

現代の物質観その 7

Modern view on the constituents of matter VII.

産業革命時代の物理学 - 熱力学を中心に -

Fujiwara Yoshikazu

2023 年 2 月 13 日

目次

1	はじめに	2
2	熱力学の第一法則	10
2.1	熱平衡、熱力学の状態概念	10
2.2	理想気体の状態方程式	12
3	熱力学の第二法則、エントロピー	15
3.1	カルノーサイクル	15
3.2	熱力学の第二法則	18
3.3	熱力学的諸量	22
4	物質の三体	24
5	理想気体の分子運動論	27

1 はじめに

ルネサンス、宗教改革、産業革命、フランス革命、第二次産業革命、・・・と続く近代ヨーロッパの流れは、科学認識の分野でも大きな変革をもたらした。既に述べた様に、ガリレオ・ガリレイ、ケプラー、ニュートンにはじまる近代科学の幕開けはデカルトたちの実証的、思弁的哲学の影響のもとに実験的事実に基づいた科学的思弁による自然現象の解明という現代の研究スタイルに繋がるものである。イギリスの産業革命と蒸気機関の発明は、より良い熱効率を持った熱機関の追求という産業界の要請もあって種々の測量技術や測量機器の開発と実験精度の向上を促し、我々の物質とは何かという根源的問いかけに対して答えを出すのにも十分な外的条件を提供した。例えば、アリストテレス哲学に支配された中世の時代、火が燃えるという事は物質の中にフロギストン(熱素)という元素が含まれているという考え方が支配的であった。これを燃焼のフロギストン説という。(1703年シュタール) すなわち物質が燃えるという事は、その物質にフロギストンが含まれていてそれが抜け出すことによって灰になると考えるのである。この考え方は、木が燃えて灰になるとかアルミ等の金属が燃えて金属灰になるという場合には元の物質が軽くなることによって良い説明を与えたが、金属に熱を加えて生じた錆た金属が重くなる事については逆の結果を与えた。フロギストンに対して負の質量を考えざるを得ないからである。当時は生成物の質量を正確に測ることが困難であったことも原因しているが、定量的観測実験の重要性が充分認識されていなかったことが原因である。同じことが気体についても言える。現在の我々にとっては当たり前のことであるが、地球表面には大気があってそれは地球からの万有引力によって引き寄せられ、大気圏外のほぼ真空な宇宙空間に散逸するのを免れている。この時代の人にとっては、真空 - 何もない空間 - を作り出すことさえ大変であった。大気圧を初めて測定したのはガリレオ・ガリレイの弟子であるイタリアのトリチェリー(1643年)である。彼は水銀を詰めた1 m あまりの細長い管を水銀を入れた容器に突き刺し、水銀柱が約76 cmの高さのところまで釣り合うことを見出した。(図1参照) 水銀柱の上は真空であり、真空の圧力は0であるから大気圧は水銀柱76 cmの圧力76 cmHgである。一般に単位面積あたりに働く力を圧力という。単位はMKS単位系では N/m^2 、cgs単位系では dyn/cm^2 である。 1 N/m^2 を1 Pa(パスカル)といい $100 \text{ Pa}=1 \text{ hPa}$ (ヘクトパスカル)という。cgs単位系では $1 \text{ Pa}=10 \text{ dyn/cm}^2$ であるから、 $1 \text{ hPa}=1000 \text{ dyn/cm}^2$ でこれを1 mbar(ミリバール)ともいう。 $1 \text{ bar}=1000 \text{ mbar}=10^3 \text{ hPa}=10^5 \text{ Pa}=10^6 \text{ dyn/cm}^2$ である。1気圧(atm)とは、水面における大気圧の平均値をとった標準気圧で $1 \text{ atm}=1013.25 \text{ hPa}$ と定められている。水銀の密度=質量/体積=13.6

g/cm³ でありそれは水の約 13.6 であるから、水銀柱 76 cm に対応する圧力はあとで示す様に 1013 hPa でおよそ 1 気圧である。水の密度はおよそ 1 g/cm³ であるので、この場合は $76 \times 13.6 = 1,034$ cm に対応する。すなわち、水深 10 m のところでは大気圧のほぼ二倍の圧力を受けることになる。この場合にも、水の代わりに水銀を使うことが実験を可能にしている。その後、特定の種類の気体を単独で取り出したり (図 2 気体の取り出し参照) 気体の体積・質量・温度等を正確に測ることが可能になった事で、ボイル・シャルルの法則 (1660 年ボイルの法則、1787 年シャルルの法則) や理想気体の状態方程式が見出されることとなった。表 1 にこの頃までに存在が明らかになった元素の表を示す。1700 年代後半には既に重要な元素のほとんどが発見されていることが分かる。

図 1: トリチェリーの実験

図 2: 気体の取り出し方法

表 1: 元素の発見された年代

図 1 のトリチェリーの真空の実験をもう少し詳しく見てみよう。長い試験管の上部の空間が真空である事は、はじめに何も存在していなかったことからほとんど明らかであるが、仮に何らかの気体が存在するとしてその圧力を P_0 とする。試験管は一様でその断面積を S とすると高さ h の水銀柱の部分は水銀の密度を ρ として $\rho(Sh)g$ の重力がかかる。ここに $g \sim 980$ cm/s² は重力加速度である。大気の圧力を P とすると、力の釣り合いから $P_0S + \rho ghS = PS$ つまり

$$P_0 + \rho gh = P \quad (1.0.1)$$

が成り立つ。今の場合 $P_0 = 0$ であるから、 $P = \rho gh = 13.6 \times 980 \times 76 = 1013$ dyn/cm² = 1013 hPa である。重力加速度 g はもちろん地球上の位置によって変わるので、水面上の平均値を採って 1 気圧 = 1013.25 hPa と定められているのである。これを標準気圧という。(これに対して標準温度は平均的室温の 25 °C か水の氷点の 0 °C を取ることが多い。) 気体の体積は、図 2 の様な方法で純粋な種類の気体を取り出し、容器の体積から容器に含まれた分の液体の体積を引けば容易に求められる。一方、気体の質量を求めるには、容器と含まれる液体の質量を正確に測定する精密な測定が必要である。トリチェリーの真空部分の質量がゼロである事は、原理的にはこの様にして確かめられる。(最も希薄な水銀のガスがあるので、正確にはゼロとはならないが、、、) ここから $P_0 = 0$ が分かる。

燃焼の問題に戻れば、プリーストリーとラボアジェによって酸素が発見され、化学反応によって燃焼という現象を説明することができるようになり、1700 年代の終わり頃にはフロギストン説は徐々に消滅していった。しかしながら、物質に酸素が加わるという酸化現象と燃焼との関係はそれ程単純なものではなく、実は非常に複雑な化学反応が次々と起

こることによって酸化や発熱、発火、爆発、… という種々の燃焼形態が実現されていることに人類が気づくには長い年月がかかった。これらはいずれも原子・分子レベルでの電子の離散・集合によって起きる現象であるが、同じことが原子核レベルでも陽子・中性子の離散・集合として起きる。しかしながら、相互作用が違う (電磁相互作用と強い相互作用) ので関与するエネルギーは桁違いに大きい。これが、原子爆弾や原子炉が「原子の火」と呼ばれる所以である。

ラボアジエは近代化学の父といわれるフランスの天才化学者である。彼は、気体の体積と質量の精密測定を駆使して空気が窒素と酸素が約 4:1 に混ざったものであることを見出した。また、質量保存の法則を見出し、それはその後のプールのストによる定比例の法則、ドルトンの倍数比例の法則、原子論へと受け繋がっていった。1800 年代初めの事である。ラボアジエは徴税請負人であったことから、当時勃発したフランス革命で罪を問われギロチンの露と消えた。

質量保存の法則は、化学反応の前後で質量が保存されるという法則であるが、現在は正確には成り立っていないことが知られている。それは 20 世紀の初頭にアインシュタインにより、質量とエネルギーには $E = mc^2$ の互換性 (質量はある条件のもとに、消滅してエネルギーに変化する) があることが見出されたからである。一方、エネルギーの保存や電荷の保存は正確に成り立っていると信じられている。この時期の質量保存は現在では物質の質量の保存と理解されるべきものである。プールのストによる定比例の法則 (1799 年) は、化学に関与する物質の質量の割合は常に一定であるという法則である。これは、化合物を構成する元素の質量の比は常に一定であることを意味する。例えば、水を構成する水素と酸素の質量の比は常に 1:8 である。水の分子式が H_2O であることからこれは当然のことである。ドルトンの倍数比例の法則 (1802 年) は同じ成分元素からなる化合物に関して成り立つ簡単な性質である。同じ成分元素 A, B からなる二つの化合物 X, Y を考える。同じ質量の A を含む X, Y について X, Y それぞれに含まれる B の質量は簡単な整数比をなす。例えば、一酸化炭素 (CO) と二酸化炭素 (CO_2) について言えば、一酸化炭素 $12+16=28$ g と二酸化炭素 $12+2 \times 16=44$ g はいずれも炭素 12 g を含んでいるが酸素は一方が 16 g で他方が 32g でその比は 1:2 である。(ウィキペディアより) ドルトンはこれを彼が発表した原子論の有力な証拠とした。(1803 年)

空気に次いで取り扱い易い気体は水蒸気である。水は熱を加えると、氷から水、水から水蒸気へと姿を変える。氷は多少の力では形を変えないが、水や水蒸気は容器によって自由に形を変える。これらが実は同じものであることは、逆に冷やすことによって水蒸気から水、氷にすることができる事で容易に推測出来る。これを水の三態という。氷は固体、水は液体、水蒸気は気体という。物の熱さ、冷たさを測る尺度が温度である。熱や温度の

正確な定義はあとで熱力学のところで詳しく説明するが、温度の正確な測定は 1700 年代のはじめから半ばにかけてファランهایتとセルシウスにより可能となった。熱を加えることによって容積が膨張する性質は気体が一番著しいが、彼らはより取り扱いの簡単なアルコールや水銀を用いて正確な膨張率を測定する事により温度計を作った。華氏目盛 $^{\circ}\text{F}$ は人体の体温がおよそ 100°F になる様に作られており、今でも英米で使われている。一方、華氏目盛 $^{\circ}\text{C}$ は氷が水に変わる時の融点を 0°C 水が水蒸気になる時の蒸発点を 100°C としている。1700 年代の半ばになって、それまで人力や家畜に頼っていた動力源を熱い水蒸気を用いた蒸気機関に求める産業革命が起こり、熱力学の分野がめざましい発展を遂げた。

ウィキペディアによると産業革命 (Industrial Revolution) とは、18 世紀半ばから 19 世紀にかけて起こった一連の産業の変革と石炭利用によるエネルギー革命、およびそれに伴う社会構造の変革とのことである。特に、イギリスの産業革命は世界に先駆けて 1760 年代から 1830 年代までという比較的長い期間にわたって漸進的に進行した。大航海時代のポルトガル、スペイン、オランダの植民地主義を受け継いで、世界の覇者となった大英帝国の繁栄は、植民地主義と産業革命が結び付いて成立し得たことは歴史の教える通りである。

ジェームズ・ワット (James Watt , 1736 年 1 月 19 日 - 1819 年 8 月 25 日)

1760 年代のジェームズ・ワット (James Watt) による蒸気機関の発明は、綿織物の紡績機械の原動力に応用されると同時に、1800 年代初めには蒸気船や蒸気機関車 (リチャード・トレビシック、ジョージ・スチーブンソン) に応用された。特に蒸気機関車は、30 年余りのうちにアメリカ、フランス、ドイツ、イタリア等に伝わり重要な輸送手段になった。蒸気機関を積載した蒸気船 (ロバート・フルトン) はそれまでの風の力に依存する帆船に徐々に代わっていき、大海原を航海する交通手段として大きな進歩を遂げた。それが、1850 年代のペリーの来航に始まる日本の鎖国時代の終焉と明治維新以後の近代化につながっていった事は今日我々が知る通りである。NHK 大河ドラマ「青天を衝け」では、徳川慶喜の命を受けて徳川昭武に随行して 1867 年のパリ万博に参加した渋沢栄一が蒸気機関車の吐く蒸気の排出音に驚いた様子が如実に描写されている。

蒸気機関の発明に触発された熱力学の理論的研究は、それがそのまま産業界の発展に寄与するわけではなかったが、熱力学の第一法則 (マイヤー、ジュール、ヘルムホルツ) や第二法則 (クラウジウス、トムソン、オストワルド) の発見は熱とは何かという問題の解明や熱力学的温度 (絶対温度) (1848 年トムソン) やエントロピー概念の確立に重要な役割を果たした。1820 年代にサディー・カルノーが行った仮想熱機関としてカルノーサイクルによる研究は初め人々の注目を集めなかったが、その後ウィリアム・トムソン (ケル

ヴィン卿: Lord Kelvin) によって高く評価され本格的な熱力学の研究が始まった。1800年代の中頃の事である。

熱とは何かと言う問題は長い間物理学者の頭を悩ませたが、今日では熱は仕事と同様にエネルギー伝達のひとつの形態であるということがわかっている。やかんに水を入れ加熱して湯を沸かせば、熱が移ったのは明らかであるが、フロギストン説の様に熱という物質がある訳ではない。熱い金属を冷たい金属に接触させると、熱い金属は冷え冷たい金属は温められて最終的には同じ温度に落ち着く。我々は、それを「熱いものから冷たいものに熱が移った」と言っているだけである。同じことが、熱湯に冷たい水を注いで冷ましたり、冷たい気体に熱い気体を混ぜても起きる。現代的な言葉で言えば、これらは熱い物質の原子・分子の激しい運動が冷たい物質の原子・分子の運動に分子どうしの接触、あるいは相互作用によって伝わるにすぎない。同じ事が、力学で現れる仕事についても言える。1 kg の物体を 1 m 持ち上げると $1 \text{ kgw} \sim 9.8 \text{ kg m/s}^2 = 9.8 \text{ N}$ (Newton だから、およそ $9.8 \text{ N} \times 1 \text{ m} = 9.8 \text{ J}$ (Joul) の仕事をしたことになる。その結果、物体は $U = mgh = 9.8 \text{ J}$ の位置エネルギーを得た事になる。ただ一つの大きな違いは、この位置エネルギーは物を動かすためにすぐ仕事として還元できるが、熱の場合にはそのままではすぐに元へ戻すわけにはいかないという事である。そこには、またあとで述べるエントロピー増大 (実際には不減少) の法則という制限がある。摩擦によって運動する物体はエネルギーを失うが、そのエネルギーは外界に熱となって放出される。電磁気学では、抵抗に電流を流すと電気的エネルギーは抵抗から熱となって放出される。 t 秒間に失うエネルギーは、電流を $I \text{ A}$ (アンペア) 抵抗を $R \Omega$ (オーム) として $Q = Wt = VIt = IR^2t \text{ J}$ である。古代人はまた仕事を熱に変換する方法を経験的に知っていた。彼らは、木と木を擦り合わせて火を起こしたのである。

1700 年代中頃のジュールの仕事当量の実験 (図 3 参照) では、力学的位置エネルギーが熱に変換されることをビーカー内の水を滑車に結びつけた羽車をかき混ぜることによってわずかに上がる水の温度を精密に測定して確かめた。熱の分量を熱量というが、熱量の単位はカロリー (cal) である。正確には 1 g (グラム) の水を標準気圧 (1 気圧) 下で 1°C 上げるのに必要な熱量が 1 cal である。(実際には、何 $^\circ \text{C}$ の水を使うかによって多少の差があるが、) 熱量はエネルギーと同じ単位で測れるので、エネルギーの単位に換算できる。精密な測定により $1 \text{ cal} = 4.1855 \text{ J}$ となる。これを熱の仕事当量という。

図 3: ジュールの仕事当量の実験

同時代、電磁気学の分野でも大きな進展が相次いだ。既に前回見た様に、1800 年にはボルタ電池が発見されすぐさま水の電気分解に応用された。その結果、水は水素と酸素が体積で 2:1 の比で結合したものであることが明らかになった。しかし電磁気学の急速な

発展は、エルステッドが導線を通る電流の作る磁場を発見してからである。それ以後、ファラデー、マックスウェル、アインシュタインに繋がる流れは既に学んだ通りである。電磁気学の分野で大きな業績を挙げたマイケル・ファラデーは実験化学の分野でも輝かしい業績をあげた。彼は教育者としても熱心で、英国王立研究所の教授職を勤めていた時にもクリスマスレクチャーとして一般人や若者向けに何回にもわたる講演を行った。その中に「ロウソクの科学」という講演があるが、それは日本語にも翻訳されていて今でも高校生の副読本として利用されることがある。表 1 にみる様にこの本が書かれた 1860 年代には、既に空気の主要な成分である酸素や窒素、また水素や炭素などの元素、さらにいくつかの金属の元素も知られていた。彼はこの講演の中で「燃焼とは何か」という問題の近代的な理解に実験を通じて聴衆を導いて行く。原子、分子の実態もまだ充分知られていなかったこの時代に、現在読んでもなんら遜色のない科学的推論の見事さにただただ見とれるばかりである。

1802 年 ゲイ＝リュサックはシャルルの法則を再発見し、精密な気体の体積と質量、温度の測定を行い一定の気圧のもとで全ての気体はほぼ一定の熱膨張率を持っていることを示した。即ち 1 気圧のもとでの空気の体積を V_0 とすると、同じ 1 気圧のもとで広い範囲の温度 t_c に渡って $V = V_0(1 + \beta t_c)$ が成り立つことを見出した。ここに t_c は摂氏で測った温度で、 $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt_c} = \frac{1}{273.15 \text{ }^\circ\text{C}}$ は $t_c = 0$ における気体の熱膨張率でそれは気体の種類に依らずほぼ一定であった。この式は $t_c = -237.15 \text{ }^\circ\text{C}$ で $V = 0$ となる事を示している。実際には、気体を作っている分子には大きさがあるしこの様な低温を実現するのは容易ではないので現実的ではないが、このことは温度に下限がある事を如実に示している。 $T = 273.15 + t_c$ (in $^\circ\text{C}$) を絶対温度 (熱力学的温度) といい、その単位はケルビン (K) である。(1848 年トムソン) ゲイ＝リュサックの気体反応の法則は、その後アボガドロ仮説を通じて正しい原子・分子概念を生み出すきっかけを作った点で大変重要である。彼は気体化学反応の実験を行い、ある反応に 2 種以上の気体が関与する場合、反応で消費あるいは生成した各気体の体積には同じ圧力、同じ温度のもとで簡単な整数比が成り立つという法則を見出した。例えば、水素と酸素が反応して水蒸気ができる場合、これらの体積の間に [反応で消費される水素] : [反応で消費される酸素] : [反応で生成する水蒸気] = 2 : 1 : 2 という関係が成立する。これは現在知られている化学反応式 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の係数に対応している。当時既にドルトンの原子論やプールの倍数比例の法則等は知られていたが、全ての化合物が一種類の原子から出来ているという原子論の立場ではこの現象を説明出来なかった。この矛盾を解消するためにアボガドロは、同一圧力、同一温度、同一体積のすべての種類の気体には同じ数の分子が含まれるという仮説を提案した。(アボガ

ドロ-アンペールの法則)ここに、化学的性質を失わない物質の最小単位としての分子という概念が初めて誕生した。そこで、この仮説を分子説ともいう。これは元素・原子・分子の3つの概念を区別し、またそれらに対応する化学当量・原子量・分子量の違いを区別する上でその後の発展の鍵となる仮説であった。

この様な近代化学の基礎が確立されるには、当時急速に発展続けていた電磁気学が大きく寄与したことは想像に難くない。電流のもととなる電子の発見は1897年のトムソン、原子核の発見は1905年のラザーフォードまで待たねばならないが、それまでにも1834年にファラデーが水溶液中で電流を通す粒子としてイオンを発見している。既に電磁気学のところで学んだ様に、水はそのほんの一部ではあるが



と電離している。そこで、色々な物質の水溶液に炭素や金属板の電極を浸してそれに電流を流すと陰極と陽極の双方で種々の化学反応が起こり金属が析出したり気体の泡が発生する。これが水溶液の電気分解である。例えば、食塩(塩化ナトリウム)は固体(粉末)としてはNa原子とCl原子が格子状に組んだ結晶構造を持っているが、水溶液の中ではそのほとんどがNa⁺イオンとCl⁻イオンに電離する。



そこでこの水溶液に電極を浸して直流電流を流すと、陰極ではNa⁺イオンが引き寄せられ金属ナトリウム(Na)が析出し(還元反応)、陽極ではCl⁻イオンが引き寄せられ塩素ガス(Cl₂)が発生する(酸化反応)。物質がイオン化するしやすさをイオン化傾向というが、その違いによりさまざまな化学反応が発生する。この様な化学反応の理論的解明は、最終的には量子力学の発見と原子模型の確立まで待たなければならないが、物質構造と電磁気学との結合はメンデレーエフによる周期律表の発見に繋がると同時に1860年頃から始まる第二次産業革命とフランスにおける大規模な化学工業化への基礎となった。

分子概念の発展に話を戻せば、気体の研究は分子間の相互作用がほとんど無視できる点で古典力学を適用するに最適の場であった。その極限としての理想気体は、気体の種類に依存しない熱力学的諸問題に対して最適の作業仮説であった。その後、ファンデルワールズによって精密化された気体の状態方程式はその基本を理想気体の状態方程式を出発点としており、その過程でアボガドロ数や物質量であるモルの概念が定式化されて行った。特に、気体の分子運動論は最も成功した一例で、それによると気体分子の平均的運動エネルギーは簡単な関係式で絶対温度に結び付いていることが明らかになった。次の章で詳しく議論するが、これまで論じてきた熱力学は平衡系の熱力学と言われており現代研究が進ん

でいる非平衡系の物理学とはまた別のものである。量子力学に基づいた原子・分子レベルの微視的視点からすれば、全ての現象は微視的粒子の相互作用の結果として導かれるべきものである。その様な事はおよそ不可能の様に思えるが、それを可能にするのが統計的手段である。我々の住む巨視的物質の含む微視的粒子の数はおよそ 10^{24} 個であるが、ここまで大きいと統計的取り扱いには非常に精度の良い簡単な性質を数多く与えることが分かっている。古典的粒子の統計的取り扱いを古典統計力学といい、量子力学のそれを量子統計力学という。理想気体の分子運動論は古典統計力学の金字塔である。Maxwell は電磁気学の Maxwell 方程式で有名であるが、彼はまた古典統計力学でも大きな業績を上げた。気体分子が数限りない衝突を繰り返したあと到着する熱分布が粒子の平均的エネルギーの減少指数関数である事を統計的手法で示した。しかもそれは絶対温度が高くなるほど、高エネルギー成分が増えるという分布であった。これは現在マックスウェル-ボルツマン分布と呼ばれていて、その後の量子統計力学的確率分布の高温度極限として得られるものである。ボルツマンは分子論に基づいて古典統計力学の道を推し進め、ボルツマン方程式やエントロピーの微視的起原に迫るボルツマンの H-定理等で大きな業績を残した。特に、ボルツマン方程式はニュートン力学に衝突項を組み込んだもので運動学的動力学と言われ、現代の非平衡熱力学の出発点となっている。しかしながら、当時は熱力学の最盛期であったためオストワルドやマッハ等の熱力学の大家から激しい攻撃を受け、精神的疲労感から 1906 年に拳銃によって自ら命を絶った。1905 年にアインシュタインがブラウン運動の理論を発表し、その後 1908 年にペランが実験的にそれを実証して分子論が疑う余地のなくなったちょうどその頃の話である。

ここで多少時代を先取りして、現代の物質構造の理解を復習しておく。その方が以下の記述を理解しやすいだろうと思うからである。物質の化学的性質を保存したその最小の単位が分子である。分子 (molecule) は複数個の原子 (atom) からなり、原子はほぼ中心にある小さいが質量のほとんどを担う原子核 (atomic nucleus) と軽い電子 (electron: e と書く) から成り立っている。原子の大きさを測る長さの単位は \AA (オングストローム) であり、 $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ である。原子核の大きさは更にその 10^{-5} 倍小さく fm (fermi) という単位が使われる。 $1 \text{ fm} = 10^{-13} \text{ cm}$ である。原子核は水素の原子核である陽子 (proton: p) とそれとほぼ同じ質量を持つ中性子 (neutron: n) からなっている。陽子は $+e$ 、電子は $-e$ の電荷を持っており、中性子は電氣的に中性である。ここに $e = 1.608 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (クーロン) は電荷の最小単位である電気素量 (electronic unit) である。原子核内の陽子の数をその原子核、或いは原子の原子番号 (atomic number: Z) といい、その数は電氣的に中性の原子では原子核を取り巻く電子の数に等しい。一方、陽子の数と中性子の数を加えたものはその原子核、或いは原子の質量数 (mass number: A) と呼ばれる。電子

の質量は、陽子或いは中性子の質量のおよそ $1/2000$ なので、原子・分子の質量はほぼ原子核が担っている。元素と元素記号は原子核あるいは原子の原子番号 Z によって指定され、それらの化学的性質を支配する。自然界には、 Z が同じで A が少しだけ違う原子核や原子が多数存在していて、それらをアイソトープ (isotope) という。それ故、自然界の原子や分子をあとで示す原子質量 (atomic mass unit: amu) で測った時にも整数値から僅かばかりずれる。(それ以外にも原因はある。アインシュタインの関係により、結合エネルギーは質量としても働く。しかし、その効果は大変小さい。) イオンは電氣的に中性であった原子が、少数個の電子を放出したり獲得したりして安定化したものである。詳しくは、また後でメンデレーエフの周期律表のところで説明する。

2 熱力学の第一法則

2.1 熱平衡、熱力学の状態概念

ニュートン力学では大きさが無く質量だけを持った点を質点といいその運動を位置と速度という二つの力学変数で記述したが、巨視的物質を取り扱う熱力学ではそうはいかない。気体・液体・固体等の巨視的対象物は体積・圧力・温度等の状態を記述する変数を持っており、系全体の並進・回転運動は重要でない。それ故以下では常に巨視的物質は全体としては静止しており速度もゼロと考える。また重力の効果は普通は小さいのでこれを無視する。質量は密度と体積から求まるが、密度は物質の種類に依存するのでそれを測るには何らかの基準が必要である。現代的視点からは、原子・分子のどれかを基準にとればいいわけだが、原子・分子一つの質量は非常に小さく現実的ではない。そこで物質質量としてアボガドロ数 $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ 個の粒子の集団を考え、これを 1 モル (mol) という。質量の単位としては、原子番号 6、質量数 12 の炭素 1 個の質量の $1/12$ を 1 原子質量 (amu: atomic mass unit) という。この炭素 1 モルが 12 g であることが分かっている。従って、原子番号 1、質量数 1 の元素である水素原子 1 個の質量はほぼ 1 amu である。1 モルの気体の占める体積は気体の種類に依存せずほぼ 22.4 l である。(アボガドロの法則) 1 モルの 1 価イオンが運ぶ電気量は既にファラデーの時代に知らせていた。それを 1 ファラデー (Fd) という。1 Fd をアボガドロ数で割ったものが電気素量 e である。

固体・液体・気体のうちで一番理論的取り扱いが容易なのは気体である。その訳は、分子間の距離が一番大きくそれらの間の相互作用がほぼ無視出来るからである。実際、気体の分子 1 個の占める体積は $22.4 \text{ l} / N_A = 3.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ で、これを一辺 a の立方体の体積と等しいとおいて気体分子間のおよその距離を求めると $a = 33 \times 10^{-8} \text{ cm} = 33$

Å となる。分子の大きさはおよそ数 Å であるから、これはその約 10 倍である。一方、水の場合は、 H_2O から $2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g}$ が 1 モルであるから 18 cc を 22.4 l と比較して 33 Å の 35 分の 1、即ち水の分子の大きさとほぼ同程度であることが分かる。液体は分子が隣り合う分子の周りを巡りあっているのである。

当面の間、簡単のため気体、しかも 1 モルの単一種類の気体だけに対象を絞ることにする。図 4 の様に、円筒状のシリンダーの中に気体を閉じ込め左右に動くピストンをつけて体積や圧力をコントロールするものとする。シリンダーとピストン、及び外界を熱浴と言ひ、それは充分大きく温度一定で多少の熱では温度やエネルギー密度が変わらないとする。一般に考えている系として、次の三つの場合を考える。

1. 孤立系: 外界と系の間エネルギーや物質の出入りが無い。
2. 閉じた系: 外界と系の間エネルギーのやりとりはあるが物質の出入りは無い。
3. 開いた系: 外界と系の間エネルギーの出入りも物質の出入りもある。

今の場合、シリンダーとピストンで物質の出入りを塞いでいるので開いた系でないのは明らかであるが、ピストンを急速に動かした場合にはその間にエネルギーの出入りする暇が無いので閉じた系である。しかしながら、この場合は気体に大きな攪乱が起こり一様な気体とは言えない。気体内の分子に衝突が起こりしばらくしたあと一様な平衡状態に落ち着く。熱力学で対象にしているのはこの様な一様な平衡状態である。すなわち気体のど的一部分をとっても同一温度、同一密度である。これを「熱平衡」という。これは二種以上の混合物質を考えた場合も同様で、分子間の衝突の結果組成が均一になった平衡状態だけを考える。これを「化学平衡」といって、合わせて統計力学的熱平衡という。

図 4: シリンダーに閉じ込めた気体

物質の平衡状態を記述する状態変数には、示量性変数 (extensive variable) と示強性変数 (intensive variable) という区別がある。系の大きさに比例するのが示量性変数で、比例しないのが示強性変数である。例えば、系の体積は示量性変数、圧力は示強性変数である。温度は示強性変数であるが、それと対を成す示量性変数はあとで出てくるエントロピーである。粒子数は示量性変数、化学ポテンシャル (chemical potential) は示強性変数である。示量性の物理量はしばしば 1 モル当たりの量で示される。例えば、モル体積は 1 モル当たりの体積で理想気体の場合 22.4 l/mol である。同様に、モル比熱は 1 モルあたりの熱容量でその単位は $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ である。

熱力学では、その物理量が状態量であるかそうでないかを明確に区別することが重要である。既に力学のところで学んだ様に、仕事は状態量ではない。古典力学的状態の状態変数は位置と速度であるが、仕事は粒子の初めの位置と速度、最終状態の位置と速度を示し

ただけでは決まらずその間の経路に依存する。力がポテンシャルの偏微分 (に負符号をつけたもの) で表わせるのは、力が保存力の場合だけである。図 4 の場合、気体に熱を与えて気体が膨張してシリンダーが動いて気体の体積が V から $V + \delta V$ に増えた場合、気体が外部に対して行った仕事は $P\delta V$ である。ここに P は気体の圧力でシリンダーがゆっくり動く間外圧と釣り合っていて一定だと仮定する。気体のエネルギーはこの分だけ減少する。一方、気体に加えられた熱 δQ はエネルギーとして蓄えられるから、熱の仕事当量として $J = 4.1855 \text{ J/cal} \rightarrow 1$ の単位を用いると系は δQ だけのエネルギーを受け取る。一方、気体が外部からされた仕事を正にとるとそれは $\delta W = -P\delta V$ である。結局系のエネルギーは

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P\delta V \quad (2.1.1)$$

だけ増加する。 U に系全体としての運動エネルギーと位置エネルギー (いわゆる力学的エネルギー) を加えたものが全エネルギーになるので、 U を系の内部エネルギーという。これを含む全エネルギーを熱力学的エネルギーという。閉じた系では全エネルギーは保存するので、内部エネルギーも保存する。つまり内部エネルギーは保存量である。すなわち二つ、或いは三つの状態変数の全微分で書ける。それに対して、(2.1.1) の $\delta Q, \delta W$ 別々には (一般には) 保存量ではない。すなわち、これらは初状態と終状態の状態変数だけでは決まらず、その状態にたどり着くまでの経路に依存する。(2.1.1) ではこれを明確に示すために内部エネルギーの変化分を d で、熱量と仕事量の変化分を δ で表わしている。(2.1.1) を熱力学の第一法則という。

2.2 理想気体の状態方程式

一種類からなる気体や液体 (更に等方的で一様な固体でも) では、独立な状態変数として例えば P, V, T (絶対温度) を採ることができる。一般に f をある関数として $f(P, V, T) = 0$ をその物質の状態方程式という。気体の場合 $PV = f(T)$ がボイルの法則である。また、 $P = \text{一定}$ の場合 $V = V_0 T / T_0$ がシャルルの法則である。ここに $T_0 = 273.15 \text{ K}$ で V_0 は摂氏 0°C ($=273.15 \text{ K}$) ($T = T_0$) における気体の体積である。分子間の相互作用が無視出来る気体を理想化して考え、これを理想気体という。もちろん、相互作用が無い場合には分子間の衝突は起こらず平衡状態に達し得ない訳だから、これは単なる理想化である。しかしながら、この理想化は非常に良い近似で成り立っている。1 モルあたりの理想気体の状態方程式は

$$PV = RT \quad (2.2.1)$$

で与えられる。ここに R は (モル) 気体定数と言われ、その値は $R = 8.314 \cdots \text{ J/K}$ である。 n モルの気体に対しては $PV = nRT$ となる。(2.2.1) はまた全体をアボガドロ数 N_A で割って $Pv = kT$ とも表わされる。ここに $v = V/N_A$ は理想気体 1 個あたりが占める体積であり、 $k = R/N_A = 1.380 \cdots \times 10^{-23} \text{ J/K}$ はボルツマン定数と言われる統計物理学で重要となってくる定数である。理想気体の定義としては、(2.2.1) 以外に内部エネルギーが温度だけによること

$$U = f'(T) \quad (2.2.2)$$

を付け加えるのが普通である。これは図 5 に示すジュールの実験により確かめられた。

図 5: ジュールの実験

この実験では、気体を丈夫な外壁で覆い空洞を二つの部屋に分けてその間に弁を取り付ける。左の部屋には気体が詰められ、右の部屋は真空にしておく。外壁は二重にし、その間に水を巡らし温度計を差し込んで気体の微妙な温度変化を測定出来る様にする。外側の外壁は充分頑丈で外界との熱のやり取りを完全に遮断する様にしておく。内側の外壁は速やかに熱を通し、水と気体は熱平衡状態にあり同じ温度であるとする。次に弁を開き気体を真空に放出する。系は外界からのエネルギーの出入りを遮断してあるので、これにより気体の体積の変動による温度変化を調べる事ができる。実験の結果、温度変化はほとんど見られなかった。これにより、ジュールは

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.2.3)$$

と結論づけた。この例では、気体は真空に対して仕事をしないので熱力学の第一法則より熱の出入りもない。(2.2.3) をジュールの法則という。内部エネルギーは保存量だから、二つの独立変数を V と T として dV と dT の全微分で書ける。すなわち

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (2.2.4)$$

である。(2.2.3) は右辺第一項目がないことを示している。この気体の真空への自然放出の場合には、気体は真空に対して仕事をしないしエネルギーの出入りも無いので (2.1.1) より $\delta Q = 0, \delta W = 0, dU = 0$ だから (2.2.2) を示した事にはならないが、あとで示す理想気体の分子運動論により $U = cRT$ が示される。ここに単原子分子では $c = 3/2$ である。あとで述べる準静的可逆過程の等温過程では (2.2.2) が成り立っている。

一般に物質が蓄えられる熱量を熱容量という。物質の単位質量当たり 1°C 温度を上げるのに必要な熱容量をその物質の比熱という。特に 1 モル当たりの比熱をモル比熱といって単位は $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 或いは $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。比熱には体積を一定とした

時の定積比熱 C_V と圧力を一定とした時の比熱である定積比熱 C_P があって、一般には $C_V < C_P$ である。あとで理想気体の分子運動論のところで導くが、理想気体の (単原子) 分子の平均運動エネルギーは 1 粒子当たり $\langle (1/2)mv^2 \rangle = ckT = (3/2)kT$ である。そこで、1 モルあたりの内部エネルギーはアボガドロ数を掛けて $U = cRT = (3/2)RT$ である。(2.1.1) によると $\delta V = 0$ の時 $\delta Q = dU$ だから、理想気体に対しては

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \\ &= cR = \frac{3}{2}R \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

である。定圧比熱に対しては、(2.1.1) で P = 一定とすると $P\delta V = d(PV)$ と書けるので $dQ = d(U + PV)$ から理想気体の状態方程式 (2.2.1) を用いて

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{d(U + PV)}{dT} \right)_P = \frac{d(U + RT)}{dT} \\ &= \frac{dU}{dT} + R = C_V + R = (c + 1)R = \frac{5}{2}R \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

となる。また $\gamma = C_P/C_V$ を比熱比といい、(単原子分子の) 理想気体に対しては

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{1}{c} = \frac{5}{3} \quad (2.2.7)$$

である。(2.2.6) で $H = U + PV$ をエンタルピーという。 $C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$ である。内部エネルギー U と並んで、重要な熱力学的諸量の一つである。

外界との熱のやりとりがない状況での系の熱力学的状態変化を断熱過程という。この時 (2.1.1) より $dU + P\delta V = 0$ となるので、理想気体の $U = cRT$ を使うと $P = RT/V$ より

$$c \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.2.8)$$

となる。(2.2.8) を積分して

$$T^c V = \text{const.} \quad (2.2.9)$$

あるいは $(1/c) = \gamma - 1, T = PV/R$ より

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (2.2.10)$$

が成り立つ。これを理想気体に対するポアソンの法則という。

(追記) ボイルの法則 $PV = f(T)$ とシャルルの法則 $V = V_0(T/T_0)$ を組み合わせると $f(T)$ が T に比例することを示すことが出来る。ここに、シャルルの法則では P が一定で

ある事を仮定している。まずシャルルの法則で $T \rightarrow \alpha T$ と変えると変えると $V \rightarrow \alpha V$ と変わる。そこでこれをボイルの法則に持ち込むと、 $f(\alpha T) = P(\alpha V) = \alpha(PV) = \alpha f(T)$ すなわち、任意の (正の) 実数 α に対して $f(\alpha T) = \alpha f(T)$ が成り立つ。この様な関数 $f(x)$ は 1 次関数 $f(x) = \beta x$ でしかあり得ない。実際 $f(\alpha x) = \alpha f(x)$ を α で微分して合成関数の微分を使うと $f'(\alpha x)x = f(x)$ そこで α は任意だから $\alpha \rightarrow 0$ と取ると $f'(0) = \beta$ と置いて $f(x) = \beta x$ が得られる。比例定数 β を R とおくと $f(T) = RT$ 、つまり理想気体の状態方程式 (2.2.1) の右辺が得られる。

3 熱力学の第二法則、エントロピー

3.1 カルノーサイクル

サディー・カルノーは準静的過程の考え方を導入して可逆な熱過程であるカルノーサイクルを考案し、その後クラウジウス、トムソンによって発見された絶対温度やエントロピー概念の形成に大きな影響を与えた。準静的過程について述べる前に、まず可逆過程と非可逆過程について説明する。熱力学的な意味での可逆過程とは、ある系の状態が別の状態に変化したときに外界と系の間でやりとりした熱と仕事を元に戻して、外界に何の変化も残さずに元の状態に戻すことができる過程のことである。そのような経路が 1 つでもあれば、それがどのような経路であっても良い。重要な事は「外界に何の変化も残さず」ということである。逆にそのような経路が 1 つもなければ、それは不可逆過程と呼ばれる。例えば、温度一定の条件のもとに変化する過程を定温過程と言うが、それは可逆過程でも非可逆過程でもあり得る。熱い物質に冷たい物質を接触させると、熱は温度の高い物質から温度の低い物質の方に流れる。外部になんら影響を残さず熱をもとに戻す事は不可能である。従ってこれは非可逆過程である。しかし、温度差をほとんどゼロにして温度を一定に保ちながら長い時間をかけて一步一步熱を移していく事は可能である。この様に熱力学的平衡状態を保ちながらゆっくりと進行する過程を準静的過程という。この時は、隣り合う各ステップでもとに戻せるわけだから可逆過程を実現出来る。同様に、断熱過程についても理想的な可逆過程を考えることができる。一般には断熱過程は非可逆過程である。例えば、図 4 でシリンダーを急激に動かせばその間に熱の移動は難しいので、断熱非可逆過程となる。しかしこの場合は、圧力や密度の不均一が激しく起こってとても熱平衡とはいえない。断熱過程の場合にも準静的過程の前提は大変重要で、そうした仮定に立った上で可逆過程が可能になるのである。実は理想気体の状態方程式や断熱過程におけるポアソンの法則は、準静的過程の可逆過程で常に熱力学的平衡状態が瞬時に実現されている

と仮定している。

以外簡単のため、系はただ 1 種類のタイプの気体 1 モルからなっており常に準静的かつ可逆過程だけから成り立っていると仮定する。状態変数は圧力 P 、体積 V 、温度 T の三つだが、状態方程式 $f(P, V, T) = 0$ による制限があるため独立な変数は二つである。今簡単のためボイルの法則 $PV = f(\theta)$ を仮定する。 $\theta = kT$ で、理想気体の場合には $f(\theta) = N_A \theta = RT$ である。 k はボルツマン定数、 θ はエネルギーの単位で測った絶対温度である。そこで熱力学的状態を二次元平面の点で表わして横軸を温度とすると縦軸は圧力か体積である。今説明のため縦軸を仮に体積としよう。図 6 の様に状態 A から出発して、等温可逆過程 $A \rightarrow B$ 、断熱可逆過程 $B \rightarrow B'$ 、再び等温可逆過程 $B' \rightarrow A'$ 、断熱可逆過程 $A' \rightarrow A$ で A に戻る一つのサイクルを考える。 $A \rightarrow B$ の経路の温度を θ 、 $B' \rightarrow A'$ の経路の温度を $\theta' < \theta$ とする。また、 $A \rightarrow A'$ の経路の体積を V 、 $B \rightarrow B'$ の経路の体積を $V' > V$ とする。内部エネルギーは一般には $U = U(V, \theta)$ で体積と温度の関数であるが、ジュールの法則 (2.2.3) の法則を仮定すると温度だけの関数となる。つまり $U = U(\theta)$ である。 $A \rightarrow B$ の等温可逆過程では、まず一の気体の温度を θ として、気体を温度 θ の熱浴に接触させて徐々に熱を熱浴から気体に移す。一般には気体は熱を受け取ると体積は増すであろうから、気体は外部に対して仕事をする。これらを $\delta Q, -\delta W$ とすると、内部エネルギーの増加はゼロだから $\delta Q = -\delta W > 0$ となる。この時、気体の体積は V から $V' > V$ まで増加するので、A から B に至るまでに系が得る熱量は仕事から計算出来て

$$\begin{aligned} A \rightarrow B : Q = -W &= \int_V^{V'} P dV = f(\theta) \int_V^{V'} \frac{dV}{V} \\ &= f(\theta) \log \frac{V'}{V} \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

となる。次に $B \rightarrow B'$ の断熱可逆過程では、 $\delta Q = 0$ で $V' = \text{一定}$ であるから $\delta U = C_V dT = \delta W$ より

$$B \rightarrow B' : U_2 = W_2 = \frac{1}{k} \int_{\theta}^{\theta'} C_V d\theta \quad (3.1.2)$$

となる。同様に経路 $B' \rightarrow A'$ 、 $A' \rightarrow A$ に対しては

$$B' \rightarrow A' : Q' = -W' = \int_{V'}^V P dV = -f(\theta') \log \frac{V'}{V} \quad (3.1.3)$$

$$A' \rightarrow A : U_4 = W_4 = \frac{1}{k} \int_{\theta'}^{\theta} C_V d\theta \quad (3.1.4)$$

が得られる。ここに $U_2 + U_4 = W_2 + W_4 = 0$ から、内部エネルギーは一周すると元へ戻る。一周の間に系の得た熱量は $Q > 0$ から放出した熱量 $-Q' > 0$ を引いて

$Q - (-Q') = Q + Q'$ だが、これは系が外部にした仕事 $-W - W_2 - W' - W_4 = -W - W'$ に等しいから結局

$$Q - (-Q') = -W - W' = (f(\theta) - f(\theta')) \log \frac{V'}{V} = N_A(\theta - \theta') \log \frac{V'}{V} > 0 \quad (3.1.5)$$

である。サイクルを一周した後、系が得た熱量 Q の一部を外部に放出し残りの熱量 $\Delta Q = Q - (-Q')$ を全て仕事 $\Delta W = -W - W' > 0$ に変えた事になる。外界から熱を得てそれを仕事に変えるサイクルを熱機関というが、そこで得られた仕事と与えた熱量との比をこの熱機関の熱効率 η という。

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\Delta W}{Q} = \frac{Q + Q'}{Q} = 1 - \frac{-Q'}{Q} \\ &= 1 - \frac{f(\theta')}{f(\theta)} = 1 - \frac{\theta'}{\theta} = 1 - \frac{T'}{T} \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

つまり、熱効率は熱い熱浴と冷たい熱浴の温度差だけで決まる。冷たい熱浴が同じなら、出来るだけ高い温度の熱浴を使う方が熱効率が良い。更に

$$\frac{-Q'}{Q} = \frac{f(\theta')}{f(\theta)} = \frac{\theta'}{\theta} \quad (3.1.7)$$

あるいは

$$\frac{Q}{\theta} + \frac{Q'}{\theta'} = 0 \quad (3.1.8)$$

が得られる。

図 6: カルノーサイクル

図 7: 可逆過程のエントロピー

(3.1.8) は 0 である横向きの断熱可逆過程の寄与を補って考えると、図 6 のサイクルに沿って全部足し上げたものがゼロである事を示している。すなわち可逆なサイクルについて

$$\oint \frac{\delta Q}{\theta} = 0 \quad (3.1.9)$$

このことは、図 7 の様に T - V 平面で任意の可逆サイクルを考えた時にも容易に一般化出来る。そのためには、図 の様に平面を細かい碁盤の眼の様に切り分けサイクルの経路が横切る碁盤の眼と経路の内側にある碁盤の眼の寄与を全て足しあげればよい。内側にある碁盤の眼の稜線の寄与は可逆性より隣り合う眼の間で全て打ち消しあうので、結局経路が横切る稜線の寄与だけを足し上げることになり経路に沿っての線積分を縦横だけの折線で近似できることになる。そこで任意の可逆サイクルの経路について (3.1.9) が成り立つ事

になる。あとは保存力の場合のポテンシャルの導入と同様である。すなわち経路の上の任意の二点を A, B とすると、その間の線積分は可逆な経路である限り中間の経路によらないということになり、それはある状態量 S の差だけに依存する。(図 7 参照) つまり

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{\theta} = S_B - S_A \quad (3.1.10)$$

あるいは、微分表現では

$$\frac{\delta Q}{\theta} = dS \quad (3.1.11)$$

である。すなわち δQ は状態量ではないが、それを θ で割っておくと状態量になるのである。 S をエントロピーという。(1865 年、クラウジウス) 以上は全て可逆過程を前提として議論してきたが、一部でも非可逆過程がある場合は上の議論は変更を要する。それについては、次の節で議論する。

3.2 熱力学の第二法則

熱力学の第二法則は、互いに同等な幾つかの原理として表わされる。それらの幾つかを列挙すると

1. 「クラウジウスの原理」：熱が低温の物質から高温の物質へ自然に移動する事はありえない。
2. 「トムソンの原理」：温度の一定な一つの熱浴からとった熱をすべて仕事に変え、それ以外に何の変化を残さない事は不可能である。
3. 「第二種永久機関不能の原理」(W. オストワルド)：一つの熱浴から熱を取り、外部に仕事をする以外に何の変化も残さずに周期的に働く熱機関を実現することは不可能である。

ここでは必ずしも明記されていないが、これらの原理が常に瞬時に熱平衡が実現されると仮定している。また 1. は、低温の物質から熱を取り出しそれを全て高温の物質に戻すのにどんな道具を使ってもよいが、最後に道具を完全に戻すという条件のもとにそれを行うことは出来ないと言い換えてもよい。1 - 3 に共通して重要なことは「外部に何の変化も残さず」という事である。更に 2. では「温度一定の一つの熱浴」ということが重要である。前節のカルノーサイクルでは、温度 $\theta > \theta'$ の二つの熱浴を考えているわけだから 2. の原理に抵触するわけではない。二つ以上の熱浴が同じ温度なら全てを一つの熱浴と考えるが、 $\theta = \theta'$ の場合はカルノーサイクル自体が成り立たない。また 3. の場合に

も、カルノーサイクルは第二の熱浴に熱 $(-Q')$ を吐き出しているわけだから 3. の原理に抵触しない。 $(-Q') = 0$ の場合には、(3.1.5) より $f(\theta') \neq 0$ から $V' = V$ となって再びカルノーサイクル自体が成り立たない。既に前節で述べた様に、重要な問題は今考えている過程が可逆過程か非可逆過程かということである。明らかに、1. は非可逆過程である。また、図 5 のジュールの実験も非可逆過程である。しかしながら、(3.1.11) は微量に関する関係式だから、隣り合う状態間が可逆過程で結ばれれば使うことができる。図 6 のカルノーサイクルでは、 $A \rightarrow B, B' \rightarrow B$ の等温可逆過程では (3.1.1), (3.1.5) から $\frac{\delta Q}{\theta} = \frac{dV}{V} = d \log V$ を使って

$$\begin{aligned} \frac{Q}{\theta} &= \int_V^{V'} d \log V \Big|_V^{V'} = \log V' - \log V = S_B - S_A \\ \frac{Q'}{\theta'} &= \int_{V'}^V d \log V \Big|_{V'}^V = \log V - \log V' = S_A - S_B \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

そこで $S = \log V + const.$ が成り立つ。また、 $B \rightarrow B', A' \rightarrow A$ の断熱可逆過程でも $\delta Q = 0$ で可逆であるから $dS = 0$ であり、 $S_B = S_{B'}, S_{A'} = S_A$ が成り立つ。従ってエントロピーは、 A 増大 B 一定 B' 減少 A' 一定 A となって元へ戻る。しかし断熱変化でも比可逆なら $dS > 0$ となる。これは上の 2. から次の様にしてわかる。まず、図 6 で B' と A を断熱非可逆で結んで図 8 の様なサイクルを考える。この様なサイクルは実は不可能な熱機関である。このサイクルでは $A \rightarrow B$ だけで熱を得て、同時に同じ量の仕事をする (B と A は等温であるから内部エネルギーは同じで断熱過程 $B \rightarrow B' \rightarrow A$ では仕事をしない。) ので 3. の原理に反するからである。(もちろん 3. の原則にも反する。) $B' \rightarrow A$ が非可逆なので、このサイクルを逆に辿ることは出来ない。 $A \rightarrow B$ で得た熱 Q が正なら不可能であるが、もし $Q < 0$ なら可能である。2. や 3. は系に与えた仕事が全て熱に変わることは禁じていないからである。この場合のエントロピー変化は (3.2.1) から $S_B - S_A < 0$ である。一方、 $B \rightarrow B'$ の断熱可逆過程のエントロピー変化はゼロなので $S_{B'} = S_B$ つまり $B' \rightarrow A$ の断熱非可逆過程のエントロピー変化は $\Delta S_{B' \rightarrow A} = S_A - S_B > 0$ である。すなわちエントロピーは増大する。これは、同じことだが A を B' と断熱不可逆過程で結んで図 9 の様に $A \rightarrow B' \rightarrow A' \rightarrow A$ のサイクルを考えても同様である。この場合、 $B' \rightarrow A'$ で外界が系に対して仕事をして同じだけの熱を放出するだけだから 2. に抵触しない。すなわち、この様なサイクルは (熱機関とはいえないが) 可能である。この場合、エントロピーは増大する。あとで示す様に、一般に非可逆過程ではエントロピーは増大する。(もちろん熱平衡は常に成り立っていると仮定している。) 非可逆過程でエントロピーを比較する時 (3.1.11) は使えない。図 9 の時の様に 2 点を必ず可逆過程で結んでエントロピーを計算しなければならない。

前節では理想気体を利用してカルノーサイクルを説明したが、実際には種々の気体についてカルノーサイクルを考える事が出来る。一般に高い温度 θ の熱浴から熱量 $Q > 0$ を得てより低い温度 θ' ($\theta > \theta' > 0$) に熱の一部 $Q' > 0$ ($Q' < Q$) を放出し、残りの熱量 $Q - Q'$ を仕事 $W = Q - Q' > 0$ として外部に与える準静的過程からなるサイクルをカルノーサイクルという。図 6 の場合の様な可逆なカルノーサイクルもあれば非可逆なカルノーサイクルもある。図 8 の様な熱機関とはなり得ないカルノーサイクルもある。可逆なカルノーサイクルは全て可能な熱機関で、逆カルノーサイクルを考えることができる。逆カルノーサイクルとはもとの可逆カルノーサイクルを逆に辿って、低い温度 θ' の熱浴から熱量 $Q' > 0$ を得て更に外部から仕事 $W > 0$ を得て熱量 $Q = Q' + W > Q'$ を熱い方の熱浴に戻すサイクルのことである。一般には、この様なサイクルは熱機関とはいわない。可逆なカルノーサイクルからなる熱機関の熱効率 $\eta = W/Q = (Q - Q')/Q = 1 - Q'/Q$ は (3.1.6) に等しい。つまり $\eta = 1 - Q'/Q = 1 - \theta'/\theta$ である。((3.1.6), (3.1.7) ではここでの $-Q'$ を Q' と書いている。) 一般には、非可逆なカルノーサイクルからなる熱機関もあるが、その場合は熱効率は (3.1.6) より小さい。つまり、カルノーサイクルが可逆の時最大の熱効率が実現される。これをカルノーの定理という。(1824 年、カルノー) これを示すには、図 6 の理想気体の可逆なカルノーサイクルとはまた別に (可逆でも非可逆でもよいが) カルノーサイクルを用意し、これと理想気体の逆カルノーサイクルを結びつける。すなわち、新しいカルノーサイクルの熱い温度 θ の熱浴から出発し、そこから熱量 Q を得て外部に W' の仕事をし低い温度 θ' の熱浴に熱量 $Q' = Q - W$ を吐き出すとする。続けて、理想気体の逆カルノーサイクルで 同じ量の熱量を受け取り外部から仕事 W をして温度 θ のもとの熱浴に熱量 $Q = Q' + W$ を吐き出す。二つの熱浴のそれぞれが受け取りかつ与える熱量は同じだから、この全サイクルでは全体として熱の出入りはない。一方外部にする仕事は $W' - W$ だが、 $W' - W > 0$ ではあり得ない。もしそうだとすると、熱量ゼロから有限の仕事を生み出したことになり熱力学の第一法則に反するからである。そこで新しいカルノーサイクルが可逆であるか非可逆であるかに関わらず常に $W' \leq W$ である。可逆の場合には等号が成り立つことは、次の様にしてわかる。新しいカルノーサイクルは可逆だから、逆カルノーサイクルが存在し、今度はこれを順方向のもとの理想気体のカルノーサイクルと結びつける。すると二つのカルノーサイクルの役割が逆転し、今度は $W \leq W'$ となる。これらの二つの式を組み合わせて $W' = W$ が得られる。結局熱効率に関する限り、全ての可逆カルノーサイクルは理想気体の可逆カルノーサイクルと同等でその熱効率は最大の熱効率 $\eta = 1 - Q'/Q = 1 - \theta'/\theta \equiv \eta_{\text{Max}}$ に等しくなる。熱力学の第二法則の 2. と 3. は単に熱効率=1 ($Q' = 0$) の熱機関が存在し得ないことを示しているにすぎない。更に一般のカルノーサイクルに対しては $\eta = 1 - Q'/Q \leq$

η_{Max} より $Q'/\theta \geq Q/\theta$ となる。熱浴と系の熱の出入りについて系が得る熱量を正とすると
 という以前のルールに戻ると

$$\frac{Q}{\theta} + \frac{Q'}{\theta'} \leq 0 \quad (3.2.2)$$

が常に成り立つ。特に可逆カルノーサイクルに対しては等号が成り立ち (3.1.8) となる。(3.2.2) を微分形に書いて図 7 の時の可逆カルノーサイクルのとき様に一般のカルノーサイクルに拡張すると

$$\oint \frac{\delta Q}{\theta} \leq 0 \quad (\text{可逆、非可逆カルノーサイクル}) \quad (3.2.3)$$

が成り立つ。これをクラウジウスの不等式 (1865 年) という。特に可逆カルノーサイクルに対しては等号が成り立つ。(図 7 の様にして (3.1.8) を (3.1.9) に一般化したプロセスでカルノーサイクルの可逆性を使ったわけではない。順方向のカルノーサイクルだけを使ってこのプロセスを実現出来る。従って (3.2.2) から (3.2.3) への移行は有効である。)

クラウジウスの不等式を用いて、熱力学の第二法則の端的な表現であるエントロピー増大 (非減少) の法則を示すことができる。まず図 10 の様に準静的過程によって、A, B が可逆過程 $A \rightarrow C \rightarrow B$ と非可逆過程 $A \rightarrow C' \rightarrow B$ の二つの過程で結ばれていたとする。可逆過程を逆に辿って $B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow C' \rightarrow B$ と巡るとこれは非可逆なカルノーサイクルである。A と B の間のエントロピーは可逆過程を使って計算しなければならない。(3.1.10) を使うと

$$\int_A^B \frac{\delta Q_r}{\theta} = S_B - S_A = \Delta S_{A \rightarrow B} \quad (3.2.4)$$

以外、可逆過程の時の δQ を特に δQ_r と書くことにする。つまり $\oint \frac{\delta Q_r}{\theta} = 0$ である。非可逆過程 $B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow C' \rightarrow B$ に対して (3.2.3) を適用すると $-\Delta S_{B \rightarrow A} = \Delta S_{A \rightarrow B}$ より

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{\theta} \leq \Delta S_{A \rightarrow B} \quad (3.2.5)$$

が得られる。微分形では

$$\frac{\delta Q}{\theta} \leq dS \quad (3.2.6)$$

特に不可逆過程では不等号が成り立つ。特に孤立系でエネルギーも熱の出入りもない非可逆過程では (3.2.6) の左辺はゼロで $dS > 0$ すなわち、エントロピーは増大する。これが図 5 のジュールの実験の場合である。

もう一つの例として 1. の「クラウジウスの原理」を考えてみる。今温度 $\theta > \theta'$ の二つの系を考え、双方ともはじめ熱平衡にあったとする。二つの系を接触させて高い温度の系

から低い温度の系に熱を移して充分時間の経ったあと離してそれぞれが再び熱平衡になったとする。この時、系全体のエントロピーは必ず増大する。それを示すためには前後の状態を可逆過程で結ばなければならない。まず、熱い方の系を同じ温度の熱浴に触れさせ、等温可逆過程で熱量 $Q > 0$ を熱浴に移す。この時熱い系のエントロピーは (3.2.1) より $\frac{Q}{\theta}$ だけ減少する。次にまた別の温度 θ' の熱浴を低い温度の系に接触させて、再び等温可逆過程で同じ熱量 Q だけ冷たい系に明け渡す。この時系のエントロピーは $\frac{Q}{\theta'}$ だけ増大する。都合二つの系を合わせた系は

$$\frac{Q}{\theta'} - \frac{Q}{\theta} = Q \left(\frac{1}{\theta'} - \frac{1}{\theta} \right) > 0 \quad (3.2.7)$$

だけエントロピーは増加する。ここで θ と θ' をひっくり返してエントロピーが減少する様にも出来るように見えるが、それは 1. の原理に抵触しない。二つの熱浴をもとに戻すべがないからである。既にそこで説明した様に、1. の「自然に」とはその様な意味である。

この様に熱力学の第二法則は、エントロピー増大 (不減少) の法則とも言えるものである。それは熱過程の移行の方向性を示している。エントロピーを大雑把に系の乱雑さと理解すれば、熱過程は必ず系の乱雑さが同じか増加する方向に移行する。より正確なエントロピーの記述には、古典統計力学や量子統計力学の助けを借りなければならない。

3.3 熱力学的諸量

エントロピーは示量性変数である。つまり、例えば 2 モルの気体のエントロピーは 1 モルの気体の 2 倍である。もちろん、この時気体は一様で熱平衡が実現していると仮定している。エントロピーの定義 (3.1.11) を熱力学の第一法則 (2.1.1) に代入すると ($\delta V = dV$ として)

$$dU = TdS - PdV \quad (3.3.1)$$

が得られる。内部エネルギー U は示量性変数 S と V の完全微分である: $U = U(S, V)$ ここから

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, & P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

が導かれる。既に比熱のところでも導入した様に、エンタルピー H は $H = U + PV$ で定義される。そこでこの完成微分を取ると (3.3.1) から

$$dH = TdS + VdP \quad (3.3.3)$$

となる。すなわち $H = H(S, P)$ は S と P の完全微分であり

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, & V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \\ &= \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

となる。特に、定積比熱と定圧比熱は

$$C_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P \quad a \quad (3.3.5)$$

で定義される。

あとで統計力学で重要となるヘルムホルツの自由エネルギー F は、 $F = U - ST$ で定義される。この時

$$dF = -SdT - PdV \quad (3.3.6)$$

となる。 $F = F(T, V)$ は示強性変数 T と示量性変数 V の完全微分である。ヘルムホルツの自由エネルギーは、等温・等積過程の内部エネルギーであって、その様な過程では一定である。ここから

$$\begin{aligned} S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, & P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

が得られる。ヘルムホルツの自由エネルギーに対して、定温・定圧過程で一定となる自由エネルギーを作るには $G = H - ST = F + PV = U + PV - ST$ を考えればよい。 G をギブスの自由エネルギーという。この時

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.3.8)$$

となる。また

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

である。

これまで、同種粒子からなる 1 モルの気体だけを考えてきたが、熱力学的方程式は一律で熱力学的平衡にある限り、どんな物質に対しても成り立つものである。特に、次節で述べる固体・液体・気体の混合物質についても成り立ち、それらはギブス統計といわれる。その詳しい取り扱いはあとで統計力学を学ぶ時に譲るが、その時にはヘルムホルツの自由エネルギー (3.3.6) を

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.3.10)$$

と拡張して考える。ここに、 i は物質の種類を表わし N_i はその粒子数で示量性変数、 μ_i は対応する示強性変数でケミカルポテンシャルと呼ばれる。ケミカルポテンシャルは、温度・圧力・体積を一定とした時にその種類の粒子 1 個を系に付け加えた時に増加する内部エネルギーの増分として定義されている。示量性変数 S, V は全ての物質の占めるエントロピーと体積の和を、示強性変数 T, P は系全体に共通な値である。また $N = \sum_i N_i$ は、系全体の粒子数である。またギブスの自由エネルギー (3.3.8) も

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.3.11)$$

と拡張される。

4 物質の三体

既に Introduction のところで述べた様に、水 (分子記号で H_2O) は熱を加えることによって氷から水更に水から水蒸気へと形態を変える。これを水の三態という。固体・液体・気体を水の相と言ってその間の変化を相転移という。これは水に限らず、全ての物質について言える事である。全ての物質は、温度・圧力・体積を変える事によって固体・液体・気体となる。固体は分子間の位置がほぼ決まっていて、ある決まった形を持っている。その形を変えようとすると、かなりの力がある。(最も、豆腐や紙やゴムの様に簡単

に崩れたり、切れたり、形を変える物もあるが、) 液体や気体は、固体と違って容器に入れるとすぐさまその形になる。液体は、分子間の距離が固体とそう変わらないが、隣り合う分子がお互いの分子の周りに巡り合っている。一方、気体の分子間の距離は分子自身の大きさに比べてその数十倍も大きい。この分子間の距離が分子間の力 (相互作用) の大きさや重要性を決定付けている。すなわち、気体は分子間の力がほとんど無視出来るのでその理論的取り扱いが最も簡単である。理想気体はこの分子間の力を完全に無視した時の極限の仮想的物質である。次に取り扱いが容易なのは固体で、分子間の位置がほぼ固定しているので熱運動による中心位置からの微少な変化を追いかける事が可能である。一番取り扱いが難しいのは液体で、古典力学的ナビエ・ストークス方程式に原子・分子レベルでの物質の微視的構造を組み込む試みは今も続けられている。実は物質の形態は三態以外にも、ガラスや液晶等が対象となるアモルファスという形態や超低温における超流動状態の種々の液相、高温下でのプラズマ、相対論的イオンガスであるクォーク・グルオンプラズマ等種々あるが、これらについてはそれぞれの専門分野での学びに委ねる事にする。

水の相転移は、一般の相転移の例として特に重要である。氷は H_2O の分子が一定の間隔を空けて立方体のような構造を持っており、雪の結晶はそうした格子状の水の分子の配置構造に密接に関係している。(参照: 中谷宇吉郎「雪」岩波新書刊) 熱を加えてゆっくり温度を上げると、摂氏 0°C (これを融点という) で氷は溶け始め、いわゆる融解熱 (およそ 80 cal/g) を得てそれを全て吸収するまで氷と水が共存する。氷が融けるのを融解、逆の現象を凝固あるいは凝結という。それには同じだけの熱を水から奪ってやらなければならない。全て水になると、温度は徐々に上がり始めて、 100°C (これを沸点という) で蒸発を始める。この過程を気化、逆の現象を液化という。全て水が気体に変わるまで温度は一定の 100°C に保たれ、その時に必要な熱を気化熱 (およそ 532 cal/g) という。融解熱と気化熱をあわせて潜熱という。融解と気化以外に、氷が直接水蒸気に変化する過程も存在する。それを昇華という。雪が太陽の直射熱で自然に消えていくのは春先によく見かける現象である。氷は格子状にほぼ固定されていた水の分子がばらばらになって動き回ることで、いわゆるブラウン運動によってその分子の動きを実際に目で見る事が出来る。(アインシュタイン、ペロン) 一般に液体は温度が上がれば体積が僅かに上昇するが、水の場合は約 4°C で体積が最小になり、密度 = 質量/体積が最大になる。 (0.9998 g/cm^3) それがコップの中で氷が水に浮く理由である。(アルキメデスの原理) 水は良い近似で $1 \text{ cc} \sim 1 \text{ g}$ である。またカロリーの定義は標準気圧で 1 g の水を 1°C 上げるのに必要な熱量が 1 cal である。1 モルの水は約 $2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g}$ 、1 モルの水蒸気は標準気圧のもとではおよそ 22.4 l である。摂氏 0°C は絶対温度では、 273.15 K である。水と氷と水蒸気が同時に共存する温度・圧力を水の三重点というが (図 11 参照)、現在では水の三重点の温

度を 273.16 K とすると決められている。従って、それは 0.01 °C である。

図 11: 水の三重点

水の比熱 1 cal/(g K) は一般の物質に比べて非常に大きい。つまり水は熱しにくく冷めにくい。それが、日本やイングランド等の島国の気温が比較的安定していることの原因となっている。これに対して鉄の比熱は 0.1 cal/(g K) で水の約 1/10 であり、熱しやすく冷めやすい。それでも鉄をどんどん熱していくと 1530 °C で鉄は液化する。その時の融解熱は 5.9 cal/g と測られている。これらの違いが現われる理由は、分子間の相互作用が物質によって全て異なるからである。分子間相互作用は、一般に $1/r^6$ あるいは $1/r^{12}$ に比例し電磁力や重力よりは短距離的であるが、核子間力等の強い相互作用 (湯川力) よりも長距離的である。その具体的なかたちは分子構造に密接に関係する。例えば、あとでメンデレーエフの周期律表のところで学ぶように、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar) 等のいわゆる希ガスと呼ばれる気体では一つ一つの原子が極めて安定であり、相互の相互作用が弱くて分子が一つの原子 (単原子分子) から成っている。特に、He は水素分子 H_2 (二原子分子) の二倍程度の質量しか持たないのに非常に安定で、それゆえ水素ガスに代わって気球を作るために用いられる。希ガスは常温・常圧で常に気体で、多少温度を下げててもなかなか液化しない。液体ヘリウムの生成に成功したのはオランダのオネスで 1908 年のことであった。その液化温度は -269 °C つまり絶対温度で 4.2 K であった。実は、自然界の He は質量数 4 のヘリウム (4He) 質量数 3 のヘリウムが混ざっており、それらを分離するのが困難であった。更に温度を下げた時に固体になるかどうかが大問題であったが、それより前に 4 K 以下では当時発見されつつあった量子力学的効果である超電導や超流動といわれる効果が重要となることが明らかになった。超高圧・超低温のもとでは 4He も固化することが見出された。今では、小さい圧力のもとでは 3He , 4He とも絶対温度でも液相が存在することが知られている。参考のために図 12 に 4He の相図を示しておく。

図 12: 4He の相図

最後にエントロピーと相転移について簡単に議論する。エントロピーが秩序のなさ (乱雑さ) の指標であることを考えれば、固体よりも液体、液体よりも気体の方がエントロピーが大きいことは容易に推測出来る。実際、可逆過程である限り物質に熱を加えるとエントロピーは増大する。しかしながら、これを正確に示すためにはあとで学ぶ統計力学の助けを借りなければならない。特に、量子統計力学によりエントロピーは量子力学的状態数 W の対数として正確に定義出来ることが明らかになった。すなわち

$$S = \log W \quad (4.0.1)$$

である。特に絶対温度ゼロ ($T = 0$) で原子・分子の熱運動が完全に停止して系が量子力学的基底状態にある時、 $W = 1$ でエントロピーは $S = 0$ となる。これを、ネルンストの定理、あるいは熱力学の第三法則という。実際には、具体的な系についてエントロピーを具体的に計算することは大変難しい。その例外的な場合が次の理想気体の分子運動論である。

5 理想気体の分子運動論

分子間の相互作用が完全に無視出来る理想気体では、簡単な古典力学的考察によってボイルの法則や内部エネルギーの具体的な表式を求めることができる。ここでは分子は内部構造や体積のない質量 m の単なる質点と考える。1 モルの気体 (粒子数=アボガドロ数 N_A) を一辺の長さ L の立方体 (体積 $V = L^3$) の容器に閉じ込め、系は一様で平衡状態にあるとする。今粒子が x -方向の壁に速度 v_x で垂直方向に入射して弾性散乱をすると仮定する。(図 13 参照) 粒子が反対側の壁に跳ね返って帰ってくるまでの時間は $2L/v_x$ なので、充分長い時間 t の間には $tv_x/(2L)$ 回だけ衝突する。1 回分の運動量変化 $2mv_x$ を全部足して、かつ気体が全部で N_A 個の粒子を含むことを考えて力積を計算すると

$$Ft = N_A 2mv_x \frac{tv_x}{2L} = \left(N_A \frac{mv_x^2}{L} \right) t \quad (5.0.1)$$

つまり $F = N_A \frac{mv_x^2}{L}$ が得られる。一面の壁に粒子が及ぼす圧力は $P = \frac{F}{L^2} = N_A \frac{mv_x^2}{L^3} = N_A \frac{mv_x^2}{V}$ が得られる。そこで v_x^2 として平均的な値 $\langle v_x^2 \rangle$ を考えて、等方性より $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = (1/3) \langle v^2 \rangle$ を使うと

$$PV = \frac{1}{3} N_A m \langle v^2 \rangle \quad (5.0.2)$$

が成り立つ。この式は PV が気体粒子の 2 乗速度の平均値だけによることを示しており、いわゆるボイルの法則の証明となっている。これを理想気体の状態方程式 (2.2.1) と比較すると

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (5.0.3)$$

であることが分かる。更に理想気体の内部エネルギーを粒子の並進運動だけによるものと仮定すると

$$U = N_A \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT \quad (5.0.4)$$

が導かれる。これが理想気体の比熱の計算の時に用いた式である。

以上の式を見返してみると、以上の議論は気体粒子の種類が何であっても、また異なる種類の粒子が混ざっていても成り立つ非常に一般的な式であることが分かる。特に (5.0.3) 式は粒子の並進運動が静止した時に絶対温度 $T = 0$ であることを示しており、前節のネルンストの定理と合致している様に見える。しかし実際は低温では理想気体であり得ないし、前節で既に述べた様に 4 K 以下という超低温では微視的世界の量子力学的効果が重要となり、古典力学的取り扱いはその有効性を失う。また、(5.0.3) は x, y, z のそれぞれの自由度に対して $\frac{1}{2}kT$ のエネルギーが対応することを示しており、この性質は等分配の法則と言われる。例えば O_2 等のいわゆる二原子分子では、対称軸に垂直な軸の周りの回転が付け加わるので全一粒子のエネルギーは $(3 + 1 \times 2)/2kT = 5/2kT$ で与えられる。内部エネルギーも $U = (5/2)RT$ で、それに伴って等積モル比熱も $C_V = (5/2)R$ である。これも量子力学的取り扱いで初めて明らかになることである。

それでも、理想気体は温度が高く密度が小さい気体では近似の出発点として非常に有用である。例えば、ファン・デル・ワールスの状態方程式 (1873 年、van der Waals) では 1 モルの現実的気体の一つの実験公式として

$$\left(P - \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (5.0.5)$$

が非常に良い精度で成り立っていることが分かっている。ここに $b > 0$ は現実的分子の大きさの効果を表わし、 $a > 0$ は理想気体では無視された分子間の引力の効果を表わしている。気体分子の数密度を $\rho = \frac{N_A}{V}$ とすると分子間の距離はおよそ $1\rho^{1/3}$ のオーダーである。分子間の引力は $\frac{1}{r^6}$ あるいは $\frac{1}{r^{12}}$ に比例することが分かっており、これをファン・デル・ワールス力と言う。今長距離力である $\frac{1}{r^6}$ の方を採ると、二分子間の力は ρ^2 に比例する。そこで、圧力も数密度も共に示強性変数であるので、分子間引力による補正効果は (5.0.5) の様に圧力に $P - \frac{a}{V^2}$ の形で入ることになる。より厳密な現実的気体の状態方程式の取り扱いは、ビリアル (virial) 展開

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{a_1}{V} + \frac{a_2}{V^2} + \dots \quad (5.0.6)$$

によってなされる。(1901 年、オネス)
(熱力学の項、終わり)