

統計力学 (第3・4回)

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ*

2 熱的諸概念

2.1 熱と温度

ここでは、熱(heat) や温度(temperature) などの巨視的な量を、微視的な観点からながめてみる。

熱平衡状態にある気体のエネルギー分布

いま、箱の中の N 個の分子からなる理想気体が熱平衡にあったとする (いつものように孤立系を考えている)。この気体の力学的なエネルギー E は保存しており、 i 番目の分子の運動エネルギーを ϵ_i とすると $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N$ と書ける。

熱平衡では、分子間のエネルギーのやりとりの結果、すべての分子が最も乱雑に分布しており、各分子の平均的な速さ \bar{v} は同じであろう。^{*1} また、このことから各分子の平均運動エネルギー $\bar{\epsilon}$ も同じであろう。すなわち、 $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_1 = \bar{\epsilon}_2 = \dots = \bar{\epsilon}_N = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ と書けるので、 $\bar{\epsilon} = E/N$ となる。

熱

断熱壁で囲まれた熱平衡状態にある理想気体の入った二つの箱 A、B を考える。A の箱の全エネルギーと分子数をそれぞれ E_A 、 N_A 、B の箱の全エネルギーと分子数を E_B 、 N_B とする。^{*2} A も B も一般に無関係なので、分子の平均運動エネルギーは異なっているだろう。すなわち、 $\bar{\epsilon}_A = E_A/N_A$ 、

$\bar{\epsilon}_B = E_B/N_B$ であるが一般に、 $\bar{\epsilon}_A \neq \bar{\epsilon}_B$ である。ここでは、 $\bar{\epsilon}_A < \bar{\epsilon}_B$ としよう。

いま、ある瞬間にこの二つの箱の壁を接触させ、その壁を透熱壁 (熱を透すが分子は透さず、その壁は変形したり移動したりしないとする^{*3}) に変えたとする。十分時間がたつと、二つの箱の中それぞれの気体は熱平衡になり、 $\bar{\epsilon}_A = \bar{\epsilon}_B$ となるであろう。

このとき、巨視的には B から A に熱が流れた、と表現し、B をより温かい系、A をより冷たい系、と言う。

ここで、微視的には何が起きているかを見てみる。今、B の気体分子が透熱壁に衝突したとしよう。透熱壁を構成している分子は、その衝突で分子の運動エネルギーの一部をもらう。透熱壁分子の振動は、壁の内部の分子に次々に伝わり、反対側の面の壁分子まで到達する。そこに A の側から気体分子が衝突すると、壁のエネルギーをもらう事になる。

逆に、A の側の気体分子から、B の側の気体分子へのエネルギー移動も起こる。

こうして A の分子と B の分子は透熱壁をとおしてエネルギー交換を行った事になるであろう。ここで、 $\bar{\epsilon}_A < \bar{\epsilon}_B$ であることを思い出せば、B から A へのエネルギー移動が差し引き残り、最終的に熱平衡に至る。

結局、巨視的な力学的仕事を伴わず、B から A にエネルギーが移動したことになる。このように熱とは、巨視的な仕事を伴わない、原子的な規模でのエネルギーの流れと言える。

* あくまでメモなので講義中に書いた図などは基本的に載せていない (講義を受けることが前提)。また、誤りやタイプミスが含まれているかもしれない。使用には注意する事。第 1.8 版 (2011 年 5 月 13 日)

*1 熱平衡になればこのような仮定はなりたたない。また、すでに述べたように熱平衡に至るためには、理想気体は分子間の相互作用は十分小さいが零ではない、としておく必要がある。

*2 全体のエネルギー $E = E_A + E_B$ は一定である。

*3 壁が移動すると巨視的な仕事が生じる。

温度

上の例で、熱の流れが止んで熱平衡に至った時、A、B二つの系の温度は等しいと言う。温度を T と書くことにすると、 $T_A < T_B$ であったのが熱平衡で $T_A = T_B$ になった、という事になる。このとき、 $\bar{\epsilon}_A = \bar{\epsilon}_B$ なのであるから、微視的には、温度は、1原子あたりの平均エネルギー $\bar{\epsilon}$ に関連した量であることがわかる。^{*4}

温度については、後の章で再びふれることにする。

2.2 圧力と仕事

圧力

箱に入った理想気体を考える。箱の一部に圧力計がつながっているとす。この圧力計として自由に動けるピストン(断面積 A) にばねで可変の力 F を加えたものを導入する。ピストンが静止すれば、気体の圧力 P とばねの力はつり合い、 $P = \frac{F}{A}$ と測定される。

これを微視的に見てみる。気体分子がピストンと弾性衝突するとき、気体分子はピストンに力を与える。このとき、分子は断続的に衝突するため、その力は激しく時間変動するであろうが、ある時間^{*5}あたりの平均値は、熱平衡では一定になるであろう。この平均値と F はつりあっていることになる。実際には、ピストンはこのつり合いの場所の付近で小刻みに振動をしているであろう。

圧力(pressure)は、微視的にはこのように気体分子が壁に与える力の時間平均と結びついている。^{*6}

仕事と準静的過程

理想気体が、変形しない断熱壁のシリンダーに入っていて、その一方が可変のピストンになっているとしよう。このピストンを動かして気体を圧縮し、気体にたいして仕事(work)をすることができる。すなわち、気体分子はこの動いているピストンに衝突し、その平均運動エネルギーは増加するであ

らう。

このように、仕事は巨視的な方法によるエネルギーの移動の形態であり、熱が原子的な規模でのエネルギー移動の形態であるのとは異なる。

次に、実際に上の例で、ピストン(断面積 A)が気体にする仕事 ΔW を計算してみよう。ピストンの移動量を Δx 、^{*7}気体の体積の変化を ΔV とおく。^{*8}また、外からピストンを押す力を F' 、ピストンが気体に与える圧力を P' のように ' をつけて表す事にする。

$$\Delta W = F' \Delta x = (P' A) \Delta x = P' (-\Delta V) = -P' \Delta V$$

となる。

気体分子がピストンを押す圧力の大きさを P とすると、 $P \neq P'$ のときピストンは移動し、 $P < P'$ なら気体を圧縮するであろう。しかし、このときピストンが動けば、気体分子の運動を擾乱し、シリンダー内の気体の熱平衡状態はやぶれる事になる。このとき、気体の密度や運動エネルギーは場所ごとに異なる値を持つことになり、^{*9}気体の全体の状態を圧力とか温度とかいった少数の巨視的変数で表す事ができなくなる。

したがって、気体の熱平衡状態をいつも保とうと思えば、ピストンを動かす事は困難になる。ただ、実際には、緩和時間 τ を考慮して、十分ゆっくりとピストンを動かせば、ほとんど熱平衡状態を保ったままピストンを移動できる事がわかる。

理想的には、無限大の時間をかけてピストンを動かせば、気体は熱平衡を保ちつづけながら無限小の移動をすると考えられる。これを準静的過程(quasistatic process)という。このとき、

$$dW = -PdV$$

となるであろう。すなわち、 $P' = P$ とおき、無限小の変化を dW 、 dV で表現した。

上にも述べたが、現実には圧力差があるわけだ

^{*4} 温度に下限、上限はあるか。あるとしたらどうしてか。

^{*5} この時間内に分子の衝突が十分たくさん起こるように選ぶ。

^{*6} 気体分子運動論より理想気体の圧力を導出できる。たとえば、小出昭一郎著の「熱学」(東大出版会)などを参照。

^{*7} ピストンの押し込む方向を正にとる。

^{*8} 気体の体積が増加するときを正の変化にとる。

^{*9} ピストンのすぐ近くでは密度は高くなり、運動エネルギーの大きな粒子が増えるであろう。

が、問題となる系の τ にくらべて十分ゆっくりであれば、その変化は準静的であるといつてよい。

このように、準静的な過程を考えると、状態図を描いたり、熱力学的な巨視的な変数の微分、積分といった数学的な操作が可能になる。このことから、更なる理論的な展開が可能になるのである。

たとえば、最初、気体の状態 (A) が圧力 P_A 、体積 V_A であったとしよう。この状態は、熱平衡であるので、縦軸に P 、横軸を V とした面を考えると、その中の 1 点で表す事ができる。次に、ピストンを準静的に押し込んで行くと、圧力も、体積も連続的に熱平衡を保ったまま変化するので、 PV 平面内に变化した状態を、最終的な状態 (B) を表す P_B 、 V_B の点まで次々と描く事ができる。したがって、このときの仕事 W は

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV \quad (1)$$

で与えられる。

もし、これが準静的な過程でなければ、最初と最後の熱平衡の状態以外の点をこの PV 平面内に描く事はできない。それは、非平衡状態にある気体の密度は、場所ごとに異なっており、圧力 P や体積 V といった変数でその状態を指定する事ができないからである。^{*10}

2.3 状態方程式

いままでの議論により、熱平衡のとき、気体の状態 (もっと一般的に巨視的な状態) はごく少数の巨視的な変数 (たとえば T 、 P 、 V など) によって指定できる事がわかる。この巨視的な変数の事を状態変数とよぶ。

これに加えて、さまざまな実験によると、状態変数どうしにはある関係式があり、独立な状態変数は 2 から 3 個しかないことが知られている。^{*11}

この実験的に得られた状態変数どうしの関係式、たとえば、 $f(T, P, V) = 0$ 、あるいは、 $P = \varphi(T, V)$

^{*10} あえて描こうとすると場所ごとの密度に対応する多数の変数を導入した多次元空間のグラフになるであろう。

^{*11} これは最初から自明の事ではない。

のような式を状態方程式 (equation of state) とよぶ。以下に例をあげよう。

例 1 理想気体 (希薄な気体)

n モルの希薄な気体にたいして

$$PV = nRT \quad (2)$$

なるボイル-シャルル (Boyle-Charles) の法則が成り立つ。^{*12}ここで $R = 8.31 \text{ J/mol K} \sim 2 \text{ cal/mol K}$ で、気体定数 (gas constant) とよばれている。また、 T は絶対温度 (absolute temperature) といい、摂氏温度 t と $T(K) = 273.16 + t()$ の関係がある。^{*13}

例 2 ファン・デル・ワールス気体

実在の気体を表した状態方程式としてはファン・デル・ワールスの状態方程式 (Van der Waals's equation) が知られている。

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (3)$$

ここで、 a 、 b は気体の種類で決まる定数である。^{*14} 式 (2) とくらべて、気体分子間の相互作用を考慮した項や、粒子の大きさによる体積の補正項が入っている。

例 3 固体

状態方程式は気体に対してのみならず、固体のいろいろな、力学的、^{*15}電氣的、^{*16}磁氣的性質^{*17}などについても存在する。

ここでは温度 T や圧力 P による固体の体積 V の変化に対する状態方程式を示す。^{*18}

$$V = V_0(1 + \alpha_P T - \kappa_T P) \quad (4)$$

^{*12} この式は、 $PV = Nk_B T$ のように書く場合がある。ここで N は粒子数、 k_B はボルツマン (Boltzmann) 定数とよばれる量で $R = N_0 k_B$ の関係がある。 N_0 はアボガドロ数である。 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

^{*13} 実際には (2) 式で温度スケールを決めたことになる (気体温度計)。これは後に述べる熱力学的絶対温度に一致する。

^{*14} 例えば、酸素 (O_2) の場合、 $a = 0.1378(\text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol})$ 、 $b = 0.03183(\text{m}^3/\text{mol})$

^{*15} 例えば、フックの法則。

^{*16} 例えば、オームの法則。

^{*17} 例えば、常磁性体について成り立つキュリーの法則。

^{*18} 気体の場合と同様に、温度や圧力は固体の熱平衡を保ったまま変化することを考えている (準静的変化)

この式で、 T は絶対温度、 V_0 は $T = 0$ K、 $P = 0$ Pa での固体の体積を、 α_P は熱膨張係数、 κ_T は等温圧縮率とよばれ、物質ごとに異なる（実験で決めるべき）定数である。^{*19} それらの定義は

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6)$$

である。^{*20}

α_P は、圧力が一定の時、温度で体積がどのくらい変化するかを、単位体積あたりで示している。また、 κ_T は、温度が一定の時、圧力で体積がどのくらい変化するかを、単位体積あたりで示している。ここで式 (6) の右辺にマイナスがついているのは、一般に圧力が増えると体積が減る事が多いからである。

3 熱力学第 1 法則

この章と次章では、しばらく巨視的な観点から熱力学の法則を見てゆく事にしよう。

3.1 熱容量とカロリック

もともと、熱と温度の区別はあいまいであったが、18 世紀には熱はカロリック (Caloric) という物質である、という考え方が支配的になり、熱と温度の区別がなされるようになった。^{*21}

このカロリック説によると、物体に含まれる熱量 Q (cal) は、同じ温度でも物質毎に異なり、

$$Q = mcT \quad (7)$$

と表された。ここで、 m は物質の質量 (g) を、 c は比熱 (specific heat) (cal/g deg) を、 T は物質の温度を表す。 m と c の積は熱容量 (heat capacity) とよばれ大文字の C で表す事にする。^{*22}

すなわち、同じ温度でも熱容量の大きな物体は、よりたくさんカロリックを蓄えていると言うのである。熱容量は、熱 (カロリック) を液体のようにみなしたとき、カロリックを蓄える容器の底面積のようなもので、温度はその容器に蓄えられたカロリックの高さに相当する。同じ液面の高さ (温度) になっても、底面積 (熱容量) が異なれば、その蓄えられた液体 (カロリック) の体積 (カロリックの量) は異なるわけである。

この考え方は、異なる温度の物質を接触させた時、最終的に熱平衡でどの温度に落ち着くかをうまく説明できる。つまり、異なる底面積の容器 (熱容量が異なる物質) 間が連結された時、カロリックは液面の高いところ (高温) から低い (低温) ところに流れ、最終的には同じ高さ (同じ温度) に落ち着くわけである。このとき、カロリック量は保存されると仮定されている。^{*23}

^{*19} 典型的な κ_T 、 α_P の値はそれぞれ 10^{-10} /Pa (10^{-5} /atm)、 10^{-4} /K 程度である。

^{*20} 偏微分の () の右下の添字は、添字で表される物理量が一定のときの微分である事を示す。このように、熱力学では何が一定の時の変化量を明示することが多い。

^{*21} このへんの事情と、いかにカロリック説が否定されてきたかの記述は、砂川重信著 熱・統計力学の考え方 (岩波書店) に詳しい。このテキストでも一部参考にした。

^{*22} カロリックの量の単位は cal (カロリー) とよばれ、14.5 の水 1g を 15.5 に上昇させるのに必要な熱量 Q が 1 cal (カロリー) と決められた。

^{*23} カロリックが否定された現在でもよく計算に使われる。

熱を物質と見るカロリック説は、この他、カロリックの流れから熱伝導論の定式化^{*24}にも使われ、19世紀半ばぐらいまでは有力な説であった。しかし、さかのぼって19世紀の初頭には、ルンホード(Rumford)は、大砲の切削中にいくらかでも熱が発生することに気づき、砲身を削る仕事から熱がもたらされると考え、この説にすでに疑問を持っていた。19世紀半ばになると、ジュール(Joule)は電流の発熱作用などを発見し、^{*25}熱と仕事は等価であると考えた。次に示すジュールの実験は良く知られている。

3.2 ジュールの実験

ジュールは断熱の容器中に水を蓄え、その中に羽根車を取り付けた。羽根車は容器の外に吊り下げられたおもりの落下により回転し、水が攪拌されて、容器内の水の温度が上昇するようになっていた。

ここでおもりの位置エネルギー $E(J)$ は羽根車の回転のエネルギーに変わり、それが水に伝わって、最終的に水の温度が上昇 (ΔT) したと考えられる。ここで、発生した熱量は $Q = C\Delta T$ で与えられる。 C は水と容器の熱容量である。

このとき、熱と仕事の換算値を J とすると、 $E(J) = JQ(\text{cal})$ であるから、実験により E と Q をそれぞれ求めれば、 $J = E/Q$ が求まることになる。これを熱の仕事当量(mechanical equivalent of heat) とよび、 $J = 4.186(\text{J/cal})$ である。

3.3 熱力学第1法則

19世紀の中ごろ、ヘルムホルツ(Helmholtz)は熱エネルギーを含めた観点からエネルギーの保存則を表し、熱力学の第1法則として定式化した。

ある体系の持つエネルギーの総量を U とする。この体系全体の運動は考えないので、これを内部エネルギー(internal energy) とよぶことにする。このとき、この体系には外部とのやりとりにより力学的な仕事 (dW) や熱的な接触 (dQ) によりエネ

ギーの流れが生じたとする。いま、内部エネルギーの増加量を dU とすれば、仕事も熱も等価なのであるから、

$$dU = dQ + dW \quad (8)$$

と書けるであろう。^{*26}これがヘルムホルツによる熱力学の第1法則の表現である。^{*27}

3.4 状態量

状態量とは、変化の道筋によらず、その状態の巨視的変数 (P , T , V など) のみで決まる量の事を言う。

以下に、内部エネルギー U は状態量であるが、仕事 W や熱 Q は状態量でないこと、すなわち、ある状態での内部エネルギーという表現は意味があるが、ある状態での仕事とか、熱、という表現はとれない、という事を示す。

• 内部エネルギー (U)

いま、状態図において、1という点と2という点を考える。1という状態は (T_1, P_1, V_1) とする。同様に、2という状態は (T_2, P_2, V_2) で表されるとする。ここで、1から2に準静的な変化が起こったとする。このとき通った状態図上の経路を A とすると、このときの内部エネルギーの変化は

$$\int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} dU$$

となる。

この後、2から B という経路を通過して1に戻ったとすると、その内部エネルギーの変化は

$$\int_{2 \rightarrow B \rightarrow 1} dU$$

^{*26} 後で述べるように dQ, dW は全微分ではないので、区別するため $\delta Q, \delta W$ のように記号を変えて書くことがある。

^{*27} 熱エネルギーを含めたエネルギーの保存則といえる。符号は、その体系のエネルギーが増加する方向を正と決めてある。しかし、教科書によっては、仕事の符号を負にとって、 $dU = dQ - dW$ としているものもあるので注意が必要である。これは、体系から外界に仕事を取り出すことを念頭においた定義である。これについては、また熱機関のところでもふれる。

^{*24} 1822年、フーリエ(Fourier)はこの考えから熱伝導の偏微分方程式を導き、これを解くのにフーリエ級数を考案したと言われている。

^{*25} Joule 熱とよばれている。

となる。

今、 $1 \rightarrow A \rightarrow 2 \rightarrow B \rightarrow 1$ のように 1 周して
くるような準静的変化を考えたとしても、全エ
ネルギー変化 ΔU は

$$\Delta U = \oint dU = \int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} dU + \int_{2 \rightarrow B \rightarrow 1} dU \quad (9)$$

と書ける。

一方、エネルギー保存則より $\Delta U = 0$ でなく
てはいけない。もしそうでなければ、このサイ
クルを繰り返す事により無限にエネルギーを生
み出せる事になるであろう。このような装置を
第 1 種永久機関という。

したがって、式 (9) は

$$\oint dU = \int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} dU + \int_{2 \rightarrow B \rightarrow 1} dU = 0 \quad (10)$$

よって、

$$\int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} dU = \int_{1 \rightarrow B \rightarrow 2} dU \quad (11)$$

と書けるであろう。ここで式 (11) では、式
(10) の第 2 項の積分範囲を $2 \rightarrow B \rightarrow 1$ から
 $1 \rightarrow B \rightarrow 2$ に変えた。

式 (11) は A とか B といった経路によらず^{*28}、
 $1 \rightarrow 2$ の変化において、状態 2 の内部エネ
ルギー U_2 が一義的に決まる事を示している。す
なわち、どこかの状態を基準点とすると、すべ
ての状態の内部エネルギーは経路に関係なく一
義的に決まることになる。これにより、状態図
の各点で内部エネルギーというものが意味を持
つことが保証される。^{*29*30}

● 仕事 (W)

いま、2-2 節で述べたようにシリンダーに理想
気体が入っているとしよう。ピストンを押し

込んで準静的に状態 $1(P_1, V_1, T_1)$ から状態 2
(P_2, V_2, T_2) まで変化させてみる。ただし、こ
の時、二つの異なる準静的過程 A、B を考える。
(たとえば、A として等温過程、B として断熱
過程と等温過程を組み合わせた過程など)^{*31}こ
のとき、A、B は PV 平面では異なる経路で描
かれるであろう。等温過程であれば、温度が一
定で $P = RT/V$ のような双曲線となる。また
一般的な過程では、もっと複雑な曲線になるで
あろう。

このときのそれぞれの経路での仕事は 2-2 節の
式 (1) より、

(経路 A)

$$W_A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

(経路 B)

$$W_B = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

と書ける。しかし、一般に $W_A \neq W_B$ であろ
う。それは、上で述べたように経路によって P
の曲線 (体積依存性) が異なるからである。^{*32}
このように、仕事は状態量ではない。すなわ
ち、いつも経路によって仕事が変わるのであ
るから、たとえ基準点を決めても、状態 1 の仕
事とか状態 2 の仕事といったものを定義する事
ができない。

これは内部エネルギーの場合と同じような数学
的な表現で表すと

$$\oint dW \neq 0 \quad (12)$$

と書ける。

● 熱 (Q)

では、熱は状態量であろうか? いま、ある状態
から出発して任意の経路で始めの状態に戻っ
てくる準静的変化を考える。熱が状態量かどう

^{*28} 経路 A、B は任意に選ぶことができる。

^{*29} もし、そうでなければ、どのような経路でその点まで来た
かを常に言わなければいけないことになる。

^{*30} この事情は力学でのポテンシャルエネルギーと同じであ
る。重力やクーロン力などの保存力の場では経路によ
らずポテンシャルエネルギーが一義的に決まる。このため、
状態量である内部エネルギー、エントロピーの他、後の章
で登場する自由エネルギー等は、熱力学的ポテンシャルと
よばれる事もある。

^{*31} 3-9 節参照

^{*32} $|W|$ は PV 平面において V_1, V_2 間の P の曲線 (経路) と
 V の軸で囲まれた面積となっている。 P の曲線 (経路)
が異なれば、囲まれた面積 $|W|$ は一般に異なる。

は、いままでの議論により $\oint dQ$ を調べればよい事がわかる。

熱力学の第1法則(式(8))および、上の式(10)、(12)からただちに

$$\oint dQ \neq 0 \quad (13)$$

が導かれる。

すなわち、熱は状態量ではない。状態1の熱とか状態2の熱といったものを定義する事ができないのである。^{*33}

3.5 状態量と全微分

ここではしばらく数学的なことに触れる。その後、状態量と全微分の関係について述べる。

最初に偏微分の復習をする。いま、 x 、 y の二変数の関数 $F(x, y)$ があったとき、 F の x および y による偏微分とは、それぞれ

$$\left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{F(x + \Delta x, y) - F(x, y)}{\Delta x}$$

$$\left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}\right)_x \equiv \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{F(x, y + \Delta y) - F(x, y)}{\Delta y}$$

と定義される。

熱力学では偏微分の記号を書くとき、多くの場合、固定する変数は()の添え字として省略しないで書く習慣になっている。

次に $F(x, y)$ の全微分 $dF(x, y)$ は

$$dF(x, y) = \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}\right)_x dy \quad (14)$$

と書ける。

ただし、関数 $F(x, y)$ が全微分可能であるためには、

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \quad (15)$$

が成り立っていなければならない(全微分の条件)^{*34}

ここで例をあげよう。いま、 x と y の関数 $z(x, y)$ があったとしよう。 $dz = ydx + xdy$ は全微分を表している。実際、式(15)を計算するとそれが確かめられる。すなわち、 $\frac{\partial z}{\partial x} = y$ なので、 $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = 1$ となる。同様に、 $\frac{\partial z}{\partial y} = x$ なので、 $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) = 1$ となり、式(15)がなりたっていることがわかる。

これに対して、 $dz = ydx + 2xdy$ は全微分ではない。これは上と同様にして計算すると、 $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) \neq \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)$ だからである。^{*35}

dF が全微分のとき、関数 F の変化は道筋(x と y がどのように変化したかという経路)によらず決まる事が数学的に示される。それは x 軸、 y 軸、そして、 z 軸として F をとるような3次元の座標系を考えると、 $F(x, y)$ は、この座標系の中のある曲面として表される。その曲面上の2点間を移動する時の F の変化 dF は、幾何学的には z 軸方向の2点間の高さの差になっているわけで、どのような曲面上の経路をたどろうと、その高さは変化しない事による。^{*36}この2点間の距離が微小な時、その高さ dF は式(14)で表される、ということである。

これにより、 $\oint dF = 0$ と書ける。また、 A_0 を基準点としたとき、次の積分は経路によらない。

$$F(B) = \int_{A_0}^B dF$$

すなわち、 A_0 を決めさえすれば、任意の点 B で、一義的に F の値が決まる事になる。^{*37}これを、式(10)、(11)とくらべれば、これが熱力学における状態量の数学的表現となっていることがわかるであろう。

3.6 有用な偏微分の関係式

熱力学では偏微分の演算がたくさん出てくる。この節では、偏微分の式に慣れることも含めて、今後、熱力学の式の導出において有用な偏微分の関係式を2,3挙げておく。

x 、 y 、 z の関数 F が、 $F(x, y, z) = 0$ であったと

^{*35} 実際に計算して確かめよ。

^{*36} 詳しくは微積分の教科書を見よ。

^{*37} これを熱力学的ポテンシャルとよぶ。

^{*33} カロリック説では式(13)はどうなるか。

^{*34} 詳しくは微積分の教科書を見よ。

する。このとき、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (17)$$

が成立する。

証明

$F(x, y, z) = 0$ なので、それぞれの変数は独立ではない。そこで、まず、 $x = x(y, z)$ と考え、その全微分の式を書くと、

$$dx(y, z) = \left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial z}\right)_y dz \quad (18)$$

となる。同様に、 $y = y(x, z)$ の全微分の式は

$$dy(x, z) = \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x dz \quad (19)$$

となる。

式 (19) を式 (18) に代入し dy を消去してまとめると、

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz = 0 \quad (20)$$

となる。ここで第 1 項、および第 2 項の係数は 0 という条件より式 (16)、(17) が導かれる。^{*38}

演習

- 熱と仕事の違いについて簡潔に述べよ。
- 準静的過程について説明しなさい。またこのような過程を現実的に考えるためにはどのような条件が必要か。
- 0 、1 気圧の N_2 気体の密度は $1.25 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ である。24 、750 mmHg の N_2 気体 40 cm^3 は何グラムか。 N_2 気体を理想気体とみなし、その状態方程式より求めよ。
- Joule の熱の仕事当量を決める実験において、断熱容器に 1 kg の水を入れ、羽根車に 20 Nm の力のモーメントを与えて、210 回転させたとする。以下の設問に答えよ。計算の際には単位に注意せよ。
 - 羽根車が水になした仕事 (W) は、一般的に、力のモーメントを N 、回転数を n とすると、 $W = 2\pi Nn$ で与えられる事を示し、上の条件の場合について実際の値を求めよ。
 - この時、水の温度上昇は何度か。ただし、水の比熱は 1.0 cal/deg g とし、容器などの比熱は無視する。
- 圧力係数 $\alpha = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 、体膨張率 (熱膨張係数) $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 、等温圧縮率 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ とするとき、

$$\beta = P \cdot \alpha \cdot \kappa_T$$

を示せ。また、理想気体の場合の α 、 β 、 κ_T を求めよ。

- 熱いスープを吹くとスープが冷める理由を 2 つあげよ。(Hewitt 物理学のコンセプトより)
- 水銀ではなく水を使った温度計があったとする。温度が摂氏 4 度から変化するとき、この温度計では、温度が上がったのか下がったのかわからない。なぜか?(Hewitt 物理学のコンセプトより)

^{*38} これを確かめよ。