熱力学基礎

奈良女子大学名誉教授 榮永 義之



平成 23 年 6 月 30 日

アインスタインが自伝の中で

「理論は、前提が単純であればあるほど、またできるだけ多くの問題に 関係し、適用範囲が広ければ広いほど、より感動的である。そのため、古 典熱力学は私に深い感動を与えた。熱力学は、その基本的概念が適用され る枠組みのなかで決してくつがえされることはないと、私が確信できる唯 一の普遍的内容をもつ物理学的理論である。」

と述べているように、熱力学は極めて論理が整った、美しい理論体系であ る。ただし、熱力学理論は現象論であって、抽象的内容が多く、たくさん の数式が現れるので、初学者にはとりつき難いところがある。本書では、 抽象的な議論はできるだけ避けて、具体例を多く挙げ、分かり易い熱力学 の紹介になるように心掛けた。

かつて江戸時代の日本には和算という学問があった。それは外国からほ とんど隔絶されたなかで独自の発展を遂げ、微積分学にまで到達いたよう である。和算の伝統を絶やさないよう、先達が後輩に行ったことは、決し て初めから理論的体系を教えることはなく、数多くの問題を解かせるとい うことであったそうである。そのような問題解決を通して、数学の体系に 気づいてそれをを自ずから身につけるようにさせたということである。本 書はそれに倣ったということではないが、できるだけ分かり易い具体例を 通して、必要な概念や理論的な関係が納得して貰えるようにしたつもりで ある。その分、多少厳密性に欠けることがあるかも知れない。

熱力学に関する成書はこれまでに数多く出されている。ここではそれら の中から2つだけを挙げておく。

- ●藤田博 著「初等化学熱力学」1980年、朝倉書店
- イリヤ・プリゴジン、ディリプ・コンデプディ著「現代熱力学」妹
 尾学、岩元和敏 訳、2001 年、朝倉書店

また、以下に挙げるような興味深い読み物もある。

- 朝永振一郎 著「物理学とは何だろうか」上、1979年、岩波新書
- K.メンデルスゾーン 著「絶対零度への挑戦」大島恵一 訳、1971年、
 講談社ブルーバックス

エミリオ・セグレ 著「古典物理学を創った人々」久保亮五 矢崎裕二 訳、1992 年、みすず書房

本書の記述にはこれらから拾った内容も含まれている。これらの教科書や 単行本は非常に面白く、かつ内容のあるものなので是非一読されることを お薦めする。

目	次
	~~

目 次

2章 エネルギー保存則熱力学第一法則 2.1 エネルギー 2.2 仕事	· •	•	• •	 5
 2.1 エネルギー 2.2 仕事 	•••	•	•••	
2.2 仕事	· •	•		5
	•			 . 8
2.3 熱容量	•	-		 10
2.A 温度について				 13
3章 状態変化の過程				17
3.1 可逆過程、不可逆過程、準静的過程				 17
3.2 種々の過程				 22
3.3 系が理想気体の場合				 27
3.3.1 定積熱容量と定圧熱容量				 28
3.3.2 ジュール-トムソン係数				 28
3.3.3 等温過程				 29
3.3.4 断熱過程	•			 32
4 章 エントロピーの登場――熱力学第二法則――				35
4.1 カルノーの原理				 36
4.2 熱力学温度				 39
4.3 エントロピー				 41
4.4 熱力学第二法則の数式表現				 46
4.5 断熱定理				 47
4.5.1 カルノーサイクルの別表現				 48
4.6 エントロピー差の計算例				 49
4.6.1 物体の温度変化の場合				 49
4.6.2 理想気体の場合				 50
4.6.3 不可逆過程の場合				 51
4.7 熱力学第三法則				 52
4.A エントロピーの熱力学的意味				 54
4.B 熱力学第二法則誕生のいきさつ	-			 55

目 次

4.C	台風とカルノーサイクル 5	8
5章	自由エネルギー 6	1
5.1	最大仕事6	1
5.2	系の状態変化の方向6	3
	5.2.1 孤立系	4
	5.2.2 定温定積系 6	4
	5.2.3 定温定圧系 6	4
5.3	平衡の判定6	5
5.4	特性函数6	6
5.5	応用例	9
	5.5.1 純物質の相平衡6	9
	5.5.2 理想気体のギブス自由エネルギー7	1
$5.\mathrm{A}$	ファンデルワールスの状態方程式による気ー液相平衡7	2
6章	開いた系 7	7
6.1	部分モル量8	0
	6.1.1 ギブス-デュエムの式 8	1
	6.1.2 ある応用例 8	3
6.2	混合気体と溶液8	4
6.3	相平衡	8
	6.3.1 相平衡条件 8	8
	6.3.2 ギブスの 相律 9	0
	6.3.3 気-液平衡 9	1
		2
	0.3.4 没一没怕平 倒	J

1章 熱力学が扱う事柄

熱力学が取り扱うのは普通極めて多数の原子あるいは分子の集合である。 このように熱力学が対象とするものを系という。また、系の周りを外界と いう。

1個の原子あるいは分子を取り上げて、気体であるか、液体であるか、 あるいは固体であるかを問う事に意味がないのは云うまでもない。気体、 液体、固体は多数の分子や原子の集団が表す系の状態である。熱力学では どれ位の数の分子や原子を取り上げるのであろうか。通常それはアヴォガ ドロ数 (6.022 × 10²³/mol)を単位として計るほどの数である。

また、個々の原子や分子にとって、熱いか冷たいかの温度、圧力、体積 などとは直接関係がない。これらは集団としての分子や原子が呈する巨視 的な物理量で、系の状態によって決まる、あるいは系の状態を決めること から系の状態量と呼ばれる。状態量には温度、圧力、密度など系の大きさ に依らない示強性状態量と、質量、体積など系の大きさに依る示量性状態 量とがある。なお、密度が質量と体積の比であることから分かるように示 量性状態量の比は示強性状態量になる。

系の中には気体、液体、固体が混在している場合がある。そのような場合、示強性状態量が一定の領域を相と云う。異なる相の境界では少なくとも一つの示強性状態量の値が不連続になる。なお、液体や固体ではそれらの中に異なる相が存在しうる。

気体や液体では分子はかなり自由に並進、回転運動をしており、固体で は分子あるいは原子は安定位置で振動運動しているのみである。個々の分 子や原子の体積を加算しても系の体積とはならない。系の圧力は多数の分 子が入れ替わり立ち替わり器壁に衝突することから生じる。また、系の温 度は分子あるいは原子の運動エネルギーと関係がある。熱いということは 運動が激しいということである。運動エネルギーの大きい方向すなわち温 度の高い方向には何の制限もない。しかし冷たい方向には制限がある。分 子や原子の運動が止まった状態が運動エネルギーの最小であり、これより 小さくは成り得ない。その温度が絶対零度(-273.15°C)である。このよ うに分子や原子の振る舞いと系の状態量とは何らかの関係はあるが、状態 量は集団としての原子、分子が呈するもので、個々の分子や原子にとって は温度、圧力、体積など系の状態量はどこにも存在しない。

熱力学では系に加えられている条件を変化させることによって起こる状態量の変化、その方向、あるいは条件の変化と生じる状態量の変化との関係を求める。条件の変化がなければ系の状態は時間的に変化しない。それが平衡状態である。これはニュートン力学における慣性の法則に似ている。なお、熱力学は系のある状態における種々の状態量の間の関係を調べる学問ではないことを特に注意しておく。

与えられた条件の変化によって個々の分子や原子の振る舞いがどう変化 するかをアヴォガドロ数ほどもある全ての分子、原子について計算するの は事実上不可能である。幸い系の巨視的な状態量の変化を知るのにそのよ うな計算は必要ではない。熱力学にとって分子や原子の概念さえ不必要で ある。以下の3つの法則を知っておきさえすればよい:

- (1) エネルギー保存則
- (2) 「何の痕跡も残さずに、低温から高温へ熱を移すことはできない」 という法則

(3) 絶対零度への到達不可能性

ただし、これら3つの法則がなぜ成り立つのかは誰にも解らない。それ らを認めさえすれば非常に多くの有用な関係を得ることができ、綺麗な体 系を組み上げることがことができる。それが現代の熱力学である。繰り返 すが、基礎になっているのは僅か3つの法則のみである。

例を考えよう。いま、図 1.1 に示すように平面上 h の位置にある球が斜 面を転がり落ちて平面上のある位置で止まるとする。斜面および平面と球 との間には摩擦があるとする。摩擦がなければ球はどこまでも止まらな い。球を系とする。斜面と平面を含む球の周囲は外界である。



図 1.1 球の落下

球が高さhにあるとき、系はポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)Mgh を持っている。ここで、M は球の質量、g は重力加速度である。球が斜 面と平面を転がっているときは系(球)を構成する原子は規則だった運動 をしており、球全体として運動エネルギーを持っている。静止した後では 原子はランダムな振動運動をすることになり、系は熱エネルギーを持つこ とになる。つまり、系が持つ初めのポテンシャルエネルギーは、摩擦によ る熱と運動エネルギーに変わり、最終的に熱エネルギーへと変換されるこ とになる。ここで、熱とは系と外界との間でやり取りされる熱エネルギー のことで、熱エネルギーそのものではない事に注意されたい。このような 系の力学的変化はポテンシャルエネルギーが減少する方向に進行する。こ の現象は古典力学(ニュートン力学)を用いてある程度説明できる。*

では化学的な系の変化の方向を決めるのは何であろうか。また、最終的

*ニュートンの万有引力の法則によると地球と球の間に働く力 (重力)F は

$$F = \frac{GM'M}{R^2} \tag{1.1}$$

と書ける。ここで、M'は地球の質量、Rは地球の半径、Gは万有引力定数で $G = 6.67 \times 10^{-11}$ Newton m²kg⁻² である。ニュートンの加速度の法則によると

$$F = Mg \tag{1.2}$$

であり、重力加速度 g は

$$g = \frac{GM'}{R^2} = 980 \text{cm/s}^2$$
 (1.3)

となる。つまり、球が持つポテンシャルエネルギーの源は万有引力であり、引力(重力)に よって球は加速度すなわち運動エネルギーを得ると云える。言い換えると同じ引力のために ポテンシャルエネルギーから運動エネルギーへの変換が起こる。ただし、万有引力の法則が どのように発生するのかを理解するにはさらに高度の物理学が必要である。



図 1.2 球の辿る変化



図 1.3 熱伝動

に静止した球を熱しても冷やしても斜面を逆に駆け登ることはない。それ は何故であろうか。その理解には熱力学が必要である。

もう1つ例を挙げる。いま、部屋の中でヤカンが湯気を立てている系を 考える。湯気(水蒸気)は時間とともに部屋中に拡散し空気と混じってい く。そのまま放っておいても湯気全体がヤカンの中に自然に戻ってくるこ とはない。湯気の中の水分子1個を取り上げると、その分子がヤカンの中 に戻ることは十分ありうることである。このような個々の分子の挙動とは 異なり、集団としての水分子(湯気)の振る舞いはそのようにはならない。 それは何故か。この説明にも熱力学が要る。

高温物体と低温物体とを接触させた時、常に前者から後者の方へ熱が 伝わる。熱の移動は両者の温度が等しくなるまで続く。この現象はエネル ギーの観点からのみでは説明できない。これもまた熱力学が必要となる所 以である。

2章 エネルギー保存則―熱力学第一法則―

2.1 エネルギー

系が持っているエネルギーを熱力学では内部エネルギーと云う。内部エ ネルギーは示量性状態量で、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、 熱エネルギー、化学エネルギー、核エネルギー、電気および磁気のエネル ギー、光のエネルギーなどがある。このうち、熱エネルギーは並進、回転、 振動等の運動エネルギーの総和である。また、相対論によれば物質の質量 もエネルギーと等価であるので、厳密に言うと物質そのものもエネルギー の一形態と云える。*ただし、熱力学では系の状態が変化するのに伴って変 化するエネルギーのみを考察の対象にするので、内部エネルギーには考え ている系に対応したそのようなエネルギーのみが含まれると考えてよい。

第1章で述べたように系と外界との間でやり取りする熱エネルギーが 熱である。熱は熱エネルギーとは異なる。また、特別なエネルギーとして 仕事がある。仕事とは力と、それが働く方向に力によって物体(物質)が 動いた距離との積である。したがって、熱および仕事は系の状態によって 決まったり、系の状態を決めたりする状態量ではなく、系と外界との間で 移動するエネルギーである。内部エネルギーとこれらのエネルギーを含 めて、エネルギーが保存されると云うのが熱力学第一法則である。エネル ギー保存則が自然界の普遍的な法則であることを理解するという点で重要 な貢献をしたのはジュール、マイヤー、およびヘルムホルツの三人であっ た。熱力学第一法則は次のように述べられる:

「系の状態が変化する時、交換される熱や加えられる仕事によって変化

^{*}核分裂や核融合反応、ブラックホールなどを含む系を対象としない限り、このようなことは考える必要はない。熱力学を用いた考察からブラックホールが蒸発していることを示した有名な「車椅子の天才」ホーキングの話がある。



図 2.1 熱力学第一法則への貢献者:左から James Prescott Joule, Julius Robert von Mayer, Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz



図 2.2 系の状態変化

するエネルギーの総量は、系の状態変化の経路には無関係で、最初と最後の状態だけで決まる。」

これは系の内部エネルギーが状態量であることを明示しているだけであ るかも知れないが、重要な叙述である。

他のあらゆる状態量と同様に、内部エネルギーも系の状態が時間ととも に変化していない平衡状態においてのみ定義できる。これは系が変化して いる過程においては、物理量は時間とともに変化し、あるいは系内の場所 によって異なることによっている。いま、最初と最終の平衡状態における 内部エネルギーをそれぞれ U₁、U₂ とし、それらの平衡状態間の変化の過 程で系が外界から得た熱を q、受け取った仕事を w とすると、前の文章は

$$U_1 + q + w = U_2 \tag{2.1}$$

のように数式で表される。この式は系と外界とを合わせた全エネルギーは 一定であることを示しており、熱力学第一法則がエネルギー保存則である といわれる所以である。この式で重要なことは、*U*₁ と *U*₂ は決まった量で



図 2.3 球のする仕事

あること、および *q* と *w* がいかなる値をとっても、すなわち平衡状態間 の道筋 (経路) がいかなるものであってもこの式が成り立つことである。

内部エネルギーの絶対値を求めることは極めて困難で、事実上不可能で ある。これに対して内部エネルギーの変化量の値は得ることができる。そ こでその変化量 $\Delta U \equiv U_2 - U_1$ を用いると式 (2.1) は次式のように書き直 せる:

$$\Delta U = q + w \tag{2.2}$$

これが熱力学第一法則の一般的な表現である。繰り返しになるが、この式 は証明されたものではない。それゆえ法則なのである。ただ、これまで観 測されたどのような現象についてもこの式が成立しなかったことはない。 それがこの式を使用し続ける根拠である。吸収した熱q および為された仕 事wが無限に小さいとき、当然 $U_2 \ge U_1$ の差 ΔU は無限に小さくなる。 この場合、式 (2.2)は

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \tag{2.3}$$

となる。この式を熱力学第一法則の微分形という。これに対して式 (2.2) は積分形と呼ばれる。ここで、dU は確かに $U_2 - U_1$ の微分量であるが、 dq と dw は単に系と外界とでやり取りした q と w が微小であることを意 味するだけで、q と w は平衡状態間の差をとるといった量ではないので微 分量ではない。この意味で dq と dw は不完全微分と云われる。これに対 して dU は完全微分と呼ばれる。

2.2 仕事

ここで一つの例を挙げる。第1章の図1.1で斜面を転がり落ちる球が左 側の斜面の他の球を引き上げる場合 (図2.3)を考えよう。右側の球を系と し、その他を外界とする。 $M \gtrsim m$ であるとすると、系は外界に対して仕 事をするので w は負の値を持つ。[†]いま、右側の球の質量 M と左側で持 ち揚げられる球の質量 m が極めて近い ($M \simeq m$)場合、両方の球は無限 にゆっくりと動いていく。このとき、球と斜面その他との摩擦は無視でき て、系に出入りする熱は0である。したがって、式(2.2)から

$$\Delta U = w, \qquad q = 0 \tag{2.4}$$

となる。つまり、系の持っていた内部エネルギーは全て仕事に使われる。 一方、左の球を持ち揚げる前に二つの球を繋いでいた紐が切れるという事 故が起こったとする。このとき、系は何も仕事をしない。ただし、系は摩 擦熱として熱を外界に放出することになる。したがって、式(2.2)から

$$\Delta U = q, \qquad w = 0 \tag{2.5}$$

となる。つまり、系の持っていた内部エネルギーは全て熱に変換されることを熱力学第一法則は教える。

系が外界とやり取りする仕事で最も普遍的なものは体積の変化に伴う仕 事である。それは系の体積ならびにその変動は常に考えなければならない 要素だからである。

図 2.4 に示すように、系には力 F が働いており、力がかかっているピストンの断面積を A とする。いま、ピストンが図の破線で示した位置から 実線で示した位置まで距離 dl だけ動いたとする。仕事は力 × 距離であるから、そのとき系がした仕事 dw は

$$\mathbf{d}w = -F \,\mathrm{d}l \tag{2.6}$$

である。圧力は単位面積当たりの力であるから、この式は

$$\mathbf{d}w = -\left(\frac{F}{A}\right)A\mathrm{d}l = -p'\mathrm{d}V \tag{2.7}$$

† q と w の値の正負の取り方は任意であるが、通常系が受け取る方向を正にとる。

2.2 仕事



図 2.4 体積変化による仕事

のように書き直せる。これが系の体積変化によって系が外界に対してする 仕事である。注意すべき点はここに現れる圧力 p'が外界の圧力であるこ とである。また、負の符号を付けているのは、系が膨張するとき (dV > 0)系は外界に対して仕事をするからである。

ここに示した体積変化 dV による力学的仕事 đw の他に、系の状況に応じて考慮する必要がでてくる仕事がある。例えば表面張力 y が働いているとき、表面積 A の変化による仕事 dw_{surf} は

$$\mathbf{d}w_{\rm surf} = \gamma \mathrm{d}A \tag{2.8}$$

である。電位差 ϕ によって電荷 dq_e が輸送される場合の仕事 dw_e は

$$\mathbf{d}w_{\mathrm{e}} = \boldsymbol{\phi} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_{\mathrm{e}} \tag{2.9}$$

である。電場 E 中で電気双極子モーメントの変化 dP に伴う仕事 dw_P は

$$d w_{\rm P} = -E \, \mathrm{d} P \tag{2.10}$$

である。磁場 B の存在下で磁気双極子モーメントの変化 dM_m に伴う仕事 dw_M は

$$\mathbf{d}w_{\mathrm{M}} = -B \,\mathrm{d}M_{\mathrm{m}} \tag{2.11}$$

である。また、外界からの力 σ によって弾性体が弾性変形 γ_{e} を受けるときの仕事 d w_{e} は

$$\mathbf{d}w_{\mathrm{e}} = \sigma \mathrm{d}\gamma_{\mathrm{e}} \tag{2.12}$$

である。以上の例から分かるようにそれぞれの仕事は示量性状態量の微分 量と、外界から課せられた対応する示強性の物理量との積で与えられる。 系がやり取りする全仕事はこれら種々の形態の仕事の総和である。した がって、一般に系の内部エネルギーの全変化はそれら全てを含めて

 $dU = \mathbf{d}q - p'dV + \gamma dA + \phi dq_e - EdP - BdM_m + \sigma d\gamma_e + \cdots \quad (2.13)$

と表される。ただし、ここに示したような仕事の全てを常に考える必要は ない。当面考察の対象としている系の状態変化で現れる仕事のみを含める だけで十分である。

2.3 熱容量

いま、体積変化に伴う仕事以外の仕事とは無関係な系を考える。その系 で体積変化がない場合 dV = 0 で、式 (2.13) は

$$(\mathrm{d}U)_V = (\mathrm{d}q)_V \tag{2.14}$$

となる。ここで、添え字 v は系の状態変化が体積一定という条件下で起こることを示す。このような過程 (変化)を定積過程 (変化)という。定積過程では仕事はしない (dw = 0である)ので、系の内部エネルギーの増加は吸収した熱に等しい。式 (2.14)の両辺を微小温度上昇 dTで割ると

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_{V} = \left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_{V} \tag{2.15}$$

を得ることができる。(温度についてはこの章の補遺を参照。) 系の温度 Tを単位温度だけ上昇させるのに必要な熱 C = dq/dTが熱容量であるから、一定体積における熱容量 (つまり定積熱容量) C_V は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.16}$$

と表される。系の単位質量当たりの熱容量が比熱であり、いま系の質量を Mとすると定積比熱は $c_V = C_V/M$ である。式 (2.16) のような偏微分量 が熱力学ではかなり頻繁に現れるが、それらを難しく考える必要はない。 むしろそれらは実際の測定における操作を示すものと理解した方がよい。 式 (2.16) を例にとると、右辺は状態量 U が二つの状態量 (状態変数)T と V の (状態) 函数であるとき、下付きの添え字 V で表されるように体積を 一定にして温度 T のみを上昇させるとそれに応じた内部エネルギー U の 変化はどれくらいかという測定量を意味している。[‡]つまり、偏微分は何 を止め何を動かして何を測るかという測定における操作のためののマニュ アルを記したものと云える。なお、系の状態を表すのが状態函数であり、 そのの変数として用いる状態量が状態変数である。

状態変化の過程で系の体積を一定に保つことはそれ程容易なことではな い。例えば上記の定積熱容量の測定では温度の上昇に伴って起こる系の熱 膨張を防がねばならない。これに対して系にかかる圧力を一定に保つのは 比較的容易である。何らの工夫をしなくても大気圧の下で実験を行えば圧 力一定という条件は自然に満たされる。この理由で一般的に一定圧力下で 測定をするのが普通である。このように圧力一定の下で起こる系の状態変 化を定圧変化あるいは定圧過程という。外界の圧力 p'を一定に保つと系 の圧力も一定に保たれる。このとき初めて系の圧力 p が定義でき、p = p'が成り立つ。これを (外界と)系の力学平衡という。

系は体積変化による力学的仕事以外の仕事をしないものとすると、定圧

[‡]内部エネルギー U を例にとると、U が以下の 3 つの条件式のいずれか一つを満たせば U は状態函数である。

$$\Delta U = \int_{1}^{2} \mathrm{d}U \tag{2.17}$$

この積分は経路によらない。完全微分 dU が

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{2.18}$$

で与えられる。以下のように微分の順序の変換ができる。

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V \tag{2.19}$$

以上の3つの式のうちいずれか1つが成り立てば、他の2つの条件式は満たされることを示すことができる。

過程に対して式 (2.13) は

$$(\mathbf{d}q)_p = (\mathbf{d}U)_p + p(\mathbf{d}V)_p = [\mathbf{d}(U+pV)]_p$$
 (2.20)

を与える。ただし、p' = pが一定という条件を用いている。ここで、次式

$$H \equiv U + pV \tag{2.21}$$

で定義するエンタルピー *H* を導入する。エンタルピー *H* は示量性状態量 である。*H* を用いると式 (2.20) は

$$(\mathrm{d}q)_p = (\mathrm{d}H)_p \tag{2.22}$$

と書ける。したがって、定圧過程では系が吸収する熱はエンタルピーの増 大となる。式 (2.14) と比べると、定積過程では熱は内部エネルギーに変わ るのに対して、定圧過程ではそれに加えて体積変化を伴うエンタルピーに 変わることが分かる。定積熱容量 *C_V* を導いたのと同様にして、定圧熱容 量 *C_p* を導くことができる。その結果は

$$C_p \equiv \left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{2.23}$$

である。なお、定圧比熱は $c_p = C_p/M$ (*M* は系の質量)で与えられる。一般に定圧熱容量 C_p は定積熱容量 C_V に等しいかそれよりも大きい ($C_p \ge C_V$)。§

[§]式 (2.18) と式

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V \tag{2.24}$$

より、

$$\mathbf{d}q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \mathrm{d}V \tag{2.25}$$

となる。この式の両辺を dT で割り、定圧条件を用いると

$$C_{p} \equiv \left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right)_{p} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}$$
(2.26)

が得られる。したがって、

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.27}$$

である。



2.5 Anders Celsius (1701-1744)

ー般にエンタルピー *H* は必ずとも定圧条件下でなくとも用いることが できる。いま、系が平衡状態 1 から平衡状態 2 まで有限の変化をしたとす る。エンタルピー *H* は状態量であるから、このときのエンタルピー変化 $\Delta H = H_2 - H_1$ はその状態変化の経路に依らず一定値をとる。平衡状態 1 における内部エネルギーを U_1 、圧力を p_1 、体積を V_1 、平衡状態 2 にお けるそれらを U_2 、 p_2 、 V_2 とすると、 ΔH は

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \tag{2.28}$$

となる。この場合、 ΔH は吸収した熱に等しくはならない。(同様に、定 積過程でなくても内部エネルギー変化 ΔU は過程の道筋によらず一定に なるが、定積変化でない場合には吸収した熱とは等しくはならない。)

2.A 温度について

冷たいとか熱いとかの観念あるいは寒い、暖かいの概念は原始時代から あったと思われるが、温度という概念が何時生まれたかははっきりしない。 ただ、温度計を最初に作ったのはガリレオ・ガリレイであるといわれてい る。彼は長いガラス管を付けたガラス球を用意し、ガラス球の空気を少し 抜いてガラス管の先を瓶の中の赤ワインに漬けて垂直に立てて温度を測っ たようである。ガリレオの温度計の発明は1593年であった。

現代用いられている摂氏温度を設定したのはスェーデンの天文学者アン デルス・セルシュースである。彼は1741年、よく知られているように、水



2.6 Guillaume Amontons (1663/8/31-1705/10/11)

の凝固点 (氷の融点) を 0、沸点を 100 として、その間を 100 等分した間 隔を 1°C とした。この C はセルシュースに因んだ記号である。

絶対零度の概念を形作ったのはフランスの物理学者グイヨム・アモント ンである。彼は17世紀後半の人で、ニュートンやボイルの同時代人であ る。アモントンは水銀柱の中に空気を閉じ込めて、その空気の体積を一定 にしたとき、空気の圧力が温度の変化によってどう変わるかを測定した。 彼は水の沸点から測定を始め、温度の低下量が等しければ圧力の減少も等 しいことを発見した。彼は空気をさらに低温にしていくと終には圧力が 0になるだろうという結論を得た。圧力は負には成り得ないから、その温 度は絶対零度ということになる。彼の時代には摂氏温度はまだ無かったか ら、アモントンがどのような温度目盛りを使ったのかははっきりしない。 ここでは摂氏温度で話をすると、アモントンはその温度として摂氏-240度 という推定値を得た。その約1世紀後、シャルルがその関係を再発見し、 摂氏1°当たりの圧力の減少は氷の融点(摂氏零度)における圧力の1/273 であることを示した。その結果から、絶対零度は正確には-273.15°C と なった。

アモントンはその時代にすでに、この絶対零度の状態はすべての運動が 止まる完全静止の状態であると考えていた。彼はニュートンと同時代の人 であったから、このことは、空気の圧力や温度がそれを構成する何らかの 微粒子の運動によるものとする概念を持っていたことを暗示している。

このアモントンが得た実験結果と、同時代にボイルが得た気体の圧力 *p* と体積 *V* との関係を合わせると

という関係が得られる。これは理想気体に対する関係であるが、希薄であ るときの実在気体についても成り立ち、実験事実からの絶対温度 T の定 義を与えてくれる。なお、この関係はアモントンの実験結果を再発見した シャルルと、それとは別の発見を為したボイルとに因んでボイル-シャル ルの法則と呼ばれている。

この経験則に基づく絶対温度と、第4章で述べる熱力学に基づいて厳密に定義する絶対温度は同一のもので、いずれも温度の基準点を絶対零度 (-273.15°C) にとり、温度目盛には摂氏の温度目盛りを採用する。本文で使用する温度 T は全てこの絶対温度である。

3章 状態変化の過程

3.1 可逆過程、不可逆過程、準静的過程

いま、系の状態が最初に置かれていた平衡状態から最終的に到達する平 衡状態へと変化したとしょう。系が最初の平衡状態にあるとき、その状態 を維持するためには外界から系に何らかの条件が課せられている。それら の外界からの条件を変化させることによって系は状態変化を起こし、外界 からの新たな条件にしたがう次の平衡状態に到達する。したがって、系の 状態変化には外界の状態変化が伴っている。

系と外界との状態変化には大きく分けて可逆変化 (可逆過程) と不可逆 変化 (不可逆過程) とがある。図 3.1 に示すように系が平衡状態 1 から平 衡状態 2 へと変化したとし、そのとき外界は状態 1' から状態 2' へと変化 したとする。逆に系の平衡状態を 2 から 1 へ戻したとき、外界の状態も 2' から 1' へ戻すことができたとする。そのときの最初の系の平衡状態 1 か ら平衡状態 2 への過程 a を可逆過程という。

この系の平衡状態を2から1へ戻す後の過程bは必ずしも最初の過程a の道筋を忠実に逆にたどる必要はない。過程bの経路を問わず、系の状態 が2から1へ、外界の状態が2′から1′へと変化して、系と外界の最初の 状態が復元できるということが肝要なのである。

可逆過程ではない過程が不可逆過程である。日常自然におこる現象の大 抵は不可逆過程である。したがって不可逆過程の例はたくさんある。

よく冷えたビールをコップに入れて室内に置いておくとしよう。飲むの を忘れていると、ビールは室内の空気から熱を貰って暖かくなってしまう。 このように系と熱をやり取りする外界を熱源あるいは熱浴という。いまの 場合、ビールが系であり、室内の空気は高温熱源である。ビールを入れた



図 3.1 系の状態変化

コップを冷蔵庫の中に入れて再びよく冷やすことは可能であり、系の状態 を元に戻すことはできる。このとき系の熱は低温熱源である冷蔵庫の方に 移動する。したがって、外界の方では高温熱源から低温熱源へと熱が移っ ており、外界の状態は元へは復元しない。また、ビールを入れたコップを 冷蔵庫に移すという仕事も系に加えねばならない。以上のようにこの例は 典型的な不可逆過程である。

図 3.2 は熱と仕事が変換しうる量であることを示した有名なジュールの 実験で用いられた実験装置である。右の方で滑車から吊り下げられたお もりが低下することによって左の方の水中にある羽根車が回転する。それ によって発生した熱が水に伝わって水の温度が上昇する。この水の温度変 化を測ることによって熱量を知ることができ、おもりの低下による仕事量 との比較を行うことができる。この例では、系(水)の状態は最初の温度 *T*₁ から *T*₂ に変化させるのに、外界(おもり、羽根車、他)から系に仕事 が与えられている。何らかの装置(例えば冷却機)を使って水から熱を奪 い、水の温度を下げることによって系(水)の状態を元に戻すことはでき る。また水から奪った熱で別の装置を動かして羽根車を逆転させておもり を元の位置まで戻すことも不可能ではない。この場合、系は元の状態に復 元する。ただし、そのために用いた二つの装置間で熱と仕事がやり取りさ れており、この外界の変化は消せない。したがってこの場合も不可逆過程



図 3.2 熱と仕事の等価性を示すのに用いた Joule の実験装置

と云える。

以上に述べた可逆過程と不可逆過程の他に熱力学ではよく準静的過程が 使われる。準静的過程とは、

「系の状態を変化させるために、外界から系に課せられている条件を無限に小刻みに、かつ無限にゆっくりと変化させ、系が限りなく平衡状態に 近い道筋を辿るように進行させる」

過程を云う。このような過程では系と外界との間で事実上平衡状態を維持 しながら状態が変化するので、平衡状態1から平衡状態2への過程は、そ の過程を忠実に逆に辿って状態2から状態1に系と外界を戻すことが可能 である。この意味で準静的かていは可逆過程である。準静的過程を進行さ せるために系に加えた外界からの小刻みの変化を逆に行うと、系の状態変 化も逆に起こさせることができる。これを逆行可能であると云う。

準静的過程は異なる平衡状態の連続的なつながりであるから、平衡状態 にある系で定義できる物理量すなわち状態量を使うことができる。さら に、平衡状態間の状態量の変化を表す式、熱力学関係式、を求める際に、 平衡状態において成り立つ状態量間の関係式、例えば圧力 *p*、体積 *V*、温 度 *T* を関係づける状態方程式など、を用いることができる。これが準静 的過程を考える主要な理由である。



図 3.3 熱交換機; a: 順流型, b: 逆流型

準静的過程は無限にゆっくりと進行させるので、平衡状態間の有限の変 化には無限の時間がかかることになる。ここから準静的過程は実現不可能 な理想的な過程であると云える。厳密にはこれは真実である。しかし、準 静的過程を全く非現実的なものと考えてはならない。それに極めて近い過 程を実行することができ、限りなく平衡に近い状態間の状態量変化を求め うる多くの場合が現実にある。そうでなければ実際に行われている物理的 あるいは物理化学的測定は成り立たない事になる。

例を挙げる。図 3.3 のように右側の管を流れる流体 (系) と左側の管を 流れる流体 (外界) との間で熱交換が起こる場合を考える。このとき系と 外界の流体を同じ方向に流す方法 (a) と逆方向に流す方法 (b) の 2 つのや り方がある。a の場合、熱交換が起こる場所では系と外界の間に常に温度 差が存在しており、どのように系と外界双方の流れを遅くしても有限速度 の熱の移動が避けられない。したがって、a は不可逆過程である。一方、 b の場合熱交換の起こる個所での系と外界との間で温度差はない。このと き系と外界をくぎる管に熱伝動のよい物質を用い、熱交換に要する時間を 短くして、系と外界の流体をその時間を許すようにゆっくりと流してやれ ば現実に準静的過程が実現できる。また、系と外界双方の流れの方向を逆

3.1 可逆過程、不可逆過程、準静的過程



図 3.4 断熱膨張; a:自由噴射型, b:圧力制御型

にすると系の最終状態2と外界の最終状態2′をそれぞれの最初の状態1、 1′に戻すことができる。容易に理解されるようにこの場合は可逆過程で ある。

もう一つの例として図 3.4 で示すような熱の出入りを許さない系におけ る圧力変化の過程を挙げる。ここでは系と外界は同じ気体から成っている とし、外界から系へ気体を流入させて系の圧力を変化させるものとする。 図の左 a の場合、系と外界を繋ぐ管に付けたバルブを開けて気体を急激に 注入する。この場合は不可逆過程である。一方図の右 b の場合、系に備え たピストンの動きを加減して、系および外界の圧力を制御しながら気体を 注入する。気体の圧力は音波の速度の程度で気体内に伝わるので、この圧 力変化は相当早い。したがって、この圧力変化をピストンの移動速度を操 作することによって準静的過程として進行させることは十分実行可能であ る。また、ピストンをゆっくりと押し込むことによって系の圧力を元の状 態に戻すこともできる。



図 3.5 力学的仕事(表示図、インディケイターダイヤグラム)

3.2 種々の過程

系は体積変化に伴うもの以外の仕事をしないとすると、系がする微小仕 事は第2章の式 (2.7)で表される。系が状態1(体積 V_1)から状態2(体積 V_2)まで変化したときの全仕事wはこの式を積分して

$$w = \int -p' \mathrm{d}V \tag{3.1}$$

となる。この過程を p' 対 V のグラフにすると図 3.5 のようになる。この ようなプロットを表示図 (インディケイターダイヤグラム) という。当然 ながら、このような図が描けるためには系に加わる圧力 p' と系の体積 Vの関係が知られていなければならない。この図において w は状態 1 から 2 に至る曲線の下の面積で表される。この過程において必ずしも系の力学平 衡が成り立っている必要はない。力学平衡が成立している場合には p' = pを使って、式 (3.1) は

$$w = \int -p \mathrm{d}V \tag{3.2}$$

と書ける。

いま、図 3.6 に示すように状態 1 から経路 a を経て状態 2 に至り、経路 b を経て状態 1 に戻るとする。このような過程を循環過程あるいはサイク



図 3.6 循環過程 (サイクル、エンジン、熱機関)

ルと云う。循環過程は熱機関 (エンジン)を模式的に表したものと云える。 系が状態変化し、サイクルを時計回りに一周したとき系の内部エネルギー 変化、熱、仕事の全量は第2章の式 (2.3)を積分して

$$\oint \mathrm{d}U = \oint \mathrm{d}q + \oint \mathrm{d}w \tag{3.3}$$

となる。系が反時計回りにサイクルを一周する場合は

$$\oint \mathrm{d}U = \oint \mathrm{d}q + \oint \mathrm{d}w \tag{3.4}$$

と書ける。q および w は状態量ではないので、これらの式における右辺 の積分は単に各サイクルで系に出入りする熱あるいは仕事の総量を表すに 過ぎず、数学的な積分ではない。内部エネルギー U は状態量であるから、 系の状態が元に戻れば $\Delta U = 0$ である。したがって、上の過程では

$$\oint \mathrm{d}U = 0, \qquad \oint \mathrm{d}U = 0 \tag{3.5}$$

である。したがって、式 (3.3)、(3.4) は

$$-\oint \mathbf{d}w = \oint \mathbf{d}q, \quad -\oint \mathbf{d}w = \oint \mathbf{d}q \tag{3.6}$$

となる。これらの式から、系に出入りする熱は全て仕事に変換されること を熱力学第一法則は教える。



図 3.7 等温過程

系は体積変化による仕事以外の仕事はしないとする。系が状態1から2 へ至る過程 a では dV > 0 であり、系は経路 a の曲線の下の面積で表され る体積膨張による仕事を外界に向かってする。一方、系が状態2から1に 戻る過程 b では dV < 0 で、系は曲線 b の下の面積で与えられる体積の収 縮による仕事を外界から受け取る。これらの仕事の差し引きはサイクルを 示す閉曲線内の面積分の仕事を系は外界に与えるということである。した がって、時計回りのサイクルでは系は外界から熱を受け取ってそれと等量 の仕事をする。これはエンジンである。

これに対して反時計回りのサイクルでは、系が受け取る仕事の方がする 仕事よりも大きくなり、系は外界から仕事を貰って系の熱を外界に放出す ることになる。これは冷却機関すなわちクーラーである。

以上のことは過程 a における圧力 p' あるいは p の方が過程 b における よりも高いことによっている。

熱力学の実験および理論において用いられる代表的な過程に等温過程 と断熱過程がある。等温過程を実現するには、外界の温度を一定に保つた めに恒温槽が通常用いられる。このとき、外界の温度 T' は一定値を維持 し、恒温槽中に置かれた系の温度 T も一定となって、T は T' と等しくな る (T = T')。また、系および外界の温度は場所によらず均一となる。こ れを系と外界とが温度平衡であるという。系が体積変化による仕事以外の 仕事をやり取りしないとき、等温過程に対して式 (2.13) は

$$(\mathrm{d}U)_T = (\mathrm{d}q)_T - (p'\mathrm{d}V)_T \tag{3.7}$$

と表される。



図 3.8 断熱過程

つぎに、断熱過程では系と外界との間の熱の移動が遮断される。これに は断熱壁が使われる。このとき dq = 0 であるから、体積変化以外の仕事 を考慮する必要がないとき、式 (2.13) から

$$(\mathrm{d}U)_{\mathrm{ad}} = -(p'\mathrm{d}V)_{\mathrm{ad}} \tag{3.8}$$

が得られる。ここで下付き添え字_{ad}は断熱条件を意味している。

断熱過程の一つとして有名なジュール-トムソンの実験がある。この実 験において系は気体であり、断熱壁でできた管の中で断熱した二つのピス トンに挟まれた空間に封入されている。系は最初平衡状態1にあり、系の 温度は T_1 、圧力は p_1 、体積は V_1 で、圧力は外界の圧力 p_1 と同じである (図 3.9 の a)。つぎに左側のピストンによって外界から系にかかっている 圧力 p_1 はそのままにして、右側のピストンによって外界から系にかかって 圧力を p_2 にする。いま、 $p_1 > p_2$ とすると、気体は細孔栓を通って左側 から右側へ移っていく(図 3.9 の b)。最終的に系の圧力は p_2 、温度は T_2 、 体積は V_2 となり、平衡状態になる(図 3.9 の c)。この過程において、系 の状態変化の途中(図 3.9 の b)で系に加えられている仕事は左側のピスト ンによるもので $dw = p_1 dV$ である。また、そのとき系が外界にしている 仕事は右側のピストンによるもので $dw = -p_2 dV$ である。これらを用い て式(3.8)を積分すると、図 3.9 の a から c への過程における系の内部エ



図 3.9 ジュール-トムソンの実験 (中央の仕切りは多孔質の栓; a:初期平衡状態、b: 途中の段階、c:最終平衡状態

ネルギーの変化 $(\Delta U)_{ad}$ は

$$(\Delta U)_{\rm ad} = p_1 \int_0^{V_1} (\mathrm{d}V)_{\rm ad} - p_2 \int_0^{V_2} (\mathrm{d}V)_{\rm ad}$$
(3.9)

であることが分かる。最初の平衡状態で系が持っていた内部エネルギーを *U*₁、最終の平衡状態で系が持つ内部エネルギーを*U*₂ とすると、この式は

$$(U_2 - U_1)_{\rm ad} = (p_1 V_1 - p_2 V_2)_{\rm ad}$$
(3.10)

を与える。この式から最初と最後の平衡状態におけるエンタルピー H_1 と H_2 とは等しい事が解る ($H_1 = H_2$)。つまりここに示した過程ではエンタ ルピー変化はない。

$$(\Delta H)_{\rm ad} = 0 \tag{3.11}$$

ただし、この過程は不可逆過程であって、途中の状態では系は平衡状態に はないので、そのときの系のエンタルピーは定義できず、それについては 何も分からない。

エンタルピー Hを一定としたときの単位圧力変化当たりの温度変化を 表す量 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H}$ としてジュール-トムソン係数 $\mu_{\rm JT}$ を定義する。状態函数と してエンタルピー H を温度 T と圧力 p の関数とすると

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \qquad (3.12)$$

のように H の微小変化 dH が表される。上記の過程で平衡状態 $1 \ge 2$ の 違いが微小であるとするとこの式が適用できる。また、その断熱過程では $(dH)_{ad} = 0$ である。したがって、式 (3.12) より、

$$\mu_{\rm JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$
$$= -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$$
$$= -\frac{1}{Cp} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \tag{3.13}$$

を得ることができる。ここで最後の式では第2章の式(2.23)を用いた。 ジュール・トムソン係数 μ_{JT} が正のとき、断熱条件での圧力 pの低下す なわち断熱膨張により気体の温度低下(冷却)が起こり、負の値を持つと き気体の過熱が起こることを式(3.13)は示す。 μ_{JT} は気体によって変わり 温度によっても変わるそれぞれの気体の物性量である。室温における大抵 の気体は正の値を持っており、断熱膨張によって冷却する。

3.3 系が理想気体の場合

最も簡単な例として系が理想気体から成っている場合について、ここま でに説明してきたことからどのような結果が熱力学から導かれるかを例証 する。なお、系は体積変化による仕事以外の仕事はしない。理想気体の場 合、状態方程式

$$pV = nRT \tag{3.14}$$

が成り立つ。また、単原子分子から成る理想気体では内部エネルギー Uは

$$U = \frac{3}{2}nRT \tag{3.15}$$

と表される。ここで、n は物質量で単位はモル (mol) で、R は気体定数 (8.314 JK⁻¹mol⁻¹) である。これらの式は平衡状態における p、V、T 間 の関係、あるいは $U \ge T$ の間の関係を示すものである。これらは統計力 学理論あるいは実験結果から導かれる結果であって、これらの関係式自体 は熱力学とは直接の関係はない事を注意されたい。

3.3.1 定積熱容量と定圧熱容量

式 (3.15) を用いて第2章の式 (2.16) を計算すると、定積熱容量 C_V は

$$C_V = \frac{3}{2}R\tag{3.16}$$

となる。式 (2.27)の右辺中の $(\partial U/\partial V)_T$ は式 (3.15)より 0 であり*、 $(\partial V/\partial T)_p$ は状態方程式 (3.14) から $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$ となる。これらより、式 (2.27) は

$$C_p - C_V = nR \tag{3.17}$$

を与える。この式はマイヤーの関係と呼ばれる。これら二つの式より

$$C_p = \frac{5}{2}R\tag{3.18}$$

であることが導かれる。

3.3.2 ジュール-トムソン係数

式 (3.15) で表されるように理想気体の内部エネルギー U は温度 T のみ により、それに比例する。それ故、U は体積 V や圧力 p に依存しない。 これと同様、状態方程式式 (3.14) が示すように積 pV も温度に比例し、Vや p に依存しない。したがって、理想気体では

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{3.19}$$

$${}^{*}p_{i}\equiv\left(rac{\partial U}{\partial V}
ight)_{T}$$
は内部圧と呼ばれる量であり理想気体では $p_{i}=0$ である。

である。この式と式 (3.13) から、理想気体では

$$J_{\rm JT} = 0$$
 (3.20)

であることが解る。実在気体の $J_{\rm JT}$ の値はその気体の理想性からのずれの指標になる。[†]

3.3.3 等温過程

[準静的過程]

準静的等温過程では、温度 T は一定であり、外界の圧力 p' と系の圧力 p は等しい。理想気体では内部エネルギー U は温度のみに依るので、式 (3.7) における $(dU)_T$ は 0 である。したがって、式 (3.7) より

$$(\mathbf{d}q)_T = (p\mathbf{d}V)_T \tag{3.21}$$

が得られる。系を状態 1(温度 T、圧力 p_1 、体積 V_1)から状態 2(温度 T、 圧力 p_2 、体積 V_2)まで変化させたとする。準静的過程ではこの過程の全 領域にわたって平衡状態における状態方程式 (3.14)を使用することがで きる。したがってこの式は

$$(\mathbf{d}q)_T = nRT \left(\frac{\mathrm{d}V}{V}\right)_T \tag{3.22}$$

となる。この式を状態1から2まで積分すると

$$q = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \tag{3.23}$$

が得られる。また、 $p_1V_1 = nRT \ge p_2V_2 = nRT$ を用いるとこの結果は

$$q = nRT\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \tag{3.24}$$

とも書き換えられる。これらの式の q は準静的圧力変化によって気体が 外界から吸収する熱を表しており、気体が膨張するときは吸熱 (q > 0) が 起こり、収縮するときには発熱 (q < 0) が起こることを示している。ただ し、あくまで温度 T は一定である。

[†]内部圧 p_i やジュール-トムソン係数 $J_{\rm JT}$ の値は実在気体における気体分子間の相互作 用の目安を与える。


図 3.10 圧力の準静的変化と急激な変化の過程

[圧力を急変させる過程]

平衡状態 1 にある系への外界からの圧力を *p*₁ から *p*₂ に瞬間的に変化 させ、その圧力を一定に維持して系を平衡状態 2 に到達させたとする。こ のとき系の温度 *T* は一定に維持される。圧力変化の瞬間から系が平衡状 態 2 に至るまで外界からの圧力は *p*₂ であるから、式 (3.7) は

$$(\mathrm{d}U)_T = (\mathrm{d}q)_T - p_2(\mathrm{d}V)_T \tag{3.25}$$

と書ける。この過程は不可逆過程であるから変化の途中の状態は分からないのでこの式を積分して変化の全体を知ることはできない。ただし、状態 1と2は平衡状態であるので、この式から

$$U_2 - U_1 = q^* - p_2(V_2 - V_1) \tag{3.26}$$

を得ることができる。ここで、*q** はこの過程で系が外界から吸収する全 熱量である。理想気体では *U* は温度にしか依らず、今の場合、温度 *T* は 一定であるからこの式の左辺は 0 である。また、*p*₂ は最終平衡状態では 系の圧力に等しい。このようにして

$$q^* = p_2(V_2 - V_1) \tag{3.27}$$

を得ることができる。平衡状態 1 と 2 における状態方程式 $p_1V_1 = nRT$ 、



図 3.11 式 (3.29) のグラフ

 $p_2V_2 = nRT$ を用いると、この式は

$$q^* = nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) \tag{3.28}$$

と書きなおすことができる。この式は系を構成する気体が膨張するとき系 は吸熱 $(q^* > 0)$ し、収縮するとき発熱 $(q^* < 0)$ することを示す。

準静的過程における式 (3.24) の q とこの式の q* から、

$$\frac{q^*}{q} = \frac{1 - (p_2/p_1)}{\ln(p_1/p_2)} \tag{3.29}$$

が得られる。この式を図示すると図 3.11 のようになるから、気体が膨張 するとき系が吸収する熱に関しては $q > q^*$ であり、気体が収縮するとき 系が放出する熱に関しては $|q^*| > |q|$ である事が解る。[‡]

[‡]外界の温度を一定として理想気体を膨張させるとき、系が吸収する熱は外界の圧力を準 静的に低下させると最大になる。また理想気体を収縮させるとき、系が放出する熱は外界の 圧力を準静的に増大させるときに最小になる。

3.3.4 断熱過程

[準静的過程]

断熱過程に対しては式 (3.8) が適用できる。また、ここでの準静的過程 では外界の圧力 p' と系の圧力 p は等しい。さらに、平衡状態 1 から 2 に 至る全変化にわたって平衡状態における式を使用することができる。した がって、圧力 p に対して状態方程式 (3.14) を、内部エネルギー U に対し て式 (3.15) を用いると

$$\frac{3}{2} \left(\frac{\mathrm{d}T}{T}\right)_{\mathrm{ad}} = -\left(\frac{\mathrm{d}V}{V}\right)_{\mathrm{ad}} \tag{3.30}$$

が得られる。平衡状態 1(温度 *T*₁、圧力 *p*₁、体積 *V*₁) から平衡状態 2(温度 *T*₂、圧力 *p*₂、体積 *V*₂) までこの式を積分すると

$$\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \tag{3.31}$$

を与える。すなわち

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2} \tag{3.32}$$

という関係が成り立つことが解る。これをポアッソンの関係という。状態 方程式 (3.14) を平衡状態 1 と 2 について用いるとこの式は

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/3} \tag{3.33}$$

と書き直せる。これらの式から、気体が膨張するとき温度が下がり、収縮 するとき温度が上がることが解る。さらには

$$p_1 V_1^{5/3} = p_2 V_2^{5/3} \tag{3.34}$$

の関係があることが解る。

[圧力を急変させる過程]

この状態変化の過程中外界の圧力 p' は一定 (=p₂) であるから、式 (3.8) は

$$(\mathrm{d}U)_{\mathrm{ad}} = -p_2(\mathrm{d}V)_{\mathrm{ad}} \tag{3.35}$$



図 3.12 式 (3.39) のグラフ

と書ける。この過程で系が最終的に到達する平衡状態は準静的過程での平衡状態 2 とは必ずしも一致しない。そこでその最終平衡状態を 2* とし、そこでの $T \ge V$ をそれぞれ T_{2*} 、 V_{2*} とする。平衡状態 1 から 2* への過程は不可逆過程であるので、上の式からこれ以上の計算はできない。

幸い、UとVは状態量であるから、平衡状態1と2*との差に対して

$$U_{2^*} - U_1 = -p_2(V_{2^*} - V_1) \tag{3.36}$$

を得ることができる。式 (3.15) と状態方程式 (3.14) を用いることができ るので、この式にそれらを適用すると

$$\frac{T_{2^*}}{T_1} = \frac{3}{5 - 2(V_1/V_{2^*})} \tag{3.37}$$

となる。準静的過程の場合と同様に、この過程でも気体が膨張するときは 温度低下がおこり、収縮するときは温度上昇が起こる。ただし、その程度 は異なる。平衡状態1と2*における状態方程式を用いると、式 (3.37)は

$$\frac{T_{2^*}}{T_1} = \frac{2}{5} \frac{p_2}{p_1} + \frac{3}{5} \tag{3.38}$$

と書き直せる。

この式と式 (3.33) から、*T*_{2*} と *T*₂ の比を求めると

$$\frac{T_{2^*}}{T_2} = \frac{2}{5} \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{3/5} + \frac{3}{5} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{2/5}$$
(3.39)

となる。この式を図示すると図 3.12 のようになる。図から、

「理想気体を断熱膨張させるとき、圧力を急変させるときよりも準静的 に変えるときの方が生じる温度の低下は大きい。断熱圧縮の場合はその逆 になる。」

という結果となることが分かる。

4章 エントロピーの登場---熱力学第二法則---

熱力学第二法則は系の状態変化が進行する方向を示すだけでなく、温度の 定義、系が平衡状態であるか否かの判定基準を与えるなど、深遠な内容を 含んでいる。それ故、この法則の論理展開は少し難しい点を含むのが避け られない。

熱力学第二法則の確立に最も貢献した3人を挙げるとカルノー、トムソン(ケルヴィン卿)、クラウジュウスになる。第二法則の文章表現として最も有名なのは後の2人による次の2つの言葉である:

- 「低温熱源から高温熱源へ熱を移し、他に何も変化を残さないサイクル (エンジン) は存在しない。」[クラウジュウスの原理]*
- 「唯1つの熱源から熱を吸収し、その全てを仕事に変えるサイクル (エンジン)は存在しない。」「トムソン(ケルヴィン)の原理」[†]

繰り返しになるが、これらは法則であって証明はされていない。これらの いずれか一方を認めれば、他方が成り立つことはそれから導くことができ る。この熱力学第二法則の発見の糸口になったのは1824年に出版された カルノーの大論文「火の動力についての考察」であった。

^{*}高温物体と低温物体とを一か所に置いておくと高温物体から低温物体に熱が移り、二つの物体が同じ温度になることはよく観る現象である。その逆に、低温物体から高温物体へと熱が自然に移動して高温物体がますます熱くなり、低温物体がますます冷たくなることはない。これは極めて当たり前のことに思えるが、証明されていることではない。

[†]唯1つの熱源から熱を得てその全てを熱機関の動力に利用できるとすると、例えば車は 大気から熱を得てエンジンを動かして走ることができ、また、船は海水から動力源として熱 を得てどこまでも進んで行くことができる。これは熱力学第一法則には反しないがそういう ことはあり得ない。そのような熱機関を第二種永久機関という。なお、熱力学第一法則に反 するような、無から有を生み出す機関を第一種永久機関という。いずれの永久機関も実現で きない。これも熱力学第二、および第一法則の文章表現である。



図 4.1 熱力学第二法則への貢献者: 左から Nicolas Léonard Sadi Carnot, William Thomson(Lord Kelvin), Rudolf Julius Emanuel Clausius



図 4.2 熱機関 (サイクル)

4.1 カルノーの原理

熱機関 (エンジン) が仕事をするとき、系 (気体) は外界 (高温熱源) から 熱を得て膨張し、ピストンを外に押し出す。熱機関が連続的に運転される ためにはピストンは元に戻らなければならないから、気体は外界 (低温熱 源) へ熱を放出して収縮し、ピストンを引き込む。熱機関はこれら 2 つの 過程を含んでいる。

カルノーの思考の端緒は、「熱機関の効率には上限があるのかどうか。 それは何によって決められるのか。」ということであった。例えば水力機 関の場合には得られる動力は落下する水の落差と流量によって決まること は力学の原理から結論できる。熱機関の場合、それに代わる原理は何かと いう事が問題なのであった。

カルノーが考えたことは、熱機関が最高の効率を得るためには、そのサ イクルにおいて系が外界(高温熱源および低温熱源)とやり取りする熱は



図 4.3 カルノーサイクル

全て体積膨張あるいは体積収縮による仕事を通して移動させ、温度勾配に よる熱伝動などの移動を避けることであった。このために考え出されたの が有名なカルノーサイクルである。このサイクルは2つの準静的等温過程 と2つの準静的断熱過程の4つの過程から成るものである。

- 準静的等温膨張: この第1段階の過程では系(気体)は外界(高温熱源)から熱を吸収して膨張する。ここでは系と外界との間で熱平衡が成り立っている。(図 4.3 の1→2)
- 準静的断熱膨張: この第2の過程に続く第3の過程では系の気体を 収縮させるために、系を低温熱源である外界と接触させる必要があ る。そのとき、系と外界との間に温度差を生じさせないため、この 過程で気体を断熱膨張させて丁度低温熱源の温度になるまで温度を 低下させる。ここで用いるのは断熱過程であるので系への熱の出入 りはない。(図 4.3 の 2 → 3)
- 準静的等温収縮: この第3段階では系は外界(定温熱源)に熱を放出してその中の気体は収縮する。ここでも第1の過程と同様に系と外界との間で熱平衡が成り立っている。(図4.3の3→4)
- 準静的断熱収縮:この第4の過程では系の温度を元の高温熱源の外 界の温度と同じに戻すため、系の気体を断熱収縮させて温度を外界

の温度になるまで上昇させる。ここでは断熱過程であるので系と外 界との間に熱のやり取りはない。(図 4.3 の 4 \rightarrow 1)[‡]

このサイクルによって、系が吸収する熱は無駄なく動力に変換される。 なお、図 4.3 において過程 $1 \rightarrow 2$ および $3 \rightarrow 4$ の準静的等温過程を表す 曲線は等温線と呼ばれる。また、準静的断熱過程 $2 \rightarrow 3 \ge 4 \rightarrow 1$ を表す 曲線は断熱線という。カルノーサイクルの全ての過程は準静的過程である ので、それらは逆行可能で、可逆過程である。したがって、カルノーサイ クルは時計廻りに実行して熱を仕事に変換することも、反時計廻りに実行 して仕事を低温熱源から高温熱源への熱の移動に変換することもできる。

この考察において、注目すべき点は系を構成する気体の性質や熱機関の 構造には一切触れられていないことである。また、現れるのが高温熱源と 低温熱源の温度とサイクル (エンジン)の各過程が準静的で可逆過程であ ることのみである点はさらに重要である。カルノーサイクル (エンジン) はそれに含まれるどの過程でも温度差による無駄な熱の移動のない理想的 な熱機関であり、カルノーはこのような理想的な熱機関、より一般的に、 可逆機関が示す効率を越えるような効率を与える熱機関は存在しない事を 示した。「火の動力についての考察」におけるカルノーの結論は、

「最高の効率を与える熱機関は、可逆サイクルの熱機関である。その効率は熱機関の構造や系の物質(作業物質)の性質には関係なく、高温熱源および低温熱源の温度のみで決まる。」

というものであった。これをカルノーの原理という。

このカルノーの原理は熱力学第二法則を用いて次のように証明するこ とができる。いま、カルノーサイクルを超える効率を持つ熱機関があると しよう。カルノーサイクルに仕事をさせるのに要する熱と同じだけの熱を その機関に与えて仕事をさせたとするとその仕事量は当然カルノーサイク ルよりも多量になる筈である。今度はその仕事量の全てをを使って、カル ノーサイクルを反時計廻りに実行して低温熱源から高温熱源に移動させ る。そのときに消費される仕事量はカルノーサイクルの時計廻りの実行に よるものより大きいから、低温熱源から高温熱源に移る熱量は最初に仕事

^{*}カルノーサイクルを *p*-*V* グラフ上に初めて図示したのは、忘れ去られていたカルノーの論文を世に出したクラペイロンである。その後、再び埋もれていたカルノーの論文の重要性に気付いたのがクラウジュウスおよびトムソン (ケルヴィン卿)である。

をさせたときの熱量よりも多いことになる。このようにして、より優秀な 機関によって生まれた仕事はカルノーサイクルの反時計廻りの実行で全て 消えており、後には何も残っていないので、結果として「他に何の痕跡も 残さずに低温物体から高温物体に熱が移動した。」ことになり、これは熱 力学第二法則を表すクラウジュウスの原理に反する。したがって、第二法 則を認めるならそのようにカルノーサイクル、あるいは一般に可逆機関、 を超える機関の存在は否定される。

4.2 熱力学温度

図 4.3 において、カルノーサイクルを時計廻りに $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ と一周したとする。そのとき系が外界に対してした仕事 -w は、第 3 章 3.2節で述べたように、図 4.3 でサイクルを示す曲線で囲まれた部分の面 積で与えられる。いま、準静的等温過程 $1 \rightarrow 2$ で外界 (高温熱源) から系 が吸収した熱を q_H 、準静的等温過程 $3 \rightarrow 4$ で外界 (低温熱源) へ系が放 出した熱を q_L とする。一周した循環過程 (サイクル) では $\Delta U = 0$ であ るから、熱力学第一法則によって第 2 章の式 (2.2) から

$$-w = q_H - q_L \tag{4.1}$$

が得られる。ただし、 $q_H \ge q_L$ はともに正の値を持つとする。一般に、熱機関の効率 ϵ はそれがした仕事と高温熱源でそれが吸収した熱との比で定義される。したがって、上のカルノーサイクルについての効率 ϵ は

$$\epsilon \equiv \frac{-w}{q_H} = 1 - \frac{q_L}{q_H} \tag{4.2}$$

で与えられる。[§]カルノーの原理によると、カルノーサイクルの効率 ϵ は 高温熱源と低温熱源の温度のみで与えられる。それぞれの温度を θ_H 、 θ_L

[§]エンジン(熱機関)を連続的に動かすには、ピストンを押し出すために気体(作業物質) を膨張させる必要があり、続いてピストンを押し込んで元の位置に戻すために気体を圧縮す る必要がある。それらの気体の膨張と圧縮をさせるために気体に熱を与えたり、気体から熱 を奪ったりせねばならない。その際、熱の無駄なやり取りをさせないために、カルノーサイ クルでは、まず膨張過程では気体と外界熱源の温度を等しくする等温過程を使う。このとき、 膨張による気体の温度の低下をさせないために気体には熱 *q*_Hを供給する。気体の圧縮過 程も同様にまず等温過程として実行する。その際、圧縮による気体の温度上昇を防いで等温 を維持するために気体から熱 *q*_Lを外界熱源へ放出せねばならない。エンジンでは一般にこ のような熱の吸収と放出が必須の要件である。このうち放出する熱は廃熱で、供給される熱



図 4.4 二重カルノーサイクル

とすると、上の式 (4.2) から

$$\frac{q_L}{q_H} = f(\theta_H, \theta_L) \tag{4.3}$$

を得ることができる。ここで、 $f(\theta_H, \theta_L)$ は単に $\theta_H \ge \theta_L$ の函数であることを示しているのみである。カルノーサイクルは準静的過程であるから、必ずしも必要な条件ではないが、 θ_H および θ_L はそれぞれの等温過程における系の温度でもある。

ここで、図 4.4 の示すように温度 θ_a のもう 1 つの準静的等温過程 1' → 2' を追加する。この過程で系が吸収する熱を q_a とする。ただし、 $\theta_a > \theta_H$ とする。式 (4.3)の導出と同様にして、カルノーサイクル 1' → 2' → 2 → 1 → 1' について

$$\frac{q_H}{q_a} = f(\theta_a, \theta_H) \tag{4.4}$$

が得られる。また、カルノーサイクル $1' \rightarrow 2' \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1'$ に対して

$$\frac{q_L}{q_a} = f(\theta_a, \theta_L) \tag{4.5}$$

となる。以上の3つの式(4.3)、(4.4) および(4.5)から、

$$f(\theta_H, \theta_L) = \frac{f(\theta_a, \theta_L)}{f(\theta_a, \theta_H)}$$
(4.6)

のうちエンジンのする仕事に使われるのは廃熱を除いた量であり、供給された熱に対する廃 熱の割合 (q_L/q_H) がエンジンの効率を下げる要因である。つまり、廃熱が必要でなければ $(q_H = 0$ であれば)効率は最大になり、1 であるがそのようなエンジンは一般にはない。

が導かれる。ここで、温度 θ_a は $\theta_a > \theta_H$ を満たす限りどんな温度をとってもよい。したがって、式 (4.6) の右辺では θ_a は不必要な量であり、分子と分母の函数 f は実質的にそれぞれ θ_L あるいは θ_H のみの関数である。したがって

$$f(\theta_H, \theta_L) = \frac{f(\theta_L)}{f(\theta_H)} \tag{4.7}$$

となる。

このようにして得られる函数 $f(\theta)$ は温度そのものを表すと考えること ができる。そこで、

$$T \equiv f(\theta) \tag{4.8}$$

で温度 *T* を定義する。これが熱力学温度である。この定義を用いると、式 (4.3) と (4.6) から

$$\frac{q_L}{q_H} = \frac{T_L}{T_H} \tag{4.9}$$

となる。したがって、式 (4.2) のカルノーサイクルの効率 ϵ は

$$\epsilon = 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{4.10}$$

と表される。この式から、 $T_L = 0$ のとき最高の効率 $\epsilon = 1$ が得られることが分かる。この温度が絶対零度である。以上からは温度の目盛方は決まらないが、それは任意であるから摂氏温度と目盛り幅が同じになるように決めることができる。このように定められたのが絶対温度である。単位は提唱者に因んでケルヴィンが用いられる。記号は K である。

4.3 エントロピー

式(4.9)は可逆サイクル(可逆過程)に対して

$$\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} = 0 \tag{4.11}$$

を与える。

不可逆サイクルの効率 ϵ' も可逆サイクルの場合と同様に定義できる。 い ま、不可逆サイクルにおいて、系は外界の高温熱源 (温度 T'_{H}) から熱 q'_{H} を吸収し、低温熱源 (温度 T'_L) へ熱 q'_L を放出するものとする。熱力学第 一法則は可逆過程か不可逆過程かに拘わらず成立するので、 ϵ' は

$$\epsilon' = 1 - \frac{q'_L}{q'_H} \tag{4.12}$$

で表される。カルノーの原理によって、この ϵ' は可逆サイクルの ϵ より も小さい。そこで

$$\frac{q'_L}{q'_H} > \frac{q_L}{q_H} \tag{4.13}$$

が成り立つ。この式の右辺に式 (4.9) を用いると

$$\frac{q'_L}{q'_H} > \frac{T'_L}{T'_H}$$
(4.14)

の関係を得ることができる。ただし、不可逆過程では系の温度 (T_H および T_L) は定義できないので、式 (4.9) からの T_H と T_L は外界の高温熱源 あるいは低温熱源の温度であることを明示するため、それぞれ T'_H 、 T'_L とした。式 (4.14) から、不可逆サイクル (不可逆過程) に対して

$$\frac{q'_H}{T'_H} - \frac{q'_L}{T'_L} < 0 \tag{4.15}$$

となることが解る。

ここまでの議論では系に出入りする熱 (q_H, q_L, q'_H, q'_L) は全て正の 値を持っているとしてきた。これ以降では、熱は系が吸収する場合正の値 を、系が放出する場合は負の値を持つものとする。この約束事を用いる と、式 (4.11) と (4.15) はそれぞれ

$$\frac{q_H}{T_H} + \frac{q_L}{T_L} = 0 \tag{4.16}$$

$$\frac{q'_H}{T'_H} + \frac{q'_L}{T'_L} < 0 \tag{4.17}$$

と表すことができる。

いま、図 4.5 に示すような一般の可逆サイクル $(a \rightarrow b \rightarrow)$ を考える。 この可逆サイクルが囲む領域を多数の断熱線によって区切る。次に 2 つの



図 4.5 一般のサイクル; 破線は全て断熱線

断熱線の対について、例えば A→B の等温線、ならびに C→D の等温線 を引く。このようにすると、A→B→C→D→A の小さなカルノーサイク ルができる。このサイクルについて式 (4.16) が成り立つ。続いて 1 つ右 寄りの断熱線の対に対して同様にすると、そこでの小さいカルノーサイク ルについても式 (4.16) が成立する。断熱線の数は極めて多く、隣り合う 断熱線は限りなく近いとすると、例えば A→B→C→D→A の小さなカル ノーサイクルは実質的に A→A'→C→C' →A の小さなカルノーサイクル を表すと考えてよい。各断熱線間でのカルノーサイクルがにおいて系が温 度 T_i で吸収する熱を q_i 、温度 T_{i+1} で放出する熱を q_{i+1} とすると上に述 べたようにそれらに対して式 (4.16) と同様の関係が成り立つ。全ての断 熱線の組み合わせに対するそれらの式を足し合わせると

$$\sum_{i} \frac{q_i}{T_i} = \oint \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0 \tag{4.18}$$

を得ることができる。

ここで、カルノーサイクル $A \rightarrow A' \rightarrow C \rightarrow C' \rightarrow A$ における準静的断熱膨 張過程 $A' \rightarrow C$ はすぐ次のカルノーサイクルにおける準静的断熱圧縮過程 $C \rightarrow A'$ と同じ断熱線を辿る逆向きの過程であることが図から分かる。し たがって、前者で系によって為される仕事は、後者で系が取り込む仕事で 完全に相殺される。このことから、最初の小さいカルノーサイクルにおけ



図 4.6 任意のサイクル

る準静的断熱圧縮過程と最後の小さいカルノーサイクルにおける準静的断 熱膨張過程とを除いて、それらの中間の断熱過程において系がやり取りす る仕事は全て消えることになる。そのようにして、無限個の微小カルノー サイクルについての和 $\sum_{i} q_i/T_i$ は図 4.5 の実線で表すサイクルを 1 周し たものに対応することが分かる。つまり、式 (4.18) の積分は可逆サイクル ($a \rightarrow b \rightarrow$) についての計算であるということになる。

図 4.6 に示す任意の可逆サイクルについて、平衡状態 1 と 2 間に対して 式 (4.18) を適用すると

$$\oint \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T} + \int_2^1 \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0$$
(4.19)

となる。この式から

$$\left(\int_{1}^{2} \frac{\mathrm{d}q}{T}\right)_{(1\to\mathrm{a}\to2)} = \left(\int_{1}^{2} \frac{\mathrm{d}q}{T}\right)_{(1\to\mathrm{b}\to2)} \tag{4.20}$$

が得られる。この式は平衡状態1と2における何らかの量の変化(差)が、 平衡状態1から2への変化の経路に依らない事を示している。したがっ て、この何らかの量は状態量であることになる。この量をエントロピーと 名付け、記号Sで表す。このエントロピーの名付け親はクラウジュウスで ある。エントロピーSを用いると、式(4.20)から

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T}$$
 (4.21)

を得ることができる。可逆サイクルについては

$$\oint \mathrm{d}S = \oint \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0 \tag{4.22}$$

である。微分形で表すと、

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q}{T} \tag{4.23}$$

という可逆過程に対して非常に有用な式が得られる。この式をクラウジュ ウスの等式という。

不可逆サイクルについても、微小サイクルに分割してそれぞれについて 成り立つ式 (4.17) と同様の式を足し合わせることによって

$$\oint \frac{\mathrm{d}q}{T'} < 0 \tag{4.24}$$

を得ることができる。この式と式(4.22)から

$$\oint \mathrm{d}S > \oint \frac{\mathrm{d}q}{T'} \tag{4.25}$$

が成り立つことが分かる。したがって、不可逆過程に対して、微分形の式

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}q}{T'} \tag{4.26}$$

を得ることができる。この式をクラウジュウスの不等式という。この式の 積分形は

$$\Delta S = \int_1^2 \mathrm{d}S > \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T'} \tag{4.27}$$

である。エントロピーSは(示量性)状態量であるので、不可逆過程にお いても最初の平衡状態および最終的に到達する平衡状態での量として用い ることができる。ただし、途中の非平衡状態ではエントロピーは定義でき ず、式(4.25)、(4.26)や(4.27)の右辺の計算はエントロピーSと直接的に は何の関係もないことに注意しなければならない。不可逆過程に対しては 不等式が与えられているのみであり、エントロピーSの変化は可逆過程 (準静的過程)についてしか求められない。

4.4 熱力学第二法則の数式表現

可逆過程に対する等式 (4.23) あるいは (4.21)、および不可逆過程に対す る不等式 (4.26) あるいは (4.27) が熱力学第二法則の数式表現である。熱 力学第二法則として、初めからこれらの式を認めると [クラウジュウスの 原理] および [トムソン (ケルヴィン)の原理] は容易に証明することができ る。これが物理化学、物理学において法則が数式化される所以であり、数 式化の威力である。

[クラウジュウスの原理]の演繹

クラウジュウスの原理に反する熱機関ができたとする。この機関を不可 逆サイクルに沿って運転し、1周したとき、式 (4.24) が成立する。いま、 このサイクルで系は温度 T'_L の低温熱源から熱 q_L を吸収し、温度 T'_H の 熱源へ熱 $|q_H|$ を放出するとしょう。この過程では式 (4.24) より、

$$\frac{q_L}{T'_L} - \frac{|q_H|}{T'_H} < 0 \tag{4.28}$$

が成立せねばならない。一方、このサイクルは外界に何の痕跡も残さない 筈であるから、何の仕事もしない筈である。したがって、熱力学第一法則 より

$$q_L - |q_H| = 0 \tag{4.29}$$

でなければならない。これら2つの式から

$$T'_L > T'_H \tag{4.30}$$

が得られる。この結果は単に高温熱源から低温熱源へ熱が流れるという事 を示しているのみである。これは当然のことではあるが、当初の設定であ る低温熱源から高温熱源へ熱を移動させようという問題に反する。この論 理によって、クラウジュウスの原理に反する熱機関の製作は不可能である と結論できる。

[トムソン (ケルヴィン) の原理] の演繹

トムソンの原理に反する第2種永久機関ができたとしょう。この機関を 不可逆サイクルを1周するように運転し、温度 T'_Hの熱源から q_H の熱を



図 4.7 不可逆過程 (破線)+可逆過程 (実線) のサイクル

吸収してそれを全て外界への仕事 -w に変えたとする。そのとき、式 (3.6) より $q_H = -w$ で、-w > 0 であるから

$$\frac{q_H}{T'_H} > 0 \tag{4.31}$$

である。一方、式 (4.24) から、

$$\frac{q_H}{T'_H} < 0 \tag{4.32}$$

でなければならない。これら2つの式は矛盾する。したがって、トムソン の原理に反する熱機関は製作不可能であると結論できる。

4.5 断熱定理

図 4.7 で点 1 を平衡状態とし、点 2 は可逆過程 R の断熱線上にある平 衡状態とする。破線 I は不可逆過程の断熱線で、同じ平衡状態 1 から出発 して断熱不可逆過程で平衡状態 2 に到達できうるかというのがここでの問 題である。いま、それができるとして図の $1 \rightarrow I \rightarrow 2 \rightarrow R \rightarrow 1$ のサイク ルを考え、式 (4.24) を適用すると

$$\int_{1}^{2} \frac{(\mathrm{d}q)_{\mathrm{I}}}{T'} + \int_{2}^{1} \frac{(\mathrm{d}q)_{\mathrm{R}}}{T} < 0 \tag{4.33}$$

が得られる。経路 I と R はいずれも断熱過程の経路であるから、この式中の $(dq)_{I}$ と $(dq)_{R}$ はいずれも 0 である。したがって、この式から、0 < 0

という成り立ち得ない結果が生じる。これはここで考えたサイクルが成り 立たないことを意味している。つまり、断熱不可逆過程では平衡状態2に は到達し得ない。

断熱不可逆過程 I によって到達する最終平衡状態を 2* として、式 (4.27) を適用すると

$$S_{2^*} - S_1 > \int_1^{2^*} \frac{(\mathrm{d}q)_{\mathrm{I}}}{T'} = 0$$
 (4.34)

となる。一方、断熱可逆過程 R については

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{(\mathrm{d}q)_{\mathrm{R}}}{T} = 0 \tag{4.35}$$

である。これらの結果から次の結論が得られる:

- 断熱可逆過程ではエントロピーは変化しない。断熱線は等エントロ ピー線である。
- 断熱不可逆過程では、最初と最終の平衡状態は1本の断熱線上には ない。この過程では系のエントロピーは増大する。

これらを断熱定理という。

4.5.1 カルノーサイクルの別表現

カルノーサイクルはエントロピー*S*を横軸に、温度*T*を縦軸にとると 非常に簡単な形で表現できる。可逆過程 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ のサイクル において、断熱定理より二つの断熱過程 $(2 \rightarrow 3) \land (4 \rightarrow 1)$ では熱の出 入りはなく、エントロピー*S*は一定である。熱の出入りは二つの等温過 程 $(1 \rightarrow 2)$ および $(3 \rightarrow 4)$ で起こる。可逆過程に対する熱力学第二法則か ら dq = *T*d*S* であるから、このカルノーサイクルにおける全熱収支*q*は *q* = $\oint T$ d*S* で、図の $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ で囲まれた四角形内の面積と なる。サイクルを一巡したとき、熱力学第一法則より $\Delta U = q + w = 0$ であるから、系が外界に対してする仕事 *-w* は*q*に等しい。したがって、 仕事 *-w* もまた、この四角形の面積で与えられることになる。



図 4.8 カルノーサイクル

4.6 エントロピー差の計算例

4.6.1 物体の温度変化の場合

いま、物体の温度 *T* を可逆的 (準静的) に *T*₁ から *T*₂ まで変化させたと する。この変化が定圧過程の場合、式 (4.21) に式 (2.23) を適用して

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(\mathrm{d}q)_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \mathrm{d}T}{T}$$
(4.36)

となる。定圧熱容量 C_p が温度に依らないとき、この式から

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \tag{4.37}$$

が得られる。

一方、温度変化が定積過程であるとき、同様にして式 (4.21) と式 (2.15)、 (2.16) から

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(\mathrm{d}q)_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V \mathrm{d}T}{T}$$
(4.38)

となる。定積熱容量 C_V が温度に依らない場合、

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \tag{4.39}$$

である。

4.6.2 理想気体の場合

体積変化による仕事以外を考慮しないとき、熱力学第一法則によって式 (2.13)から

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p'\mathrm{d}V \tag{4.40}$$

が成り立つ。可逆過程では、外界の圧力 *p'* は系の圧力 *p* に等しい。また、 式 (4.23) が適用できるから、この式は

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{4.41}$$

となる。これは一般的に成り立つ式で熱力学恒等式と呼ばれる。多くの熱 力学関係式がこの式から導かれる。なお、不可逆過程に対しては

$$\mathrm{d}U < T'\mathrm{d}S - p'\mathrm{d}V \tag{4.42}$$

である。

n モルの理想気体が平衡状態 1(*T*₁、*V*₁)から平衡状態 2(*T*₂、*V*₂)へと準 静的過程にしたがって変化したとする。理想気体の状態方程式 (3.14) と内 部エネルギーに対する式 (3.15) とを用いると式 (4.41) は

$$\mathrm{d}S = \frac{3nR}{2}\frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{4.43}$$

を与える。この式の両辺を平衡状態 1(*T*₁、*V*₁) から平衡状態 2(*T*₂、*V*₂) まで積分すると

$$\Delta S = nR \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$$
(4.44)

となる。

この過程が等温過程の場合、 $T_1 = T_2$ であり、

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \tag{4.45}$$

の結果となる。つまり、理想気体のエントロピーは体積が大きいほど大 きい。

定積過程の場合、 $V_1 = V_2$ であり、式 (4.44)から

$$\Delta S = \frac{3nR}{2} \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \tag{4.46}$$

が得られる。理想気体のエントロピーは温度が高いほど大きい事が分かる。



図 4.9 物体の温度変化

4.6.3 不可逆過程の場合

断熱容器中に同じ種類で温度だけが異なる同じ大きさの物体が離れて 置かれているとする。一方の温度を T_a、他方の温度を T_b とする。この二 つの物体を合わせて系とし、この初めの状態を平衡状態1とする。これら 二つの物体を接触させると高温の物体側から低温の物体の方へ熱が移動し て、二つの物体の温度は同一になり最終的に平衡状態2になる。ただし、 この状態変化は定圧条件下で行われるとし、物体の定圧熱容量 C_p は温度 によって変化しないとする。

この過程は通常よく見られるもので、熱の移動は温度差 (温度勾配) に よって起こる典型的な不可逆過程である。先に述べたように不可逆過程に ついて、そのままではエントロピーSの変化は求められない。そこで、平 衡状態1から2に至る可逆過程 (準静的過程)を考えねばならない。その ためには上で課せられている条件を変更する必要がある。ここでは、断熱 条件をはずすことにする。こうして、図 4.9の左側の物体の温度を T_a か ら最終的に到達する温度 T_f へと準静的に変化させる。つぎに右側の物体 の温度も準静的に T_b から T_f に変化させ、同一の温度になった両者を合わ せる。このようにして、平衡状態1から2への準静的過程が実現できる。 式 (4.37)より、この準静的過程における系のエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = C_p \left[\ln \left(\frac{T_{\rm f}}{T_{\rm a}} \right) + \ln \left(\frac{T_{\rm f}}{T_{\rm b}} \right) \right] \tag{4.47}$$

となることが解る。

次に未定の最終到達温度 $T_{\rm f}$ を求めるために、先にはずした断熱条件を 復活させる。二つの物体の温度変化の過程では一方で $C_p(T_{\rm f} - T_{\rm a})$ が、他 方では $C_p(T_{\rm f} - T_{\rm b})$ が移っていることになる。断熱条件の下ではこれらを



🗷 4.10 Walther Hermann Nernst

合わせた熱は0でなければならない。したがって、

$$T_{\rm f} = \frac{1}{2}(T_{\rm a} + T_{\rm b})$$
 (4.48)

となる。この結果を式 (4.47) の代入すると

$$\Delta S = C_p \ln \left[\frac{(T_a + T_b)^2}{4T_a T_b} \right]$$
(4.49)

の結果が得られる。この式の ΔS は $T_{\rm a} = T_{\rm b}$ のとき (その場合 $\Delta S = 0$) を除いて正である。問題の状態変化は断熱不可逆過程で dq = 0 であるか ら、不可逆過程に対する式 (4.27) の右辺は 0 になる。したがって得られた 結果は、当然ながら、不可逆過程についての関係式を満たしている。

4.7 熱力学第三法則

ここまで述べてきた可逆変化に対するエントロピー S の関係式では常 にエントロピー変化 ΔS のみが求められ、エントロピーの絶対値は得られ ない。エントロピー S の絶対値を得るには基準となる定数が必要である。 これに関連してネルンストが

「絶対零度では、化学的に均一な物質のエントロピーは同一の値をとる。」 という法則を打ち出した。これをネルンストの熱定理、あるいは熱力学第 三法則という。この同一の値は任意に定めることができるので、通常絶対



図 4.11 温度 T とエントロピー S のの関係

 0 度におけるエントロピーSは0とする。それを基準に求められたエント ロピーを絶対エントロピーあるいは第三法則エントロピーという。

絶対0度へ接近するためには、系の二つの状態を利用し、図4.11の矢 印で示すように両者の間を交互に移動して段階的に冷却していく。詳しい 事は述べないが、図のように絶対0度では同じ系がどのような状態であっ ても同一のエントロピーを持つとすると、系をどのように冷却しても有限 回の操作では絶対0度には到達できないことになる。この絶対0度への到 達不可能性を熱力学第三法則ということもある。

4.A エントロピーの熱力学的意味

ー般に可逆熱機関、例えばカルノーサイクル、においては、その機関 (エンジン) に供給される熱 q のうち有効に仕事に利用されるのは、それに効率 ϵ を掛けた分だけである。この有効利用される熱を q_e とおくと、式 (4.10) を用いて

$$q_e = q_H - q_l = q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$$
 (4.A.1)

と書ける。この熱機関によって利用されずに無駄に棄てられる熱を q_{ne} とすると

$$q_{ne} = q_H - q_e = q_H \frac{T_L}{T_H} \tag{4.A.2}$$

となる。

いま、温度 T_1 の第1の熱源から、温度 T_2 の第2の熱源に熱 q が移動 したとする。第1の熱源が失った有効熱量 $q_e^{(1)}$ は

$$q_e^{(1)} = q \left(1 - \frac{T_L}{T_1} \right)$$
 (4.A.3)

である。一方、第2の熱源が貰った有効熱量 $q_e^{(2)}$ は

$$q_e^{(2)} = q \left(1 - \frac{T_L}{T_2} \right)$$
 (4.A.4)

で与えられる。この熱の移動によって減少した有効熱量 △qe は

$$\Delta q_e = T_L q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{4.A.5}$$

である。それとともに増加した無効熱量、すなわち失われた熱 △qne は

$$\Delta q_{ne} = T_L q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = T_L \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}q}{T}$$
(4.A.6)

と表せる。エントロピーSを用いると Δq_{ne} は式 (4.21)より、

$$\Delta q_{ne} = T_L(S_2 - S_1) = T_L \Delta S \tag{4.A.7}$$

と書ける。無効な廃熱は T_L が小さいほど少なくなり、 ΔS が大きいほど 多くなる。この式から、エントロピー変化 ΔS は無駄に棄てられる熱を 温度因子で割った量ということになる。系が何らかの原因でエネルギーを 失い、それが無効な廃熱となった時、その失われたエネルギーを温度因子 *T_L*で割ればエントロピー差が得られる。そのエントロピー差は可能な*T_L* が低温であるほど、大きくなる。*T_L*は可逆機関が利用できる最低温度、 すなわちその機関が置かれている周囲の温度(室温)と考えてよいだろう。 廃熱は利用できない散逸してしまった熱エネルギーであり、エントロピー はそれに関係する量であると云える。

4.B 熱力学第二法則誕生のいきさつ

この話はカルノーの「火の動力についての考察」から始めるのが最も分か りやすい。事実、歴史的にもそのように発展した。ただし、話の展開は本 文で述べたようにはスムースに進まなかった。物語の時代は19世紀の前 半から中頃(日本では江戸時代の末期)で、熱力学第一法則はまだなく、エ ネルギーという概念すらなかった。

カルノーは彼の父が研究していた水力機関を参考としたようである。水 力機関では高所から低いところへの水の流れで水車や水力発電機などの機 関を動かす仕事を得る。そのとき、水の量は流れの前後で変化せず保存さ れる。動力を得る肝要な部分は流れの高低差である。当時議論されていた 熱素説にしたがって、カルノーは熱機関においても、水力機関における水 の落下になぞらえて、カロリック(熱素)の高温熱源から低温熱源への「落 下」が動力を生み出すと考えた。その際カロリックは流れによって変化せ ず保存されるものとした。カルノーの独創的な点は可逆機関を考えたとこ ろである。そうすることによって彼は可逆機関が考えうる最高の効率をも つことを示すことができた。その論理は以下の通りである:

「熱機関では高温熱源から低温熱源へとカロリックが流れ、その際に仕 事をするがカロリックの量は変わらずに保存される。熱機関が利用する作 業物質(気体、蒸気など)が何であるかは問題ではなくそれは単にカロリッ クを運ぶ役割を果たしているに過ぎない。また、熱機関の構造も問題では ない。水力機関の場合と同様に、効率は高温熱源と低温熱源の温度の高低 差によって決まる。その効率は熱機関が可逆機関であるときに最高値をも つ。それは次のようにして示すことができる。もしも可逆機関以上の効率 をもつ機関ができたとすると、それを用いれば可逆機関で使ったのと同じ 量のカロリックを使ってもっと多くの仕事を得ることができる筈である。 そこで、可逆機関は逆行させることができるから、得られている仕事の一 部を使って可逆機関を逆行させれば先の機関の運転で流れたカロリックを 全て低温熱源から元の高温熱源に戻すことができる。そうしてもなお得ら れている仕事は残っている。カロリックは元の状態に戻っているのである から、これは何もせずに仕事だけが発生したということになる。いまだそ のようなことは観たこともないし、考えられもしない。したがって、可逆 機関以上の効率をもつ熱機関は存在しない。」

これがカルノーの原理で、カルノーが用いた論理の概要である。

このカルノーの論理に猛烈に反論したのはジュールであった。ジュール は熱と仕事との量的な等価関係を実験的に求めていて、熱機関によって熱 が仕事をするときには熱(カロリック)は保存されず、熱は必ず消費され ねばならないと主張した。このように、熱機関が仕事を生み出すときにカ ロリックが保存されるというカルノーの大前提と、仕事が生み出されると きには熱は消費されねばならないというジュールの主張との間には大きな 矛盾があった。(カルノー自身も熱素説には懐疑的であって、熱と仕事の 可換性に気づいていたらしく、後のジュールの実験と同様の実験をしなけ ればならないと書き残しているそうである。しかし、それが実現しないう ちにカルノーはコレラに倒れた。)

この矛盾に悩んだのがトムソン (ケルヴィン卿) であった。トムソンは カルノーの原理を用いればどのような実験にも頼らずに温度を決定 (定義) できると考えてカルノーに与していた。その一方では、ジュールの実験結 果をも認めていた。ただし、ジュールの考えには若干の弱点があるとも考 えていた。それは熱伝導のような不可逆現象がもつ難点であった。熱が固 体中を伝わるとき、仕事という効果は観測されない。熱伝導で、「熱の作 用」が消費されてしまうなら、それが生み出したであろう仕事はどうなっ たのであろうか? という問題である。「自然界の営みにおいて、何物も失 われてしまうことはない」とすれば、失われた仕事の代わりに何が生み出 されたのか? この疑問のなかで初めて「エネルギー」という言葉が誕生 した。したがって「エネルギー」の命名者はトムソンである。トムソンは カルノーとジュールの考えの間の矛盾点を明確にしたが、解決には至らなかった。

そこに登場したのがクラウジュウスである。クラウジュウスは、「仕事 が生み出されるときに、ある量の熱が消費されるが、その他にも高温物体 から低温物体に熱が伝達され、それら両方の熱が、生み出された仕事の量 と一定の関係にある、というのは極めてありそうなことである。」とし、 カルノーの考えかジュールの考えかという単純な二者択一をする必要はな いという結論に達した。カルノーの原理の根拠は、単に熱が高温熱源から 低温熱源へと移動するということのみであり、それさえ認めればよくて、 そうすれば熱によって仕事が生み出されるときにはいつでもその仕事に比 例する熱が消費されるというジュールの主張とは矛盾しなくなる。そうす ればカルノーの原理で最も重要な部分「あらゆる可逆機関は考えうる最 高の効率をもつ。その効率は高温熱源と低温熱源の温度のみによって決ま る。」はそのまま成立することになる。クラウジュウスの研究は、熱力学 には二つの独立な法則があることを明らかにした。

このような流れの中で、トムソンは不可逆的な現象は熱の流れに方向性 があることを示すものであることを力説し、熱は高温物体から低温物体へ と散逸するとした。彼は、可逆的であるという条件を満たさないあらゆる 過程において、熱が散逸するのは物質界の本源的な特徴であると考えた。 熱機関で熱は保存されず、仕事に変換されたり、散逸されたりするのは、 カルノー理論の本質的な内容の表現であり、高温物体から低温物体へとい う熱の流れの一方通行性を述べるものであった。その過程で熱の全てが仕 事に使われるのではなく、熱の一部は散逸されてしまう。散逸された熱は 再び仕事に使うことはできない。ただし、散逸した熱は消えてしまったわ けではない。ここで、トムソンは熱力学の二つの法則がエネルギーの非消 失と散逸を表すものと考えた。彼は、エネルギーは無駄にされることはあ るが、消失することはなく、決して消滅しないと断言している。このエネ ルギー保存則を、経験的事実による根拠があるとして、明確な定式化に貢 献したのはヘルムホルツである。

クラウジュウスは熱の変換、すなわち熱の仕事への変換、高温の熱から 低温の熱への変換等を、熱の「当量値」の概念で表すことを提案した。仕 事がある温度の熱に変換されたときの当量値は、生じた熱をその変換が

起こった温度で割った値で表され、高温から低温への熱の移動 (すなわち) 高温の熱から低温の熱への変換)の当量値もそれを用いて表される。熱の 変換の当量値の概念の導入で、可逆過程と不可逆過程の区別が明確になっ た。可逆循環過程では、種々の熱変換が相殺して変換の当量値の総和は0 になる。クラウジュウスはこの当量値を熱力学第二法則の定式化に用い た。彼は、恣意的に、高温の熱から低温の熱への変換に正の当量値を割り 当てた上で、不可逆的な循環過程 (サイクル) において生じる全ての変換 の代数和は正の値のみをとりうるとした。クラウジュウスはこのような 「当量値」をエントロピーと名付けた。そこで、熱が高温物体から低温物 体に移動する傾向は、エントロピーの増加の傾向として表現されることに なった。熱力学第一法則が、エネルギーが保存されることを表現するのに 対し、熱力学第二法則はエネルギーの散逸を表現する。第二法則は熱と仕 事との変換における非対称性、すなわち仕事は完全に熱に変換できるのに 対して、熱が仕事をするときには全てが仕事に変換されるとは限らないこ とを表現している。このように、エントロピーは物理的過程の進行方向を 示すもので、エネルギーと並ぶ量として導入された。本文に述べたエント ロピーの導入に至る論理(4.3節)はクラウジュウス自身が用いた方法にし たがったものである。

4.C 台風とカルノーサイクル

台風は巨大な熱機関と考えられる。台風が動力を得る機構はカルノーサイ クル (エンジン)を用いて考察することができる。

台風は低気圧の塊で、眼と称するその中心周りに左回り (コリオリカに よる) に回転する大きな渦である。その周辺の海洋の温度は高い。海面上 の空気は低気圧の中心 (眼) に向かって吸い込まれているが、その過程で圧 力は減少していくので空気は膨張する。また、海面の温度は近似的に一定 とみなせるから、この過程 ($a \rightarrow b$) は等温膨張過程といえる。この過程で 空気は海洋から熱 q_H を吸収する。なお、その過程において水の蒸発 (気 化) が起こるので、吸収された熱の一部はそのための蒸発 (気化) 熱に使わ れる。¹

[¶]気化熱は液体の水から気体の水への相転移に伴う転移熱で、(熱を吸収しても系の温度)



図 4.12 台風の熱力学

水蒸気と空気との混合気体は、台風の中心の眼に入ると急激に上昇して 高度はほぼ 15 Km に達する。気圧は高層になるほど低いのでその時空気 は膨張する。この過程 (b→ c) は断熱膨張過程である。そこでは温度の低 下が生じる。それに続いて対流圏の上層部でかなり低温の温度 T_L での等 温圧縮過程 (c→ d) が進行する。その過程で空気から低温の周囲への熱 q_L の放出が起こる。それら二つの過程中 (断熱膨張と等温圧縮) において、空 気中の水蒸気の水への相転移、すなわち凝縮が起こり、そのための凝縮熱 (転移熱) としても空気から上層大気への熱の放出が生じる。そのようにし て雨が降ることになる。続く過程 (d→ a) は台風周縁部での下降気流によ る乾燥した空気の断熱圧縮 (高度が下がるほど圧力は上がるため) であり、 それによって気温は上昇して元の状態 a に戻る。

以上の結果として、台風に巻き込まれた空気は海洋の熱を吸収し、対流 圏の上層で熱を放出する。その過程で台風は風を起こすという仕事をす る。したがって、台風は熱機関、カルノーサイクルと見做すことができる。 台風のする仕事を dw とすると、カルノーの原理からその仕事は

$$\mathbf{d}w \le \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \mathbf{d}q_H$$

変化が起こらない) 潜熱の一つである。相転移に伴う潜熱には他に固体から液体への転移に よる融解熱、固体から気体への転移による昇華熱などがある。



図 4.13 台風の眼

となる。したがって、大気上層部の温度 T_L は一定とすると、台風のする 仕事 (威力)dw は海面温度 T_H が高いほど、また吸収する熱 dq_H が多量 であるほど大きいことが理解できる。

5章 自由エネルギー

5.1 最大仕事

系が外界に対してする仕事の最大はどのようになるかを考える。熱力学 第一法則の式 (2.3)の dq に、熱力学第二法則の式 (4.23) あるいは (4.26) の dq を代入すると、

$$-\operatorname{d} w \le -(\operatorname{d} U - T' \operatorname{d} S) \tag{5.1}$$

が得られる。ここで、左辺の – dw は系が外界にする仕事で正であるから、 dw は負である。当然、右辺のカッコ内は負である。そこでこのような符 号についての煩雑さを避けるために以下ではそれぞれの絶対値を用いるこ とにする。上の式は

$$|\mathbf{d}w| \le |\mathbf{d}U - T'\mathbf{d}S| \tag{5.2}$$

と表される。

系が外界に対してする最大仕事を与えるこの式の等号は可逆過程のとき に成り立つ。その場合、外界の温度 T' は系の温度 T に等しい。その可逆 過程が温度一定の条件下で進行する、すなわち、等温過程であるとすると 最大仕事 |dw|max は

$$|\mathfrak{d}w|_{\max} = |\mathrm{d}(U - TS)| \tag{5.3}$$

と表される。ここに現れるU - TSを

$$A \equiv U - TS \tag{5.4}$$

のように *A* で表す。このように定義する *A* は示量性状態量で、ヘルムホ ルツ自由エネルギーと呼ばれる。*A* を用いると式 (5.3) は

$$|\mathbf{d}w|_{\max} = |\mathbf{d}A| \tag{5.5}$$



S.1 Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz

と書ける。この式は等温変化で系がする最大仕事はヘルムホルツ自由エネ ルギーの変化量で与えられることを示している。

ここで、系が外界に対してする仕事 dw を体積変化による仕事 -p' dVとそれ以外の仕事 dw_{extra} とに分ける。そうすると、熱力学第一法則の式 (2.13) は

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p'\mathrm{d}V + \mathrm{d}w_{\mathrm{extra}} \tag{5.6}$$

と書ける。先と同様、この式の dq に熱力学第二法則の式 (4.23) あるいは (4.26) の dq を代入して、

$$|\mathbf{d}w_{\text{extra}}| \le |\mathbf{d}U + p'\mathbf{d}V - T'\mathbf{d}S| \tag{5.7}$$

得ることができる。仕事 $|dw_{extra}|$ の最大 $|dw_{extra}|_{max}$ を与えるこの式の 等号は可逆過程について成立する。その場合、外界の温度 T'および圧力 p'はそれぞれ系の温度 T、圧力 p と等しい。その可逆過程が一定の温度 と圧力の下で、すなわち、等温定圧可逆過程として進行するとすれば、式 (5.7) は

$$|\mathbf{d}w_{\text{extra}}|_{\text{max}} = |\mathbf{d}(U + pV - TS)| \tag{5.8}$$

と表される。ここに現れるU + pV - TSから

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS \tag{5.9}$$



I 5.2 Josiah Willard Gibbs

と *G* を定義する。*G* は示量性状態量であり、ギブス自由エネルギーと呼ばれる。この定義を用いると式 (5.8) は

$$|\mathbf{d}w_{\text{extra}}|_{\text{max}} \le |\mathbf{d}G| \tag{5.10}$$

と簡潔に表される。この式は等温定圧過程で系がする体積変化によるもの 以外の仕事の最大値はギブス自由エネルギーの変化量で与えられることを 示す。

5.2 系の状態変化の方向

系の状態変化がどこに向かって進行していくかは、その変化が熱力学第 一法則の式 (2.3) と第二法則の式 (4.26) とを満たすかどうかにかかってい る。いま、再び系は体積変化によるもの以外の仕事をしないものとする と、これらの式から

$$T'\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + p'\mathrm{d}V \tag{5.11}$$

がその変化が進行するために成り立たねばならない。この式が変化の進行 方向を決定することになる。

5.2.1 孤立系

系と外界との間でどんなエネルギーのやり取りも全くしない系を孤立系 という。孤立系では、式 (5.11) において右辺の dU および dV は 0 であ る。あるいは式 (4.26) において dq = 0 であるといってもよい。ここから

$$dS > 0$$
 (5.12)

が孤立系の状態変化に対して成り立つ。つまり、孤立系では状態変化によ リエントロピーが増大する。逆にいうと、孤立系の状態変化はエントロ ピーが増大する方向に進む。熱力学第二法則によると、一般にエントロ ピーが増大するという人があるが、それは孤立系の場合のみであって、一 般的な話ではない。

5.2.2 定温定積系

温度が一定の過程では外界の温度 T' は系の温度 T に等しく、その値は 一定である。また、定積過程では dV = 0 である。したがって、式 (5.11) は

$$d(U - TS) = dA < 0 \tag{5.13}$$

となる。したがって、温度と体積を一定に保った定温定積系では、状態変化によってヘルムホルツ自由エネルギー A が減少する。言い換えると、定温定積系の状態変化はヘルムホルツ自由エネルギー A が減少する方向に進行する。

5.2.3 定温定圧系

温度と圧力が一定の過程においては、外界の温度 T' および圧力 p' はそ れぞれ系の温度 T、圧力 p に等しい。したがって、式 (5.11) から

$$d(U + pV - TS) = d(H - TS) = dG < 0$$
(5.14)

が得られ、定温定圧過程ではギブス自由エネルギー G が減少する。つま り、定温定積系の状態変化はギブス自由エネルギー G が減少する方向に 進む。

5.3 平衡の判定

系が平衡状態にあるか否かを判定するには、前節 5.2 節の論理を逆にす ればよい。とはいっても、対象にしている系の状態を規定している条件を 変更するわけにはいかない。そんなことをすれば系は状態の変化を起こ してしまう。そこで、系に課している条件を固定した上で許される小さい 変化を想定する。これを仮想微小変位という。系が平衡状態であるために は、この微小変位に対して熱力学第二法則が成り立ってはならない。もし、 成り立てばその変位は仮想ではなく、実際の変化として進行してしてしま う。したがって、

「系が平衡状態にあるときには、可能なあらゆる仮想微小変位に対して

$$\delta S
eq \frac{\bar{\delta}q}{T'}$$
(5.15)

でなければならない。」

これが平衡判定条件である。ここで記号 8 と 8 は仮想微小変位を表す。実際に起こる変化に対する記号 d と d に対応する。仮想変位についても熱力学第一法則は成立するから、系が平衡状態であれば

$$T'\delta S \neq \delta U + p'\delta V \tag{5.16}$$

が成り立っていなければならない。

前節の論理を逆にしたこれらの式をいくつかの系に適用すると、結果は 以下のように纏められる。

1. 孤立系の平衡条件は

$$\delta S \neq 0 \tag{5.17}$$

で与えられる。つまり、仮想微小変位に対してエントロピーSが増 大してはならない。

2. 定温定積系の平衡条件は

$$\delta A \neq 0 \tag{5.18}$$

である。すなわち、系が平衡状態に留まっているためには仮想微小 変位に対してヘルムホルツ自由エネルギーが減少してはならない。
3. 定温定圧系の平衡条件は

$$\delta G \neq 0 \tag{5.19}$$

で与えられる。すなわち、系が平衡状態であるためにはギブス自由 エネルギーが減少するような仮想微小変位があってはならない。

5.4 特性函数

この節では多くの式を提示しなければならない。すこし煩わしいが辛抱 して貰いたい。ギブス自由エネルギー G はその定義式 (5.9) から、内部エ ネルギー U、圧力 p、体積 V、温度 T、エントロピー S を変化させると 増減することが分かる。いま、それらの全てをそれぞれ少しだけ変化させ たとき G が変動する量 dG は

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$
(5.20)

で与えられる。これを G の全微分という。内部エネルギー変化 dU についての熱力学恒等式 (4.41) をこの式に代入すると、dG は

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \tag{5.21}$$

と簡単化できる。この式から、温度を一定にして圧力を変化させたときの Gの変化は

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{5.22}$$

となり、圧力を止めて温度を動かした時の G の増減は

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{5.23}$$

となることが導かれる。Gの定義式 $G \equiv H - TS$ にこの式の Sを代入すると

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_p \tag{5.24}$$

が得られる。この式をギブス-ヘルムホルツの関係という。この式は T と p の函数として G が与えられると H が計算できる事を示している。また、



図 5.3 状態変数と特性函数

式 (5.22) から V が、式 (5.23) から S が求められる。さらに、H の定義式 (2.21) から U も計算できる。これ以上は示さないが、函数 G(T, p) が分 かっていると系の全ての状態量を計算することができる。このことから、G を状態変数の組 (T, p) に対する特性函数あるいは母函数であるという。

同様に、ヘルムホルツ自由エネルギー A については

$$dA = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$$
(5.25)

となる。この式は状態変数の組 (*T*、*V*) に対して *A* が特性関数であることを示唆している。この式から

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \tag{5.26}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \tag{5.27}$$

が得られる。

熱力学恒等式 dU = T dS - p dV は状態変数の組 (S, V) についての特性関数が U であることを示唆しており、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{5.28}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = -p \tag{5.29}$$

を導くことができる。また、熱力学恒温等式より、温度を一定にして体積 を変化させたときの内部エネルギーの変化は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{5.30}$$

となる。式 (5.26) と (5.27) から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.31)$$

が得られる。この関係を式 (5.30) に用いると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.32}$$

となる。この式は熱的状態方程式と呼ばれる。*

これらと同様にして、エンタルピー H についても

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{5.33}$$

が得られる。この関係は状態変数 (*S*、*p*) についての特性函数が *H* であることを示唆する。この両辺を温度 *T* 一定の下で圧力 *p* で微分すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \tag{5.34}$$

となる。式 (5.22)、(5.23) に対し、G を用いて式 (5.31) と同様の操作をす ると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5.35}$$

が得られるから、式 (5.34) は

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5.36}$$

と書き直せる。この式も熱的状態方程式と呼ばれる。式 (5.31)、(5.35) は マックスウェルの関係式と呼ばれる。[†]

^{*}理想気体の状態方程式 pV = nRTをこの式に適用すると、第3章に述べた内部エネ ルギー $p_i = (\partial U/\partial V)_T$ が0であることが導ける。したがって、第3章のように理想気体 に対する内部エネルギーの式 U = (3/2)nRTのを用いなくてもマイヤーの関係式 (3.17) を導くことができる。

^{*}マックスウェルの関係式は4つある。本文に示した式の他の2つは



図 5.4 気-液相平衡

5.5 応用例

5.5.1 純物質の相平衡

いま、温度 T と圧力 p が一定の下で、ある純物質の気相と液相とが共存 しているとする。この系が平衡状態であるかどうかを調べる。この系は定 温定圧系であるから、系が平衡であるためには $\delta G \neq 0$ が満たされればよ い。仮想微小変位として考えうるのは、液相から気相へ、あるいはその逆 に微小量の物質を移動させることのみである。いま、この物質のモル当た りのギブス自由エネルギーを液相について \bar{G}_l 、気相について \bar{G}_g とする。

液相から気相に δn_l モルの物質が移動するとすれば、液相のギブス自由 エネルギーは $\delta n_l \bar{G}_l$ だけ減少し、気相のギブス自由エネルギーは $\delta n_l \bar{G}_g$ だけ増加する。系全体のギブス自由エネルギーの増減は $\delta n_l (\bar{G}_g - \bar{G}_l)$ で ある。したがって、この系の平衡が成り立つには、

$$(\bar{G}_{g} - \bar{G}_{l})\delta n_{l} \neq 0$$

$$(5.37)$$

$$(\frac{\partial p}{\partial S})_{V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S}$$

である。

でなければならない。物質が液相から気相に移るときは *δn*_l は正の値をと り、逆の場合は負の値をとることから、そのいずれの場合も上式が成立す るのは

$$\bar{G}_l = \bar{G}_g \tag{5.38}$$

の場合しかない。ここから、気-液相平衡が成り立つには両相におけるモ ルギブス自由エネルギーが等しくなければならないことが分かる。

なお、同様のことが純物質の固-液相平衡、固-気相平衡についてもい える。

示強性状態量であるモルギブス自由エネルギー \bar{G} は温度T、pの関数であるから、式 (5.38) はそれを明示して

$$\bar{G}_g(T,p) = \bar{G}_l(T,p) \tag{5.39}$$

と表せる。この式の解は (飽和) 蒸気圧 p と温度 T との関係を与える。その関係を p - T グラフ上に描いたのが蒸気圧曲線である。

いま、蒸気圧曲線上で接近した 2 点を (T, p) と (T + dT, p + dp) と すると、後者については

$$\bar{G}_g(T + \mathrm{d}T, p + \mathrm{d}p) = \bar{G}_l(T + \mathrm{d}T, p + \mathrm{d}p)$$
(5.40)

が成り立つ。蒸気圧曲線上の2点が限りなく近い場合、これらの式から

$$\left[\left(\frac{\partial \bar{G}_g}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \bar{G}_l}{\partial T}\right)_p\right] \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial \bar{G}_g}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{G}_l}{\partial p}\right)_T\right] \mathrm{d}p = 0 \quad (5.41)$$

が得られる。モルギブス自由エネルギー \bar{G} について式(5.22)、(5.23)と同様の式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \bar{V}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}$$
 (5.42)

が成り立つ。ここで、 \bar{V} はモル体積、 \bar{S} はモルエントロピーである。これらを用いると式 (5.41) は

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta \bar{S}(T,p)}{\Delta \bar{V}(t,p)} \tag{5.43}$$

5.5 応用例

を与える。ただし、

$$\Delta \bar{S}(T,p) \equiv \bar{S}_g(t,p) - \bar{S}_l(T,p) \tag{5.44}$$

$$\Delta \bar{V}(T,p) \equiv \bar{V}_g(t,p) - \bar{V}_l(T,p)$$
(5.45)

である。 $\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$ から、式 (5.39) は

$$\Delta \bar{H}(T, p) = T \Delta \bar{S}(T, p) \tag{5.46}$$

を与える。ただし、モルエンタルピー差 $\Delta \bar{H}(T, p)$ は

$$\Delta \bar{H}(T,p) \equiv \bar{H}_g(T,p) - \bar{H}_l(T,p)$$
(5.47)

である。式 (5.46)の関係を使うと、式 (5.43) は

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H(T,p)}{T\Delta\bar{V}(T,p)} \tag{5.48}$$

この式は蒸気圧曲線に対する微分方程式である。

気-液平衡に対する式 (5.39)の解は蒸気圧 p と温度 T との関係を与える から、その関係を使うと上の式における $\bar{H}(T, p)$ および $\bar{V}(T, p)$ はそれぞ れ温度のみの函数 $\bar{H}(T)$ 、 $\bar{V}(T)$ になる。したがって、式 (5.48) は

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H(T)}{T\Delta\bar{V}(T)} \tag{5.49}$$

と書き直せる。この式を (蒸発に関する) クラペイロン-クラウジュウスの 式という。

なお、純物質の融解に関しても同様の関係式を導くことができる。

5.5.2 理想気体のギブス自由エネルギー

理想気体のモル体積 \bar{V} は、状態方程式を用いると、 $\bar{V} = RT/p$ である。 したがって、式 (5.42) より、

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} \tag{5.50}$$



☑ 5.5 Johannes Diderik van der Waals (1837/11/23-1923/3/8)

が得られる。系を等温可逆過程で変化させ、平衡状態 1 の圧力 p^{\odot} から任意の平衡状態の圧力 p まで変えたとする。この過程について式 (5.50) を積分すると

$$\bar{G}(T,p) = \bar{G}(T,p^{\odot}) + RT \ln\left(\frac{p}{p^{\odot}}\right)$$
(5.51)

となる。これが理想気体のモルギブス自由エネルギーを与える。ただし、基準である $\bar{G}(T, p^{\odot})$ の値は不明であり、求められるのは \bar{G} の変化量 $\Delta \bar{G} = \bar{G}(T, p) - \bar{G}(T, p^{\odot})$ のみである。

5.A ファンデルワールスの状態方程式による気ー液相平衡

実在の気体は一般に理想気体ではなく、当然理想気体からのずれが観測される。そのような実在気体の振る舞いを近似的によく表す式としてファン デルワールスの状態方程式が知られている。それは気体分子の実体積、お よび気体分子間の引力あるいは斥力を考慮した式で

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{5.A.1}$$

と表される。ここで、aは気体分子間の引力や斥力が圧力 pに及ぼす影響 を表すパラメータ、bは気体分子の実体積が系の体積 Vに及ぼす影響を示 すパラメータ、nは物質量 (単位はモル)、Rは気体定数、Tは絶対温度で ある。

この状態報手式によって計算した等温線を図 5.6 に示した。この図に は臨界温度 (それ以上では液相が現れない限界の温度)*T_c*、臨界温度以上



図 5.6 ファンデルワールスの状態方程式による等温線

 $(T > T_c)$ および臨界温度以下 $(T < T_c)$ の 3本の等温線を含んでいる。臨 界温度以下の等温線には極大と極小が存在しており、気相と液相が共存し うることを示している。この等温線に沿って、点gから気体を圧縮してい くと点fに至って、点bで表す液相が生じる。したがって、この等温線は $f \rightarrow e \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b$ の曲線を辿ることはなく、点fから点bの水平線を辿るこ とになる。点fから点bの区間では圧力は一定で、点bへと近づくほど液 相の量が増えていき、点bに至ると系全体は液相となる。つまり、点fと bの区間では気相と液相が共存した平衡状態にある。では点fとbを結ぶ 水平線はどのように決められるのか?答えは曲線 fedfが囲む面積と曲線 dcbd が囲む面積とが等しくなるように水平線 fb を引けばよいということ である。これはマックスウェルの規則 (作図法) と呼ばれている。

マックスウェルの規則に従って水平線を引けば、点 b と f で表される系 のモルギブス自由エネルギーが互いに等しくなることを示すことができ る。なお、上述のように点 b と f の系では温度 T および圧力 p は等しい。 式 (5.21) より、温度 T が一定の下では dG = V dp であるから、モルギブ ス自由エネルギーの変化 d \bar{G} は

$$\mathrm{d}\bar{G} = \bar{V}\mathrm{d}p \tag{5.A.2}$$

と表される。いま、図 5.7 において、曲線 bcdb で囲む面積を S_1 、曲線 defd で囲む面積を S_2 とする。系が点 b から d に至るときのモルギブス自



図 5.7 モルギブス自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ の計算

由エネルギー変化は

$$\bar{G}(\mathbf{d}) - \bar{G}(\mathbf{b}) = \int_{\mathbf{b} \mathbf{c} \mathbf{d}} \bar{V} \mathbf{d} p = S_1$$
(5.A.3)

である。同様に、系が点fからdに至るときの \bar{G} の変化は

$$\bar{G}(\mathbf{d}) - \bar{G}(\mathbf{f}) = \int_{\text{fed}} \bar{V} \mathbf{d}p = S_2$$
(5.A.4)

となる。マックスウェルの規則では $S_1 = S_2$ となるように直線 bdf を引くので、これら二つの式から

$$\bar{G}(b) = \bar{G}(f) \tag{5.A.5}$$

であることがわかる。この結果は 5.5.1 節に述べた相平衡条件を満足して いる。

圧力 p の函数としてのモルギブス自由エネルギー \bar{G} の計算結果は図 5.8 に示すようになる。図 5.6 において、点 b、d、f の相は等温線上にあり、 また圧力 p も等しい。しかし、図 5.8 に見られるように点 d で表す相のモ ルギブス自由エネルギー \bar{G} (d) は点 b および点 f の相の \bar{G} よりも大きい:

$$\bar{G}(d) > \bar{G}(b) = \bar{G}(f) \tag{5.A.6}$$

したがって、5.2節で述べた定温定圧系に対する熱力学第二法則により、 もし系を点dの状態にしたとすると系は自発的に点bの液相と点fの気相 とに分離する。すなわち系は点dの状態では存在し得ない。



図 5.8 モルギブス自由エネルギー $\Delta \bar{G}$

図 5.6 において、点 b の状態、すなわち系全体が液相であるときの体積 を V_b 、点 f の状態、すなわち系全体が気相であるときの体積を V_f とし、 点 d の状態の系の体積を V_d とする。点 d の状態の系が点 f の気相と点 b の液相とに相分離したとき、系の全物質量のうち気相にある分率をx、液 相にある分率を1-x とすると、

$$V_{\rm d} = x V_{\rm f} + (1 - x) V_{\rm b} \tag{5.A.7}$$

が成り立つ。この式から、

$$x = \frac{V_{\rm d} - V_{\rm b}}{V_{\rm f} - V_{\rm b}} = \frac{\$ \Im \, \mathrm{bd}}{\$ \Im \, \mathrm{bf}}$$
(5.A.8)

$$1 - x = \frac{V_{\rm f} - V_{\rm d}}{V_{\rm f} - V_{\rm b}} = \frac{\$ \Im \, \mathrm{df}}{\$ \Im \, \mathrm{bf}} \tag{5.A.9}$$

を得ることができる。これらの式から、点 b の相と f の相の物質量の比 (モル分率の比) は図 5.6 における線分 df と線分 db の長さの比で与えられ る。すなわち

$$\frac{b \mathbf{h}(\mathbf{\tilde{\alpha}}\mathbf{h})\mathbf{O} \in \mathcal{V} \mathcal{S}^{\infty}}{f \mathbf{h}(\mathbf{\tilde{\alpha}}\mathbf{h})\mathbf{O} \in \mathcal{V} \mathcal{S}^{\infty}} = \frac{1-x}{x} = \frac{ \mbox{k}\mathcal{O} df}{\mbox{k}\mathcal{O} df}$$
(5.A.10)

となる。これを梃子の原理という。

6章 開いた系

ここまでの議論では暗黙のうちに系を構成する物質の量に変化はないもの としてきた。すなわち、系と外界との間で物質のやり取りはないとした。 このような系を閉じた系と称する。これ以降は系の含む物質量は外界との やり取りによって変化するものと考える。このように物質が出入りする系 を開いた系という。さらに、系は多種類の物質を含んでいる、多成分系で あるとする。ここで、成分とは異なる化学種で、その量を独立に変化させ ることのできるものをいう。*以下、成分数をrとし、それぞれに1、2、 …、rと番号を付ける。なお。閉じた系であっても化学反応によって各成 分の物質量が変化する場合がある。

ギブスは物質量の微小変化 dn_i (i = 1,2,...,r) に対する内部エネルギー の微小変化 dU に関連して成分 i の化学ポテンシャル μ_i (i = 1,2,...,r) を定義した。その関係は、可逆過程に対して

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{r} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{6.1}$$

と与えられる、ここで、 n_i ($i = 1, 2, \dots, r$)の単位はモルとする。[†] μ_i と n_i を含めると、平衡状態における U は

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i$$
 (6.2)

^{*}食塩水を例にとると、その中の NaCl は解離するので、この水溶液は水、NaCl、Na⁺、Cl⁻ の 4 つの化学種を含むことになる。しかし、NaCL と Na⁺ および Cl⁻ との間には解 離平衡が成り立っているので、これら 3 つのうち独立に量を変えうるのは 1 つだけである。なお、成分としてどれを選んでもよい。したがって、食塩水は 2 成分系である。

^{*}ギブスの元々の定義では物質量は質量で表されている。

と表されることになる。式(6.1)から、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} = T \tag{6.3}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} = -p \tag{6.4}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j \neq i} = \mu_i \tag{6.5}$$

を得ることができる。ここで、下付きの $\{n_i\}$ は全ての成分の物質量を一定に保つことを、 $n_{j \neq i}$ は i 以外の成分の物質量を一定にすることを意味している。

実際の系の状態変化は定温定積系、あるいは定温定圧系で調べられることが多い。第5章で述べたようにそれらの系における特性函数はそれぞれ ヘルムホルツ自由エネルギー A とギブス自由エネルギー G である。そこ で以下では、U に関する以上の事から、エンタルピー H を含めてヘルム ホルツ自由エネルギー A ならびにギブス自由エネルギー G について得ら れる関係を纏める。

Hの定義式 (2.21) から、可逆過程に対して dH = dU + pdV + Vdpと全微分が与えられる。この式に式 (6.1) の dU を代入すると

$$dH = T dS + V dp + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i$$
(6.6)

が導かれる。この式より、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\{n_i\}} = V \tag{6.7}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\{n_i\}} = T \tag{6.8}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{6.9}$$

が得られる。

ヘルムホルツ自由エネルギー *A* について、可逆過程に対する式 (5.25) に式 (6.1) の d*U* を代入すると

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{r} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{6.10}$$

となる。この式からは

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\{n_i\}} = -S \tag{6.11}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\{n_i\}} = -p \tag{6.12}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{6.13}$$

が得られる。

ギブス自由エネルギー*G* について、可逆過程に対する式 (5.20) に式 (6.1) の d*U* を代入すると

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{r} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{6.14}$$

となる。この式より

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\{n_i\}} = V \tag{6.15}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\{n_i\}} = -S \tag{6.16}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{6.17}$$

が得られる。

化学ポテンシャルはいろいろの面で重要な役割を演じる示強性状態量で あるが、式 (6.5)、(6.9)、(6.13)、(6.17) から分かるように、成分 i の化学 ポテンシャル μ_i は U、H、A、G のいずれからでも求めることができる。

6.1 部分モル量

示量性状態量として系の体積を例にとる。平衡状態における *V* は温度 *T*、 圧力 *p*、および各成分の物質量 n_1 、 n_2 、···、 n_r の関数で、 $V(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_r)$ と表される。ただし、物質量 n_i ($i = 1, 2, \cdots, r$) の単位はモルと する。

いま、簡単のため系は成分1と2から成る2成分系であるとし、温度 *T*、圧力 *p*の下で平衡状態にあるとする。成分1と2のモルあたりの体積 をそれぞれ *V*₁、*V*₂とすると、*V* は

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \tag{6.18}$$

で与えられる。この系に成分 1 と 2 をそれぞれ微小量 dn_1 および dn_2 を 加えたとすると体積の増分 $(dV)_{T,p}$ は

$$(\mathrm{d}V)_{T,p} = V_1 \mathrm{d}n_1 + V_2 \mathrm{d}V_2 \tag{6.19}$$

になる。この式から

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} \tag{6.20}$$

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \tag{6.21}$$

が得られる。ここで、 $V_1 \ge V_2$ は部分モル体積と呼ばれる示強性状態量である。

次に、最もよく使われる化学ポテンシャルの式 (6.17) を用いると、温度 *T*、圧力 *p*の下で平衡状態にある *r*成分系のギブス自由エネルギー *G* は

$$G = \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i \tag{6.22}$$

と表される。したがって、成分 *i* の化学ポテンシャル μ_i は部分モルギブ ス自由エネルギーとも呼ばれる量であることが分かる。

他の示量性状態量 U、H、Aから導かれる化学ポテンシャル μ_i に対しては、元になったそれぞれの状態量の名に "部分モル"を冠して呼ぶことになる。

いま、モル当たりのギブス自由エネルギー \bar{G} を

$$\bar{G} \equiv \frac{G}{\sum_{i=1}^{r} n_i} \tag{6.23}$$

と定義すると、この式の右辺に式 (6.22) の G を代入して

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^{r} \mu_i x_i \tag{6.24}$$

を得ることができる。ただし、 x_i は $x_i \equiv n_i / \sum_{i=1}^r$ で定義する成分iの モル分率である。時々間違えて、 $\mu_i = (\partial \bar{G} / \partial x_i)_{T,p,x_j \neq i}$ のように μ_i を計算する人がいる。この関係は成立せず、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T,p,x_j \neq i} \neq \mu_i \tag{6.25}$$

であることに注意せねばならない。モル分率 x_i には $\sum_{i=1}^r x_i = 1$ という すぐに分かる制限があるので、 x_i の全てが独立に変えうるという量では ない。したがって左辺の操作において、 x_i 以外のモル分率を全て一定に 保つという操作は不可能なのである。(これは 2 成分系を考えると直ちに 理解できるだろう。)[‡]

6.1.1 ギブス-デュエムの式

内部エネルギー U は式 (6.2) から、T、S、p、V、 μ_i と n_i ($i = 1, 2, \dots, r$) で与えられる。これらの全てを微小変化させたときの内部エネルギーの微 小変化 dU は

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^{r} n_i d\mu_i \qquad (6.26)$$

の U の全微分で表される。この式と式 (6.1) とを等置すると

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^{r} n_i d\mu_i = 0$$
 (6.27)

^{*}物質量などの示量性状態量の変動は系の大きさを変動させることで自由に起こさせうる が、モル分率などの示強性状態量にはそのような自由度はない。一般に、示強性状態量の自 由度は示量性状態量のそれに比べて1だけ少ない。

でなければならないことが分かる。この式はギブス-デュエムの式と呼ばれる。この関係はT、p、 μ_i $(i = 1, 2, \cdots, r)$ の変化の全てが独立ではないことを示している。

式 (6.27) と同じ結果はギブス自由エネルギー G についての同様の議論 からも求めることができる。定温定圧系ではこの式は

$$\sum_{i=1}^{r} n_i (\mathrm{d}\mu_i)_{T,p} = 0 \tag{6.28}$$

と書ける。化学ポテンシャル μ_i の変化は

$$(\mathrm{d}\mu_i)_{T,p} = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} \mathrm{d}n_j \tag{6.29}$$

と表せる。したがって、式 (6.28) は

$$\sum_{i=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} \mathrm{d}n_j = \sum_{j=1}^{r} \left[\sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} n_i\right] \mathrm{d}n_j = 0 \qquad (6.30)$$

となる。この式が正負を含めてあらゆる n_j の変化 dn_j に対して成立する ためには、式中の[…] は 0 でなければならない。ここから、

$$\sum_{i=1}^{\prime} n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} = 0 \tag{6.31}$$

が得られる。また、

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p}$$
(6.32)

であるから、

$$\sum_{i=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p} = 0 \tag{6.33}$$

も成立する。式(6.28)、(6.31)、(6.33)もギブス-デュエムの式と呼ばれる。 これらの関係式は相平衡の問題、各成分の化学ポテンシャルの間の関係を 求めるときなどによく活用される。



図 6.1 化学ポテンシャル評価法

なお、モル分率を使った関係式

$$\sum_{i=1}^{r} x_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_{T,p} = 0 \tag{6.34}$$

$$\sum_{i=1}^{r} x_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial x_i}\right)_{T,p} = 0 \tag{6.35}$$

も成り立つことは容易に示すことができる。

ギブス自由エネルギーに関して上に示したのと同様の関係が他の示量性 状態量についても成立する。

6.1.2 ある応用例

定温定圧条件下の2成分系について、モルギブス自由エネルギー \bar{G} が 図 6.1の曲線で示すような結果になったとする。成分2のモル分立率 x_2 が0と1におけるこの曲線の値は、それぞれ成分1と2の純状態の化学ポ テンシャル μ_1° 、 μ_2° である。 \bar{G} の曲線上の点 P で、この曲線の接線を引 く。その接線の、 $x_2 = 0 \ge x_2 = 1$ における縦軸切片をそれぞれ a、b と する。これらの点 a と b がそれぞれ点 P の組成 (モル分率)における成分 1 と 2 の化学ポテンシャル μ_1 、 μ_2 を与える。それは以下のようにして示 すことができる。

式 (6.24) で r = 2 として両辺を x₂ で微分すると

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_2}\right)_{T,p} = -\mu_1 + \mu_2 + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,p}$$
(6.36)

が得られる。ギブス-デュエムの式 (6.34) から、この式の最後の 2 項は消 えるので

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{T,p} = -\mu_1 + \mu_2 \tag{6.37}$$

という結果になる。この式とr = 2とした式 (6.24) から、 μ_1 、 μ_2 は

$$\mu_1 = \bar{G} - x_2 \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{6.38}$$

$$\mu_2 = \bar{G} + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_2}\right)_{T,p}$$
(6.39)

と求められる。これらの式の右辺は、図 6.1 の点 a と b がそれぞれ点 P の 組成における μ_1 と μ_2 に等しい事を示している。

6.2 混合気体と溶液

まず始めに、後で必要になる関係式を用意する。第5章で述べたギブス 自由エネルギー G に関する式 (5.22)、(5.23)、(5.24) は物質量 n が変化し ない限り、多成分系に対してもそのまま成り立つ。式 (5.22) に式 (6.22) の G を用いると、

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_{T,\{x\}} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)\right]_{T,\{x\}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)\right]_{T,\{x\}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\{x\}} = V_i$$
(6.40)

が得られる。ここで、下付き添え字 {x} は系の組成を一定にしておくことを意味する。なお、式 (5.22) には明示してはいないが、成分 i の化学ポテンシャル μ_i は温度 T、圧力 p の関数である。同様にして、

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{p,\{x\}} = -S_i \tag{6.41}$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial(1/T)}\right]_{p,\{x\}} = H_i \tag{6.42}$$

を得ることができる。

以上の3つの式でこれからの展開の準備は整えられた。

いま、r 個の成分から成る気体混合物が温度 T、圧力 p の下で平衡状態 にあるとする。その中の成分 i の物質量を n_i モル、モル分率を x_i として、 各成分の化学ポテンシャルが

$$\mu_i(T, p, \{x\}) = \mu_i^{\odot}(T) + RT \ln\left(\frac{px_i}{p^{\odot}}\right) \quad (i = 1, 2, \cdots, r)$$
(6.43)

で表せるとき、その系は理想混合気体であるという。ただしこの式で、 p^{\odot} は基準の圧力であり、 $\mu_i^{\odot}(T)$ は成分 *i* が純状態で温度 *T*、圧力 p^{\odot} の下で 平衡状態にあるときに持つ化学ポテンシャルである。成分 *i* が純状態であ るとき、 $x_i = 1$ であり、この純気体の圧力 *p* における化学ポテンシャル μ_i° は式 (6.43) より

$$\mu_i^{\circ}(T,p) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$
(6.44)

と表される。当然のことながら、この式は前章で導いた、単一理想気体に 対するモルギブス自由エネルギー *G*の式 (5.51) と一致する。

式 (6.43) を式 (6.40)、(6.41)、(6.42) に代入すると、

$$V_i = \frac{RT}{p} \tag{6.45}$$

$$S_i = S_i^{\odot}(T) - R \ln\left(\frac{px_i}{p^{\odot}}\right)$$
(6.46)

$$H_i = H_i^{\odot}(T) \tag{6.47}$$

が得られる。ここで、 $S_i^{\odot}(T) \geq H_i^{\odot}(T)$ は純気体 *i* が温度 T、圧力 p^{\odot} のときに持つモルエントロピーおよびモルエンタルピーである。 $V = \sum_{i=1}^r n_i V_i$ に、式 (6.45)の V_i を代入すると pV = nRTを得ることができる。したがって、理想混合気体は単一(純気体)の理想気体と同一の状態方程式にしたがうことが分かる。





図 6.2 気体の混合

可動壁で仕切った 2 つの部屋を用意し、一方に n_1 モルの理想気体 1 を 入れ、他方に n_2 モルの理想気体 2 を入れて、温度 T と圧力 p を一定に して放置する。このようにして到達した状態を平衡状態 1 とする。次に可 動壁の仕切りを取り除いて放置すると、2 種の理想気体は混合して新たな 平衡状態 2 に至る。この状態でも温度 T と圧力 p は一定にする。(図 6.2 参照)

平衡状態 1 と 2 における系の体積をそれぞれ $V^{(1)}$ 、 $V^{(2)}$ と置くと

$$V^{(1)} = n_1 V_1^{\circ} + n_2 V_2^{\circ} \tag{6.48}$$

$$V^{(2)} = n_1 V_1 + n_2 V_2 \tag{6.49}$$

である。 $V^{(2)} - V^{(1)}$ が混合による系の体積変化である。これを混合の体積と呼び、 $\Delta_m V$ で表すと

$$\Delta_m V = n_1 (V_1 - V_1^{\circ}) + n_2 (V_2 - V_2^{\circ}) \tag{6.50}$$

となる。いま、混合の前後でTとpは変えないから、式(6.45)から、 $V_i = V_i^{\circ}$ (i = 1, 2)である。したがって、

$$\Delta_m V = 0 \tag{6.51}$$

であることが分かる。体積変化は起こらない。

混合によるエントロピー変化、すなわち混合のエントロピー $\Delta_m S$ は、 同様に

$$\Delta_m S = n_1 (S_1 - S_1^\circ) + n_2 (S_2 - S_2^\circ) \tag{6.52}$$

で与えられる。式 (6.46) から、成分 i の純状態におけるモルエントロピー S_i° は、 $x_i = 1$ として

$$S_i^{\circ} = S_i^{\odot}(T) - R \ln\left(\frac{p}{p^{\odot}}\right)$$
(6.53)

である。この式と式 (6.46) を用いると、式 (6.52) から

$$\Delta_m S = -R \ln(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \tag{6.54}$$

が導かれる。

式 (6.47) から、混合によるエンタルピー変化、すなわち混合のエンタル ピー $\Delta_m H$ が 0 であることは容易にわかる。

容易に分かるように、混合のギブス自由エネルギー $\Delta_m G$ は $\Delta_m G \equiv \Delta_m H - T \Delta_m S$ で与えられるから、上の結果を使うと

$$\Delta_m G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \tag{6.55}$$

を得ることができる。モル分率 x_1 および x_2 は 1 より小さいから、上の 式より $\Delta_m G < 0$ である。したがって、ここでの平衡状態 1 から 2 への変 化は、熱力学第二法則を満たしており、不可逆過程として進行することに なる。

一般に r 成分を含む多成分理想混合気体については、上の議論から

$$\Delta_m S = -R \sum_{i=1}^r n_i \ln x_i \tag{6.56}$$

$$\Delta_m G = RT \sum_{i=1}^r n_i \ln x_i \tag{6.57}$$

となる。

次に理想溶液を取り扱う。定温定圧下で平衡状態にある r 成分溶液にお いて、成分 i の化学ポテンシャル μ_i が

$$\mu_i(T, p, \{x\}) = \mu_i^{ol}(T, p) + RT \ln x_i \quad (i = 1, 2, \cdots, r)$$
(6.58)

で与えられる場合、この溶液を理想溶液という。ここで、 $\mu_i^{ol}(T, p)$ は、温度 T、圧力 pの下で成分 i が純状態で液体として存在しているときの化学ポテンシャルである。

上の理想混合気体の例と同様にして、混合のギブス自由エネルギー $\Delta_m G$ = $\sum_{i=1}^{r} n_i (\mu_i - \mu_i^{ol})$ を求めると

$$\Delta_m G = RT \sum_{i=1}^r n_i \ln x_i \tag{6.59}$$

となる。これは理想混合気体に対する式(6.57)と同じである。この式から

$$\Delta_m V = 0 \tag{6.60}$$

$$\Delta_m S = -R \sum_{i=1}^r n_i \ln x_i \tag{6.61}$$

$$\Delta_m H = 0 \tag{6.62}$$

と、理想混合気体に対するものと同一の式が得られる。

6.3 相平衡

6.3.1 相平衡条件

簡単のため、まず成分1と成分2から成る2成分系を考える。系は温度 T および圧力 p が一定下にあるとし、 α 相と β 相が共存しているものと する。この系は定温定圧系であるから、前章で述べたように系が平衡状態 であるためには、あらゆる仮想微小変位に対してギブス自由エネルギーの 仮想微小変化 δG が $\delta G \neq 0$ を満たさねばならない。

仮想微小変位として考えうるのは α 相と β 相の間のそれぞれの成分の やり取りだけである。いま、 α 相から β 相へ成分 1 を δn_1^{α} モル、成分 2 を



図 6.3 相平衡概念図

 δn_2^{α} モル移動させるという仮想微小変位を考える。ただし、どちらの相に もどちらの成分が存在するとする。式 (6.22) によると、この仮想変化にお ける α 相のギブス自由エネルギーの減少 δG^{α} は

$$\delta G^{\alpha} = -\mu_1^{\alpha} \delta n_1^{\alpha} - \mu_2^{\alpha} \delta n_2^{\alpha} \tag{6.63}$$

である。一方、 β 相のギブス自由エネルギーの増加 δG^{β} は

$$\delta G^{\beta} = \mu_1^{\beta} \delta n_1^{\alpha} + \mu_2^{\beta} \delta n_2^{\alpha} \tag{6.64}$$

で与えられる。この系が平衡状態であるためには、判定条件 $\delta G = \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta} \neq 0$ を満たさなければならないから

$$(\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta})\delta n_1^{\alpha} + (\mu_2^{\alpha} - \mu_2^{\beta})\delta n_2^{\alpha} \neq 0$$
(6.65)

でなければならない。 $\delta n_1^{\alpha} \geq \delta n_2^{\alpha}$ は独立に変動させることができる。した がって、正負を含めて δn_1^{α} ならびに δn_2^{α} がどんな値をとってもこの式が 成り立つためには、左辺の 2 つのカッコ内がいずれも 0 でなければならな い。各成分の化学ポテンシャルは T、p、 x_2 の函数であることを明示する と、この条件は

$$\mu_1^{\alpha}(T, p, x_2^{\alpha}) = \mu_1^{\beta}(T, p, x_2^{\beta})$$
(6.66)

$$\mu_2^{\alpha}(T, p, x_2^{\alpha}) = \mu_2^{\beta}(T, p, x_2^{\beta}) \tag{6.67}$$

と表される。つまり、2 成分2 相系が平衡状態であるためには、どの相に おいてもどの成分の化学ポテンシャルも等しくなければならない。

一般に、系が r 成分から成っており、P 個の相が共存して平衡状態にあるとき、上の式を拡張して

$$\mu_{1}^{\alpha}(T, p, \{x^{\alpha}\}) = \mu_{1}^{\beta}(T, p, \{x^{\beta}\}) = \dots = \mu_{1}^{P}(T, p, \{x^{P}\})$$

$$\mu_{2}^{\alpha}(T, p, \{x^{\alpha}\}) = \mu_{2}^{\beta}(T, p, \{x^{\beta}\}) = \dots = \mu_{2}^{P}(T, p, \{x^{P}\})$$

$$\dots$$

$$\mu_{r}^{\alpha}(T, p, \{x^{\alpha}\}) = \mu_{r}^{\beta}(T, p, \{x^{\beta}\}) = \dots = \mu_{r}^{P}(T, p, \{x^{P}\})$$

(6.68)

が成り立っている。ここで、{x^α} 等は各相の組成 x^a₂、x^a₃、…、x^a_r 等を 纏めて表している。これらの式が成立するには前提条件がある。それはど の相にも全てのせいぶんが存在しており、全ての相の *T* と *p* を同一かつ 一定にするのを妨げるような断熱壁や剛体壁が各相間に置かれてはいない という条件である。そのような系を単純系という。

6.3.2 ギブスの相律

r成分から成り、P個の相が共存している系(単純系)に対して、人為 的に変化させうる示強性状態量はT、p、 x_2^{α} 、 x_3^{α} 、…、 x_r^{α} 、 x_2^{β} 、…、 x_r^{β} 、 …、 x_r^P などの2+P(r-1)個である。それらの示強性状態変数の間には 式(6.68)で与えられる関係がある。状態変数を変動させるのに対する制 限を加える式の数はr(P-1)である。したがって、上記の状態変数のう ち独立に変えうる数、すなわち系の自由度 Φ は

$$\Phi = 2 + r - P \tag{6.69}$$

と与えられる。この関係をギブスの相律という。ただし、この関係は単純 系に対する関係であることは注意を要する。また、これは示強性状態変数 についてのもので、示量性状態変数については自由度はこの関係で与えら れる数よりも1つ大きい。

6.3.3 気-液平衡

成分 1 と成分 2 から成る溶液の液相と同じ成分の気相とが、温度 T、圧 力 pの下で共存している系を考える。ここで、 α を液相、 β を気相として、 前者における成分 2 のモル分率を x_2 、後者におけるそれを y_2 とする。こ の系が平衡状態であるためには、式 (6.66)、(6.67) から

$$\mu_1^{\text{soln}}(T, p, x_2) = \mu_1^{\text{vap}}(T, p, y_2)$$
(6.70)

$$\mu_2^{\text{soln}}(T, p, x_2) = \mu_2^{\text{vap}}(T, p, y_2)$$
(6.71)

が成り立たねばならない。ここで、上付きの soln と vap はそれぞれ溶液 相、気相 (蒸気相) を表す。

これらの式に示しているように、系の状態を規定する状態変数は 4 つ、 T、p、 x_2 、 y_2 である。系は 2 成分 2 相系であるから、前述のギブスの相 律によって自由度は 2 で、4 つの状態変数のうち 2 つを自由に与えうる。 残りの 2 つは式 (6.70) と (6.71)の連立方程式を用いて解くことになる。こ こでは、T と x_2 を与えて、p と y_2 を求めることにする。

さて、液相は理想溶液、気相は理想混合気体とする。前者の $\mu_i^{\rm soln}$ に式 (6.58) を、後者の $\mu_i^{\rm vap}$ に式 (6.43) を用いると、式 (6.70) および (6.71) から

$$\mu_i^{ol}(T,p) + RT \ln x_i = \mu_i^{\odot}(T) + RT \ln\left(\frac{py_i}{p^{\odot}}\right) \quad (i = 1, 2) \quad (6.72)$$

を得ることができる。この式は

$$\frac{[\mu_i^{ol}(T, p) - \mu_i^{\odot}(T)]}{RT} = \ln\left(\frac{py_i}{p^{\odot}x_i}\right) \quad (i = 1, 2)$$
(6.73)

と書き直せる。この式は成分1と2の純状態の場合に対して

$$\frac{[\mu_i^{ol}(T, p_i^{\circ}) - \mu_i^{\odot}(T)]}{RT} = \ln\left(\frac{p_i^{\circ}}{p^{\odot}}\right) \quad (i = 1, 2)$$
(6.74)

を与える。これら 2 つの式から *p*[⊙] を消去すると

$$\frac{[\mu_i^{ol}(T, p) - \mu_i^{ol}(T, p_i^{\circ})]}{RT} = \ln\left(\frac{py_i}{p_i^{\circ}x_i}\right) \quad (i = 1, 2)$$
(6.75)



図 6.4 2 成分理想溶液の蒸気圧

を得ることができる。

この式の左辺は圧力変化による純液体の μ_i^{ol} の変化の RT に対する割 合を表すが、液体の場合それは非常に小さく 0 としてもよい。それ故、式 (6.75) より、

$$py_i = p_i^{\circ} x_i \quad (i = 1, 2)$$
 (6.76)

が得られる。

ここで、

$$p_i \equiv p y_i \tag{6.77}$$

で定義する分圧 p_i を導入する。圧力 (全圧)p は $p = \sum_i p_i$ である。分圧 を用いると、当初の 2 成分系に対して、式 (6.76) から

$$p_1 = p_1^{\circ}(1 - x_2) \tag{6.78}$$

$$p_2 = p_2^{\circ} x_2 \tag{6.79}$$

となる。

全圧

となる。

<br

$$p = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ})x_2 \tag{6.80}$$

と表される。これらの式を図示すると、図 6.4 に示すようになる。 p_1 、 p_2 および p はいずれも x_2 とともに直線的に変化する。この関係はラウール の法則と呼ばれている。



3 6.5 François-Marie Raoult

6.3.4 液 一液相平衡

成分1成分2とから成る溶液があり、温度T、圧力pの下で、2つの異なる組成をもつ相が共存しているとする。それら2つの相を α 相、 β 相とすると、前節と同様に、この系の平衡条件は

$$\mu_i(T, p, x_2^{\alpha}) = \mu_i(T, p, x_2^{\beta}) \quad (i = 1, 2)$$
(6.81)

で与えられる。ここでも状態変数の数は、T、p、 x_2^{α} 、 x_2^{β} の4つである。 系は2成分2相系であり、ギブスの相律で与えられる自由度は2である。 したがって、4つの状態変数のうち、自由に設定できるのは2つで残る2 つを平衡条件式から求めることになる。ここでは $T \ge p$ を与えて $x_2^{\alpha} \ge x_2^{\beta}$ を計算することにする。

溶液を理想溶液とすると、いずれの相も溶液であるから $\mu_i(T, p, x_2^{\alpha})$ と $\mu_i(T, p, x_2^{\beta})$ には式 (6.58) を用いることができる。そのようにすると式 (6.81) から

$$x_2^{\alpha} = x_2^{\beta} \tag{6.82}$$

という結果が得られる。これは当初の設定とは反する結果で、系の中に異 なる組成の相が存在しない事を示している。つまり、理想溶液の場合、異 なる組成の2相に相分離することはないということを示している。

相分離を起こす溶液は非理想溶液でなければならないが、そのような2 成分溶液の例は数多い。系が相分離して、平衡状態にある場合 *T* - *x*₂ の



図 6.6 2 成分溶液の相図

グラフは図 6.5 のようになる。図の曲線より上の部分、影を施した領域は 均一1相領域で、曲線より下の部分は溶液が2相に分離し、均一溶液は存 在し得ない領域である。このような図は相図と呼ばれる。

点 P' で示した均一溶液の温度 T を下げて温度が T* の点 P に至ったと き、その溶液は点 a と b で示した異なる組成の 2 つの相に相分離して平衡 状態になる。そのような 2 つの相のモル分率 x_2 を温度 T* を変えて次々 と求め、それらを繋いだのが図中の曲線である。そこで、この曲線は共存 曲線、あるいは双交曲線と呼ばれている。点 P' の溶液の温度を下げて共 存曲線上の点 a' に至った時、溶液中には点 b' で示す新たな相が現れ始め る。そのために溶液は濁る。このため、点 a' は曇点と呼ばれる。また、そ の時の温度 T_{cl} を曇点温度という。いろいろの組成の溶液について求めた T_{cl} を x_2 に対してプロットして求められた曲線を曇点曲線という。2 成分 系の場合、曇点曲線と共存曲線とは一致する。[§]

図の点 C はそれ以上の温度では溶液が相分離しないことを示す点、あるいは共存する 2 相の組成が一致する温度を示す点であり、臨界相溶点、あるいは臨界点と呼ばれている。またその温度 T_c は臨界温度と呼ばれている。

⁸詳しくは述べないが、3成分系以上の多成分系では溶液組成を表すには x₂、x₃、・・・と 2 つ以上の濃度変数が必要である。このため、相図は立体図形になり、一般に曇点曲線と共存曲線とは一致しない。



図 6.7 浸透圧の測定

6.3.5 浸透平衡

温度 T を一定にした容器中に2つの槽を用意して、一方には純溶媒を入れ、他方にはその溶媒と溶質から成る2成分溶液を入れる。二つの槽は 半透膜を挟んで接触させる。半透膜とは、溶媒分子を自由に透過させ、溶 質分子の透過はさせない膜を云う。この系を静置すると、純溶媒の槽から 溶液槽へと溶媒が流れるという現象が起こる。これを浸透現象という。そ のため溶液側の圧力が増すことによって溶媒の流れが妨げられ、やがて新 しい平衡状態に到達する。この溶液側で増加した圧力が浸透圧である。ま た、その平衡を浸透平衡と云う。

この系は純溶媒の相と2成分溶液の相とから成っており、成分は2つで あるから2成分2相系である。ただし、一方の相には溶媒成分しか存在せ ず、先に述べた単純系ではない。したがって、ギブスの相律は適用できな い。溶媒成分を成分1、溶質成分を成分2とすると、系の示強性状態変数 はT、圧力p、溶液の組成を表す成分2のモル分率 x_2 、浸透圧 π の4つ である。ところが、2つの相に共通して存在するのは成分1のみであるか ら、相平衡条件はその成分に関する

$$\mu_1^{ol}(T, p) = \mu_1(T, p + \pi, x_2) \tag{6.83}$$

の1つだけである。ここで、左辺は成分1の純状態における化学ポテン

シャルであり、右辺は溶液中における成分1の化学ポテンシャルである。 浸透平衡では、純溶媒相の圧力 p と溶液相の圧力 $p + \pi$ とは異なっていることに注意されたい。

状態変数の数4に対して平衡条件式は1つであるから、この系を規定する状態変数のうちの3つは自由に操作できることになる。そこで、ここではT、p、 x_2 の3つを与え、上の式から浸透圧 π を求める。

いま、この 2 成分溶液が理想溶液であるとすると、右辺の μ_1 には式 (6.58) を用いることができる。そうすると、式 (6.83) は

$$\mu_1^{ol}(T,p) = \mu_1^{ol}(T,p+\pi) + RT\ln(1-x_2)$$
(6.84)

と表される。右辺の $\mu_1^{ol}(T, p + \pi)$ を π について展開すると

$$\mu_1^{ol}(T, p + \pi) = \mu_1^{ol}(T, p) + V_1^{ol}(T, p)\pi$$
(6.85)

が得られる。[¶]ただし、ここでは以下の関係

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{ol}}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G^{ol}}{\partial n_1}\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\partial G^{ol}}{\partial p}\right)\right]_T = \left(\frac{\partial V^{ol}}{\partial n_1}\right)_T = V_1^{ol} \tag{6.86}$$

を用いている。 V_1^{ol} は純溶媒のモル体積である。式(6.85)を式(6.84)に代入すると

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^{ol}(T,p)} \ln(1-x_2)$$
(6.87)

を得ることができる。

 x_2 が小さい $(x_2 \simeq 0)$ のときには、この式は

$$\pi = \frac{RT}{V_1^{ol}} x_2 \tag{6.88}$$

となる。^{||} 溶質の分子量 M_2 を用いて、モル分率 x_2 を溶質の質量濃度 (単位体積中の溶質の質量) c_2 に変換すると、

$$x_{2} = \frac{V_{1}^{ol}}{M_{2}}c_{2}$$

$$\|\mu_{1}^{ol}(T, p + \pi) = \mu_{1}^{ol}(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_{1}^{ol}}{\partial \rho}\right)_{T} \pi + \cdots$$

$$\|\ln(1 - x_{2}) = -x_{2} - \frac{1}{2}x_{2}^{2} - \frac{1}{3}x_{2}^{3} + \cdots$$

$$(6.89)$$



 \boxtimes 6.8 Jacobus Henricus van't Hoff

であるから、π は

$$\pi = \frac{c_2 R T}{M_2} \tag{6.90}$$

と表すことができる。この関係をファントホッフの法則と云う。この法則 は浸透圧の測定から溶質の分子量を決定する基礎を与えるものである。

索 引

圧力 …………1 インディケイターダイヤグラム22 エンタルピー……12.78 エントロピー…… 44, 55, 58 温度 …………1 外界1 化学ポテンシャル…… 77 可逆過程………17 仮想微小変位 ………… 65 カルノーサイクル……… 37 カルノーの原理………… 38 完全微分7 気化熱………58 ギブス自由エネルギー…63.78 ギブス-デュエムの式……82 ギブスの相律…………90 ギブス-ヘルムホルツの関係・66 逆行可能 19

クラウジュウスの原理…… 35 クラウジュウスの等式…… 45 クラウジュウスの不等式 … 45 クラペイロン-クラウジュウスの 式 ………… 71

系1
ケルヴィンの原理 35
孤立系
混合のエンタルピー 87
混合のエントロピー 87
混合のギブス自由エネルギー87
混合の体積86
サイクル 23
最大仕事61
示強性状態量 ·········· 1
仕事
質量濃度 ······97
ジュール-トムソン係数26
ジュール-トムソンの実験…25
ジュールの実験 18
循環過程 23
準静的過程19

状態1
状態函数 11
状態変数 11
状態方程式 27
状態量 1
示量性状態量1
浸透圧 95
浸透現象 95
浸透平衡 95

成分
絶対エントロピー 53
絶対温度 15, 41
絶対零度 14, 41
潜熱58

相	······1
双交曲線	
相図	······94
相分離	
相平衡条件…	

第一種永久機関 35
第三法則エントロピー 53
第二種永久機関 35
単純系 90
断熱過程 ······25
断熱線
断熱定理48
定圧過程 11
定圧熱容量 12
定圧比熱12

定圧変化 11
定積過程 ······10
定積熱容量 10
定積比熱 11
梃子の原理 75
転移熱 58
等温過程24
等温線
ち温感 500 特性函数
明にた玄
りしたが
「ムノノの床理」 暑占
要点
雲二日禄
内部圧
内部エネルギー 5
熱3,6
熱エネルギー3
熱源
執的状態方程式
執容量 10
<u>熱浴</u> 17
執力学温度41
執力学関係式10
執力学恒等式
熱力学筐→法則5
熱力学第一次則
オルンフトの熱空理 50
インシストの旅程は 32
半透膜

ファンデルワールスの状態方程式 72**ファントホッフの法則……** 97 不可逆過程17 不完全微分…………7 部分モル体積………80 平衡状態 …………2 平衡判定条件 65 ヘルムホルツ自由エネルギー61. 78ポアッソンの関係……… 32 マイヤーの関係………… 28 マックスウェルの関係式…68 マックスウェルの規則…… 73 ラウールの法則……… 92 理想気体 ………… 27 臨界温度…………73,94 臨界相溶点 94