戸田昭彦（広島大学）

（発展5）伝熱，熱エネルギーと内部エネルギー

伝熱，熱エネルギーと内部エネルギーについて，その違いも含めて説明する。

本文では，熱平衡が崩れたときのエネルギー移動（Heat）を「伝熱」とし，物体を構成する膨大な数の分子・原子の向きと大きさがでたらめな熱運動のエネルギー（Thermal energy）を「熱エネルギー」として区別した。この熱エネルギーは温度変化と共に増減する（温度が指標となる）。2物体間の温度差伝熱では，微視的レベルでの直接的なエネルギー移動が分子・原子の熱運動の増減として生じることで温度変化がもたらされ，熱平衡では熱運動の指標となる温度が等しくなる。すなわち熱エネルギーは，温度変化を伴う伝熱により直接増減するエネルギーでもある。なお，温度差伝熱に伴い移動するエネルギー（Heat energy）を熱エネルギーと呼ぶこともある。また，いわゆる蓄熱では，単なる温度差による伝熱に加えて，化学反応熱や相転移に伴う潜熱の出入りによる伝熱を利用する。

単原子理想気体のように分子・原子間相互作用がなければ，熱エネルギー（や内部エネルギー）には運動エネルギーの寄与しかない（参考4）。一般の物体で相互作用がある場合の熱運動時には，運動エネルギーに加えて位置エネルギーも増大し変動しうる。例えば固体内分子・原子の熱振動のエネルギーには両エネルギーの寄与が等しくあり，古典統計力学に基づくエネルギー等分配の法則（参考20）により，1自由度当たりの平均エネルギーは各々$k_{\mathrm{B}}T/2$となる。量子効果によりエネルギー等分配の法則が破れる場合にも，平均エネルギーが$k_{\mathrm{B}}T$を用いて表されることに変わりはない。そこで，エネルギー等分配の対象となり，$k_{\mathrm{B}}T$単位として表される，この種の熱運動の平均エネルギーの総和が熱エネルギーの原意に最も近い量となる。$k_{\mathrm{B}}T$自体を熱エネルギーと呼ぶことも多い。

現在（2019年5月20日以降）の熱力学温度（絶対温度 K）の定義でも，ボルツマン定数の値を$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$と定め，$k_{\mathrm{B}}T/\mathrm{J}$から温度$T/\mathrm{K}$を決めるとされている（参考1G）。具体的には，熱力学温度を直接決定する1次温度計で測定される物理量について，統計力学を適用して得られる$k_{\mathrm{B}}T$を含む表式を用い，測定結果から$k_{\mathrm{B}}T/\mathrm{J}$を求め，$k_{\mathrm{B}}/\mathrm{J\ K^{-1}}$で除することで温度$T/\mathrm{K}$を決める。なお，2019年の新定義では，アボガドロ定数も$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$と定められている。

例えば，参考1Gで紹介した1次温度計については，以下の表式に基づいて，各物理量の測定値から$k_{\mathrm{B}}T$を決めている。

- 気体温度計では，低密度極限で$pV = nRT\ (= nN_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}}T)$となる，エネルギー等分配の法則に従う状態方程式（参考4）。
- ジョンソン＝ナイキスト熱雑音温度計では，抵抗Rからの周波数$\nu \sim \nu + \Delta\nu$の熱雑音電圧の二乗平均$\langle {V_\nu}^2 \rangle$に関して，エネルギー等分配の法則で決まる，$\langle {V_\nu}^2 \rangle = 4Rk_{\mathrm{B}}T\Delta\nu$となる表式（参考20）。
- 放射温度計では，プランク定数を$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}$として，周波数$\nu$の電磁波の平均エネルギー$\varepsilon(\nu)$に関して$\varepsilon(\nu) = h\nu/(\exp[h\nu/k_{\mathrm{B}}T] - 1)$と表されるプランクの分布関数の式。
  この$\varepsilon(\nu)$は，熱輻射が黒体輻射と呼ばれる際の平均エネルギーの分布（ν依存性）である（参考20）。量子効果に基づく表式であるが，$h\nu/k_{\mathrm{B}}T \ll 1$のとき$\varepsilon(\nu) = k_{\mathrm{B}}T$となり，エネルギー等分配の法則に従う。

一方，内部エネルギーとは，物体を構成している分子・原子のもつエネルギーの総和である。温度と共に変化する熱エネルギーによる動的な寄与に加えて，分子・原子の平均配置を決める相互作用による寄与がある。熱運動は温度に依存し，相互作用を決める分子・原子間距離は体積で表されるため，内部エネルギーの温度と体積に関する全微分の表式に基づき，これらの寄与が以下のように

評価される。

$$\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V$$

1）右辺第1項の$(\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T$は一定体積下で温度と内部エネルギーが共に変化する項として，気体では動的な運動エネルギーの寄与を表す。$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = C_V$であり，例えば理想気体（参考4）とファン・デル・ワールス流体（参考6）では，分子間相互作用の有無に依らず，$C_V \mathrm{d}T$は共通となり$k_\mathrm{B}T$単位で表される。また固体や液体では，熱振動時の相互作用による位置エネルギー増大・変動の動的な寄与が含まれる。このため固体では，エネルギー等分配則に基づくデュロン＝プティの法則が室温付近の多くの元素で成り立ち，$C_V = 3nR$となる。さらに相互作用変化の寄与については，熱振動だけでなく，分子・原子の平均配置についても，例えば水素結合などの分子配位の温度変化の寄与が含まれる。

2）右辺第2項の$(\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V$は等温下の体積変化による項であり，物質内では，体積変化に伴う分子・原子間相互作用変化の寄与を表す。理想気体では$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$となるが，ファン・デル・ワールス流体では$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = a(\frac{n}{V})^2 > 0$となり，分子間引力による効果として，膨張に伴う$U$上昇を表す。

以上より，内部エネルギーの一部を，温度が指標となり，温度変化と共に増減する熱エネルギーとするのであれば，その増減は$C_V \mathrm{d}T$に相当する。熱運動（熱振動）の直接的な寄与だけではなく，分子配位のような相互作用の変化の寄与も，温度依存する部分については区別されずに含まれる。

熱エネルギー変化量を昇温に伴う伝熱量$C_V \mathrm{d}T$として定義するとき，状態変化の際の全変化量$\Delta U_\mathrm{Th} = \int C_V \mathrm{d}T$は，あくまでも状態量$U$の変化の一部なので，このように区分された熱エネルギーの値を状態量として各状態に付すことは一般的には行えない。実際C_Vが体積に依存するとき，体積変化を伴いながら一定の温度変化ΔTが生じる過程に必要な伝熱量は体積に依存し変化経路によって異なる。熱エネルギー＝内部エネルギーとなる理想気体や，定係数aで表される相互作用の強さが温度に影響されないファン・デル・ワールス流体では，C_Vは体積に依存せず相互作用に影響されないため，ΔU_Thの測定値は各状態において温度のみで決まる熱運動のエネルギー（分子の運動エネルギーと分子内振動エネルギーの総和）の変化量を表す。また一般の気体でも，下記補4のように，温度のみで決まる熱運動エネルギーによる項と，体積にも依存する相互作用エネルギーの温度変化分による項の和として，C_Vを分けて表示することは可能である。

以上をまとめると，昇温に伴う伝熱量$C_V \mathrm{d}T$として定義される熱エネルギー変化量は，（熱運動のエネルギー）＋（相互作用エネルギーの温度変化分）の変化量に相当し，さらには以下となる。

・両方の寄与は熱測定では区別できない。

・相互作用の温度変化分の寄与を含む一般の場合には，全変化量$\int C_V \mathrm{d}T$は経路に依存する。

・$k_\mathrm{B}T$単位の熱運動項と相互作用の温度変化分の項の和として，$C_V \mathrm{d}T$を表記することは可能。

分子・原子の熱運動に伴う熱エネルギー変化は，$C_V \mathrm{d}T$として現れるだけではない。理想気体と同様な熱運動により生じる挙動は，他の現象でも見られる（参考3）。例えば，キュリーの法則に従う常磁性体では，磁化Mが温度に依存し，$C_M \mathrm{d}T$が熱エネルギーの増減を表す。また，ゴム弾性のモデル鎖となる理想鎖では，伸びLが温度に依存し，熱エネルギーの増減が$C_L \mathrm{d}T$と表される。

補）例えば水の場合，水素結合の配位変化のC_Vへの影響は大きく，水のC_Vが氷での値を大きく超えることが知られている。（参考文献）Kauzmann, Eisenberg（関・松尾訳）「水の構造と物性」第4章，みすず書房

補）物体（容器壁）による光子の放出・吸収がある光子気体では，光子数密度が温度のみで決められるため，光子間相互作用ではなく，体積変化に伴う光子数の増減により，$(\frac{\partial U}{\partial V})_T \neq 0$となる（参考5）。

補）C_Vの体積依存性について，

1．$(\frac{\partial U}{\partial V})_T$の温度依存性と等しく，熱力学的状態方程式（本文7章）により以下のように表される。

$$(\frac{\partial}{\partial V}C_V)_T = (\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial T})_V)_T = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T)_V = (\frac{\partial}{\partial T}(T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p))_V = T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V \qquad (1)$$

2．理想気体やファン・デル・ワールス流体ではC_Vの体積依存性はない。

3．$(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$の関係がある。このうち熱膨張係数$\alpha$については，相互作用により熱振動する固体では，相互作用エネルギーの非調和項が熱膨張をもたらすと共にC_Vへも寄与する。

（参考文献）平野 賢一「総説：固体の熱膨張」熱測定 15 (1988) 10.

4．(1)式より，基準をV_0として$C_V(T,V)$の一般表式が以下のように表される。

（参考文献）P.C. Tjiang, S.H. Sutanto, *Euro. J. Phys.* **27** (2006) 719.

$$C_V(T,V) = C_V(T,V_0) + T\int_{V_0}^{V}(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V(T,V')\mathrm{d}V'$$

第2項に括り出された体積依存部分は，$T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T)_V$から，相互作用変化の寄与分でもある。
気体であれば一般に，基準を$V_0 = \infty$として，温度のみで決まる第1項は理想気体の定積熱容量$C_{V\mathrm{id}}(T)$と一致する。$k_\mathrm{B}T$単位で表される$C_{V\mathrm{id}}(T)\mathrm{d}T$は，温度で決まる平均運動エネルギーと分子内振動エネルギーの総和の変化分に相当する。固体の場合でも，絶対零度で外圧がないときのV_0を基準とすれば，$C_V(T,V_0)\mathrm{d}T$は$k_\mathrm{B}T$単位で表される調和項分の熱振動エネルギー変化に相当するであろう。

5．$(\frac{\partial}{\partial V}C_V)_T \neq 0$であれば$(\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T)_V \neq 0$でもあり（$\because (\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial T})_V)_T = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T)_V$），さらに積分順序は交換可能なので，$(\frac{\partial}{\partial V}C_V)_T \neq 0$であるときの状態変化$(T_1,V_1) \to (T_2,V_2)$における$C_V$に関する温度積分の差は，$(\frac{\partial U}{\partial V})_T$の体積積分の差に等しい。すなわち，$\int C_V\mathrm{d}T$は経路に依存し，状態量$U$の総変化量$\Delta U$は経路に依らない。

$$\begin{cases}(T_1,V_1) \to (T_2,V_1) \to (T_2,V_2): \int_{T_1}^{T_2} C_V(T,V_1)\mathrm{d}T \\ (T_1,V_1) \to (T_1,V_2) \to (T_2,V_2): \int_{T_1}^{T_2} C_V(T,V_2)\mathrm{d}T\end{cases}$$ の2つの経路について，

$$C_V(T,V_2) - C_V(T,V_1) = (\frac{\partial U}{\partial T})_V(T,V_2) - (\frac{\partial U}{\partial T})_V(T,V_1) = \int_{V_1}^{V_2}[(\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial T})(T,V)]\mathrm{d}V$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_V(T,V_2)\mathrm{d}T - \int_{T_1}^{T_2} C_V(T,V_1)\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2}\int_{V_1}^{V_2}[(\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial T})(T,V)]\mathrm{d}V\,\mathrm{d}T = \int_{V_1}^{V_2}\int_{T_1}^{T_2}[(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial U}{\partial V})(T,V)]\mathrm{d}T\,\mathrm{d}V$$

$$= \int_{V_1}^{V_2}(\frac{\partial U}{\partial V})_T(T_2,V)\mathrm{d}V - \int_{V_1}^{V_2}(\frac{\partial U}{\partial V})_T(T_1,V)\mathrm{d}V$$

$$\therefore\ \Delta U = \int_{T_1}^{T_2}(\frac{\partial U}{\partial T})_V(T,V_1)\mathrm{d}T + \int_{V_1}^{V_2}(\frac{\partial U}{\partial V})_T(T_2,V)\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2}(\frac{\partial U}{\partial V})_T(T_1,V)\mathrm{d}V + \int_{T_1}^{T_2}(\frac{\partial U}{\partial T})_V(T,V_2)\mathrm{d}T$$

例）ファン・デル・ワールスの状態方程式$p = \frac{nRT}{V-bn} + a(\frac{n}{V})^2$は，ヘルムホルツ自由エネルギー$F$の以下の表式から，$p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T$の関係により得られる（参考6）。

$F = F_\mathrm{id} + F_\mathrm{int}$　ただし，

理想気体項：$F_\mathrm{id} = U - TS = U_0 + \int_0^T C_{V\mathrm{id}}\mathrm{d}T - T[S_0 + \int_0^T \frac{C_{V\mathrm{id}}}{T}\mathrm{d}T + nR\ln(V-bn)]$

相互作用項：$F_\mathrm{int} = -a\frac{n^2}{V}$　（体積無限大を基準（ゼロ）として）

そこで，より近似精度の高い状態方程式として拡張される場合のように，係数aが温度に依存するとした場合の内部エネルギーUについては，ギブズ＝ヘルムホルツの式に基づく以下の関係がある。

$$U = F - T(\frac{\partial F}{\partial T})_V = U_0 + \int_0^T C_{V\mathrm{id}}\mathrm{d}T - [a - T(\frac{\partial a}{\partial T})_V]\frac{n^2}{V}$$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = C_V = C_{V\mathrm{id}} + T(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2})_V\frac{n^2}{V} \qquad \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial T})_V = -T(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2})_V(\frac{n}{V})^2$$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = [a - T(\frac{\partial a}{\partial T})_V](\frac{n}{V})^2 \qquad \frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T = -T(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2})_V(\frac{n}{V})^2$$

このとき以下の関係も確認でき，確かに$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial T})_V)_T = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial U}{\partial V})_T)_V = T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V$となる。

$$T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V = T(\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial p}{\partial T}))_V = T(\frac{\partial}{\partial T}[\frac{nR}{V-bn} - (\frac{\partial a}{\partial T})_V(\frac{n}{V})^2])_V = -T(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2})_V(\frac{n}{V})^2$$

また補4の通り，C_Vは温度のみで決まる第1項$C_{V\mathrm{id}}(T)$と体積にも依存する第2項の和として表される。