

状態と状態量

熱力学では対象とする特定の部分を、実際または想像上の境界 Boundary によってまわりから区別して系 System とする。ある系の内部と外界とのあいだに力の不釣合がない場合、系は**力学的平衡**にあるといい、さらに系の内部で成分の変化や物質の移動などが無い場合、系は**化学的平衡**にあるという。力学的、化学的および熱的平衡の3つの条件を満足するとき、系は「**熱力学的平衡**」の状態にあるといい、そのとき系および外界には何の変化も生じない。

系が熱力学的平衡にあるとき、系の内では温度や圧力などに不均一がなく、巨視的に系内のどの部分をとっても同じひとつの**状態 State**であり、その状態では測定される温度、圧力などの値はある決まった値をとるので、その状態を温度 T 、圧力 p などの量で表わすことができる*。そのような、状態を表わすことのできる特性を**状態量** Quantity of State という。また、状態関数 State Function ということもある。

*「できる」という意味は：熱平衡状態にある気体を容器に入れ、次いでそれを取り出し、同種、同量をその容器に入れる。前後で気体の性質を較べてみると、**経験的に**、気体の温度 T 、圧力 p 、容積 V が同じであるなら、前後で気体が見せるあらゆる熱的性質、ならびに気体全体としての力学的性質には全く差がない。つまり、熱平衡にある気体の性質は p, V, T なる三つの変数で完全に **記述できる** ということである。またそれは p, V, T でなければならないわけではなく、他の三つの状態量でよい。



このような説明では、状態と状態量とを個別に独立に説明しているわけではなく、一体でなければ意味を持たない。他にも出てきたが、この様子を左図に示す。状態量は熱力学的平衡にある系の状態によって決まり*、その状態に至る変化の道筋には関係しない。数学でいう**一価関数**であり、その微小変化は**完全微分**である。つまり、系がある状態から他の状態へと変化したとき、状態量の変化も変化の経路とは無関係である。系がいまの状態になるまでにたどって来た過去の履歴とは関係ない

量である。* 逆に、熱平衡状態にある気体の性質を規定する物理量が状態量である。

状態量のうち特に温度 T 、圧力 p 、体積 V は直接測定することが可能であり、いわば**基本的な状態量**であるので、**熱力学的状態変数**とも呼ばれる。物質が持ついろいろな性質、例えば融点、比熱、蒸発潜熱、粘度、熱伝導度、導電率など、は**物性値** Property と呼ばれる。別途述べる状態量、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、エントロピー S なども物性値であり、これらは直接測定できない量であり、**熱力学的関数**と呼ぶことがある。またそれらは熱量に関係するので、**熱量的状態量**ともいわれ、それに対して温度 T 、圧力 p 、体積 V を温度的状態量ということもある。熱量的状態量は物性値であるが、物性値は性質を表す指標であるというだけなので、物性値がすべて状態量であるとは言えない。

状態量は状態の関数であるという意味であるが、状態のどの要素に関しても、その強い関数であるわけではない。内部エネルギー U 、エンタルピー H 、エントロピー S などでは温度依存性は大きいが、圧力依存性はほとんどないから、物質が指定されていて U, H, S のどれかひとつの量が知られていれば、それは温度 T が分かっているということとほとんど同義なのである。こういうことを前提にしてサイクルの計算などがなされる。

状態量ではない仕事 W や熱 Q は、**系の状態が変わる際に外界とのあいだで受け渡される量** Energy in Transit であり、変化の経路に関係する。つまり点関数ではない。仕事 W や熱 Q が外界とのあいだで受け渡しされるとき、系の状態量がどう変化するかを論ずるのが熱力学である。 dW, dQ と書かず、 $\delta W, \delta Q$ もしくは $d'W, d'Q$ とするのはこういう意味である。

系を分割するときその量の値も分割されるような量、すなわち物質の量に比例し、加法性がある量を**示量性量**/示量変数 Extensive Parameter、系を分割しても変わらず、物質の量に無関係な量を**示強性量**/示強変数 Intensive Parameter として区別する。質量 m 、体積 V 、内部エネルギー U などは前者に、温度 T 、圧力 p 、などは後者に属す。また比内部エネルギー u 、比容積 v 、密度 ρ などのように単位質量や単位容積あたりの量はすべて示強性量である。

状態変化

系がある状態から他の状態に変わることを**状態変化** Change of State といい, 変化にはある過程 Process を経る. ふたつの状態間には変化の経路を異にするいろいろな過程があり得る. 過程の途中の任意の点において熱力学的平衡が保たれ, 摩擦などの散逸効果を伴わない状態変化であって, しかも系がその経路に沿って それらの状態間を往復するとき外界に何の影響も残さないような変化を**可逆変化** Reversible Change という. 完全な平衡状態にあればいかなる変化も起こり得ず, 非平衡こそが変化を起こす駆動力なのであるから, 現実の過程はすべて不可逆 Irreversible である. しかし過程の途中の各段階における非平衡が十分小さくて, いわば平衡を保ちながら少しずつ変化して行くような過程を考えて, そのような変化を**準静的過程**という. 散逸効果を伴わない準静的変化は可逆変化であり, このことは熱力学における基本的な概念である. 準静的過程については別稿で詳しく説明する.

状態式

熱力学的平衡にある系では, 熱力学変数のあいだは必ずある関係で結ばれ, 独立な値をとり得るのはふたつだけである. たとえば温度 T と体積 V を指定すれば系の状態は確定され, そのとき圧力 p は自ずと決まる. $p = p(T, V)$ である. 熱力学変数のあいだに成り立つ関係式を**状態式** Equation of State といい, 物質はそれぞれ固有の状態式を持つ. 状態式は本来実験的に求められるもので, 主要な物質については温度, 圧力の測定された測定範囲で成り立つ状態式が作られている. 温度, 圧力および体積以外の状態量を**熱力学的関数**というわけは, それらのうちのふたつが決まれば他の値が決まるからである. しかし一般に任意のふたつの状態量が決まれば状態は決まるので, 熱力学的関数も変数であると考えて差しつかえない.

状態式としては p, V, T についての関係が与えられるのが普通である. 理想気体では,

$$pV = nRT$$

であり, 実在気体に対する近似式としては:

van der Waals の状態式 $\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathcal{R}T$

Beattie-Bridgeman の状態式 $p = \frac{\mathcal{R}T\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right)}{v^2} \left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right) \right] - \frac{A_0}{v^2} \left(1 - \frac{a}{v}\right)$

などがある。水蒸気の状態式で厳密なものはさらに複雑である。どのように複雑であろうとも、 p, V, T についての関係なので、ふたつが既知になれば残りの値、量が与えられる。

状態量と完全微分 Complete/Exact Differential

いま、単一成分のみからなる単純系で、熱力学的平衡にあれば、ある状態量 z は他のふたつの状態量 x, y が決まれば定まり、状態量 z は x, y の関数であって、

$$z = z(x, y)$$

と書くことができる。

この系がある平衡状態から微小な変化 dx, dy で他の平衡状態に移る場合、 z の変化量が dz であったとすれば、

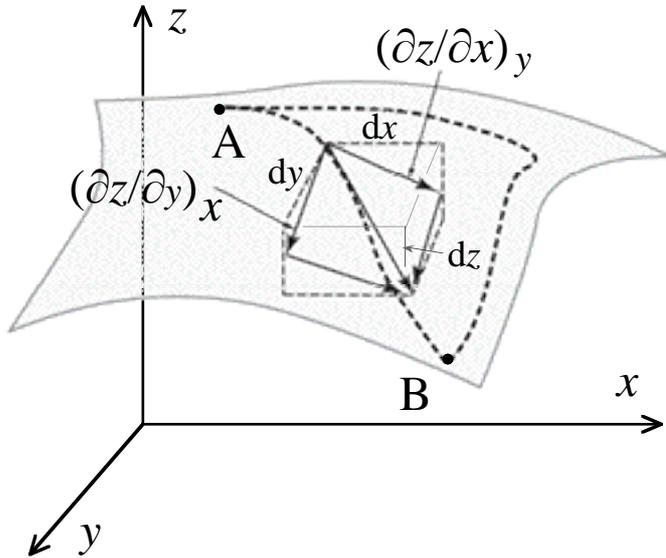
$$dz = M(x, y) \cdot dx + N(x, y) \cdot dy$$

が成り立つ。この式はこのままで z を求めることはできず、 y と x の関係 $y = f(x)$ を与えなければ積分することができない。

$$dz = M(x, y) \cdot dx + N(x, y) \cdot dy \text{ が } z \text{ の全微分形 } dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \text{ と一致す}$$

るとき、 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx, \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ も x, y の関数であり、 dz は完全微分となって、偏微

分の順序を交換できるから、



$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

つまり

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

が成り立つ。後者は Euler の相反関係式である。

この様子を左図に示す。dz が完全微分であれば点 A (x₁, y₁) から点 B (x₂, y₂) まで積分できる。すなわち、x

と y のあいだに何らかの関係式がなくても差し支えないわけで、dz が完全微分であることが z が状態量であることの数学的意味である。

また例えば z を一定とし、y と他の変数 w を独立変数に選ぶなら、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z}{\left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z}$$

が得られる。さらに $dz = M(x, y) \cdot dx + N(x, y) \cdot dy$ において $dz = 0$ とおけば

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} \quad \text{または} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

が成り立つ。

任意の状態量に対して、これらの関係式をあてはめることによって得られる状態量およびその微係数のあいだの関係式を**熱力学の一般関係式**といい、物質の種類や過程に無関係に任意の平衡状態において成り立つ。