

2章 熱力学の基礎

2-1 熱力学関係式

熱力学の体系を理解するには変数の定義を明確にすることが大切である。一定量の物質を対象に、熱力学的平衡状態にて、一意的に値が確定する変数は**状態変数**と呼ばれる。圧力 P 、体積 V 、温度 T 、およびエントロピー S などは状態変数であるが、熱量 Q や仕事 W は状態変数ではない。また状態変数には、

示量変数(extensive variable)：その変数が量に依存し、いわゆる流量もしくは変位量としてイメージできるもの。

示強変数(intensive variable)：その変数が時空における位置において確定し、高低としてイメージできるもの。

に分類することが出来る。熱力学の体系の特徴は、エネルギーの次元を持つ物理量を、示量変数と示強変数の積で表現する点にある。例えば TS 、 PV 、および μN などである。 μ は化学ポテンシャル、および N はモル数である。特にこの対となる変数は、"互いに共役な関係にある"と呼ばれる。

熱力学を学習する際にしばしば困難と感じる点は、これら変数が非常に多く、かつ変数間に多数の関係式が存在する点である。実はこの熱力学関係式は、幾何学的に理解することができる。以下において、まず形式的にこの点について説明する。

議論を簡単にするために、変数 P, V, T, S のみを考慮しよう。これら変数間の関係は以下の図にて総合的に表現できる。図の覚え方は以下のようなものである。光は天の太陽(Sun)から地上の木(Tree)にふりそそぎ(矢印は上から下)、水は山の頂(Peak)から谷(Valley)へ流れ下る(矢印は左から右)。あとは右上の領域から、時計まわりにアルファベット順に、 E, F, G, H と書けばよい。 E, F, G, H は、内部エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギー、およびエントタルピーである。また各軸は共役な変数の対で構成されている。

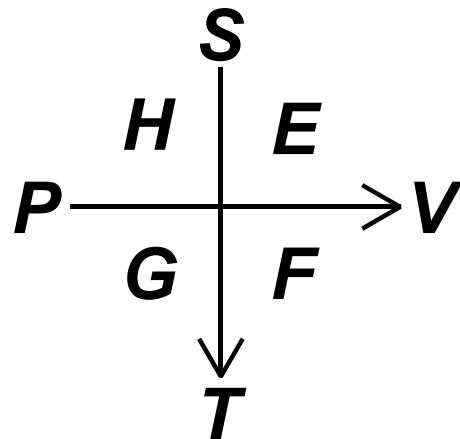


図 2-1 変数 P, V, T, S の関係

この図の使い方を E を例に説明する。まず E は独立変数として S と V を取る。つまり図の E の領域を囲む変数が独立変数である。次に $E(S, V)$ を S で偏微分すると T である(図に従ってこれをたどると、矢印に添って T に行き着く)。同様に $E(S, V)$ を V で偏微分すると $-P$ である(図に従ってこれをたどると、矢印に逆らって P に行き着く。だから P にマイナスがつく)。したがって、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

であるので、これより、マックスウェルの関係式が

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \rightarrow \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

のように導かれる。以上から E について3つの関係式が導かれることがわかる。 F, G, H についても同様にそれぞれ3つの関係式が得られるので、全部で12個の関係式が図から立ちどころに求められることになる。通常熱力学の関係式として残っているものは、気体定数 R の定義式である状態方程式

$$PV = RT$$

のみである。熱力学的関数 E, F, G, H 間の変換は、変換したい変数へ軸に添って、その軸を構成する変数の積を矢印に合わせて引けばよい。例えば、 E を F に変換するには、その方向に平行な軸は $(S-T)$ 軸であり、変換は矢印方向に一致するので、

$$F = E - TS$$

となる。 E を H に変換するには、その方向の軸は $(P-V)$ 軸であり、矢印に逆らう方向になるので、

$$H = E - (-PV) = E + PV$$

である。 E, F, G, H の中で最も基本的な量は E であり、 E の独立変数は全て示量変数である (E 自身も示量変数)。 E を起点に上記の操作によって、 F, G, H を表す式が求められる (この操作は数学的にはルジャンドル変換にあたり、一般的に独立変数の変換を行う操作に対応する。「付録」参照)。 $E(S, V)$ の全微分は

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = TdS - PdV$$

となり、これが熱力学の第一法則 (エネルギー保存則) である。同様に

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - PdV$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = -SdT + VdP$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP = TdS + VdP$$

が得られる。ところで、なぜエネルギーにこれほど多くの定義が必要なのであろうか。以上説明したように、例えば E のみを用いても、他のエネルギーは E から変形できるので、いかなる問題も E をベースに解くことが出来るはずである。確かにこれは正しい。熱力学において、多くの熱力学的関数が用いられる理由は、解きたい問題によって、例えば E を用いると非常に解法が面倒になるが、 G を使うと極めて単純に解けるといったことが起こるためである。例えば固体の相安定性を議論する場合、しばしば F が用いられる。これは、固体では $dV \cong 0$ と近似できるので、 $dF = -SdT - PdV = -SdT$ となり、式が非常に簡単になるからである。この場合、 E についても $dE = TdS - PdV = TdS$ となるが、 dS による dE を扱うよりも、 dT による dF を扱った方が容易であろう (S よりも T の方がコントロールパラメータとして実験しやすい)。同じ理由で、気体では $dP = 0$ と仮定できる場合が多いので、 $dG = -SdT + VdP = -SdT$ が多用されるのである。つまり熱力学の問題を解く場合には、一定と仮定できる (微小変化量が 0 と近似できる) 状態量に着目し、それを独立変数に持つ熱力学的関数を利用すると、問題が簡潔に説ける場合が多いということになる。

さて、示量変数と示強変数は完全に独立には変化し得るであろうか。これには実は 1 つ重要な制約が存在する。 E を例にこれについて以下説明しよう。 E は示量変数で、 E の独立変数である S と V も示量変数である (E は示量変数を独立変数として構成される熱力学的関数と考えても良い)。したがって示量変数という条件から、任意の定数を λ として、

$$E(\lambda S, \lambda V) = \lambda E(S, V)$$

が成立する。この両辺を λ で微分してみよう。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda S)}\right)_V S + \left(\frac{\partial E}{\partial(\lambda V)}\right)_S V = E$$

λ は任意に取れるので、 $\lambda = 1$ と置いてみる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S V = E, \quad \therefore TS - PV = E, \quad \therefore \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

これより、 E の全微分

$$dE = TdS + SdT - PdV - VdP$$

が数学的に成り立つが、エネルギー保存則から

$$dE = TdS - PdV$$

であるので、

$$TdS + SdT - PdV - VdP = TdS - PdV, \quad \therefore SdT - VdP = 0$$

でなくてはならない。これがギブス-デュエムの関係式である。この式は示量変数と示強変数が完全に独立にはなりえないことを意味している。

熱力学における基本的な関係式は以上で全てである。勿論、他の関係式も存在するが、以上の関係式から全て導くことのできるものである。ここで、これまでの流れをもう一度おさらいしておこう。

- (1) 状態変数の定義
- (2) 示量変数と示強変数の定義
- (3) E の定義
- (4) E を起点に F, G, H を定義 (図 2-1 参照)
- (5) 状態方程式の定義 (気体定数 R の定義)
- (6) ギブス-デュエムの関係式の導出

といった流れになっている。

2-2 変数の拡張⁽⁴⁾

以上では、変数として S, T, P, V のみを考慮したが、これにモル濃度 N と化学ポテンシャル μ を加えてみよう。この場合、 N が示量変数で、それに共役な示強変数が μ であり、 μN はエネルギーの次元を持つ。図 2-1 に対応する図は立体となり、図 2-2 のように表現される。図 2-1 に $(N-\mu)$ 軸を加え、手前の N 側に図 2-1 の E, F, G, H が位置する。奥の μ 側については、 F の奥に位置する Ω がグランドポテンシャル、 G の奥の Z がゼロポテンシャルと呼ばれる熱力学的関数で、それぞれ、ルジャンドル変換； $\Omega = F - \mu N$ および

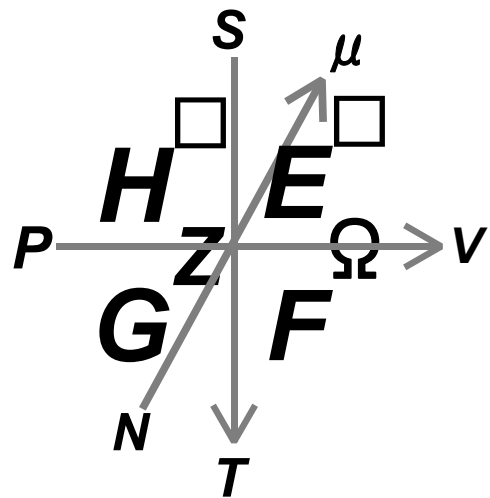


図 2-2 変数 P, V, T, S, N, μ の関係

$Z = G - \mu N$;にて定義される⁽⁵⁾。 E と H の奥側でも数学的には熱力学的関数を定義出来るが、熱力学において明確な命名はなされていないようである (したがって□で示した)。ちなみに図の覚え方は、 $(N-\mu)$ 軸について、"音はノイズ(Noise)から音楽(Music)へ"と覚えておこう (これに合わせて、手前から奥へ矢印を引く)。図の使用法は、図 2-1 の場合と全く同じである。

まず E の独立変数は、 S, V, N である (いずれも示量変数)。例えば E に関する関係式は、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$$

となる。その他、マックスウェルの関係式やギブス-デューエムの関係式も全く同様に容易に導かれるので、通常の化学熱力学の基本的な関係式はこれで全て求まったことになる。

2-3 一般的な多変数系への熱力学の拡張

以上は、 N と μ を加えたのみであったが、上記の議論は任意の示量変数と示強変数の組み合わせ (積はエネルギーの次元を持つ) においても一般的に成立する。そこで、以上の議論を弾性力学および電磁気学も考慮し、さらに一般的な任意の示量変数と示強変数も導入し、かつ多成分系へ拡張してみよう。まず弾性力学では、示量変数と示強変数はそれぞれ歪 ε_{ij} および応力 σ_{ij} である。もともと熱力学には仕事として PV のエネルギー項が存在するが、これは弾性力学における静水圧(圧力 $-P$)における仕事と見なすことが出来るので、この部分を、弾性歪エネルギー $(1/2)\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}$ に置き換えよう。材料科学における電磁気学では、磁性体及び誘電体の磁場および電場によるエネルギーに着目するので、磁気エネルギーに関する示量変数と示強変数は、それぞれ磁束密度 B と磁場の強さ H である。また電気エネルギーについては、示量変数と示強変数は、それぞれ電束密度 D と電場の強さ E である。(複数の異なる分野の議論を同時に進めると変数記号が重複する場合が多い。記号 E は内部エネルギーに用いていたが、ここでは、あらためて内部エネルギーを U で表現することとし、 E は電場を表す記号と定義しなおす。) さらに一般的な示量変数と示強変数 (積はエネルギーの次元を持つ) をそれぞれ、 ϕ_q および χ_q と置く (q は変数の種類を区別する番号)。また多成分系の成分を区別する番号を p と表そう。内部エネルギー U は示量変数のみの関数にて定義されるので、 $U(S, \varepsilon_{ij}, N_p, B_i, D_i, \phi_q)$ と表現できる。したがって、 dU は、一般的に

$$dU = TdS + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + \mu_p dN_p + \chi_q d\phi_q + E_i dD_i + H_i dB_i$$

と表現することができる。一見複雑であるが、前節で説明したように、示量変数と示強変数の組を1つつ追加していったものと考えればよい。実際にこの多変数系を利用する場合には、2-1 節の基本に立ち戻って、各変数に対して同様の操作を行えば、必要な関係式は機械的に得られる。ただし、変数が増えたためにヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーの定義をより明確化しておく必要がある。両者の違いは、エネルギーを計算する際の系をどのように取るかによって区別される。上記の変数で、外場として作用し得る変数は、例えば外部応力場、外部磁場、および外部電場である。外場が物体になした仕事まで含めたエネルギーを計算する場合にギブスの自由エネルギーを使用し、物体内部のみを系としてエネルギーを計算する場合にヘルムホルツの自由エネルギーを利用する。したがって、外場として作用し得る変数を考慮している問題においては、物体内部で閉じている現象を対象としているのか、外場のなす仕事まで考慮するべきかを判断して、ギブスの自由エネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーを使い分ける必要がある。

ここで、上記の変数の相対的位置関係を模式図 (図 2-3) で表現してみよう (モル数 N をモル分率 c に置き直しているので注意)。これは、熱力学的関係式を求めるための図ではなく、各変数間がどのような位置関係にあり、各変数に対応して、どのような諸現象が対応するかを示した図である。また各変数間には、熱力学的な関係式だけでなく、種々の構成式が現象論的に成立することが知られている (ただし現象論的な構成式は熱力学の一般原理ではないので、関係式の成立には何らかの条件が必要である)。最も基本的な構成式は、共役な変数間の関係式である (図の左)。また変

数の時間発展は、発展方程式（微分方程式）として、表現される場合が多い（図の右）。図 2-3 のように変数全体を鳥瞰することは工学的に非常に有益である。なぜならば、材料の諸性質をコントロールする場合、その性質がどの変数と結びついているかを理解することが大切であるからである。またその変数の制御において、どのような関係式が存在するかも同時に考察することができる。

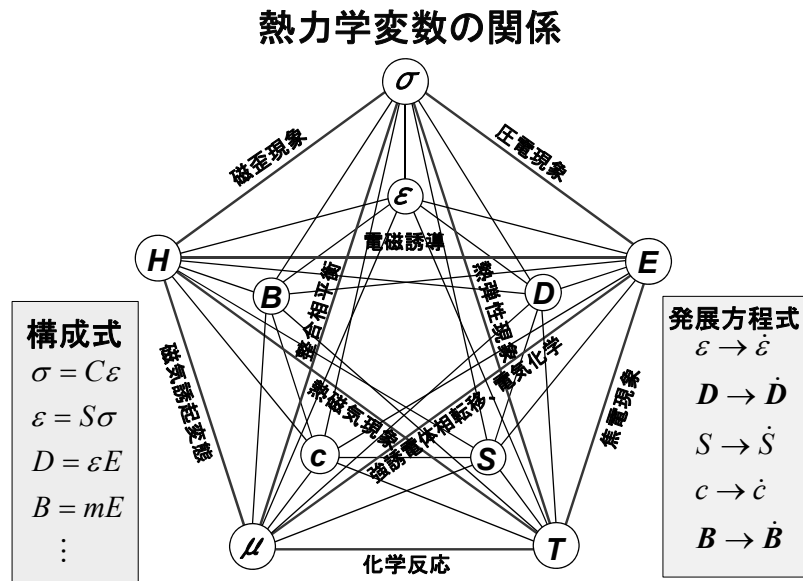


図 2-3 熱力学変数の位置関係

参考文献

- (1) H.B.キャレン著、小田垣 孝訳:「熱力学および統計物理入門(上,下)」(第2版),(1998), 吉岡書店
- (2) 相沢洋二:「キーポイント 熱・統計力学」,(1996), 岩波書店
- (3) 橋爪夏樹:「熱・統計力学入門」,(1981), 岩波全書
- (4) 小山敏幸:まてりあ, 44(2005), p.774.
- (5) 菊池良一、毛利哲雄:「クラスター変分法」,(1997), 森北出版

***** 参考 *****

• 同次関数、オイラーの定理

関数 $f(x, y, z, \dots)$ が次の関係を恒等的に満たす時、関数 $f(x, y, z, \dots)$ は変数 x, y, z, \dots について m 次同次である。

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda^m f(x, y, z, \dots) \tag{1}$$

式(1)の両辺を λ について微分する。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots)}{\partial \lambda x} x + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots)}{\partial \lambda y} y + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots)}{\partial \lambda z} z + \dots \\ & = m\lambda^{m-1} f(x, y, z, \dots) \end{aligned} \tag{2}$$

ここで、 $\lambda = 1$ と置く。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)z + \dots = m f(x, y, z, \dots) \quad (3)$$

これがオイラー(Euler)の定理である。逆に式(3)を満たす全ての関数 $f(x, y, z, \dots)$ は、変数 x, y, z, \dots について m 次の同次である。

$m = 1$ の場合

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda f(x, y, z, \dots)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)z + \dots = f(x, y, z, \dots)$$

$m = 0$ の場合

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = f(x, y, z, \dots)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)z + \dots = 0$$

任意の示量変数を Y とし、それに対応する示強変数を y_i とすると、 y_i は、

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p}$$

で定義される。

・独立変数であることの制約 (ストークスの定理)

独立変数 (x, y) の関数を、 $\varphi(x, y)$, $\psi(x, y)$ とする。この時、 $\varphi\delta x + \psi\delta y$ で定義される微小量について、ストークスの定理が成立する。

$$\oint_S (\varphi\delta x + \psi\delta y) = \iint_S \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) \delta x \delta y$$

これより、一周積分が 0 である条件は、

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

であるので、ある関数 $\Phi(x, y)$ が存在して、

$$\varphi = \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad \psi = \frac{\partial \Phi}{\partial y}$$

と書けることに等しい。全微分条件が満足されれば、

$$\delta\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)\delta x + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)\delta y = \varphi\delta x + \psi\delta y$$

を満たす関数 $\Phi(x, y)$ が存在する。この時、 $\varphi\delta x + \psi\delta y$ を関数 $\Phi(x, y)$ の全微分という。 $\varphi\delta x + \psi\delta y$ が関数 $\Phi(x, y)$ の全微分である時、それを A から B まで積分した値は

$$\int_A^B \varphi \delta x + \psi \delta y = \int_A^B \delta \Phi = \Phi(A) - \Phi(B)$$

となり、積分経路の取り方に依存しない。

・独立変数間の変換

独立変数の変換について考える。具体例として今、2つの変数 (x, p) を考える。 x を独立変数として、ある関数 $y(x)$ が定義されているとしよう。しかし、 (x, y, p) の間に何らかの関係式が成立する場合、 p を独立変数とするある関数 $Z(p)$ を一義的に作るができる。特に、 $p = \partial y / \partial x$ が成立する場合が「ルジャンドル変換」と呼ばれる。具体例を示そう。

・ルジャンドル変換

まず放物線 $y(x) = (1/2)ax^2$, ($a > 0$)は、 p をパラメータとする直線群 $y = px + z(p)$ 、 $z(p) = -(p^2/2a)$ の包絡線としても表されることを示す。これは

独立変数	: x
基本方程式	: $y(x) = (1/2)ax^2$, ($a > 0$)、
Gibbs の関係式	: $dy = p dx$
状態式	: $p = dy / dx = ax$
変換後の独立変数	: p
変換後の関数	: $z(p) = -(p^2/2a)$

となっている場合に相当する。基本方程式に状態式を代入し整理すると、

$$y = \frac{1}{2}ax^2 = \frac{p^2}{2a} = \frac{1}{2a} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2$$

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)^2 = 2ay \rightarrow \frac{dy}{dx} = \pm \sqrt{2ay} \rightarrow \frac{dy}{\pm \sqrt{2ay}} = dx \rightarrow \pm \sqrt{\frac{2y}{a}} = x - c$$

$$\therefore y = \frac{1}{2}a(x - c)^2$$

となり、放物線の形状は決まるが、位置が積分定数 c の分だけ任意となる。

包絡線は、傾きが p と $p + \Delta p$ の2直線($\Delta p \rightarrow 0$)の交点の軌跡である。2直線を

$$y = px + Z(p) \quad \text{および} \quad y = (p + \Delta p)x + Z(p + \Delta p)$$

とすると、交点の x 座標は、

$$px + Z(p) = (p + \Delta p)x + Z(p + \Delta p)$$

$$x = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left\{ - \frac{Z(p + \Delta p) - Z(p)}{\Delta p} \right\} = - \frac{dZ(p)}{dp}$$

ここで、 $z(p) = -(p^2/2a)$ であるから、これを代入することにより、

$$x = \frac{p}{a}$$

となる。また交点の y 座標は、 $y = px + Z(p)$ 上にあるので、

$$y = px + Z(p) = px - \frac{p^2}{2a} = \frac{p^2}{a} - \frac{p^2}{2a} = \frac{p^2}{2a}$$

にて与えられる。結局、包絡線の座標 (x, y) が、傾き p を用いてパラメータ表示されたことになる。勿論ここで p を消去すれば、始めの $y = (1/2)ax^2$ が得られる。

重要な点は、 $y = (1/2)ax^2$ と、 $z = y - px$ の右辺に、状態式 $p = ax$ から x を解いて得られる式を代入して導出される、 $z(p) = -(p^2/2a)$ が同等の知識を含んでいることである。なお、 $y = (1/2)ax^2$, ($a > 0$) 上の位置 (x_1, y_1) を通る接線の傾きを p_1 、 y 軸との交点を $z(p_1)$ とすると、 $y_1 = (1/2)ax_1^2 = p_1^2/2a$ および $p_1 = ax_1$ で、接線は、

$$\begin{aligned} y - y_1 &= p_1(x - x_1) \\ y &= p_1(x - x_1) + y_1 = p_1x + y_1 - p_1x_1 = p_1x + Z(p_1) \end{aligned}$$

となり、切片は、 $z(p_1) = y_1 - p_1x_1 = (1/2)ax_1^2 - ax_1^2 = -(1/2)ax_1^2 = -p_1^2/2a$ にて与えられる。これより、

$$y = px + Z(p) \quad , \quad z(p) = -\frac{p^2}{2a}$$

である。

• 熱力学的変数

$$\begin{aligned} \text{独立変数} &: S, V, N_i \\ \text{基本方程式} &: E = E(S, V, N_i) \\ \text{Gibbs の関係式} &: dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ \text{状態式} &: T = \partial E / \partial S \\ \text{変換後の独立変数} &: T, V, N_i \\ \text{変換後の関数} &: F(T, V, N_i) \end{aligned}$$

• 内部エネルギー $- E(S, V, N_i)$

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V} dN_i \\ \therefore T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_i} \quad , \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad , \quad \mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V} \end{aligned}$$

• ヘルムホルツの自由エネルギー $- F(T, V, N_i)$

$$F(T, V, N_i) = E(S, V, N_i) - TS$$

$$dF = dE - TdS - SdT = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i - TdS - SdT$$

$$= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V} dN_i$$

$$\therefore S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_i}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_i}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V}$$

• ギブスの自由エネルギー $G(T, P, N_i)$

$$G(T, P, N_i) = F(T, V, N_i) - (-P)V = F(T, V, N_i) + PV$$

• 変形の熱力学 [加藤雅治：入門 転位論、裳華房、(1999)、第3章]
熱力学の第一および第二法則を

$$dU = dQ + dW, \quad (\text{第一法則})$$

$$dQ \leq TdS, \quad (\text{第二法則、等号は可逆変化})$$

と書く。 dU は物体の内部エネルギー変化、 dQ と dW はそれぞれ外界から物体に与えられる熱量と仕事、 T は絶対温度、および dS はエントロピー変化である。 dW が単純に圧力による力学的仕事である場合、 $dW = -pdV$ (p :圧力, dV :体積変化)の形になる。しかしより一般的には、物体表面に働く面力を \mathbf{X} 、表面での変位を \mathbf{u} とすると、 dW は、

$$dW = \int_S \mathbf{X} \cdot d\mathbf{u} dS = \int_S X_i du_i dS$$

と表現され、ガウスの定理を用いて面積分を体積積分に変換し、平衡方程式(力のつりあい方程式) $\sigma_{ij,j} = 0$ と歪の定義式 $\varepsilon_{ij} = (1/2)(u_{i,j} + u_{j,i})$ を考慮すると、

$$dW = \int_S X_i du_i dS = \int_S \sigma_{ij} n_j du_i dS = \int_V \sigma_{ij,j} du_i d\mathbf{x} + \int_V \sigma_{ij} du_{i,j} d\mathbf{x} = \int_V \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} d\mathbf{x}$$

となる(符号は引張を正、および圧縮を負と定義する)。さらに簡単のために、積分内で $\sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$ は均一と仮定し、また応力と歪の添字を省略して、

$$dW = V\sigma d\varepsilon$$

と略記する。

ここでまず、ヘルムホルツの自由エネルギー($F \equiv U - TS$)について考えてみよう。定義式の微分をとり、変形すると、

$$dF = dU - TdS - SdT \leq dU - dQ - SdT = dW - SdT = V\sigma d\varepsilon - SdT$$

を得る。したがって、等温変化($dT = 0$)では、

$$dF \leq dW = V\sigma d\varepsilon, \quad (= Xdx), \quad (\text{等温変化、等号は可逆変化})$$

が成り立つ。すなわち、等温可逆変化で外界が物体にした仕事は、物体のヘルムホルツの自由エネルギー変化に等しい。一般に仕事 dW は、可逆仕事 ΔW_R と、不可逆仕事 ΔW_I に分離できる($\Delta W = \Delta W_R + \Delta W_I$)。 ΔW_R は物体を弾性的に変形させる力学的仕事や結晶に格子欠陥を導入する仕

事などが対応する。つまり一定温度下において、粒界、界面、積層欠陥、転位、点欠陥などの格子欠陥が物体(結晶)に導入されると、物体(結晶)のヘルムホルツの自由エネルギーが増加することになり、これらに起因するエネルギーは、しばしば格子欠陥の自由エネルギーと呼ばれ、この ΔW_R については上式の等号が成り立つ。一方、不可逆的な仕事 ΔW_I は、物体のヘルムホルツの自由エネルギー変化には寄与せず、熱(エントロピー生成)として散逸するエネルギーである。さらに一定温度および一定変位($dx = 0$ または $d\varepsilon = 0$)では、上式は

$$dF \leq 0, \quad (\text{等温・等変位変化})$$

となり、一定温度・一定変位での物体の状態の自発的な変化は物体のヘルムホルツの自由エネルギーが小さくなる方向に起こることわかる。これより熱力学的な安定状態(平衡状態)は、ヘルムホルツの自由エネルギーが最小となる場合である。

次にギブスの自由エネルギー(定義: $G = F - V\sigma\varepsilon$)について考えてみよう。定義式の微分は、

$$dG = dF - V\sigma d\varepsilon - Vd\sigma\varepsilon$$

となり、特に一定応力($d\sigma = 0$)では

$$dG = dF - V\sigma d\varepsilon = dF + dP, \quad (\text{一定応(外)力})$$

となる。 $dP (= -V\sigma d\varepsilon)$ は外力のポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)の変化と呼ばれ、外力のなした力学的仕事 dW にマイナスをつけた量に等しい。したがって、一定外力での物体のギブスの自由エネルギー変化は、ヘルムホルツの自由エネルギー変化に外力のポテンシャルエネルギー変化を加えたものに等しい(上式には等温変化という条件も、熱力学の第二法則も含まれていないので、可逆・不可逆いずれの変化の場合にも使用できる)。ヘルムホルツの自由エネルギー変化の式を用いて、書き直すと

$$dG \leq V\sigma d\varepsilon - SdT - V\sigma d\varepsilon - V\varepsilon d\sigma = -SdT - V\varepsilon d\sigma$$

を得る。これより、一定温度・一定外力での物体の状態の自発的な変化は物体のギブスの自由エネルギーが小さくなる方向に起こることがわかる。つまり、熱力学的な安定状態(平衡状態)は、ギブスの自由エネルギーが最小となる時である。

以下、具体例として、弾性変形(可逆変形過程)と塑性変形(不可逆変形過程)を熱力学の観点から眺めてみよう。

【弾性体】

弾性歪 ε_e の引張りで、外力の仕事が $\Delta W = VE\varepsilon_e^2/2$ (E :ヤング率)となる場合、もし ΔW が全て可逆仕事ならば、この仕事は物体内にヘルムホルツの自由エネルギーとして蓄積される。今この条件の下で、一定温度および一定外部応力 σ_e で ε_e だけ伸び、平衡(釣合い)状態にある物体を、さらに仮想的に任意の微小量 $d\varepsilon_e$ だけ変形することを考える。 $dF = dW = VE\varepsilon_e d\varepsilon_e$ であるから、ギブスの自由エネルギー変化は、

$$dG = dF + dP = dF - V\sigma_e d\varepsilon_e = VE\varepsilon_e d\varepsilon_e - V\sigma_e d\varepsilon_e = V(E\varepsilon_e - \sigma_e)d\varepsilon_e$$

と書ける。もともとは釣合いの状態(G :最小)にあったのであるから、

$$\frac{dG}{d\varepsilon_e} = V(E\varepsilon_e - \sigma_e) = 0$$

が成り立たなければならない。つまりフックの法則 ($E\varepsilon_e - \sigma_e = 0$) が成立することになる。重要な点は、可逆変化の仮定がフックの法則を導いた点である。すなわち理想的な弾性変形は、常にギブスの自由エネルギー最小条件を満たすので、熱力学的には可逆変化である。つまり、応力-歪曲線において、歪の増減に対してヒステリシスは出現せず、散逸エネルギーは0である。

【弾・完全塑性体】

次に弾性変形後一定の引張応力 $\sigma_y, (> 0)$ で塑性変形を起こす**弾・完全塑性体**を考えてみよう。塑性変形によって物体形状は変化するが、塑性変形中に弾性エネルギーは変わらないので、弾性エネルギーとしての物体のヘルムホルツ自由エネルギー $\Delta F = (1/2)V\sigma_y\varepsilon_e$ に変化はない。さらに表面積変化などに起因する ΔW_R 項を無視すれば、塑性歪 ε_p を生じさせるために外力のなした塑性仕事 $\Delta W_p = \int V\sigma_y d\varepsilon_p = V\sigma_y\varepsilon_p$ のうち、物体にヘルムホルツ自由エネルギーとして蓄えられるエネルギーは0である。したがって、 ΔW_p は不可逆仕事 ΔW_I であり、全て熱エネルギー(摩擦による散逸エネルギー)に変化しなくてはならない。すなわち、塑性変形では、 $\Delta W_p > 0$ であるが $\Delta F = 0$ となり、ギブス自由エネルギー変化式の不等号が成立する。したがって、塑性変形は(たとえ準静的に行っても)熱力学的には不可逆過程である。この時、伸び変形 $d\varepsilon_p, (> 0)$ が起これば、

$$dG = dF + dP = -V\sigma_y d\varepsilon_p < 0$$

が常に成立するので、物体は平衡状態($dG > 0$)を見つけることができず、未来永劫伸び続けることになる。

【粘性体】

弾・完全塑性体と同様に一定応力で伸びが進行するものに粘性体がある。特に応力 σ と伸び速度 $d\varepsilon/dt, (t:時間)$ との間に、

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

の関係がある粘性体をニュートン粘性体と呼ぶ。 η は粘性係数で、この粘性体はダッシュポット力学モデルで表される。この場合も、粘性体の不可逆伸び変形中にヘルムホルツの自由エネルギー変化はなく、ギブス自由エネルギー変化は、外力のポテンシャルエネルギー変化のみに依存し、外力が作用している限り、粘性体は永遠に伸び続ける。