

# 統計物理学 I

名古屋大学大学院理学研究科 上羽 牧夫<sup>1</sup>

## 目次

### § 0. はじめに—統計力学と熱力学—

#### § 1. 平衡状態と状態量

- [1.1] 系, 相, 状態量
- [1.2] 平衡状態と温度
- [1.3] 理想気体と分子運動論
- [1.4] 圧力, 仕事, 化学ポテンシャル
- [1.5] 熱と熱容量
- [1.6] 実在気体の状態方程式
- [1.7] 可逆過程と不可逆過程

#### § 2. 熱力学の法則

- [2.1] 熱力学第 1 法則
- [2.2] カルノー・サイクルとエントロピー
- [2.3] 熱力学第 2 法則
- [2.4] 熱機関
- [2.5] エントロピーと第 2 法則の微視的な意味
- [2.6] 大域および局所平衡
- [2.7] ギブス・デュエムの関係式

#### § 3. 熱力学ポテンシャル

- [3.1] エントロピー最大の原理
- [3.2] 熱力学ポテンシャルとしてのエントロピーとエネルギー
- [3.3] ルジャンドル変換
- [3.4] ヘルムホルツ自由エネルギー
- [3.5] エンタルピー
- [3.6] ギブス自由エネルギー (自由エンタルピー)

---

<sup>1</sup>E-mail:uwaha@nagoya-u.jp; <http://slabat2.phys.nagoya-u.ac.jp/~uwaha/>

[3.7] マクスウェルの関係式

[3.8] 熱力学的安定性

§ 4. 微視的な状態の数とエントロピー

[4.1] 位相空間

[4.2] エントロピーの統計力学的定義

[4.3] ギブスのパラドクス

[4.4] 状態数の量子力学的数え上げ

[4.5] 量子理想気体の分布関数

## 0 はじめに—統計力学と熱力学—

量子力学 (古典力学)+電磁気学



電子や原子の振る舞いの記述



現実の物質世界の様子 (?)

われわれは粒子の運動法則である量子力学 (あるいは古典力学) と粒子間の相互作用を記述する電磁気学を知っているから、原子核以下の大きさのものや非常に高エネルギーの現象は別として、われわれを取り巻く物質の性質は原理的にはすべて計算することができるはずである。しかし実際に厳密に解けるのは一体問題あるいは一体問題に帰着させられる2体問題までで、粒子数が3以上になると数值的に解くのが精一杯である。するといくら計算機が発達したとはいえ初期条件から運動を予測できるのはごく小数の粒子からなる系に限られる。

幸いなことに多粒子系の振る舞いには、粒子数が多いということによって新しい法則性が現れる。われわれが日常接する事物は非常に大きな数の粒子からできている。1モルの物質は $6 \times 10^{23}$ 個の原子(分子)からなり、固体の状態では数 $\text{cm}^3$ の体積を占める。この原子を1列に並べると、 $6 \times 10^{23} \times 3 \times 10^{-8} \text{cm} = 2 \times 10^{16} \text{cm} = 2 \times 10^{11} \text{km}$ の長さになる。これは光が1週間かかって進む距離である。このように粒子数が非常に多いということによって、少数系からは想像もできない性質が実現する。

多粒子系を記述するには統計力学と熱力学という二つの異なったタイプの理論がある。

統計力学 (statistical mechanics) : 素粒子, 原子, 分子レベルの知識に基づく微視的理論である。たくさんの粒子の運動を, その名のとおり「統計的に」扱う。注意すべき点は, 統計理論だから精度が悪いということにはならないことである。1モルの物質に対しては1兆分の一の精度を保障する。これだけの精度で測定されている物理量はほとんどないだろう。

熱力学 (thermodynamics) : 個々の対象によらない巨視的, 一般的な現象論である。物質の原子レベルの構造についての詳細な知識が反映されない理論なので, いろいろな物質の持つ個性を説明することはできない。しかしその代わりに, 個々の物質によらない一般的な法則を教えてくれる。

統計力学は原子レベルの知識を使って, 熱力学の結果を説明するが, 統計力学には証明されない原理 (仮定) が不可欠であり, その正当性は一般的な経験法則としての熱力学との無矛盾性によって保障されているといってもよい。

# 1 平衡状態と状態量

## 1.1 系，相，状態量

[系] < 4, 5 >

熱力学 (そして統計力学) の対象となる系 (system) は, 少数種類の多数粒子からなる巨視的 (macroscopic) 物質である。「多数」というときに粒子がいくつ位あればよいか一般的に答えることは難しいが, 多くの場合  $10 \times 10 \times 10$  という少数でも十分と言える。

系は理想的あるいは仮想的な壁に囲まれていると考える。次の区別をしよう。

孤立系 (isolated system)

周囲とのあらゆる相互作用がない。  
粒子数  $N$  とエネルギー  $E$  は完全な保存量である。

閉じた系 (closed system)

周囲とのエネルギーのやり取りはあるが物質の出入りはない。  
粒子数  $N$  は保存量だが, エネルギーは平均値は定まっても厳密に一定ではない。  
「平衡状態」のエネルギーは環境の「温度」と関係がある。

開放系 (open system)

周囲とのエネルギーと物質のやりとりがある。  
「平衡状態」のエネルギーは環境の「温度」と関係がある。  
「平衡状態」の粒子数は「化学ポテンシャル」と関係がある。

これに応じて壁の種類を次のように呼ぶ。

- 断熱壁 (adiabatic wall) : 壁が動いて仕事をしなければエネルギーを伝えない。
- 透熱壁 (diathermal wall) : エネルギーの出入りのみ許し物質の移動はない。

また次の区別も大切である。

- 均一系 (homogeneous system)
- 不均一系 (heterogeneous system) : 一様な部分を相 (phase) と呼ぶ。

[状態量 (変数)] < 5, 6 >

系の状態を記述する巨視的な変数のことを状態量, あるいは状態変数 (state quantity, state variable) と呼ぶ。われわれの経験によれば, 一様な系の巨視的な状態は, わずかな数の巨視的な変数で一意的に決まる。たとえば, 箱の中にはいったん純粋物質の場合, 断熱壁に囲まれていれば粒子数  $N$ , エネルギー  $E$ , 箱の体積  $V$  で必要十分である。等温壁ならば粒子数  $N$ , 温度  $T$ , 体積  $V$  になる。箱の壁が可動ならば体積の代わりに壁にかかっている力, あるいは圧力  $P$  となる。これらの状態変数には次の区別がある。

示量状態変数 (extensive state quantity, additive state quantity) — 物質の量に比例する。

例: 体積  $V$ , エネルギー  $E$ , 粒子数  $N$ , 質量  $M$ , エントロピー  $S$

示強状態変数 (intensive state quantity) — 物質の量に依存しない。

例: 温度  $T$ , 圧力  $P$ , 密度  $\rho (= M/V)$ , 誘電率  $\epsilon \dots$

## 1.2 平衡状態と温度

[平衡状態] < 6, 7 >

系を無限に長い時間放置したときに落ち着く状態を平衡状態 (equilibrium state) と呼ぶ。系がどのように平衡状態に到達するか、あるいは平衡状態に到達できるかは重要な問題だが、とりあえずここでは平衡状態が実現したとしてその状態の熱力学統計力学をテーマとする。現実の系はたいてい近似的な平衡状態に過ぎないので何が平衡になっていて何になっていないかに注意しなければならない。平衡状態について次の経験法則がある。

熱力学の第 0 法則 (zeroth law of thermodynamics)

二つの系の (固定透熱壁を通しての) 熱接触 (巨視的には見えないエネルギーの授受) によって熱平衡が実現される ( $T_1 = T_2, P_1 \neq P_2$ )。このときひとつの系と熱平衡にある系はすべてお互いに熱平衡にある。この熱平衡状態を特徴づける状態量を温度 (temperature) と呼ぶ。

[温度の測定] < 7, 8 >

基準となる (少量の) 物質との熱接触によって温度を測定することができる。基準物質にはとりあえず稀薄な気体を採用する。それは圧力一定なら、温度  $T$  が上がると体積  $V$  が増えるからだが、変化の様子が気体の種類によらないことが分かっている。

$$T = T_0 \frac{V}{V_0} \quad (1)$$

このことから気体の体積  $V$  を測れば温度  $T$  が定義できる。これを絶対温度と呼ぶ。このことは分子運動論によって正当化されるが、この温度の定義は熱力学の議論でさらに一般化される。よく知られているように、絶対温度 (absolute temperature)  $T$  と日常使う摂氏温度  $t$  との関係は

$$T = 273.15 + t \quad (2)$$

温度目盛の基準となる点は、氷の融点: 273.15K (Kelvin)、水の沸点: 373.15K である。このことを言いかえれば、気体の種類、圧力によらず摂氏-273.15 度で気体の体積が零になるように見えるので、そこを絶対温度の原点とするということである。温度測定の手段としては、たとえば輻射温度計が重要である。物体を加熱し、そのときの発光スペクトルを測定すると、温度  $T$  の増大に比例してピーク振動数が増大することが知られているのでこれを利用することができる。

$$T \propto \omega_{max} \quad (3)$$

[定常状態] < 8, 9 >

あとで見るように絶対温度は微視的な平均エネルギーと関係している。一見変化のない状態でも、エネルギーなどの流れがある場合には定常状態 (steady state) と呼ばれる。(量子力学の定常状態 (stationary state) とは違うので注意。)

### 1.3 理想気体と分子運動論

[理想気体] < 9, 10 >

相互作用のない粒子からなる気体を理想気体 (ideal gas) と呼ぶ。ほんとうに相互作用がなければエネルギーのやり取りもなく熱平衡を実現することもできないから概念的には矛盾している。そこで熱平衡に導く相互作用だけはあるとみなす (たとえば壁との相互作用だけを考えてもよい)。稀薄な気体は分子が自由に飛んでいる時間が長く理想気体とみなすことができる。次の法則と同一温度, 同一体積の気体は同じ数の分子からなるというアヴォガドロの仮説 (1811 年) から状態方程式を書くことができる。

ボイル・マリオットの法則 (1662 年): 温度一定なら体積と圧力は反比例する。気体の密度が圧力に比例すると言ってもよい。

$$PV = P_0V_0 \quad (4)$$

シャルル・ゲイ-リュサックの法則 (1787 年): 圧力一定なら気体の体積は温度に比例する。

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} \quad (5)$$

理想気体の状態方程式—粒子数  $N$ , ボルツマン定数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$

$$PV = Nk_B T$$

または  $n_{\text{mol}}$  を気体のモル数として ( $N = n_{\text{mol}}N_A$ ,  $N_A$  はアヴォガドロ数)

$$PV = n_{\text{mol}}RT$$

とも書く。ここで  $R = N_A k_B$  を気体定数と呼ぶ。  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  である。

//科学者たち//(東京電力:「現代科学の電子年表」などより)

ボイル, ロバート (Boyle, Robert: 1627 - 1691) イギリスの物理学者、科学者。裕福な貴族の子としてアイルランドのリズモアに生まれる。イートン校で学び、ヨーロッパ大陸に留学。ジュネーブで教育を受け、1656年からオックスフォードで科学者集団に加わった。結婚せず病気がちであったが、住居や実験室を学術交流に供与。みずからも実験と著作に精励し、ロンドンで没した。多方面にわたる実験的業績の中でも、真空ポンプによる諸実験、1662年のボイルの法則の発見、燃焼と灰化に関する諸実験はとくに有名である。マリオット, エドム (Mariotte, Edme: 1620 - 1684) フランス人司祭。

シャルル, ジャック・アレクサンドル・セザール (Charles, Jacques Alexandre Cjsar: 1746 - 1823) フランスの実験物理学者。ロワレ県ボージャンシーの生まれ。パリにある工芸学校の物理学教授。パリ科学アカデミー会員。気体の物理的性質を研究し、当時キャヴェンディッシュの発見した水素を用いて、水素気球を製作 (1783年)、パリのシャンブ・デ・マルスで飛行に成功した。また一定圧力での気体体積の温度変化に関するシャルルの法則 (ゲイ-リュサックの法則ともいう) を発見した (1787年)。

ゲイ-リュサック, ジョゼフ・ルイ (Gay-Lussac, Joseph Louis: 1778 - 1850) フランスの物理学者、化学者。

オート・ピエンヌ・サン・レオナルの生まれ。エコール・ポリテクニクに学び、1801年エコール・ポリテクニク化学教授およびソルボンヌ大学物理学教授。1818年官営火薬工場監督官、1839年貴族となった。1802年には有名な「気体の熱膨張の法則　ゲイ-リュサックの法則」に関わる研究を行い、この研究を進展させて更に「気体反応の法則」を見出した。1808年からソルボンヌ大学の物理学の教授となり、後に植物園に移った。1804年気球で高度7300mまで上昇し、磁気や空気成分などを研究した(ゲイ-リュサックの法則の発見)。気体反応の法則(1808年)、シアン発見、さまざまな有機化合物の合成、溶解度の測定、ヨウ素、過酸化水素の発見者で親友のテナールとともにホウ素の発見者としても知られる。さらに工業的には硫酸製造の際のゲイ-リュサック塔の考案など膨大な業績を残した。

アヴォガドロ, ロレンツォ・ロマーノ・アメデオ・カルロ (Avogadro, Lorenzo Romano Amadeo Carlo: 1776 - 1856) トリノ生れのイタリアの化学者・物理学者。法律を学び学位を取得するが、数学と物理学を独学で学び、1803年から自然科学の研究を開始する。1803年、ベルチェリ大学の自然哲学教授、1809年、トリノ大学の数理物理学教授となり、電気、液体の膨張、比熱、毛管現象などの研究を行った。すべての気体が、同温度、同圧力、同体積では、同数の分子を含むとする「アヴォガドロの法則」を提唱した。

[理想気体の速度分布と状態方程式]< 10, 11 >

熱平衡の状態では気体中の粒子の速度分布 (velocity distribution) が決まる。[ $v_x, v_x + dv_x$ ], [ $v_y, v_y + dv_y$ ], [ $v_z, v_z + dv_z$ ] の速度の範囲にある粒子数は

$$dN = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N f(\vec{v}) d^3\vec{v} \quad (6)$$

ここで速度分布関数  $f(\vec{v})$  は次の規格化条件を満たす

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) d^3\vec{v} = 1. \quad (7)$$

面積  $A$  の壁面に  $dt$  の時間に衝突するこの範囲の速度を持つ粒子数は

$$dN = N \frac{dV}{V} f(\vec{v}) d^3\vec{v} = N \frac{Av_z dt}{V} f(\vec{v}) d^3\vec{v} \quad (8)$$

各粒子は衝突によって壁に  $2mv_z$  の運動量を与えるので、面  $A$  の受ける力積は

$$dF_A dt = 2mv_z dN = 2Nm v_z^2 \frac{A dt}{V} f(\vec{v}) d^3\vec{v} \quad (9)$$

となる。壁の受ける単位面積あたりの力、つまり圧力 (pressure) は

$$P = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z f(\vec{v}) 2mv_z^2 \quad (10)$$

である。これを書きかえると

$$PV = Nm \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2 \quad (11)$$

となるが、等方性から

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2 \equiv \langle v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle \quad (12)$$

なので、結局

$$PV = Nm \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = N \frac{2}{3} \langle \epsilon_{kin} \rangle \quad (13)$$

これから次のことが分かる。

一粒子あたりの運動エネルギーと温度の関係 (理想気体の状態方程式から)

$$\langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

ベルヌイの法則

$$PV = \frac{2}{3} E$$

これらの関係の導出には  $f(\vec{v})$  の等方性が使われただけで、 $f(v)$  の具体的な形にはよらないことに注意しよう。

//科学者たち// (東京電力:「現代科学の電子年表」より)

ベルヌーイ, ダニエル (Bernoulli, Daniel: 1700 - 1782) スイスの物理学者、数学者。オランダのフローニンゲンで生まれた。数学者の父 (ヨハン・ベルヌーイ) の転任に伴い、一族の本拠地であるスイスのバーゼルへ戻った。この地で哲学を学び、また父や兄から数学を学んだ。かねてから関心を寄せていた数学の分野で論文を書き、それが認められて 1725 年からロシアのペテルブルクのアカデミーで数学教授を務めた。健康上の理由でバーゼルに戻り、以後 30 年間にわたり解剖学と植物学、そしてのちには、生理学と物理学を講義。彼の業績は広く、医学 (呼吸機構の解明、筋肉収縮の力学的理論、目の盲点についての実験)、数学 (無限級数、リッカチ微分方程式の解法)、物理 (剛体や弾性体の力学の発展、摩擦の問題、流体力学) がある。また流体に関する成果は著書『流体力学』(1738 年) に述べられ、とくに非粘性流体に関するベルヌーイの定理が有名である。また気体運動論に関する先駆的考察がされている。

[ボルツマンの測高公式と速度分布] < 12, 13 >

温度が一定で一様な重力下のある高さにある気体が、それより上にある全気体の重量を支えていると考え、理想気体の状態方程式を使って簡単に次の関係が導かれる。

一様な重力場の中で気体が温度  $T$  で熱平衡にあると

$$P(z) = P_0 e^{-mgz/k_B T} \quad (14)$$

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/k_B T} \quad (15)$$

これを使って速度分布を導こう。ある高さ  $z$  のある速度  $v_z$  の気体が別の高さ  $z'$  まで昇っていったと考え、密度分布と速度分布の間に次の関係が成り立つはずである。

$$n(z)f(v_z)dv_z dz = n(z')f(v'_z)dv'_z dz' \quad (16)$$

リュウヴィルの定理 (時間発展によって位相空間の領域の形は変化しても体積は不変に保たれる)  $dv_z dz = dv'_z dz'$  より  $n(z)f(v_z) = n(z')f(v'_z)$  だから

$$f(v'_z) = \frac{n(z)}{n(z')} f(v_z) = f(v_z) e^{-mg(z'-z)/k_B T} \quad (17)$$

の関係があるが，これをエネルギー保存則  $mv_z'^2/2 + mgz' = mv_z^2/2 + mgz$  を使って書きかえれば

$$f(v_z) \propto e^{-mv_z^2/2k_B T} \quad (18)$$

ここで速度分布が衝突によって等方的になっているとすると

$$f(v_x, v_y, v_z) \propto e^{-mv_x^2/2k_B T} e^{-mv_y^2/2k_B T} e^{-mv_z^2/2k_B T} \quad (19)$$

各成分の分布を規格化すると次の速度分布が導かれる ..

マクスウェルの速度分布 (Maxwell's velocity distribution)

$$f(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}$$

指数関数の前の定数は，確率分布の意味を持つよう全速度空間で積分したときに 1 になるようにしてある (規格化定数の決め方は教科書 p.12 参照) . (教科書での導出はマクスウェル (Philosophical Magazine, 1860) に基づくが，(1.11) 式は疑問 . マクスウェルは  $f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$  という式を書いているので正しい . )

//科学者たち//(東京電力 : 「現代科学の電子年表」より)

ボルツマン，ルードヴィヒ・エドゥアルド (Boltzmann, Ludwig Eduard: 1844 - 1906) ウィーン生まれのオーストリアの物理学者。1867 年ウィーン大学で学位を取得後、1869 年グラーツ大学数理物理学教授となり、その後ミュンヘン、ライプツィヒ、ウィーンなどの大学教授を歴任。1868 年気体運動論に統計的方法を導入し、マクスウェルの速度分布則を外力のある場合に拡張したマクスウェル=ボルツマン分布を導いた。1872 年にはボルツマン方程式を定式化し、ボルツマンの H 定理によってエントロピー増大則 (熱力学第 2 法則) の証明の成功を主張した。しかし、この結果はロシュミットやツェルメロ等により純力学の見地から激しく批判され、この論争を通じてボルツマンは熱力学を分子運動論により理解するためには確率的な法則が不可避であることを明確化した。1871 年エルゴード仮説を導入、1877 年にはエントロピーに関するボルツマンの原理に到達した。また、1884 年には熱力学と電磁気学のマクスウェル理論にもとづき、電磁放射の温度依存則 (シュテファン=ボルツマン則) を導きだした。また、彼は原子論 (アトミスティック) の立場をとったため、1890 年代末に原子の実在を認めないエネルギー論者 (エネルギーティーク、マッハやオストワルドなど) と自然観をめぐる激しい論争を展開した。ボルツマンは、これらの論争の後神経衰弱となり、1906 年自殺した。

マクスウェル，ジェイムズ・クラーク (Maxwell, James Clerk: 1831 - 1879) エジンバラ生まれのイギリスの物理学者。10 歳でエジンバラ・アカデミーに出席、14 歳で卵形曲線の作図法の論文を執筆し、16 歳でエジンバラ大学に入学。1850 年からケンブリッジ大学に学び、1855 年同大学のトリニティー・カレッジのフェローになり、1871 年ケンブリッジ大学実験物理学講座教授として、キャヴェンディッシュ研究所の計画と整備にあたる。1879 年癌のため死去。1864 年ファラデーの電磁力に関する実験的研究を流体力学的模型と結びつけ、また変位電流の導入により、電磁気学の基本方程式 (マクスウェル方程式) を導出。気体分子運動論では、気体分子の速度分布に対し確率統計的な考えを導入し (マクスウェル=ボルツマン分布) 粒

子が衝突するまでに直進する平均距離（平均自由行程）にもとづき、気体の粘性係数と拡散係数を求めた。また、熱力学第2法則の力学的基礎づけに対しては、「マクスウェルの悪魔」として知られる批判的議論を行った。

### [混合気体での熱平衡]

同一種類の原子からなる気体で1原子あたりの平均のエネルギーが温度とみなせて、熱接触によってそれが等しくなることは自然である。それでは原子の種類が異なるときにはエネルギーはどのように配分されるだろうか。2種の原子の混合気体での質量の異なる2原子の弾性衝突を考えよう。

$$\vec{v}_1, \vec{v}_2 \longrightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2 \quad (20)$$

慣性中心の速度を  $\vec{V} = (m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2)/(m_1 + m_2)$ ，相対速度を  $\vec{v}_{12} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = v_{12}\hat{n}$  とすると

$$\vec{v}_1 = \vec{V} + \frac{m_2\vec{v}_{12}}{m_1 + m_2} = \vec{V} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}v_{12}\hat{n} \quad (21)$$

$$\vec{v}_2 = \vec{V} - \frac{m_1\vec{v}_{12}}{m_1 + m_2} = \vec{V} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}v_{12}\hat{n} \quad (22)$$

完全弾性衝突なら（他にエネルギーを逃がす自由度がなければ完全弾性衝突である）エネルギーと運動量の保存則から、衝突後は慣性中心系での相対速度の方向  $\hat{n}$  が変わるだけである。

問題：剛体球の衝突について散乱があらゆる方向に等確率で起きることを示せ。

衝突の前と後の2粒子の運動エネルギーの差を計算すると

$$m_1v_1'^2 - m_2v_2'^2 = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 (m_1v_1^2 - m_2v_2^2) + 4\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 + 4\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} v_{12}\hat{n}' \cdot \vec{V}$$

平衡状態の衝突について平均をとると、両者の飛ぶ向きは独立だから  $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$ ，また慣性中心の速度と相対速度に相関はない  $\langle \vec{V} \cdot \vec{v}'_{12} \rangle = 0$  と考えられるので

$$\langle m_1v_1'^2 - m_2v_2'^2 \rangle = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 \langle m_1v_1^2 - m_2v_2^2 \rangle$$

となつて、衝突のたびにエネルギー差は小さくなる。結局

$$\left\langle \frac{1}{2}m_1v_1'^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}m_2v_2'^2 \right\rangle \quad (23)$$

が結論される。つまり異なる種類の原子も平均運動エネルギーが等しくなることが分かる。上の推論には問題があるところもあるが、結果は幸い正しい。

問題：上の推論の問題点を指摘せよ。

この結果や似たような例を一般化して、温度が等しい場合には1自由度あたりの平均の運動エネルギーが等しいと考えることができる。このことはあとで統計力学によってもっと一般的な原理から厳密に導かれる。

## 1.4 圧力，仕事，化学ポテンシャル

[いくつかの状態変数について]< 13 >

物質の量：物質の量を表す基本的な物理量は粒子数  $N$  である． $0.012\text{kg}$  の  $^{12}\text{C}$  に含まれる原子数  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  をアヴォガドロ数 (Avogadro's number) と呼ぶ． $^{12}\text{C}$  の質量の  $1/12$  を原子質量単位 (atomic mass unit) と呼ぶ： $1\text{u} = \frac{1}{12}m_{^{12}\text{C}}$ ．アヴォガドロ数を単位として粒子数を数えるのがモル (mole) 数  $n_{\text{mol}}$  である： $N = n_{\text{mol}}N_A$ ．

圧力：単位面積あたりに働く力 (面積  $A$ ，面に垂直な力  $F_{\perp}$ )  $P = F_{\perp}/A$  を圧力と呼ぶ．単位はパスカルである： $1\text{N m}^{-2} = 1\text{kg m s}^{-2}\text{m}^{-2} = 1\text{J m}^{-3} = 1\text{Pa}$ ．理想気体の圧力はエネルギーと  $P = (2/3)(E/V)$  の関係がある．

エネルギー：微視的なエネルギーの総和をエネルギーあるいは (全体としての運動エネルギー  $MV^2/2$  を差引いて) 内部エネルギーと呼ぶ．

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle, \quad (24)$$

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (25)$$

[仕事]< 13 - 15 >

体積変化による仕事が重要である．流体 (固体の場合は平衡状態をどう見るかが問題になるので流体としておく) の体積をゆっくり変化させたとき流体が受ける仕事 (work) (注目する系のエネルギー変化) は， $F_i$  を系内の粒子が壁に及ぼす力， $d\vec{s}$  を壁の変位， $F_a$  を壁が内部の粒子に及ぼす力の大きさとする

$$\delta W = - \sum \vec{F}_i \cdot d\vec{s} = F_a ds = -PdV. \quad (26)$$

このほかにもいろいろな仕事が考えられる．

- 荷電粒子を運んでくる仕事：ポテンシャル ( $\phi$ ) と電荷 ( $q$ )

$$\delta W = \phi dq \quad (27)$$

- 極子モーメントを作る仕事：電場 ( $\vec{E}$ ) と電気双極子モーメント ( $\vec{D}_{el}$ )

$$\delta W = \vec{E} \cdot d\vec{D}_{el} \quad (28)$$

- 磁気モーメントを作る仕事：磁場 ( $\vec{B}$ ) と磁気双極子モーメント ( $\vec{D}_{mag}$ )

$$\delta W = \vec{B} \cdot d\vec{D}_{mag} \quad (29)$$

- 系に粒子を付け加えるための仕事：化学ポテンシャル (chemical potential)  $\mu$  と粒子数  $N$

$$\delta W = \mu dN \quad (30)$$

物理量の単位系についても知っておこう。

## SI 単位系の基本単位 (Système International d'Unités)

長さ: メートル m

- 1983 年からの定義: 1 秒の 299792458 分の 1 の間に光が真空中を伝わる行程の長さ
- 1960 年からの定義: クリプトン 86 の原子の準位  $2p_{10}$  と  $5d_5$  との間の遷移に対応する光の真空中における波長の 1650763.73 倍に等しい長さ
- 1889 年 (1899 年?) からの定義: メートル原器の長さ
- 最初 (1799 年) の定義: 極と赤道間の距離の 1000 万分の 1

質量: キログラム kg

- 国際キログラム原器の質量 (日本の原器は 6 という番号のもので国際原器より 0.170 ミリグラムだけ大きい)
- 最初の定義: 最大密度にある蒸留水 1 立方デシメートルの質量

時間: 秒 s

- セシウム 133 の原子の基底状態の二つの超微細準位間の遷移に対応する放射の 9 192 631 770 周期の継続時間
- 最初の定義: 平均太陽日の 1/86400

電流: アンペア A

真空中に 1m の間隔で平行に置かれた無限に長い 2 本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ 1m ごとに力の大きさが  $2 \times 10^{-7} \text{N}$  の力を及ぼし合う不変の電流

熱力学温度: ケルビン K

水の三重点の熱力学温度の 1/273.16

物質量: モル mol

0.012kg の炭素 12 の中に存在する原子の数と同数の要素体を含む系の物質量

光度: カンデラ cd

周波数  $540 \times 10^{12}$  ヘルツの単色放射の放射強度が 683 分の 1 ワット毎ステラジアンであるときの光度

SI 単位系の誘導単位

力: N ニュートン  $\text{kgms}^{-2} = \text{Jm}^{-1}$

圧力: Pa パスカル  $\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2} = \text{Nm}^{-2} = \text{Jm}^{-3}$

エネルギー: J ジュール  $\text{kgm}^2\text{s}^{-2} = \text{Nm}$

温度: セルシウス温度  $t/ = T/\text{K} - 273.15$

周波数: Hz ヘルツ  $\text{s}^{-1}$

メートル法はフランス革命のころに作られ、一部の超大国を除いて世界標準となっている。長さや時間の単位は、物理学の知識の進展に伴って原子論に基づいたものになった。しかし質量の単位だけは、原子数を数える有効な手段がないため、実用性の立場から昔のままになっている。

問題: 現在メートル法が使われていない国の名を挙げよ。

## 1.5 熱と熱容量

[熱とエネルギーの同等性] < 16, 17 >

温度を  $dT$  上昇させるのに必要な熱量 (エネルギー)  $\delta Q$  を熱容量 (heat capacity) と呼ぶ。

$$\delta Q = CdT \quad (31)$$

単位質量あたりの熱容量を比熱 (specific heat) と呼ぶ。

$$C = Mc \quad (32)$$

1 モルあたりの熱容量をモル比熱と呼ぶ。

$$C = \frac{N}{N_A} \frac{N_A C}{N} = n_{\text{mol}} c_{\text{mol}} \quad (33)$$

熱とエネルギーの同等性はジュールの実験によって確かめられた。経験によれば仕事はすべて熱に転換できる。熱量の単位としては、1g の水を 14.5.C から 15.5.C にするために必要なエネルギーを 1 カロリーとする。実験的に確かめられたカロリーとジュールの関係は 1 calorie=4.184 Joule である。しかし、仕事は熱に変えられるが、熱は一部しか仕事に変えられない。一体、熱はどれだけが仕事に変えられるのだろうか。これが熱力学の根本問題である。

//科学者たち//(東京電力:「現代科学の電子年表」より)

ブラック、ジョセフ スコットランド: 1728-1799 ブラックがはじめて比熱を測定する 2000 年も前にギリシャ人が比重を測定していた事実が示すように、熱の科学は力の科学より発展が著しく遅れた。ブラックは、熱と温度を明確に区別し、現代の熱分析でなされるような熱量測定を初めて行った。彼は、固体の融解や液体の蒸発に際しての熱の吸収にはじめて「潜熱: latent heat」という言葉を当てた。また、彼が熱容量 (capacity for heat) と呼ぶさまざまな物質の比熱 (specific heat) をはじめて測定した。

マイヤー、ユリウス・ロバート・フォン (Mayer, Julius Robert von 1814 - 1878) ハイルブロン生まれのドイツの医師、物理学者。1838 年チュービンゲン大学医学部において医学の博士号を取得。1840 年オランダ商船の船医として東インド諸島へ 1 年間航海し、その後医業に就く。1848 年の 3 月革命の際、保守的立場にたち過激派にとらえられた。また同時期に学問上の業績が認められないこともあり、1850 年に自殺を図る。それ以後も精神病院に入退院をくり返すなど学問の世界から離れていき、結核で没した。船医時代にジャカルタで見た現地の患者の静脈血が、寒冷地で見たものより鮮やかな赤色をしていることに気づき、そこから運動と熱との相互転換を考察し、帰国後の 1842 年エネルギー保存則に関する最初の論文を書いた。この論文には、熱の仕事当量のおおよその計算値も示されている。他にも、1845 年に生体内におけるエネルギー代謝の問題と物理学との関係や、1848 年には天体のエネルギー源などを論じた。しかしながら学会からはそれらの業績はなかなか認められず、1860 年以降ヘルムホルツ、クラウジウス等によって彼の先駆的役割が正当な評価を受けるようになった。

ジュール、ジェイムズ・プレスコット (Joule, James Prescott: 1818 - 1889) ソールフォード生まれのイギリスの実験物理学者。酒造業で財を成した家の次男。家業の経営をほとんど手伝うこともなく、自宅に作った実験室で自己負担の研究を行った。後に経営の破綻に遭遇してからは、学会からの助成金を受け、老

年には政府の年金で暮らした。10代後半に化学者ドルトンに基礎的数学と科学を学ぶ。はじめ電磁的な動力源の効率に関心を寄せた。1840年に電流による発熱量を精密に調べてジュールの法則を導いた。1843年からは熱の仕事当量の測定に精力を傾け、当量の概念上の整理と数値的な決定を行った。これらの業績をケルビン卿(トムソン)に認められ、以来全世界の注目を浴びるようになった。その後も当量値の再決定やジュール=トムソン効果の実験に携わった。ジュールとマイヤ-らの研究は、ケルビン卿、クラウジウス、ギブズ、ヘルムホルツらの研究とともに、熱力学第一法則と呼ばれる「エネルギー保存則」や、「熱力学第二法則」と呼ばれる「エントロピー概念の基礎」を生む下地となった。

[理想気体の熱容量] < 34, 35, 100, 102 >

定積熱容量 (isochoric heat capacity) : 体積が一定の条件での熱容量。理想気体のエネルギーは体積によらず  $U = (3/2)Nk_B T$  だから定積熱容量は

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B \quad (34)$$

定圧熱容量 (isobaric heat capacity) : 圧力が一定の条件での熱容量。温度を  $dT$  上昇させると、内部エネルギーの上昇に必要なエネルギーは  $(3/2)Nk_B dT$  , さらに体積は  $V = Nk_B T/P$  だから温度とともに増加する。体積増加に必要な仕事は

$$PdV = P \left( \frac{Nk_B}{P} dT \right) = Nk_B dT. \quad (35)$$

両者をあわせて定圧熱容量は

$$C_P = \frac{5}{2}Nk_B \quad (36)$$

一般に気体分子に内部自由度があるときは、その自由度のエネルギーも温度とともに上昇するのでさらに余分のエネルギーが必要である。つまり

$$C_V > \frac{3}{2}k_B \quad (37)$$

で、上の議論から

$$C_P = C_V + Nk_B \quad (38)$$

## 1.6 実在気体の状態方程式

[ビリアル展開] < 17, 18 >

実在の期待は理想気体とは違っている．それは分子は有限の大きさを持ち，互いに相互作用していることによる．体積が大きい(圧力が低い)ときは理想気体からのはずれは小さいが，体積が小さいとき(圧力が高いとき)には外れが大きい．理想気体からのはずれを，圧力あるいは密度のべきに展開して表したものをビリアル展開 (virial expansion) と呼ぶ：

$$PV = Nk_B T + B(T)P + C(T)P^2 + \dots \quad (39)$$

$$\begin{aligned} PV &= Nk_B T + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \\ &= Nk_B T \left[ 1 + B_2(T)\frac{N}{V} + B_3(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (40)$$

[ファン-デル-ワールスの状態方程式] < 18 – 20 >

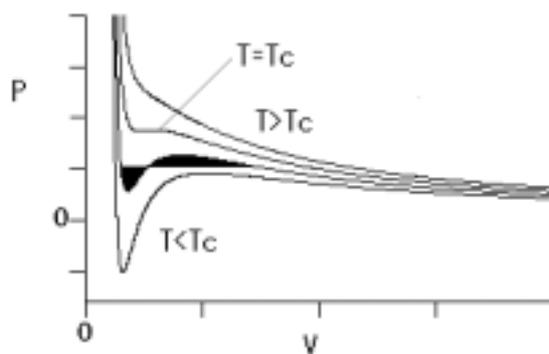


Figure 1: ファン-デル-ワールスの状態方程式の等温曲線．

体積  $b$  程度の硬い芯 (hard core) と 2 体の短距離引力を持つ粒子を考える．粒子の動ける有効体積は  $V - Nb$  である．気体の表面の分子は内部の分子から引力を受けているから気体内部のほんとうの圧力は壁で測定される圧力  $P$  よりも大きい．この効果は粒子数密度  $N/V$  と 1 個の粒子が受ける引力の強さ (これも粒子密度に比例する) の積のかたちに見えるであろう．こうして次のファン-デル-ワールスの状態方程式 (Van der Waals' equation of state) が書き下せる．

$$\left( P + \left( \frac{N}{V} \right)^2 a \right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (41)$$

定数  $a$  はエネルギー  $\times$  体積の次元を持ち，分子間引力のポテンシャルエネルギーの深さと分子体積を掛け合わせた程度の量である．この簡単な状態方程式は，気体と液体の両方の性質を驚くほどよく記述する．気体と液体が臨界点を持ちそれ以上の温度や圧力では気体と液体の区別がなくなることなどもよく記述でき，臨界温度や圧力と分子の大きさや分

子間引力の強さが関係付けられる．水の場合，臨界温度は摂氏 374 度，臨界圧力は 221 気圧 ( $221 \times 10^5 \text{Pa}$ ) である．

密度が低いときにはビリアル展開との関係がつけられる．その係数を統計力学を使って系統的に計算することも可能である．

問題：ファン-デル-ワールスの状態方程式 (41) を (40) 式の形に展開し，展開係数  $B_2(T)$  を求めよ．

// 科学者たち //(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ファン・デル・ワールス，ヨハネス・ディーデリク (Van der Waals, Johannes Diderik: 1837 - 1923) オランダの物理化学者。学校の教師をしながら独学で物理学を身に付けた。1873 年 36 才の時に「気体および液体の連続性について」と題した学位論文によって、一躍その名を知られることになった。1877 年アムステルダム大学教授となる。ボイル=シャルルの法則をまとめた理想気体の状態方程式に対し、彼の提出した不完全気体（実在気体）についての状態方程式（ファン・デル・ワールスの式）はアンドリュースが見いだした臨界現象を良く説明した。他には対応状態の原理と永久気体の液化の提唱、表面張力、毛管現象の熱力学理論にも寄与。各種の気体の化学的特性の違いに関係なく、束一的に温度、圧力、体積の相互関係を議論することに成功した「対応状態の理論：Theory of Corresponding State」でも有名である。それらの業績によって、1910 年度のノーベル物理学賞を受賞した。

[温度と圧力による体積変化] < 22, 23 >

物質の温度や圧力による変化は体積変化が少ない場合には線形の近似ができる

$$V(T, P) = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(P - P_0)] \quad (42)$$

ここの二つの係数は，熱膨張率 (coefficient of thermal expansion)

$$\alpha = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P=P_0} \quad (43)$$

と等温圧縮率 (isothermal compressibility)

$$\kappa = - \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T=T_0} \quad (44)$$

である．

## 1.7 可逆過程と不可逆過程

[可逆過程と不可逆過程] < 23 >

物体の状態変化は次の二つに区別される．

可逆過程 (reversible process) : 外界に変化を残さず体系を元にもどせるような (理想的な) 変化のこと．電磁氣的現象などを考えると必ずしも逆行可能とは限らない．(たとえば磁場中の粒子の運動は粒子を逆向きに運動させてただけでは元に戻らないが可逆変化である．) 熱現象に限ればあとの「準静的過程」と同じ意味で使われる．

不可逆過程 (irreversible process) : 可逆でない変化はすべてこう呼ぶ．体系が平衡状態に自発的に近づいていく過程など，現実の現象はすべて不可逆である．

熱力学，統計力学では準静的過程 (quasi-static process) の概念が重要である．これはほとんど平衡状態のままで起きる状態変化をさす．準静的過程はゆっくり変化させた極限である．(準静的過程は可逆なので，教科書では可逆過程 (準可逆過程) と呼んでいる．)

例をなじみ深い力学からとり，物体の移動  $x = 0 \rightarrow x = L$  を考えよう． $F_{\text{friction}} = -\eta v$  だから，摩擦力のする仕事，つまり摩擦によって生じる熱は

$$W = - \int_0^L F_{\text{friction}} dx = \int_0^L \eta \frac{dx}{dt} dx \quad (45)$$

だが，移動速度を  $v_0$  で一定とすると  $W = \eta v_0 L$ ．つまり発熱量は  $v_0$  に比例し，無限にゆっくり移動させれば発熱はない!

[断熱過程と等温過程]

外界との熱のやりとりのない変化のことを広い意味で断熱過程 (adiabatic process) と呼ぶ．エネルギーの出入りは壁の移動などによる仕事としてなされる．断熱過程のうち平衡状態を維持したまま進む準静的断熱過程 (adiabatic quasi-static process) が重要である．これはゆっくり変化させた極限としてはじめて実現される．準静的断熱過程のことを単に断熱過程と呼ぶことがあるので注意が必要 (力学や量子力学の断熱変化はこれにあたる)．ゆっくりとしてという基準は，系内の微視的な運動の周期に比べて十分遅いということである．このとき力学で知られているようにエネルギーは保存しないが断熱保存量 (たとえば振動子なら  $E/\omega$ ) がある．量子力学では状態間の不連続的な遷移が起きない．

もうひとつの典型的な準静的変化に (準静的) 等温過程 (isothermal process) がある．この場合，熱浴 (heat bath) と熱のやりとりがあり温度が一定に保たれる．エネルギーの出入りは仕事と熱の両方を考慮しなくてはならない．

[理想気体の等温膨張と等温圧縮] < 23, 24 >

理想気体の等温膨張と等温圧縮を考えよう。

等温膨張 (isothermal expansion) :  $(T, P(V_1), V_1) \rightarrow (T, P(V_2), V_2)$  . 等温膨張には恒温槽 (heat bath) のなかでの隔壁の抜き取るという方法がある . このとき気体は急激に膨張するが , その間は壁がないので仕事はしない :  $W(1 \rightarrow 2) = 0$  . ここで途中の段階では圧力は定義できないことに注意しよう . これは典型的な不可逆過程である (壁を速く押しつけても大きな力を加えなくてはならず逆過程を実現することはできない) . 理想気体のばあいには体積が変化してもエネルギー  $E = (3/2)Nk_B T$  は変化しないのでたまたま等温膨張が実現されたのである (実在気体では膨張の途中での温度変化が起きる) .

隔壁をゆっくりと移動させた極限が準静的等温膨張である . 各瞬間に平衡状態にあるとみなせ , 圧力が定義でき可逆過程である . 理想気体になされた仕事は

$$W(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P(T, V) dV = -Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1} < 0. \quad (46)$$

この式で  $P(T, V)$  と書けるのは各瞬間での平衡状態を仮定しているからである . 理想気体のエネルギーは変化しないので  $-W$  の熱が流入したことが分かる .

等温圧縮 (isothermal compression) :  $(T, P(T, V_2), V_2) \rightarrow (T, P(T, V_1), V_1)$  . 準静的等温膨張は逆に戻ることができる理想気体になされた仕事は

$$W(2 \rightarrow 1) = - \int_2^1 P(T, V) dV = Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (47)$$

理想気体のエネルギーは変化しないので  $W$  の熱が流出したことが分かる .

同様にして , 理想気体の急速な「隔壁ぬきとり」と準静的な「隔壁移動」の断熱変化を考えることができる . このときどうなるかは , 2.1 で扱う .

[状態関数] < 24, 25 >

状態関数 (state function) : いくつかの状態量の関数として他の状態量をあらわしたものをこう呼ぶ . 1 種の粒子からなる流体では , たとえば  $N, T, V$  で熱平衡状態がひとつに定まる .

## 数学的準備：完全および不完全微分形式

[微分形式] < 25, 26 >

微分形式 (differential)

$$F_x(x, y, z)dx + F_y(x, y, z)dy + F_z(x, y, z)dz = \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (48)$$

がポテンシャル  $f$  の全微分 (total differential)

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz = \vec{\nabla} f \cdot d\vec{r} \quad (49)$$

にひとしいとき，完全微分 (形式)(exact differential) と呼ぶ。

このための (必要十分) 条件は

$$\vec{\nabla} \times \vec{F} = 0 \quad (50)$$

一般に

$$df = \sum_{i=1}^d F_i dx_i \quad (51)$$

では

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \frac{\partial F_j}{\partial x_i} \quad (52)$$

これは微分の順序を入れ替えられるということ。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \quad (53)$$

[積分因子] < 28 – 32 >

完全でない微分形式  $\vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$  に適当な関数  $g(\vec{r})$  をかけることによって完全微分形式になることがある。積分因子 (integrating factor)  $g(\vec{r})$  を決める方程式は

$$\frac{\partial}{\partial x_j} g(\vec{r}) F_i(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{r}) F_j(\vec{r}) \quad (54)$$

2次元では必ず積分因子が存在する。

$$F_x(x, y)dx + F_y(x, y)dy = 0 \quad (55)$$

の解 ( $x$ - $y$  面内の曲線群) を  $C$  をパラメタとして  $f(x, y) = C$  とする。これを微分すると

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0 \quad (56)$$

これとはじめの式を比べると

$$g(x, y)F_x(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad g(x, y)F_y(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y} \quad (57)$$

となる  $g$  が必ず存在するはず。

## 統計物理学 I 年表

- 1662 ボイルの法則 .
- 1687 ニュートンがプリンキピアを出版 .
- 1784 ワットが蒸気機関を発明 .
- 1787 シャルルの法則 (1802: ゲイ-リュサックの法則) .
- 1803 ドルトンの原子説 .
- 1811 アヴォガドロの分子仮説 .
- 1824 カルノー・サイクルの理論 .
- 1827 ブラウン運動の発見 .
- 1831 ファラデーが電磁誘導を発見 .
- 1838 リューヴィルの定理 .
- 1842 マイヤーがエネルギー保存の法則を提唱 .
- 1843 ジュールが熱の仕事当量を測定 .
- 1847 ヘルムホルツによりエネルギー保存の法則 (熱力学の第 1 法則) が確立 .
- 1848 トムソンが絶対温度と絶対零度の提唱 .
- 1850 クラウジウスが熱力学の第 2 法則を定式化 .
- 1860 マクスウェルの気体分子運動論 .
- 1865 マクスウェルが電磁気学を定式化 .
- 1873 ファンデルワールスの状態方程式 .
- 1877 エントロピーに関するボルツマンの原理 .
- 1900 プランクがエネルギー量子を導入 .
- 1902 ギブスが統計力学のアンサンブル理論を定式化 .
- 1905 ネルンストが熱力学の第 3 法則を発見 .
- 1916 エーレンフフェストの断熱定理 .
- 1925 ハイゼンベルグが行列力学を提唱 .

## 2 熱力学の法則

### 2.1 熱力学第1法則

[熱力学第1法則] < 33, 34 >

熱力学の基本となるのはエネルギーの保存法則である。熱力学では、エネルギーの変化は「目に見える」仕事によるものと「目に見えない」熱量によるものの二つに分けられる。

熱力学第1法則 (the first law of thermodynamics)

体系の内部エネルギー  $U$  の変化は、外部からなされた仕事と流入した熱量の和である。

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1)$$

内部エネルギー (internal energy)  $U$  とは静止系でのあらゆるエネルギーの総和のことを指す状態量である。仕事 (work)  $W$  とは何らかの「力」と目に見える「変位」との積で表される。準静的過程での壁による仕事は

$$\delta W_{rev} = -PdV \quad (2)$$

と書くことができる。壁にかかる力として圧力  $P$  を定義することは常に可能だが、流体の圧力が定義できるためには準静的過程でなければならない。流体をかき混ぜる操作は仕事をして系にエネルギーを供給するけれど完全に不可逆的な過程である。

熱量 (heat)  $Q$  とは巨視的な変化としては見えないエネルギーの移動によるエネルギー変化を指している。壁を通しての熱伝導がこれにあたる。微視的には熱振動する壁の原子と流体の原子との非弾性衝突の積み重ねの結果である。エネルギー保存則はミクロな運動法則に起源があり、可逆過程、不可逆過程を問わず常に成立する。

熱力学第1法則のほかの表現として次のようなものがある。

1. 内部エネルギー  $U$  は状態関数である (ひとつの系の状態について  $U$  は一意に決まる)。
2. エネルギー源なしで仕事をするような第1種永久機関 (perpetuum mobile) は存在しない。
3. 微小変化に対する  $dU$  は全微分である。

熱現象との関係でエネルギー保存の法則を定式化したのはマイヤーとヘルムホルツとされている。

// 科学者たち // (東京電力 : 「現代科学の電子年表」より)

ヘルムホルツ, ヘルマン・ルードヴィヒ・フェルディナンド・フォン (Helmholtz, Hermann Ludwig Ferdinand von: 1821 - 1894) ドイツの生理学者、物理学者。ベルリンの王立医学校で学んだ。ミュラーのもとで神経、筋肉について研究し、1842年学位を取得した。1843年、軍の外科医となり、かたわら筋の熱発生などについて研究を始めた。1842年熱力学の第一法則をまとめている。1849年ケーニヒスベルク大学生理学教授および一般病理学員外教授、1855年ボン大学解剖学、生理学教授を歴任した。主に生理光学の分野を研究し色覚に関するヤングの説を発展させて、1852年「三原色説」を唱えた。1858年ハイデルベルク大学生理学教授となり、聴覚に関する研究を続け、1868年「共鳴説」を唱えた。1869年から電気力学の理論に興味を抱き、1871年ベルリン大学物理学教授に就任した。1877年ベルリン大学総長、1888年からは国立理工学研究所所長を歴任した。1892年光の分散の電磁気学的理論を報告した。科学哲学者としての影響も大きい。

[理想気体の断熱変化] < 35, 36 >

理想気体での準静的断熱過程を考える。このとき  $\delta Q = 0$  だから

$$dU = \delta W_{rev} = -PdV \quad (3)$$

理想気体のエネルギーは温度のみの関数 (体積によらない) だから

$$dU = C_V(T)dT \quad (4)$$

と書けるが  $C_V$  が一定なら (内部自由度がない気体分子の場合は  $C_V = (3/2)Nk_B$ )

$$C_V dT = -PdV = -\frac{Nk_B T}{V} dV \quad (5)$$

$$\frac{C_V}{Nk_B} \ln \frac{T}{T_0} = -\ln \frac{V}{V_0} \quad (6)$$

つまり次の関係が成り立つ。

$$TV^{2/3} = \text{const.} \quad (7)$$

$$PV^{5/3} = \text{const.} \quad (8)$$

$$\frac{T}{P^{2/5}} = \text{const.} \quad (9)$$

この指数はそれぞれ、比熱比  $\gamma = C_P/C_V$  を使うと  $\gamma - 1$ ,  $\gamma$ ,  $(\gamma - 1)/\gamma$  と書ける。

実在の気体の室温での比熱は、分子の内部自由度にもエネルギーが分配されることがあるので次のようになる。

- 単原子分子では電子励起などの内部自由度は無視できて  $C_V \approx (3/2)Nk_B$  である。
- 2原子分子では分子の回転があるため自由度が2増えて  $C_V \approx (5/2)Nk_B$  となる。
- 高温では分子内の振動の自由度が効いてさらに大きい値をとる。

[最大仕事] < 36, 37 >

熱力学の第 1 法則は

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr} \quad (10)$$

と書ける．最後の関係は非可逆性がある場合で，流体をかき混ぜる場合のように  $\delta Q_{irr} = 0$  でもかまわない．系の熱平衡にある最初と最後の状態を決めれば  $dU$  は決まる．それでは  $dU$  はどのようにふたつに分けることが可能なのだろうか？ 後から詳しく学ぶように，次のことが言える．ある変化をもたらすために系にする仕事  $-\delta W$  は可逆過程が最大であり，同じことだが，変化をもたらすために外部環境がする仕事 ( $\delta W$ ) は可逆過程が最小である

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -PdV. \quad (11)$$

$dU$  は一定だから，系が周囲から吸収する熱量  $\delta Q$  は可逆過程で変化したときが最大となる

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}. \quad (12)$$

[循環過程] < 37 >

何らかの物質の温度や圧力を制御してエネルギーを得る，あるいは仕事をさせる．このとき使われる物質を作業物質 (working material) と呼ぶ．作業物質が状態変化を経て元に戻るような過程が循環過程 (cycle) である．このとき

$$\oint dU = 0 \quad (13)$$

だから，もし系が仕事をしたならば，それは周囲から得た熱を仕事に変換したのである．

熱力学の第 1 法則は単独の循環過程では仕事はできないことを主張している．次節で見るとように循環過程の研究によって周囲から熱エネルギーを得て仕事に変換するときにはある制限がある．これを主張するのが熱力学の第 2 法則である．

## 2.2 カルノー・サイクルとエントロピー

蒸気機関などによって熱を仕事に変えることによって近代産業は成立した．熱機関の効率をどのようにしてあげるか．具体的な方法を発明することとともに，最大効率は一体どれだけなのかという原理的な問題が生じる．これを解決したのがカルノーの循環過程の一般的考察である．熱を仕事に変換するためには，最低二つの温度の異なる熱源（あるいは熱浴）が必要である．また可逆過程を使えば，逆行可能なだから無駄な損失がないはずである．こうして可逆過程を組み合わせた循環過程が考察の対象となった．

[理想気体のカルノー・サイクル] < 37 – 39 >

具体的に物質の性質がよく分かっているのは理想気体である．そこでまず理想気体のカルノー・サイクル (Carnot's cycle) を考えよう (カルノー, 1824 年)．つまり理想気体を作業物質として使う循環過程の熱機関 (heat engine) を考える．．理想気体を作業物質として使う循環過程の熱機関を考える．

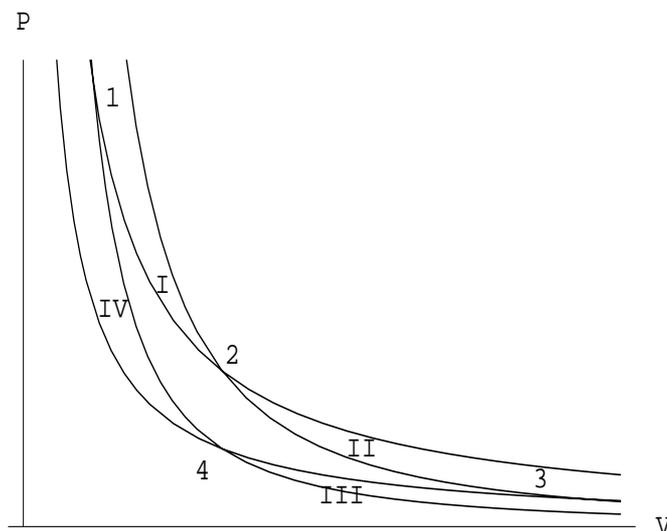


Figure 2: 理想気体のカルノー・サイクル . I) 等温膨張, II) 断熱膨張, III) 等温圧縮, IV) 断熱圧縮 .

1.  $(T_h, V_1, P_1) \longrightarrow (T_h, V_2, P_2)$  : 準静的等温過程

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (14)$$

$$\Delta U_I = 0 \quad (15)$$

$$\Delta Q_I = -\Delta W_I = Nk_B T_h \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (16)$$

2.  $(T_h, V_2, P_2) \longrightarrow (T_c, V_3, P_3)$  : 準静的断熱過程

$$\frac{V_3}{V_2} = \left( \frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2} \quad (17)$$

$$\Delta Q_{II} = 0 \quad (18)$$

$$\Delta W_{II} = \Delta U_{II} = C_V(T_c - T_h) < 0 \quad (19)$$

3.  $(T_c, V_3, P_3) \longrightarrow (T_c, V_4, P_4)$  : 準静的等温過程

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{P_3}{P_4} \quad (20)$$

$$\Delta U_{III} = 0 \quad (21)$$

$$\Delta Q_{III} = -\Delta W_{III} = Nk_B T_c \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (22)$$

4.  $(T_c, V_4, P_4) \longrightarrow (T_h, V_1, P_1)$  : 準静的断熱過程

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h}\right)^{3/2} \quad (23)$$

$$\Delta Q_{IV} = 0 \quad (24)$$

$$\Delta W_{IV} = \Delta U_{IV} = C_V(T_h - T_c) > 0 \quad (25)$$

この循環過程を全体として眺めると, 高温熱浴から  $\Delta Q_I$  をもらい, 低温熱浴に  $-\Delta Q_{III}$  を渡して, 外界に対して  $-\Delta W = \Delta Q_I + \Delta Q_{III}$  の仕事をしている. このとき (17), (23) より  $V_3/V_2 = V_4/V_1$  つまり  $V_3/V_4 = V_2/V_1$  だから, (16), (22) より

$$\frac{\Delta Q_I}{T_h} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_c} = 0 \quad (26)$$

が成立する. いずれ分かるように (26) の関係は作業物質が理想気体でなくとも成立している. つまり, 準静的断熱過程と準静的等温過程からなるあらゆるカルノー・サイクルで高温熱浴で吸収した熱量と低温熱浴で放出する熱量とのあいだにこの関係が成り立っている.

このことを使うと, 理想気体温度計に限らず物質を選ばずに熱量 (エネルギーの出入り) を計ることによって熱力学的絶対温度が定義できる (トムソン, 1848 年).

//科学者たち//(ネットで百科@ Home より)

カルノー, ニコラ・レオナルド (Carnot, Nicolas Leonard: 1796 - 1832) フランスの技術者, 物理学者。熱力学第 2 法則の原型ともいえるカルノーの定理を見いだしたことで知られる。フランス革命政府軍の政治家であった科学技術者 L.N.M. カルノーの長男。1814 年エコール・ポリテクニク卒業後軍務に服したが, 24 年休職を許され, 以後科学研究に専念した。彼の関心は医学, 道徳, 政治, 経済など広い範囲に及んだが遺稿の焼失が惜まれる。最大の業績は, 《火の動力についての考察》(1824) にまとめられた熱機関の理論において熱力学の最初の一步を踏み出したことである。当時は蒸気機関が普及し, 産業革命の推進力となっていたが, 改良の指針となる理論はまだなかった。彼は, 物質に膨張, 収縮を繰り返させて熱から動力をとり出すには異なった温度の二つの熱源が必要であること, 可逆な過程は損失のない過程であることに着目した。気体の行う可逆な循環過程としてカルノーサイクルというものを想定し, 高熱源と低熱源の間でカルノーサイクルを行う熱機関の効率 (とり出せる仕事と投入された熱量の比) は, 二つの熱源の温度を共

通とするあらゆる熱機関のうちで最大であり，作業気体の種類によらず熱源の温度だけで定まること（カルノーの定理）を，永久機関は存在しないことと熱素説とを基にして示した。その内容は熱力学の第 2 法則にほかならなかったが，真価が認められたのは彼の死後 B.E. クラペイロンが広く紹介してからである。

[一般の可逆過程] < 39 – 41 >

(26) の関係は，等温過程の部分を小さくすると小さなカルノー・サイクルとなる．任意の準静的循環過程（一般の可逆過程）は  $\Delta Q$  無限小のカルノーサイクルの足し合わせとして近似できる．その結果

あらゆる準静的循環過程（可逆熱機関）で

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (27)$$

力学においてポテンシャルエネルギーを導入したのと同様に次の量が準静的変化を起こす経路によらないことがわかる．

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (28)$$

言葉を変えれば，任意の可逆熱力学過程において  $\delta Q_{rev}/T$  は完全微分である．先に述べたようにこれは経験法則である．なぜなら，このことが熱は高温から低温に流れることと等価であることが示せるからだ．不完全微分である  $\delta Q$  に対し  $1/T$  を積分因子とした  $\delta Q_{rev}/T$  が完全微分なので状態量が新しく定義できる．

エントロピー (entropy) — 示量状態量

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (29)$$

[カルノー・サイクルの効率]

理想気体のカルノー・サイクルで系がした仕事は

$$-\Delta W = Nk_B(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta Q_I + \Delta Q_{III} \quad (30)$$

だった．ここで効率 (efficiency) を，系がなした仕事と系に注入した熱量の比として定義する

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\delta Q_I} = \frac{\Delta Q_I - \Delta Q_{III}}{\Delta Q_I} \quad (31)$$

カルノー・サイクルでは (16) と (22) を使うと

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (32)$$

となる．じつはこれは熱機関として実現可能な最大の効率である．

## 2.3 熱力学第 2 法則

[熱力学の第二法則のいくつかの表現] < 41 >

熱力学の第 2 法則はいくつもの等価な表現がある．これを (このうちのどれかひとつを) 経験法則として認めよう．

### 熱力学の第 2 法則

1. クラウジウスの原理 熱が低温の物体から高温の物体に自然に (他に変化を与えることなく) 流れることはない．
2. トムソンの原理 他に変化を残さずに熱を全部仕事に変えることはできない．
3. 第 2 種永久機関の不可能性の原理 熱源から熱を奪って仕事をする以外に外界に変化を残さずに, 周期的に働く機関は作れない．

2. と 3. は名称は違うが同じことを言っているので 1. と 2. が同等であることを見てみよう．もし 1. が正しくなければ, 低温から高温に流れた熱を使ってカルノー・サイクルを動かし仕事を取り出すことができる．もし 2. が正しくなければ低温熱源の熱を仕事に変え, その仕事を高温の熱源で摩擦によって熱に変えれば, 低温から高温は熱が流れたのと同じことになる．

可逆機関については (26) の関係が成り立つが一般には (12) のように不可逆過程もふくめれば不等式 (クラウジウスの不等式)

$$\frac{\Delta Q_I}{T_h} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_c} \leq 0 \quad (33)$$

に変わる．微小変化に対しては (29) を使って

$$\frac{\delta Q}{T} \leq \frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS \quad (34)$$

[エントロピー増大の法則] < 41 >

系がある熱平衡状態 A から不可逆過程を経て別な熱平衡状態 B に移ったとする．たとえば断熱容器の中の平衡にある流体をかき混ぜてまた平衡に戻る場合がこれにあたる．流体の温度ははじめよりも上昇している．途中の状態を追うことはできないが, B の状態から A の状態に準静的な経路をたどって戻すことは可能である．そうすれば A から B へのエントロピーの変化がわかる．(34) によって

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (35)$$

例にあげたような断熱系ならば  $\delta Q = 0$  だからエントロピーは必ず増加する．つまり不可逆変化がおきれば断熱系のエントロピーは必ず増大する．

エントロピー増大の法則: 不可逆変化がおきれば断熱系のエントロピーは増大する．

$$dS > 0 \quad (36)$$

教科書には「孤立系」とあるが断熱系であればよい．もちろん孤立系でも成り立つ．つまり何らかの方法で熱を外に捨てなければエントロピーは増大するしかないということである．

//科学者たち//(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

クラウジウス，ルドルフ・ユリウス・エンマヌエル (Clausius, Rudolf Julius Emmanuel: 1822 - 1888)  
ドイツの物理学者。父親が創設した学校で初等教育を受け、ベルリン大学を卒業、ハレ大学で学位取得。1850年ベルリン王立砲工兵学校教師、1855年チューリッヒ・ポリテクニク数理物理学教授、1867年ビュルツブルグ大学教授、1869年ボン大学教授・学長を歴任した。イギリスのケルビン、ランキンらと共に熱力学の基礎を築いた科学者の一人とされる。1850年、仕事と熱との等価性（熱力学第1法則）および、熱が仕事に変換される際の条件（クラウジウスの原理、熱力学第2法則）を定式化。熱と仕事の等価性を示したジュールの実験と熱の不可逆仕事に関わるカルノーの法則を元に熱力学の基礎を築き上げた。1854年にはエントロピーの概念をはじめて提唱し、1865年にはエントロピーなる用語をはじめて導入し、宇宙のエントロピーの増大する方向への変化を予言した。

[基本関係]< 41, 42 >

(1) 式の熱力学の第1法則は準静的過程に対しては次のように書ける．ここでは体積一定で熱の出入りがない条件で粒子をひとつ付け加えるための仕事（化学ポテンシャル）の項も付け加えておく．（さらに電荷を持つ場合などには余計な項がつく．）

準静的過程に対する熱力学の第1法則

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - PdV + \mu dN (-\phi dq) \quad (37)$$

この式は内部エネルギーが自然な変数として示量変数 ( $S, V, N, q, \dots$ ) をとることを表している．示強変数は  $U$  の示量変数での微分として表される．

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, q, \dots}, \quad -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, q, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, q, \dots}, \quad (38)$$

$$\left( \phi = \left. \frac{\partial U}{\partial q} \right|_{S, V, N, \dots}, \dots \right) \quad (39)$$

つまり内部エネルギーがエントロピーや体積の関数として表されていれば温度や圧力を計算することができる．ここで  $T$  と  $V$  を変数にとると

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = C_V, \quad (40)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P, \quad (41)$$

などの関係が得られる．

$U(S, V, N)$  を  $S$  について解いてエントロピーをほかの示量変数を使って  $S(U, V, N)$  の形に表すと

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (42)$$

エントロピー増大の法則から平衡状態はエントロピー最大の状態 ( $dS = 0$ ) ということができる。

[単原子理想気体のエントロピー] < 42, 43 >

単原子理想気体のエントロピーを計算してみよう。内部エネルギー  $U = (3/2)Nk_B T$  , 状態方程式  $PV = Nk_B T$  から

$$dS = \frac{3}{2}Nk_B \frac{dU}{U} + Nk_B \frac{dV}{V}, \quad (43)$$

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (44)$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B \ln U + Nk_B \ln V + \text{const.} \quad (45)$$

となる。これがエントロピーをその自然な変数である  $U$  と  $V$  で表した式だ。状態方程式を使ってエントロピーを他の変数を使って書くことができる。

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (46)$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B \ln T + Nk_B \ln V + \text{const.}, \quad (47)$$

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (48)$$

$$= \frac{5}{2}Nk_B \ln T - Nk_B \ln P + \text{const.} \quad (49)$$

これらの式には付加定数がついている。エントロピーの基準となる絶対零度での値を決めるには熱力学の第3法則だが、上の式は絶対零度で発散する形になっていてこのままでは使うことができない。エントロピーの低温での正しい表式を決めるには、その微視的な意味の解明と量子力学の知識が必要になる。

完全微分にするための積分因子を見つけるという立場で眺めると次のようになる。準静的過程で

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (50)$$

単原子理想気体では

$$\delta Q = Nk_B \left( \frac{3}{2}dT + \frac{T}{V}dV \right) \quad (51)$$

これは完全微分ではない。しかし積分因子  $1/T$  をかけると

$$\frac{\delta Q}{T} = Nk_B \left( \frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \quad (52)$$

となって完全微分となる。これを  $dS$  とおけば  $S$  は状態量で、積分すれば (47) になる。

## 2.4 熱機関

[熱機関] < 52, 53 >

熱力学の第1法則は、エネルギーは無からは生じないことを主張している。これに対しカルノー・サイクルについての考察は熱を仕事に変えるときの制限を与える。

カルノー・サイクルは可逆機関である。カルノー・サイクルを逆に回せば外界から  $-\Delta W$  の仕事を系に加えて熱量を低温の熱浴から高温の熱浴へ移すことができる。(11), (12) より系がする仕事  $-\Delta W$  は可逆循環過程で最大 ( $\delta W_{rev}$  が最小) となる。したがって可逆循環過程が熱を仕事に変えるのに最も無駄がないのだが、無限に長い時間がかかるという欠点がある!

[熱機関の効率] < 53 - 55 >

温度  $T_h, T_c (< T_h)$  の二つの熱浴からなる循環過程の熱機関の効率を考える。系が行う仕事を  $-\Delta W$ , 高温熱浴から吸収する熱量を  $\Delta Q_h$ , 低温熱浴に放出する熱量を  $-\Delta Q_c$  とすると

$$\Delta W + \Delta Q_h + \Delta Q_c = 0 \quad (53)$$

( $\Delta W < 0, \Delta Q_h > 0, \Delta Q_c < 0$ ) である。この熱機関の効率は

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h} \quad (54)$$

で定義される。

熱力学の第2法則から可逆機関の効率はすべて同じであることが結論できる。もし可逆機関で効率の異なるものがあれば、効率の高い可逆機関を順方向にまわして仕事を得た後、効率の低い可逆機関を逆方向に働かせれば、熱量を元に戻すのに必要な仕事は少なくてすむ。両方をうまくつなげて使えば、高温熱浴はもとのままで低温熱浴から熱量を取り出し仕事に変える第2種永久機関が実現できる。これは熱力学第2法則に反する。

// 科学者たち // (東京電力: 「現代科学の電子年表」より)

ケルビン卿, ウィリアム・トムソン (Kelvin, Willam Thomson, The Baron Kelvin of Largs: 1824 - 1907) ベルファスト (北アイルランド) 生まれのイギリスの物理学者。本名ウィリアム・トムソン。10歳でグラスゴー大学に入学。1845年ケンブリッジ大学を卒業しパリに留学。その時カルノーの熱理論やファラデーの電磁理論などに接する機会を持った。1846年からグラスゴー大学の自然哲学教授として着任。1848年、カルノーの原理を基礎とした絶対温度の目盛りを提唱。これにより絶対温度の単位をケルビンと呼ぶ。ジュールと長く交流を持ちジュール=トムソン効果などの成果をあげる。熱力学第2法則の定式化にも寄与。電気学の研究にも力をいれ、象限電位計や鏡検流計などを作製。それ以降も応用数学や地球物理などを含む幅広い分野で研究活動を行い、数々の成果をあげた。1857年には世界初の大西洋横断の海底ケーブルを敷設し、電気通信用の鏡ガルバノメーターを開発するなど、科学技術の応用面でも大きな貢献をした。1892年には英国王室から Largs の Kelvin 男爵を授けられた。ちなみに Kelvin はグラスゴーにある河の名、Largs は彼の住んだスコットランド南西部のクライデ湾近くにある小さな町の名に由来する。墓はウェストミンスター寺院でニュートンの隣にある。

## 2.5 エントロピーと第2法則の微視的な意味

[ボルツマンの H 定理] < 43, 44 >

ボルツマンは気体分子運動論を研究していく中で気体分子の速度分布が何故平衡分布に近づいていくのかを考察し、エントロピー増大の法則の「証明」に到達した。これはボルツマンのエータ定理 (Boltzmann's eta theorem) と呼ばれ次のようなことである。気体の分布関数  $f(\vec{v}, t)$  が二つの分子の衝突  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_3, \vec{v})$  によって変化していく割合は次のように書ける。

$$\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} = \iint [f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) - f(\vec{v}_3)f(\vec{v})] \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}) d^3\vec{v}_3 d^3\vec{v}_1 \quad (55)$$

ここで  $\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v})$  は速度  $\vec{v}_1$  と  $\vec{v}_2$  の分子が衝突して  $\vec{v}_3$  と  $\vec{v}$  になる遷移確率を表し、衝突断面積に速度をかけた次元の量である。第2項はこの逆の過程を表し、衝突過程の時間反転を考えれば同じ  $\sigma$  だと考えられる。ここではミクロな過程の可逆性と気体が稀薄であって衝突確率がひとつの分子の分布関数の積で書けると仮定されている。つまり粒子の相関を無視している。ここで次のエータ関数と呼ばれる量を定義する (ボルツマンははじめ E と書いた)

$$H(t) \equiv \iint f(\vec{v}, \vec{r}, t) \ln f(\vec{v}, \vec{r}, t) d^3\vec{v} d^3\vec{r}. \quad (56)$$

この時間変化は、空間的に一様だとして単位体積をとると、

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{v} [\dot{f}(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) + f(\vec{v}, t) \dot{\ln} f(\vec{v}, t)] \quad (57)$$

であるが、 $\dot{f}$  に (55) を使い衝突過程の対称性を分析すると次の式が導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_3 \int d^3\vec{v}_1 [f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) - f(\vec{v}_3)f(\vec{v})] [\ln(f(\vec{v}_3)f(\vec{v})) - \ln(f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2))] \\ &\quad \times \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}). \end{aligned} \quad (58)$$

ここで  $(x - y)(\ln x - \ln y) \geq 0$  だから

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (59)$$

となる。H は常に減少し、等号が成立して H が最小となるのは  $f(\vec{v}_1, t)f(\vec{v}_2, t) = f(\vec{v}_3, t)f(\vec{v}, t)$ 、つまり順方向と逆方向の衝突が同じ確率で起きようになったときである。-H は平衡状態では理想気体のエントロピーの表式と定数係数、付加定数を除いて一致するので、これがエントロピーの分子論的な表現であるといえる。

[「量子力学」版]

エントロピーは量子力学的な描像のほうが一般的で理解しやすい。量子力学では体系はある確率分布を持っているいろいろな微視的状态にあると考える。体系が状態  $i$  にある確率を一般的に  $f_i$  と書こう (速度の分布関数ではない)。状態  $i$  から状態  $j$  への遷移確率を  $w_{i \rightarrow j}$  とすると、この確率分布の変化について次の方程式 (パウリ方程式) が成り立つ

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_j f_j w_{j \rightarrow i} - \sum_j f_i w_{i \rightarrow j}. \quad (60)$$

一般に微視的状態のあいだの遷移確率は始状態と終状態について対称になっている

$$w_{j \rightarrow i} = w_{i \rightarrow j}. \quad (61)$$

これを使うと

$$\frac{d}{dt} \sum_i f_i = 0 \quad (62)$$

なので当然のことながら全確率分布の和は一定である。

エントロピーを次のように定義する。

確率分布によるエントロピーの定義

$$S \equiv -k_B \sum_i f_i \ln f_i \quad (63)$$

遷移確率の対称性  $w_{ji} = w_{ij}$  (以下矢印省略) と添え字の読み替え  $i \leftrightarrow j$  を使うと

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_i (\dot{f}_i \ln f_i + f_i \dot{\ln f}_i) \\ &= -\frac{k_B}{2} \sum_i \sum_j [(f_j w_{ji} - f_i w_{ij}) \ln f_i + (f_i w_{ij} - f_j w_{ji}) \ln f_j] \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_i \sum_j (f_i - f_j) w_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \end{aligned} \quad (64)$$

となり、エントロピーが非減少関数であることが導かれる。

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0 \quad (65)$$

エントロピーが最大になった状態、つまり平衡状態ではすべての状態の実現確率が等しい。

$$f_i = \text{const.} \quad (66)$$

[ボルツマンの解釈に対する批判と反論] < 45 >

ボルツマンのエントロピーの解釈については当時さまざまな批判が浴びせられた。古典力学において、ある瞬間にすべての粒子の運動を逆転させれば運動は逆向きに進み始めの状態に正確に戻って行く。この古典力学の時間反転対称性との矛盾がまず指摘された (Loschmidt, 1876 年)。ボルツマンはこの批判に対する反論としていろいろな状態の出現する場合の数を評価し、それに基づいて次に述べるエントロピーの解釈を提案した。

もうひとつの批判はポアンカレの再帰定理との矛盾を指摘するものである (Zermelo, 1986 年)。ポアンカレ (Poincaré) は三体問題に対して「力学系はある種の条件が満たされれば、その任意の初期状態に有限時間内にほぼ再帰する」ことを証明した。このことから H 関数もいずれは元の値に戻るといっているのである。ボルツマンはこの再帰時間はとてつもなく長く問題にならないと反論し、H 定理は確率的に解釈されるべきであると主張した。

そもそもこの時代は、まだ原子の存在自体も万人が承認するものではなく、オストワルド (Ostwald) やマッハ (Mach) といった指導的な立場の科学者が原子論に対する批判をくり広げていた。どうしても観測できない原子のようなものは「思考の経済」のために導入される仮説で実在するものではないという考え方である。

ボルツマンの考えを現代風にまとめると、ひとつの巨視的状态には多くの微視的状态が対応し、対応する微視的状态のより多い巨視的状态に系は変化していくということになる。次に、「対応する微視的状态の数」について見ていこう。

//科学者たち//(東京電力:「現代科学の電子年表」より)

オストワルド, フリードリヒ・ヴィルヘルム (Ostwald, Friedrich Wilhelm: 1853 - 1932) ロシアの物理化学者。先祖はドイツ系であるが、オストワルドは、当時ロシアの一地方であったラトビアで生まれ、現在のエストニア地方の大学で学んだ。文学や音楽、絵画などに学生生活の大部分を過ごす中で、オストワルドは化学を学び 1878 年は博士の学位を得た。1887 - 1906 年にわたってライプツィヒ大学の物理化学の教授を務めた。オストワルドは桁違いに幅広い領域にわたって活躍した科学者で、専門の物理化学以外に、色彩理論、科学哲学や歴史、世界の言語、世界の平和などに強い関心を示した。周囲の人びとに大きな影響力を持ち、のちに世界の物理化学の領域を代表することになる数多くの研究者たちが、オストワルドの研究室で彼等の青春時代を過ごした。1880 年には、アレニウスの電解質の解離現象の理論化を手伝い、彼自身の「オストワルドの希釈律」概念を完成させた。彼は、反応速度論の領域にも業績を残し、1891 年には触媒反応の理論を発表した。触媒反応、化学平衡や反応速度に関わる基礎的な業績に対して、1909 年のノーベル化学賞が授与された。彼の息子のヴォルフガング・オストワルド (Ostwald, Wolfgang: 1883 - 1943) は、コロイド化学の領域で大きな業績を残した。

マッハ, エルンスト (Mach, Ernst: 1838 - 1916) オーストリアの物理学者であり、生理学、心理学、科学史、科学哲学などの研究も多数。ギムナジウムでさまざまな教養教育を受け、1860 年にウィーン大学で博士号を取得した。ドップラー効果に関する分子論的研究を行うかたわら、ウィーン大学で物理学の講義を行い、これを『一般物理講義』としてまとめる。1864 年にグラーツ大学の教授、1867 年にプラハ大学の教授になる。このころ光学、波動、流体、生理学、心理学などの諸分野で業績をあげる。とくに 1883 年には主著『力学の発達とその歴史的批判的考察』を、1886 年には『感覚の分析』を刊行した。科学の役割は自然界を感覚的諸要素で記述することにあるとしたところに、マッハの思想の特徴がある。1895 年からはウィーン大学の教授となり、帰納科学の歴史と理論を講じた。

[位相空間と微視的状态] < 45 - 49 >

古典力学的描像では系の微視的状态 (microstate) は  $6N$  次元の位相空間 (phase space) 中の一点  $(q_\nu, p_\nu)$  で表される。この一点が決まれば系を構成するすべての粒子の位置と運動量が決まってしまう。

不可逆現象の例としての小さな容器に入った気体の大きな容器全体への拡散を考えよう。小さな容器の蓋を開ければ気体は大きな容器全体に広がっていく。初期状態を  $(q_\nu(t_0), p_\nu(t_0))$ 、最終のある時刻での状態を  $(q_\nu(t_f), p_\nu(t_f))$  としよう。粒子が最終状態と同じ座標を持ち、すべての運動量を反転させた状態  $(q_\nu(t_f), -p_\nu(t_f))$  を用意すれば運動の時間反転が可能で

あり，一定の時間がたてば気体は元の小さな容器に戻る（時間反転対称性）．これに対しボルツマンは，正確に  $(q_\nu(t_f), -p_\nu(t_f))$  の状態だけが元に戻れるが，それ以外の圧倒的多数の状態では元に戻れないことを指摘した．

系の微視的状态の数は位相空間の体積に比例すると考えよう．すると箱の中に一様に分布した状態は，対応する微視的状态の数  $\Omega$  が圧倒的に多い．実際， $6N$  次元位相空間での体積は， $A$  を運動量に対応する  $3N$  次元空間での体積とすると（これは  $V$  とは無関係）

$$\Omega(V) = AV^N. \quad (67)$$

と書ける．たとえば箱の片側に分布した状態では  $\Omega(V/2) = A(V/2)^N$  だから，両者の比  $\Omega(V/2)/\Omega(V)$  は  $(1/2)^N$  になるが  $N \sim 10^{23}$  ならばこの比はとてつもなく小さく，箱の片側に分子が集まることは決してない．このように可能な微視的状态の数が最も大きい巨視的状态が熱平衡状態だと想定される．

エントロピー  $S$  と微視的状态数  $\Omega$  との関係はどうなるだろうか？ 二つの独立な巨視系を考えると微視的状态数は両者の積

$$\Omega_{tot} = \Omega_1 \Omega_2, \quad (68)$$

になるだろう．ところがエントロピーは示量変数であり

$$S_{tot} = S_1 + S_2 \quad (69)$$

が成立する．したがってエントロピーは微視的状态数の対数に比例しているだろう．

$$S \propto \ln \Omega \quad (70)$$

気体の拡散の例から分かるように，ある平衡状態から出発した系は平衡状態に属する微視的状态に必ず近づいていく．つまりエントロピー増大の法則の微視的な表現は「対応する微視的状态数の多い巨視的状态に系は変化していく」ということになる．しかし，ほんとうにすべての微視的状态が同じように実現するかは自明ではないし，微視的状态と巨視的状态の関係など考えるべき問題は多い．

エントロピー増大の法則（微視的表現）：

巨視的な系は，対応する微視的状态の多い巨視的な状態に変化していく．

## 2.6 大域および局所平衡

[二つの系の平衡条件] < 50, 51 >

平衡状態では対応する系の微視的状态数つまりエントロピーが最大になるということを使って，系が平衡になるための条件を調べよう．熱平衡にある孤立系を二つの部分系に分けて考えよう．孤立系だから全系のエネルギー，体積，粒子数は保存され，各部分系に対する量の和である．

$$U_1 + U_2 = U = \text{const.}, \quad V_1 + V_2 = V = \text{const.}, \quad N_1 + N_2 = N = \text{const.} \quad (71)$$

またエントロピーも二つの部分系の和である．

$$S = S_1 + S_2. \quad (72)$$

エントロピーの変化は

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \quad (73)$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \quad (74)$$

だが，(71) から  $dU_2 = -dU_1$ ， $dV_2 = -dV_1$ ， $dN_2 = -dN_1$  なので

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 \quad (75)$$

となる．系のエントロピーは増大し平衡状態に達したとき  $dS = 0$  となる．このための条件は，それぞれの微分の係数が零，つまり

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (76)$$

である．二つの部分系への分割は任意なので，孤立系が平衡状態にあるときそのどの部分をとっても，温度，圧力，化学ポテンシャルは等しいと言える．

系が壁によって二つに隔てられているとすると，壁が透熱固定壁 ( $V_1, N_1 = \text{const.}$ ) ならば (75) で  $dV_1 = 0$ ， $dN_1 = 0$  だから

$$T_1 = T_2. \quad (P_1 \neq P_2, \mu_1 \neq \mu_2) \quad (77)$$

熱平衡状態ではエントロピーは最大値をとり  $S = S_1 + S_2$  は一定に保たれ， $dS_2 = -dS_1$ ．(75) に相当する全エネルギーについての式を書くと

$$dU = dU_1 + dU_2 = (T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = 0 \quad (78)$$

断熱可動壁 ( $S_1, N_1 = \text{const.}$ ) ならば，(78) で  $dS_1 = 0$ ， $dN_1 = 0$  だから

$$P_1 = P_2. \quad (T_1 \neq T_2, \mu_1 \neq \mu_2) \quad (79)$$

である．

[部分平衡，局所平衡] < 51, 52 >

ふつう高温の気体や液体は別にして，ある程度の大きさの系が完全な熱平衡になるには非常に長い時間がかかる．実際にはそれ以前に小さな長さのスケール，あるいは特定の自由度だけが平衡に達する部分平衡 (partial equilibrium) の状態が実現する．

たとえば，高温高压気体と低温低压気体を移動可能な透熱壁を通じた接触させれば，熱が伝わって両者の温度が等しくなるにはかなりの時間がかかる．だが，圧力の緩和は，すぐに隔壁が移動し，それに伴う気体の流れが静まるまでの短い時間で終わる．この段階で両者の圧力は等しくなり，その後はゆっくりと両者の温度が等しくなるのに合わせて圧力が変化していく．

一般的に言えることとして，空間的に小さなスケールでは平衡に達するのも速い．空間的に小さな領域での圧力と温度の緩和が起こり，体系全体の圧力や温度は長い時間をかけて一様になっていく．言い換えれば局所平衡 (local equilibrium) が先に実現して局所的な圧力や温度が定義できるようになる．大域的平衡 (global equilibrium) は圧力と温度の一様でない分布を持った流体が運動し，さらに熱緩和が起きた結果として実現する．途中の状態では系は不均一である．たとえば，湿った空気を断熱膨張によって急冷すると霧が発生する．これは空気中の水と水蒸気が分離し，小さな水滴がたくさんできた状態である．長時間静置すれば水滴は次第に落下し (雨が降って) 容器の底に水がたまる．

## 2.7 ギブス・デュエムの関係式

[内部エネルギーの示量性] < 59, 60 >

内部エネルギー  $U$  は示量性の変数  $S, V, N$  を自然な独立変数にしている

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (80)$$

化学ポテンシャルは定積断熱容器に粒子をひとつ付け加えるときに必要な仕事, あるいはそのときのエネルギーの上昇である. 粒子の種類が複数のときは

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad (81)$$

と書ける. 内部エネルギー自身も示量性の物理量なので次の関係が成り立つ

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K). \quad (82)$$

$\alpha = 1 + \epsilon$  として左辺をテイラー展開し  $\epsilon$  の係数を右辺のものと比較すると, オイラー方程式 (Euler's equation) が得られる

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i. \quad (83)$$

この式の全微分を  $dU$  の式と比べると示強変数のあいだの関係式が得られる.

ギブス・デュエムの関係 (Gibbs-Duhem relation)

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i = 0 \quad (84)$$

(81) に表れる示量変数はどれも独立に変化させることができるが, 対応する示強変数はすべてが独立ではないことが分かる. 示強変数には体系の大きさを表す自由度がないので, 独立な情報が一つ少ないからである.

[理想気体の化学ポテンシャル] < 60 - 62 >

ギブス・デュエムの関係 (84) より

$$d\mu(P, T) = -\frac{S(P, T)}{N} dT + \frac{V(P, T)}{N} dP. \quad (85)$$

これにエントロピー

$$S(P, T) = S(P_0, T_0) + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (86)$$

と体積の式  $V(P, T) = Nk_B T/P$  を使うと

$$d\mu(P, T) = - \left( s(P_0, T_0)k_B + k_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \right) dT + \frac{k_B T}{P} dP. \quad (87)$$

$dT$  と  $dP$  の係数は  $d\mu$  が完全微分となる条件を満たしている . これを  $(P_0, T_0) \rightarrow (P_0, T) \rightarrow (P, T)$  と積分して ( $s_0 \equiv s(P_0, T_0)$ )

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T_0) - k_B T \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] + \left( \frac{5}{2} - s_0 \right) k_B (T - T_0). \quad (88)$$

オイラー方程式を満たすには

$$\mu(P_0, T_0) = \left( \frac{5}{2} - s_0 \right) k_B T_0 \quad (89)$$

でなければならない . このとき

$$\mu(P, T) = k_B T \left( \frac{\mu(P_0, T_0)}{k_B T_0} - \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \right) \quad (90)$$

と書ける .

### 3 熱力学ポテンシャル

#### 3.1 エントロピー最大の原理

[エントロピー最大の原理と巨視的エネルギーの最小化] < 85, 86 >

外部との熱のやり取りのない断熱系では (もちろん孤立系でも), 内部で不可逆過程が起きればエントロピーは増大する .

$$\frac{dS}{dt} > 0. \quad (1)$$

無限に長い時間を経た後では系は平衡状態となり, エントロピーは最大となる

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad S = S_{max}. \quad (2)$$

日常的な現象を見ていると, いろいろな過程は力学的エネルギーが小さくなる方向に進行しているように見える . この力学的エネルギーの最小化はエントロピーの最大化の結果として理解することができる . 系の一部をなし力学的な運動をしている物体に注目する . そのエントロピーが一定だとすると (物体の内部で不可逆過程がなく周囲との熱のやり取りもなければよい  $\delta Q_1 = TdS_1 = 0$ ), この物体が何らかの仕事を行えば ( $\delta W_1 < 0$ ) エネルギーを下げるができる ( $dU_1 < 0$ ) . この仕事の一部が物体の周囲に熱として移され ( $\delta Q_2 > 0$ ) 物体と環境を合わせた全系のエントロピーは増大する ( $dS = dS_2 = T\delta Q_2 > 0$ ) . このような不可逆過程は自発的に進行する . つまり物体を周囲と相互作用するひとつの系とみなせば

エントロピー一定の非孤立系はエネルギー最小に向かう .  
ということができる .

### 3.2 熱力学ポテンシャルとしてのエントロピーとエネルギー

[エントロピーとエネルギー] < 86, 87 >

内部エネルギーが適当な状態変数の関数として表されていれば (この場合は自然な変数はエントロピーと体積と粒子数である), これから他の物理量を導くことができる

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \dots, \quad (3)$$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,\dots}, \quad -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,\dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,\dots}, \quad \dots \quad (4)$$

エントロピーについても同様のことができる (この場合は自然な変数は内部エネルギーと体積と粒子数である)

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \dots, \quad (5)$$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N,\dots}, \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N,\dots}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V,\dots}, \quad \dots \quad (6)$$

孤立系では内部で不可逆過程が自発的に進行し (内部での圧力の一様化, 温度の一様化などが進む), エントロピー最大の状態つまり平衡状態へ向かう. 平衡状態では, エントロピー  $S(U, V, N)$  をつかって孤立系の性質を有効に記述することができる. この内部エネルギーやエントロピーのようなような物理量を熱力学ポテンシャル (thermodynamic potential) と呼ぶ.

[単原子理想気体のエントロピーとエネルギー]

2.3(44) でエントロピーをエネルギーと体積の関数として表し, それを使って温度や圧力を求めた. ここではエネルギーを熱力学ポテンシャルとしての自然な変数, エントロピーと体積の関数として表してみよう.

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right]$$

より

$$e^{(S-S_0)/Nk_B} = \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \quad (7)$$

この式を  $U$  について解いて

$$U = U_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B}. \quad (8)$$

これから

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{2U}{3Nk_B} \quad (9)$$

$$-P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -\frac{2U}{3V} \quad (10)$$

が得られる．前者は理想気体の内部エネルギーを温度の関数としてあたえ，後者は状態方程式である．

[示量状態量での記述と示強状態量での記述]< 88 >

孤立系では保存量 ( $U, S, V, N, \dots$ ) を使って系を記述するのが便利である．しかし，現実には温度，圧力などの示強変数を制御することが多いので，示強変数に対する熱力学ポテンシャルを導入するとよい．つまり，系の状態を指定する独立変数を，エントロピー，体積，粒子数といった量からそれと対になって表れる示強変数，温度，圧力，化学ポテンシャルなどに変えるのである．

似たようなことは古典力学において独立変数を速度  $\dot{q}$  から運動量  $p = \partial\mathcal{L}/\partial\dot{q}$  に変えたときに行った．そのとき，力学系を記述する関数はラグランジアン  $\mathcal{L}(q, \dot{q})$  からハミルトニアン  $\mathcal{H}(q, p)$  に変わった．両者の関係は

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{\partial\mathcal{L}(q, \dot{q})}{\partial\dot{q}}\dot{q} - \mathcal{L}(q, \dot{q}) \quad (11)$$

である．(11) の変換によって独立変数が  $\dot{q}$  から，それと共役な  $p$  に化けたのである．

### 3.3 数学的準備：ルジャンドル変換

[ルジャンドル変換] < 88, 89 >

$x$  の関数としての  $f(x)$  を考える． $f(x)$  の微分  $p(x)$  との関係は

$$df = \frac{df}{dx} dx \equiv p(x) dx \quad (12)$$

である．ルジャンドル変換 (Legendre transformation) では，独立変数を  $x$  の代わりに  $p(x) \equiv f'(x)$  にとる．図形的には，座標  $(x, f(x))$  の代わりに，接線の傾き  $p$  と  $y$  切片の値の組をとることに対応する． $y$  切片は

$$g \equiv f - xp \quad (13)$$

で，これは傾き  $p$  の関数である． $g$  の微分をとってみると確かに

$$dg = df - p dx - x dp = -x dp \quad (14)$$

となって  $p$  が独立変数になっていることが分かる． $g$  が  $p$  の関数であることがはっきりわかるように (13) を詳しく書いておこう

$$g(p) = f(f'^{-1}(p)) - f'^{-1}(p)p. \quad (15)$$

[多変数への拡張] < 91, 92 >

ルジャンドル変換は多変数の場合にもそのまま拡張できる．2変数関数

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy \equiv p(x, y) dx + q(x, y) dy \quad (16)$$

では，最初に  $x$  についてルジャンドル変換を行う

$$g(p, y) \equiv f - xp. \quad (17)$$

この  $g$  は  $p$  と  $y$  の関数である

$$dg = df - x dp - p dx = -x dp + q dy. \quad (18)$$

さらに  $y$  についてもルジャンドル変換を行うことができる

$$h(p, q) \equiv g - yq. \quad (19)$$

こうして定義された  $h$  は  $p$  と  $q$  の関数となる

$$h = dg - y dq - q dy = -x dp - y dq. \quad (20)$$

### 3.4 ヘルムホルツ自由エネルギー

[ヘルムホルツ自由エネルギー] < 92 >

内部エネルギーを温度と体積が自然な変数になるようルジャンドル変換したものがヘルムホルツ自由エネルギー (Helmholtz free energy)  $F(T, V, N)$  である

$$F = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS. \quad (21)$$

微分の関係は

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \dots \quad (22)$$

となっているので、独立変数で偏微分をすることによってエントロピー、圧力、化学ポテンシャルが求められる

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots}, \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V, \dots}, \quad \dots \quad (23)$$

統計力学ではヘルムホルツ自由エネルギー  $F$  が系のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  から直接計算されるので  $F$  は統計力学と熱力学を結ぶ重要な熱力学ポテンシャルである。

[ヘルムホルツ自由エネルギーの変化] < 92 - 94 >

孤立系を長いあいだ放置すれば、エントロピーが増大する不可逆過程が自発的に進行し、いずれはエントロピー最大の熱平衡状態に達する。温度と体積が一定の系 (温度  $T$  の熱浴に浸かった、熱をよく通す硬い容器に入った物体) について対応する変化はどのようなものだろうか?

2.1 の (34) から温度  $T$  の体系の一般の変化について

$$\delta Q \leq TdS \quad (24)$$

と書ける。等号が成り立つのは可逆変化のときである。2.1 の (1) から体系に流れ込んだ熱量  $\delta Q$  はどんなことが起きようと  $\delta Q = dU - \delta W$  である。仕事  $W$  が容器の体積変化という形でなされるなら  $\delta W = -PdV$  なので

$$dU + PdV \leq TdS \quad (25)$$

である。したがって温度と体積が一定の系 ( $T = \text{const.}$ ,  $dV = 0$ ) については

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (26)$$

が成り立つ (等号は可逆過程のときのみ成立)。つまり次のことが主張できる。

温度と体積が一定の系では、自由エネルギーが減少する変化が自発的かつ不可逆的に起き、いずれヘルムホルツ自由エネルギー最小の状態

$$dF = 0, \quad F = F_{\min} \quad (27)$$

が実現される。

[単原子理想気体のヘルムホルツ自由エネルギー] < 95, 96 >  
内部エネルギーの式 (8)

$$U(S, V) = U_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B}.$$

から

$$T(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{2U_0}{3Nk_B} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B} = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B}$$

これを  $S$  について解いて

$$S(T, V) = S_0 + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right]$$

ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F(T, V) = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - T \left( S_0 + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \right) \quad (28)$$

よって

$$S(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = S_0 + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (29)$$

$$P(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V} \quad (30)$$

### 3.5 エンタルピー

[エンタルピー] < 96, 97 >

エンタルピー (enthalpy)  $H(S, P, N)$  は内部エネルギーをエントロピーと圧力が自然な変数になるようルジャンドル変換したものである

$$H = U - \frac{\partial U}{\partial V}V = U + PV. \quad (31)$$

微分の関係式は次のようになる

$$dH = TdS + VdP + \mu dN + \dots, \quad (32)$$

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, N, \dots}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P, \dots}, \quad \dots \quad (33)$$

[エンタルピーの変化] < 97, 98 >

圧力一定の系では、体積変化以外の仕事を  $\delta W_{other}^{rev}$  とすると

$$\begin{aligned} dH|_P &= d(U + PV)|_P = dU|_P + PdV|_P \\ &= (\delta Q|_P + \delta W_{other}^{rev} - PdV|_P) + PdV|_P = \delta Q|_P + \delta W_{other}^{rev} \end{aligned} \quad (34)$$

となるので、体積変化以外の仕事をを行わない場合、エンタルピーの変化は流入してきた熱量  $\delta Q|_P$  である。体積一定の場合は、 $dU|_V = \delta Q|_V$  だが、エンタルピーには体積変化による仕事が勘定に入れられている。

圧力が  $P$  で熱の出入りがない系 (等圧断熱系 : isobaric, adiabatic) について考えよう。不可逆過程が起きるとすれば

$$dH|_P = \delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}. \quad (35)$$

もし体積変化以外の仕事は何も行われぬなら  $\delta W_{other}^{irr} = 0$  だから

$$dH|_P \leq 0 \quad (36)$$

である。つまり等圧断熱系ではエンタルピーが減少する変化が自発的かつ不可逆的に起き、いずれエンタルピー最小の状態

$$dH = 0, \quad H = H_{min} \quad (37)$$

が実現される。

[定積比熱と定圧比熱] < 100 >

定積熱容量と定圧熱容量はそれぞれ内部エネルギーとエンタルピーを使って表現できる。

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V, \quad (38)$$

$$C_P = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P. \quad (39)$$

### 3.6 ギブス自由エネルギー (自由エンタルピー)

[ギブス自由エネルギー]< 102 >

ギブス自由エネルギー (Gibbs free energy)  $G(T, P, N)$  は内部エネルギーを温度と圧力が自然な変数になるようルジャンドル変換したものである。自由エンタルピー (free enthalpy) と呼ばれることもある。

$$\begin{aligned} G &= U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V \\ &= U - TS + PV = F + PV = H - TS. \end{aligned} \quad (40)$$

微分の関係式は

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN + \dots, \quad (41)$$

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N, \dots}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, P, \dots}, \quad \dots \quad (42)$$

一種類の粒子からなる系で、体積変化以外の仕事がなければオイラーの方程式 (2 の (83)) から

$$G = \mu N \quad (43)$$

となる。つまり化学ポテンシャルは 1 粒子あたりのギブス自由エネルギーである。

[ギブス自由エネルギーの変化]< 103 >

温度、圧力一定の系を考える (isothermal, isobaric)。温度、体積一定の系のヘルムホルツ自由エネルギーについて議論したのと同様に、温度  $T$  の体系の一般の変化について

$$\delta Q \leq TdS \quad (44)$$

と書ける。 $\delta Q = dU - \delta W$  であり、仕事  $W$  が容器の体積変化という形でなされるなら  $\delta W = -PdV$  なので

$$dU + PdV \leq TdS \quad (45)$$

である。温度と圧力が一定の系 ( $T, P = \text{const.}$ ) については

$$d(U + PV - TS) \Big|_{T, P} \leq 0 \quad (46)$$

が成り立つ (等号は可逆過程のときのみ成立)。つまり次のことが主張できる。

等温等圧系ではギブス自由エネルギーが減少する変化が自発的かつ不可逆的に起き、いずれギブス自由エネルギー最小の状態

$$dG = 0, \quad G = G_{min} \quad (47)$$

が実現される。

### 3.7 マクスウェルの関係式

[マクスウェルの関係式] < 110, 112 >

熱力学ポテンシャルをその自然な変数の全微分として表現し，二階微分での二変数の微分の順序を入れ替えると物理量の微分についての自明でない関係が導かれる．簡単のため  $N$  一定の系についての式をまとめて書いておく． $N$  を変数に加え  $\mu dN$  の項も入れると  $\mu$  をふくむ同様な関係が得られる．

内部エネルギー  $U(S, V)$

$$dU = TdS - PdV \quad (48)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V \quad (49)$$

エンタルピー  $H(S, P)$

$$dH = TdS + VdP \quad (50)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \quad (51)$$

ヘルムホルツ自由エネルギー  $F(T, V)$

$$dF = -SdT - PdV \quad (52)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad (53)$$

ギブス自由エネルギー  $G(T, P)$

$$dG = -SdT + VdP \quad (54)$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (55)$$

[グランド・ポテンシャル](grand potential)

粒子数  $N$  の代わりに，ルジャンドル変換によって共役な変数である化学ポテンシャルを独立変数とすることができる．よく使われるのはヘルムホルツ自由エネルギーからルジャンドル変換によって導かれるグランドポテンシャル

$$\Phi = F - \mu N = -PV \quad (56)$$

である． $\Phi(T, V, \mu)$  も  $F$  と同様に統計力学で直接計算するのに便利な量である．この微分は

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (57)$$

となる． $\Phi(T, V, \mu)$  の 2 階微分から次の関係が導かれる．

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \mu} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{V, \mu} = \left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (58)$$

//科学者たち//(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ギブズ, ジョサイア・ウィラード (Gibbs, Josiah Willard: 1839 - 1903) アメリカの物理学者。ギブズはアメリカ・コネチカット州のニュー・ヘブンでエール大学の言語学教授を父として生まれた。1858年にエール大学を卒業後も工学部に残り 1863年には Ph.D の学位を取得した。1年間をパリ、ベルリン、ハイデルベルグなどの大学で物理学と数学を学んだ。アメリカに戻ってからは、ニュー・ヘブンの生家で暮らし、二度と海外に出ることもなく独身で過ごした。1871年にはエール大学の数理物理の教授となったが、最初の9年間は無給で、親から受け継いだ資産で暮らした。その後、ジョンズ・ホプキンス大学に移ってからは、エール大学から給料が支払われるようになり、終生そこに留まった。1873年、彼が34才の時、熱力学に強い関心を持ち、1876年と1878年の2年にわたって最初の熱力学に関する論文と備忘録を立て続けに発表した。その内容は「化学ポテンシャル」の概念の導入によって、多成分、多相系の平衡に初めて理論的解析のメスを入れることになる画期的な論文であったが、アメリカの地方の科学雑誌に掲載されたため、オストワルドがドイツ語訳で紹介するまで、10年程の間、ほとんど問題にされなかった。ギブズは、表面科学の領域の研究にも強い関心をよせ、吸着現象や表面構造に関わる熱力学に画期的な業績を残した。1880年代には、マクスウェルの電磁気理論や光学に強い関心をよせ、1901年にはベクトル解析や電磁気学に関する統計力学にとって画期的な論文となる大著を発表したが、その真価がはっきり認識されたのは量子力学の確立後のことであった。彼の生来、隠遁的で喋り下手な性格の為に、ギブズは生きている間は社会からうとんじられていた。ギブズの熱力学を真に理解したのは、マクスウェルただ一人だったともいわれる。エール大学で理論物理の教授の推薦を学長から依頼されたマクスウェルは、ギブズを推薦したが、学長は受け入れなかった。

[ヤコビ変換] < 118, 119 >

多変数関数の変数変換を行うときは、多重積分の変数変換のときに微小体積(面積)要素の比を与える量として登場したヤコビの行列式 (Jacobian) が有用である．2変数の場合の定義式を書いておく (3変数以上でも同様) ．

$$J(x, y) = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (59)$$

ヤコビの行列式の性質をいくつか列挙しておく．これらは定義式からほとんど明らかであろう．

1. 偏微分との関係は

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_y \quad (60)$$

2. 入れ換えで符合が変わる

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}. \quad (61)$$

3. 分数のように扱える

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)}. \quad (62)$$

4. 逆変換のヤコビアンは逆数になる

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \left( \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right)^{-1}. \quad (63)$$

5. 微分は積の微分と同様

$$\frac{d}{ds} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial \left( \frac{du}{ds}, v \right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial \left( u, \frac{dv}{ds} \right)}{\partial(x, y)}. \quad (64)$$

[ジュール・トムソン過程] < 113 – 116, 119 >

容器内の隔壁を取り去った場合の気体の断熱膨張を考える．外部に対し仕事をしないので  $U_2 = U_1$  であり，理想気体では内部エネルギーが体積によらず温度のみの関数だから温度は変化しない．ただしこれは理想気体だけの例外的な結果である．たとえばファン・デル・ワールス気体では

$$U(T, V) = U(T_0, V_0) + C_V(T - T_0) - aN^2 \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (65)$$

と書けるので  $U_1 = U_2$  ならば

$$T_2 - T_1 = \frac{aN^2}{C_v} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (66)$$

が導かれる．体積が増加すると引力ポテンシャルに対し仕事をするので温度は下がる．この断熱変化では途中の状態での圧力は定義できないことに注意しよう．

多孔質の栓を用いて二つのシリンダーをつなぎ一方他方へ気体をゆっくり押し出すと定まった圧力を保ちながら断熱的に体積を変化させることができる． $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$  とすると，内部エネルギーの変化は両方のピストンが行った仕事の差だから

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (67)$$

であり，この過程でエンタルピーは変化しない ( $H_1 = H_2$ )．このときの温度変化を求めよう．エンタルピー一定の条件より

$$dH = TdS + VdP = T \left( \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dP \right) + VdP = 0 \quad (68)$$

これから圧力が変わったときの温度の変化率として

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = -\frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V}{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P} = -\frac{-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + V}{C_P} = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1) \quad (69)$$

が得られる ( $\alpha$  は熱膨張率) . 熱容量は常に正なので (次節参照) 温度が上昇するか下降するかは  $(T\alpha - 1)$  の符号で決まる .

ファン・デル・ワールス気体の場合どうなるかを見てみよう . 状態方程式 ( $v = V/N$ ,  $k_B T \rightarrow T$  と書く)

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = T \quad (70)$$

理想気体からのはずれの最低次の補正までで

$$v \approx \frac{T}{P} - \frac{a}{Pv} + b \approx \frac{T}{P} - \frac{a}{T} + b \quad (71)$$

となる . これから

$$T \frac{\partial v}{\partial T} - v = \frac{2a}{T} - b \quad (72)$$

だから , 圧力が低下すれば , 低温では温度が下がるが高温では温度が上がるのがわかる . この入れ代わりの温度を逆転温度と呼ぶ .

参考 : ファンデルワールス気体の逆転温度と圧力の正確な関係式は , (70) を微分して

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \left( P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)^{-1} \quad (73)$$

逆転温度を決める条件 ( $T(\partial v / \partial T) = v$ ) から

$$\left( P - \frac{a}{v^2} \right) (v + b) = T = v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)^{-1} = v \left( P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right) \quad (74)$$

$$\Rightarrow P = -\frac{3k_B T}{2b} + \frac{2\sqrt{2}}{b} \sqrt{\frac{ak_B T}{b}} - \frac{a}{b^2} \quad (75)$$

### 3.8 熱力学的安定性

[熱力学的安定性] < 119 >

温度  $T_{bath}$  , 圧力  $P_{bath}$  の熱浴中の系にある変化  $\delta U$  ,  $\delta S$  ,  $\delta V$  が起きたとしよう . このとき系に流れ込んだ熱量は

$$\delta Q = \delta U + P_{bath}\delta V \quad (76)$$

である . もし可逆変化しかおきていなければ  $\delta Q_{rev} = T_{bath}\delta S$  だが , 一般には  $\delta Q \leq \delta Q_{rev} = T_{bath}\delta S$  である . (76) より

$$\delta U + P_{bath}\delta V \leq T_{bath}\delta S \quad (77)$$

この不等号を満たす過程が起き , 不等号の向きが逆になる過程

$$\delta U - T_{bath}\delta S + P_{bath}\delta V \geq 0 \quad (78)$$

は起きない .  $\delta U$  を

$$\delta U = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \delta S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \delta V + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] + \dots \quad (79)$$

と書き ,  $\partial U / \partial S = T$  ,  $\partial U / \partial V = -P$  を (78) に代入する .

$$(T - T_{bath}) \delta S - (P - P_{bath}) \delta V + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] \geq 0 \quad (80)$$

熱平衡の条件は , すでに知っているように体系と熱浴の温度と圧力が等しいことである .

この熱平衡の状態が安定であるためには , これからの外れたときに (80) の不等式が成り立つことが必要である . こうして熱力学的安定性の条件は , 平衡からの任意のはずれ  $\delta S$  ,  $\delta V$  に対し

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 > 0 \quad (81)$$

常にこれが成り立つためには

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (82)$$

第 1 の条件は

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (83)$$

であり , 定積熱容量が正であることを意味する . 第 2 の条件は

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S = \frac{1}{V \kappa_S} > 0 \quad (84)$$

で , 断熱圧縮率が正であることを意味する . 第 3 の条件は

$$\frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V} \right)}{\partial (S, V)} = - \frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = - \frac{\partial (T, V)}{\partial (S, V)} \frac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)} = - \left. \frac{T}{C_V} \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T > 0 \quad (85)$$

と書けるから , 等温圧縮率も正でなければならない .

平衡状態が安定であるための熱力学の不等式

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V > 0, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S < 0, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T < 0. \quad (86)$$

[ル・シャトリエ・ブラウンの原理] < 120 >

証明は省略するが次のような一般的な主張ができる。

ル・シャトリエ・ブラウンの原理 (Le Chaterier-Braun's principle)

系が安定な平衡状態にあるならば、系を平衡から引き離す外部作用はこの結果を弱めようとするような過程を引き起こす。つまり系の変化は抑制される。

// 科学者たち // (東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ル・シャトリエ、アンリ・ルイ (Le Chatelier, Henri Loius 1850 - 1936) パリに生まれ、エコール・ポリテクニーク、鉱山学校を卒業、1877年、同校の教授、1908年、ソルボンヌ大学の教授となる。セメントの製造をはじめ、気体の燃焼・爆発、合金の状態変化などの研究、様々な温度測定器の開発など、窯業、冶金・金属工学の領域で多くの業績を挙げた。1884年、高温における化学反応の研究から「ル・シャトリエの原理」として知られる平衡移動の法則を提唱した。

おもな熱力学ポテンシャルの微分形式のまとめ

内部エネルギー  $U$

$$dU = TdS - PdV \quad (+\mu dN) \quad (87)$$

エンタルピー  $H = U + PV$

$$dH = TdS + VdP \quad (+\mu dN) \quad (88)$$

ヘルムホルツ自由エネルギー  $F = U - TS$

$$dF = -SdT - PdV \quad (+\mu dN) \quad (89)$$

ギブス自由エネルギー  $G = U - TS + PV = \mu N$

$$dG = -SdT + VdP \quad (+\mu dN) \quad (90)$$

## 4 微視的な状態の数とエントロピー

量子力学の世界のように、もともと微視的な状態が離散的で数えられる場合にはそれが状態数  $\Omega$  である。このときエントロピーは次のように定義される。

ボルツマンの公式

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (1)$$

(ボルツマンの墓の記法では  $\Omega \rightarrow W$ )

### 4.1 位相空間

[古典力学における微視的な状態] < 124, 125 >

古典力学の世界では離散的な状態という概念はないが、ボルツマンはあえてそれを持ち込んだ。古典力学における微視的な状態は  $6N$  次元位相空間の一点  $(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\})$  で表される ( $\nu = 1, 2, \dots, 3N$ )。この点の時間発展は正準方程式にしたがい、位相空間に一つの軌跡を描く。ハミルトニアンを  $\mathcal{H}(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\})$  とすれば正準方程式は

$$\dot{q}_\nu = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu}, \quad \dot{p}_\nu = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu}. \quad (2)$$

孤立系ではこの軌跡は  $\mathcal{H}(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\}) = E$  で決まる  $6N - 1$  次元超曲面の上を動き回り、位相空間がいくつかの領域に分離されてしまうようなことがなければ、この超曲面をくまなく巡ると考えられる。

古典力学では物理量  $A$  は座標と運動量の関数であり (一般には  $A(t; \{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\})$  と書ける)、その時間変化は次の式で与えられる。

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} - \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right) \equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\}. \quad (3)$$

ここで  $\{A, \mathcal{H}\}$  はポアソンの括弧式である。

[位相空間の体積] < 125 - 127 >

与えられた微小範囲  $E \sim E + \Delta E$  のエネルギーを持つ状態の位相空間の体積を考えよう。これは超曲面の殻であり、grad を  $6N$  次元空間での勾配とすると殻の厚さは  $\Delta E / |\text{grad} \mathcal{H}|$  である。その体積  $\Delta \omega$  は

$$\Delta \omega = \int_{E \leq \mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E + \Delta E} d^{3N} p d^{3N} q = \int_{E \leq \mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E + \Delta E} d\omega \quad (4)$$

と書ける。ここで  $d\omega$  は  $6N$  次元空間の体積要素を表す。エネルギーが  $E$  以下の位相空間の体積を  $\omega(E)$  とする

$$\omega(E) = \int_{\mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q = \int_{\mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E} d\omega. \quad (5)$$

このとき

$$\Delta\omega = \frac{d\omega}{dE}\Delta E \quad (6)$$

である.

[補足：鞍点法とスターリングの公式]

統計力学で頻繁に現れる急激に大きくなる関数と急激に小さくなる関数の積は鋭いピークを持つ. このような関数の積分を行うとき鞍点法 (saddle point method) と呼ばれる近似法が非常に強力である. スターリングの公式を例に要点を記す. ガンマ関数は次の積分表示で定義される

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt. \quad (7)$$

演習問題 22 にあったように,  $n$  が零または自然数のとき

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (8)$$

$t^{z-1}$  は急増加,  $e^{-t}$  は急減少なので被積分関数は非常に鋭いピークを持ち, ガウス関数で近似できる. そのため被積分関数を指数関数の形にしておく

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \int_0^{\infty} e^{-x+n\ln x} dx \quad (9)$$

$f(x) \equiv -x + n\ln x$  とすると

$$f'(x) = -1 + \frac{n}{x}, \quad f''(x) = -\frac{n}{x^2}, \quad f'''(x) = 2\frac{n}{x^3}, \quad f^{(4)}(x) = -6\frac{n}{x^4}, \quad \dots \quad (10)$$

被積分関数が最大になるのは  $f'(x) = 0$  となる  $x = n$  で, この周りで  $f(x)$  を展開する

$$-x + n\ln x = -n + n\ln n - \frac{1}{2n}(x-n)^2 + \frac{1}{3n^2}(x-n)^3 - \frac{1}{4n^3}(x-n)^4 + \dots \quad (11)$$

2 次の項までとれば

$$e^{-x+n\ln x} \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n e^{-(x-n)^2/2n}. \quad (12)$$

これを積分すると, 積分区間は無限まで広げてかまわないから

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-n)^2/2n} dx = \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}. \quad (13)$$

展開をさらに高次までとることもできる. 奇数次の項は積分すると消えるので, 4 次まで計算すると,  $y = (x-n)/\sqrt{n}$  として

$$\begin{aligned} n! &\approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2} \left(1 - \frac{y^4}{4n} + \frac{y^6}{18n}\right) \sqrt{n} dy \\ &= \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right) \end{aligned} \quad (14)$$

が得られる.

## 4.2 エントロピーの統計力学的定義

位相空間の超曲面上を代表点がどのように動くかを決定することは難しい。この超曲面がひとつにつながっているなら、 $\mathcal{H}(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\}) = E$  を満たしさえすれば、特定の領域だけが有利に実現されるとする根拠はないので、次のことを仮定しよう。

統計力学の基本仮定:

全エネルギーが同じであるすべての微視的な状態は同じ確率で現れる。

[二つの部分系からなる閉じた系の平衡状態] < 127 – 129 >

二つの部分系からなる閉じた系の微視的な状態数は、片方の系のひとつの状態を選んだとき他方の系の状態は自由に選べるから、両方の系の状態数の積となる

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2). \quad (15)$$

平衡状態では  $\Omega$  が最大となり  $d\Omega = 0$  だが、 $\Omega$  はとてつもなく大きい数なので対数をとって、この条件を次のように書く

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2 = 0. \quad (16)$$

他方、熱力学では、エントロピーは示量変数である

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (17)$$

平衡状態では  $S$  が最大だから

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (18)$$

これから  $S \propto \ln \Omega$  と考えられ、この比例係数を  $k_B$  として、次の式をエントロピーの定義とする。

エントロピーの統計力学的定義:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (19)$$

これによってハミルトニアンからエントロピーが計算され、それを使って多粒子系の熱力学的性質が原理的には計算できる。

[熱力学の第3法則] < 129 >

エントロピーには定数の不定性があるが、量子力学では位相空間で意味を持つ最小の領域に  $\Delta p \Delta q \geq h$  または  $\Delta^{3N} p \Delta^{3N} q \geq h^{3N}$  の制限がつく。あとで詳しく検証するが、これを位相空間の体積の単位としよう。つまり、

$6N$  次元位相空間の体積の単位として

$$(2\pi\hbar)^{3N} = h^{3N} \quad (20)$$

をとり，これを単位として測った位相空間の体積を状態の数とみなす．

位相空間と微視的状态の数について具体例を見てみよう．あとで箱の中の自由粒子について詳しく見るが，ここでは調和振動子を考える．ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{k}{2}q^2 \quad (21)$$

で，位相空間の軌道は  $p^2/2m + kq^2/2 = E$  の楕円である．量子力学のエネルギー固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (22)$$

であり，これに対応する古典軌道に囲まれた面積は

$$\pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{k}} = 2\pi\frac{E}{\omega} = 2\pi\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar$$

である．つまり古典軌道はボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件

$$\oint p dq = 2\pi\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar \quad (23)$$

を満たす楕円の集まりである．

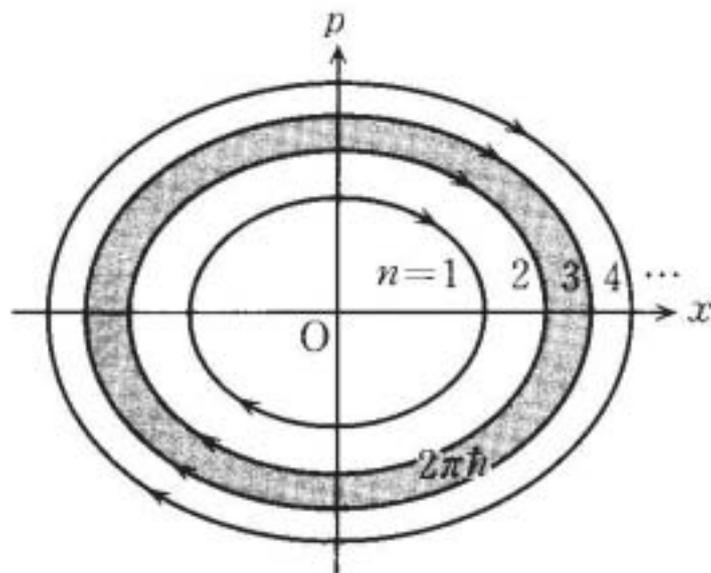


Figure 3: 調和振動子の量子化された軌道．

最低温度  $T = 0$  , つまり最低エネルギー状態は量子力学の基底状態である . 特別な事情がなければ , 基底状態はひとつしかないので

熱力学の第 3 法則 (ネルンストの定理): 絶対零度  $T = 0$  で

$$S(E, V, N) = 0. \quad (24)$$

ネルンストは電池の起電力の分析から「凝縮相での化学反応は  $T = 0$  のときエントロピーの変化なしに行われる」とした . プランクはこれを拡張して「 $T = 0$  のときエントロピー  $S$  は零になる」とした (1911 年) .

//科学者たち//(東京電力 : 「現代科学の電子年表」より)

ネルンスト, ヴァルダール・ヘルマン (Nernst, Walther Hermann: 1864 - 1941) ドイツの化学者。ブリーセン (現在ポーランド領) で生れ、グラウデンツのギムナジウムを卒業後、チューリッヒ、ビュルツブルグ、グラーツ、ベルリンなどの大学で学んだ。1887 年にはライプツヒでオストワルドの助手をつとめた。1889 年にビュルツブルグ大学の教授資格取得の論文として、電池の電流の生成を主題とした論文を発表した。1890 年にはゲッティンゲン大学の助手、1894 年に物理化学研究所の正教授、1905 年にはベルリン大学の正教授となった。1922 - 1924 年の間、ベルリン - シャルロッテンベルグの国立物理工学研究所長を務めた。研究の初期には電気分解過程にかかわる電気化学的な研究を行った。残余電流、分解電圧、過電圧、熱力学第三法則、ネルンストの熱定理、ネルンストの式、ネルンスト・プランクの式などの提唱者として知られる。熱力学第三法則の基礎となった熱化学的業績に対して 1920 年ノーベル化学賞が授与された。ファント・ホッフ、オストワルド、アレニウスらとともに化学と物理学の橋渡しをした 19 世紀の科学の巨人の一人とされる。ネルンストの独創的でものの本質を追求する性格は他に類を見ない、とアインシュタインも感嘆したと言われる。彼の人格には二重性があって非常に温厚な反面、皮肉屋であったり、控えめな反面、講義においては何でも自分でやったような表現をとった。講義の最後にはよく「熱力学の第一法則は数人の業績、第二法則は二人の業績、第三法則は自分一人の業績である」と話したと言われる。

[位相空間の体積とのエントロピーの関係] < 125 - 127 >

古典力学の範囲内で考えると,  $\mathcal{H} = E$  の超曲面の「体積」は零だから, ある厚さの殻の体積を考えなくてはならない . そのとき微視的状态数  $\Omega(E, V, N)$  は等エネルギー超曲面の「殻」の体積に比例する . プランク定数  $h$  を体積の単位とすることにしたので

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \quad (25)$$

これから

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) = k_B \ln \left( \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \right) \quad (26)$$

この殻の厚さを決める  $\Delta E$  は, かなり任意にとれる . それは他の因子が対数をとったときに  $N$  に比例しているのに対し, この項はただの  $\ln \Delta E$  だからである .  $\Delta E$  をただの  $E$  で置き換えてもなんら問題はない (次の理想気体の例を参照) .

エネルギー一定の超曲面の面積は次のように書ける．位相空間の座標をまとめて  $\vec{x} = (q_1, \dots, p_{3N})$  と書く．エネルギー一定の超曲面の面積は「殻」の厚さを  $\Delta x$  として

$$\frac{\omega(E + \Delta E) - \omega(E)}{\Delta x} = \frac{\omega(E + \Delta E) - \omega(E)}{\Delta E \frac{\Delta x}{\Delta E}} = \frac{\partial \omega(E)}{\partial E} |\nabla_{\vec{x}} \mathcal{H}|$$

である．ただし

$$|\nabla_{\vec{x}} \mathcal{H}|^2 = \sum_{\nu} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\nu}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\nu}} \right)^2 \right]$$

(教科書の記述にはこの因子が抜けているので注意!)

[理想気体の統計力学的エントロピー] < 130 – 132 >

理想気体についての  $6N$  次元位相空間の体積  $\omega(E, N, V)$  を計算する．容器を一辺  $L$  の立方体とすると，座標は  $0 \leq q_i \leq L$  で  $L^3 = V$ ， $3N$  次元では  $V^N$  である．運動量は

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE \quad (27)$$

の  $3N$  次元球である．半径  $R$  の  $d$  次元球の体積は

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\frac{d}{2} \Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} R^d$$

となる．ただし  $\Gamma(n)$  は  $n$  次のガンマ関数である (演習問題参照)．よって

$$\omega(E, V, N) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{3N/2} \quad (28)$$

したがって，エントロピーは

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left( \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \right) = k_B \ln \left[ \frac{1}{h^{3N}} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \Delta E \right] \quad (29)$$

$N \gg 1$  としてスターリングの公式

$$\ln n! = n \ln \frac{n}{e} \quad (30)$$

を使うと

$$S(E, V, N) = Nk_B \left( \frac{3}{2} + \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (31)$$

が得られる．

これを熱力学の結果

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (32)$$

と比べてみよう． $E$  は内部エネルギー  $U$  そのものだから体積依存性とエネルギー依存性は正しく，ここでは定数もしっかり決まっている．しかし (31) は対数の中の量が系の大きさに比例しているから全体として示量性を満たしていない!

### 4.3 ギブスのパラドクス

[理想気体の混合によるエントロピーの変化] < 132 – 135 >

前節のエントロピー  $S$  の表式 (31) から  $E/N$  を温度に直して

$$S(E, V, N) = Nk_B \left( \frac{3}{2} + \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \right] \right) \quad (33)$$

となる．これを使うと，二種類の等温，等圧の理想気体を隔壁を取って混合したときのエントロピーの変化は， $N_A$  個の粒子が体積  $V_A$  から  $V_A + V_B$  に広がり， $N_B$  個の粒子が体積  $V_B$  から  $V_A + V_B$  に広がるから

$$\Delta S = S_{total}^{(1)} - S_{total}^{(0)} = N_A k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \quad (34)$$

となる．同種粒子の場合についても

$$S_{total}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B) \quad (35)$$

とすると異種粒子の場合と同じ  $\Delta S$  を与える．本来，同種の理想気体を混合したときは，取った隔壁を戻しても何の変化もなく元の状態に戻るのだから，エントロピー変化は  $\Delta S = 0$  になるべきだが，そうになっていないのでこれは正しい結果ではない．

この矛盾の完全な解決には量子力学が必要である．一言でいえば，矛盾の原因は量子力学では同種粒子は本質的に区別ができないので，粒子に番号付けができないことにある．つまり位相空間の体積を数えるときに粒子の位置を入れ替えたものを区別してはならないのである．この困難を救うためには次の手続きが必要である．

ギブスの修正因子:  $N$  個の同種粒子からなる系では，粒子の入れ替えの数で状態数を割っておかなくてはならない．

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \quad (36)$$

この修正によって， $\ln(1/N!) = -N \ln N + N$  だから理想気体の正しいエントロピーの式が得られる．

$$S(E, V, N) = Nk_B \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{Nh^{3N}} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3N/2} \right] \right) \quad (37)$$

これを使えば，同種粒子の場合

$$\Delta S = 0 \quad (38)$$

と熱力学に一致する結果となる．

問題：このことを確かめよ

ただしこの式も熱力学の第3法則を満たさず，低温では正しくない．

#### 4.4 状態数の量子力学的数え上げ

古典力学の位相空間の体積と量子力学の微視的状态数の対応関係を調べよう。

[自由粒子の量子力学] < 132 – 135 >

長さ  $L$  の 1 次元の箱を考える．境界条件は  $\psi(0) = \psi(L) = 0$  である．1 粒子の固有関数と波数は

$$\psi(x) = A \sin kx = A \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i}, \quad (39)$$

$$k = \frac{n\pi}{L}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (40)$$

エネルギー固有値は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar}{2m} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2. \quad (41)$$

これを使ってあるエネルギー範囲にある微視的状态数が数えられる。

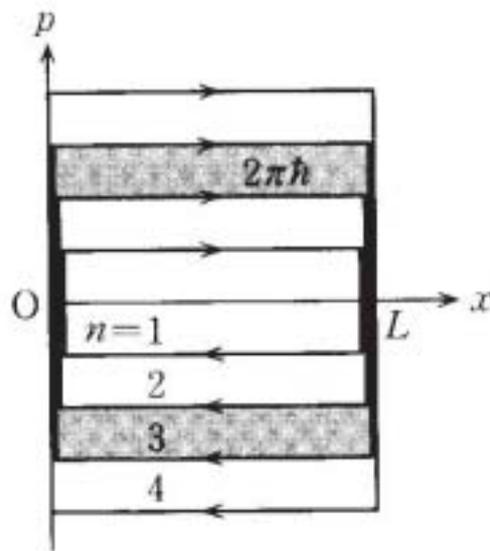


Figure 4: 1 次元の箱の中の量子化された軌道．

古典論との対応をよくするため定常波ではなく進行波にしよう．そのためには周期的境界条件 (periodic boundary condition) を採用する．つまり長さ  $L$  の「輪」を考える．このとき境界条件は  $\psi(x) = \psi(x + L)$  になる．固有関数とそれを特徴づける波数は

$$\psi(x) = A e^{ikx}, \quad (42)$$

$$k = \frac{2n\pi}{L} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots). \quad (43)$$

エネルギー固有値は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2n\pi}{L} \right)^2 = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} n^2. \quad (44)$$

ここで  $E$  より小さなエネルギーの状態数を数えてみると

$$\Sigma(E, L, 1) = 1 + 2n_{max} = 1 + 2 \frac{L\sqrt{2mE_{max}}}{2\pi\hbar} \approx 2 \frac{L\sqrt{2mE}}{2\pi\hbar} \approx 2 \frac{L\hbar k_{max}}{2\pi\hbar}. \quad (45)$$

これに対し古典論で  $E$  より小さなエネルギーの位相空間の体積は

$$\omega(E, L, 1) = L \frac{\pi^{1/2}}{\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} (2mE)^{1/2} = 2L\sqrt{2mE} \quad (46)$$

である．ここで  $k_{max}$ ,  $E_{max}$  は  $E$  を越えない最大の波数とエネルギーを表す．この  $\omega(E)$  なかに  $2Lk_{max}/2\pi$  個の状態があるのだから，位相空間の  $2\pi\hbar = h$  の体積がひとつの状態に対応することになる．

3次元の場合も同様である．3次元周期境界条件は

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z), \quad \psi(x, y, z) = \psi(x, y + L, z), \quad \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (47)$$

であり，固有値と固有関数は

$$\psi(x, y, z) = Ae^{ik_x x + ik_y y + ik_z z}, \quad (48)$$

$$k_x = \frac{2n_x\pi}{L}, \quad k_y = \frac{2n_y\pi}{L}, \quad k_z = \frac{2n_z\pi}{L}, \quad (n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots). \quad (49)$$

一つ一つの状態は  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$  のベクトル空間中の格子点で表される．

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{2n_x\pi}{L} \right)^2 + \left( \frac{2n_y\pi}{L} \right)^2 + \left( \frac{2n_z\pi}{L} \right)^2 \right] = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (50)$$

$E$  より小さなエネルギーの状態数を数えてみると

$$\Sigma(E, L^3, 1) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}^{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq 2mL^2 E / \hbar^2} 1 \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} L^3 (2mE)^{3/2}. \quad (51)$$

これに対して古典論での1粒子に対する  $E$  より小さなエネルギーの位相空間の体積は

$$\omega(E, L^3, 1) = L^3 \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \approx L^3 \frac{4\pi}{3} (\hbar k_{max})^3. \quad (52)$$

(51) と (52) とを較べると位相空間の  $(2\pi\hbar)^3 = h$  の体積がひとつの状態に対応している．ここでは立方体を考えたが，系が大きくなると状態数はほとんど形にはよらない．

同様に，多粒子系については， $N$  個の粒子系では位相空間の  $(2\pi\hbar)^{3N}$  の体積がひとつの状態に対応すると言える．自由粒子系ならば位相空間の体積は

$$\omega(E, L^3, N) \approx L^{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (\hbar k_{max})^{3N} \quad (53)$$

であり，量子論的にも  $3N$  次元の運動量状態空間を使って，状態数を数えることができる．運動量  $\vec{p}$  と  $\vec{n}$  との対応は

$$\vec{p} \leftrightarrow \frac{2\pi}{L} \vec{n} \quad (54)$$

だから

$$\Sigma(E, V, N) \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \omega(E, L^3, N) \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2}. \quad (55)$$

[微視的に区別できる状態数] < 138 – 140 >

あるエネルギー以下の状態数  $\Sigma(E, V, N)$  は細かく見れば階段状の関数だが, 大きな系ではこれを平滑化したもの  $\bar{\Sigma}(E, V, N)$  と同一視してよい. 状態密度 (単位エネルギーあたりの平均状態数) は

$$g(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \bar{\Sigma}(E, V, N) \quad (56)$$

で与えられる. したがってエネルギーが  $E$  と  $E + \Delta E$  の間にある微視的な状態の数は

$$\Omega(E) = \frac{\partial \bar{\Sigma}(E, V, N)}{\partial E} \Delta E = g(E) \Delta E \quad (57)$$

理想気体の場合には (55) より

$$\Sigma(E, V, N) = \left( \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} \quad (58)$$

だから

$$\Omega(E) = \left( \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2-1} \Delta E. \quad (59)$$

これにギブスの修正因子  $1/N!$  をかけスターリングの公式を使えば

$$\Omega(E) = \left( \frac{e}{N} \right)^N \left( \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{(\pi^{3/2})^N}{\left( \frac{3N/2}{e} \right)^{3N/2}} (2mE)^{3N/2-1} \Delta E. \quad (60)$$

対数をとって  $1/N$ ,  $(1/N) \ln(\Delta E/E)$  のオーダーの項を無視すると理想気体のエントロピーがえられる.

$$S(E, V, N) = Nk_B \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (61)$$

この式は期待されるように対数の中の表式にサイズ依存性はない. また定数も (31) とは違っている.

今まで微視的なエネルギーの総和を  $E$  と書いてきたが, 閉じた系では熱力学の内部エネルギー  $U$  とまったく同じものである.

$N$  個の同種粒子からなる系でエントロピーを計算する方法

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{\mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E} d^{3N}p d^{3N}q \quad (62)$$

$$g(E, V, N) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \quad (63)$$

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N) \Delta E \approx g(E, V, N) E \quad (64)$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (65)$$

[単原子理想気体でのエントロピーからの物理量の計算]

統計力学的に計算したエントロピーの式からいろいろな物理量を求めておこう.

$$S(E, V, N) = Nk_B \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (66)$$

これを自然な変数で微分すると

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} = Nk_B \frac{3}{2E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (67)$$

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} = Nk_B \frac{1}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T, \quad (68)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V} = k_B \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) - \frac{5}{2} k_B \quad (69)$$

$$= k_B \ln \left[ \frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right], \quad (70)$$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right] \quad (71)$$

このように温度, 圧力, 化学ポテンシャルが計算できる.

- 1662 ボイルの法則 .
- 1687 ニュートンがプリンキピアを出版 .
- 1784 ワットが蒸気機関を発明 .
- 1787 シャルルの法則 (1802: ゲイ-リュサックの法則) .
- 1803 ドルトンの原子説 .
- 1811 アヴォガドロの分子仮説 .
- 1824 カルノー・サイクルの理論 .
- 1827 ブラウン運動の発見 .
- 1831 ファラデーが電磁誘導を発見 .
- 1838 リューヴィルの定理 .
- 1842 マイヤーがエネルギー保存の法則を提唱 .
- 1843 ジュールが熱の仕事当量を測定 .
- 1847 ヘルムホルツによりエネルギー保存の法則 (熱力学の第 1 法則) が確立 .
- 1848 トムソンが絶対温度と絶対零度の提唱 .
- 1850 クラウジウスが熱力学の第 2 法則を定式化 .
- 1860 マクスウェルの気体分子運動論 .
- 1865 マクスウェルが電磁気学を定式化 .
- 1873 ファンデルワールスの状態方程式 .
- 1877 エントロピーに関するボルツマンの原理 .
- 1900 プランクがエネルギー量子を導入 .
- 1902 ギブスが統計力学のアンサンブル理論を定式化 .
- 1905 ネルンストが熱力学の第 3 法則を発見 .
- 1916 エーレンフフェストの断熱定理 .
- 1925 ハイゼンベルグが行列力学を提唱 .

## 4.5 理想量子気体の分布関数

量子統計力学は「統計物理学 III」で学ぶが、他の科目の学習の便を考え、量子力学的な理想気体の分布関数について簡単に説明しておく。

$N$  個の自由粒子からなる気体の微視的状态は、3次元の運動量空間の中の格子点で表される平面波のそれぞれの状態にいくつずつの粒子がいるかを指定すれば完全に決まる。

[フェルミ粒子とボース粒子] < 285 – 293 >

素粒子とその複合粒子はフェルミ粒子とボース粒子に分類される。

フェルミ粒子 (Fermion) は半整数スピンを持つ粒子で、粒子の交換に対し符号を変える反対称波動関数でその状態が表される。同一の1粒子状態には一つの粒子しか入れない(たとえば箱の中のひとつの定常波の状態やある運動量  $\vec{p}$  の平面波状態にひとつ)。

ボース粒子 (Boson) は整数スピンを持つ粒子で、粒子の交換に対し不変な対称波動関数でその状態が表される。同一の1粒子状態には力学的相互作用の制限がなければ任意の数の粒子が入ることができる(ひとつの定常波の状態やひとつの運動量  $\vec{p}$  の平面波状態にたくさんの粒子がある)。

[分布関数] < 297 – 307 >

理想気体では、全系の状態は運動量  $\vec{p}$  の平面波状態に粒子がどのように分布しているかで決定される。ここでは全粒子数を  $N$  としたとき、運動量  $\vec{p}$  の平面波状態の平均占拠数を  $f(\vec{p})$  と書く。つまり

$$\sum_{\vec{p}} f(\vec{p}) = V \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} f(\vec{p}) = N \quad (72)$$

である。1.3 の  $f(\vec{v})$  との関係は

$$f(\vec{p}) = \frac{(2\pi\hbar)^3}{Vm^3} f(\vec{v}) \quad (73)$$

マクスウェル・ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann distribution):

全粒子数を  $N$  としたとき、各1粒子状態の占拠数が1よりずっと小さいときの分布である。1.3 の  $f(\vec{v})$  を運動量の関数として書きなおすと

$$\begin{aligned} f(p_x, p_y, p_z) &= \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} \\ &= e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \end{aligned} \quad (74)$$

$\mu$  は (71) で計算した化学ポテンシャル (1粒子を付け加えるために必要な仕事) である。

$$\mu = k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \right] \quad (75)$$

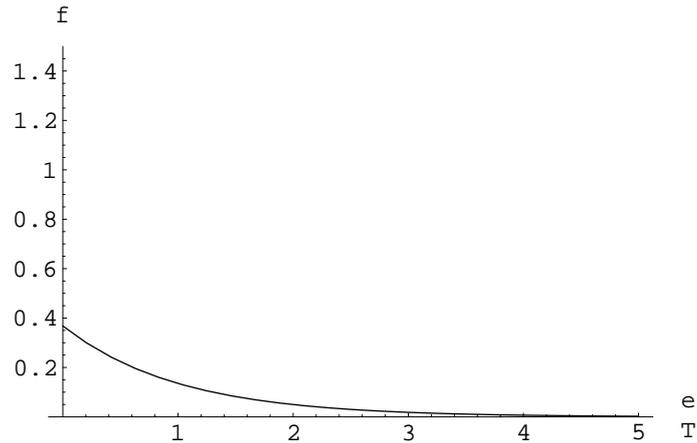


Figure 5: ボルツマン分布 ( $\mu = -1, k_B T = 1$ )

フェルミ・ディラック分布 (Fermi-Dirac distribution):

低温, 高密度でのフェルミ粒子の分布を表し, 高温, 低密度ではボルツマン分布になる. ひとつの状態には一個以下の粒子しか入っていない.

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (76)$$

化学ポテンシャル  $\mu$  は, 粒子数が与えられた数になるように調節される.

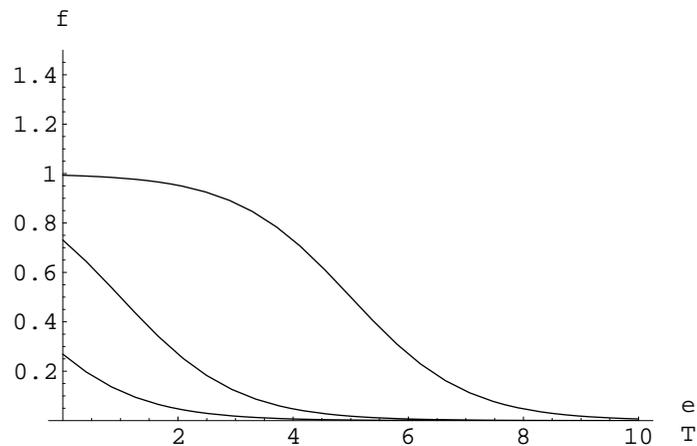


Figure 6: 粒子数を変えたときのフェルミ分布 ( $k_B T = 1$ ):  $\mu = -1, \mu = 1, \mu = 5$ .

ボース・アインシュタイン分布 (Bose-Einstein distribution):

低温, 高密度でのボース粒子の分布を表し, 高温, 低密度ではボルツマン分布になる. ひとつの状態にたくさんの粒子が入りうる.

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (77)$$

化学ポテンシャル  $\mu$  は, 粒子数が与えられた数になるように調節される.

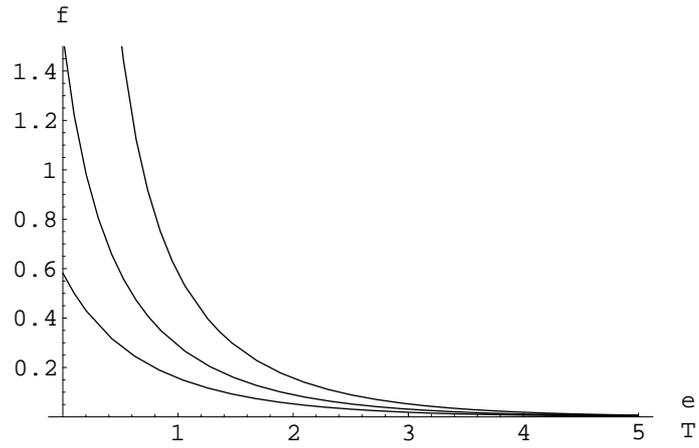


Figure 7: 粒子数を変えたときのボース分布 ( $k_B T = 1$ ) :  $\mu = -1$ ,  $\mu = -0.5$ ,  $\mu = 0$ ,

粒子数が自由に変わりうる粒子 (フォノン, フォトンなど) では, エネルギー (自由エネルギー) が最小になるように粒子数が定まるので,  $\mu = 0$  になる .

## よく使われる数学公式

[ガウス (Gauss) 積分]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (78)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (79)$$

一般に

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (80)$$

[スターリング (Stirling) の公式]

$n \gg 1$  で

$$\ln n! \approx n \ln \frac{n}{e} \quad (81)$$

または, もう少し精度よく

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right) \quad (82)$$

[ガンマ関数]

積分表示

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (83)$$

$n$  が零または自然数のとき

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (84)$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \quad (85)$$

[ $d$  次元球の体積]

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)\Gamma(d/2)} R^d \quad (86)$$