# **熱力学** [3]

# C1SB2064 **辻 勇吹樹**

# 2024年9月26日

# 目次

1	温度と状態方程式	3
1.1	温度	3
1.2	状態方程式	3
1.3	理想気体	4
2	熱力学第1法則	6
2.1	断熱壁	6
2.2	熱力学第1法則	6
2.3	熱の定義...................................	7
2.4	第1種永久機関	7
2.5	準静的過程	8
2.6	静水圧を受ける場合...............................	8
2.7	熱容量 (比熱) の式	9
2.8	エンタルピー................................	10
2.9	理想気体への第1法則の適用	11
3	熱力学第2法則	13
3.1	新しい変数の導入の必要性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	13
3.2	可逆過程と不可逆過程..............................	13
3.3	熱力学第 2 法則	13
3.4	Carnot のサイクル	14

3.5	Kelvin-Planck の原理	15
3.6	Ostwald の原理	16
3.7	いろいろな現象の不可逆性	16
3.8	可逆サイクルでの熱の授受 熱力学的温度目盛り...........	17
3.9	Clausius の不等式	19
3.10	) エントロピー	20
3.11	積分分母としての熱力学的温度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21
3.12	2 最小仕事の原理 [4]	22
3.13	<b>エントロピーの性質</b> [4]	23
4	熱力学の諸関数	24
4.1	自由エネルギー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
4.2	気体についての Joule の実験と Joule-Thomson の実験	24
5	熱力学的変化の進む方向	27
5.1	熱力学的変化の進む方向.............................	27
5.2	平衡の条件 I 断熱系	29
5.3	平衡の条件 II 等温等積の場合............................	31
5.4	平衡の安定性....................................	32
5.5	<b>変分原理と熱力学関数</b> [4]	33
6	相転移の熱力学	37
6.1	相 $(phase)$	37
6.2	第1次相転移	37
6.3	準安定平衡	40
6.4	第2次相転移	42
7	開いた系	43
7.1	純粋物質の開いた系	43
7.2	多くの成分から成る系.............................	43
7.3	相平衡と Gibbs の相律	44
7.4	2 成分系 2 相共存の場合	45

## 1 温度と状態方程式

1.1 温度

ー様で等方な物質は、圧力と体積の2つの量だけで決まると考えられる。濃度や液体の 表面張力など数個の変数を加えることも考えられるが、多数の分子の行動の平均化によっ て数個の変数で状態を表すことができる。

2 つの物体を接触させたとき、これらの状態が変化するが、しだいに一定の状態となり変化しなくなる。このような状態を熱平衡と呼ぶ。また以下のような経験法則が与えられる。

A が温度計の役割として、B,C が熱平衡の状態にあるかどうかを確かめることができる。 すなわちある V に対する適当な p(またはその逆) を決めれば、熱平衡を実現できる。式 で書くと、ある任意の物質について

$$f(p,V) = 温度計 A によって決まる温度 = \theta$$
 (1)

となる。これは温度、圧力、体積の関係を示すので状態方程式と呼ばれ、ここでの温度 θ は経験的温度という。示される経験的温度は水銀やアルコールなど物質によって異なって いてよいが、標準的には熱力学的温度目盛りが用いられ、単位はケルビン [K] である。

1.2 状態方程式

状態方程式(1)を書き換えて

$$p = p(\theta, V) \tag{2}$$

と書く。ここで一般に x, y, z の間に f(x, y, z) = 0 の関係が成り立つとき

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{4}$$

が成り立つことを状態方程式の場合に確認する。状態方程式を微分し、定圧変化 (isobaric process) で dp = 0 であれば

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V} \mathrm{d}\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta} \mathrm{d}V = 0 \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{p} = 0 \tag{6}$$

となる。Vを一定に保っているときはpは $\theta$ だけの関数なので

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_{V}} \tag{7}$$

が成り立つ。したがって

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{p} \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_{V} = -1 \tag{8}$$

となる。ここで

$$\int \beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p : \quad \mathbf{\Phi} \mathbf{B} \mathbf{B} \mathbf{\Phi} \tag{9}$$

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta}$$
: 等温体積弾性率 (10)

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\theta} : \quad \mathbf{\ddot{s}} \cong \mathbf{E} \mathbf{\ddot{a}} \mathbf{x}$$
(11)

を定義すると (実験量)、状態方程式の微分を

$$\mathrm{d}p = \beta K \mathrm{d}\theta - \frac{K}{V} \mathrm{d}V \tag{12}$$

と表すことができる。

1.3 理想気体

- Boyle の法則  
気体の温度を一定に保てば、その圧力と体積の積は一定である。
$$pV = -\mathbf{\hat{r}} = f(\theta)$$
 (13)

熱力学では、実際の気体が近似的に満足する性質を満たす、「理想気体」を仮定して理論

を展開する\*1。教科書に沿えば、水の氷点で0、沸点で100の下付き文字を入れて

$$\theta = 100 \frac{pV - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \tag{15}$$

$$\Rightarrow \quad pV = R\Theta \tag{16}$$

$$R' \equiv \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100}, \quad \Theta \equiv \theta + \frac{100(pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \tag{17}$$

という関係が導かれる。 $\Theta$  を理想気体温度計による絶対温度という。 $\Theta$  の式の第 2 項は 気体の種類によらず、 $\Theta_0 = 273.15$ となる。また理想気体は以下の法則も満たす [4]。

~ Charles の法則 –

圧力一定のもとで、体積と温度は比例関係にある。

V/T = const.

(18)

(19)

~ Avogadro の法則 ————

圧力、体積、温度が等しい系の物質量は、気体の種類によらず一定である。

$$PV/T = nR$$
 (R: const.)

Avogadro の法則より体膨張率  $\beta$  を計算すると  $\beta = 1/T$  となる。

\*1 分子間相互作用がまったくない気体。次の式で与えられるエントロピー表示を持つ気体と言っても良い。

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1}\right]$$
(14)

cは分子の内部運動の自由度で決まる定数で、単原子理想気体でc = 3/2[2]。

## 2 熱力学第1法則

#### 2.1 断熱壁

長い間熱は物質 (熱素) であると考えられてきた。(比熱や潜熱は当時の名残である。) しかし今日熱は保存しないことが分かっているため、今の考えで熱の定義を行う必要があ る。

容器の内部の体系に壁 (ピストン)を動かす、または万有引力などの遠隔作用をおよぼ す以外で影響をおよぼすことができないとき、容器の壁を断熱壁 (adiabatic wall) とい い、この壁に囲んだときの変化を断熱変化と呼ぶ。断熱壁でない壁を透熱壁 (diathermal wall) という。

2.2 熱力学第1法則

╭ 熱力学第 1 法則 -

一つの体系について、これをその一つの平衡状態から他の平衡状態に断熱過程によって移すときなされる外からの仕事の総量はこの移す断熱過程の種類にはよらないで
 一定の値を持つ。

断熱過程であればその過程によらず外からの仕事の量は一定である。これは状態によって 決まっている量があり、その差が仕事として現れていると考えることができる。この状態 で決まる量をエネルギーと呼び、状態 A から B に移るとき

$$W_{A \to B} = U_B - U_A \tag{20}$$

となる。エネルギーのうち、運動エネルギーや位置エネルギーを考えないときのエネル ギーを内部エネルギー\*<sup>2</sup>という。ここには分子の運動エネルギーや位置エネルギーが含ま れる。

<sup>\*2</sup> より詳細には、エネルギーの中で注目している系の平衡状態間の遷移に関与する部分だけを取り出したものである。分子の内部構造も、状態の遷移で変化が起こらなければ無視できる。後で式を見れば分かるように、内部エネルギーは差で表されるため絶対的な基準は存在しない。[4]

#### 2.3 熱の定義

ここでは壁が透熱壁であり、断熱過程という条件を取り去る。このとき、経路によって 仕事の量は異なり、内部エネルギーの差にならない。すなわち

$$Q = U_B - U_A - W \tag{21}$$

だけのエネルギーが体系の中に入っている。この Q を熱と定義する。熱も仕事と同様に 物体が所有するものではないが (過程によって値が変わるため)、仕事が小さく無視できる 場合は内部エネルギーの差として道筋によらなくなる。式を書き換えると

$$Q + W = U_B - U_A \tag{22}$$

となり、体系に外からなされた仕事と外からの熱を加えると、その和は過程の道筋によらず一定である、ということができる、これは第1法則の別の言い方である。また変化が小さいという意味でそれぞれの項を d'Q, d'W, dU と書くと、

$$d'Q + d'W = dU \tag{23}$$

となる。ここでダッシュをつけたのは仕事や熱は過程により異なるため全微分にならないためである。

### 2.4 第1種永久機関

(22) 式で  $U_A = U_B$  としたもの、すなわち元の状態に戻る過程を循環過程 (サイクル) という。このとき

$$Q + W = 0 \tag{24}$$

となる。ところで外部から熱を受け取らずに仕事を外部に取り出せる装置は第1種の永 久機関と呼ばれる。しかし上式から Q = 0, W < 0 となるようなサイクルは実現できない ため、第1種の永久機関は存在しない。

#### 2.5 準静的過程

- 準静的過程 (quasistatic process) -

体系の状態変化がその熱平衡の状態に無限に近い状態の連続として行われ、しかも 一つの方向への変化の道筋で通るつぎつぎの状態を逆の順序でたどることができる 過程。

準静的過程\*3は極限として実現することはできないが、理想的には以下の2つの例が挙げ られる。

- 断熱壁の器に入れた気体の上にピストンを置き、おもりを使って気体の圧力とつり あわせる。おもりを追加するとピストンは下がり、新たなつりあいの平衡状態に達 する。その後おもりを取り払うと、一般には元の状態には戻らず別の平衡状態にな る。ただし重さの変化を無限に小さくすると、最初の重りの追加を逆にたどったと みなすことができ、これが準静的過程になる。
- 熱源(恒温槽)は熱容量が非常に大きく、温度が一定に保たれている物体である。 前の例で壁が透熱壁であるとする。ある温度 θ の状態に θ' < θ の熱源を接触させ ると、気体から熱源に熱が移りピストンが下がる。その後 θ の熱源に接触させるこ とでピストンの位置はまた変化する。熱源の温度差を無限に小さくして温度を変化 させることで準静的過程が実現できる。

### 2.6 静水圧を受ける場合

静水圧 (hydrostatic pressure) とは、物体の表面のどこでもこれに垂直で等しい大きさの外からの圧力である。この静水圧のする仕事を準静的過程で計算する。

物体表面における圧力 (内外で等しい) を p、微小面積を  $d\sigma$ 、物体表面の外向きの法線 方向への微小面積の移動を dn とすると、物体表面全体の外からの仕事は

$$d'W = -\int p d\sigma dn = -p \int d\sigma dn = -p dV$$
(25)

<sup>\*&</sup>lt;sup>3</sup> 教科書によって意味が異なる。[2] では着目する系にとって平衡状態が連続的に移り変わるとみなせる過 程を指すと注意している。

となる。最後の等号は体積の増加分を考えて  $dV = \int d\sigma dn$  となることを用いた。すなわち熱力学第1法則の式 (23) は準静的過程で

$$d'Q = dU + pdV \tag{26}$$

と表すことができる。\*<sup>4</sup>物体が一様であれば単位質量あたり、位置分子あたりで上式を書 き直すことができる。また、ゴムなど仕事が別の式で表されるものは後で述べる。

2.7 熱容量(比熱)の式

単位質量あたりの熱を d'q としたとき、温度が  $d\theta$  だけ上昇したとする。このとき

$$c = \frac{\mathrm{d}'q}{\mathrm{d}\theta} \tag{27}$$

を物質の比熱という。前節の結果から準静的過程における比熱の表現を考える。圧力 p や 内部エネルギー u は  $p, \theta$  の関数と考える。このとき

$$d'Q = du + pdv \tag{28}$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_{v} \mathrm{d}\theta + \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} + p \right\} \mathrm{d}v \tag{29}$$

となるので、比熱 c は

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_{v} + \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} + p \right\} \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\theta}\right)_{\mathfrak{B}\mathfrak{P}}$$
(30)

となる。v が  $\theta$  だけの関数ではないため、過程によって異なる。例えば以下のような例がある

• 定積変化 (isochoric process)

物体の体積を一定に保ちながら変化させる。すなわち  $\mathrm{d}v = 0$  として

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_v \tag{31}$$

は定積比熱 (specific heat at constant volume) と呼ばれる。このとき任意の過 程で

$$c = c_v + \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} + p \right\} \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\theta}\right)_{\text{infermation}}$$
(32)

<sup>\*4</sup> ここで準静的過程の条件はピストンにかかる力を無視できる、すなわち内外の圧力が表面で等しいことに 現れている。この条件によって外部からの力を系内部のマクロ変数だけで書くことができる。[2]

が成り立つ。

定圧変化 (isobaric process)
 圧力を一定に保つ。定圧比熱 (specific heat at constant pressure) は

$$c_p = c_v + \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} + p \right\} \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\theta}\right)_p \tag{33}$$

となる。体膨張率 β の定義を使って書き直すと

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} = \frac{c_p - c_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_p} - p = \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p \tag{34}$$

として右辺が実験で求まる量となる。

- 等温変化 (isothermal process)
   温度一定では比熱は無限大と言える。
- 断熱変化 (adiabatic process)
   断熱壁で囲む場合 d'q = 0 なので比熱は 0 となる。このとき

が成り立つ。

## 2.8 エンタルピー

前節では温度  $\theta$  と体積 V を独立変数にとることで定積比熱をかんたんに書くことができた。ここでは温度  $\theta$  と圧力 p を独立変数にとって定圧比熱を書き直す。このとき

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{\theta} dp \tag{36}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp$$
(37)

を第1法則に代入するが、ここで分かりやすくするためにエンタルピー (Enthalpy)HをH = U + pV(38)

と定義する。意味は後で述べられる。

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \tag{39}$$

$$\left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{\theta} + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\theta} + V$$
(40)

より第1法則に代入すると

$$d'Q = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \right\} d\theta + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta \right\} dp \tag{41}$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_{p} \mathrm{d}\theta + \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\theta} - V \right\} \mathrm{d}p \tag{42}$$

となる。定圧比熱は dp = 0 より、単位質量あたり h = H/M として

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_p \tag{43}$$

となる。また定圧のとき

$$d'Q = dU + pdV = dH \tag{44}$$

$$Q = H_2 - H_1 \tag{45}$$

となるので、外からの熱は途中の過程によらずエンタルピーの差で決まる。定積のときも d'Q = dU  $\therefore Q = U_2 - U_1$  (46)

となって経路によらず、これらを Hess の法則と呼ぶ。Hess の法則は一般には成り立たない。

## 2.9 理想気体への第1法則の適用

式 (29) を任意の質量について

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p \right\} dV$$
(47)

$$= C_V d\Theta + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} + p \right\} dV$$
(48)

と表すことができる。

ここで  $(\partial U/\partial V)_{\Theta}$  について調べるために以下の実験が行われた。断熱壁をもつ容器 A,B を栓 C でつなぎ、B 内は真空にする。栓を開くと A から B に気体が入り、しばらくして 平衡状態になる。これは断熱自由膨張であり、熱 Q や仕事 W は発生していない。すなわ ち内部エネルギー U の変化もしない。このとき  $U = U(V,\Theta)$  について断熱自由膨張によ る温度変化は実験的に小さいことが確かめられた。特に理想気体に近い低圧で 0 に近づく ため、U は V に依らず (体積が変化しても内部エネルギーも温度も変わらないことから)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta} = 0 \tag{49}$$

であることを理想気体の持つ性質とする。このとき $p=p(V,\Theta)$ とすると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{\Theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\Theta} \tag{50}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{\Theta} = 0 \tag{51}$$

も理想気体の持つ性質である。前に述べられた性質と合わせて

$$dU = d'Q - pdV \tag{52}$$

$$pV = R\Theta \tag{53}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta} = 0 \tag{54}$$

が理想気体で成り立つ。

上式から理想気体の熱容量の関係、断熱のときに成り立つ式をまとめておく。式(52)から

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p \right\} dV$$
(55)

$$= C_V \mathrm{d}\Theta + p \mathrm{d}V \tag{56}$$

式 (53) から

$$pdV + Vdp = R'd\Theta$$
<sup>(57)</sup>

組み合わせることで

$$C_p = \left(\frac{\mathrm{d}'Q}{\mathrm{d}\Theta}\right)_p = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial\Theta}\right)_p \tag{58}$$

$$=C_V + R' \tag{59}$$

が成り立つ。ここで R'は 1mol の場合、気体定数 R = 8.3144 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> となる。 理想気体の断熱変化では d'Q = 0 であるから、式 (55)(57)(59) より

$$C_V \mathrm{d}\Theta + p \mathrm{d}V = 0 \tag{60}$$

$$\frac{C_p}{C_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0 \tag{61}$$

$$pV^{\gamma} = const. \quad (\gamma \equiv C_p/C_V)$$
 (62)

が成り立ち、これを Poisson の方程式と呼ぶ。

## 3 熱力学第2法則

3.1 新しい変数の導入の必要性

熱力学的平衡の方向を決める上で、エントロピーという量を導入する。真空領域に気体 を放つと、平衡状態ではその領域を含めて気体が一様に満たされる。また、温度の異なる 気体を接触させると、温度の高いところから低いところへと熱が流れ、ある温度で一様に なる。異なる種類の気体を接触させると、やがて一様に混じる。これらは分子論的に秩序 正しい状態から無秩序な状態へと進む傾向にあることを示していると言える。すなわち 熱力学的平衡は、エネルギーが極小になることだけでなく、この無秩序な状態(エントロ ピーの極大)になろうとすることも含めて考慮しなければならない。

#### 3.2 可逆過程と不可逆過程

可逆過程 (reversible process): 一つの体系がある状態から出発して、他の状態に移ったとき、何かの方法によって、この体系と体系の状態変化に関係した外界のすべての物体が元にもどり、その上、この元にもどすために新しく必要になるかもしれない他の物体も元の状態にかえるようにすることができるときのはじめの過程。<sup>a</sup>

不可逆過程 (irreversible process): 可逆過程ではない過程。

<sup>*a*</sup> 狭義に、熱や物質の出入りすることのできない系で変化させたときの過程で判断する教科書もある。 [2]

単振り子のように一般に純粋な力学は、運動方程式で力が保存力であれば可逆である。一 方、熱力学的には準静的過程であればその定義から可逆過程である。この逆も成り立ち、 後で述べられる。

3.3 熱力学第2法則

任意の過程が可逆か不可逆であるかを判定するための原理がいくつか存在する。これら はすべて熱力学第2法則の表現の1つであり、どれか1つを認めれば他が導かれる。 3 熱力学第 2 法則

~ Clausius の原理 ·

ーつの体系がサイクルを行なって、低温の物体から熱を受けとり、高温の物体にこれ を与える以外に何の変化も残さないようにすることはできない。

- Kelvin-Planck の原理 –

はじめから終わりまで一定の温度に保たれる熱源から正の熱を取り出し、これに相当 する正の仕事を外に向かって行なうようなサイクルは存在しない。

- Ostwald の原理 -

第2種永久機関 (一つの熱源から熱をとり、これを仕事に変えるサイクル) は存在しない。

- Carathéodory の原理 –

与えられた体系の人の状態の任意の近傍に、その状態から断熱過程によっては達する ことのできない状態が存在する。

Clausius の原理を使って判定するためには以下の定理を用いる。

定理: 高温の物体から熱を受け取り、低温の物体にこれを出す以外になんの変化も伴わないサイクルは不可逆である。

証明:可逆であると仮定すると、この過程をもどしたときに低温の物体から熱をとって高 温の物体にこれを与え、他に何の変化も伴わないサイクルとなる。これは Clausius の原 理が否定するサイクルである。

3.4 Carnot のサイクル

高熱源から正の熱を受け取り、低熱源に正の熱を出すような可逆サイクルを Carnot のサイクルと呼ぶ。この過程を戻して低熱源から正の熱をとり、高熱源に正の熱を与える ようなサイクルを逆の Carnot サイクルと呼ぶ。

定理: Carnot サイクルでは外に対して正の仕事を行ない、逆の Carnot サイクルでは外からの正の仕事を受ける。

証明: Carnot サイクルを考える。外への仕事が0 であるとすると前の定理によって不可 逆となるため仮定に反する。また外への仕事が負であるとすると、1 サイクルの後に高熱 源と低熱源の温度差は小さくなり、外界から系に対して正の仕事を行なうことになる。こ のときサイクルなので内部エネルギーの変化はなく、系に加えられた賞味の熱量がそのま ま仕事になる。外界に対して負の仕事をすることは賞味の熱量が正であったことになる が、これは内部エネルギーの変化がない限りエネルギー保存の法則を破る。したがって負 の仕事をすることもない。以上より Carnot サイクルは外に正の仕事を行なう。可逆サイ クルなので逆の Carnot サイクルも同様。

## 3.5 Kelvin-Planck の原理

前に与えた Kelvin の原理を、Clausius の原理から証明する。厳密には Carnot サイ クルの存在を前もって認めている。そのためにはまず、図 3.5.2 のような装置を考える。 Kelvin の原理は、熱源から取り出した熱を 100% 仕事にするサイクルが無いことを述べて いる。逆の Carnot サイクル C' は定義通りのサイクルであるが、サイクル C は Kelvin の 原理に反している。この 2 つのサイクルを一つのサイクルとみなすことで、低熱源から熱 をとって高熱源に熱を与え、他になんの変化も伴わないサイクルとなる。これは Clausius の原理が否定しているため、Kelvin の原理が示される。



一方、図 3.5.3 のように Clausius の原理が否定するサイクルと高熱源から同じだけ の熱を取る Carnot サイクルを組み合わせることで Kelvin の原理が否定するサイクルが できるため、逆も同様に成り立つ。



#### 3.6 Ostwald の原理

Ostwald の原理は、Kelvin の原理のそのままの言い換えであり、前に示した Kelvin の 原理が否定するサイクルを第2種の永久機関と呼ぶ。エネルギー保存の法則を破ってい ないが、第2法則によって否定される。

3.7 いろいろな現象の不可逆性

定理: 摩擦による熱の発生は不可逆的である。

証明:摩擦は仕事であり、系のエネルギーは上昇する。しかし、平衡状態でこの系は温度 が上昇しているため、第2法則からこの熱を100%の効率で取り出すことはできない。[2]

定理:理想気体の真空中の自由膨張は不可逆である。

証明:理想気体を断熱自由膨張させる場合、気体の温度が変化せず、仕事もしない。気体の等温膨張では熱源から熱を受け取って温度を保ちながら膨張させ、外に仕事をする過程であるから、これと可逆な断熱自由膨張をサイクルとすることで熱源から 100%の効率で仕事を取り出すことができてしまう。これは第2法則に反する。

定理:一つの過程の熱現象に属する部分が非静的に行われるような過程は不可逆過程で ある。

証明: 可逆過程は準静的でなければならないが、非静的な過程は摩擦や密度の有限に違う 場所への膨張という不可逆(と証明されている)な現象を含むため。 一方、Callen[1] は、準静的過程が平衡状態が連続につながった状態として定義しており、一般の過程は非平衡状態を中間に含むものとしている。これは準静的過程が $S = S(\{U_i\}, \{X_j\})$ の配位空間上で定義されるのに対して、非平衡状態はずっと高次元の空間が必要であるためである。(この配位空間はU が $S, \{X_j\}$ の一価関数であり、 $(\partial S/\partial U)_{\{X_j\}}$ が正であるという要請を満たすため。)すなわち準静的過程となるような過程は実在しない。また、一般の過程においても複数の平衡状態を経由することで近似的に準静的過程を表現することはできる。さらに、この準静的過程の超曲面において $S = S_0$ の平面上を動くような過程が可逆過程に相当する。すなわち準静的過程  $\supset$  可逆過程である。この準静的過程の近似的な過程は、超曲面のエントロピーの単調非減少となる経路をたどって実現され、可逆過程はさらにその極限と言える。教科書で共通することは、準静的過程であることの定義と、可逆であれば準静的であること、そしてどちらも厳密には実現できないことである。

## 3.8 可逆サイクルでの熱の授受 熱力学的温度目盛り

図 3.8.1 のように、Carnot サイクルと逆の Carnot サイクルを行わせる。2 つのサイクル を合わせたとき、高熱源から  $Q_2 - Q'_2$  を取り出 し、低熱源から  $Q_1 - Q'_1$  を与え、仕事は 0 であ る。このとき第 1 法則から

となる。 $Q_1 - Q_1' < 0$ のとき、低温熱源から熱を

$$(Q_2 - Q'_2) - (Q_1 - Q'_1) = 0 (63)$$



取り出して高温熱源に何の変化も残さず熱を与えているため Clausius の原理に反する。  $Q_1 - Q'_1 > 0$ のとき、これは不可逆でなければならないため Carnot サイクルの定義に反 する。したがって  $\theta_1, \theta_2, W$  を与えると  $Q_1, Q_2$  が決まることになる。また n 回サイクル を行なうと  $Q_1, Q_2, W$  は n 倍になるため、

$$Q_2/Q_1 = f(\theta_1, \theta_2), \quad f: \text{Carnot } \forall \mathbf{1} \mathbf{7} \mathcal{P} \mathcal{D} \mathbf{0}$$
種類によらない関数 (64)  
$$= \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}$$
(65)

として最初の等号のように W によらない関数で表すことができる。2 つ目の式は図 3.8.2 のような過程を考えたとき、 $Q_2/Q_1, Q_1/Q_0, Q_2/Q_0$  それぞれに上の第 1 式が成り立つ。

したがって

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_0, \theta_2)}{f(\theta_0, \theta_1)} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}$$
(66)

が成り立つことから導かれる。ここで新しく

$$Q_2/Q_1 = T_2^*/T_1^* \tag{67}$$

として温度 T\* を定義する。温度差を例えば水の沸点と氷点の差 100 と決めれば温度の絶 対値も決めることができる。



また1サイクルの間に高熱源からの熱のうちどれだけ仕事に変わったかを表す量は効率 と呼ばれ

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{68}$$

となる。\*5

<sup>\*&</sup>lt;sup>5</sup> この効率  $\eta$  が 1 を超えないことは、ここで定義した温度が非負であることを意味する。 $T \rightarrow 0$  が最低温度であり、絶対零度と呼ぶ。

### 3.9 Clausius の不等式

- Clausius の不等式 -

Tをサイクルの途中の各段階で体系に接する熱源の温度、d'Qを熱源と交換する熱量として

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \le 0 \tag{69}$$

が成り立つ。等号は過程が可逆になる極限で成り立つ。

証明: 図 3.10.1 のように、サイクル C が終わると (逆)Carnot サイクルを用いて熱源の 状態を戻すようにする。図と同じように熱源  $\rightarrow$  体系の向きに熱を正に取ることにする。 Carnot サイクルの式 (67) から i = 1, 2, ..., n について

$$\frac{Q_i'}{T} + \frac{Q_i''}{T_i} = 0 \tag{70}$$

が成り立つ。また熱源を元に戻すためには

$$Q_i + Q_i'' = 0 \tag{71}$$

とならなければならない。式(70)をすべて足し合わせることで、(71)式も用いて

$$\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n}Q'_{i} = \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_{i}}{T_{i}}$$
(72)

となる。

- $\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$ 、すなわち  $\sum Q'_i = 0$  のとき Carnot サイクル全体でする仕事も 0 になる。したがって C は可逆サイクルとなる。
- $\sum \frac{Q_i}{T_i} > 0$  のとき、すなわち  $\sum Q'_i > 0$  のとき Carnot サイクル全体で正の熱をとってそれをそのまま外に仕事をしたことになる が、Kelvin の原理に反する。

また、Carnot サイクルの効率はあらゆる熱機関の最大値である。これは Carnot 効率が種類によらない ことと含めて Carnot の定理と呼ばれる。図 3.8.1 の Carnot サイクルを一般の熱機関に置き換えたと き、逆 Carnot サイクルを動かすための外部からの仕事が必要になる。ただし Carnot サイクルは準静的 過程を用いるため、理想的には無限の時間がかかり実用的ではない。[4]

•  $\sum \frac{Q_i}{T_i} < 0$  のとき、すなわち  $\sum Q'_i < 0$  のとき Carnot サイクル全体で正の仕事をされ、その熱を熱源 R に与えたので、逆過程が Kelvin の原理に反するため不可逆である。このとき C も不可逆でなければならな い。\*<sup>6</sup>



図1 図3.10.1 のうち2つの熱源に着目した図。

## 3.10 エントロピー

エントロピーという量を次のように定義する\*7。

$$S \equiv \int_{\overrightarrow{\mathsf{p}}\not\cong} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{73}$$

上式の積分を可逆サイクルで行なうと0になるので、エントロピーは経路がずっと可逆で あれば出発と到着する状態だけで決まる量である。状態が接近していれば

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\mathrm{d}'Q}{T}\right)_{\overline{\mathbf{n}}\underline{\mathbf{z}}}\tag{74}$$

となる。不可逆過程と合わせてサイクルにした場合、Clausius の原理より1周積分で負 となる。したがって

$$\int_{\overline{\Lambda} \neg i \not{\boxtimes}} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} < \Delta S, \quad \left(\frac{\mathrm{d}'Q}{T}\right)_{\overline{\Lambda} \neg i \not{\boxtimes}} < \mathrm{d}S \tag{75}$$

<sup>\*&</sup>lt;sup>6</sup> 特に C がわざわざ不可逆である必要はないように思われる。[2] では等号が成り立つ条件として、どの系にとっても準静的であり、系の温度 T が  $T_i$  と等しいことを用いている。

<sup>\*7</sup> この定義の仕方は温度と熱から出発する流儀特有のようである。例えば [4] では、まず断熱変化で (T, X)の変化が一意に定まるときの曲面がエントロピーー定であるとして S(T, X) を表現している。

体系が孤立、または断熱のときは左辺が0になるので、エントロピーは必ず増大する。 これは第2法則の1つの表現である。可逆変化に近づくとエントロピーの変化は0に近 づく。

$$\lim_{\underline{\sigma}\mathfrak{K}\to\underline{\neg}\overline{\nu}\underline{\sigma}\mathfrak{K}} (S_2 - S_1) = 0, \quad \lim_{\underline{\sigma}\mathfrak{K}\to\underline{\neg}\overline{\nu}\underline{\sigma}\mathfrak{K}} \mathrm{d}S = 0 \tag{76}$$

また熱源がある場合は、左辺の積分が (可逆でも不可逆でも) 熱源のエントロピー変化分 である。

## 3.11 積分分母としての熱力学的温度

より一般にエントロピーの原理を導く。一般に

$$d'Q = Xdx + Ydy \tag{77}$$

で準静的断熱変化 d'Q = 0 は完全微分の形ではない。完全微分形とは、上の式を変形して f(x, y) = C とできる (微分方程式が解ける) 形である。積分因数  $\lambda$  を用いて

$$0 = \lambda X \mathrm{d}x + \lambda Y \mathrm{d}y \tag{78}$$

が完全微分形となるような λ を考える。そのための条件は

$$\frac{\partial(\lambda X)}{\partial y} = \frac{\partial(\lambda Y)}{\partial x} \tag{79}$$

となる。またこの式が完全微分形であればS(x,y) = Cとなる曲線Sが与えられるので

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial S}{\partial y}\mathrm{d}y \tag{80}$$

となる。<br/>dS=0であることが上式のSが与えられる条件であるから、式<br/> (78)と比較できて

$$\lambda X = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad \lambda Y = \frac{\partial S}{\partial y} \tag{81}$$

ここで $\lambda = 1/T$ と定義し直すと、

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \frac{\partial S}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial S}{\partial y}\mathrm{d}y = \mathrm{d}S \tag{82}$$

として完全微分形を作ることができる。また完全微分の条件式 (79) から、S が微分入れ替えができる関数であることもわかる。ここから、準静的断熱過程で (x, y)(例えば (p, V))

は、S(x,y) = C上の曲線を動くことが示された。すなわち積分因数を持てば準静的断熱 過程で必ずある曲線上を動くことになる。変数が3個以上の場合は議論しないが、同様に 積分因数を持つことが証明できる。また前に示した Carathéodory の原理 (任意の状態か ら断熱過程で達することのできない状態が近傍に存在する)と、以下に示す定理

定理:X, Y, Zを(x, y, z)の連続関数とし、d'Q = Xdx + Ydy + Zdzを考えるのに、任意の点 Pの任意の近傍に Pから d'Q = 0を満たす曲線で達することのできない点があれば、d'Q = Xdx + Ydy + Zdzは積分因数をもつ。

から必ず対応する T, S(x, y, ...)を決めることができる。また、任意の断熱過程で S は 増加する。増加も減少もできてしまうと、出発点の S の間を連続的に断熱過程で移るこ とができる。このとき Carathéodory の原理に反して出発点に準静的断熱過程で近づくこ とができてしまうため、S は増加する。(減少、でもいいが経験則から。) したがってこの S をエントロピーであると解釈すれば、Carathéodory の原理からエントロピーの法則が 導かれる。

## 3.12 最小仕事の原理 [4]

– 最小仕事の原理 –

さまざまな等温過程  $(T, X_0) \xrightarrow{\oplus_{\mathbb{Z}}} (T, X)$  のうち、系が外部からされる仕事量 W が もっとも小さくなるのは、準静的等温過程  $(T, X_0) \xrightarrow{^{2} \oplus h \oplus \oplus_{\mathbb{Z}}} (T, X)$  である。準静的 等温過程の仕事量は一意に決まり、相加性を持つ。

Kelvin の原理から等温サイクルでは必ず正の仕事を外向きにする必要がある。一般の等 温過程と準静的等温過程によるサイクルを考えると、仕事が正であることから

$$W = W\left[ (T, X_0) \xrightarrow{\text{\#}\underline{\mathbb{A}}} (T, X) \right] - W\left[ (T, X_0) \xrightarrow{\text{\#}\underline{\mathbb{A}}} (T, X) \right] \ge 0 \tag{83}$$

となり、準静的等温過程のされる仕事が最小となる。(準静的の場合のみ順番を入れ替え て元の状態に戻り、仕事は –1 倍になる。)右辺第1項を準静的過程にすれば第2項と入 れ替えても成り立つので、準静的等温過程の仕事量は一意に定まる。したがって始点と終 点の状態だけで決まり、

$$W\left[(T, X_0) \xrightarrow{\text{#} \texttt{p} \texttt{h} \texttt{b} \texttt{h} \texttt{s} \texttt{l}} (T, X)\right] = F(T, X) - F(T, X_0) \tag{84}$$

となる。F(T, X) は次章で導入される Helmholz の自由エネルギーである。

## 3.13 エントロピーの性質[4]

エントロピー増大則を温度の単調増加性から示す。ここでエントロピーは基準となるエントロピーを *S*<sub>0</sub> とおいて

$$S = S_0 + \frac{Q\left[(T, X_0(T)) \xrightarrow{\text{SE}} (T, X)\right]}{T}$$
(85)

として定義される。まず

ĺ

$$(T_0, X_1) \xrightarrow{\text{Anoise}} (T_1, X_1) \xrightarrow{\text{#}phone matrix} (T_1, X_0) \xrightarrow{\text{#}phone matrix} (T_0, X_1)$$

$$(86)$$

というサイクルを考える。仕事は非負であるから、準静的等温過程の仕事 W[等温  $T_1$ ] と、 準静的断熱過程の仕事 (=  $U(T_0, X_1) - U(T_1, X_0)$ )の和は非負である。また

 $(T_0, X_1) \xrightarrow{\texttt{2}{p} \texttt{phots}} (T_1, X_0) \xrightarrow{\texttt{M}{p} \texttt{obs}} (T_0, X_0) \xrightarrow{\texttt{2}{p} \texttt{phos}} (T_0, X_1)$  (87)

も同様にして  $U(T_1, X_0) - U(T_0, X_1) + W$ [等温  $T_0$ ]  $\geq 0$  となる。 2 つの式をエントロ ピーで書き直すと

$$\int T_1 S(T_1, X_1) - T_1 S(T_1, X_0) \ge U(T_1, X_0) - U(T_0, X_1)$$
(88)

$$U(T_1, X_0) - U(T_0, X_1) \ge T_0 S(T_0, X_1) - T_0 S(T_0, X_0)$$
(89)

が成り立つ。また  $S(T_0, X_1) = S(T_1, X_0)$  が成り立つ。ここで X を一定にして、 $T_1 = T_0 + \Delta T$  として  $\Delta T \rightarrow 0$  で

$$T\frac{\partial}{\partial T}S(T,X) = \frac{\partial}{\partial T}U(T,X)$$
(90)

が成り立つことがわかる。右辺は熱容量で正の量であるから、エントロピーは T につい て単調増加関数である。このとき

$$(T, X) \xrightarrow{\text{III}} (T', X') \xrightarrow{\text{2}phinim phinim phi$$

という断熱過程を考える。ここでさらに  $\xrightarrow{\text{熱的接触}}$  (T, X) という過程を加えたサイクルに すると、もし T'' < T であったならば断熱過程の仕事は負になるため Kelvin の原理に反 する。したがって一般に T'' > T となる (Planck の原理)。上の結果からエントロピーは 温度について単調増加関数であるから  $S(T'', X) \ge T(T, X)$  が成り立ち、準静的断熱過程 でエントロピーは変化しないため  $S(T', X') \ge S(T, X)$  が成り立つ。したがって一般の 断熱過程でエントロピーは非減少関数である。

## 4 熱力学の諸関数

## 4.1 自由エネルギー

3.12 節より

が与えられた。準静的過程であれば dU = T dS - p dV が成り立つので Helmholtz の自由エネルギー F は

$$F(T, X) = U(T, X) - TS(T, X)$$
 (93)

と定義されることがわかる。両辺を微分すると

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T\tag{94}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{95}$$

が得られる。あとに示す熱力学第3法則を要請すると、FはTについて単調減少関数となる。またこの式を式 (93) に代入すると

$$U = F + TS = -T^2 \left[ \frac{\partial(\frac{F}{T})}{\partial T} \right]_V$$
(96)

が得られる。これを Gibbs-Helmholtz の方程式という。

## 4.2 気体についての Joule の実験と Joule-Thomson の実験

2.9 では、内部エネルギーと体積との関係を考えた。これを第2法則の視点から考える。熱や仕事が発生しないため、内部エネルギーの変化は起こらない。このときの温度変化について考えると、

$$T_2(U, V_2) - T_1(U, V_1) = \int_1^2 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$
(97)

を調べれば良い。ここでS = S(V,T)として

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$
(98)

とし、第2法則の式で内部エネルギーの変化がないものとすると

$$TdS = dU + pdV \tag{99}$$

$$T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} \mathrm{d}T\right] = p \mathrm{d}V \tag{100}$$

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} \mathrm{d}V + C_{V} \mathrm{d}T = p \mathrm{d}V \tag{101}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V} \tag{102}$$

途中で Maxwell の関係式等を用いた。これが Joule の実験に対する熱力学の理論である。 そして理想気体の場合 2.9 で述べたように温度変化は  $0 \ge x$ り、式 (102) の右辺も理想 気体の状態方程式 pV = nRT を代入すると  $0 \ge x$ のなることが確かめられる。ただしこれを 実験的に調べることは、気体に対して器の熱容量が無視できないため困難になる。そこで Joule と Thomson は次のような実験を行った。

管に断熱の栓を詰めて一方を圧力  $p_1$ 、温度  $T_1$ に保ち、他方の圧力  $p_2$ を変化させたときの温度  $T_2$ の変化を調べた。栓は木綿で気体は行き来することができる。多量の気体を扱えるので器の熱容量は無視できる。このとき気体 1 にある 1mol の気体 A が 2 の方へ移動するとする。このとき気体 1 から  $p_1V_1$ の仕事を A は受けるが、一方気体 2 に入ったとき A は  $p_2V_2$ の仕事をする。この A の内部エネルギーの変化は、熱の出入りはないので

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \tag{103}$$

が成り立つ。すなわちエンタルピー H = U + pV が一定に保たれている。このときの温 度変化は

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \mathrm{d}p \tag{104}$$

を調べれば良い。ここで

$$\mu(T,p) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} - V}{C_{p}}$$
(105)

を Joule-Thomson 係数と呼ぶ。 $\mu$ が正で圧力が低いところに気体を噴出させると温度 は下がり、負のときは温度が上がる。これを Joule-Thomson 効果と呼ぶ。 $\mu = 0$  にな る温度を逆転温度といい、Joule-Thomson 効果で温度を下げるためにはこの逆転温度以 下の温度にしなければならない。式 (105)の導出は Joule の実験と同様に S = S(p,T) と して

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p \tag{106}$$

$$T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} \mathrm{d}T\right] = -V \mathrm{d}p \quad (\mathrm{d}H = 0)$$
(107)

$$-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \mathrm{d}p + C_p \mathrm{d}T = -V \mathrm{d}p \tag{108}$$

から求めることができる。

## 5 熱力学的変化の進む方向

5.1 熱力学的変化の進む方向

3章ではエントロピーを

$$S \equiv \int_{(\overrightarrow{\Pi}\overrightarrow{\textcircled{B}})} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{109}$$

と定義した。可逆変化であれば右辺の量はその過程によらず始状態と終状態だけで決まる。一方不可逆過程では Clausius の不等式より右辺よりも小さな量となる (外から仕事をされる)。すなわち

$$\int_{\pi \neg i \not\equiv} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} < S_2 - S_1 \tag{110}$$

となる。右辺は可逆過程での同じ状態間の逆変化である。T は体系と接する外界 (熱源) の温度である。可逆変化に近づけば左辺は右辺に漸近していくことになる。すなわち

• 実際に変化が起これば

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} < \mathrm{d}S \tag{111}$$

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S < \mathrm{d}'W \tag{112}$$

• 変化が可逆変化に近づけば

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \to \mathrm{d}S \tag{113}$$

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \to \mathrm{d}'W \tag{114}$$

となる。ここで熱力学第1法則を用いた。そしてもし断熱過程であれば

$$S_2 - S_1 > 0, \, \mathrm{d}S > 0 \tag{115}$$

可逆過程に近づけば

$$\lim_{I \to \infty} (S_2 - S_1) = 0, \lim_{I \to \Psi} \mathrm{d}S = 0 \tag{116}$$

が成り立つ。もし外部とやりとりをすることがあったとしても、それらすべてを体系に取り込むことができれば断熱系(孤立系)と考えることができる。ここからは等温など、よ

り具体的な場合で議論を進める。

(a) 等温変化

外界も体系も等温であれば式 (112) は

$$d(U - TS) < d'W \tag{117}$$

すなわち Helmholtz の自由エネルギー F を用いて

$$\mathrm{d}F < \mathrm{d}'W \tag{118}$$

となる。等温変化では外からの仕事よりも自由エネルギーの増加量は小さくなる。逆に考えると、等温変化で外に行うことのできる仕事の最大量は自由エネルギーの減少量に一致する。これを最大仕事の原理という。 $dF \ge d'W$ となる変化は起こらない。仕事が0であれば

$$\mathrm{d}F < 0, \lim_{\overrightarrow{\mathbf{n}}\not\cong} \mathrm{d}F = 0 \tag{119}$$

となり、自由エネルギーは変化に対して減少する。例えば等温定積変化の場合に当たる。 (b) 等温で力 *X*<sub>1</sub>, *X*<sub>2</sub>, ..., *X<sub>n</sub>* が一定の場合

(a) の条件を引き続いているので最大仕事の原理は同様に成り立つはずである。ここで は仕事 d'W についての条件を加えて圧力が一定に保たれている状況を考える。すなわち 4.5 節で述べられているように

$$d'W = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = \sum X_i dx_i$$
(120)

とする。熱力学第1法則のよく見る式は d'W = -pdVなので符号に注意が必要である。 (する仕事とされる仕事)条件から

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S < \sum X_i \mathrm{d}x_i \tag{121}$$

$$d(U - TS - \sum X_i x_i) < 0 \tag{122}$$

$$\mathrm{d}G < 0 \tag{123}$$

Gibbs の自由エネルギー *G* を用いて表すことができる。したがって変化に対して *G* は減 少し、可逆過程への極限で減少量が 0 に漸近する。繰り返しになるが *F* もこのとき減少 していて、仕事が 0 のときには *F* の減少量も 0 に漸近する。一方 *S* はこのとき増加して いて、同様に増加量は 0 に漸近する。

## 5.2 平衡の条件 | 断熱系

断熱系 (d'Q = 0) では、変化に対してエントロピーが増加する方向に進む。ここでは断 熱系での平衡条件を見つける。そのためには変分の概念が必要になる。

f(x)の極値を求めるときには df/dx = 0を満たす xを計算する。一方多変数関数の 場合、 $\partial f/\partial x = 0$ が必ずしも極値にならないことは解析学で学んだ。変分法とは、汎関 数 (関数の関数)の微分を考えることで関数の極値を求める手法である。かんたんに言え ば汎関数のすべての変数に目を通して、汎関数の落ち着く場所を探すということだ。「落 ち着く」というのは極値をとることであり、熱力学ではそれが状態の平衡点となる。熱力 学変数を汎関数として扱うことができるのは前節で述べたように状態の遷移によって熱力 学変数も変化するため、状態の遷移を変数として熱力学変数の変分を考えることで、その 熱力学変数が変わらなくなったところが平衡状態とみなせるためであると考えられる。

話を戻し、断熱系の場合は最初に述べたことからエントロピーについて

$$\delta S = 0, \, \delta^2 S < 0 \tag{124}$$

となることが分かる。 $\delta$  は変分であり、2 次の変分は Taylor 展開と同様に  $\frac{1}{2}\delta^2 S$  となる。左の式はエントロピーが極値をとることを示しており、右の式はそれが極大であることを言っている。左の式が満たされていれば平衡であるが、右の式が満たされていればそれが安定であることになる。

具体例として、断熱壁で囲まれた体積一定の容器に入った純物質の液体とその蒸気の 平衡条件を考える。蒸気、液体のモル数をそれぞれ n', n''、1 モルあたりのエントロピー を S', S'' とすると系全体のエントロピーは加法性より

$$S = n'S' + n''S''$$
(125)

と表すことができる。平衡条件から

$$S'\delta n' + S''\delta n'' + n'\delta S' + n''\delta S'' = 0$$
(126)

となる。孤立系ではS(N, U, V)が完全な熱力学変数となる。上での定義は1 = 1 モルあたりだったのでNが固定されているとするとS', S''は1 = 1 モルあたりの体積や内部エネルギーを変数となる。したがって

$$\delta S' = \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{U'} \delta V' + \left(\frac{\partial S'}{\partial U'}\right)_{V'} \delta U' \tag{127}$$

$$=\frac{p'}{T'}\delta V' + \frac{1}{T'}\delta U' \tag{128}$$

となる。液体についても同様なので平衡条件に代入すると

$$S'\delta n' + S''\delta n'' + n'\left(\frac{p'}{T'}\delta V' + \frac{1}{T'}\delta U'\right) + n''\left(\frac{p''}{T''}\delta V'' + \frac{1}{T''}\delta U''\right) = 0 \quad (129)$$

となる。ここで束縛条件を使って式をかんたんにする。この系では全体積一定であり、 内部エネルギーの変化や全モル数の変化もない。したがって

$$n' + n'' = 0 \tag{130}$$

$$n'V' + n''V'' = 0 \tag{131}$$

$$n'U' + n''U'' = 0 \tag{132}$$

となる。1 次の変分をとれば最初の式と合わせて 4 つの条件式が出ることになる。この ような束縛条件の問題では Lagrange の未定乗数法を用いることが有効である。よくある 関数とその束縛条件でラグランジュの未定乗数法を用いる場合は関数  $f(x, y) + \lambda$ (定数)\* 束縛条件 g(x, y) の x, y それぞれの微分が 0 であるとして束縛条件下での極値を求める。 今回の場合は  $\delta S = 0$  に 3 つの束縛条件に定数をかけたものを加え、1 次の変分をとる。 実際には束縛条件によって変分どうしは独立ではないが、かけた定数によって独立として 取り扱うことができる。計算結果が  $A\delta x + B\delta y = 0$  となれば、それぞれの変分が独立な ので A = 0, B = 0 とすることができる。束縛条件のそれぞれに  $\alpha, \beta, \gamma$  をかけて最初の 式に加えることで

$$(S' + \alpha + \beta V' + \gamma U')\delta n' + n'\left(\frac{p'}{T'} + \beta\right)\delta V' + n'\left(\frac{1}{T'} + \gamma\right)\delta U' + (S'' + \alpha + \beta V'' + \gamma U'')\delta n'' + n''\left(\frac{p''}{T''} + \beta\right)\delta V'' + n''\left(\frac{1}{T''} + \gamma\right)\delta U'' = 0(133)$$

それぞれの係数が0になることから

$$T' = T'' \tag{134}$$

$$\frac{p'}{T'} = \frac{p''}{T''}$$
(135)

$$S' - \frac{p'V'}{T'} - \frac{U'}{T'} = S'' - \frac{p''V''}{T''} - \frac{U''}{T''}$$
(136)

すなわち

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad U' - T'S' + p'V' = U'' - T''S'' + p''V''$$
(137)

となることが導かれる。熱平衡および力学的平衡から温度や圧力が等しいことは自明 に思われる。3 つ目の式は1 モルあたりの Gibbs の自由エネルギーが等しいことを示し ており、これはモル数の変分から出てきた。今後のために 1 分子あたりの Gibbs の自由 エネルギー (ここでは *G* をアボガドロ定数  $N_A$  で割ったもの) を  $\mu$  と定義すると

$$\mu' = \mu'' \tag{138}$$

となり、これを化学ポテンシャルという。

#### 5.3 平衡の条件 II 等温等積の場合

5.1 節で考えたように、等温等積の条件のもとで dF < 0、すなわち状態間で

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0 \tag{139}$$

となるとき (F が極小値となるとき)体系はつりあいになる。例えば前問と同様に蒸気と 液体が共存する系で、恒温槽につかっている場合を考える。ここでも1モルあたりの F を考えると全体として

$$F = n'F' + n''F''$$
(140)

となり平衡の条件は

$$F'\delta n' + F''\delta n'' + n'\delta F' + n''\delta F'' = 0$$
(141)

と書ける。等温等積変化では F(T, V, N) が完全な熱力学関数となり、前と同様にして 1 モルで F(T, V) という関数系を取ることができる。ただし今は恒温槽につかっている ので

$$\delta F = -p\delta V \tag{142}$$

となる。また全モル数と体積一定の束縛条件 (今回は恒温槽とエネルギーのやりとりがある)を使って Lagrange の未定乗数法を用いれば (省略)

$$p' = p'', \quad F' + p'V' = F'' + p''V''$$
(143)

が得られる。もともと等温なので、この条件は前節と全く同じ結果が得られた。5.3節 [等温等圧の場合] は省略するが、同様にして G の 1 次の変分が 0 であることを用いて  $\mu' = \mu''$  となることが示される。

#### 5.4 平衡の安定性

ここでは2次の変分から出る条件について考える。モル数あたりの計算をよりかんたん にして、エネルギーー定の系で体積*V*<sub>1</sub>,*V*<sub>2</sub>に分けられた一定体積にそれぞれ純粋な物質 がつめられている系を考える。束縛条件は

$$\delta V_1 + \delta V_2 = 0 \tag{144}$$

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0 \tag{145}$$

となる。またエントロピーは $S=S_1+S_2$ となる。エネルギーと体積を変数にとって、1 次の変分は

$$\delta S = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 \tag{146}$$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \delta V_1$$
 (147)

とかける。ここで束縛条件を用いた。 $U_1, V_1$ は独立なので 1 次の変分が 0 となる平衡条件を満たすためには

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2 \tag{148}$$

となる。5.2 節と同じ議論だが、ここで物質の交換はかんがえていないため (熱はやりと りされる)Gibbs の自由エネルギーの釣り合いの式は現れていない。続いて 2 次の変分を とると

$$\delta^2 S = \left( -\frac{\delta T_1}{T_1^2} + \frac{\delta T_2}{T_2^2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{\delta p_1}{T_1} - p_1 \frac{\delta T_1}{T_1^2} - \frac{\delta p_2}{T_2} + p_2 \frac{\delta T_2}{T_2^2} \right) \delta V_1$$
(149)

と表される。ここで  $T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p$ とおき熱力学第 1 法則から

$$\delta U_1 + p \delta V_1 = T \delta S_1 \tag{150}$$

$$\delta U_2 + p \delta V_2 = T \delta S_2 \tag{151}$$

を用いて (U, V) から (T, V) にパラメタを変換する。S, p について

$$\delta S_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial T_1}\right)_{V_1} \delta T_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{T_1} \delta V_1 \tag{152}$$

$$=\frac{C_{V_1}}{T}\delta T_1 + \left(\frac{\partial p_1}{\partial T_1}\right)_{V_1}\delta V_1 \tag{153}$$

$$\delta p_1 = \left(\frac{\partial p_1}{\partial T_1}\right)_{V_1} \delta T_1 + \left(\frac{\partial p_1}{\partial V_1}\right)_{T_1} \delta V_1 \tag{154}$$

として代入すると

$$T\delta^2 S = \delta S_1(-\delta T_1 + \delta T_2) + \delta V_1(\delta p_1 - \delta p_2)$$
(155)

$$= -\frac{C_{V_1}}{T} (\delta T_1)^2 + \left(\frac{\partial p_1}{\partial V_1}\right)_{T_1} (\delta V_1)^2 - \frac{C_{V_2}}{T} (\delta T_2)^2 + \left(\frac{\partial p_2}{\partial V_2}\right)_{T_2} (\delta V_2)^2$$
(156)

となる。安定平衡の条件はこれが負になることである。1と2が同じ物質であれば

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$
 (157)

が条件になる。もし比熱が負になるような温度域があったとすると熱の流れがより激しく なり、安定ではない。ただしその急激な流れによって比熱が負になる領域を抜けることが できれば、温度が高い方から低い方へ熱が流れると低い方の温度は上がり  $(: C_V > 0)$ も う一方は下がるので平衡状態に落ち着いていく。また恒温槽で  $p_1 > p_2$  という状況におい たとすると圧力によって1の体積は増加する。しかし上の関係から  $p_1$  が減少するためこ れも平衡状態  $(p_1 = p_2)$  に落ち着いていく。これはより一般に次のように述べられる。

╭ Le Chatelier の原理 –

一般に熱力学的体系で何かの原因で平衡から外れて変化が起きるときは、原因を取り 除く方向に変化が起こる。

直接これまでの議論とは関係ないが、圧力の変化に対して気体の電離度が変化することは Le Chatelier の原理で説明できるのでメモしておく。圧力が大きくなるとそれを下げるた めに粒子数を下げようとする方向に変化が進む。電離によってイオンと電子に粒子数が増 えるため、電離度は下がることになる。

5.5 変分原理と熱力学関数 [4]

前節では等温環境などの具体的な系でのつりあいの条件が述べられてきたが、熱力学関数の凸性の視点からより一般的に調べる。

5 熱力学的変化の進む方向

エントロピーの変分原理 -

系を複数の単純系  $(U^{(k)}, X^{(k)})(k = 1, 2, ...)$  に分割したとき、全系のエントロピー Sは、各単純系のエントロピー  $S^{(k)}$ の和を、系に応じた拘束条件 C の下で示量変数について最大化したものである。

$$S = \sup_{\left\{U^{(k)}, X^{(k)}\right\}_{k=1,2,\dots} (\text{with } C)} \sum_{k} S^{(k)}(U^{(k)}, X^{(k)})$$
(158)

変分原理を満たすエントロピーが存在することを要請すると、エントロピーは以下に示す ように凸関数となる。単純系2つに分割できるとすると

$$S(U_1 + U_2, X_1 + X_2) \ge S(U_1, X_1) + S(U_2, X_2)$$
(159)

 $0 \le \lambda \le 1$ を満たす定数  $\lambda$  を用いて系 1 を  $\lambda$  倍、系 2 を  $(1 - \lambda)$  倍すると、相加性より

$$S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda X_1 + (1 - \lambda)X_2) \ge \lambda S(U_1, X_1) + (1 - \lambda)S(U_2, X_2)$$
(160)

となる。(X, S(X))のグラフを書くと、上式はS(X)の曲線上の2点を結ぶ直線が、2点間にあるすべての点でS(X)より上になることがないことを示している。すなわち上に凸の関係が得られる。また、S(U, X)が完全な熱力学関数であると定めると、Legendre変換によって他の完全な熱力学関数を得ることができる<sup>\*8</sup>。またこの後のためにエントロピーは連続的微分可能、すなわち1階微分が連続関数であることも要請する。エントロピーの微分はX = (V, n)の場合次のようになる。

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}n \tag{162}$$

#### 5.5.1 Helmholtz の自由エネルギー

Helmholtz の自由エネルギー F(T, X) に Legendre 変換を行なう。

$$-\frac{F(T,X)}{T} = \sup_{U} \left( S(U,X) - \frac{1}{T}U \right)$$
(163)

$$S(U,X) = \inf_{T} \left( -\frac{F(T,X)}{T} + \frac{1}{T}U \right)$$
(164)

\*8 例えば上に凸の関数 f(x)の Legendre 変換 g(p) は

$$g(p) = \sup_{x} (f(x) - px)$$
(161)

で与えられる。f(x)は上に凸なので、pxを適当に平行移動するとf(x)に接する点が存在し、この点で f(x) - pxは最大値を必ず持つ。関数は1階微分が不連続でもよい。

SはUについて上に凸なので、-F/Tは1/Tについて下に凸(Tについては上に凸)となる。 $\partial^2_{1/T}(F/T) \leq 0$ を変形するとu=1/xとして

$$\frac{d^2}{du^2} = 2x^3 \frac{d}{dx} + x^4 \frac{d^2}{dx^2}$$
(165)

となることを用いて  $T^3 \partial_T^2 F \leq 0$ 、すなわち F は T について上に凸であることが導かれる。エントロピーの変分原理から、Helmholtz の変分原理も示すことができる。5.1 節の 微分形での説明が簡単である。これによって F(T, X) が X について下に凸であることが 導かれる。

2 階微係数について [2]

X = (V, n)の場合

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \tag{166}$$

となる。このとき  $S(T,V,n) = - \partial F(T,V,n) / \partial T$  となる。ただし

$$\frac{\partial S(T, V, n)}{\partial V} \neq \frac{\partial S(U, V, n)}{\partial V} = \Pi_V \tag{167}$$

として S(T,V,n) を微分しても V に共役な示強変数  $\Pi_V$  が得られない、すなわち完全 な熱力学関数でないと得られないことに注意が必要である。この場合特異性がなければ S = (-F+U)/T と変形できるので

$$\frac{\partial S(T,V,n)}{\partial V} = -\frac{1}{T} \frac{\partial F(T,V,n)}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial U(T,V,n)}{\partial V}$$
(168)

$$=\Pi_V + \frac{1}{T} \frac{\partial U(T, V, n)}{\partial V}$$
(169)

となり、第2項があるために  $\Pi_V$  には一致しない。また同様にして

$$\frac{\partial U(T,V,n)}{\partial V} = \frac{\partial F(T,V,n)}{\partial V} + T \frac{\partial S(T,V,n)}{\partial V}$$
(170)

$$= -P(T, V, n) + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n}$$
(171)

となり - P に一致しない。第2項は等温のまま体積を増やすときに必要な熱の出入りに 起因する。

#### 5.5.2 Gibbs の自由エネルギー

$$G(T, P, n) = \inf_{V} \left( F(T, V, n) + PV \right) \tag{172}$$

G(T, P, n)はT, Pについて上に凸である。ただし5.2節より

$$G(T, P, n) = n\mu(T, P) \tag{173}$$

という関係がわかる<sup>\*9</sup>。この性質と、 $dG = -SdT + VdP + \mu dn$ を組み合わせると次の Gibbs-Duhemの関係式が導かれる。

$$SdT - VdP + nd\mu = 0 \tag{174}$$

 $\bar{G} = G - n\mu$  として変数  $n \neq \mu$  に置き換えようとしてもこれは 0 になる。Gibbs-Duhem の関係式の関係式から 3 つの示強変数は独立ではないことがわかるため、完全な熱力学関数には示量変数が少なくとも 1 つ必要であることになる。

#### 5.5.3 その他の自由エネルギー

完全な熱力学関数は、Gibbs-Duhemの関係式からS(U, V, n)の変数の入れ替え -1 で7 通り存在する。そのうち有用になる他の熱力学関数は以下の2つが挙げられる。 エンタルピー:H(S, P, n)

$$H = U + PV \tag{175}$$

グランドポテンシャル: $J(T, V, \mu)$ 

$$J = F - \mu n \tag{176}$$

<sup>\*9</sup> 教科書 [3] では 5.2 節より定義となっている。一方教科書 [4] では変動する物質量 n によるエネルギー変 化を特徴づける熱力学量として導入される。G の変数のうち示量変数は n だけなので、n に比例する他 ない。

## 6 相転移の熱力学

6.1 相 (phase)

前章で例に出した液体と気体の共存は、それぞれの部分では均質であるが境界面で空間 的に区別される。それぞれの部分は相と呼ばれ、例の場合は液相と気相の共存となる。本 章では一つの相から他の相に移る「相転移」の性質を理解する。相転移は以下の2つに分 類される。

#### • 第1次相転移

水と水蒸気、水と氷の転移のように、蒸発熱などの潜熱によってエントロピーが 不連続になる相転移。一般には完全な熱力学関数の傾きが不連続になるときを言う\*10。

 第2次相転移
 完全な熱力学関数の2階微分が不連続になるときの相転移。エントロピーや体積の 変化が起きないが、規則性(磁性)などが変化する。

#### 6.2 第1次相転移

前章で述べたように、液相と気相の共存では断熱、等温等積、等温等圧のいずれで も G' = G''の結果が得られた。等温等圧の状態からピストンを固定したり壁を断熱壁 にすればその他の条件が得られるので、ここでは等温等圧の条件で考える。すなわち G = G(p,T)として

$$G'(p,T) = G''(p,T)$$
(177)

となる。2 つの相が平衡状態にあるとき、p と T との間に関係式が与えられることになる。これを p-T 図上に書いたときの曲線は蒸気圧曲線と呼ばれる。この曲線の式を与える。1 つの方法は以下のように計算される。

この曲線上のわずかにずれた 2 点 A(p,T), A'(p+dp,T+dT)を考える。2 点 どちらも

<sup>\*&</sup>lt;sup>10</sup> 教科書 [4] によれば、相転移が起こる状態では温度などの示強変数ではなく、示量変数を指定しなければ ならない。述べられているように温度の関数ではエントロピーは相転移前後で不連続となり、相共存の状 態を見ることができない。*S*(*U*, *X*) は 5.5 節で連続的微分可能であることが要請されているため、相共 存領域でも連続となる。

上の条件が成り立たなくなければならない。すなわち

$$G'(p,T) = G''(p,T)$$
(178)

$$G'(p + dp, T + dT) = G''(p + dp, T + dT)$$
(179)

差をとると、dG = -SdT + VdPより

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G'}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G''}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G''}{\partial T}\right)_p dT$$
(180)

$$V'\mathrm{d}p - S'\mathrm{d}T = V''\mathrm{d}p - S''\mathrm{d}T \tag{181}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{S' - S''}{V' - V''} = \frac{L}{T(V' - V'')}$$
(182)

と変形できる。L = T(S' - S'')は気相-液相の熱量を計算しているので、1mol あたり、蒸発させるために必要な熱量である。1g あたりの値を v', v'', l とおくと

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l}{T(v' - v'')} \tag{183}$$

となる。式 (182)(183) は Clapeyron-Clausius の式と呼ばれる。気相と液相であれ ば  $v' \gg v''$  であり、気体は理想気体とすると

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{Lp}{RT^2} \tag{184}$$

とすることができる。特にLがTに依存しないと仮定すると積分できて

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L_0}{RT}\right) \tag{185}$$

となる。また他の2相共存の場合にも同じ式が成り立ち、以下のようになる。

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l_{\mathrm{keff}}}{T(v_l - v_s)}, \quad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l_{\mathrm{F}\pm\mathrm{k}}}{T(v_q - v_s)} \tag{186}$$

基本的には  $v_l > v_s, v_g > v_s$  のため p - T グラフ上でどちらの傾きも正となる。た だし水の場合  $v_l < v_s$  のため dp/dT < 0 で圧力を上げると融点は下がる。図 2 には水の 場合の P - T グラフを示している。Clapeyron-Clausius の式はこれらの曲線の接線の傾 きを与える式である。図 1 で 3 つの曲線の交点は三重点 (triple point) と呼ばれる。三重 点付近で昇華曲線の傾きは蒸気圧曲線の傾きよりも急になっている。式を見ると分母はど ちらも  $Tv_g$  と近似できるが、昇華曲線の場合融解熱と蒸発熱の両方が必要になる。した がって蒸発熱のみを必要とする蒸気圧曲線に比べて傾きが急になる。



図 2 水の場合の P - T グラフ。融解曲線が負の傾きを持つ。

"crit"は臨界点と呼ばれ、気相と液相の密度が等しくなる点である。これは図2の等温 曲線から考えることができる。1つの等温曲線 KGLN について考えると、K の気体の状 態から圧縮するとG で飽和圧力に達する。GL の間では圧力一定で液相の部分が多くな り、L に達すると液相だけになるので圧縮に対して圧力が急激に大きくなる。温度が高く なると LG の部分が短くなり、C 点が臨界点になっている ("crit")。臨界点での傾きは0 であり、臨界点付近で展開すると

$$p - p_c = A(V - V_c)^2 + B(V - V_c)^3 + \dots$$
(187)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 2A(V - V_c) + 3B(V - V_c)^2 + \dots$$
(188)

となる。5章で求めた安定条件が成り立つためには

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \Rightarrow A = 0, B < 0 \tag{189}$$

となる。したがって臨界点で

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0 \tag{190}$$

とならなければならない。



図3 気相液相を通じての等温曲線

## 6.3 準安定平衡

ここでは図 6.3.1 の等温曲線に注目する。L,G で 1mol あたりの自由エネルギーは等し いので、圧力を  $p_{sat}$  と書くと

$$F_l + p_{sat}V_l = F_g + p_{sat}V_g \tag{191}$$

$$F_l - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V_l = F_g - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V_g \tag{192}$$

$$F_l - F_g = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T (V_g - V_l) \tag{193}$$

となる。式 (192) から直線 LG は気相と液相それぞれの F-V 曲線の共通接線となる。これは図 6.3.2 の F - V 曲線に示されている。



図 4



図 5 図 3 の 1 つの等温曲線に注目したときの F – V, G – p の変化

ただし A や B のように、G,L の状態から静かに状態を変化させると相転移が起こら ずに一様な状態のままでいることがある。図 6.3.2,6.3.3 から明らかなように、A,B の状 態は A', A", B', B" の状態よりも自由エネルギー F,G が大きく不安定な状態である。A は過飽和蒸気 (supersaturated vapor)、または図 6.3.1 の A<sup>TT</sup> から見たときは等圧のまま 冷却したので過冷却の状態 (supercooled state) と呼ばれる。蒸気から液体に変わるとき は液滴を作る必要があるが、このとき表面自由エネルギーは増加する。これが自由エネル ギーの減少よりも大きい限り、この過冷却の状態は続く。逆に液滴を生ずるほどの大きな 変化に対しては不安定になる。この状態を準安定な状態 (metastable state) と呼ぶ。 同様に B も準安定であり、過熱の状態 (superheated state) と呼ばれる。

## 6.4 第2次相転移

第2次相転移では、エントロピーや体積の変化は起こらない。すなわち

$$\int S'(T,p) = S''(T,p)$$
(194)

$$V'(T,p) = V''(T,p)$$
 (195)

が成り立つ。これは他の変数でも成り立つ。転移点の線に沿って*T*,*p*を少しずらすと

$$\int \left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S'}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial S''}{\partial T'}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S'}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{196}$$

$$\left(\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial V''}{\partial T'}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{197}$$

これらから

$$\frac{C'_p}{T} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p = \frac{C''_p}{T} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V''}{\partial T}\right)_T \mathrm{d}p \tag{198}$$

$$\left(\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial V''}{\partial T'}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{199}$$

ここで体膨張率  $\beta$  と圧縮率  $\kappa$  を

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \tag{200}$$

と定義し、相の間の物理量の違いを △ をつけて表すことにすると

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\beta} \tag{201}$$

$$\int \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa} \tag{202}$$

これらから

$$\Delta C_p = TV \frac{(\Delta\beta)^2}{\Delta\kappa} \tag{203}$$

となる。式 (201)(202)(203) を第2次相転移についての Ehrenfest の関係式と呼ぶ。

## 7 開いた系

## 7.1 純粋物質の開いた系

外部との物質(粒子)の交換が許されている体系を開いた系と呼ぶ。一方これまで見て きたように、これらが許されていない体系を閉じた系と呼ぶ。ここでは開いた系について 考察する。

まず T,p を一定にしたときに同じ物質を加えることを考える。このとき指定しているの はいずれも示強変数であるから系のスケールには依らない。したがって同じ物質を加える ことは簡単にできて

$$V(T, p, n) = nV(T, p, 1)$$
 (204)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = V(T, p, 1) \tag{205}$$

となる。同様に

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = G(T, p, 1) = \mu \tag{206}$$

となる。熱力学関数を入れ替える (μ 以外の変数を取り替える) ことで

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}$$
(207)

となる。

## 7.2 多くの成分から成る系

成分 1,2,3,... が  $n_1, n_2, n_3$  モルから成る系が温度 T 圧力 P にあるとき

$$G = G(T, p, n_1, n_2, ...)$$
(208)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} + dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j(j\neq i)} dn_i \qquad (209)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \tag{210}$$

となる。ここで前節の結果を用いた。ここで系を  $\lambda$  倍し、G を  $\lambda$  で微分する。さらに  $\lambda = 1$  とすると、G の示量性より

$$G(T, p, n_1, n_2, ...) = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)} n_i$$
(211)

$$=\sum n_i\mu_i \tag{212}$$

となることも分かる G についての 2 つの式を比較することで

$$-SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i = 0 \tag{213}$$

$$\sum n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \quad (T, p: const.) \tag{214}$$

となる。これを Gibbs-Duhem の式と呼ぶ。

### 7.3 相平衡と Gibbs の相律

 $\alpha$  個の成分に、それぞれ  $\beta$  個の相が含まれる系を考え、温度と圧力は一定に保たれている。全体系がつりあうとき、任意の 2 つの相の間もつりあっていることを用いる<sup>\*11</sup>。Gは各相の G の和であり、5 章の釣り合いの議論から G が最小となるところがつりあいである。k 番目の相に i 番目の成分が  $\delta n_i^{(k)}$  入るための G の増加は

$$\frac{\partial G^{(k)}}{\partial n_i^{(k)}} \delta n_i^{(k)} = \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} \tag{215}$$

となる。 G の変化が起こらないように成分の移動をするためには

$$\mu_i' = \mu_i'' = \dots = \mu_i^{(\beta)} \tag{216}$$

が $i = 1, 2, ..., \alpha$ の各成分で成り立たなければならない。すなわち拘束条件の式は $(\beta - 1)\alpha$ 個ある。このときの自由度 f は、変数 $(2 + (\alpha - 1)\beta)$ からこの拘束条件を引いた数だけ存在し、(モル数ではなくモル数の比が重要なので $\alpha - 1$ となる。言い方を変えると、nの和が一定であるという拘束条件が存在する。)

$$f = \alpha + 2 - \beta \ge 0 \tag{217}$$

<sup>\*&</sup>lt;sup>11</sup> 一般に、異なる相の間で狭義示強変数の値が一致する。狭義示強変数とは、示量変数の密度 (e.g.U/V) を除く示強変数である。

これを Gibbs の相律 (phase rule) と呼ぶ<sup>\*12</sup>。 $\alpha = 1$  で成分が 1 つのとき、 $\beta \ge 3$  となる。相 ( $\beta$ ) が 1 つなら f = 2 で p, T を自由に指定できる。2 相平衡のときは p, T の間に 1 つの関係があり、 $\beta = 3$  では p, T が 1 つに決まる (三重点)。

### 7.4 2 成分系 2 相共存の場合

 $\alpha = 2, \beta = 2, f = 2$ の場合を考える。前節の議論より、各相のモル分率をx', x''として

$$\int \mu_1'(T, p, x') = \mu_1''(T, p, x'') \tag{222}$$

これらの式から x' または x'' を消去することでもう一方のモル分率を求める式をそれぞ れ得られる。

圧力 p を一定に保ちながら他の変数を変化させるとき図 7.4.2 のようになる。A 点では 液相のみであるが、温度上昇で C 点に行くと、濃度のより高い気相が B 点に出てくる。 液相は濃度が下がっていき E の方へと移っていく。B 点の蒸気を今度は冷却して液体に し、同じことを繰り返すと B' 点になる。曲線 ECF を液相線 (沸騰線)、曲線 EBF を気相 線 (凝縮線) と呼び、このように両成分を分離する方法を分別蒸留 (分留) という。また図 より

$$G' = (1 - x')\mu'_1 + x'\mu'_2 \tag{224}$$

$$\left\{G'' = (1 - x'')\mu_1'' + x''\mu_2''\right\}$$
(225)

が成り立ち、上のつり合いの条件から

$$\frac{\partial G'}{\partial x'} = \frac{\partial G''}{\partial x''} \tag{226}$$

となる。B,C 点ではx - G グラフが共通接線となっている。

$$D(u, v, \mathbf{x}) = \alpha + 1 \tag{218}$$

$$D(T, v, \mathbf{x}) = \alpha + 2 - \beta + \min\{\alpha, \beta - 1\}$$
(219)

$$D(T, P, \mathbf{x}) = \alpha + 1 - \beta + \min\{\alpha, \beta\}$$
(220)

$$D(T, P, \mathbf{x}^{\sigma_1}, ..., \mathbf{x}^{\sigma_r}) = \alpha + 2 - \beta$$
(221)

となる。最後の式が自由度に相当する。また、Gibbs の相律の結果から多成分の混合物では相共存領域が より広いことが分かる。これが身の回りで相共存状態がよく見られる理由である。

<sup>\*&</sup>lt;sup>12</sup> 教科書 [2] によれば、変数によって取りうる次元 D は変化する。u, v をそれぞれエネルギーと体積のモル密度、x をモル分率、x<sup> $\sigma_i$ </sup> を i 番目の相  $\sigma_i$  における成分のモル分率とすると



# 参考文献

- [1] Herbert B. Callen and 孝 小田垣. 熱力学および統計物理入門. 物理学叢書. 吉岡書 店, 1998.
- [2] 明清水. 熱力学の基礎 = Principles of thermodynamics. 東京大学出版会, 2021.
- [3] 原島鮮 著. 熱力学統計力学. 培風館, 1966.
- [4] 和孝 高橋. 熱力学・統計力学: 熱をめぐる諸相. 講談社, 2023.