

# 第6章 平衡条件、熱力学関数、及びより一般的な系への応用

## 6.1 第二法則の一般的表現

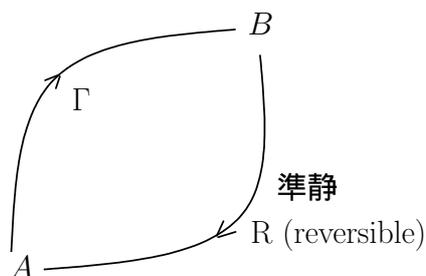
エントロピーは、準静的可逆過程を考えることにより状態量として定義されたが、現実にかかる 一般には不可逆な 過程に対して、次の重要な不等式が成立する。

基本的不等式

$$\int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(B) - S(A) = \Delta S \quad (6.1)$$

$\Gamma$  は任意の過程。等号は可逆のときのみ。 (6.2)

証明： 次のようなサイクルを考える。



準静的過程では  $T^{(e)} = T$  であることに注意して、Clausius の不等式を適用すると

$$\begin{aligned} 0 &\geq \int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{B:R}^A \frac{d'Q}{T} \\ &= \int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} + S(A) - S(B) \end{aligned} \quad (6.3)$$

移項すれば標記の不等式を得る。//

以下でこの不等式の帰結を見る。

## 6.2 変化の向き、平衡条件、及び幾つかの熱力学関数

系がある条件の下に置かれたとき、その状態から実際に起こり得る変化の向きは、前節の不等式に支配される。

$$\int_{A:\Gamma}^B \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S(B) - S(A) = \Delta S \quad (6.4)$$

$\Gamma$  は任意の過程。等号は可逆のときのみ。 (6.5)

特に、無限小過程 を考えれば十分であるから、第一法則と併せて書くと

$$(\star) \quad \Delta U + \Delta W = \Delta Q \leq T^{(e)} \Delta S \quad (6.6)$$

以下、様々な条件下で、

- どのような向きに変化が起こるのか
- 変化が起きない平衡条件は何か

を調べる。

### 6.2.1 断熱系 (熱的孤立系) の場合

断熱状態にある系では、 $\Delta Q = 0$ であるので、その他の条件に拘わらず、 $0 \leq \Delta S$  が成り立つ。すなわち、可能な変化はエントロピーが減らない方向に起こる。これはしばしば「エントロピー増大の法則」と呼ばれる<sup>1</sup>。従って、もはや何の変化も起こらない平衡状態では  $S = \text{maximum}$  となり、熱的「死」の状態に至る。

### 6.2.2 $(V, T) = \text{一定}$ の場合: Helmholtz の自由エネルギー

体積一定であるから、 $\Delta W = 0$ 。また、温度一定より  $\Delta T = 0$  であり、 $T = T^{(e)}$  として良い。従って不等式 (\*) は次の形をとる：

$$\Delta Q = \Delta U \leq T\Delta S = \Delta(TS) \quad (6.7)$$

これを移項して書き直すと、

$$\Delta(U - TS) \leq 0 \quad (6.8)$$

従って、「Helmholtz の自由エネルギー」と呼ばれる次のような熱力学関数  $F(V, T)$  を導入すると便利であることがわかる。

$$F(V, T) \equiv U - TS = \text{Helmholtz の free energy} \quad (6.9)$$

- 変化の向き:  $\Delta F \leq 0$
- 平衡条件:  $F = \text{minimum}$ 。

注:  $F$  の形は  $(V, T)$  一定のプロセスを考えることから得られたが、一端定義として採用した後は、当然  $V, T$  を独立変数とする一般的な 関数 として取り扱う必要がある。

<sup>1</sup>元を辿れば、Thomson の原理のひとつの帰結である。統計力学では、Boltzmann の H 定理と呼ばれる。

- $F$  の自然な変数が  $(V, T)$  であることは、第一法則を用いながら  $F$  の変分を考えてみるとわかる<sup>2</sup>。

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = \underbrace{(TdS - PdV)}_{dU} - dTS - TdS \\ &= -SdT - PdV \end{aligned} \quad (6.10)$$

こうして、 $F$  の変化は  $T$  と  $V$  の独立な変化からなっていることがわかる。これより直ちに次の関係式が得られる：

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (6.11)$$

- 第一式は、力学における保存力の式  $F = -dV(x)/dx$  に対応している。すなわち、Helmholtz の自由エネルギーは、等温操作に対して、力学におけるポテンシャルエネルギーに相当する役割を果たす。

- Helmholtz の自由エネルギーのもう一つの特徴付け： 上では  $T$  に加えて  $V$  も制御する場合を考えたが、等温のみ仮定する場合 には  $\Delta W$  の項が残っているから、

$$\begin{aligned} \Delta W + \Delta(U - TS) &= \Delta W + \Delta F \leq 0 \\ \therefore \Delta W &\leq -\Delta F \end{aligned} \quad (6.12)$$

と書ける。ある状態  $X$  から基準状態  $X_0$  への等温的遷移を考えると、 $\Delta F = F[X_0] - F[X]$  であるから、 $\Delta W \leq F[X] - F[X_0]$  となり、基準値  $F[X_0]$  から測った自由エネルギーは、等温プロセスで系が外界になすことができる仕事の最大値を表している。その意味で、 $F$  は「自由に」取り出して利用できるエネルギーの上限という意味を持っている。(このようにして  $F$  を導入すれば、内部エネルギーの概念を経由せずに  $F$  を定義することもできる。)

#### 演習 6.1 内部エネルギー $U$ が $F$ を用いて

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V \quad (6.13)$$

<sup>2</sup> $F(V, T)$  の形を自然に発見するには  $V, T$  を止めた過程を考える必要があるが、 $F = U - TS$  という定義は、 $V, T$  の関数としての定義である。従って  $F$  の変化の計算ではすべての変数を変化させなければならない。

と書けることを示せ。

解：  $S = -(\partial F/\partial T)_V$  であるから

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V \quad (6.14)$$

### 6.2.3 $(P, T) = \text{一定}$ の場合: Gibbs の自由エネルギー

$P$  と  $T$  が一定であることを使うと、不等式(\*) は次のように書ける：

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) \leq T\Delta S = \Delta(TS) \quad (6.15)$$

これを移項すると次のような「Gibbs の自由エネルギー」と呼ばれる熱力学関数  $G(P, T)$  を導入するのが便利であることがわかる。

$$\begin{aligned} G(P, T) &\equiv U + PV - TS = F + PV \\ &= \text{Gibbs の free energy} \end{aligned} \quad (6.16)$$

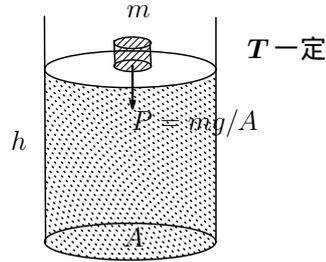
- 変化の向き:  $\Delta G \leq 0$
- 平衡条件:  $G = \text{minimum}$ 。
- $G$  の自然な変数が  $(P, T)$  であることは、第一法則を用いながら  $G$  の変分を考えてみるとわかる。

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(PV) = -SdT - PdV + PdV + VdP \\ &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (6.17)$$

これより直ちに次の関係式が得られる。

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (6.18)$$

- $G$  は等温でしかも圧力を制御する次のような状況で便利な熱力学関数である：



$G = F + PV =$  気体の Helmholtz の自由エネルギー + おもりの位置エネルギー

演習 6.2 理想気体 1 モルを温度  $T$  で圧力  $P_1$  から  $P_2$  まで (但し  $P_1 < P_2$ ) 圧縮するときの Helmholtz 及び Gibbs の自由エネルギーの変化を求めよ。

解： 理想気体では  $PV = RT$  であるから、等温では  $\Delta(PV) = 0$ 。従って等温での  $F, G$  の変化は、定義より

$$\Delta F = \Delta G = \Delta U - T\Delta S \quad (6.19)$$

理想気体の内部エネルギーとエントロピーは

$$U = C_V T + U_0 \quad (6.20)$$

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 = C_V \ln T - R \ln P + \ln RT + S_0 \quad (6.21)$$

従って等温では  $U$  は変化しないから、

$$\begin{aligned} \Delta F = \Delta G &= -T\Delta S = RT\Delta \ln P = RT(\ln P_2 - \ln P_1) \\ &= RT \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad (6.22)$$

#### 6.2.4 $(S, V) =$ 一定の場合: 内部エネルギー

- $\Delta U + \Delta W \leq T\Delta S$  において、 $\Delta S = 0, \Delta W = 0$  (断熱でかつ体積一定) であるから、 $\Delta U \leq 0$ 。すなわち、変化は内部エネルギーが減る方向に起こる。つまり、この条件下では内部エネルギー  $U$  が系の振る舞いを特徴付ける。

しかも、 $S$  と  $V$  を制御しているから、 $U = U(S, V)$  と考えるのが自然。

- 平衡条件は  $U = \text{minimum}$ 。
- $S, V$  の無限小可逆変化に対する  $U$  の変化は、第一法則より

$$dU = TdS - PdV \quad (6.23)$$

これより、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (6.24)$$

なる関係式を得る。

### 6.2.5 ( $S, P$ ) = 一定の場合: エンタルピー

$\Delta S = 0$  であるから、基本不等式は

$$\Delta U + P\Delta V \leq 0 \quad (6.25)$$

となる。ここで  $P = \text{一定}$  であることを用いると、 $P\Delta V = \Delta(PV)$  と書けるから、上記の条件は  $\Delta(U + PV) \leq 0$  と書ける。これは、次のような「エンタルピー (enthalpy)<sup>3</sup>」と呼ばれる新たな熱力学関数  $H(S, P)$  を導入すると便利であることを示している。

$$H(S, P) \equiv U + PV = \text{Enthalpy} \quad (6.26)$$

すると

- 変化の向き:  $\Delta H \leq 0$
- 平衡条件:  $H = \text{minimum}$

<sup>3</sup>en+thalpy(= ギリシャ語で「熱」の意味)。

- $H$  の無限小の変化は

$$\begin{aligned}
 dH &= d(U + PV) = dU + VdP + PdV \\
 &= (TdS - PdV) + VdP + PdV = TdS + VdP \\
 \therefore dH &= TdS + VdP \tag{6.27}
 \end{aligned}$$

これより次の関係式が得られる：

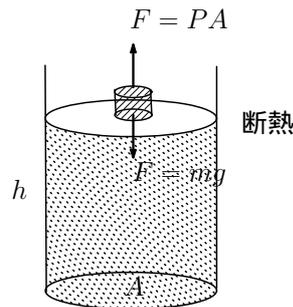
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \tag{6.28}$$

□ エンタルピーの物理的意味：

1.  $P = \text{一定}$  では、 $dH = dU + PdV = d'Q$  であるから、 $H$  は圧力一定の状況での熱量の意味を持っている。定圧という経路を決めれば  $d'Q$  は全微分になるのである。  
従って、定圧比熱  $C_P$  は  $H$  を用いて簡単に書ける。実際  $H$  を  $(T, P)$  の関数と見れば

$$\begin{aligned}
 d'Q = dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \\
 \therefore C_P &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{6.29}
 \end{aligned}$$

2. エンタルピーをイメージするには、次のような状況を考えるのも良い。



このとき、位置エネルギー  $= mgh = Fh$ 。一方  $PV = PAh = Fh$  であるから、位置エネルギーは  $PV$  で表される。従って、エンタルピーは

$$H = U + PV = \text{気体の内部エネルギー} + \text{おもりの位置エネルギー} \tag{6.30}$$

演習 6.3 エンタルピーに関して次式を証明せよ。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (6.31)$$

解：  $P$  を一つの独立変数にとりたいので、 $U = H - PV$  を用いて、第一法則（プラス第二法則）を次のように書き替える：

$$TdS = dU + PdV = dH - VdP \quad (6.32)$$

$(P, T)$  の関数として見ると

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right) dP \quad (6.33)$$

$dS$  が全微分であることより、

$$\frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right) \right) \quad (6.34)$$

これより容易に

$$0 = -\frac{1}{T^2} \left( \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6.35)$$

これは示したい式に等しい。 //

## 6.3 熱力学関数の自然な変数とルジャンドル変換

前節で、様々な熱力学関数が導入されたが、それらはそれぞれ「自然な独立変数」を持っていた。

□ 重要な特徴：

[1] 熱力学関数  $f$  の微小な変化は、それらの自然な独立変数  $\{X, Y\}$  の微小変化の一次結合で書かれる。

$$dF(V, T) = -SdT - PdV \quad (6.36)$$

$$dG(P, T) = -SdT + VdP \quad (6.37)$$

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad (6.38)$$

$$dH(S, P) = TdS + VdP \quad (6.39)$$

[2]  $f$  が自然な変数の関数  $f(X, Y)$  として与えられた場合には、系の全ての熱力学的性質が完全に決まる。その他の変数の関数として与えられた場合には不十分である。

例:  $U$  が  $(S, V)$  の関数として与えられた場合と  $(T, V)$  の関数として与えられた場合の比較:

(i)  $U = U(S, V)$  が与えられた場合:  $dU = TdS - PdV$  であるから、すでに述べたように

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S, V), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P(S, V) \quad (6.40)$$

となる。

• 従って、 $S, V$  以外の基本変数  $T$  及び  $P$  も  $S, V$  の関数として得られる。

• これらから  $S$  を消去すれば、 $T, P, V$  の間の関係式、すなわち状態方程式が求まる。

•  $U = U(T, V)$  の形も、 $T = T(S, V)$  を解いて、 $S = S(V, T)$  を求めれば、 $U = U(S(V, T), V)$  として求めることができる。

(ii)  $U = U(V, T)$  が与えられた場合: このとき、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (6.41)$$

は無論求まる。しかし、 $P(V, T)$  を求めること(すなわち、状態方程式を求めること)は一般にはできない。実際第一法則より  $dU = TdS - PdV$  であるから、 $S$  を止めないと  $P$  を抜き出すことはできない。 すなわち (6.41) 中の  $dV$  の係数  $(\partial U / \partial V)_T$  は  $-P$  ではない。 $-P$  はあくまでも  $(\partial U / \partial V)_S$  である。

(iii)  $U = U(V, T)$  と共に  $P(V, T)$ (状態方程式) が与えられた場合: この場合には完全な情報が原理的には得られる。

例:  $S(V, T)$  は次のように求めることができる。 $T, V$  を独立変数として見たときの  $S$  の微小な変化は

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left( \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right) dV \right] \quad (6.42)$$

である。 $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ ,  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$  及び  $P(T, V)$  はわかっているから、右辺は完全にわかる。従って、これを (連立偏) 微分方程式として見て解けば  $S(V, T)$  が求まる。この例は非常に明快な形で、 $P(V, T)$  の情報が必要であることを示している。

□ 「自然な独立変数」が存在する理由：

もともとの第一法則と第二法則の形が、特定の変数を変化させたときの法則の形をしているため。

$$d'Q = dU + PdV \leq T^{(e)}dS \quad (6.43)$$

□ 重要な注: 熱力学は何を与えて何を求めるのか：

- 熱力学の扱う「物質」の性質は、状態方程式で特徴付けられる。状態方程式の形はミクロな相互作用に依存するので、熱力学では計算できない。そこでほとんどの場合、熱力学では状態方程式を与える。通常、状態方程式は特別な状態量  $P, V, T$  の間の関係を与える。 $S, U$  等が入るような関係は状態方程式とは呼ばれない。本来の意味では、全ての状態量や熱力学関数は同等であるべきであるが、現実的には制御し易い変数としにくい変数が存在する。
- いずれかの熱力学関数を自然な独立変数の関数として求めることができれば、系の熱力学的性質は完全に記述できるから、それが目標となるが、実際には、直接それを求めるのは難しいので、状態方程式を外から課して情報を補う。
- 熱力学における 方程式 としては、本質的に第一法則と (可逆な場合の) 第二法則しかないと言って良い。これらは併せて、状態量の (変化の) 間の関係式を一つ与える。状態方程式と併せれば関係が二つ与えられる。
- 上記の熱力学法則に現れる量は  $U, S, P, V, T$  の5つである。状態方程式を用いれば、例えば  $U, S, V, T$  にできる。これらの量の変化の関係を与えるのが基本方程式である。このうち容易に測れるのは  $V, T$  であるから、 $U$  または  $S$  を  $V, T$  の関数として求めることが目標となる。しかし、一般には方程式の数が足りないので、何らかの手段で情報を補わなければならない。

状態方程式の形によっては、足りない情報が「数」で済む場合もある。例： $dU(T) = C_V dT$

□ 熱力学関数の間の関係: ルジャンドル (Legendre) 変換 :

これまでに現れた熱力学関数  $U, F, G, H$  は、それぞれ異なる自然な独立変数を持っているが、それらの独立変数はその積がエネルギー (仕事) の次元を持つ共役なペア  $(X, x)$  をなしている。

$$(X, x) = (P, V), (S, T) \quad (6.44)$$

(一般にはこれ以外の共役なペア変数が存在する場合もある。)

このとき、熱力学関数  $A(x, y, z, \dots)$  と、 $x$  をそのペア  $X$  と取り替えた熱力学関数  $B(X, y, z, \dots)$  は、次の Legendre 変換で結ばれている。 $A$  の微小な変化の形は

$$dA(x, y, z, \dots) = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (6.45)$$

ここで、 $A$  の  $(x, X)$  に関する Legendre 変換を次のように定める :

$$B \equiv A - Xx \quad (6.46)$$

すると

$$\begin{aligned} dB &= dA - d(Xx) = Xdx + Ydy + Zdz + \dots - (Xdx + x dX) \\ &= -x dX + Ydy + Zdz + \dots \end{aligned} \quad (6.47)$$

となり  $B$  の自然な独立変数が  $(X, y, z, \dots)$  であることがわかる。

Legendre 変換の適用例:  $U$  から始めて次々と Legendre 変換を行ってみる。まず

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad (6.48)$$

ペア  $(S, T)$  に関する Legendre 変換を行うと Helmholtz の free energy  $F$  を得る :

$$F = U - TS \quad (6.49)$$

$$\Rightarrow dF(T, V) = dU - d(TS) = -SdT - PdV \quad (6.50)$$

これにさらに  $(-P, V)$  に関する Legendre 変換を行えば、Gibbs の free energy  $G$  を得る：

$$G = F - (-P)V = F + PV \quad (6.51)$$

$$\Rightarrow dG(T, P) = dF + d(PV) = -SdT + VdP \quad (6.52)$$

$U$  に対してペア  $(-P, V)$  に関する Legendre 変換を行えば

$$H = U - (-P)V = U + PV \quad (6.53)$$

$$\Rightarrow dH(S, P) = dU + d(PV) = TdS + VdP \quad (6.54)$$

こうして、系統的に自然な独立変数を持った熱力学関数が生成される。

## 6.4 $P, V, T$ 以外の変数がある場合

これまでは、煩雑さを避けるため、 $P, V, T$  のみ考えてきたが、系が他のマクロな変数にも支配される場合がしばしば起こる。

すなわち、熱  $= TdS$  や力学的仕事  $= PdV$  以外の形のエネルギーの出入りがあり得る。

□ 代表的な例：

(1) それ自体が内部エネルギーを持った「粒子」の出入りに伴うエネルギー

$$E_{chem} = \sum_i \mu_i dN_i, \quad i = \text{粒子の種類} \text{のラベル} \quad (6.55)$$

$\mu_i =$  化学ポテンシャル

$N_i =$  粒子数

(2) 粒子が電気または磁気双極子モーメントを持っている場合の電磁的エネルギー

$$E_{mag} = \vec{H} \cdot d\vec{M}, \quad \vec{M} = \text{磁化}, \quad \vec{H} = \text{磁性体内の磁場} \quad (6.56)$$

$$E_{ele} = \vec{E} \cdot d\vec{P}, \quad \vec{P} = \text{分極}, \quad \vec{E} = \text{誘電体内の電場} \quad (6.57)$$

(3) その他の一般的な力と一般の変位

$$E_{general} = X dx, \quad X = \text{一般的な力}, \quad dx = \text{一般的な変位} \quad (6.58)$$

例:  $X =$  バネの張力、 $x =$  バネの伸び

### 6.4.1 バネの熱力学

バネは通常力学の対象として取り上げられるが、実際のマクロな物質からなるバネは熱力学に従う。実験によれば、バネ定数及び復元力は次のように温度に依存する：

$$f = -k(T)x, \quad k(T) = k_0 + k_1T \quad (6.59)$$

これまで扱ってきた気体との対応は

バネの伸び  $x \iff V(\text{体積})$

復元力  $f \iff P(\text{圧力})$

仕事  $f dx \iff PdV$

従って、(6.59) はバネの状態方程式にあたる。但し気体の状態方程式とは非常に異なる形をしている。上記の対応を当てはめてみれば

$$P = -k(T)V \quad (6.60)$$

の形になっている。

以下では  $x$  と  $T$  を制御する記述で考える。

また、定伸び比熱 ( $x$  を止めたときの比熱)  $C_x$  が定数 ( $C_0$  と書く) であるという実験事実を用いる。

バネの内部エネルギー：すでに何度も利用した公式  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$  をバネの場合に焼き直して適用すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x - f = -k_1Tx + (k_0 + k_1T)x = k_0x \quad (6.61)$$

また、定伸び比熱が定数であることから

$$C_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \quad (6.62)$$

従って  $U$  の  $x$  および  $T$  での微分がわかるので、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx = C_0dT + k_0x dx \quad (6.63)$$

積分すると

$$U(x, T) = \frac{1}{2}k_0x^2 + C_0T + \text{const.} \quad (6.64)$$

すなわち、内部エネルギーは、 $T = 0$  のときのポテンシャルエネルギーに温度に比例する項  $C_0T$  を付け加えたものになる。

バネのエントロピー： 内部エネルギーの式を第一及び第二法則に適用すると

$$\begin{aligned} TdS &= dU + f dx = \overbrace{C_0dT + k_0x dx}^{dU} + (-k_0x - k_1Tx) dx \\ &= C_0dT - k_1Tx dx \\ \therefore dS &= C_0 \frac{dT}{T} - k_1x dx \end{aligned} \quad (6.65)$$

これを積分すれば

$$S = C_0 \ln T - \frac{1}{2}k_1x^2 + \text{const.} \quad (6.66)$$

これより、バネをのばすとエントロピーは減少する(すなわち、より秩序だった状態に行く) ことがわかる。断熱状態ではエントロピーは増加するのが自然な方向であるから、バネを伸ばすことはそれに反したプロセスである。

バネの自由エネルギー  $F$ :  $U, S$  が求まったので、 $x, T$  を自然な独立変数とする Helmholtz の自由エネルギー  $F(x, T)$  が求まる。

$$F = U - TS = \frac{1}{2}k_0x^2 + C_0T + \text{const.} - T \left( C_0 \ln T - \frac{1}{2}k_1x^2 + \text{const.} \right)$$

従って

$$F = \frac{1}{2}k(T)x^2 - C_0T \ln T + C_0T + aT + b \quad (6.67)$$

エントロピー弾性の性質： 自由エネルギー  $F = U - TS$  及び  $f = -\partial F / \partial x$  より、等温状態における復元力は

$$f = - \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + T \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = -k_0 x - k_1 T x \quad (6.68)$$

- これより、 $k_1$  という定数はバネをのばしたときのエントロピー変化を特徴付ける量であることがわかる。

## 二種類の復元力の存在

- 温度に依存しない部分： バネを伸ばすと、内部エネルギーは増加するから、それを妨げる向きに復元力が生ずる。これは温度に依存しない。
- 温度に依存する部分： またバネを伸ばすと、エントロピーが減少するので、それを妨げる向きにやはり復元力が生ずる。これは温度に比例する。この性質は「エントロピー弾性」と呼ばれる。温度が高いときは、実はバネの復元力はエントロピー弾性によるものが主になる。

演習 6.4 温度  $T_0$  のバネを断熱状態で  $x$  だけ伸ばした。このときのバネの温度  $T$  を  $x$  の関数として求めよ。

解： これは気体の断熱膨張における  $V$  と  $T$  の関係に相当する。断熱であるから、 $S$  は一定。従って (6.66) より直ちに  $C_0 \ln T = \frac{1}{2} k_1 x^2 + const.$ 。従って

$$T = T_0 \exp \left( \frac{k_1}{2C_0} x^2 \right) \quad T_0 : x = 0 \text{ でのバネの温度} \quad (6.69)$$

従って、断熱状態でバネをのばすと温度が上がる。

## 6.4.2 常磁性体と「断熱消磁」による冷却

一様等方な常磁性体<sup>4</sup>を考える。これに外部磁場  $H$  をかけると磁化  $M$  (単位体積あたりの巨視的な磁気モーメント) が生ずる。このとき  $\chi = \partial M / \partial H$  を磁化率と呼ぶ。

<sup>4</sup> $H = 0$  のとき、 $M = 0$  であるような磁性体。

磁化率は Curie の法則

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad C = \text{const} > 0 \quad \text{または} \quad M = \frac{CH}{T} \quad (6.70)$$

に従うことが知られている。(温度が高いと磁化しにくい。)

- 気体の場合との対応: 外部磁場が系に微小な磁化  $dM$  を生じさせるのに要する仕事は  $HdM$  で与えられる。逆に言えば、このとき系が外部に対してなす仕事は  $-HdM$  であるから、気体との対応は

磁化 $M$	$\longleftrightarrow$	$V$ (体積)
外部磁場 $H$	$\longleftrightarrow$	$-P$ (圧力)
仕事 $-HdM$	$\longleftrightarrow$	$PdV$

- 従って、Curie の法則は気体の状態方程式にあたる。

- 磁化率に対応する量 :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \longleftrightarrow -\frac{\partial V}{\partial P} = \text{圧縮率} \times V \quad (6.71)$$

この系を支配する基本方程式:

$d'Q = TdS = dU - HdM \quad (6.72)$
$M = \frac{CH}{T} \quad \text{状態方程式} \quad (6.73)$

- この状態方程式は、気体の場合に翻訳すると  $P = f(V)T$  型であるから、以前に示したように、内部エネルギーは  $T$  のみの関数になる。すなわち、 $U = U(T)$ 。従って

$$d'Q = TdS = \underbrace{C_M(T)dT}_{dU} - HdM, \quad C_M(T) \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \quad (6.74)$$

この系の性質を、演習形式で調べよう。

演習 6.5 等温変化に対する性質: この物質を温度  $T$  に保ちつつ磁場を  $0 \rightarrow H_0$  として磁化するときを生ずる「磁化熱」を求めよ。

解: 等温であるから、 $dT = 0$ 。第一法則と Curie の法則より、

$$d'Q = -HdM = -\frac{C}{T}HdH \quad (6.75)$$

$$\therefore Q = -\frac{C}{T} \int_0^{H_0} HdH = -\frac{C}{2T}H_0^2 \quad (6.76)$$

これは系が受け取る熱であるから、実際は、 $-Q(> 0)$  だけの熱が系から発生する。

演習 6.6 系のエントロピーを  $H, T$  の関数として求めよ。

解:  $-HdM$  の項の  $M$  は  $H, T$  両方に依るので、まず  $M$  と  $T$  の関数として  $S$  を求めてから、状態方程式を用いて  $H, T$  の式に書き換えるのが良い。

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left( C_M(T)dT - \frac{T}{C}MdM \right) = C_M(T)\frac{dT}{T} - \frac{1}{C}MdM \\ \therefore S &= \int \frac{C_M(T)}{T}dT - \frac{1}{2C}M^2 + const. \\ &= \int \frac{C_M(T)}{T}dT - \frac{C}{2} \left( \frac{H}{T} \right)^2 + const. \end{aligned} \quad (6.77)$$

特に、等温で磁場をかけると、秩序が高い状態になるのでエントロピーは減少する。

演習 6.7 断熱変化に対する性質: 温度  $T_0$  で  $H_0$  の磁場がかかっている状態から、断熱的に磁場を 0 にしたら温度は  $T$  となった。 $T$  を求めよ。但し、この系の内部エネルギーは  $U = aT^4$  ( $a = const > 0$ ) で与えられるものとする。この現象は「断熱消磁」と呼ばれる<sup>5</sup>

解: まず、 $C_M(T) = (\partial U / \partial T)_M = 4aT^3$ 。従って、前問よりエントロ

<sup>5</sup>本質的に断熱膨張で温度が下がるのと同じ原理。

ピーは

$$\begin{aligned} S &= \int 4aT^2 dT - \frac{C}{2} \left( \frac{H}{T} \right)^2 + const. \\ &= \frac{4a}{3} T^3 - \frac{C}{2} \left( \frac{H}{T} \right)^2 + const. \end{aligned} \quad (6.78)$$

断熱であるから、これが一定値をとる。従って ( $T$  は  $H = 0$  の時の温度)

$$\begin{aligned} \frac{4a}{3} T_0^3 - \frac{C}{2} \left( \frac{H_0}{T_0} \right)^2 &= \frac{4a}{3} T^3 \\ \therefore T^3 - T_0^3 &= -\frac{3C}{8a} \left( \frac{H_0}{T_0} \right)^2 \end{aligned} \quad (6.79)$$

従って、断熱状態で消磁すると温度は下がる。