# 統計力学講義 第1回：熱力学の復習と統計力学への導入

### 0.2 教科書と学習資料

**推薦教科書:**

本講義は、以下の教科書に準拠して進めます。

* **教科書**: 阿部 龍蔵 著『熱統計力学』裳華房 (1995/03)
	+ ISBN-10: 4785320605
	+ ISBN-13: 978-4785320607

\* **講義資料ウェブサイト:**

<http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics>



**学習支援ツール:**

1. **AIにより生成した教科書:**
講義の文字起こしとスライドから、AIを用いて生成した教科書（Wordファイル）を修正・編集したものです。
2. **解説音声・動画:**
10分～20分程度のAIによる解説動画も用意しています。
3. **Google NotebookLMの活用:**
講義資料を学習させた専用のAIチャットボットを用意しました。これにより、講義内容に関する質問に対して、講義資料に基づいた回答を得ることができます。一般的な生成AI（ChatGPTなど）に見られる「ハルシネーション（もっともらしい嘘の回答）」のリスクが大幅に低減されるため、自主学習や復習に有効です。
\* **NotebookLMリンク:** <http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/ai/notebooklm.html>

## 1. なぜ統計力学を学ぶのか？ ―材料設計と物性計算―

### 1.1 材料科学における「物性」とは？

材料科学の目標の一つは、物質の様々な性質、すなわち「物性」を理論的に予測し、新しい機能を持つ材料を設計することです。では、物性はどのように計算できるのでしょうか。



その鍵を握るのが**自由エネルギー**です。熱力学的な自由エネルギーが分かれば、原理的にはその物質のあらゆる物性を計算することができます。

物性とは、ある「入力」（例えば電場や応力）に対して、物質がどのように「出力」（例えば電気分極やひずみ）を返すか、その応答の大きさを表す係数と考えることができます。

そして、この係数は**熱力学的エネルギーの微分**として数学的に表現されるのです。例えば、一般化されたギブスの自由エネルギーGは、内部エネルギーU、温度T、エントロピーS、応力σ、ひずみs、電場E、電気変位D、磁場B、磁化Hなどを用いて以下のように書くことができます。

この式から、例えば電気変位Dは、自由エネルギーGを電場Eで偏微分することで得られます。

ここでε\_kjは誘電率、d\_kijは圧電係数であり、これらもまた自由エネルギーの二次微分として求められます。

つまり、**ある物質の熱力学エネルギーを計算できれば、その物質のあらゆる物性を予測できる**ということになります。これは材料設計において極めて強力な指針となります。

### 1.3 熱力学の限界と統計力学の役割

大学の学部初期で学ぶ**熱力学**は、物質の状態を**巨視的（マクロ）**な変数だけを用いて記述する学問体系です。

* **巨視変数**: 温度 T、圧力 P、体積 V、物質量 n\_i、エントロピー Sなど、物質全体として測定可能な量。

熱力学では、これらの変数と自由エネルギーなどの関数を用いて、系の平衡状態や状態変化の方向を議論することができます。しかし、熱力学には大きな限界があります。それは、**現実の物質の自由エネルギーを具体的に計算する方法を与えてくれない**という点です。熱力学は、与えられた物性値（比熱や状態方程式など）を使って変数間の関係を導くことはできますが、その物性値自体がなぜそのような値になるのかを説明することはできません。

### 1.3 統計力学の役割：微視的視点からのアプローチ

この熱力学の限界を乗り越えるのが**統計力学**です。統計力学は、物質を構成する原子や電子といった**微視的（ミクロ）**な要素の状態から出発し、私たちが観測できる**巨視的**な系の熱力学的エネルギーを計算するための理論体系です。

統計力学の主な役割は以下の2点です。

1. **自由エネルギーの微視的表現**: 原子や電子のエネルギー状態など、微視的な情報から出発して、U, H, F, Gといった自由エネルギーを具体的に計算する数式を導出します。これにより、物性の理論計算が可能になります。
2. **熱力学との対応**: 微視的な理論から導かれた自由エネルギーを、T, P, V, Sといった巨視変数で表現し、熱力学の体系と結びつけます。

例えば、系の**内部エネルギー U** は、熱力学では直接計算できませんが、統計力学では、系を構成する全粒子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和として、以下のように原理的に計算できます。

しかし、ここにも困難があります。アボガドロ数（約 6x1023 個）にも及ぶ膨大な数の粒子の運動方程式を一つ一つ正確に解くことは不可能です。そこで、個々の粒子の厳密な運動を追うのではなく、その**統計的な平均**を考えることで、マクロな物理量を導出するというアプローチが必要になります。これが「統計」力学と呼ばれる所以です。

このように、統計力学は、巨視的理論である熱力学と微視的理論である量子力学（あるいは古典力学）の橋渡しをし、材料の物性を理論的に予測するのに必要な物理論なのです。

## 2. 熱力学の復習

統計力学を学ぶ上で、その基礎となる熱力学の概念を正確に理解しておくことが重要です。本章では、熱力学第一法則と第二法則を中心に、熱力学の重要なポイントを復習していきましょう。

### 2.1 熱力学の世界観：巨視的変数と微視的変数

物理学では、系を記述するスケールに応じて、用いる変数が異なります。

**微視的変数 (Microscopic Variables):**
物質を構成する個々の原子や電子の状態を記述する変数です。例えば、各原子の座標 や速度 、電子配置などがこれにあたります。これらは私たちの目で直接見ることはできません。

**巨視的変数 (Macroscopic Variables):**
微視的な詳細には立ち入らず系全体を特徴づける、測定可能な物理量です。経験的に、巨視的な系を一意的に区別するためには、**温度 ()**、**圧力 ()**、**体積 ()**、**物質量 ()** の4種類の巨視変数があればいいことがわかっています（電場や磁場などは扱わないものとします）。熱力学では、これらの巨視的変数のみを用いて系を記述します。

### 2.2 なぜ熱力学は難解に感じられるのか？

熱力学がわかりにくいと感じる理由として、以下の点が考えられます。

* **抽象的な概念の登場:** エントロピー () や自由エネルギー (,) など、高校までの物理では現れなかった新しい概念が登場します。これらは直感的に理解しにくく、言葉による説明も難しいことが、理解を妨げる一因です。
* **平衡状態と非平衡状態:** 熱力学は、基本的に**「平衡状態」**を扱う学問です。しかし、現実の現象が平衡状態にあるのか、非平衡状態なのかを区別するのが難しい場合があります。
* **偏微分の多用:** 熱力学的な関係式を導出する過程で、多くの偏微分計算が必要となります。どの変数を固定し、どの変数で微分するのかという数学的な操作が、物理的なイメージと結びつきにくいことがあります。
* **具体的な計算手段の欠如:** 前述の通り、熱力学は物性値の間の関係式を与えますが、例えば「水の自由エネルギーはいくつか」といった具体的な値を計算する手段を提供しません。そのため、具体的な問題を解くイメージが湧きにくいのです。

これらの困難を乗り越える鍵もまた、統計力学にあります。統計力学は、エントロピーや自由エネルギーといった抽象的な量に、原子や分子の状態という微視的な描像を与えてくれるのです。

### 2.3 熱力学の公理：揺るぎない理論体系

熱力学は難解な側面を持つ一方で、その理論体系は非常に強固で美しいものです。アルベルト・アインシュタインは、熱力学について次のように述べたと言われています。

「熱力学は、その基本概念が適用される範囲内において、決して覆されることのない唯一の物理理論であると私は確信している。」

— Albert Einstein

これは、ニュートン力学が相対性理論や量子力学によってその適用範囲が限定されたのとは対照的です。なぜ熱力学はこれほどまでに普遍的なのでしょうか。それは、熱力学がいくつかの基本的な**「公理」**（証明はできないが、理論の出発点として仮定される前提）の上に、数学的に完全に自己完結した形で構築されているからです。

**【熱力学における公理（法則）】**

* **熱力学第零法則（温度の存在）:** 物体Aと物体Bが熱平衡にあり、物体Bと物体Cが熱平衡にあるならば、物体Aと物体Cも熱平衡にある。これは「温度」という共通の指標が存在することを保証します。
* **熱力学第一法則（エネルギー保存の法則）:** ある系（孤立系）の内部エネルギーは一定に保たれる。系の内部エネルギーの変化は、系に加えられた熱と仕事の和に等しい。
* **熱力学第二法則（エントロピー増大の法則）:** 孤立系において、自発的な変化は常にエントロピーが増大する方向に起こる。
* **熱力学第三法則（エントロピーの基準点）:** 絶対零度（0 K）において、完全な結晶のエントロピーはゼロになる。これにより、エントロピーの絶対値を定義できます。

これらの法則が成り立つ限り、そこから導かれる熱力学の数学的体系の結論はすべて論理的に正しいと言えます。熱力学の問題を解くということは、与えられた状況に対して、これらの法則を正しく適用し、数学的な手続きを追うことに他なりません。

### 2.4 温度と熱

#### 温度の定義の歴史

私たちが日常的に使う「温度」は、どのように定義されてきたのでしょうか。

1. **感覚的な尺度:** 元々は「熱い」「冷たい」という感覚的なものを定量化するために導入されました。
2. **経験的な定義（摂氏・華氏）:**

**摂氏温度（℃）**: 水の凝固点0℃と沸点100℃と定点と定義し、その間を100等分したものです。

**華氏温度（℉）**: 生活に身近な温度（ある寒い日の気温や人の体温など）を定点として表現したもので、摂氏とは C = (5/9)(F - 32) の関係があります。

これらの定義では、2つの定点を決めた後、その間を「何かの物理量の変化が温度に比例する」と仮定して目盛りを刻みます。初期の温度計では、空気やアルコール、近年では水銀や代替液体の**熱膨張**が利用されました。現在では、電気抵抗の温度依存性や熱起電圧などを利用した電子温度計や、黒体輻射の理論を利用した放射温度計などが用いられています。

**物理的な定義（絶対温度）:**
シャルルの法則

から、気体の温度を下げていくと、摂氏 で体積がゼロになること、これ以下の温度は存在しない**「絶対零度」**の存在を示唆されました。このことから温度を新たな原点（0 K）で定義しなおしたのが絶対温度（ケルビン、K）です。

この絶対温度を用いると、熱力学第二法則におけるエントロピーの定義が S = Q / T という非常にシンプルな形で書けるようになります。

1. **【歴史コラム】単位の再定義** 2019年、国際単位系（SI）の定義が大きく改定されました。それまで「水の三重点の温度の1/273.16」と定義されていたケルビンは、「**ボルツマン定数 k\_B を 1.380649 × 10^-23 J/K とする**」ことによって定義されるようになりました。これにより、温度の定義が特定の物質（水）の性質から解放され、より普遍的な物理定数に基づいたものになりました。同様に、質量（kg）はプランク定数 h、電流（A）は電気素量 e を基準に再定義され、物理法則の根幹をなす定数に基づく体系へと移行しました。
**現代の温度の定義（ボルツマン定数に基づく定義）:** 2019年の国際単位系（SI）の改定により、温度の定義はさらに厳密になりました。現在、温度（ケルビン）は、物理学の基本定数である**ボルツマン定数**  の値を正確に定めることによって定義されています。
* この定義に基づき、理想気体の状態方程式 () や黒体輻射の法則などを利用して、極めて高い精度で絶対温度が測定されます。これにより、測定技術に依存しない、普遍的な温度の定義が確立されたのです。

#### 熱の正体

温度差のある物体を接触させると、高温の物体から低温の物体へ何かが移動し、やがて同じ温度になります。この際に移動する「なにか」を熱と呼びます。かつては「熱素（カロリック）」という物質が移動すると考えられていましたが、19世紀のジュールの実験によって、熱がエネルギーの一形態であることが証明されました。

**ジュールの実験:**

出典: http://wakariyasui.sakura.ne.jp

ジュールの実験では、おもりを落下させて羽根車を回し、水の温度を上昇させました。この結果、力学的仕事 W と発生する熱量 Q の間には、常に一定の比例関係があることが見出されました。

この比例定数 J は**熱の仕事当量**と呼ばれ、約 4.19 J/cal です。

この発見は、**熱がエネルギーの一形態**であり、力学的エネルギーと相互に変換可能であることを意味します。これにより、力学的エネルギーと熱エネルギーを統一的に扱う**エネルギー保存則（熱力学第一法則）**が確立されました。この法則は後に、電気エネルギー、電磁場エネルギー、さらにはアインシュタインの特殊相対性理論による質量エネルギー () までも含む、現代物理学における最も基本的な保存則の一つと極めて普遍的な物理法則へと拡張されていきます。

**【発展】ネーターの定理と保存則** なぜエネルギーは保存するのでしょうか？この問いに対する深い洞察を与えたのが、数学者エミー・ネーターが1915年に発表した**ネーターの定理**です。この定理は、「**物理法則に対称性があれば、それに対応する保存則が存在する**」ことを示しています。

* **時間並進対称性**（いつ実験しても物理法則は同じ） → **エネルギー保存則**
* **空間並進対称性**（どこで実験しても物理法則は同じ） → **運動量保存則**
* **回転対称性**（どの向きで実験しても物理法則は同じ） → **角運動量保存則**

このように、エネルギー保存則は、私たちの宇宙の時間が一様であるという、より根源的な性質の現れであると理解されています。

### 2.5 熱力学第一法則と内部エネルギー

熱力学では、考察の対象となる物質や空間を**系（system）**と呼びます。系に対して、外部の接触している系から熱 Q を加えたり、仕事 W をしたりすることができます。系にを加え、仕事を行ったとき、そのエネルギーは系の内部に蓄えられてエネルギー保存則を満たすと考え、この、系が内部に持つエネルギーを**内部エネルギー**  と呼びます。

**熱力学第一法則**は、系の内部エネルギーの変化 ΔU が、系が外部から得た熱 Q と仕事 W の和に等しい、というエネルギー保存則を表します。

ここでは系の初期状態、は終状態の内部エネルギーです。また、符号はは、系に加えられる向きを正とし、以下の通りです。

 \* W > 0: 系が外部から仕事を**される**（例：気体が圧縮される）

\* W < 0: 系が外部へ仕事を**する**（例：気体が膨張する）

\* Q > 0: 系が外部から熱を**吸収する**（吸熱）

\* Q < 0: 系が外部へ熱を**放出する**（発熱）

熱力学では内部エネルギーの具体的・微視的な中身には立ち入りませんが、統計力学により、は**系を構成するすべての原子・分子の運動エネルギーと、それらの間に働くポテンシャルエネルギーの総和**  (厳密には原子内部の電子のエネルギーなども考慮) として、具体的に計算することができます。

この微視的な視点が、熱力学の概念に具体的な物理的イメージを与えてくれるのです。

### 状態量と状態方程式

熱力学的な系の平衡状態は、経験的に、4種類の巨視的な**状態変数**、**物質量 ni、温度 T、圧力 P、体積 V** によって一意的に定まることがわかっています（電場、地場などは考慮しないこととします）。しかし、これらの変数はすべてが独立ではありません。これらの変数の間に成り立つ関係式、すなわち**状態方程式 g(ni, T, P, V) = 0** が物質固有の関係（物性）として存在するため、独立な変数は3つ（ni を固定すれば2つ）になります。

状態変数には、系の大きさに比例する**示量変数**と、系の大きさに依存しない**示強変数**の区別があります。

 \* **示量変数（示量性量）**:
体積 V、エントロピー S、物質量 ni、内部エネルギー U など。

\* **示強変数（示強性量）**:
温度 T、圧力 P、化学ポテンシャル μ など。

多くの場合、示量変数と示強変数にはペア（共役な変数）が存在し、その積はエネルギーの次元を持ちます（例：P と V、T と S）。

#### 2.4.1 理想気体の状態方程式

最も単純な状態方程式が、**理想気体の状態方程式**です。

ここで R は気体定数（8.31 J/(mol·K)）です。この式は、気体分子自身の体積や、分子間に働く相互作用（分子間力）を無視した理想的なモデルに対応します。このため、理想気体の内部エネルギー U は温度 T のみの関数となり、体積 V や圧力 P には依存しません。

#### 2.4.2 実在気体の状態方程式：ファンデルワールスの式

実際の気体（実在気体）では、分子の大きさと分子間力の影響を無視できません。これを考慮に入れたのが、**ファンデルワールスの状態方程式**です。

この式は理想気体の式を以下のように補正した、より現実に近い状態方程式です。

\* **排除体積効果（項 nb）**: 分子自身の体積 b の分だけ、分子が動き回れる実効的な体積が減少する効果。

\* **分子間引力効果（項 an2/V2）**: 分子間に引力が働くため、壁に衝突する分子の勢いが弱まり、観測される圧力 P が理想気体の場合よりも a/V2 の分だけ低くなる効果。

この方程式は、気体の液化や、液体と気体が共存する相転移の振る舞いを定性的に説明することができます。特定の温度（臨界温度 Tc）以下では、P-V図において圧力が体積の増加と共になぜか増加する非物理的な領域が現れます。自由えねるいぎーを計算すると、この領域では相分離が起こり、気相と液相が一定の圧力（蒸気圧）で共存する状態が平衡状態であることがわかります。これは実際の系の気液平衡状態（相転移境界）に対応します。

以下に、pythonプログラムvdw-gas.pyで計算した結果を示します。上式のパラメータa,bは臨界温度、臨界圧力、臨界体積と

 **,**

の関係があります。



|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Tc / K** | **pc / Pa** | **Vc [m3mol-1]** | **a [Pa･m6mol-2]** | **b [m3mol-1]** |
| **空気** | 132.5 | 3.77E+06 | 8.81E-05 | 1.35E-01 | 3.66E-05 |
| **He** | 5.201 | 2.27E+05 | 5.75E-05 | 3.45E-03 | 2.38E-05 |
| **H2** | 33.2 | 1.32E+06 | 6.38E-05 | 2.48E-02 | 2.67E-05 |
| **N2** | 126.2 | 3.40E+06 | 8.92E-05 | 1.41E-01 | 3.92E-05 |
| **O2** | 154.58 | 5.04E+06 | 7.34E-05 | 1.38E-01 | 3.19E-05 |
| **CO2** | 304.21 | 7.38E+06 | 9.44E-05 | 3.65E-01 | 4.28E-05 |
| **H2O** | 647.3 | 2.21E+07 | 5.71E-05 | 5.53E-01 | 3.30E-05 |

**状態量（状態関数）:** 系の状態が決まれば一意に定まる物理量のことです。内部エネルギーや、後述するエントロピー、ヘルムホルツエネルギー、ギブスエネルギーなどがこれにあたります。状態量は、その状態に至るまでの**履歴（過程）に依存しません**。 一方、仕事や熱は、同じ始状態と終状態であっても、その間の過程によって値が変わるため、状態量ではありません。

### 平衡の3条件

**熱力学的平衡とは、**2つの系が接触していて、それ以上マクロな状態変化が起こらない状態を指します。平衡は、以下の3つの条件が同時に満たされたときに成立します。

1. **熱的平衡:** 温度が等しい ()
2. **力学的平衡:** 圧力が等しい ()
3. **化学的平衡:** 化学ポテンシャルが等しい ()

### 2.5 過程の分類：可逆過程と不可逆過程

熱力学では、ある平衡状態から別の平衡状態への変化を**過程**と呼びます。過程は、その性質によって以下のように分類されます。

* **可逆過程**: ある過程を実行した後、外部環境に何の変化も残さずに、系と環境の両方を完全に元の状態に戻すことができる過程。ビデオを逆再生したときに現実的に起こりえる現象、つまり、摩擦や拡散などの散逸がない場合に実現します。
* **不可逆過程**: 一度進行すると、外部環境に何らかの変化を残さずに元の状態に戻すことができない過程。ビデオを逆再生したときに物理的に起こりえない現象は不可逆過程です。また、現実世界で起こるすべての自発的な変化（例：熱伝導、インクの拡散、摩擦）は不可逆過程です。



可逆か不可逆かの判断が難しいことがありますが、熱力学第二法則における**エントロピー変化**を計算することで明確になります。孤立系全体のエントロピー変化 ΔStotal がゼロであれば可逆過程、正であれば不可逆過程です。

**準静的過程**: 系の状態変化が無限にゆっくりと進み、そのすべての瞬間において系が熱力学的平衡状態にあるとみなせる理想的な過程。この過程では、常に系の内圧と外圧、内温と外温が釣り合いながら変化しています。エネルギー散逸が無い場合は、エントロピー変化が無い可逆過程であると考えます。

次のようにピストンを準静的に移動させたときには

とあらわされます。



### 2.8 エントロピーと熱力学第二法則

熱力学第一法則（エネルギー保存則）は、変化の「可能性」については述べますが、変化が「どちらの方向に」自発的に進むのかについては何も教えてくれません。私たちは、例えば、熱は常に高温から低温に移動し、インクを水中に落とすと拡散して混ざる一方、混ざったインクが自然に分離することはないことを経験的に知っていますが、熱力学第一法則だけでは、それらがなぜか、それらの**変化の方向**を説明できません。この方向性を司るのが**熱力学第二法則**です。

第二法則は、いくつかの同等な表現があります。

* **クラウジウスの原理**: 熱は、他に何の変化も残さずに、低温の物体から高温の物体へ自発的に移動することはない。
* **トムソンの原理（ケルビンの原理）**: 熱を完全に仕事に変換するようなサイクル（第二種永久機関）は不可能である。

これらの経験則を数学的に表現するために導入された状態量が**エントロピー S** です。エントロピーは、系の「乱雑さ」や「無秩序さ」の度合いを表す量と解釈されます。

可逆過程において、系が温度 T の熱源から微小な熱量 δQ を吸収するときのエンタルピー変化 dS は、

と定義されます。δQ/T という量が、変化の経路によらず始状態と終状態だけで決まる状態量 S の微分を与えることが、**カルノーサイクル**の解析から証明されます。

一方、不可逆過程を含めると、クラウジウスの不等式が成り立ちます。

等号は可逆過程の場合、不等号は不可逆過程の場合に対応します。

特に、外部との熱のやり取りがない断熱系（δQ = 0）を考えると、dS ≥ 0 となります。これは、断熱系（特に孤立系）において、自発的な変化はエントロピーが増大する方向にしか起こらないことを意味します。これが熱力学第二法則であり、「**孤立系のエントロピーは増大する**」と表現されます。

等号は可逆過程の場合に、不等号は不可逆過程（自発変化）の場合に成り立ちます。

エントロピーはしばしば「乱雑さの度合い」と説明されます。統計力学の立場からは、エントロピーは**系が取りうる微視的状態の数**  と関連付けられます（**ボルツマンの原理**）。

系がより多くの微視的状態を取りうる（＝より乱雑な）状態ほど、エントロピーは高くなります。自発的な変化は、より確率の高い（＝取りうる状態の数が多い）状態へ向かう、というわけです

**【コラム】エントロピーと時間の矢** 私たちの経験する時間は、過去から未来へと一方向にしか流れません。しかし、ニュートンの運動方程式 F = ma のような基本的な物理法則は、時間 t を -t に置き換えても成立する「時間反転対称性」を持っています。では、なぜ現実世界には時間の方向があるのでしょうか？ その答えがエントロピー増大則です。宇宙全体という最大の孤立系でエントロピーが増大し続ける限り、宇宙はより「乱雑な」状態へと不可逆的に変化していきます。この不可逆性が、私たちが認識する「時間の矢」を生み出していると考えられています。ただし、これはあくまでも時間の方向だけに関するものであり、物理方程式が扱う時間とは性質が異なるものです。以下に、歴史的に時間の概念がどう変わったかを整理しておきます。

古代の時間:
　１年のうちどの季節にいるかを把握し、農耕（大河の氾濫など含む）に利用
　自然現象（太陽＝＞１年、月＝＞12か月・30日) により定義される
　地域、季節によって時間は異なる。支配者は時間を支配する

絶対時間 (ニュートン): 物理的時間の始まり
　力学（の運動方程式）を支配する時間概念。万人に共通

相対的時間 (アインシュタイン): 相対性理論における物理的時間。現代の標準。物理的時間は、観測者に対する運動 (速度) や重力 (座標系) によって異なり、 座標変換により時間と空間は相互に変換される。

### 2.9 自由エネルギーと平衡条件

熱力学第二法則は「宇宙全体（あるいは孤立系全体）のエントロピー」で記述されるため、目の前の実験系だけを考えている際には扱いにくいことがあります。そこで、私たちが興味のある**「系」の内部の変数だけ**で、自発変化の方向や平衡条件を判断できる便利な状態関数が導入されました。それが**自由エネルギー**です。

注: IUPACでは自由エネルギーという呼び方は推奨していません。かつては下記のFやGはヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギーと呼ばれていましたが、それぞれ、ヘルムホルツエネルギー、ギブスエネルギーと呼ぶのが正式です。

#### 2.7.1 **ヘルムホルツエネルギー (定温・定積条件で用いる)**

温度 T と体積 V が一定に保たれた（定温・定積）系を考えます。このとき、エントロピー増大則 ΔStotal ≥ 0 を系の変数だけで書き直すと、以下の不等式が導かれます。

ここで新しく定義された状態量 F = U - TS を**ヘルムホルツエネルギー**と呼びます。この式は、**定温・定積の条件下では、 F が減少する方向に自発変化が起こり、F が極小値をとるときに系は平衡状態に達する**ことを意味します。

#### 2.7.2 **ギブスエネルギー (定温・定圧条件で用いる)**

化学反応や相転移など、多くの現象は温度 T と圧力 P が一定（定温・定圧）の条件下で起こります。この場合、同様にエントロピー増大則を書き換えると、

となります。ここで G = U + PV - TS = H - TS（H = U + PV はエンタルピー）を**ギブスエネルギー**と呼びます。**定温・定圧の条件下では、G が減少する方向に自発変化が起こり、G が極小値をとるときに系は平衡状態に達します**。

現実の測定や材料を扱う状況では、定温・低圧条件であることが多いため、材料科学において最もよく使われるのが、このギブスエネルギーです。

F やGは、系が外部に行うことができる仕事の最大値に相当し、TS の項は熱として散逸し、有効な仕事には使えない「束縛エネルギー」に相当します。したがって、自由エネルギーは、その名の通り、系が外部に対して行える**「有効な（自由な）仕事の最大値」**を表す重要な物理量です。

これらの異なるエネルギー（）は、数学的には**ルジャンドル変換**によって相互に変換可能です。これにより、扱う問題の束縛条件（定積、定圧など）に応じて、最も計算しやすいエネルギー関数を選択することができます。

### 2.10 化学ポテンシャル：粒子数が変化する系

これまでの議論は、系の物質量が変化しない「閉鎖系」を対象としていました。しかし、化学反応や相分離のように、構成粒子の数や種類が変化する「開放系」を扱うためには、熱力学の枠組みを拡張する必要があります。

そこで導入されるのが**化学ポテンシャル μ** です。化学ポテンシャル μj は、「他の変数を一定に保ったまま、成分 j の粒子を1モルだけ系に加えたときのギブスエネルギーの増加分」と定義されます。

これは、物質が移動する際の「ポテンシャル（駆動力）」と考えることができます。以下に説明するように、物質は、**化学ポテンシャルが高い状態から低い状態へ**と自発的に移動します。

化学ポテンシャルを導入すると、内部エネルギー U の全微分は以下のように拡張されます。

異なる部分系 A と B の間で粒子の移動が可能な場合を考えると、エントロピー増大則から、**粒子は化学ポテンシャルが高い方から低い方へと移動する**ことが導かれます。そして、μA = μB となったときに、粒子の正味の移動が止まり、**化学的平衡**が達成されます。そして、複数の相や系が接触して平衡状態にあるとき、それぞれの物質の化学ポテンシャルは互いに等しくなります。これが、前述した平衡の三条件のうちの「化学的平衡」です。

**まとめ： 状状態変数: マクロな系の状態を指定する変数。**

　 *ni*, *T,* *P, V*これら 4種の状態変数のうち自由に変えられるのは 3種 だけ

　物質ごとに、*g*(*ni*, *T*, *P*, *V*) = 0 の制約がある: 状態方程式

状態量: 系の状態を表す物理量。*U*, *S*, *H*, *F*, *G* など
・ 平衡状態では、状態変数の一意的関数 *f*(*ni*, *T*, *P*, *V*)

　　　　　　　　　　　　　　　　(履歴に依存しない)

 ⬄ *W*, *Q* などは履歴に依存するので状態量ではない態変数、状態量

**自由エネルギー:**

* 平衡状態を決める (Δ*G* = 0)
* 状態変化の方向を決める (Δ*G* < 0)
* –Δ*G* は系外へ行える最大仕事を与える

・ 状態変数の束縛条件により、異なる自由エネルギーが対応する

* *V*, *Q* 一定 (定積・断熱) : 内部エネルギー *U*
* *P*, *Q* 一定 (定圧・断熱) : エンタルピー *H* = *U* + *PV*
* *V*, *T* 一定 (定積・定温) : Helmholtzエネルギー *F* = *U* – *TS*
* *P*, *T* 一定 (定圧・定温) : Gibbsエネルギー *G* = *U* + *PV* – *TS*
* *P*, *T, μ* 一定 (定圧・定温・*N*可変): ゼロポテンシャル *G\** = *G* + *μN*

など

どの自由エネルギーを使っても、問題は解ける (Legendre変換)が、対象の問題を解きやすい自由エネルギーを選べばいいことになります。

以上が、熱力学の重要な概念の復習です。これらの概念が、次週以降、統計力学の微視的な視点からどのように再解釈され、具体的な計算と結びついていくのかを学んでいきましょう。

### 本日の課題

**課題:** ルジャンドル変換と自由エネルギーの関係について、調べて説明してください。

## 第3章 補足資料：熱力学の数学的構造

### 3.1 ルジャンドル変換と熱力学関数

熱力学では、内部エネルギー U、エンタルピー H、ヘルムホルツエネルギー F、ギブスエネルギー G といった、よく似たエネルギー関数が登場します。これらは、なぜ複数必要で、互いにどのような関係にあるのでしょうか。その数学的背景にあるのが**ルジャンドル変換**です。

熱力学第一法則と第二法則を組み合わせると、内部エネルギー U の微小変化は次のように書けます。

この式は、U がエントロピー S と体積 V を自然な独立変数とする関数 U(S, V) であることを示しています。また、偏微分の関係から、

が成り立ちます。

しかし、実験的にはエントロピー S よりも温度 T の方が制御しやすいため、独立変数を S から T に変換したくなります。このような「ある変数を、その変数による微分（共役な変数）に置き換える」操作がルジャンドル変換です。

U(S, V) から独立変数 S をその共役変数 T に変換するには、新しい関数 F を以下のように定義します。

これはまさにヘルムホルツの自由エネルギーの定義式です。この F の全微分を計算すると、

となり、F が温度 T と体積 V を自然な独立変数とする関数 F(T, V) であることがわかります。

同様に、

\* U(S, V) の独立変数 V を -P に変換 → エンタルピー H(S, P) = U - V(-P) = U + PV

\* H(S, P) の独立変数 S を T に変換 → ギブスエネルギー G(T, P) = H - ST

となります。このように、4つの主要な熱力学関数 U, H, F, G は、互いにルジャンドル変換で結びついており、どの独立変数の組（(S, V), (S, P), (T, V), (T, P)）で系を記述するのが便利か、という物理的な要請に応じて使い分けられるのです。

 *U*(*S*, *V*): d*U* =*T*d*S* – *p*d*V*, *H*(*S*, *p*): d*H* =*T*d*S* + *V*d*p*

 *F*(*T*, *V*): d*F* = –*S*d*T* – *p*d*V*, *G*(*T*, *p*): d*G* = –*S*d*T* + *V*d*p*

　これらの関係から、以下のマクスウェルの関係式(Maxwell relationship)が導かれます。

 , , , 

 , , , 

, , , 

　これらの数式を覚えるのは大変ですが以下のような図を使うと便利です。



* 昔の教科書に多く使われていた内部エネルギーの記号 E とヘルムホルツエネルギーの記号 F を使うと、簡単な規則で覚えることができる。

 ・ 中央のエネルギー関数は、第2象限から時計回りにアルファベット順 (E, F, G, H) に並べる。

 ・ 共役な状態変数 S-T と p-V で横軸、縦軸を描き、始点にはマイナスをつける (–S, –p) 。

　例えば上の図の、E から始まり、左の変数から E側の V を通り、右の変数に移る矢印に着目し、E => -S => V => T の順序で (dE/dS)v = T と覚えます (偏微分に関係する部分の符号を無視することに注意)。つまり、以下の関係があります。

1. 始点: 微分の分子
2. 2点目: 微分の分母
3. 2点目: 固定変数 (不記号は無視)
4. 終点: 右辺の値 (負記号を残す)

　符号の取り方に注意が必要ですが、以下の場合



には、E から始まり、上の変数から E側の -S を通り、下の変数に移っているので、E => V => -S => -p の順序で (dE/dV)S = -p とわかります (偏微分に関係する部分の符号を無視することに注意)。

### 3.2 準静的断熱過程とポアソンの法則

外部との熱のやり取りがない（δQ = 0）準静的過程を**準静的断熱過程**と呼びます。このとき、エントロピーの定義 dS = δQrev/T から dS = 0 となり、**断熱可逆過程は等エントロピー過程**でもあります。

理想気体の準静的断熱変化を考えます。熱力学第一法則 dU = δW = -PdV と、理想気体の内部エネルギーが dU = nC\_v dT（C\_v は定積モル比熱）で与えられることから、

ここで理想気体の状態方程式 P = nRT/V を代入すると、

変数を分離して整理すると、

ここで、理想気体におけるマイヤーの関係式 Cp – Cv = R と比熱比 γ = Cp/Cv を用いると、Cv/R = 1/(γ-1) となります。

この微分方程式を積分すると、

したがって、

が導かれます。さらに状態方程式を用いて T や V を消去することで、以下の関係式（**ポアソンの法則**）も得られます。

これらの式は、気体を断熱的に圧縮すると温度が上がり、断熱的に膨張させると温度が下がる（例：スプレー缶を使うと冷たくなる）現象を定量的に記述します。

　一方、熱の出入りの無い系において, 気体分子の移動できる体積のみが急激に広がるような現象は準静的な仮定ではありません。例えば、系Aに粒子が入っており、真空の系Bと接触している場合を考えます。系AとBのを仕切っていたコックを開いて, 粒子が自由に行き来できるようにすると、系Aの粒子は急激に系Bに移動しますが、系Bは真空なので系Aの粒子が系Bに移動する時には仕事をしません。つまり、 W = 0です。断熱条件により、 Q = 0、熱力学第1法則より dU = 0なので、温度は変化しません。そのため、断熱自由傍聴では**ポアソンの法則** は成立しません。

### 3.3 カルノーサイクルと熱効率

**カルノーサイクル**は、フランスの物理学者サディ・カルノーが考案した、最も効率の良い理想的な熱機関の動作サイクルです。これは、以下の4つの可逆過程から構成されます。



1. **等温膨張 (A→B)**: 高温熱源（温度 T1）に接しながら、気体がゆっくり膨張する。気体は熱 Q1 を吸収し、外部に仕事をする。
2. **断熱膨張 (B→C)**: 熱源から離し、断熱された状態でさらに膨張する。気体は外部に仕事をすることで内部エネルギーを消費し、温度が T2 まで下がる。
3. **等温圧縮 (C→D)**: 低温熱源（温度 T2）に接しながら、気体をゆっくり圧縮する。気体は熱 Q2 を放出し、外部から仕事をされる。
4. **断熱圧縮 (D→A)**: 熱源から離し、断熱された状態でさらに圧縮する。外部から仕事をされることで内部エネルギーが増加し、温度・体積・圧力が元の状態Aに戻る。

それぞれの過程では以下の式が成立しています。

1 → 2: **等温膨張**
　 (1.46)
　**気体は高温熱源から *Q*1 の熱量をうけとる**

2 → 3: **断熱膨張**

3 → 4: **等温圧縮** (1.48)
　**気体は低温熱源へ|*Q*2| = -*Q*2 の熱量を放出**

4 → 1: **断熱圧縮**  　=>

このサイクルが１周すると、始状態も終状態も同じなので

が成立します。つまり、気体が外部にした正味の仕事 -W は、吸収した熱 Q1 と放出した熱 |Q2| の差に等しく(-W = Q1 - |Q2| = Q1 + Q2)、また、 となります。

熱機関の**熱効率 η** は、投入した熱エネルギー Q1 のうち、どれだけを有効な仕事 -W に変換できたかの割合で定義されます。

理想気体について各過程の熱と仕事を計算すると、この効率は熱源の温度だけで決まることが示されます。

これは、**いかなる熱機関の効率も、同じ温度の熱源間で動作するカルノーサイクルの効率を超えることはできない**という、熱力学第二法則の重要な帰結です（**カルノーの定理**）。この式は、効率を上げるには高温熱源の温度 T1 を高く、低温熱源の温度 T2 を低くすればよいことを示しており、実際のエンジン設計の指導原理となっています。

また、カルノーサイクルが可逆過程であることから、

という関係（クラウジウスの等式）が成り立ちます。これが、より一般的な過程におけるエントロピーの定義へとつながっていくのです。