物理学基礎 II (3/4)

S. Yamauchi

2016 年 1 月 27 日

目次

8 **エントロピー** 202
8.1 非可逆変化とエントロピー 202
8.2 T-S 線図 207
8.3 簡単な物質のエントロピー 209

9 **気体の分子運動と統計力学** 210
9.1 気体の分子運動論 210
9.2 気体分子の空間分布とエントロピー 214
9.3 気体分子の速度分布とエントロピー 219

10 **物質の相変化** 225
10.1 水の状態変化と P-v 線図 225
10.2 P-T 線図と固体、液体、気体 227
10.3 水の熱力学的性質 228
10.4 開いた系の蒸気状態変化に役立つ計算方法 228

8 エントロピー

エントロピーは次式で定義される。

$$S = \int_{\text{基準状態}}^{\text{任意状態}} \frac{dQ}{T} \qquad \text{(ただし基準状態から任意状態に至る可逆な経路に沿う)}$$

ここでは、エントロピーの計算例を通じてエントロピーの意味を理解し、T-S 線図などへの応用についても学ぶ。

8.1 非可逆変化とエントロピー

系にある状態変化が生じて状態 1 から 2 へ移ったとすると、

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \qquad \text{(等号は可逆変化に対応)}$$

の関係が成立する。したがって、断熱系 ($dQ = 0$) であれば、系のエントロピー S は必ず増加することになる。逆に言えば、**断熱系ではエントロピーが増加する方向に変化が生じる**ことになる。

可逆変化のエントロピー変化を求めるには、上の右辺の積分値を求めれば、それがそのままエントロピーの増加量になる。一方、非可逆変化であっても、エントロピーは状態量であるから、各点のエントロピーの値は確定しているのであり、始点のエントロピーと終点のエントロピーの差がこの間の変化量である。したがって、始点と終点が元の変化と同じ**別の可逆変化**を考えて、この可逆変化に沿って積分値

$$\int_{1,\ \text{別の可逆変化}}^{2} \frac{dQ}{T} \quad (= S_2 - S_1)$$

を求めれば、これがエントロピーの増加量 $S_2 - S_1$ に等しくなる (前節の Fig. 136 参照)。

代表的な非可逆変化として、

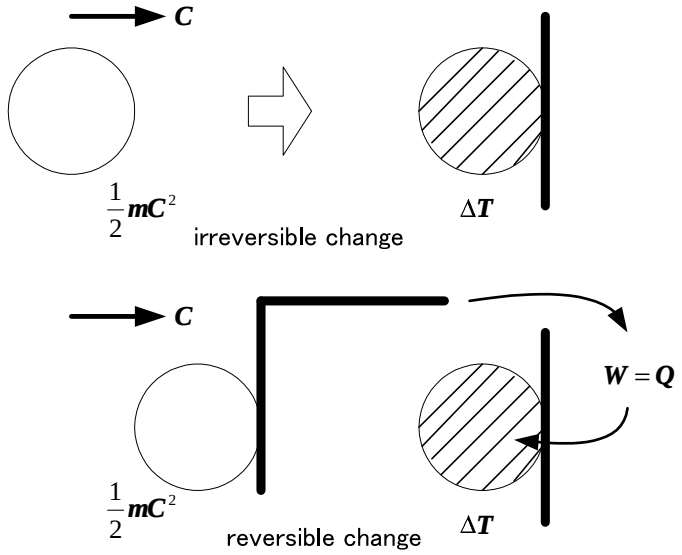
(1) 固体まさつ、流体まさつ等により、速度のエネルギーが熱に変わる現象。
(2) 高温物体から低温物体への熱の移動。
(3) 真空中への気体の膨張 (自由膨張)、

を取り上る。この非可逆変化のエントロピー変化計算の例を以下に示して、あわせてエントロピーが意味する内容についてイメージをつかんでもらう。

■機械的エネルギーが摩擦で熱に変わる場合　質量 m の物体が床に衝突して静止し、その運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ が床や空気との摩擦などにより熱エネルギーに変わる現象を考える。これは力学的エネルギーが熱エネルギーに変わる (散逸する) 例であり、代表的な非可逆変化である。

これを可逆変化で置き換えるには、Fig.201 に示すように、ばね等で物体を柔らかく受け止めて、運動エネルギーを仕事 W として取り出し、取り出した仕事と同じ量の熱エネルギーを、別途、物体および空気・床の一部に加えればよい。これで、最後の状態は元の非可逆変化での最後の状態と同じ状態になる[*1]。この等価な可逆変化ではエントロピー変化は、次式のように計算できる。

[*1] このような置き換えを実際に行うのは難しいかもしれないが、原理的には可能である。計算のために頭の中で置き換えて考えるだけであるから、原理的に可能であれば、等価な可逆変化で置き換えて計算すればよい。



物体の運動エネルギー

$$\frac{1}{2}mC^2$$

が、物体と空気・床の一部の熱エネルギー

$$Q = (mc + m'c')\Delta T$$

に変化する。
等価な可逆変化は：

(1) 物体の運動エネルギーを仕事 W として取り出す。
(2) 取り出した仕事 W と同じ量の熱を物体と空気・床に加える。

Fig. 201 運動エネルギーの散逸

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\frac{1}{2}mv^2}{T} > 0$$

この状態変化を物体 (および空気・床) を構成する分子の運動から見ると、次のような変化が起こったと考えることができる。

(1) 最初、運動している物体の各分子のある瞬間の速度は、不規則な熱運動の速度と物体全体の右向きの速度を加え合わせたものである。分子の速度はさまざまな方向を向くが、全体的には右向きの速度が大きく、運動エネルギーも右向きの速度によるエネルギーの割合が高くなっているはずである。
(2) 衝突後は、物体は静止して温度が少し上昇しているので、分子の運動は不規則にあらゆる方向に均一に動き回っている。分子の全運動エネルギーは最初と同じ値であるが、どの方向の速度も平均して同じエネルギーを持っている。

つまり、**一方向に偏った不均一で規則性のある分子の運動エネルギー**が、**均一で規則性のない運動エネルギー**に変化したことが、この場合のエントロピーの増加に対応していると見ることができる。

■熱の移動　温度 T_1 の物体から、温度 T_2 の物体へ 熱が移動する現象を考える ($T_1 > T_2$)。熱が移動するメカニズムには、熱伝導、対流熱伝達、放射伝熱の三つがあるが、そのいずれであっても結果は同じである。少しずつ熱が移動して温度が変化し、十分時間が経過すると両物体は中間の同じ温度になる。有限温度差での熱の移動も、代表的な非可逆変化である。

温度変化が無視できる程度に微小な時間を考え、その間の移動熱量を dQ とする。等価な可逆変化として、

(1) 温度 T_1 の物体から同一温度の別の熱源へ dQ の放熱する。
(2) 温度 T_2 の物体へ同一温度の別の熱源から dQ の加熱をする。

と考えれば、結果は同じである。したがって、この時のエントロピーの変化量 dS は

$$dS = \frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} > 0$$

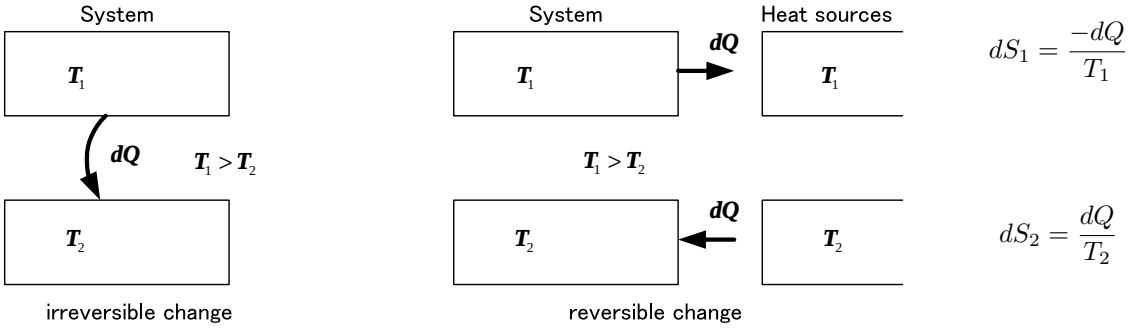


Fig. 202 熱の移動

となる。温度 T_1, T_2 が少し変化すれば、別の温度の熱源と取り替えながら、両者の温度が近づいて一致するまで (頭の中で) 繰り返せばよい。結局、上の式を積分すれば最終的なエントロピーの変化量が求まる。これは正の値となってエントロピーは増加しているはずである。

この状態変化を、物体を構成する分子の熱運動から見ると、次のような変化が起こったと考えることができる。

(1) 最初の状態は、熱運動エネルギーが高温物体に偏在している状態であり、
(2) 両物体の温度が等しくなった最後の状態は、熱運動エネルギーが両物体に均一に分布している状態になる。

つまり、この場合は、**熱エネルギーが一方の物体に偏って (少し規則性を持たせて) 不均一に分配された状態**から、**均一で規則性なく分配された状態**に変化したことが、エントロピーの増加に対応していると考えることができる。

■真空中への気体の拡散 (自由膨張)　容器を二つに分け、一方に気体を入れて他方を真空にした後、間の隔壁を取り除いて、気体を真空中へ拡散させる場合を考える。真空中への気体の膨張を自由膨張といい、これも元へ戻ることのない非可逆変化である。

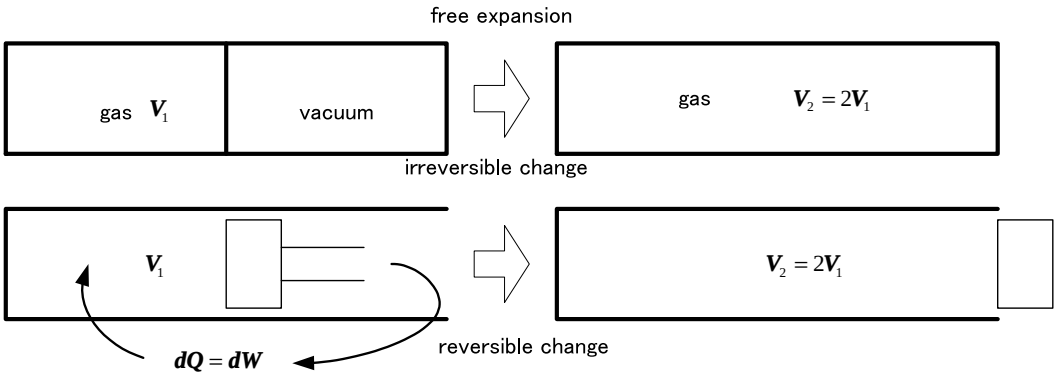


Fig. 203 気体の自由膨張

自由膨張では、熱と仕事の出入がないので、気体の持つ内部エネルギーは一定に保たれる。理想気体にあっ

ては内部エネルギーは温度だけで決まる (ジュールの法則) ので、このときの変化は等温変化となる[*2]。

これを可逆変化で置き換えるには、

(1) 間の隔壁の代わりにピストンで支えていたと考え、
(2) ピストンで準静的に膨張させながら仕事 dW を取り出し、
(3) 取り出した仕事と同じ量の熱 dQ を加えて、温度を一定に保ちながら最後まで膨張させる。

と考えればよい。つまり、体積が V_1 から V_2 へ増加するまで、等温膨張をさせたと考えればよい。このときの加熱量は等温変化の関係式より、

$$Q = GRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となり、エントロピーの増加量は次式となる。

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = GR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

この状態変化を、気体を構成する分子の空間配置から見ると、次のような変化が起こったと考えることができる。

(1) 最初の状態は、気体分子が左半分に偏在している状態であり、
(2) 膨張後は、分子が体積 V_2 の全体に均一に分布している状態となる。

つまり、**分子の空間配置が一部の空間に規則的に偏って、不均一に配置された状態**から、**対象空間全体に均一に (不規則に) 配置された状態**に変化したことが、この場合のエントロピーの増加に対応していると考えることができる。

■2 種の気体の相互拡散 (参考)　容器の中を仕切りで 2 つに分け、それぞれに異なる 2 種類の気体を入れる。この状態の両気体の圧力 p および温度 T は、互いに等しいものとする。

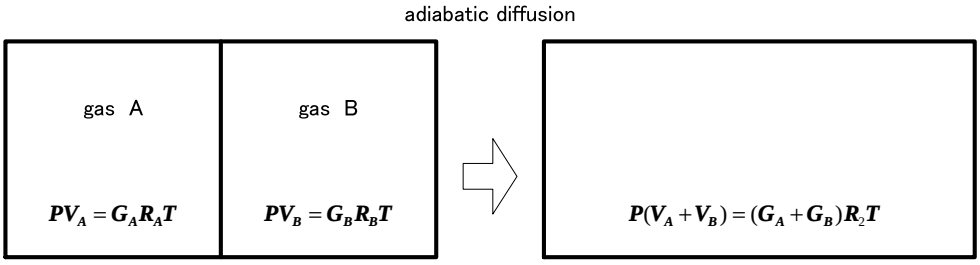


Fig. 204 気体の相互拡散

容器の仕切りを取り去ると、両気体は相互に拡散して混合し合い、十分時間が経過すると、容器全体は成分の均一な混合気体で充たされる。この場合も、両気体を合わせた系を考えれば、系と周囲との間でエネルギーの出入りはないので、系全体の内部エネルギーは不変である。従って、完全ガスであれば等温変化となる。

[*2] これを流体力学的に考えれば、隔壁に穴を開ければ、気体はこの穴から勢いよく (音速で) 噴出し、気体の内部エネルギーが減少して速度のエネルギーになる。この時点では気体の温度は下がっているが、速度のエネルギー (渦) はやがて粘性まさつにより熱になり、内部エネルギーの回復増加となる。生じた温度むらは時間が経つと解消され、やがて元の均一な温度に戻る。

気体の真空中への自由膨張に比べて 2 種類の気体の拡散混合は、はるかに遅い速度で進行する。これは、拡散する分子が他の分子と衝突を繰り返しながら移動するためである。一度均一な混合気体となれば、元に戻ることはないので、これも非可逆変化である。

この変化は、一方の気体だけについてみれば、自由膨張と等価である。気体 A が体積 V_A から V_A+V_B へ自由膨張すると、エントロピー増加量は

$$\Delta S_A = G_A R \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} = \frac{PV_A}{T} \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} \tag{201}$$

気体 B が体積 V_B から V_A+V_B へ自由膨張すると、エントロピー増加量は

$$\Delta S_B = G_B R \ln \frac{V_A+V_B}{V_B} = \frac{PV_B}{T} \ln \frac{V_A+V_B}{V_B} \tag{202}$$

である。両者を合わせて、全体のエントロピーの増加量は次式となる[*3]。

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = G_A R \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} + G_B R \ln \frac{V_A+V_B}{V_B} \\ &= \frac{P}{T}\left(V_A \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} + V_B \ln \frac{V_A+V_B}{V_B} \right) \end{aligned} \tag{203}$$

２種の気体の相互拡散は、異なる種類の分子が分かれてそれぞれ別々の空間を占めていたものが、お互いに不規則に入り混じることにより全体に広がる現象である。当初、規則的に不均一に配置されていた分子が、不規則になり、均一になることがエントロピーの増加に対応している。

均一な混合気体になってもそれぞれの分子は元と同様に動き回っているが、多くの分子を観測している限りは、２種類の気体に分かれて元に戻ることはあり得ない。

以上の例で見たように、

> エントロピーは、気体（物質）を構成する分子・原子の空間的な配置やエネルギーの分配の**均一さ、不規則さの程度**を表している、と考えることができる。

多数の原子・分子の挙動の扱い方については、再度 9 節で学ぶ。

[*3] 式 (203) において、混合によるエントロピーの増加量は、混合する気体の種類によらず、圧力、温度と各体積にのみ依存していることが分かる。

2 種類の気体が全く同一の気体であれば、「混合」によるエントロピーの変化はない。しかし、両気体が少しでも相違しておれば、エントロピーが上式の値だけ増加する。２種類の気体の相違が識別できるか否かにより、エントロピーの増加するか否かが相違することになる。混合によるエントロピー増加量が２種類の気体の性質の差に関係なく一定値になり、まったく同じ気体の合体によるエントロピー変化量 (ゼロ) との間に不連続があるということは、普通の感覚では極めて不自然に思える。これはギブズのパラドックスとよばれており、量子力学により解決されている。

8.2 T-S 線図

■T-S 線図と熱量 P-V 線図の面積は仕事を表すのに対して、Fig.205 のように、T-S 線図の面積は熱量を表す (ただし、どちらも可逆変化であることとの条件が必要)。T-S 線図の面積もエネルギーと同じ次元を持っていること（つまり、$\mathrm{K} \times \mathrm{J/K} = \mathrm{J}$）に留意すること。

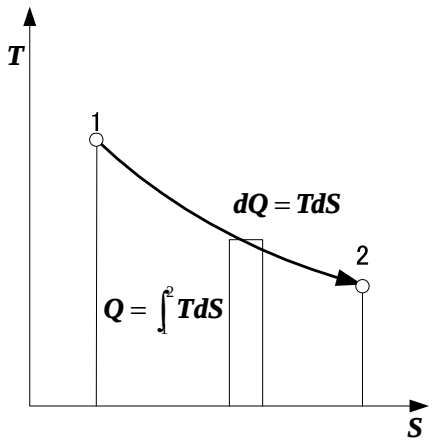


Fig. 205 T-S 線図と熱量

可逆変化では $dS = dQ/T$ であるので、次式が成立する。

$$dQ = TdS$$

この dQ は、Fig.205 の縦長の矩形の面積である。
これを 1 から 2 へ至る 任意の可逆変化に沿って積分して、次式となる。

$$Q = \int_1^2 TdS$$

つまり、 1 から 2 の間に加えた熱量は、Fig.205 の曲線の下方の面積で表される (エントロピー S が減少した場合は積分値は負となり、系からの放熱量を表す)。

■サイクル サイクル (一巡する状態変化) での仕事量は出入する正味の熱量に等しいので、T-S 線図を用いれば、サイクルの加熱量 Q_1、放熱量 Q_2、仕事 $W = Q_1 - Q_2$、熱効率 $\eta = 1 - Q_1/Q_2$ などをすべて表示できる。

カルノーサイクルについてこれを示すと、Fig.206 のようになる。

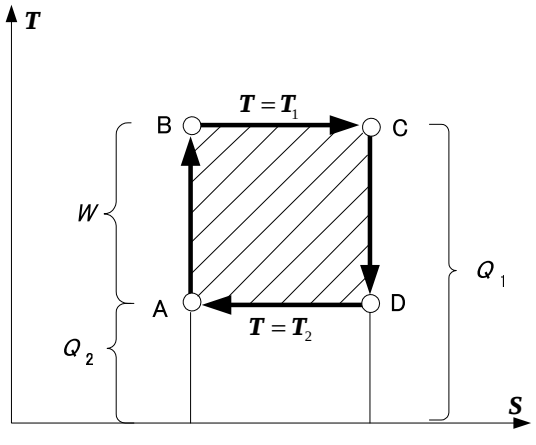


Fig. 206 T-S 線図上のカルノーサイクル

T-S 線図では、カルノーサイクルは長方形 ABCD で表される。等温線は水平線、断熱 (等エントロピー) 線は鉛直線分となる。
線分 BC の下方の面積が加熱量 Q_1 で、線分 DA の下方の面積が放熱量 Q_2 となり、サイクルで囲まれる面積が仕事 $W = Q_1 - Q_2$ となる。熱効率は

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

であるので、図より直ちに

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

となる。

他の可逆サイクルでは、サイクルの形は異なるが、熱量が同様の面積で表されることは同じである。

■熱量のエクセルギー (参考)　作業物質に加えた熱量のなかで、放熱量を少なくして仕事に変換される部分を多くするには、放熱時の温度を出きるだけ低くすればよい。冷凍機等を用いずに利用できる最低温度は、周囲の外界の温度である。

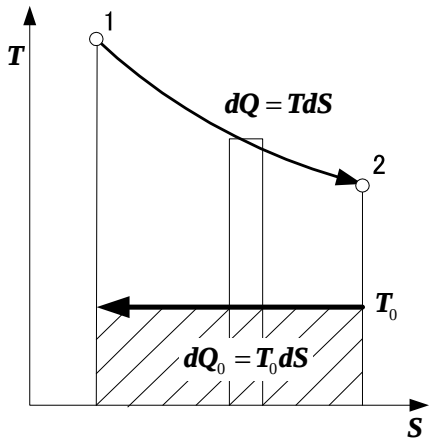


Fig. 207　T-S 線図と熱量

周囲温度を T_0 とするとき、加熱量 $dQ = TdS$ のうち、最低限 $dQ_0 = T_0 dS$ は周囲へ放熱しなければならない。つまり、dQ のうち仕事に変換できる最大量は

$$dW_{max} = dQ - dQ_0 = dQ(1 - \frac{T_0}{T}) = dQ - T_0 dS$$

である。

ここで、dS は熱 dQ を受け取る際のエントロピー増加量 $dS = dQ/T$ である。受け取った熱量のうち、T-S 線図の温度 T_0 より下方の面積 $T_0 dS$ は、仕事に変換できないエネルギーであり、残りの $dW_{max} = dQ - T_0 dS$ が仕事として取り出せる最大のエネルギー (**エクセルギー**) である。

熱力学第二法則により、物質に加えた熱量をすべて仕事に変えることはできない。この熱量から最大でいくらの仕事が取り出せるかということは、熱を受け取った時点で既に分かっているのである。T-S 線図では、受け取る熱量が面積で表されるだけでなく、そのうちの有効な仕事に変換できる部分とできない部分も、図式的に表わすことができる。

上の熱量 dQ で見たように、物質の持つエンタルピーなどの熱に関係したエネルギーは、そのすべてを仕事 (力学的エネルギーなど) に変換することはできない。ある状態の物質が周囲の外界と平衡するまで状態変化するとき、物質から取り出せる有効な仕事の最大値は**エクセルギー**とよばれる。上記の dW_{max} は熱量 dQ のエクセルギーである。

エクセルギーについてはウィキペディアに優れた解説がある [1]。

8.3 簡単な物質のエントロピー

■比熱一定の物質（固体、液体） 比熱一定と見なされる固体や液体では、$dQ = mcdT$ となることより、状態 1 から状態 2 へ変化したときのエントロピー増加は次式となる。

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc(\ln T_2 - \ln T_1) = mc \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{204}$$

つまり、エントロピーは $S = mc \ln T$ と表すことができる (T の単位は無視)。

■理想気体のエントロピー m kg の理想気体が状態 (P_1、V_0) から状態 (P_2、V_2) まで変化したときのエントロピーの増加量を計算する。

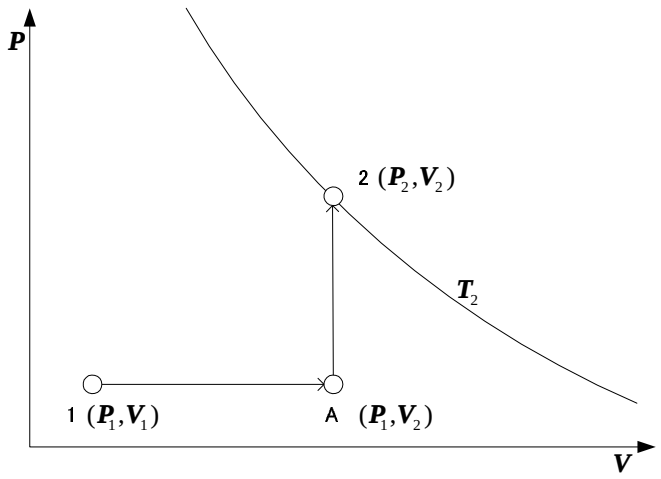


Fig. 208 理想気体のエントロピー

1 から 2 の変化を 2 段階に分けて

(1) 状態 1 (P_1、V_1) から状態 A (P_1、V_2) までの可逆等圧変化。
(2) 状態 A (P_1、V_2) から状態 2 (P_2、V_2) までの可逆等積変化。

に置き換えて考える。
このときのエントロピーの増加量は、次式のように計算できる。

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= mc_p \ln \frac{T_a}{T_1} + mc_v \ln \frac{T_2}{T_a} \\ &= mc_p \ln \frac{V_a}{V_1} + mc_v \ln \frac{P_2}{P_a} \\ &= mc_p \ln \frac{V_2}{V_1} + mc_v \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned}$$

また気体の状態式より、$\frac{P_2}{P_1}\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$ を用いると、

$$\ln \frac{P_2}{P_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

であり、また、$c_p - c_v = R$ であることを用いると、次のように表すこともできる。

$$S_2 - S_1 = m\left(c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1}\right) \tag{205}$$

$$= m\left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}\right) \tag{206}$$

$$= m\left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}\right) \tag{207}$$

したがって、理想気体の比エントロピーは

$$s = c_p \ln v + c_v \ln P = c_p \ln T - R \ln P = c_v \ln T + R \ln v$$

と表すことができる (ただし、ln の真数の単位は無視する)。

9　気体の分子運動と統計力学

熱力学は圧力、体積、温度等のマクロな状態量を用いて、経験法則をもとに構成されている。これを物質を構成する分子の運動から説明しようとする試みが、気体分子運動論 (kinetics)、統計力学（statistical mechanics または統計熱力学 statistical thermodynamics）と呼ばれている。統計力学は現代の熱力学の一部または延長となり、物理学の重要な分野となっている。ここでは、統計力学の入口部分の紹介を行う。

■ダニエル・ベルヌーイの生涯　ダニエル・ベルヌーイ (Daniel Bernoulli, 1700-1782) はスイスの数学者・物理学者である。数学者・物理学者の父ヨハン・ベルヌーイがフローニンゲン大学在任中にオランダで生まれ、郷里のスイス・バーゼルで育った。

父親はが数学者になることを嫌っていたため、ダニエルは 1713 年からバーゼル大学の哲学と論理学を学び、その後バーゼル、ハイデルベルク、ストラスブールで医学を学び、1721 年に解剖学と植物学で博士号を取得した。1724 年にはペテルブルク科学アカデミーに数学教授として就任するが、1733 年にバーゼル大学へ戻り、植物学のち物理学教授となった。

ダニエルはベルヌーイ家の中では最も才能があり、逆に父から恨みを買うことが多く、父との間には緊張が絶えなかった。同じくヨハンに師事した同郷のレオンハルト・オイラーとは、生涯親しい交友を続けた。

初期の数学上の業績に、リッカチによって提出された微分方程式の解法がある。最も重要な著書は、1738 年出版の『Hydrodynamica(流体力学)』である。水力学におけるベルヌーイの定理は、友人のオイラーが流線や渦線に沿ってベルヌーイ関数が保存されるという形に洗練して、今日の流体力学の基礎となっている。

Fig. 209 Daniel Bernoulli

その他の研究対象は、潮汐に関する理論、船舶推進法、弦の振動にフーリエ級数解法等、応用力学の多岐にわたっている。また、気体運動論の先駆者でもあり、ボイル=シャルルの法則を時代に先駆けて分子運動から説明した。

ダニエルの力学への貢献の特徴は、ニュートン理論とライプニッツの強力な微積分法を組み合わせて、運動方程式のエネルギー積分（エネルギー保存則）を強力に活用したことにある。特に、海洋・船舶への応用を含めた流体力学に大きく貢献した [2][3]。

9.1　気体の分子運動論

■理想気体モデル　固体では分子（または原子）が隣接して並んでいるのに対して、気体では分子間の距離ははるかに大きく、それぞれの分子は何もない空間を自由に飛び回っているとみなすことができる。理想気体 (または完全ガス) とは、そのような気体の特徴を理想化したものである。

分子ĕ原子レベルの微視的視点から気体を見るとき、次のような条件が成り立つ気体を理想気体とよぶ。

(1) 分子間に引力や斥力は作用せず、衝突時に完全弾性衝突を行う。
(2) 分子の大きさは平均距離に比べて非常に小さく、分子を大きさのない質点とみなすことができる。

この仮定から熱力学での理想気体の定義式（$PV = GRT$ が成立する気体）を導くことができる。

■ベルヌーイの関係式 「流体力学」を著したダニエル・ベルヌーイは、気体を自由に飛び回る粒子の集まりと考えて、圧力と体積の積 PV と粒子の運動エネルギー (つまり内部エネルギー) の関係式を導いた。

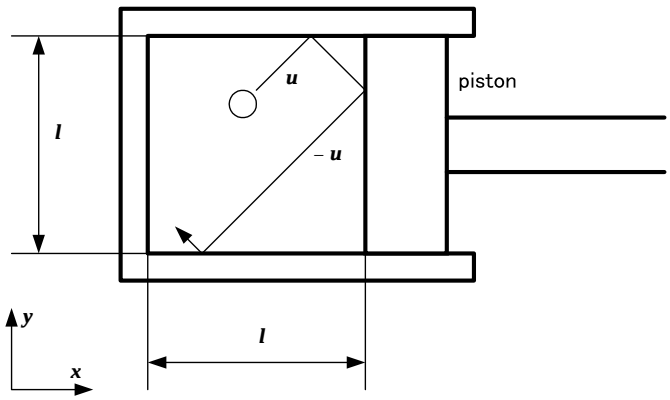


Fig. 210 気体の圧力

Fig. 210 に示すような 1 辺の長さが l の立方体の空間を考え、3 辺に平行に x, y, z 軸を選ぶ。この中に質量 m の粒子が N 個入っており、空間内を自由に飛び回り、壁面と衝突した際には、光の反射と同じように鏡面反射するものとする。その中のある 1 個の粒子の x, y, z 方向速度を u, v, w とする。もし他の粒子との衝突がなければ、この粒子は立方体の六面と衝突を繰り返し、x 軸に垂直な 2 面に衝突するたびに x 方向の速度 u の向きを変えながら、その間を同じ速さで往復する。**粒子が壁に衝突して壁に及ぼす力が気体の圧力に対応する**と考えることができる。

このとき、x 軸に垂直な右側の面 (図のピストンで示す面) に衝突する回数は単位時間あたり $u/(2l)$ であり、1 回の衝突での x 方向運動量の変化は $2mu$ である。運動の法則から、力は単位時間の運動量変化に等しいので、

$$\begin{aligned}(\text{ピストンが 1 個の粒子に及ぼす力}) &= (\text{単位時間の衝突回数}) \times (\text{1 回の衝突での運動量変化}) \\ &= \frac{u}{2l} \times 2mu = \frac{mu^2}{l}\end{aligned}$$

となる。これを N 個のすべての粒子について加え合わせれば、気体とピストンが押し合う力になるので、単位面積あたりの力、すなわち圧力 P は

$$P = \frac{1}{l^2}\sum^{N}\frac{mu^2}{l} = \frac{m}{l^3}\sum^{N}u^2 = m\frac{N}{V}\overline{u^2}$$

となる。ただし、$\overline{u^2} = \frac{1}{N}\sum_N u^2$ は粒子の x 方向速度の 2 乗平均値である。書き直して、次の関係式が得られる。

$$PV = mN\overline{u^2} \tag{208}$$

気体粒子は不規則に運動して全体として静止しているので、ある特定の方向の速度成分が大きくなることは考えられない。したがって、x 方向の 2 乗平均速度 $\overline{u^2}$ は y および z 方向の値 $\overline{v^2}$ および $\overline{w^2}$ に等しいと考えられる。

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \frac{\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}}{3} = \frac{1}{3}\overline{c^2}$$

式 (208) の右辺を速度の大きさの 2 乗平均 $\overline{c^2}$ または気体粒子の全運動エネルギー $U = N\frac{1}{2}m\overline{c^2}$ で表して、

次の**ベルヌーイの関係式**が成立する。

$$PV = mN\overline{u^2} = \frac{1}{3}Nm\overline{c^2} = \frac{2}{3}U \tag{209}$$

つまり、**気体の圧力と体積の積は、気体分子の全並進運動エネルギーの 2/3 倍に等しい**。

一方、この気体のモル数を n、 一般ガス定数を R_0 とするとき、状態式

$$PV = nR_0T$$

が成立するので、これと式 (209) を比較すると、$(2/3)U = nR_0T$ つまり並進運動の内部エネルギーは

$$U = \frac{3}{2}nR_0T \tag{210}$$

と表される。n モルに含まれる分子数は $N = \nu N_0$ (N_0 はアボガドロ数) であるので、分子 1 個あたりの平均エネルギーは

$$e_{tr} = \frac{U}{N} = \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}\frac{R_0}{N_0}T = \frac{3}{2}kT \tag{211}$$

となっていることが分かる。ただし、$k = R_0/N_0 = 1.38065 \times 10^{-23}$ J/K は ボルツマン定数であり、1 分子あたりのガス定数を意味する。

■エネルギー等配則　式 (211) の運動エネルギーは、分子の並進運動だけを含んでいる。並進運動には x 、y および z の 3 方向の自由度があることより、1 自由度あたりの平均運動エネルギーは $\frac{1}{2}kT$ となっている。

多原子が結合した気体分子の運動は、3 方向の並進運動、いくつかの軸周りの回転運動およびいくつかのモードの振動に分けることができる。回転運動についても並進運動と同様に、1 自由度あたり $\frac{1}{2}kT$ の平均エネルギーを持つことが知られている (**エネルギー等配則**)。しかし、気体分子の振動のエネルギーは、量子効果のためこの値よりかなり小さくなる（温度が低いほど著しい）ことが知られている。

■マクスウェルの生涯　ジェームズ・クラーク・マクスウェル (James Clerk Maxwell、1831-1879) は、スコットランドのエディンバラで生まれた。

1847 年に 16 歳でエディンバラ大学に入学し、卒業後ケンブリッジ大学で学んだ。同大学の研究員等を経て、1856 年にスコットランドのマリシャルカレッジで自然哲学の教授、1860 年からロンドンのキングス・カレッジの自然哲学の教授を 5 年間勤めた。1871 年にケンブリッジ大学でキャヴェンディッシュ研究所が設立に関わり、初代教授となった。1879 年癌のため 48 歳の若さで逝去した。

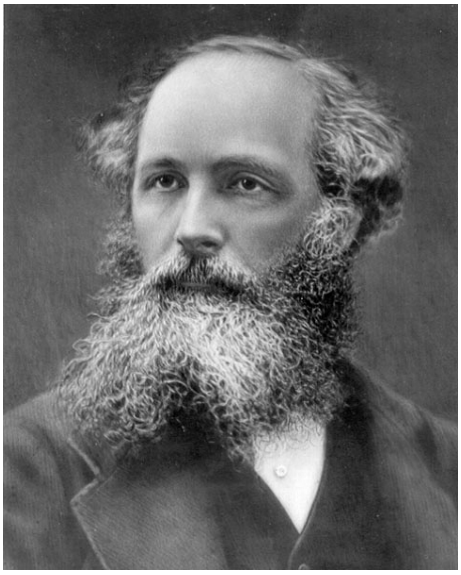


Fig. 211 J. C. マクスウェル

1855 年にケンブリッジ大学の懸賞論文課題として、土星の輪の問題に取り組み、土星の輪は少なくとも固体ではありえないという結論を出した。その折に検討した多粒子の衝突問題を発展させ、1860 年に気体分子のマクスウェル分布則を導出した。

マクスウェルは電気・磁気現象を数学的定式化に取り組み、マクスウェル方程式を導いて電磁気学を確立した。電磁波の存在を理論的に予想し、その速度が光と同じであることを示した。他に、次元解析手法、ベクトル解析、カラー写真、詩創作等、多方面で活躍した。

■ボルツマンの生涯　ルートヴィッヒ・エードゥアルト・ボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906) はオーストリアのウィーンで生まれた。

1866 年にウィーン大学を卒業後、ヨーゼフ・シュテファンの助手を勤め、その後、グラーツ大学数理物理学助教授、ウィーン大学数学教授、グラーツ大学実験物理学教授、同大学学長、ミュンヘン大学理論物理学教授、ライプツィヒ大学教授を務めた。

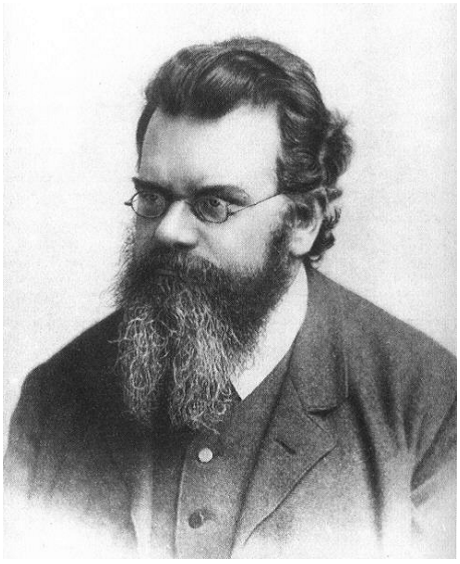


Fig. 212 L. E. ボルツマン

グラーツ時代に、マクスウェルに触発されて気体分子運動論の研究を始め、分子間衝突を基に速度分布関数の振る舞いを記述するボルツマン方程式を導いた。それをもとに、エントロピー増大則を意味する H 定理を導き、任意の速度分布関数は、時間経過とともにマクスウェル分布に変化し、平衡状態となることを理論的に示した (1872)。

また、多数の粒子より成る系の微視的状態とエントロピーとの間のボルツマンの関係式

$$S = k \log W$$

を導き、熱力学第二法則の原子論的意味づけを行った (1877)。

師シュテファンが実験的に求めていた黒体放射のシュテファン＝ボルツマンの法則を理論的に導いた。

ドルトン提唱の原子論を支持していたボルツマンは、原子の存在を否定するマッハやオストヴァルトらと激しい論争を繰り広げた。そのためもあって晩年はうつ病に苦しみ、イタリアで静養中に自殺した。

9.2 気体分子の空間分布とエントロピー

容器に気体を閉じ込めると気体は容器内に均一に分布し、経験上どの部分も気体密度は等しくなる。しかし、気体は有限個の分子で構成されており、それらの分子が不規則に容器内空間を飛び回っていることを考えると、ある部分に多くの分子が集まって、別の部分が希薄になる瞬間もあり得るのではないかと思われる。

以下では、このような気体分子が空間に分布する分布のしかた (ある分布になる確率) について検討し、熱力学によるエントロピーとの対応を考える [4][5]。

■気体中の分子の配置　Fig. 213 のように、N 個の分子で構成される気体が体積 V の空間を占めているとする。扱いやすくするために、この空間を等しいサイズの小さい細胞に分割して考える。空間 V 内の細胞の数を z とすると、z は体積 V に比例することになる。

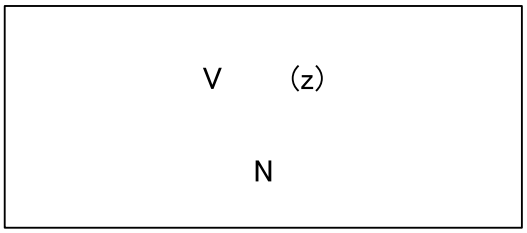


Fig. 213 気体分子の空間配置

この z 個の細胞の中に N 個の分子を配置する配置の総数 W は、

$$W = \frac{z^N}{N!} \propto \frac{V^N}{N!} \tag{212}$$

とおりとなる[*4]。

■気体が偏在する確率　上式の W とおりの配置の中には、分子が等間隔に規則的に配置されているものもあれば、左右どちらかに偏っているものもある。偏った配置がどの程度の割合になるかについて、以下に検討する。

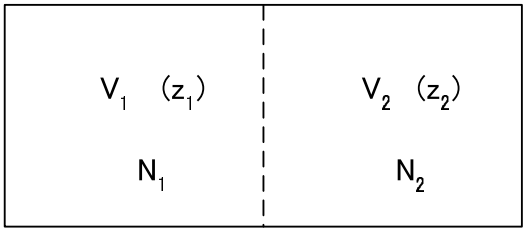


Fig. 214 気体の偏在

Fig. 214 のように、全体空間 V を 体積 V_1 および V_2 の 2 つの部分に分けて考えると、それぞれの部分空

[*4] 1 個の分子を配置する配置の数は z とおりであり、これを N 個について繰り返して z^N とおり。分子同士が入れ替わっただけの配置はそれぞれ $N!$ とおり含まれているが、これらは同じ配置である (分子に個性がない) と考えて一つにまとめると、結局 $z^N/N!$ とおりとなる。

間には、V_1 および V_2 に比例して z_1 個および z_2 個の細胞が含まれる。**全分子 N のうち、N_1 個が空間 V_1 に含まれ、N_2 個が V_2 に含まれる確率**について考える。

体積 V_1(細胞数 z_1) の部分に N_1 個の分子を配置する配置数は

$$W_1 = \frac{{z_1}^{N_1}}{N_1!}$$

であり、体積 V_2(細胞数 z_2) の部分に N_2 個の分子を配置する配置数は

$$W_2 = \frac{{z_2}^{N_2}}{N_2!}$$

であるから、求める配置になる配置の総数は両者を掛け合わせて次式となる。

$$W(N_1, N_2) = W_1 \times W_2 = \frac{{z_1}^{N_1} {z_2}^{N_2}}{N_1! N_2!} \tag{213}$$

ただし、

$$N_1 + N_2 = N$$
$$V_1 + V_2 = V$$
$$z_1 + z_2 = z$$

各分子の数 N_1 と N_2 を指定しない場合の配置数は式 (212) であるので、指定した数の分子配置になる確率は、式 (213) と式 (212) の比をとって次式となる。

$$\begin{aligned} w(N_1, N_2) &= \frac{W(N_1, N_2)}{W} = \frac{{z_1}^{N_1} {z_2}^{N_2}}{N_1! N_2!} \frac{N!}{z^N} \\ &= \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{z_1}{z}\right)^{N_1} \left(\frac{z_2}{z}\right)^{N_2} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2} \end{aligned} \tag{214}$$

■気体中に空洞が生じる可能性　体積 V の一部 V_B が真空となる確率は、式 (214) で $V_1 = V_A = V - V_B$, $V_2 = V_B$, $N_1 = N$, $N_2 = 0$ と置いて、

$$w(N, 0) = \frac{N!}{N!0!} \left(\frac{V_A}{V}\right)^N \left(\frac{V_B}{V}\right)^0 = \left(\frac{V_A}{V}\right)^N = \left(1 - \frac{V_B}{V}\right)^N \tag{215}$$

となる。

N と V_B/V のいくつかの組み合わせについて、式 (215) の計算結果を Table 201 に示す。

体積 $V = 4\ \mathrm{m} \times 4\ \mathrm{m} \times 2.31\ \mathrm{m} = 37\ \mathrm{m}^3$ の空間 には標準状態で $N = 10^{27}$ 個の分子が含まれている。その中の 小さい体積 $V_B = 37 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}^3 = 37\ \mathrm{mm}^3$(3.3 mm 立方) を考えると、$V_B$ **が真空となる確率**は、Table 201 より $1/10^{4.34 \times 10^{17}}$ (表の右下隅の値) となる。つまり、$10^{4.34 \times 10^{17}}$ 回観測して 1 回観測できる程度 の確率となっている。

これがいかに微小な確率であるかは、以下のように考えると分かりやすい。1 秒間に 1,000,000 回 (つまり、$1\mu s$ ごとに 1 回) 観測するとすれば、

$$\frac{10^{4.34 \times 10^{17}} \text{回}}{10^6 \times 3600 \times 24 \times 365.25\ \text{回/年}} = 10^{4.34 \times 10^{17} - 13.5} \simeq 10^{4.34 \times 10^{17}} \text{年}$$

に 1 度の確率で観測されることになる。地球の歴史は約 46 億年 ($4.6 \times 10^9 = 10^{9.66}$) とされていることを考えると、この確率がいかに小さいか分かるであろう。また、1 秒間に 1,000,000 回という観測回数も、上式の指数の誤差のオーダーであり、1 年間に 1 回観測したのと大差ない結果となっている。このことから考えて、**上記のような現象はまず起こり得ない**と判断される。

Table 201　V_B の空洞が生じる確率

N	$V_B/V = 0.5$	$V_B/V = 0.1$	$V_B/V = 0.001$	$V_B/V = 1 \times 10^{-9}$
2	$1/4$	$1/1.23$	$1/1.002$	$1/1.000000002$
10	$1/10200$	$1/2.87$	$1/1.010$	$1/1.00000001$
10^3	$1/1.07 \times 10^{301}$	$1/5.72 \times 10^{45}$	$1/2.72$	$1/1.000001$
10^9	$1/10^{3.01 \times 10^8}$	$1/10^{4.58 \times 10^7}$	$1/10^{4.35 \times 10^5}$	$1/2.72$
10^{18}	$1/10^{3.01 \times 10^{17}}$	$1/10^{4.58 \times 10^{16}}$	$1/10^{4.35 \times 10^{14}}$	$1/10^{4.34 \times 10^8}$
10^{27}	$1/10^{3.01 \times 10^{26}}$	$1/10^{4.58 \times 10^{25}}$	$1/10^{4.35 \times 10^{23}}$	$1/10^{4.34 \times 10^{17}}$

■気体分子の最も確からしい空間分布　空間 V を V_1 と V_2 の部分空間に分割したとき、それぞれの部分空間に配置される分子の数が N_1, N_2 となる確率は、式 (214) で求まる。$V_1 = V_2$ としたとき、いくつかの N の値に対する式 (214) の値を、Fig. 215 に示す（図では、最大値が同じ高さになるように縦軸を調整している）。

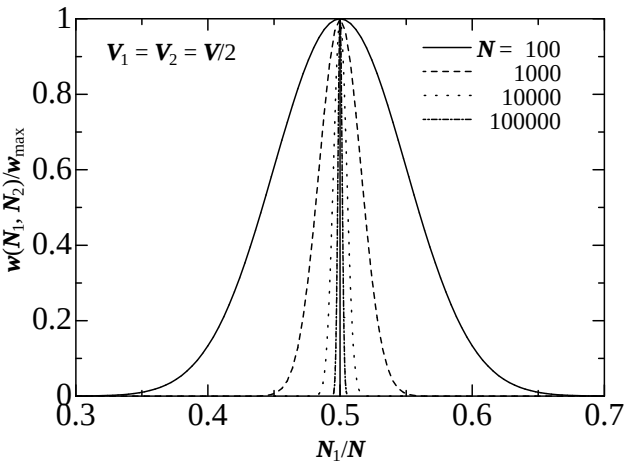


Fig. 215　空間配置の確率分布

図から分かるように、分子が分布する確率は、$N_1 : N_2 = 1 : 1$ の場合が最大であり、それからはずれて分子が偏在する確率は、分子数 N が大きくなるにつれて、急速に小さくなる。N が 10^6 以上となる条件では、図では $N_1/N = 0.5$ の鉛直線の線幅内に収まってしまっている。これらの結果より、$N = 10^{20}$ 程度となる巨視的な系では、均一分布から外れた分布（不均一分布）は、実質上起こり得ないと見なすことができる。

以上の結果は、$V_1 : V_2$ を変えても同様であり、次の結論が得られる。

重力等の外力が作用していないとき、気体が均一分布

$$N_1 : N_2 = V_1 : V_2$$

以外の分布となることは、実質上起こり得ない。

■気体の自由膨張とエントロピー　二つに仕切られた容器の一方 V_A に気体を入れ、他方 V_B を真空に保った後、仕切りを取り払うと、気体は急速に膨張して容器全体に広がり (自由膨張)、決して元には戻らない (Fig. 216)。

この変化を微視的に (分子レベルで) 見ると、分子の飛び回る空間が増大して、分子を配置する配置の総数が増えることに対応している。

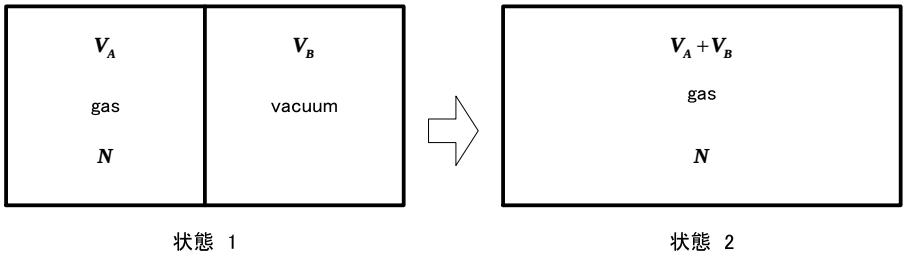


Fig. 216 気体の自由膨張

体積 V_A の空間にだけ N 個の分子を配置する配置数は、式 (212) より、

$$W_1 = \frac{{z_A}^N}{N!} \propto \frac{{V_A}^N}{N!}$$

である。一方、体積 $V = V_A + V_B$ の空間全体に N 個の分子を配置する配置数は

$$W_2 = \frac{(z_A + z_B)^N}{N!} \propto \frac{(V_A + V_B)^N}{N!}$$

であり、変化後 2 の配置の数は、変化前 1 の

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{z_A + z_B}{z_A}\right)^N = \left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right)^N \tag{216}$$

倍となっている。

気体が全体に膨張した後も、気体分子は不規則に飛び回っているから、全ての分子が偶然 V_A に配置されて、元と同じ状態 1 になる可能性もゼロではない。しかしこの確率は上式の逆数 W_1/W_2 であり、想像できないくらい小さい値で、実際上あり得ない現象である。

熱力学によると、理想気体の自由膨張に伴うエントロピー増加量は次式で表される。

$$S_2 - S_1 = mR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = Nk \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right)^N \tag{217}$$

ここでは、質量 m の気体のガス定数 mR は、分子数 N と 1 分子あたりのガス定数 (ボルツマン定数) k の積に等しいこと ($mR = Nk$) を用いている。

上の式 (216) と (217) とを比較すると、

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k(\ln W_2 - \ln W_1)$$

となっていることが分かる。つまり、

エントロピーは

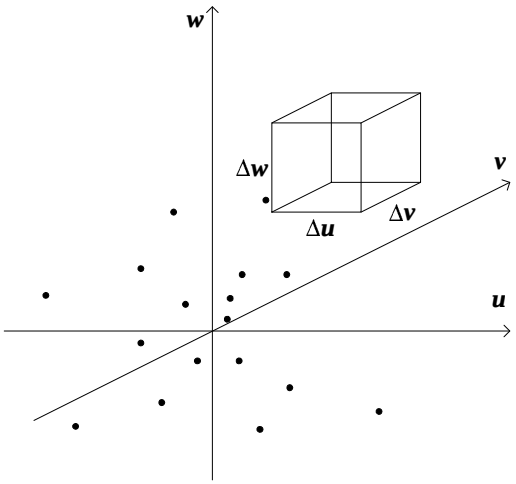
$$S = k \ln W = (\text{ボルツマン定数}) \times \ln(\text{分子を空間に配置する配置数}) \tag{218}$$

に対応している。ただし、$k = 1.38065 \times 10^{-23}$ J/K は ボルツマン定数である。

非常に大きな数の粒子で構成される系では、粒子の不規則運動の結果、確率の小さい状態 (配置の数の少ない状態) から、確率のより大きい状態 (配置の数の多い状態) へと変化し、逆方向へ変化する (元の状態へ戻る) ことは実質上あり得ない (非可逆変化)。粒子の数が多くなればなるほど、これは確実になる。つまり、「エントロピーの増大は、**実現確率のより大きい状態へ変化する**ことに対応する」と解釈される。

9.3 気体分子の速度分布とエントロピー

■マクスウェルの速度分布則 前節では気体分子の平均速度だけを用いたが、分子の速度は大きいものもあれば小さいものもあり、他の分子や壁との衝突により速度は絶えず変化している。しかし、温度や圧力が変わらなければ気体の状態 (熱力学的状態) は変わらないので、この分子の速度分布 (速度に応じた度数分布) はある形に落ち着いて、時間的に変化しないものと考えられる。ここでは重力等の外力は作用していないものとして、この分子の速度分布について考える。



速度空間上 1 個の点は、各分子の速度 (u, v, w) に対応
微小な要素を $V_j = \Delta u \times \Delta v \times \Delta w$ 、
V_j 内の細胞の数を z_j とする。
速度分布関数 (確率密度関数) の定義

$$\Delta N = N f(u, v, w) \Delta u \Delta v \Delta w$$

ΔN ： 微小要素に含まれる分子の数
N ： 全分子の数
$f(u, v, w)$ ： 速度分布関数

Fig. 217 速度空間

Fig.217 のように速度成分 (u, v, w) を座標軸とした空間を**速度空間**とよぶ。ある瞬間の分子の速度をプロットすれば、分子数に対応した膨大な数の点が描ける。速度空間にこの点がどのように分布するかを考える。

速度空間を大きさ $V_j = \Delta u \times \Delta v \times \Delta w$ の微小要素に分割したと考える。各要素には、その体積 V_j に比例して z_j 個の細胞が含まれるものとする。

$$V_j = \Delta u \times \Delta v \times \Delta w \tag{219}$$

速度空間全体に N 個の分子を配置したとき、各要素 V_j 内に配置される点の数が N_j となる配置の数は

$$W(N_1, N_2, \cdots, N_j, \cdots) = \frac{{z_1}^{N_1} {z_2}^{N_2} \cdots {z_j}^{N_j} \cdots}{N_1! N_2! \cdots N_j! \cdots} \propto \frac{{V_1}^{N_1} {V_2}^{N_2} \cdots {V_j}^{N_j} \cdots}{N_1! N_2! \cdots N_j! \cdots} \tag{220}$$

となる。ただし、分子数および分子の全エネルギーは一定であるので、次式を満たすように点を配置する必要がある。

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_j + \cdots = \text{const.} \tag{221}$$

$$E = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \cdots + N_j \epsilon_j + \cdots = \frac{3}{2} NkT = \text{const.} \tag{222}$$

$$\epsilon_j = \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \tag{223}$$

式 (221)、(222) の条件の下で式 (220) が最大となる N_j の組み合わせを求めると、

$$N_j = N V_j \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right)$$

となる[*5]。これは、1860 年にイギリスのジェームズ・クラーク・マクスウェルが、平衡状態の速度分布として (上の説明とは異なる方法で) 理論的に導いたものであり、**マクスウェルの速度分布則**とよばれている。後年、実験でも確かめられている。

書き直して、

分子の総数を N とするとき、x 方向の速度成分が $u \sim u + \Delta u$、y 方向の速度成分が $v \sim v + \Delta v$、z 方向の速度成分が $w \sim w + \Delta w$ となる分子数 ΔN は次式で表される。

$$\Delta N = N f(u, v, w) \Delta u \Delta v \Delta w \tag{224}$$

$$f(u, v, w) = A \exp\left\{ -\frac{m}{2kT}(u^2 + v^2 + w^2) \right\} \tag{225}$$

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \tag{226}$$

$f(u, v, w)$ は**速度分布関数**とよばれる。これに体積素を掛けた $f(u, v, w)\Delta u \Delta v \Delta w$ が、その範囲の速度となる確率 $\Delta N/N$ を表しており、$f(u, v, w)$ は確率密度関数の一種である。

前節で見たように、容器内に多数の分子を配置する問題では、分子は容器全体に均一に分布し、その分布から自然にずれる確率は実際上無視できる程度であった。この節のように速度空間での配置の場合には、全エネルギーが一定との条件 (222) が加わるので、原点から離れた点 (速度エネルギーの大きい分子) は少なくなり、結果としてマクスウェル分布則となる。マクロに見て静止している気体では、この速度分布から自然にずれることはあり得ないことも同じである。

式 (224)〜(226) のマクスウェル速度分布則について、その特徴を以下に列挙する。

- 式 (225) で x 方向の速度成分 u だけに注目すると、

  $$f = A' \exp\left(-\frac{m}{2kT} u^2 \right)$$

  となる。これは確率変数 u に関する正規分布 (Gauss の誤差分布) であり、その平均値は 0、分散は kT/m となっている。いくつかの温度に対する u 方向速度分布を Fig. 218 に示す。
  温度 T が高くなると、平均値 $u = 0$ 近くの分子が少なくなり、正負の大きな速度を持つ分子が多くなるため、速度分布のバラツキが大きくなる。
  y, z 方向速度 v, w についても同様である。
- 式 (225) で 速度成分 u, v, w をまとめて分子 1 個の運動エネルギー

  $$\epsilon = \frac{m}{2}\left(u^2 + v^2 + w^2\right) = \frac{m}{2}c^2$$

  で表すと、

  $$f = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT} \right)$$

  となる。これは確率変数 ϵ に関する指数分布であり、運動エネルギーの大きい分子の数はエネルギーの値に応じて指数関数的に減少することを示している。
- 式 (225) は u, v, w について同じ形をしているので、原点 $(0, 0, 0)$ に関して 3 次元的に点対象 (球対称) である。速度の大きさを c とすると $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$ であるので、これを用いると、

  $$f(u, v, w) = A \exp\left(-\frac{m}{2kT} c^2 \right)$$

[*5] この誘導は少し難しい。詳細を知りたければ、書籍 [4] 等を見てほしい。

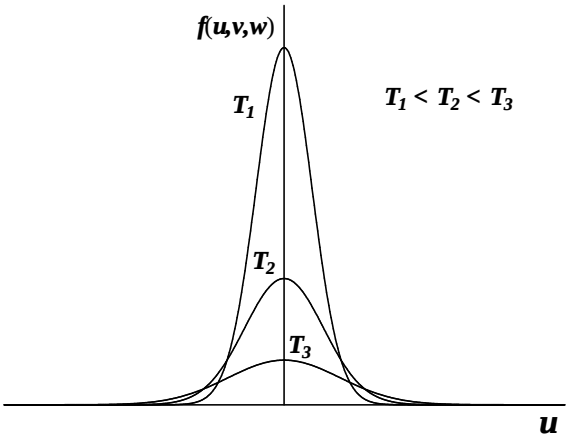


Fig. 218 マクスウェル分布則 (速度成分 u, v, w)

と表される。

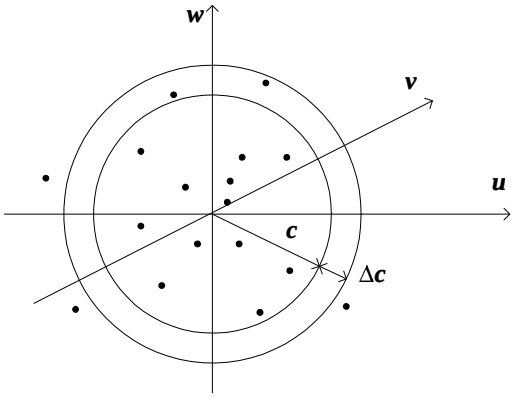


Fig. 219 速度の大きさが等しい球殻

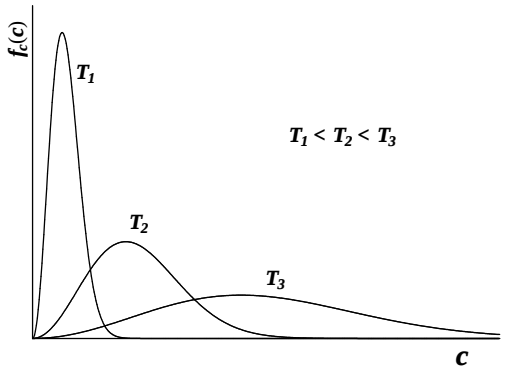


Fig. 220 マクスウェル分布則 (速度の大きさ c)

内半径 c で厚さ Δc の球殻の体積： $4\pi c^2 \times \Delta c$
厚さ Δc の球殻に含まれる分子数：ΔN_c

$$\Delta N_c = N f_c(c) \Delta c$$
$$f_c(c) = 4\pi c^2 \times f(u, v, w)$$

速度空間で原点からの距離が c となる球面（$u^2 + v^2 + w^2 = c^2$）では速度の大きさは等しく c である。式 (224) で、速度の大きさが $c \sim c + \Delta c$ の範囲に入る分子数 ΔN_c は、内半径が c で厚さ Δc の球殻（体積は $4\pi c^2 \times \Delta c$）の中に含まれる分子数であり、次式のように求まる。

$$\begin{aligned} \Delta N_c &= N \int_{\text{球殻 } V_c} f(u, v, w) du\ dv\ dw = N(4\pi c^2 \Delta c) \times f(u, v, w) \\ &= N 4\pi c^2 A \exp\left(-\frac{m}{2kT} c^2\right) \Delta c = N f_c(c) \Delta c \end{aligned} \tag{227}$$

$$f_c(c) = 4\pi A c^2 \exp\left(-\frac{m}{2kT}c^2\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) \tag{228}$$

いくつかの温度に対する分布則 $f_c(c)$ を Fig. 220 に示す。

- 速度の大きさの平均値 $\bar{c}$、速度の大きさの 2 乗平均値 $\overline{c^2}$ は次式となる。

$$\bar{c} = \int_0^\infty c\ f_c(c)\ dc = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{229}$$

$$\overline{c^2} = \int_0^\infty c^2\ f_c(c)\ dc = \frac{3kT}{m} \tag{230}$$

■気体分子の衝突頻度と平均自由行程　分子は熱運動しながら、他の分子または壁面に衝突する。衝突と衝突の間に飛行する平均の距離を**平均自由行程**という。

マクスウェル分布則を用いると、衝突頻度 Z および 平均自由行程 λ は次式となる [6]。

$$Z = \sqrt{2}\bar{c}\sigma n = \frac{4\sigma P}{\sqrt{\pi m k T}} \tag{231}$$

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} \tag{232}$$

ただし、$\bar{c}$ は速度の平均値 (229)、n は単位体積あたりの分子数 $n = P/(kT)$、σ は分子の衝突断面積である。

分子の衝突断面積 σ は気体の種類により異なり、いくつかの例を Table 202 に示す。

Table 202　衝突断面積

気体	分子式	σ, $\times 10^{-18}$ m^2	気体	分子式	σ, $\times 10^{-18}$ m^2
ヘリウム	He	0.21	メタン	CH_4	0.46
ネオン	Ne	0.24	炭酸ガス	CO_2	0.52
水素	H_2	0.27	亜硫酸ガス	SO_2	0.58
アルゴン	Ar	0.36	エチレン	C_2H_4	0.64
酸素	O_2	0.40	ベンゼン	C_6H_6	0.88
窒素	N_2	0.43	塩素	Cl_2	0.93

■マクスウェル-ボルツマンの分布則　前節までは、重力等の外力が作用しない条件のもとで気体分子の空間配置を考えた。

重力が作用していると、地面に近い下の方では密度が大きくなり、上の方では多少なりとも密度が小さくなると思われる。さらに、それぞれの位置で、分子はマクスウェル分布則に従う速度分布で飛び回っていると思われる。気体分子が重力場のもとで互いに衝突を繰り返しつつ不規則な分子運動を行っている結果、このような分布になっていると考えられる。

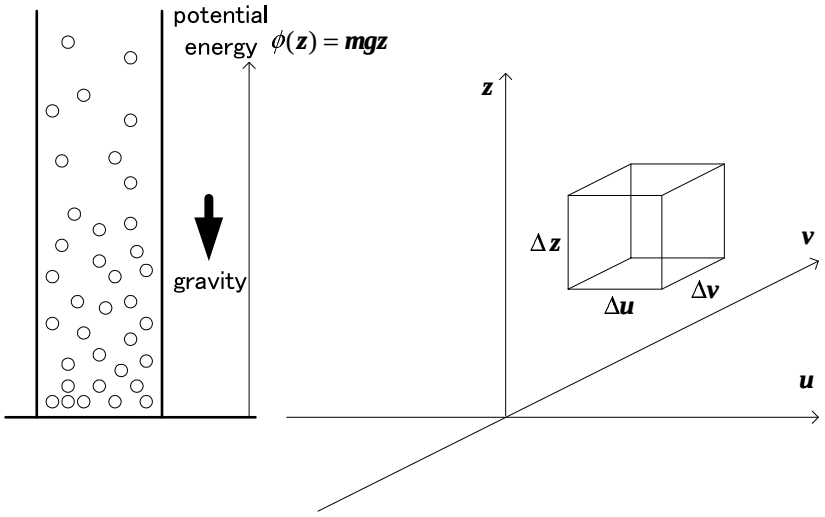


Fig. 221　重力場での気体の分布則（x, y 軸,w 軸省略）

気体分子が重力等の保存力[*6] を受けて運動する場合、同じ高さであれば速度分布はたぶん同じであろうが、高さが異なれば速度分布も異なるであろうと考えられる。

このような保存力場での分子の位置-速度の分布に関して、次の法則が成り立つ。

位置エネルギーが $\phi(x,y,z)$ で表される空間で、平衡状態の分子が $(x \sim x+dx, y \sim y+dy, z \sim z+dz)$ の範囲に位置して、かつ、速度が $(u \sim u+du, v \sim v+dv, w \sim w+dw)$ の範囲となる確率を $f(x,y,z,u,v,w)\ dxdydzdudvdw$ と表すとき、その確率密度関数 $f(x,y,z,u,v,w)$ は次式となる。

$$f(x,y,z,u,v,w) = A\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \tag{233}$$

$$\epsilon = \phi(x,y,z) + \frac{m}{2}(u^2+v^2+w^2) \tag{234}$$

ϵ は位置エネルギーと運動エネルギーを合わせた全エネルギーである。A は全ての確率の和が 1 となるように定まるある定数である。上式は マクスウェル-ボルツマンの分布則とよばれる。

マクスウェル-ボルツマンの分布則は、古典力学に従う系の平衡状態に対して広く成り立つことが知られている。

[*6] 重力等のように位置エネルギー $\phi = mgz$ を用いて、力が $f_z = -\partial\phi/\partial z = -mg$ などと表されるときの力は、保存力 (ポテンシャル力) と呼ばれる。

■分子論とエントロピー　前節までの例より推察して、次の結論が得られる。

エントロピーは次式で表される。

$$S = k \ln W \tag{235}$$

$k = 1.38065 \times 10^{-23}$ J/K は ボルツマン定数である。
W はここでは分子を空間 (位置空間および速度空間) に配置する配置の数であるが、より一般的には、**与えられた巨視的状態に対応する微視的状態の数**である。

式 (235) は、気体および混合気体の分子の空間配置に対して導いたものであるが、これは気体に限らず、一般的に成り立つことが知られている。

系がエントロピーの増大する方向へ向かって変化する傾向は、系が最も多くの微視的状態を持つ (巨視的) 状態、つまり最も確からしい状態へ向かって変化する傾向に他ならない。極めて大きな数の分子 (粒子) を対象とする限り、これは**確率的に成り立つ範囲**をはるかに越えており、**確実に成立する法則** (熱力学第二法則) なのである。

微視的状態の数 W の値は、空間を細胞に分割する際の細胞サイズに依存する。連続な空間を適当に分割するのであれば、このサイズは便宜的なものであり、細胞サイズが変われば、W はある定数倍となるため、式 (235) の S の値にはある定数項だけの差異が生じる。しかし、エントロピーの原点を適当に定めるのであれば、この定数項の差異は意味がない。

多数の粒子より構成される系に力学の考え方を適用すると、系の微視的状態は各粒子の位置 (x, y, z) と速度 (または運動量 (p_x, p_y, p_z)) で定まる。したがって、分子の配置についての以上の考察は、空間についての細胞 $\Delta x \Delta y \Delta z$ だけでなく、運動量を合わせた **6 次元位相空間**の細胞 $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ について考えなければならない。古典力学においては、この細胞の大きさは計算のための便宜上のものであり、やはりエントロピーの原点は定まらない。

しかし 量子力学によると、粒子の取り得る微視的状態 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) は $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ おきの離散的な値となり、それらの間には、$\Delta x \Delta p_x = \Delta y \Delta p_y = \Delta z \Delta p_z = h$ の関係がある。ただし、h はプランクの定数で、$h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js である。したがって、この場合には、式 (235) のエントロピーの値が確定することになる (詳細は略)。

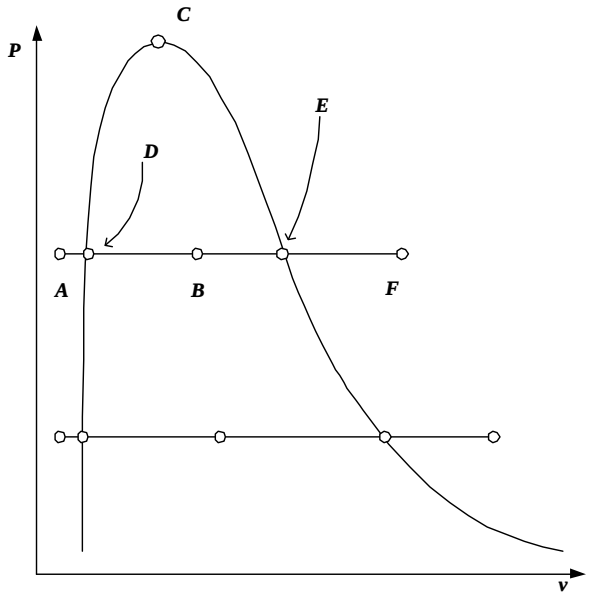
10　物質の相変化

10.1　水の状態変化と P-v 線図

シリンダ等の容器に常温 (20 ℃程度) の水を入れ、ピストン等でふたをして空気と遮断する。ピストンに適当な荷重を加え、圧力が大気圧 (0.101325 MPa) となるように保つ。温度むらが生じないように (熱平衡を保って) ゆっくりと加熱する。このときの水の状態変化は次のようになる。

(1) 100 ℃までは若干膨張する（4% 程度)。この間の状態の水を**サブクール水 (液)** という。
(2) 温度が 100 ℃となると、それ以上温度は上がらなくなり、一定温度のままで液体が気体となる (**蒸発**が生じる)。全ての液体が蒸発してしまうまで、温度は 100 ℃のまま変化しない。100 ℃の水を**飽和水 (液)**、100 ℃の蒸気を**飽和蒸気**という。両者が共存したもの (気液二相混合物) を**湿り蒸気**ともいう。
(3) 液体が全て蒸発すると、気体の温度は上昇し、体積も増加する。100 ℃ を越えた温度の蒸気を**過熱蒸気**とよぶ。更に加熱して温度が高くなり、飽和蒸気の状態から離れると、理想気体の性質 (シャルルの法則) に近づく。

飽和水と飽和蒸気が共存して平衡しているとき、その温度 (100 ℃) のことをその圧力 (0.101325 MPa) の**飽和温度**といい、その圧力のことを、その温度の**飽和蒸気圧力**という。



各状態の名称

A　：サブクール水 (液)（圧縮水）
D　：飽和水 (液)、飽和水 (液) 線
B　：湿り蒸気
E　：飽和蒸気、飽和蒸気線
D-B-E　の状態を飽和状態という。
F　：過熱蒸気

Fig. 222　水の $P-v$ 線図 (模式図)

水および蒸気の圧力を高くすると、

(1) サブクール水、飽和水、湿り蒸気、飽和蒸気、過熱蒸気 は同様に存在し、飽和水 (液) の状態を連ねた線を飽和水 (液) 線、飽和蒸気の状態を連ねた線を飽和蒸気線という。
(2) 圧力が高くなると、飽和温度はより高くなり、飽和水の比体積はやや大きくなる。飽和蒸気の比体積は、温度の影響よりも圧力の影響が大きいため、より小さくなる。結果として、飽和水線と飽和蒸気線

が近づく。

(3) ある圧力で飽和水と飽和蒸気の状態（比体積）は合致する。この点（状態）を**臨界点**という。そのときの値を、臨界圧力、臨界温度、臨界比体積等という。

(4) 臨界圧力以上の圧力では、液体と気体が滑らかにつながるため、液体と気体を明確に区別することは出来ない。

水の P-v 線図を模式的に Fig.222 に示す。正確な水の P-v 線図を Fig.223 に示す。

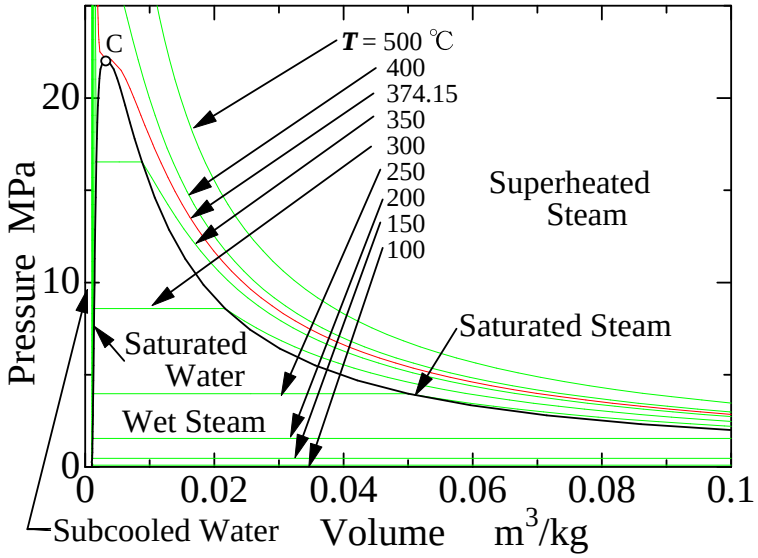


Fig. 223 水の $P-v$ 線図

P-v 線図上の等温線は、

(1) 過熱蒸気領域では、等温線は右下がりの下に凸の曲線となる。飽和蒸気のごく近くの狭い範囲で上に凸となる。

(2) サブクール水では、圧力変化による体積変化が微小であるため、等温線は鉛直線に近くなり、わずかに右へ傾く。

(3) 臨界温度の等温線は、臨界点で水平な変曲点（ $\partial p/\partial v = \partial^2 p/\partial v^2 = 0$）を持つ。臨界温度以上の温度の等温線は、単調減少となり、十分高い温度では、等温線は直角双曲線状となり、理想気体の等温線に一致する。

(4) 大気圧のサブクール水は 4 ℃で密度最大となり、4 ℃以下に温度を下げると逆に膨張する。水が凝固し氷となる際には、体積が膨張する。このような現象は、水に固有の特異な現象であり、通常の物質では生じない。

10.2　P-T 線図と固体、液体、気体

水の P-T 線図を模式的に Fig.224 に、正確な水の P-T 線図を Fig.225 に示す。

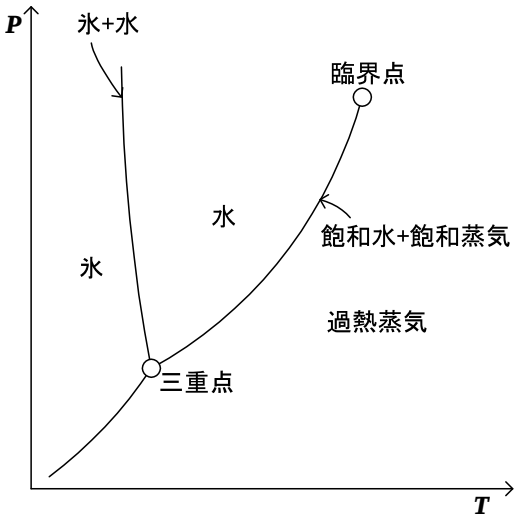


Fig. 224 水の $P-T$ 線図 (略図)

相変化に関連した状態変化の呼称

(1) 液体と気体間の状態変化：
蒸発 (evaporation)、凝縮 (condensation)

(2) 固体と液体間の状態変化：
融解 (fusion)、凝固 (solidification)

(3) 固体と気体間の状態変化：
いずれも昇華 (sublimation)

(1) 三重点は点となり、二相平衡状態は曲線となる。

(2) 固体と液体の平衡を表す曲線は融解曲線、液体と気体の平衡を表す曲線は蒸気圧曲線（蒸発曲線)、固体と気体の平衡を表す曲線は昇華曲線という。

(3) 蒸気圧曲線は三重点から臨界点まで、昇華曲線は三重点から原点（絶対零度）まで、融解曲線は三重点から圧力無限大まで伸びる。

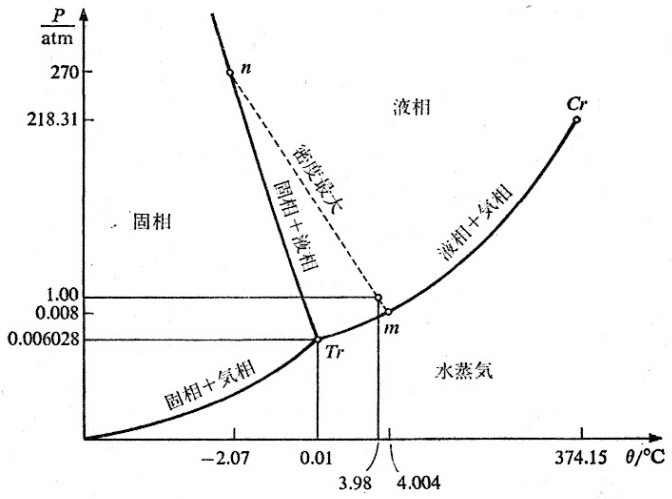


図 7.22　水 の P, θ 線 図

Fig. 225 水の $P-T$ 線図

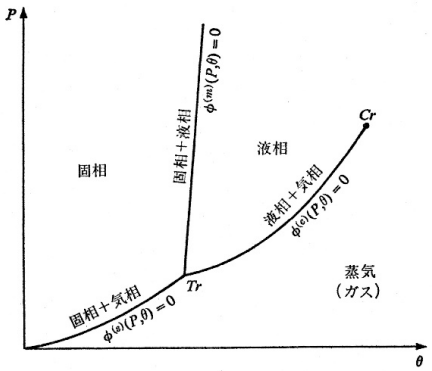


図 7.17　通常物質の圧力-温度線図

Fig. 226 一般の物質の $P-T$ 線図

■状態曲面　座標軸に p-v-T を取った３次元空間では、物質の状態は曲面で表される。これを状態曲面という。Fig.227 に水の状態曲面を、Fig.228 に一般の物質の状態曲面を示す。

(1) 通常は液体が固体となる際には、体積が縮む。水の固体は特殊な例（水分子間の水素結合の特性）
(2) 固液平衡線（融解・凝固線）が右上がりとなる。

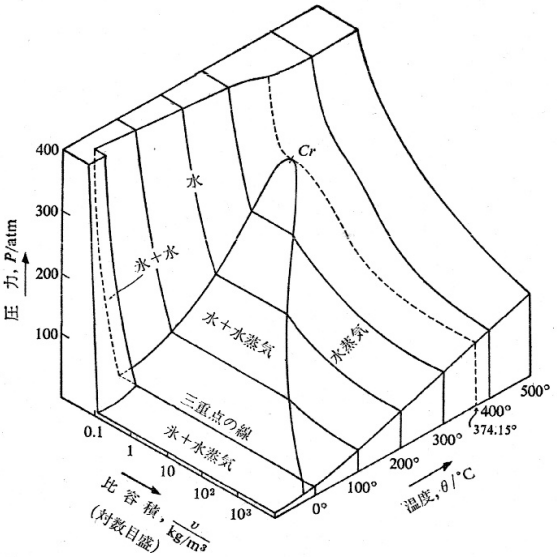


図 7.20　水の P, v, θ 面上の等位線

Fig. 227 水の状態曲面

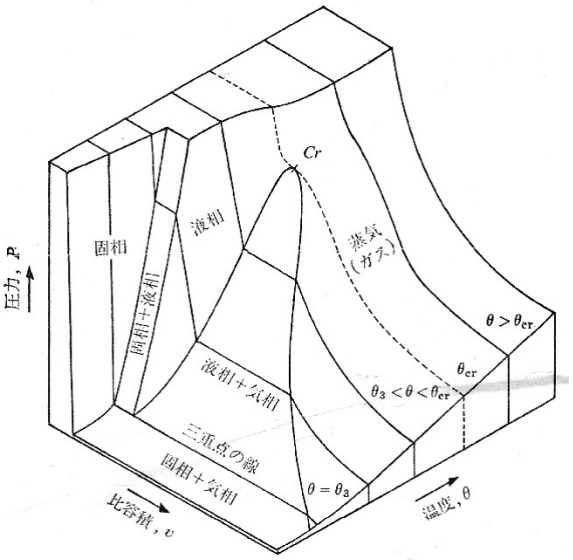


図 7.15　通常物質に対する P, v, θ 線図の状態曲面

Fig. 228 一般の物質の状態曲面

10.3　水の熱力学的性質

水の熱力学的性質については、数年に一度開催される国際蒸気性質会議において国際骨組蒸気表および実用国際状態式が定められており、各国では機械系の学協会がこれをもとに蒸気表を出版している。

日本機械学会ＳＩ蒸気表 (1980) の抜粋を、別途示す。

(1) 付表６ 飽和表 (圧力基準)
(2) 付表７ 圧縮水 (サブクール水) と過熱蒸気の表
(3) 付表９ 蒸気 $h-s$ 線図

10.4　開いた系の蒸気状態変化に役立つ計算方法

■エンタルピー　定義：$H = U + PV$ をエンタルピー (enthalpy) と言う。

U, P, V が状態量であるから、H も状態量である。単位質量あたりのエンタルピー $H/G = h = u + Pv$ を比エンタルピーという。

物質が周囲の圧力 P に抗して体積 V の空間を占めるのに必要な仕事は PV であり、そこに存在する物質は内部エネルギー U のほかに、周りを排除するエネルギーも持っていると考えることができる。この物質が

系に入ってきたり出ていったりするときは、U に加えて $+PV$ のエネルギーも一緒に出入りしていると考えるほうが便利である。

■開いた系　物質の出入りがある系を**開いた系**という[*7]。風力発電の風車，蒸気タービン，ガスタービン，水車（水力タービン）等々、実際のほとんどの系では，物質の出入りがある。ピストン－シリンダの系でも弁が開いているときを含めると，閉じた系とは言えない。どちらになるかは，系の選び方（考え方）により入れ替わるが、多くの場合、有用なのは開いた系である。

開いた系におけるエネルギー保存則　開いた系の模式図を Fig. 229 に示す。ある管を蒸気が流れていて、その断面１ (inlet) と断面２ (outlet) で挟まれた区間を系と考える。単位時間に G (kg/s) の物質が断面１から流入し，同じ量が断面２から流出する。

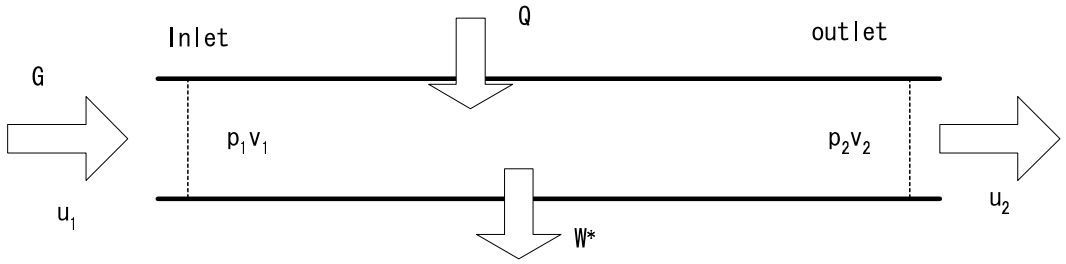


Fig. 229 開いた系

この系のエネルギーの出入りは

流入：　熱量 $Q = Gq$、入る内部エネルギー Gu_1、外部流体からなされる仕事 $P_1A_1c_1 = GP_1v_1$
流出：　仕事 W^* 、出る内部エネルギー Gu_2 、外部流体へなす仕事 $P_2A_2c_2 = GP_2v_2$

となるので、エネルギー保存則 (熱力学第一法則) より、

$$Q + G(u_1 + P_1v_1) = W^* + G(u_2 + P_2v_2)$$

または

$$q = (u_2 + P_2v_2) - (u_1 + P_1v_1) + w^*$$

エンタルピー（$H = U + PV,\ h = u + Pv$）を用いて，

$$Q = G(h_2 - h_1) + W^*, \quad \text{または} \quad q = h_2 - h_1 + w^* \qquad \text{(開いた系の熱力学第一法則の式)} \tag{236}$$

■湿り蒸気のかわき度　湿り蒸気中に占める気体の質量割合をかわき度とよぶ。平衡状態のかわき度 x の湿り蒸気 1 kg には、飽和水 $(1-x)$ kg と飽和蒸気 x kg が含まれている。したがって、この湿り蒸気の比体積と比エンタルピーは次式となる。

$$v = (1-x)v' + xv'' = v' + x(v'' - v') \tag{237}$$
$$h = (1-x)h' + xh'' = h' + xr \tag{238}$$

ただし，r は蒸発の潜熱（飽和蒸気表に掲載）。

[*7] これに対して、物質の出入りのない系を**閉じた系**という。

参考文献

[1] Web Page、"http://ja.wikipedia.org/wiki/**エクセルギー**"、(2014.12.22).

[2] Web Page、"http://ja.wikipedia.org/wiki/**ダニエル・ベルヌーイ**"、(2014.04.03).

[3] Web Page、"http://www.ariga-kagakushi.info/portrait/BernoulliDaniel.htm"、(2014.04.03).

[4] 戸田盛和、 "**物理入門コース 7 熱・統計力学**"、 岩波書店 (1983).

[5] J.D. Fast (市村浩 訳)、 "**エントロピー**"、 好学社 (1969).

[6] P.W. Atkins (千原秀昭、中村亘男 訳)、"**アトキンス 物理化学 (上)**"、 東京化学同人 (2001)、pp.23-30.