う。

系が  $n$  種類の粒子で構成されているとき  $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_n)$

$$X_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}$$

をモル分率と呼ぶ。この物理量は  $\sum_i X_i = 1$  である。

圧力は、面積  $A$  に垂直に働く力学的な力  $F_{\perp}$  を使って  $p = F_{\perp} / A$  により表される。従って単位は  $\text{Nm}^{-2} = \text{Pa} = \text{Jm}^{-3}$  であるから、エネルギー密度と同じ次元を持っている。例えば理想気体では

$$pV = Nm \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle$$

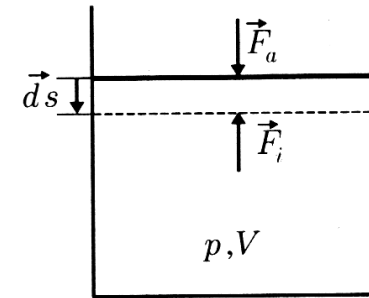
なので、 $p = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle / V$  である。これは圧力が粒子の運動エネルギーのエネルギー密度であることを示している。圧力は系の中に小さな面積素片を考え、面の片側にかかる圧力を  $p$  とし、反対側にかかる圧力を  $p_0$  とすると、 $p - p_0$  が面積素片にかかる力である。

## 仕事

系が外部に及ぼす力を  $\vec{F}_i$ 、変位を  $d\vec{s}$  とすると、系が外部にする仕事は

$$\delta W = -\vec{F}_i \cdot d\vec{s}$$

となる。熱力学では、系に付加されるエネルギーを正、系から奪われるエネルギーを負とする習慣なので、上の式には-の符号がつく。



系に仕事をする例として気体の圧縮を考える。平衡状態では外部の力  $\vec{F}_a$  は圧力  $p$  がピストンの面積に加える力  $\vec{F}_i = pA$  に等しい。系から受ける力に逆らってピストンを距離  $d\vec{s}$  だけ押し込むのに必要な仕事は  $\vec{F}_i$  と  $d\vec{s}$  は向きが逆なので

$$\delta W = pA ds > 0$$

である。ここで  $A ds = -dV$  は気体の体積の減少分  $dV < 0$  である。従って

$$\delta W = -pdV$$

となる。これは微量に対して成立する。

系に出入りするエネルギーは一般的に、示強状態量（圧力）と示量状態量（体積）の積で表される。例えば系が電荷  $q$  を持つと、電位  $\phi$  が生じる。そこに同じ符号の電荷  $dq$  を加える為の仕事は

$$\delta W = \phi dq$$

この時の符号は、電位が正のときに、正の電荷を加える事は、系に仕事をするからである。



## 熱と熱容量

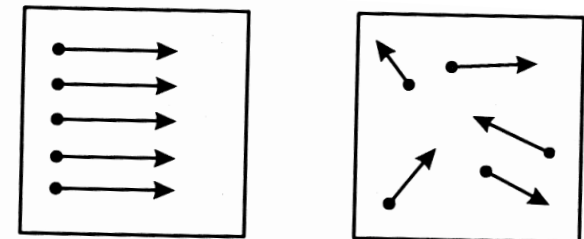
熱とはすべての粒子に統計的に分配されているエネルギーである。温度を上げる為には、熱と云うエネルギーを加えなければならない。その熱の量、熱量、は  $\delta Q = CdT$  によって定義される。 $\delta Q$ は系の温度を $dT$ 上昇させるのに必要な熱量であり、比例係数 $C$ を系の熱容量と呼ぶ。通常は系に機械的ないしは仕事をすると温度が上がる。

**熱容量の単位：**

1gの水を $14.5^{\circ}\text{C}$ から $15.5^{\circ}\text{C}$ まで暖めるのに必要なエネルギーを1 cal すなわち  $C_{\text{H}_2\text{O}, 1\text{g}, 15^{\circ}\text{C}} = 1 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$ 。  
ジュールは1 calの熱は4.184 J の力学的仕事に相当する事を示した。

**熱と仕事の違い：**

同じ運動量をもつ粒子が一方向に動いている場合の運動エネルギーは、粒子を外力で減衰させることにより回収して他のエネルギーに変換できるが、粒子がランダムに動いている場合はすべての運動エネルギーを回収する事は不可能である。



# 比熱

熱容量は示量変数であり、温度は示強変数であるので、熱容量 $C$ は示量変数である。そこで、次式により示強変数である比熱 $c$ を定義する。

$$C = mc$$

ここで  $m$  は系内の物質の質量。モルを  $n = N/N_A$  ( $N_A$ :アボガドロ数)としてモル当たりの比熱を  $C = nc_{\text{mol}}$  により定義する。

ここで、比熱は熱を系に与える際の外部条件によって異なる。測定する際に系の体積を一定に保った場合の比熱を定積比熱  $c_V$ 、圧力を一定に保った場合の比熱を定圧比熱  $c_p$  として区別する。

定圧比熱  $c_p$  は定積比熱  $c_V$  よりもつねに大きい。これは、圧力一定のもとで熱  $\delta Q$  を加えると、その系は熱くなるだけでなく、一般に膨張するので外圧 (大気圧) に抗して仕事をしたことになるからである。

比熱は統計的に分配することによりエネルギーを吸収する能力と考える事ができる。すなわち、粒子の自由度の数によって増加する。例えば、単原子希ガスの粒子は並進運動のみであるので、比熱は圧力にも温度にも依存しない。

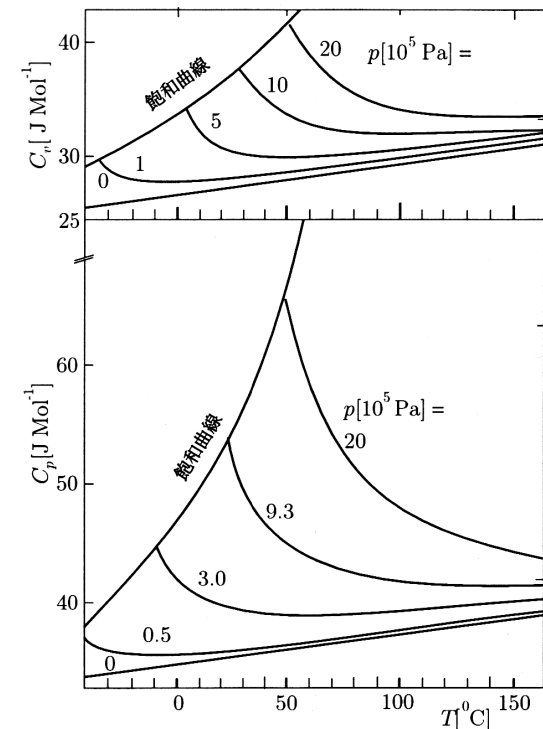
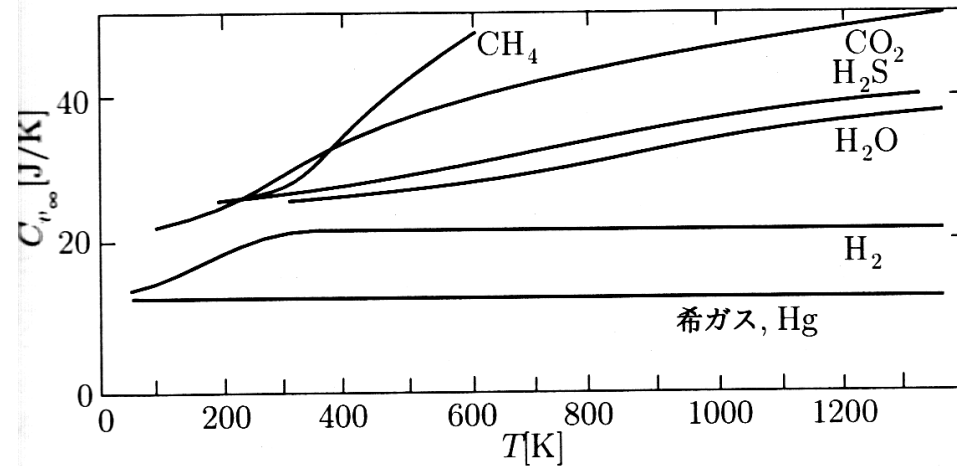


図 1.11: アンモニアの定圧比熱  $c_p$  および定積比熱  $c_V$ .

2原子分子よりなる気体はさらに回転することができ、多原子分子気体は相対的な粒子の振動など、さらに自由度がある。

比熱は圧力の増加とともに連続的に増加する。これは粒子が近づけば近づく程、粒子間の力は強くなるため、熱のエネルギーは粒子の運動エネルギーだけではなく、ポテンシャルエネルギーの形でも蓄積されるからである。



# 状態方程式

理想気体：原子を相互作用しない質点として記述する。  
ボイルが温度一定の下での気体の圧力を体積の一般的な関係式

$$pV = p_0V_0, \quad T = \text{const.}$$

を発見した。シャルルは温度と体積に関する関係式

$$V = \frac{T}{T_0}V_0, \quad p = \text{const.}$$

を見いだし、この2つの関係式から

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{const.}$$

が得られる。 $pV/T$  は示量変数なので、粒子数 $N$ に比例して増加する。  
よってこの値は $kN$ と書けるはずである。この比例定数をボルツマン  
定数と呼ぶ。よって、

$$pV = NkT$$

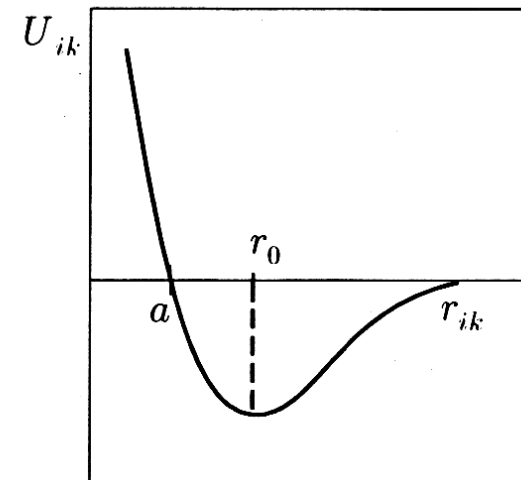
と書ける。 $k = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  である。  
これが、理想気体の状態方程式である。

## 実在気体の状態方程式

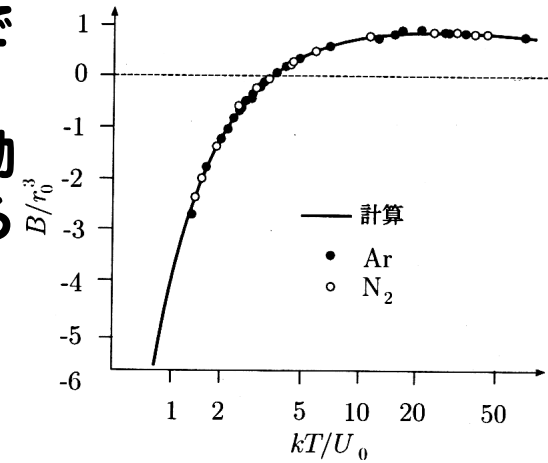
理想気体の状態方程式は、実在気体においては希薄な状態で、すなわち低い圧力で成立しているのので、より大きな圧力でも成立するように圧力の多項式で展開する。

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

この展開をビリアル展開と呼ぶ。多くの場合1次の近似として線形項のみを用い、係数 $B(T)$ は実験から決定し、1次のビリアル係数と呼ばれる。ビリアル係数の物理的な意味は、粒子間に働く相互作用ポテンシャルの深さと相互作用の特徴的な距離 $r_0$ である。粒子間に働くポテンシャルは粒子間の距離が大きいと0になる（理想気体の近似がよく成立する）が、中間的な距離 $r_0$ では、ファンデルワールス相互作用と呼ばれる引力を感じ、さらに近い距離では、電子雲の重なりによる強い斥力を感じる。



1次のビリアル係数は体積の次元をもっているので分子の固有体積 $\sim r_0^3$ で規格化したビリアル係数を、ポテンシャルの深さで規格化した温度（粒子の運動エネルギーと密接に関わる）に対してプロットするとすべての気体について普遍的な曲線が得られる。



## 実在気体の状態方程式

（ファン・デル・ワールズ方程式）

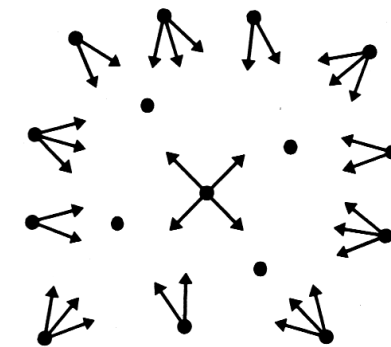
### 体積の補正

理想気体の状態方程式  $pV = NkT$  は、粒子の固有体積を無視しているので  $T \rightarrow 0$  のとき、 $V \rightarrow 0$  になってしまう。このことは1粒子の固有体積を  $b$  として、 $V$ の代わりに  $V - Nb$  を用いれば避けれる。

### 圧力の補正

理想気体では、粒子間の相互作用（主に引力）を無視している。今、仮に球形の領域に粒子密度  $N/V$  の気体が入っているとすると、その領域の内部にある粒子間に作用する力は平均としてゼロである。

一方、表面に存在する粒子は領域の中心に向かう力を感じる。このことは実在気体の圧力は理想気体の圧力より小さい事を意味している。



この補正分を内部圧力と呼び、 $p_0$  を用いて理想気体の圧力を  $p_{\text{real}}+p_0$  に置き換えて表す。内部圧力  $p_0$  は、粒子間の平均距離や表面に存在する粒子の数に比例するので、大雑把にはそれぞれが粒子密度  $N/V$  に比例すると考えて、 $p_0 = a(N/V)^2$  で表せる。従って実在気体の状態方程式は

$$\left( p + \left( \frac{N}{V} \right)^2 a \right) (V - Nb) = NkT$$

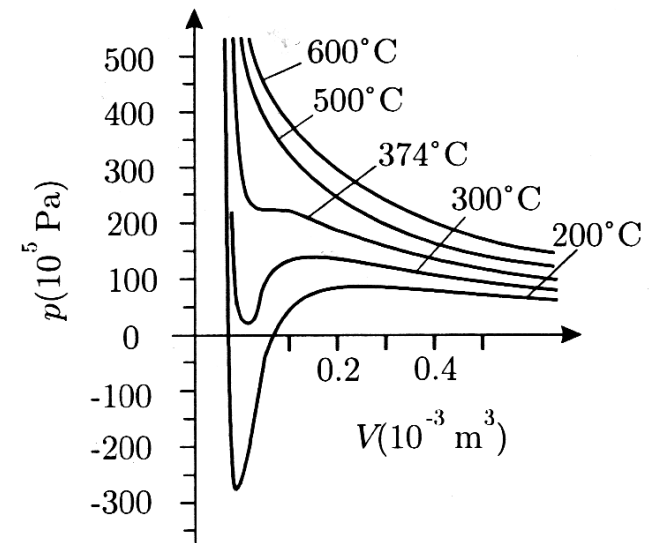
となる。実際には、この式は実験から経験的に求まったものである。このファン・デル・ワールスの方程式を水蒸気に対するパラメーター  $a, b$  を用いてプロットしたものを図に示す。

このグラフの中では体積を増やしていくとあるところで圧力が減少する領域が出てくる。これは気体が安定にいられず液体に転移する領域を示している。このことについては後ほど詳しく調べる。

ファン・デル・ワールスの状態方程式の内部圧力の  $(N/V)$  の項を理想気体の状態方程式で  $N/V \sim p/kT$  で近似すると

$$pV = \frac{NkT}{1 + \frac{pa}{(kT)^2}} + pNb$$

が得られる。



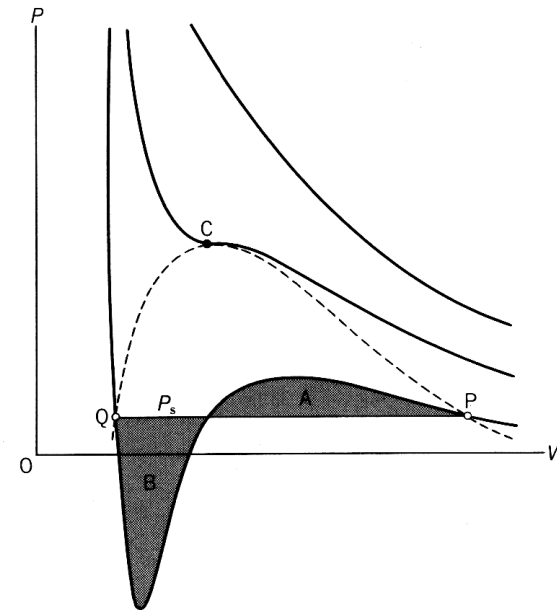
低い圧力または高い温度では  $pa/(kT)^2 \ll 1$  なので分母を展開して

$$pV = NkT + N\left(b - \frac{a}{kT}\right)p + \dots$$

が得られる。このようにビリアル係数の1次の項は粒子の有限サイズと内部圧力の寄与（理想性からのずれ）を表している。

ファンデルワールスの状態方程式を用いて  $p$  を  $V$  の関数としてプロットすると右の図のようになる。 $T > T_c$  の時は、 $V$  の増加と共に単調に減少する。 $T = T_c$  の時は、 $V = V_c$  で変曲点をもつ。 $T < T_c$  の時は、極大と極小を一つずつもち、その間の圧力では、 $V$  に関する方程式として3つの根をもつ。その根のうち、中間の大きさの根は  $dP/dV > 0$  となっており不安定な解である。

実際にはここで、気体と液体の2つの相が共存している状態が実現している。この2相共存の領域を図では破線で示している。この2相が共存する領域が1相へと収束する点を臨界点という。（図中の点C）





臨界点を通る曲線は温度  $T_c$  をもち、臨界点に変曲点になる。即ち

$$(\partial P / \partial V)_T = 0, \quad (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$$

である。ファンデルワールスの状態方程式から

$$P = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

から、臨界点での圧力を  $p_c$  体積を  $V_c$  とすると

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right) = \frac{-NkT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad \therefore \frac{NkT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}$$

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right) = \frac{2NkT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad \therefore \frac{NkT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{3a}{V_c^4}$$

よって  $V_c - b = (2/3)V_c$  となり

$$V_c = 3b, \quad NkT_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

がえられる。これら臨界体積、臨界温度、臨界圧力を用いて

換算体積  $V_r = V/V_c$ ,  $T_r = T/T_c$ ,  $p_r = p/p_c$  を導入すると、

$V = V_r V_c$ ,  $T = T_r T_c$ ,  $p = p_r p_c$  なので、ファンデルワールス状態方程式に代入して

$$\left( p_c p_r + \frac{a}{V_c^2 V_r^2} \right) (V_c V_r - b) = NkT_c T_r$$

$$\left(\frac{a}{27b^2} p_r + \frac{a}{9b^2 V_r^2}\right)(3bV_r - b) = Nk \frac{8a}{27Nkb} T_r$$

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

**が得られ、物質によらない状態方程式が得られる。  
これを還元状態方程式と呼ぶ。**

# 熱力学法則

## 熱力学第 1 法則

エネルギー保存則を系のなす仕事以外に周囲との熱のやり取りをも考慮して拡張したもの。

系の状態量で定められる状態 1 から状態 2 に様々な方法で移す時に外部から物体系に与えられる力学的仕事と熱量の和は常に一定であり、始めと終わりの状態だけで決まり途中の経過によらない。

物質の状態によって一義的に決まる状態量を内部エネルギーと呼ぶ。内部エネルギーは、周囲と仕事・熱のやり取りをしない孤立系の場合は力学や電磁気学の全エネルギーと等しいが、外部と仕事や熱のやり取りをする場合は、構成分子間に働くポテンシャルエネルギー、分子の運動エネルギー、化学的エネルギーなどの総和となる。

この内部エネルギー  $U$  の微小変化は仕事  $\delta W$  とやりとりした熱  $\delta Q$  の和

$$dU = \delta W + \delta Q$$

として表される。

ここで、外部から加わる熱と仕事は状態量ではないので  $dW$  ではなく、 $\delta W$  により表されている。

いくつかの状態量 ( $T, p$ など) の関数として他の状態量を表したものを状態関数という。状態を一意的に決定するのに必要な状態量の数は、系が吸収または放出するエネルギーの種類や系を構成する粒子の種類の数による。

例えば、系がやり取りするエネルギーが熱  $\delta Q$  と力学的仕事  $\delta W$  の2種類の場合、状態を決定するのに必要な状態量は温度  $T$  と体積  $V$  であり、これら2つの状態量を決めれば他の状態量は状態方程式を用いることにより決める事ができる。

これに対して、系がやり取りするエネルギーが熱  $\delta Q$  と力学的仕事  $\delta W$  に加えて化学エネルギー  $\delta X$  の場合、状態を決定するのに必要な状態量は温度  $T$ 、体積  $V$  と粒子数  $N$  である。(系が複数の種類の粒子から成り立っている場合は、それぞれの種類の粒子数になる)

状態変数の値のみに依存し、それが得られた方法 (過程) によらないのが状態量、すなわち状態関数の特徴である。ここでは、その状態関数の数学的な性質について考える。

例として  $z = f(x, y)$  のような2つの状態変数  $x, y$  の関数の場合を考える。

## 完全微分と状態量

$x, y$  平面内のすべての方向に微分可能な関数  $z=f(x,y)$  を考える。 $x$  方向に微少量  $h$ ,  $y$  方向に微少量  $k$  だけ変化させたときの変化量  $dz$  は

$$\begin{aligned} dz = df &= f(x+h, y+k) - f(x, y) \\ &= f(x+h, y+k) - f(x+h, y) + f(x+h, y) - f(x, y) \\ &= \frac{f(x+h, y) - f(x, y)}{h} h + \frac{f(x+h, y+k) - f(x+h, y)}{k} k \end{aligned}$$

と書き換えられる。 $(h, k) \rightarrow (0, 0)$  の極限では

$$\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y) - f(x, y)}{h} \quad \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y+k) - f(x+h, y)}{k}$$

と見なす事ができるので

$$dz = df = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y h + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x k = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy$$

と表す。これを  $f(x,y)$  の全微分と呼ぶ。熱力学では偏微分の際に固定した変数を  $( )_x$  および  $( )_y$  の様に書く。何を固定しての偏微分かは注意しなければならない。なぜなら  $x$  と  $y$  は必ずしも独立とは限らないからである。系における独立変数の数については Gibbs の相律のところで述べる。

$f$  の全微分形式は  $f$  の勾配 (gradient)  $\nabla f = ((\partial f(x,y)/\partial x)_y, (\partial f(x,y)/\partial y)_x)$  とベクトル  $d\vec{x} = (dx, dy)$  の内積 (スカラー積) と理解することもできる。すなわち、 $\vec{x} = (x, y)$  として

$$df(\vec{x}) = \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$$

と書ける。いま、 $\vec{F} = \nabla f(\vec{x})$  とおく。このとき  $df(\vec{x}) = F(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$  と表される。

( $F$  を力とすると  $\vec{F} = \nabla f(\vec{x})$  は力とポテンシャルの関係に相当)

## 完全微分

$\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} = 0$  すなわち  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0$  が成立するときを完全微分と呼ぶ。この条件は微分の順番を入れ替えてもいいかどうかを調べていて、 $x, y$  の変化の経路によらないことと同値である。

物理量  $a$  が状態量であるならば、 $da$  は完全微分で表せ、逆に完全微分が得られればそれを積分すれば状態量となる。状態量の微少量を  $da$  とかく。

一方、完全微分の条件が成り立たないとき、不完全微分という。状態量ではない物理量の微少量は不完全微分であり、 $\delta a$  と書く

$\vec{F} = (y, x)$  とする。微分形式

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = ydx + xdy$$

は

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial x} = 0$$

となるので完全である。この場合は  $\vec{F} \cdot d\vec{x}$  の計算が可能である。

積分路

$$C_1 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + t(x - x_0) \\ y_0 + t(y - y_0) \end{pmatrix} \quad t \in [0, 1]$$

にそって積分すると

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) - f_0(\vec{x}_0) &= \int_0^1 dt \nabla f(\vec{x}(t)) \cdot \frac{d\vec{x}(t)}{dt} \\ &= \int_0^1 dt \left\{ (y_0 + t(y - y_0))(x - x_0) + (x_0 + t(x - x_0))(y - y_0) \right\} \\ &= y_0(x - x_0) + \frac{1}{2}(y - y_0)(x - x_0) + x_0(y - y_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)(y - y_0) \\ &= xy - x_0y_0 \end{aligned}$$

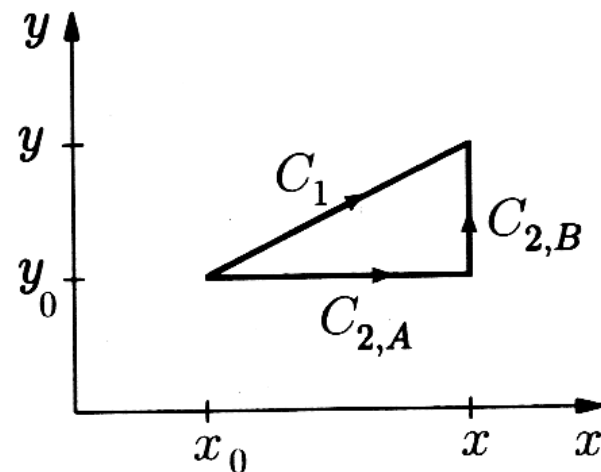
また、異なる積分経路

$$C_2 = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{cases} \begin{pmatrix} t \\ y_0 \end{pmatrix} & t \in [x_0, x], C_{2,A} \\ \begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix} & t \in [y_0, y], C_{2,B} \end{cases}$$

に沿って積分しても

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) - f_0(\vec{x}_0) &= \int_{x_0}^x dt (y_0 \cdot 1 + t \cdot 0) + \int_{y_0}^y dt (t \cdot 0 + x \cdot 1) \\ &= y_0(x - x_0) + x(y - y_0) \\ &= xy - x_0y_0 \end{aligned}$$

となり、同じ値を与える。





一方、 $\vec{F} = (yx, x^2)$  とし、微分形式

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = yx dx + x^2 dy$$

を考える。これは

$$\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} = \frac{\partial x^2}{\partial x} - \frac{\partial (yx)}{\partial y} = 2x - x = x$$

となり、0ではないので完全ではない。

完全ではない微分形式  $\vec{F} \cdot d\vec{x}$  に適切な関数  $g(\vec{x})$  を掛ける事によって完全な微分形式にする事ができる。このような  $g(\vec{x})$  を積分因子と呼ぶ。関数  $g(\vec{x})$  は偏微分方程式を解く事によって求める事ができる。2変数の場合、 $g(\vec{x})\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$  が全微分形式ならば

$$\frac{\partial}{\partial y} [g(\vec{x})F_x(\vec{x})] = \frac{\partial}{\partial x} [g(\vec{x})F_y(\vec{x})]$$

を得る。これが与えられた  $\vec{F}(\vec{x})$  から  $g(\vec{x})$  を決定する為の方程式である。例として上で考えた完全でない微分形式を考える。

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = yx dx + x^2 dy$$

$g(x,y)$  を

$$g(\vec{x})\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = g(x,y)yx dx + g(x,y)x^2 dy$$

が完全微分になるように決定する。すなわち

$$\frac{\partial}{\partial y} [g(x,y)yx] = \frac{\partial}{\partial x} [g(x,y)x^2]$$

が成り立たなくてはならない。これは、 $g(x,y)=g_1(x)g_2(y)$  という形に変数分離することにより解く事ができる。この形を代入すると

$$xg_1(x)g_2(y) + xyg_1(x)\frac{dg_2(y)}{dy} = 2xg_1(x)g_2(y) + x^2g_2(y)\frac{dg_1(x)}{dx}$$

$$1 + \frac{x}{g_1(x)}\frac{dg_1(x)}{dx} = \frac{y}{g_2(y)}\frac{dg_2(y)}{dy}$$

となり、変数  $x$  と  $y$  が分離できる。この式が任意の  $x$  と  $y$  で成立する為には、式の両辺が定数でなければならない。よって

$$1 + \frac{x}{g_1(x)}\frac{dg_1(x)}{dx} = C = \frac{y}{g_2(y)}\frac{dg_2(y)}{dy}$$

となる。これから

$$\frac{d \ln g_1(x)}{dx} = \frac{C-1}{x} \quad \text{および} \quad \frac{d \ln g_2(y)}{dy} = \frac{C}{y}$$

よって

$$\ln g_1(x) = (C-1)\ln x + K_1 \quad \text{および} \quad \ln g_2(y) = C\ln y + K_2$$

すなわち

$$g(x,y) = g_1(x)g_2(y) = x^{C-1}y^C K, \quad K = e^{K_1+K_2}$$

となる。ここで、 $C, K_1, K_2$  は任意の定数である。関数  $g(x,y)$  はこの式を満たす一番簡単なものを選ぶと、 $C=0, K_1=K_2$  であり、 $g(x,y) = x^{-1}$  となる。すると微分形式は  $g(\vec{x})\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = (1/x)yxdx + (1/x)x^2dy = ydx + xdy$  となり、完全系となる。

## 可逆過程と不可逆過程

自然界の多くの現象は、自発的に逆行して元に戻ることは起こらない。例えば、駆動力をもたない振り子は力学エネルギーが摩擦により熱に変化してしまうので、しばらくすると止まってしまう。周りが冷えることにより、振り子が動き出すという逆の過程が観察される事はない。このような過程を不可逆過程と呼ぶ。

一方、平衡状態でのみ生ずる過程を可逆であるという。可逆過程は理想化されたものであり厳密には存在しない。なぜなら平衡状態にある系の状態変数は時間に依存しないので何の変化も起きないからである。しかしながら、平衡状態をほんのわずかしか乱さない様な状態変数の微小変化が、系の緩和時間に比べて十分にゆっくりと起こるならば、状態の可逆的な変化を想定する事ができる。このような変化は準静的変化と呼ばれる。系の可逆的な状態変化では、変化の途中でも状態量が定義できるので、状態方程式を積分することにより状態量の変化分を計算する事ができる。一方、不可逆過程の途中では状態量を与える事が出来ない。

## 気体の定積比熱と定圧比熱

気体の内部エネルギー  $U = U(T, V)$  と考えると、その全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2-3-1)$$

が得られる。これを熱力学第一法則と連立させると

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (2-3-2)$$

が得られる。 $\delta Q$ は温度を $dT$ 上げるのに必要な熱量であるので、 $\delta Q/dT$ は温度を1K上げるのに必要な熱量を意味する。

体積を一定に保って、温度を上げる場合の熱容量を定積熱容量と呼び

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2-3-3)$$

が得られる。1molあたりの定積熱容量を定積モル比熱、単位質量あたりの定積熱容量を定積比熱とよぶ。

圧力が一定の場合は以下のようになり、定圧熱容量と呼ぶ。

$$C_p = C_V + \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2-3-4)$$

# 理想気体

## 理想気体の内部エネルギー

理想気体の分子運動論より  $pV = NkT = 2N\langle\varepsilon_{\text{kin}}\rangle/3$  を導出した。ここで  $\langle\varepsilon_{\text{kin}}\rangle$  は 1 粒子あたりの運動エネルギーの平均である。理想気体の粒子は運動エネルギーのみをもち、ポテンシャルエネルギーはもたない。従って  $\langle\varepsilon_{\text{kin}}\rangle$  は全エネルギーの平均であるので、これが内部エネルギーとなる。従って、 $U = \langle E_{\text{kin}}\rangle = N\langle\varepsilon_{\text{kin}}\rangle$  であり、 $U = 3NkT/2$  である。すなわち、理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数となる。よって、定積比熱は  $C_V = 3Nk/2$  により与えられる。また、理想気体では

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2-3-5)$$

となる性質があり、ジュールの法則と呼ばれる。

## 等温変化

等温変化では (2-3-2) 式で  $dT=0$  となるので、

$$\delta Q = pdV = -\delta W \quad (2-3-6)$$

となり、加えた熱量だけ、外に仕事をすることになる。

### 例題：循環過程で系が外部にする仕事

$n$  (mol)の理想気体が右の図に示す様な4つの状態  $A(p_1, V_1, T_1)$ ,  $B(p_2, V_2, T_1)$ ,  $C(p_3, V_2, T_2)$ ,  $D(p_4, V_1, T_2)$  を  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ の順に1周する循環過程について、この1サイクルで

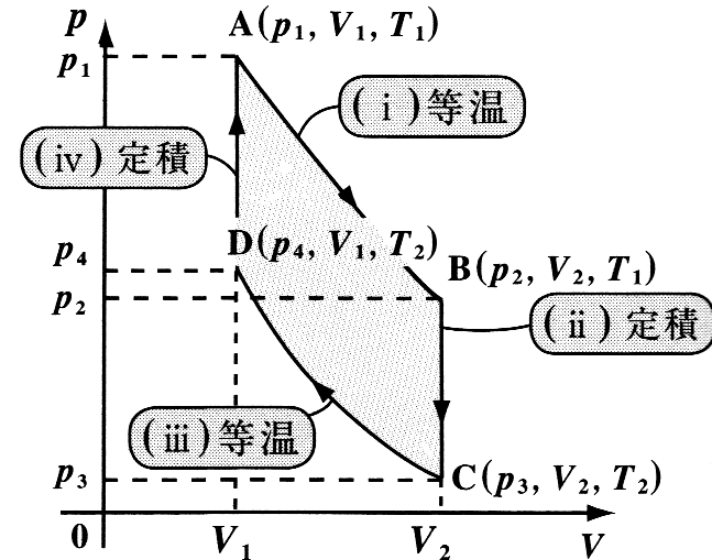
(1) 理想気体がした仕事  $W$

(2) 吸収される熱量  $Q$

を求めよ。ただし、(i)  $A \rightarrow B$ は等温過程、

(ii)  $B \rightarrow C$ は定積過程、(iii)  $C \rightarrow D$ は等温過程、

(iv)  $D \rightarrow A$ は定積過程である。



(1) それぞれの過程で気体がした仕事を求める。

(i)  $A \rightarrow B$ における微小な仕事  $-\delta W_{AB}$  は

$$-\delta W_{AB} = pdV = nRT_1 \frac{dV}{V}$$

$$-W_{AB} = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT_1 [\ln V]_{V_1}^{V_2} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(ii)  $B \rightarrow C$ は定積過程なので  $dV=0$ 、すなわち  $-\delta W_{BC}=pdV=0$ 。

$$-W_{BC} = 0$$

(iii) C→Dにおける微小な仕事  $-\delta W_{CD}$  は

$$-\delta W_{CD} = pdV = nRT_2 \frac{dV}{V}$$

$$-W_{CD} = nRT_2 \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = nRT_2 [\ln V]_{V_2}^{V_1} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(iv) D→Aは定積過程なので  $dV=0$ 、すなわち  $-\delta W_{DA} = pdV=0$ 。

$$-W_{DA} = 0$$

以上の結果をまとめて

$$\begin{aligned} -W &= -W_{AB} - W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} \\ &= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

(2) 理想気体に吸収される熱量  $\delta Q$  は熱力学第 1 法則

$$dU = \delta W + \delta Q$$

より求める。ここで気体がされる仕事は力学的な仕事のみであるので

$$\delta Q = dU - \delta W = nC_V dT + pdV$$

(i) A→B の過程は  $T = T_1$  の等温過程であるので  $dT = 0$  である。よって

$$\delta Q_{AB} = pdV$$

$$Q_{AB} = \int_A^B \delta Q_{AB} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(ii) B→C の過程は  $V = V_2$  の定積過程であるので  $dV = 0$  である。よって

$$\delta Q_{BC} = nC_V dT$$

となるので、この過程で吸収される熱量は

$$Q_{BC} = \int_B^C \delta Q_{BC} = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT = nC_V (T_2 - T_1)$$

(iii) C→D の過程は  $T = T_2$  の等温過程であるので  $dT = 0$  である。よって

$$\delta Q_{CD} = pdV$$

$$Q_{CD} = \int_C^D \delta Q_{CD} = \int_{V_2}^{V_1} pdV = nRT_2 \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(iv) D→A の過程は  $V = V_1$  の定積過程であるので  $dV = 0$  である。よって

$$\delta Q_{DA} = nC_V dT$$

となるので、この過程で吸収される熱量は

$$Q_{DA} = \int_D^A \delta Q_{DA} = \int_{T_2}^{T_1} nC_V dT = nC_V (T_1 - T_2)$$

したがって1サイクルで吸収される熱量  $Q$  は

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

$$= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V (T_2 - T_1) - nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V (T_1 - T_2) = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

この熱量  $Q$  は (1) で求めた理想気体がした仕事に一致する。これは理想気体の内部エネルギーが温度のみに依存する為である。



**例題：理想気体について、定積モル比熱  $c_v$  と定圧モル比熱  $c_p$  の間に次のマイヤーの関係式が成り立つ事を示せ。**

$$C_p = C_V + R \quad R = N_A k \quad N = N_A$$

**1 モルの理想気体に加えられた熱量は**

$$\delta Q = C_V dT + p dV$$

**一方、1モルの理想気体の状態方程式  $pV = RT$  の両辺の微分をとって**

$$d(pV) = R dT$$

$$\frac{\partial(pV)}{\partial p} dp + \frac{\partial(pV)}{\partial V} dV = R dT$$

$$V dp + p dV = R dT$$

**よって、**

$$\delta Q = C_V dT + R dT - V dp$$

**定圧過程では  $dp = 0$  なので**

$$\delta Q = C_V dT + R dT = (C_V + R) dT$$

**両辺を  $dT$  で割って**

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = C_V + R$$

## 断熱変化

断熱変化では(2-3-2)式で  $\delta Q = 0$  とおき、ジュールの法則を用いると

$$C_V dT + p dV = 0 \quad (2-3-7)$$

が成立する。定積モル比熱と圧力は正であるから、体積が減少すれば、 $(dV < 0)$  温度が上がる  $(dT > 0)$ 。これを断熱圧縮と言う。

逆に、体積が増加すれば  $(dV > 0)$ 、温度が上がる  $(dT < 0)$ 。これを断熱膨張と呼ぶ。

(2-3-7)式に理想気体の方程式を代入すると、

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV \quad (2-3-8)$$

が得られる。これが断熱過程における  $V$  と  $T$  の関係を表す微分方程式である。

$C_V = \text{一定}$  なので(2-3-8)式は変数分離して初期状態  $(T_0, V_0)$  から終状態  $(T, V)$  まで積分する事が出来る。

$$\int_{T_0}^T \frac{C_V}{Nk} \frac{dT}{T} = -\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \quad \text{すなわち} \quad \frac{C_V}{Nk} \ln \frac{T}{T_0} = -\ln \frac{V}{V_0}$$

が得られる。 $C_V = 3Nk/2$  を代入して整理すると

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{V}{V_0}$$

が得られ、理想気体の方程式を使うと

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} = \frac{p}{p_0} \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \quad (2-3-9)$$

が得られる。温度が一定の等温変化では  $pV = \text{一定}$  なので  $pV$  図上での断熱変化線は等温線よりも傾きが急になる。

また (2-3-8)式にマイヤーの関係式

$c_p - c_v = N_A k$  または  $C_p - C_v = Nk$  を用い

$$C_v \frac{dT}{T} = -\frac{C_p - C_v}{V} dV$$

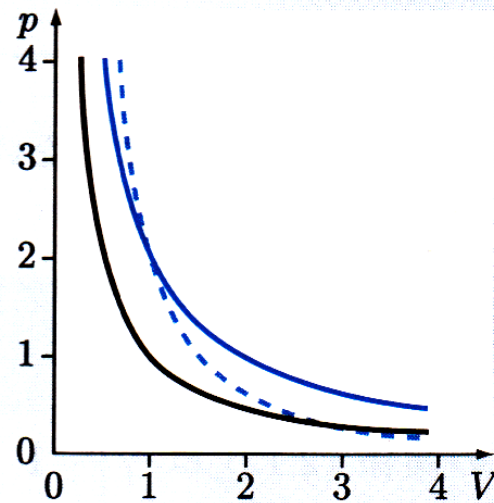
$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma}$$

理想気体の状態方程式を用いると

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma$$

理想気体の場合、 $\gamma = 5/3$  である。



理想気体の等温線と断熱線。青実線が高温の等温線と黒実線が低温の等温線，青点線が断熱線。

**例題：**1モルの理想気体のかたまりが地表から対流によって上昇するとき、気体は断熱膨張し、圧力が下がる。このとき、気体のかたまりの温度  $T$  と地表からの高度  $y$  との関係が

$$\frac{dT}{dy} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

により与えられる事を示せ。ただし  $R$  を気体定数、 $\gamma$  を気体の比熱比、 $M$  を気体の分子量、 $g$  を重力加速度とする。

**方針：**圧力と気体の重力がバランスしていると考えて断熱過程に対する圧力と重力の関係式を理想気体の状態方程式を使って求める。

1モルの気体が増えるとき断熱膨張するので、

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$$

理想気体の状態方程式より  $V=RT/p$  を代入して

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \frac{p_0V_0^\gamma}{R^\gamma} = C \quad C: \text{定数}$$

両辺の対数をとって

$$\gamma \ln T - (\gamma - 1) \ln p = \ln C$$

$p$  で微分して

$$\gamma \frac{1}{T} \frac{dT}{dp} - \frac{\gamma-1}{p} = 0 \quad \frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dp}{p}$$

ここで単位面積あたりの重力と圧力がバランスしていることに着目する。  
 微小な厚み  $dy$  をもつ単位面積あたりの気体の重力は気体の密度を  $\rho$  として

$$\rho \cdot 1 \cdot 1 \cdot dy \cdot g = \rho g dy$$

これと圧力差  $p(y) - p(y+dy)$  がバランスしているので

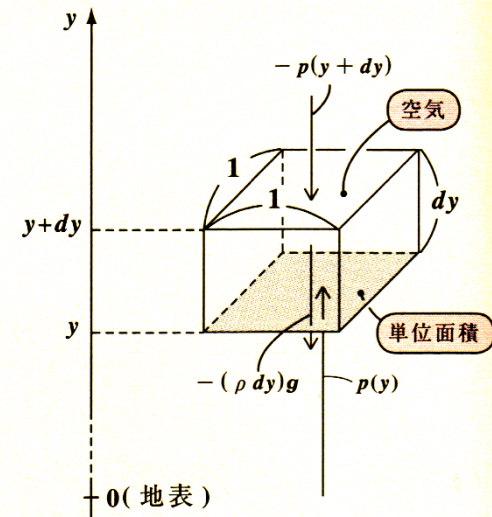
$$p(y) - p(y+dy) = \rho g dy$$

$$-dp = \rho g dy$$

これを前の式に代入して

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left( -\frac{\rho g dy}{p} \right) = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{M}{V} \frac{g dy}{p} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg dy}{RT}$$

$$\frac{dT}{dy} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$



地表 ( $y = 0$ ) での温度を  $T_0$ 、高度  $y$  での温度を  $T_y$  とすると

$$dT = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R} dy$$

$$\int_{T_0}^{T_y} dT = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R} \int_0^y dy$$

$$T_y - T_0 = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R} y$$