

第 1 章

極めて多くの原子・分子からなる物質の体系では、一定の環境や拘束の下で十分長い時間が経過すると、熱平衡状態が実現する。熱平衡状態は、温度、圧力、体積、物質質量（モル数）など、少数の巨視的な物理量によって記述できる。

熱力学的な系

1.1 熱平衡状態

我々の身近に存在する物質は、無数の原子・分子から構成されている。例えば、0.012 kg の炭素 ^{12}C には、 6.02×10^{23} 個の炭素原子が含まれている。この個数は物質質量の単位、mol (モル)、を定め、アボガドロ定数 N_A とよばれる。

$$N_A = 6.02214179 (30) \times 10^{23} / \text{mol} \quad (1.1)$$

アボガドロ定数 N_A と同程度の数の原子・分子から構成されている物質の体系を巨視的 (マクロスコピック) な系という。

巨視的な系を記述する物理量は、我々に身近なスケールで測ることができる。例えば、地表をとりまく大気の圧力は、高さ 760 mm の水銀柱の圧力と釣り合う。水銀の密度は 13.6 g/cm^3 であるから、これより、大気圧は、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa} (= \text{N/m}^2)$ となる¹⁾。この大気圧の下で、水が凝固して氷になる温度は 0°C 、沸騰して水蒸気になる温度は 100°C である²⁾。また、

1) 1 cm^2 の地平面には、 $13.6 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^3 \times 76.0 \text{ cm}^3 \times 9.80 \text{ m/s}^2 = 10.13 \text{ N}$ の力が働いていることになる。これより $1.013 \times 10^5 \text{ Pa} (= \text{N/m}^2) = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$ 。

2) 液体が凝固する温度を凝固点、沸騰する温度を沸点という。固体が融解する温度は融点という。融点は凝固点と同じ。

1気圧、0℃において、1molの空気が占める体積は22.4L(リットル) = 0.0224 m³となる。これらの、温度、圧力、体積、物質質量(モル数)などの物理量は、巨視的な装置を用いて測定されることから、巨視的な物理量といえることができる。

巨視的な系には著しい性質がある。すなわち、『巨視的な系は、一定の環境や拘束の下で十分長い時間が経過すると、系の物理的な性質がそれ以上変化しない状態に達し、温度、圧力、体積、物質質量(モル数)など、巨視的な装置で測定されるごく少数の物理量によって記述することができる』

この巨視的な系が示す状態を**熱平衡状態**という。また、熱平衡状態に応じて値が定まる巨視的な物理量を**状態量**という。

熱力学の考察の対象、すなわち、熱力学的な系は、このような巨視的な物質の体系である。原子・分子から構成されている物質の体系の性質は、あくまで、個々の原子や分子の性質や運動法則に基づいて、さらに、極めて多数の原子・分子の集合が示す特性から、理解することができると考えられる。このような視点を微視的(ミクロスコピック)という³⁾。一方、熱力学では、巨視的な物質の体系が示す熱平衡状態という著しい性質に基づいて、系の性質を、巨視的な物理量のみを用いて記述し、巨視的な階層における物理法則を確立していく。このような視点を巨視的(マクロスコピック)という。

熱平衡状態の例をいくつか見てみよう。

例1.1 熱平衡

発泡スチロールで覆われた銅製容器の中の水に、熱した銅貨を入れ、静かに攪拌する。容器の中の物質系は、銅貨、水、水蒸気と空気⁴⁾、の3つの均質な部分系からなる。銅貨と水は直接接触していて、熱のやり取りができる。やがて、銅貨と水の温度は、互いに等しい、一定の値になる。このとき、系は熱平衡状態に達している。熱平衡に達するまでの銅貨と水の温度変化は、図1.2のようになる。

3) 統計力学、量子統計力学は、微視的(ミクロスコピック)な視点をとる。

4) 水蒸気を含まない、乾燥した空気をさす。

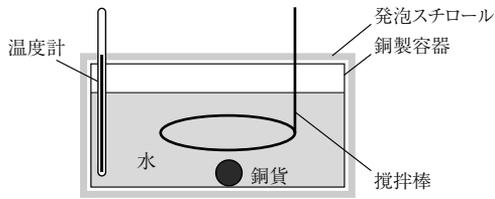


図1.1 熱平衡

容器の中で、銅貨を水から取り出しても、銅貨の温度は水と同じままである。再び銅貨を水に入れても温度変化はおこらない。

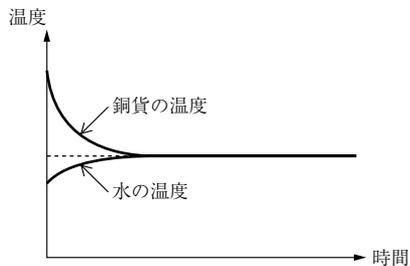


図1.2 熱平衡に達するまでの温度変化

例1.2 相平衡

沸騰させた水を、すみやかに、シリンジ(注射器)にピストンで吸い込み、ゴム栓をする。このとき空気が入らないようにピストンを調整する⁵⁾。シリンジの中に封入された物質系は、水分子 H_2O からなる液体の均質な系である。



図1.3 水の沸騰と相平衡

その後、力を込めてピストンを引くと、水は沸騰して、一部が水蒸気になる。この状態を保つようにピストンをストッパー（留め具）で留めておく。このとき、シリンジに封入された系は、同じ水分子からなる単一系

5) 空気が入らないようにするために、一度、ピストンを少し押し込むとよい。医師や看護師がよくしているように。ただし、熱湯が吹き出すので、人（特に、前列に座っている学生）にかからないように注意する。

であるが、水(液体)と水蒸気(気体)という性質の異なる 2 つの均質な部分系に分かれている。これを**相平衡**という。

水(液体)と水蒸気(気体)が共存し、相平衡になるときの圧力は、温度によって決まり、温度が低いほど小さく、温度が高いほど大きくなる。この圧力を飽和蒸気圧という。図 1.4 のように、飽和蒸気圧を温度の関数として表した曲線を蒸気圧曲線という。

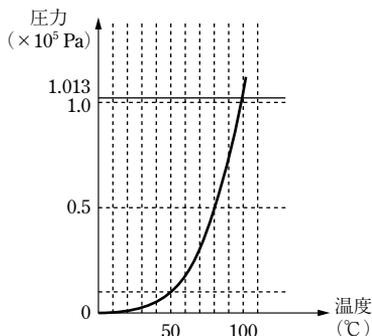


図 1.4 水の蒸気圧曲線

□

例 1.3 化学平衡

一定の温度に保たれた容器の中で、窒素、水素、アンモニアの気体を混合する。窒素分子 N_2 と水素分子 H_2 が反応してアンモニア分子 NH_3 が生成され、逆に、アンモニア分子が分解して窒素分子と水素分子が生成される。この過程の化学反応式は、



となる。しばらくすると、アンモニアの生成される反応速度と分解される反応速度が等しくなり、窒素、水素、アンモニアの物質量が一定の状態になる。これを**化学平衡**という。

このとき、窒素、水素、アンモニアのモル濃度をそれぞれ $[N_2]$ 、 $[H_2]$ 、 $[NH_3]$ と表せば、次の関係式が成り立つ。

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K_c = \text{一定} \quad (1.3)$$

ここで、 K_c は温度で決まる定数である。この関係を**質量作用の法則**という。

□

上記の例にあるように、熱力学的な系は、均質であるか、あるいは、均

質な部分系からなるものとする。また、系の組成としては、一種類の原子・分子からなる単一系や、数種類の原子・分子からなる混合系が考えられる⁶⁾。

1.2 状態量

単一の原子または分子からなる、均質な系の熱平衡状態は、通常、温度 t 、体積 V 、物質質量 n によって特定することができる。温度または体積の代わりに圧力 p を用いることもできる。これらの物理量は状態量である⁷⁾。

これらの状態量の測定に用いる装置は巨視的であり、そのため、測定値や測定に要する時間も巨視的なスケールをもつ。すなわち、L (リットル) や m^3 (立方メートル)、mol (モル) や kg (キログラム)、 $^{\circ}\text{C}$ (度)、Pa (パスカル) = N/m^2 (ニュートン毎平方メートル)、といった単位で記述される。また、測定に要する時間は s (秒) の単位で記述され、秒、分、時間のスケールになる。

熱平衡状態にある均質な系を、部分系に分けると、おのおの部分系も熱平衡状態にある。分かれた部分系を再び合成しても、何も変化は生じない。このとき、部分系の状態量は、部分系の物質質量 $\{n_1, n_2, \dots\}$ に比例して変化するか、あるいは、元の系と同じであるか、のいずれかである。体積 V は前者であり、温度 t や圧力 p は後者である。部分系の物質質量 $\{n_1, n_2, \dots\}$ に比例して変化する状態量を **示量的**、元の系の値と同じで、変化しない状態量を **示強的** という。

例1.4 インク水溶液の状態量

ビーカー内の水にインクを数滴たらして数分間放置すると、インクは拡散して、インクの密度は均一になる⁸⁾。この水とインクの均質な混合系の

-
- 6) 物質の密度や温度が連続的に変化するような非均一な系でも、巨視的であって、均質とみなせる部分系に分割することによって、熱力学的な系として扱うことができる場合がある。
- 7) この他の状態量としては、内部エネルギー U (6章)、エントロピー S (10章)、自由エネルギー F 、 G (12章)、エンタルピー H (12章)、などがある。
- 8) ビーカー内の水の温度を高めにしておくと、インク密度が均一になるまでの時間が短くてすむ。