

化学系学生にわかりやすい

熱力学・統計熱力学

工学博士 湯浅 真 共著
博士(理学) 北村 尚斗

コロナ社

ま え が き

とかく化学系の学生は、物理や数学を苦手とする傾向がある。さらに、それらを応用した物理化学（熱力学、平衡論および速度論、電気化学など）は、たいへんかつ厄介であると感じられる傾向もある。著者も学生のころ、物理化学を辛苦して学んだ覚えがある。そこで、本書はつぎの(1)～(3)を重視して記述している。

- (1) 化学系の学生に必要な物理化学の各分野を体系的に理解してもらう。
- (2) (1)に対応して、物理化学を他の化学を学ぶ際に有効に活用してもらう。
- (3) (1)および(2)のために、本書内の図表、演習などを活用してもらう。

このため本書は、物理化学の中で主要であると考えられる熱力学、平衡論・速度論および電気化学の分野の中から、特に最初の熱力学について執筆したものである。物理化学において、熱力学は（古典）熱力学と統計熱力学に分かれ、それらをまとめて記述した本も少ない。そこで、大学の学部・大学院で講義している湯浅と北村が、熱力学（（古典）熱力学と統計熱力学）を学ぶ学生諸氏のために体系的にわかりやすく書いたものが本書である。特に（古典）熱力学は系の巨視的（マクロな）性質から考える熱力学であり、統計熱力学は系を微視的な（ミクロな）分子およびその集団などとして考える熱力学である。そのため、（古典）熱力学と統計熱力学を体系的にまとめて1冊にしたほうが、両者を相互理解でき、熱力学の体系を理解できると考えられる。

また、これらの熱力学は物理化学の主要分野の一つで、さらに有機化

学，無機化学などを学ぶ上でも基礎となる重要な化学でもある。そのため，本書では，（古典）熱力学と統計熱力学の意義・目的，それらの関係などを踏まえて系統的に記述するとともに，他の化学への応用を反映できるようにも書いている。例えば統計熱力学においては，気体分子運動論，分子の分布とその応用なども重要となるので，それらを考慮して紹介している。1章 熱力学および統計熱力学の基本用語および基本法則 および 2章 熱力学（（古典）熱力学）を湯浅が，3章 気体分子運動論と統計熱力学 を北村が執筆している。

1章では，意義・目的，（古典）熱力学と統計熱力学の関係などとともに，これらの基本用語および基本法則を紹介している。

2章では，（古典）熱力学について，理想気体と諸法則および状態方程式，状態とエネルギー：熱力学第一法則，状態変化とエントロピー：熱力学第二，三法則，熱力学関数，などについて紹介している。

3章では，気体分子運動論，分子の分布とその応用などをわかりやすく解説した上で，分子の運動とエネルギー，統計集団，ボルツマン分布，分配関数などを含む統計熱力学について紹介している。

本書の執筆にあたり，企画の段階，内容の検討など，刊行に至るまでコロナ社に多くの助言をいただいた。コロナ社の関係諸氏に心より感謝申し上げる次第である。

2017年2月

湯浅 真
北村 尚斗

目 次

1. 熱力学および統計熱力学の基本用語および基本法則

1.1 基本用語	3
1.2 基本法則	4

2. 熱 力 学

2.1 理想気体と諸法則および状態方程式	6
2.1.1 理想気体と気体の諸法則	6
2.1.2 熱力学的温度とは	8
2.1.3 理想気体の状態方程式	9
2.2 状態とエネルギー：熱力学第一法則	9
2.2.1 熱 と 仕 事	9
2.2.2 内部エネルギー	13
2.2.3 熱力学第一法則	14
2.2.4 エンタルピー	15
2.2.5 状態量（状態関数）とその関連する数学	16
2.2.6 状態変化とその過程	23
2.2.7 熱容量とその諸性質	27
2.2.8 化学反応と熱変化	35
2.3 状態変化とエントロピー：熱力学第二，三法則	37
2.3.1 熱力学第二法則とは	37
2.3.2 カルノーサイクルとエントロピー	38

2.3.3	カルノーサイクルと代表的な諸サイクル	43
2.3.4	エントロピーと熱力学第二法則	45
2.3.5	エントロピーの要約	48
2.3.6	エントロピーの諸性質	49
2.3.7	熱力学第三法則	55
2.3.8	エントロピーの分子論的解釈	57
2.4	熱力学関数	61
2.4.1	熱力学第一法則と熱力学第二法則の関係	61
2.4.2	自由エネルギー	61
2.4.3	熱力学の基礎方程式	63
2.4.4	ギブス・ヘルムホルツの式	66
2.4.5	式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ について	67
	引用・参考文献	69

3. 気体分子運動論と統計熱力学

3.1	気体分子運動論	70
3.1.1	気体分子運動論とは	70
3.1.2	気体の圧力とエネルギー	71
3.1.3	気体分子の速度	75
3.1.4	気体分子運動論と実在気体の状態方程式	77
3.1.5	気体の液化：気体と液体の境目	82
3.1.6	気体分子の衝突	84
3.2	分子の分布とその応用	88
3.2.1	分子の分布とは	88
3.2.2	スターリングの公式	91
3.2.3	最大確率の分布	92
3.2.4	分子の速度分布：マクスウェルの速度分布則	94

3.3 統計熱力学	98
3.3.1 統計集団	98
3.3.2 状態の数とエントロピー	104
3.3.3 ボルツマン分布	105
3.3.4 分配関数	108
3.3.5 熱力学関数とカノニカル分配関数	109
3.3.6 熱力学の法則の統計熱力学による表現	112
3.3.7 分子分配関数	116
3.3.8 分配関数の各論	119
引用・参考文献	130
付 録	131
A.1 水溶液中の標準状態での熱力学的性質表	131
A.2 標準状態での熱力学的性質表	133
演習問題解答	138
索 引	175

1章

熱力学および統計熱力学の 基本用語および基本法則

化学的な問題（現象）を物理学的な手法で研究する化学を物理化学といい、広範囲な学問領域であるが、あらゆる化学の分野の基礎となる。その物理化学の中で、エネルギー論の一部で、（熱）平衡状態に関しており、系（物質）の巨視的な性質を表す学問を古典熱力学という。古典熱力学は物理における古典力学（ニュートン力学）からの継承であり、もう一つの分野は量子力学である。化学では古典という言葉はあまり用いないので以降“熱力学”と表すことにする。さらに、系を構成する分子などの微視的な性質である力学的性質と、系の巨視的な性質である熱力学的性質を理論的に関係づける学問を、“統計熱力学”という。

図 1.1 に示すように、熱力学は、圧力、容積、温度、エネルギーおよびそれらの間の関数を取り扱い、熱力学によって系の巨視的な（“マクロな”，大きな規模の）性質が導かれる。しかしながら、さらに進んでその本質を明らかにしていない。すなわち、系がなにゆえある性質に対し一定の数値をもつかを説明することはできない。物体（物質）の巨視的性質がなぜその実際の値をとりうるかを理解するには、素粒子、力の場、構造や相互作用の原理などによって物体を微小な規模で探る理論（微視的理論）をもたねばならない。そのため、統計力学を用いた熱力学の分子論的理解が検討され、統計熱力学が誕生した。

2 1. 熱力学および統計熱力学の基本用語および基本法則

熱力学 → [マクロ (巨視的) な観点からの検討 : (いわゆる “古典”) 熱力学
ミクロ (微視的) な (系は分子集団) 観点からの検討 : “統計” 熱力学

(a) 平衡状態に関する学問

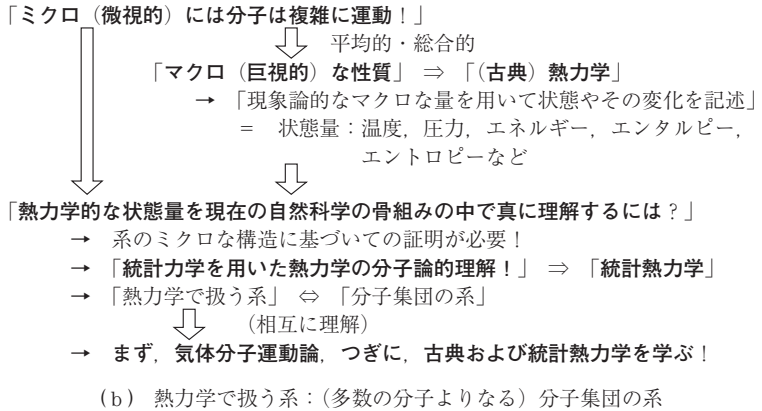


図 1.1 熱力学と統計熱力学の関係 (気体分子運動論, 気体分布則なども含む)

熱力学で扱う系は (多数の分子よりなる) 分子集団の系であり, ミクロ (微視的) には分子は複雑に運動している。それを平均的・総合的にまとめた性質がマクロ (巨視的) な性質であり, 熱力学に対応する。熱力学においては, 現象論的なマクロな量を用いて状態やその変化を記述しており, 状態量である温度, 圧力, エネルギー, エンタルピー, エントロピーなどで表されている。しかしながら, 熱力学的な状態量を現在の自然科学の骨組みの中で真に理解するには系のミクロな構造に基づいての証明が必要であり, 統計力学を用いた熱力学の分子論的理解である統計熱力学が重要となる。すなわち, 熱力学で扱う系 (マクロな系) と統計熱力学を考慮した分子集団の系 (ミクロな系) を相互に理解する必要がある。ここでは, 熱力学および統計熱力学について体系的に学習し, 両者の理解を有機的かつ統合的に理解することを目標とする。

1.1 基本用語

熱力学および統計熱力学の基本用語として考慮してほしいものを、**図 1.2** および **表 1.1** に示す。系と外界において、前者は対象物質を、後者は系以外の物質を示している。さらに、系においては開いた系（流れ系）、閉じた系（非流れ系）および孤立系に分類される。開いた系（流れ系）では外界との間において物質およびエネルギーの出入りがあり、閉じた系（非流れ系）では物質の出入りはないがエネルギーの出入りはある。さらに孤立系においては、物質およびエネルギーの出入りは両方ともない。

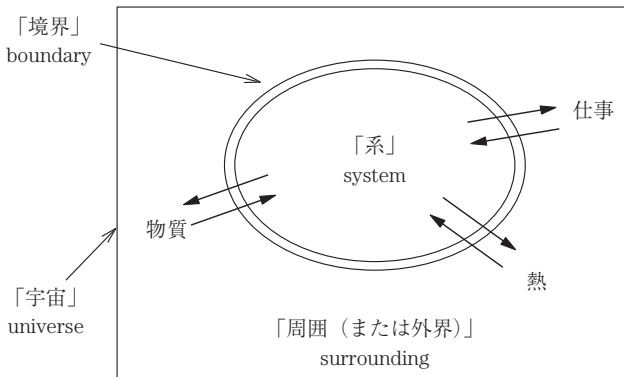


図 1.2 系と外界の関係

表 1.1 系の種類と外界とのやり取り

系の種類	物質の流れ	エネルギーの流れ	力学的仕事のやり取り
開いた系（流れ系）	あり	あり	あり
閉じた系（非流れ系）	なし	あり	あり
孤立系	なし	なし	なし
断熱系	なし	なし	あり

4 1. 熱力学および統計熱力学の基本用語および基本法則

つぎに、状態量（または状態関数ともいう）は系の状態が熱力学性質の値によって一義的に与えられる場合の性質であり、示量的性質および示強的性質がある。示量的性質は物質の量に比例する性質であり、容積（体積）、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーなどがあり、示強的性質は物質の量には無関係な性質であり、温度、圧力などである。なお、熱と仕事は状態量（状態関数）ではない。

最後に、可逆過程と不可逆過程は表 1.2 に示されるもので、**可逆過程**においては熱平衡は保持され、変化の方向の逆行性がある。一方、**不可逆過程**においては熱平衡は乱され、変化の方向の逆行性はない。しかしながら、可逆過程はあくまでも理想化した過程なので、実際にはこれに準ずる準静的過程[†]（可逆過程の一例ともとらえられている過程）が用いられる。不可逆過程は実際に起こる過程である。

表 1.2 可逆過程と不可逆過程

	熱平衡	変化の方向の逆行性	例	状態変化の程度	操作時間
可逆過程	保持される	あり	理想化した過程		
準静的過程	保持される	あり	実現できる場合もある	無限小量	無限にゆっくり
不可逆過程	乱れている	なし	実際に起こる過程	有限量	有限時間

[注] 準静的過程は可逆過程の一例である。

1.2 基本法則

熱力学の基本法則は三つ（または四つ）の法則があり、熱力学はこの

[†] 内圧 P_i および外圧 P_e とした場合、 P_e を P_i よりも無限小だけ大きくすることができる場合、体積変化には無限に長い時間を要することになる。このような変化を準静的変化という。準静的変化では、仕事 w から熱 q への変化は起こらず、 P_i を無限小だけ P_e より大きくすれば、なんの跡も残さずに元の状態に戻すことができる。このような準静的変化の生じる過程を準静的過程という。

法則の上に築かれた学問でもある。図 1.3 に示すように、熱力学第零法則は二つの系がおのおの第 3 の系と熱平衡にあるならば、この二つの系はたがいに熱平衡にあるという法則で、「系の温度の定義」とされている。熱力学第一法則は宇宙（孤立系）のエネルギーは一定であるという法則で、「系のエネルギー保存則」とされている。熱力学第二法則は宇宙（孤立系）のエントロピーは極大に向かう傾向を表している法則で、「系の変化の方向の判断」をする法則である。最後に、熱力学第三法則は絶対零度で完全結晶のエントロピーは零という法則で、「絶対零度の定義」とされている。

- 熱力学第零法則：**二つの系がおのおの第 3 の系と熱平衡にあるならば、この二つの系はたがいに熱平衡にある。
→「系の温度の定義」
- 熱力学第一法則：**宇宙（孤立系）のエネルギーは一定である。
→「系のエネルギー保存則」
- 熱力学第二法則：**宇宙（孤立系）のエントロピーは極大に向かう傾向にある。
→「系の変化の方向の判断」
- 熱力学第三法則：**絶対零度で完全結晶のエントロピーは零
→「絶対零度の定義」

図 1.3 熱力学の基本法則

索 引

【あ】		【さ】
圧縮因子の式 78	カルノーの定理 42	サイクル過程 40
圧縮率因子の式 78	完全微分 13, 21	サイクル変化 26
【い】	【き】	最大確率速度 77
陰関数 17	気体分子運動 70	最大仕事関数 61, 62
【え】	ギブスの自由エネルギー 61, 62	【し】
エネルギー換算表 6	ギブス・ヘルムホルツの式 67	時間平均値 99
エネルギー保存則 14	吸熱 35	示強性 16
エルゴードの仮説 101	巨視的な性質 1	示強的性質 4, 16
エンタルピー 15	キルヒホッフの法則 35	仕事 10
エントロピー 40, 46, 57, 59, 105	【く】	自由エネルギー 61
—の諸性質 49	クラジウスの原理 37	集団平均値 100
—の要約 49	グランドカノニカルアンサンプル 102	ジュールの実験 23
【お】	【け】	ジュールの法則 23
オイラーの完全条件 22	系 3	循環過程 14, 26
オストワルドの原理 38	経験式 28	循環則 20, 21
オットーサイクル 43, 43	系の大きな規模の性質 1	準静的過程 4
【か】	系の巨視的な性質 1	小正準集団 102
外界 3	系のマクロな性質 1	状態関数 4, 16
回転運動 58	ゲイ・リュサックの法則 7	状態方程式 23
化学反応 35	ケルビンまたはトムソンの原理 37	状態量 4, 16
可逆過程 4, 47	【こ】	状態和 108
可逆的膨張仕事 10	古典熱力学 1	衝突数 86, 87
可逆膨張 12	孤立系 3	衝突頻度 86, 86
過程 23	混合エントロピー 51, 52	示量性 16
カノニカルアンサンプル 102	根平均二乗速度 73, 76	示量の性質 4, 16
カノニカル分配関数 108		振動運動 58
カルノーサイクル 40, 43		【す】
		図式積分 56
		スターリングの公式 92

【せ】		【な】	分配関数 108
齊次式 16		内部エネルギー 13	【へ】
正準集団 102		流れ系 3	平均自由行程 87
絶対温度 8		【ね】	平均速度 76
絶対的なエントロピー 55		熱 9	平均二乗速度 72
全微分 19		熱移動 52	並進運動 58
【そ】		熱容量 10, 27	ヘスの法則 35
相転移 53		—の差 29	ヘルムホルツの自由エネ ルギー 61
相反関係 22		熱力学 1	偏導関数 18
【た】		熱力学第一法則 5, 14, 114	偏微分 18
対応状態の法則 84		熱力学第一法則・第二 法則の結合式 61	【ほ】
大正準集団 102		熱力学第一法則の定義式 50	ポアソンの式 33
断熱過程 25, 32		熱力学第三法則 5, 55, 116	ボイル温度 164
断熱係数 30		熱力学第二法則 5, 37, 114	ボイル・ゲイ・リュサッ クの法則 7
【ち】		熱力学第零法則 5	ボイル・チャールズの 法則 7
チャールズの法則 7		熱力学的温度 8	ボイルの法則 7, 74
【て】		熱力学の基礎方程式 63	ボイル・マリオットの 法則 7
定圧過程 24		【は】	ポルトロープ過程 26
定圧熱容量 24, 28, 50		発熱 35	ボルツマン定数 75
定圧膨張率 30		【ひ】	ボルツマンの関係式 59
定圧モル熱容量 28		微視的な性質 1	ボルツマンの原理 60
定温圧縮率 30, 31		非流れ系 3	ボルツマン分布 106
定温過程 25, 32		標準生成エンタルピー 35	ボルンの図式 65
ディーゼルサイクル 43, 44		標準絶対エントロピー 56	ボンベ型熱量計 35
定容過程 24		開いた系 3	【ま】
定容熱容量 24, 28, 49		ビリアル方程式 79	マイヤーの関係式 29
定容モル熱容量 28		【ふ】	マクスウェルの関係式 65
【と】		ファンデルワールスの 状態方程式 80	マクスウェルの速度分布 則 76, 97
等確率の仮定 101		不可逆過程 4, 47	マクスウェル・ボルツマ ンの速度分布則 76
統計集団 98		不可逆的膨張仕事 10	マクロな系 2
統計熱力学 1		不可逆膨張 12	マクロな差 11
統計力学的なエントロ ピー 59		不完全微分 22	
閉じた系 3		プランクの原理 38	
ドルトンの法則 74		分子分配関数 116	
		分子論的な解釈 57	

【み】		【ゆ】		【り】	
ミクロカノニカルアンサンブル	102	有限の差	11	理想気体のエントロピー	
ミクロな系	2	有効衝突断面積	85	変化	50
ミクロな差	11			理想気体の状態方程式	9
		【よ】		理想的な熱機関	40
【む】		陽関数	17	臨界圧力	83
無限小の差	11			臨界温度	83
無秩序さの尺度	59			臨界体積	83
				臨界点	82

— 著者略歴 —

湯浅 真 (ゆあさ まこと)

1983年 早稲田大学理工学部応用化学科卒業

1988年 早稲田大学大学院博士課程修了 (応用化学専攻)

工学博士

1988年 東京理科大学助手

1993年 東京理科大学講師

1998年 東京理科大学助教授

2001年 東京理科大学教授

現在に至る

北村 尚斗 (きたむら なおと)

2001年 京都大学総合人間学部自然環境学科卒業

2006年 京都大学大学院博士課程修了 (化学専攻)

博士 (理学)

2006年 京都大学研究員, 非常勤講師

2007年 東京理科大学助教

2014年 東京理科大学講師

現在に至る

化学系学生にわかりやすい熱力学・統計熱力学

Thermodynamics and Statistical Thermodynamics

easy to Undergraduate Students majoring in Chemistry

© Makoto Yuasa, Naoto Kitamura 2017

2017年4月28日 初版第1刷発行



検印省略

著者 湯浅 真

北村 尚斗

発行者 株式会社 コロナ社

代表者 牛来真也

印刷所 萩原印刷株式会社

製本所 有限会社 愛千製本所

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話 (03) 3941-3131 (代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06640-1 C3043 Printed in Japan

(金)



<出版者著作権管理機構 委託出版物>

本書の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構 (電話 03-3513-6969, FAX 03-3513-6979, e-mail: info@jcopy.or.jp) の許諾を得てください。

本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられています。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めていません。落丁・乱丁はお取替えいたします。