

『熱力学の歴史的展開: Clausius、Gibbsから
量子熱力学まで』

学術研究ネット:第31回講演会

2020年1月25日

Gibbsの熱力学についての考察

廣政直彦

はじめに

Josiah Willard Gibbsの略歴

1839年：アメリカのコネチカット州ニューヘイブン
で誕生

1854年：イエール大学イエールカレッジに入学

1859年：同校卒業

1863年：歯車の歯形を設計する内容の論文で
工学博士号を取得（アメリカで第一号）

ヨーロッパ留学

1866年～67年：パリで力学・幾何学・数理物理学・熱理論等を学ぶ。

1867年～68年：ベルリンで音響学、解析学、確率論等を学ぶ。

1868年～69年：ハイデルベルクでG. KirchhoffやH. von Helmholtzの数理物理学、R. Bunsenの実験化学を受講した。

1869年：帰国

19世紀の物理学

19世紀は、科学が自然現象を説明する理論としてだけでなく、技術の基礎理論として重要な役割を果たすようになっていった時代である。

1840年代にはJ. R. Mayer、J. P. Joule、H. von Helmholtzによりエネルギー保存則(熱力学第一法則)が提示され、1850年代になるとR. ClausiusやW. ThomsonによりS. Carnotの蒸気機関の理論をもとに熱力学第二法則が見出された。

Clausiusは1865年の論文で、熱力学の第一法則と第二法則を「宇宙のエネルギーは一定である。宇宙のエントロピーは最大に向かう」と述べた。

イエール大学数理物理学教授

1871年：イエール大学に新しく設けられた講座数理物理学の教授に就任

1871年－72年：S. D. Poissonの力学、A. J. Fresnelの光学等について講義（聴講生2人）

1872年－73年：R. Clausiusのポテンシャル理論をもとにした講義

1873年4月－5月：第一論文「流体の熱力学における図式的方法」を公表

1873年12月：第二論文「曲面による物質の熱力学的性質の幾何学的表示法」を公表

第一論文(1873年)

流体の熱力学における図式的方法

第一論文の目的:これまで、流体の熱力学においては、体積と圧力による図式的方法が用いられてきたが、従来の方法と同等の適用範囲をもち、多くの場合、明快で便利な図式的方法を与えることである。

流体の熱力学の基本式

$$d\varepsilon = td\eta - pdv$$

$$[dU = TdS - PdV]$$

$\varepsilon [U]$: 内部エネルギー

$t [T]$: 絶対温度

$\eta [S]$: エントロピー

$p [P]$: 圧力

$v [V]$: 体積

状態変数としてのエントロピー

熱力学的状態の変化を表す方法

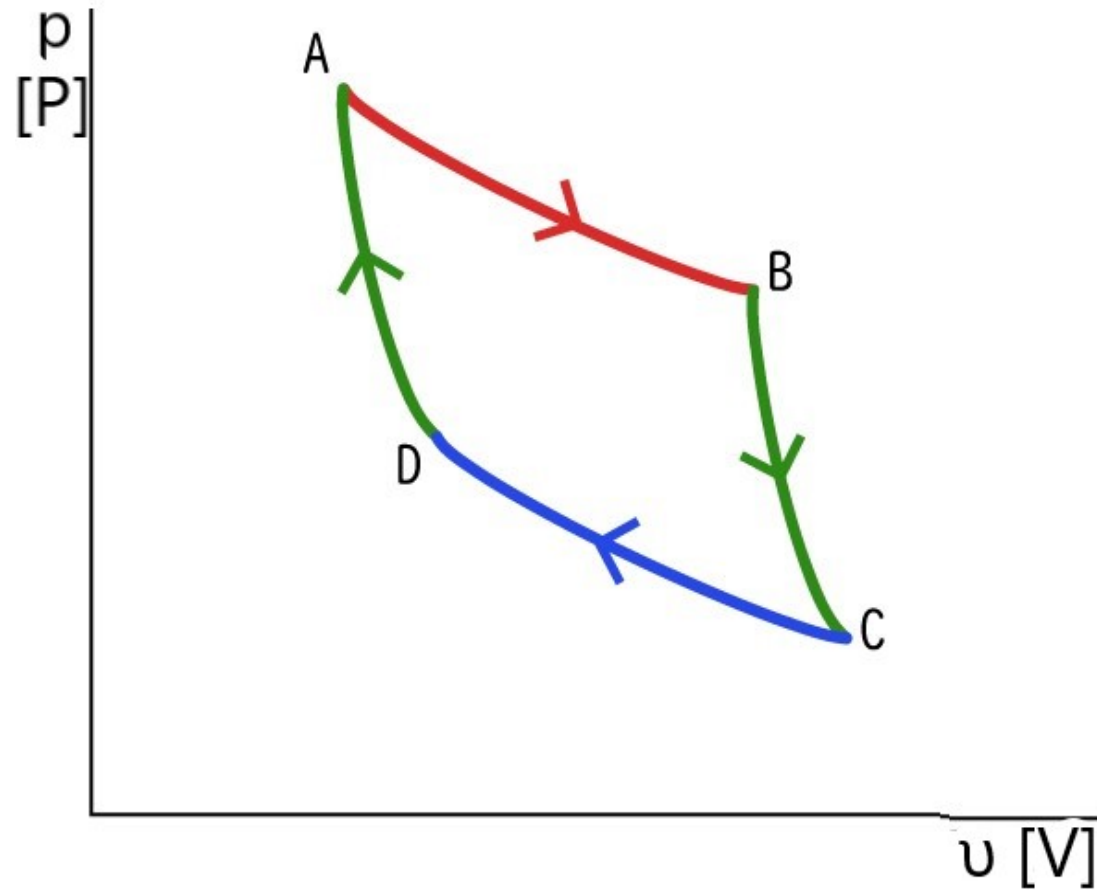
1. 従来の体積と圧力を用いる方法
体積－圧力図表

2. 熱力学的状態の変化では、仕事より熱の移動が重要であり、エントロピーを状態変数として用いる方が便利

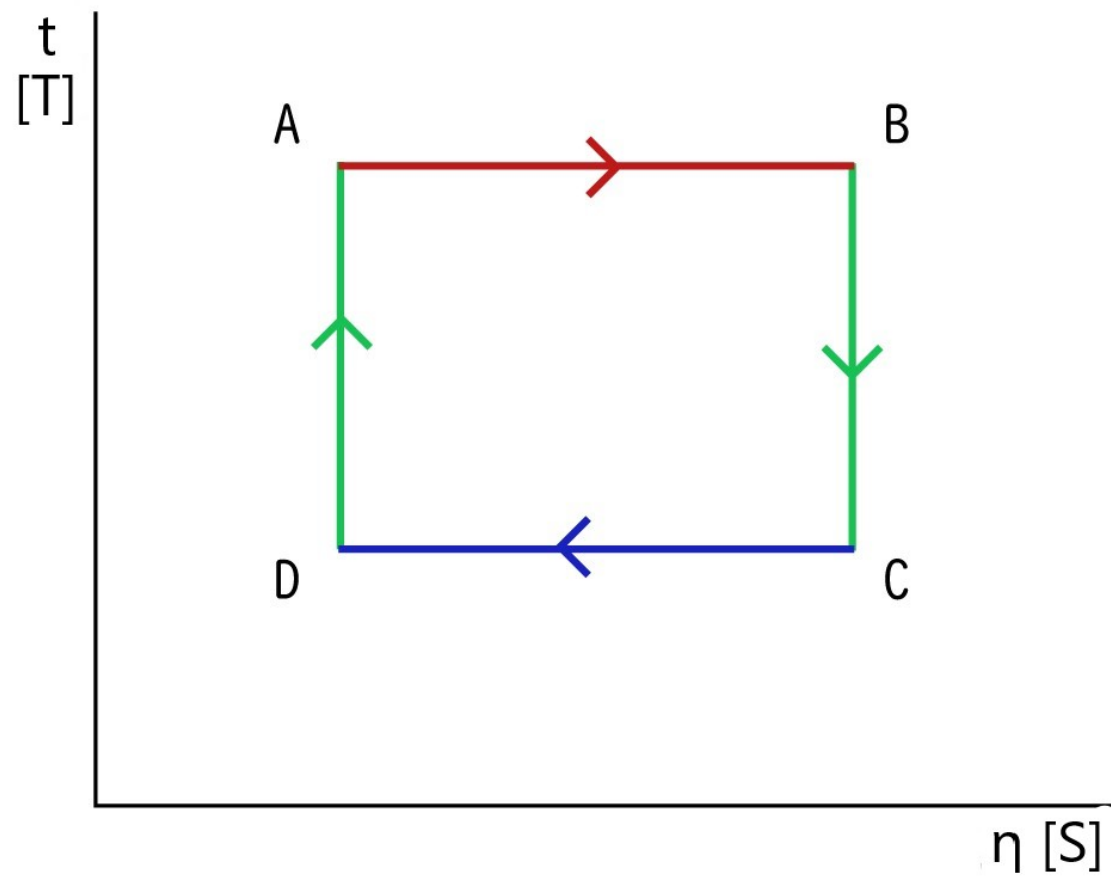
エントロピー－温度図表

体積－エントロピー図表

熱機関の体積－圧力図表



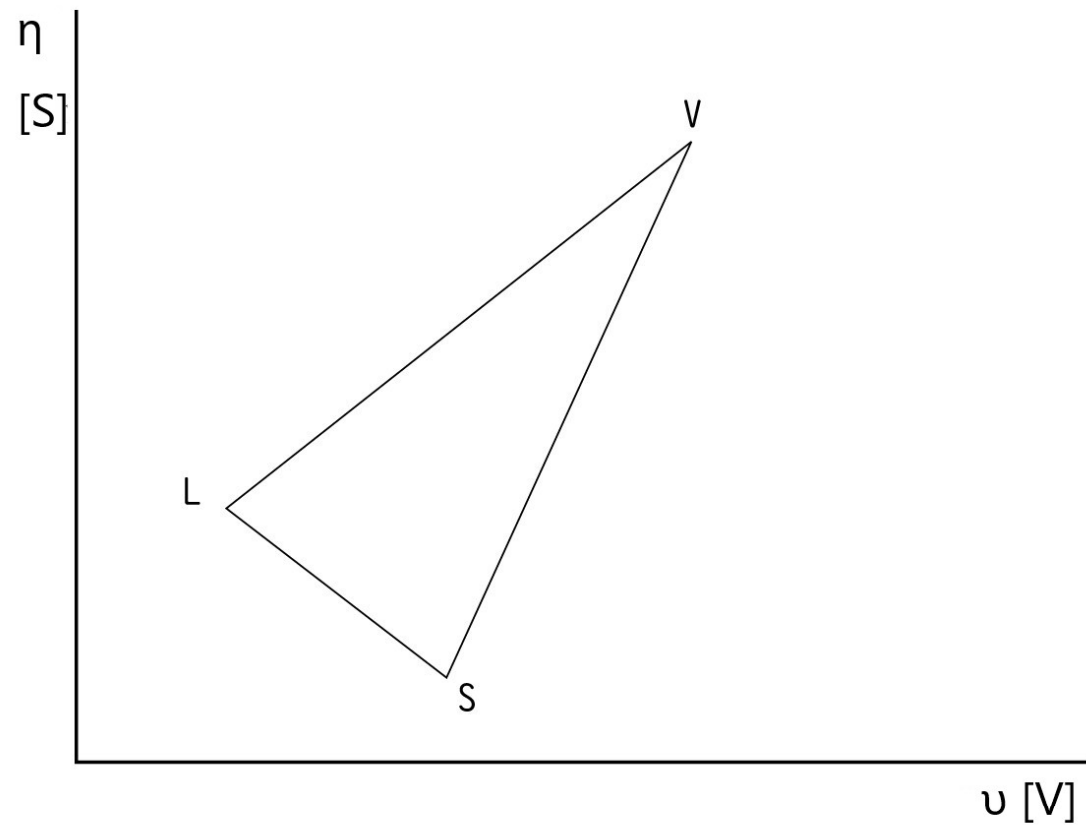
熱機関のエントロピー—温度図表



蒸気・液体・固体の混合状態を表す 体積－エントロピー図表

蒸気・液体・固体の混合状態を図表で表すには、
体積－圧力図表や温度－エントロピー図表より
体積－エントロピー図表が優れている。

なぜなら、体積－エントロピー図表では混合状態は
三角形で表されるが、平衡状態の場合、体積－圧力
図表や温度－エントロピー図表では圧力と温度が同
じなので直線で表されるからである。



第二論文

曲面による物質の熱力学的性質の幾何学的表示法

熱力学の基本式

$$d\varepsilon = t d\eta - p d v$$

$$[dU = TdS - PdV]$$

微分係数 p

$$p = - \left(\frac{d\varepsilon}{d v} \right)_{\eta}$$

$$[P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S}]$$

微分係数 t

$$t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta} \right)_{v}$$

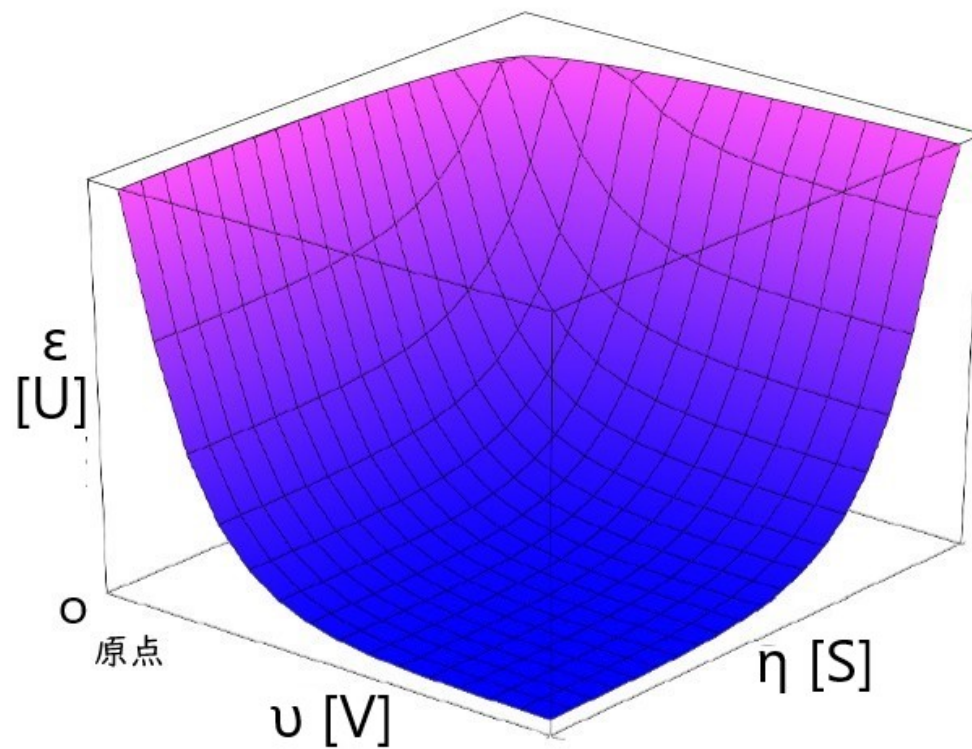
$$[T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V}]$$

熱力学的曲面

エネルギー $\varepsilon[U]$ ・エントロピー $\eta[S]$ ・体積 $v[V]$ の関係は、それらを直交座標軸とする3次元空間内の曲面(熱力学的曲面)で表すことができ、温度 $t[T]$ と体積 $v[V]$ は熱力学的曲面に接する平面の傾きで示される。

熱力学的状態を表す温度・圧力・体積・エネルギー・エントロピーは、熱力学的曲面上の点で表される。

熱力学的曲面図

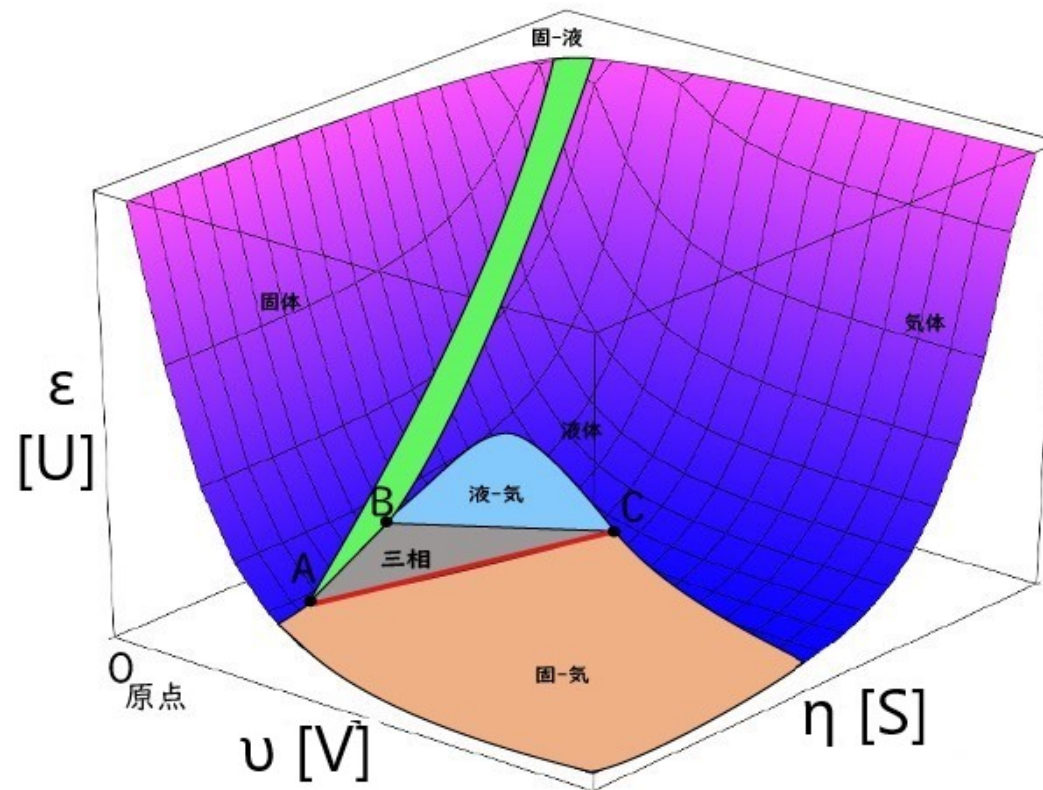


不均一状態への熱力学的曲面の適用

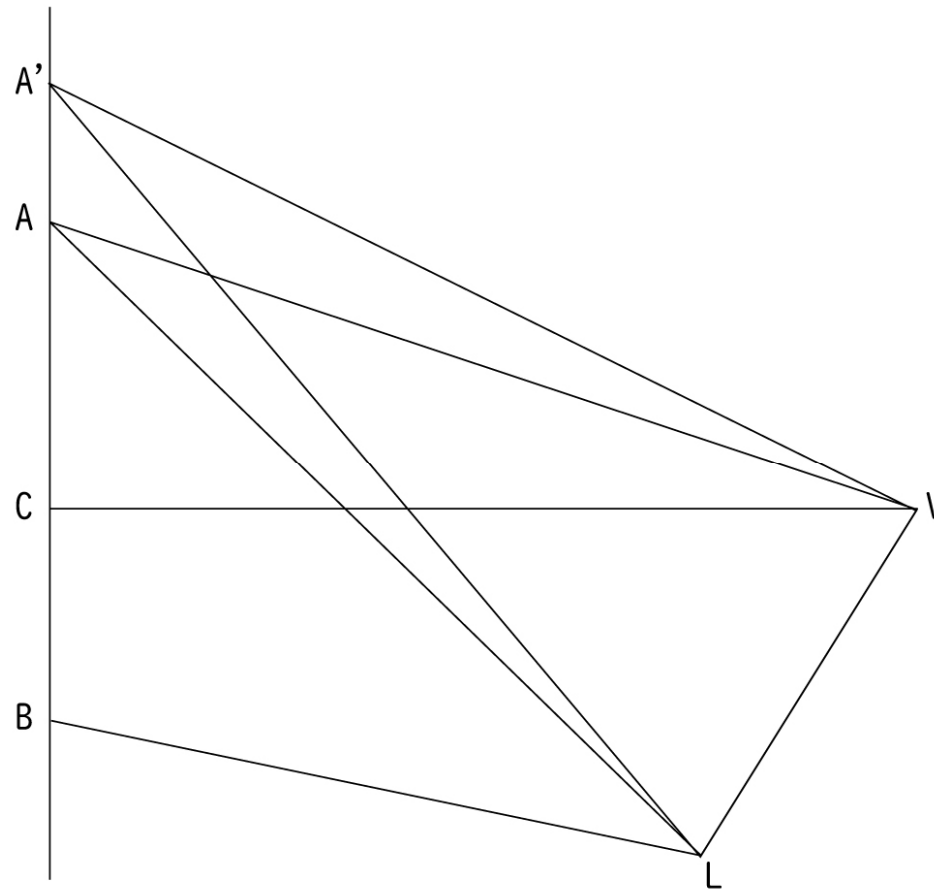
平衡状態にある物体が蒸気・液体・固体の共存状態にある場合、均一な状態を表す曲面(原曲面)と不均一な状態を表す曲面(誘導曲面)の関係をもとに、その物体が示す性質を考察することにより次のことを明らかにした。

つまり、そのような熱力学的状態を表す誘導曲面は、蒸気、液体、固体のそれぞれの熱力学的状態を表す原曲面上の点を頂点とする平面三角形を構成する。

蒸気・液体・固体の熱力学的曲面図



クラウジウスークラペイロンの式の 図による導出



圧力と温度は接平面によって表されるので、圧力はAC/CVで、温度はAB/BLで表せる。BLとCVをABに直角に、 η 軸と u 軸に平行に引く。そして、LVを軸としてAからA'まで微小回転させると、

$$dp = AA'/CV、 dt = AA'/BL$$

となる。従って、

$$dp/dt = BL/CV = \eta'' - \eta' / u'' - u'$$

が得られる。ここで、 η' と u' は点Lでのエントロピーと体積を表し、 η'' と u'' は点Vでのエントロピーと体積を表している。

その他、熱力学的平衡の安定性や臨界点の存在等について幾何学的な考察なされ、熱力学の研究において重要な役割を果たすことが示された。

J. C. Maxwellは、Gibbsの第一論文・第二論文を高く評価した。

第三論文(1875-76年・1877-78年) 不均一物質の平衡について

第一論文と第二論文では単一成分からなる物質の熱力学的性質について幾何学的に考察したが、第三論文では多成分からなる物質に一般化した。

第三論文は、第一部(熱力学の基本理論)と、第二部(具体的な現象への適用)から構成されている。

平衡の安定性の規準

平衡の規準 I : 任意の孤立系が平衡であるための必要十分条件は、系のエネルギーを変えることのないあらゆる可能な状態変化において、エントロピーの変化がゼロまたは負になることである。

$$(\delta\eta)_\varepsilon \leq 0$$

平衡の規準Ⅱ:任意の孤立系が平衡であるための必要十分条件は、系のエントロピーを変えることのないあらゆる可能な状態変化において、エネルギーの変化がゼロまたは正になることである。

$$(\delta\varepsilon)_\eta \geq 0$$

Gibbsは、系の異なる部分間に熱の伝導がないという条件を導入しやすくなることと、系の状態を決める独立変数をエネルギーよりもエントロピーにする方が便利であるという理由で、平衡の規準Ⅱを採用した。

重力・電気・固体のひずみ・毛細管張力の影響がない場合の不均一物質の平衡条件の考察

多成分系の基本方程式

$$d\varepsilon = td\eta - pdu + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

m_1 、 m_2 、……、 m_n : 物質を構成する成分の量.

μ_1 、 μ_2 、……、 μ_n : ポテンシャル(化学ポテンシャル).

この式と平衡の規準 II から多成分系の不均一物質の平衡の必要十分条件は、温度と圧力が系全体わたって一定であるという熱的平衡条件と力学的平衡条件、および成分物質の(化学)ポテンシャルが等しいという化学的平衡条件を導いた。

ヘルムホルツの自由エネルギー・エンタルピー・ ギブスの自由エネルギー

$\varepsilon = t\eta - pu + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n$ と同じ性質をもつ式として、 $\psi = \varepsilon - t\eta$ 、 $\chi = \varepsilon + pu$ 、 $\zeta = \varepsilon - t\eta + pu$ を考え、それを微分して、

$$d\varepsilon = td\eta - pdu + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

を代入すると、

$$d\psi = -\eta dt - pdu + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

$$d\chi = td\eta + u dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

$$d\zeta = -\eta dt + u dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

となる。

ψ は温度と体積と成分量が変数の関数、 χ はエンタルピーと圧力と成分量が変数の関数、 ζ は温度と圧力と成分量が変数の関数である。これらは、今日、それぞれヘルムホルツの自由エネルギー、エンタルピー、ギブスの自由エネルギーと呼ばれている。

ギブスの相律

物体の量や形に関係なく、組成や熱力学的状態だけを表す用語として、「相」の概念を導入し、平衡状態において面を境界として共存することが可能な「共存相」について考察し、共存している相の数は、成分の数に2を加えた数を越えることはないという法則を導いた。これは、現在ギブスの相律と呼ばれる法則である。

第三論文の後半では、毛管現象、液体膜、電池の起電力といった具体的問題について論じている。

本論文の影響

Gibbsの熱力学理論は、化学熱力学や物理化学の分野が形成される基礎を築いた。しかし、発表当時、その重要性を理解したのはJ. C. Maxwellなどごく少数の科学者であった。Maxwellは、Gibbsの第三論文の要約を*Proc. Cambridge Phil. Soc.* に寄稿したり、*Encyclopedia Britannica*でGibbsの業績について言及した。しかし、ヨーロッパではあまり注目されなかったようである。

ヨーロッパでGibbsの熱力学が広く知られるようになったのは、F. W. Ostwaldが1892年にこれら3篇の論文のドイツ語訳を出版したり、H. le Chatelierが1899年に第三論文のフランス語訳を出版して以降であった。

Gibbsの統計力学

第三論文で熱力学を完成させたGibbsは、熱力学を力学によって理論的に基礎付ける統計力学の研究に向かった。1884年には米国科学振興協会で「統計力学の基礎方程式および天文学と熱力学への応用」と題する講演を行っている。

また、1894-5年の「動力学と熱力学」の講義ノートでは、「非常に多くの独立な系があり、それらの位置が n 個の座標によってそれぞれ決定されるとし、それらの位置を q_1 、 q_2 、……、 q_n で表す」と書かれており、後の1902年の『統計力学の基礎原理 — 特に熱力学の理論的基礎付けに関して』の基本概念となるアンサンブルの考えが現れている。

Gibbsの統計力学の研究は、J. C. MaxwellやL. Boltzmannの気体分子運動論の研究を参考に進められた。

気体分子運動論から統計力学へ

GibbsはClausiusのエントロピーの概念を基礎にしてマクロ(巨視的)な観点から熱力学を構築した。それに対して、熱現象をミクロ(微視的)な観点から説明する流れがあった。

それは、気体を分子から成ると考え、その運動によって気体の性質を説明する気体分子運動論である。

A. K. Krönigの気体論

Krönigは、1856年の論文「気体理論の概要」で、気体を3方向に同じ速度をもつ完全弾性球の集まりと考え、それらの球が容器の壁に衝突することにより圧力が生じ、気体の温度は球の質量に速度の2乗を掛けたものに等しいとして、ボイルーゲイ・リュサック(シャルル)の法則($PV=nRT$)を導いた。

R. Clausiusの気体運動論

Clausiusは、1857年の論文「われわれが熱と呼ぶ運動の様式について」で、気体全体の体積に比べて分子自体の占める体積は無視でき、分子同士の衝突は無限小の時間に起こり、分子間力の影響は無限に小さく、分子の速度は一定だが方向は任意であるとして、ボイルーゲイ・リュサック(シャルル)の法則を導いた。さらに、気体分子の内部運動を仮定して気体の比熱について考察した。

Clausiusの平均自由行路

Clausiusの気体運動論によれば気体分子の運動速度は毎秒数百メートルになるが、気体の拡散はゆっくりと生じるという現象と矛盾することが指摘された。

この指摘に対して、Clausiusは気体分子が次の衝突までに進む距離を自由行路としてそれを平均した平均自由行路という概念を導入して矛盾を解決しようとしたが、十分な解決には至らなかった。この問題を、解決しようとしたのがMaxwellであった。

Maxwellの速度分布則

Maxwellは、1860年の論文「気体の運動学的理論の例示」で、多数の気体分子が互いに衝突することにより、気体分子の速度が変化し、時間が経過すると気体分子の速度はある確率に従って分布するという速度分布則を導いた。

L. Boltzmannの力学的熱理論

Boltzmannは、1866年の論文「熱理論の第2主則の力学的な意味について」で熱平衡の条件を力学的に考察し、物体を構成する原子の運動エネルギーの時間平均として温度を表す式と、エントロピーを運動エネルギーの対数で表す式を得た。ここで得られた式は力学的なもので、確率的な考えは入っていなかった。

BoltzmannのH定理

Boltzmannは、1872年の論文「気体分子の熱平衡についてさらに進んだ研究」で、最初の状態がどのようなものであっても、最終的には熱平衡の状態に達することを力学的に証明することを試み、そのとき成り立つのがMaxwellの速度分布式であることを明らかにしようとした。そのために、分子の衝突によって分布関数の時間的変化を表す方程式(Boltzmann方程式)を与え、分布関数とその対数を積分した関数を定義し、この関数を時間で微分したものが正の値をもたないことを明らかにし、今日、H定理と呼ばれる定理を証明し、これにより力学的にエントロピーの増大が証明されたと考えた。

エントロピーの確率論的定式化

1867年、J. Loschmidtは、分子の速度を逆転することにより熱現象も逆転することを指摘し、力学の可逆性と熱現象の不可逆性には矛盾があることがとして、H定理を批判した。

それに対してBoltzmannは、1877年の論文「力学的熱理論の第2主則と、確率計算あるいは熱平衡についての定理の関係について」でエントロピーの確率論定式化を行った。Boltzmannは、初期状態は小さな確率であるが、状態は次第に大きな確率に向かい、最終的にはもっとも確からしい状態である熱平衡の状態に達する。このことを第2主則に当てはめると、状態の確率をエントロピーと同一とみなすことができると考え、エントロピーを確率論的に定式化した。その式は、後にM. Planckにより $S = k \log W$ の形で表された。

M. Planckの熱輻射論

物体が放出する熱輻射についての本格的な研究が始まったのは19世紀後半である。熱力学と電磁気学にまたがる研究領域である熱輻射の研究は、理論的な観点からだけではなく、電気照明や鉄鋼業の発展により高温物体から発する輻射熱が問題となり、技術的観点からも関心をもたれるようになっていた。

Planckは1895年頃から熱輻射の問題に取り組み、熱輻射の温度とエネルギー密度分布を表すWienの分布式を、電磁気学と熱力学と統計力学に基づき説明することを試みた。

1900年と1901年に、輻射の媒質中で振動する共鳴子を考え、共鳴子にエネルギーを分配するために有限な数のエネルギー要素からなると仮定し、Boltzmannの複合数の考えを使って共鳴子がもつエネルギーの確率を W とすれば共鳴子のエントロピー S は $S=k\log W$ で与えられるとして、エネルギーの分布式を導いた。

これらの論文でエネルギー要素という量子論につながる概念が現れているが、Planck自身は古典論に留まった。

A. Einsteinの光量子論

Einsteinは、1905年の論文「光の発生と変換に関するひとつの発見法的観点について」で光量子の考えを提唱した。光電効果のような瞬間的に起こる光の発生や変換の現象に電磁気学を適用すると経験とは全く異なる結果になる。そのような現象を取り扱うには、エネルギーが空間に連続的に分布しているのではなく、輻射のエントロピーとBoltzmannのエントロピーを比較することによって得られる、振動数に比例した大きさのエネルギーをもつ量子が不連続に分布していると仮定すれば、光電効果が矛盾なく説明できる。Planckの理論は光量子仮説を導入しているという。

第1回ソルベイ会議

1911年に開かれた第1回ソルベイ会議には、PlanckやEinsteinなど主要な物理学者が出席し、輻射の理論と量子について講演と討論がなされ、量子の概念の重要性が認識されることになった。その後、N. Bohrの原子構造論やA. Sommerfeldの原子スペクトルの量子論を経て、W. HeisenbergやE. Schrödingerらにより量子力学が形成されることになった。