

物理学II  
初等熱力学

倉本 圭

2005年6月

## 0. 序論

### 0-1 位置づけ

**物理学とは** 大目標＝自然界の理解.

- 法則の発見と体系化
- 基本法則群がどのように現実世界を作っているのか明らかにする

**物理の体系** (超簡約版)

	小数体系	多体系の平均的性質	場
巨視的	古典力学 (含む相対論)	<b>熱力学</b> ・連続体力学	電磁気学・重力理論
微視的	量子力学	統計力学	量子電磁気学

これらは相互に関連を持っている. 自然界の理解には一通り, 少なくとも各分野の基本的な考えかたをつかんでおくことが必要.

### 0-2 熱力学の特徴

**考察の中心** エネルギーの1形態として熱が持っている性質.

- 他形態のエネルギーとの相互転換.  
初等熱力学では特に機械の仕事との関係.
- 熱力学的に安定な状態の記述.

**特徴** 系の個別な事情に依らない. コップの水から宇宙全体まで適用できる.

- 経験的根拠に基づく少数の原理を仮定
- 論理により様々な結論を導出
- 結論の一般性, 汎用性がきわめて高い

人は普通, 因果関係的思考(こう力を加えからこう動く)に慣れている. 熱力学の論理展開はそうではないものが多い. エントロピーなど抽象概念も多く, それゆえ最初は取り付きにくいという面もある.

**歴史** かいつまんだ歴史は以下の通り

- 1720 ファーレンハイト 温度計目盛 (華氏)
- 1742 セルシウス 温度計目盛 (摂氏)
- 1761 ブラック 潜熱, 熱容量の発見
- 1798 ランフォード 摩擦による熱の発生

- 1802 **ゲイ・リュサック** 気体の熱膨張
- 1824 **カルノー** カルノーの原理 (熱力学第2法則の萌芽)
- 1842 **マイヤー** エネルギー保存の法則 (熱力学第1法則)
- 1843 **ジュール** 熱の仕事等量  $1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J}$
- 1850 **クラウジウス** 熱力学第2法則
- 1851 **ケルビン** 熱力学第2法則
- 1859 **マックスウェル** 気体分子運動論の基礎
- 1865 **クラウジウス** エントロピー増大の原理
- 1877 **ボルツマン** 熱力学第2法則の統計的基礎
- 1900 **プランク** 輻射 (熱放射) の理論, 作用量子
- 1902 **ギブス** 統計力学の確立
- 1906 **ネルンスト** 熱力学第3法則
- 1965 **ペンジャス, ウィルソン** 宇宙背景 3K 放射
- 現在 to be continued

# 1. 熱力学的な系

## 1-1 質点系の状態

**$N$  個の質点からなる系** 力学的には各質点の位置と運動量,  $6N$  個の変数, で状態指定.

$N$  がきわめて大きい, 例えばアボガドロ数と同程度だと, 個々の粒子の運動を知ることあまり意味がない. また系の平均的性質を知るには不便.

## 1-2 熱力学的な系の例

**単成分一様流体** 温度  $T$ , 体積  $V$ , 圧力  $P$  の測定が可. 器の形状は普通問題にせず, これで系の**熱力学的状態**が十分記述されたものとする.

温度測定: 温度計を系に十分長い時間接触させる (熱平衡)

系内の物質量が一定の場合, 温度, 体積, 圧力は独立ではなくある関数で結ばれている

$$f(P, V, T) = 0.$$

これを**状態方程式**という.

系の状態はどれか 2 変数を指定すれば決まる.

**単成分一様固体** おおよそ一様流体と同様に扱ってよい.

方向ごとに異なる圧力 (応力) を考えることも可 (地球科学で重要 → 弾性体力学).

**一様でない系** 系をいくつかの一様な部分に分割して記述.

各部分の状態は体積, 温度, 圧力に加えて質量, 組成で記述.

**流れている系** 巨視的な運動がある場合, 系の各部分の速度も必要

(→ 流体力学: 地球惑星宇宙の理解に不可欠)

本講義では当面単成分一様流体の系について考察.

## 1-3 熱平衡状態

**外界との関係** 系と外界との関係の持ち方にはいくつか考えられる.

- 孤立系: 外界とエネルギー, 物質のやりとりのない系.
- 閉じた系: 物質のやりとりはないがエネルギーのやりとりのある系.

- 開いた系：物質・エネルギーともにやりとりのある系。

**熱平衡状態** 孤立系で十分な時間経過した後に実現される状態。

系内では巨視的運動はなく、温度、圧力は一様。

**2つの系の接触** それぞれ熱平衡状態にあった2つの系 A, B のエネルギー・物質のやりとりを許したとき、両系の状態が変化しなければ2つの系は熱平衡にあるという。

このとき両者は等しい温度をもつことは言うまでもない。

もし温度が違う場合、経験的事実として、外から仕事を加えない限り、**熱は高温の系から低温の系に移動する。**

実は温度は複数の系が熱平衡にあるかどうかを記述する物理量である。

**熱力学第ゼロ法則** 系 A と系 B が熱平衡にあったとする。一方で系 B と系 C も熱平衡にあったとする。このとき系 A と系 C は熱平衡にある。

2つの系 A,B が熱平衡にあることを

$$A \sim B$$

と表すと、熱力学第ゼロ法則は

$$A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C$$

と表現できる。

## 2. 熱力学的な量

### 2-1 状態量

系は外界とエネルギーや質量の交換をすることによっていろいろな熱平衡状態を取りうる。

**状態量** 熱平衡状態に応じて定まった値をとる物理量。温度，圧力，体積，内部エネルギー，エンタルピー，エントロピー…。

**状態変数** 異なる熱平衡状態では状態量は一般に異った値をもつ。このことをはっきりさせるために，状態量を状態変数とも呼ぶ。

**独立変数** 系の状態の指定に必要十分な1組の状態変数を独立変数という。

例) 単成分一様流体からなる閉じた系の場合には例えば  $P, V$  を独立変数に選ぶことができる。むしろ  $P, T$  とか  $T, V$  とかの組み合わせも可。

**示強性変数と示量性変数** 熱平衡状態にある一様な系に仕切りを入れて分割してもそれぞれの部分は熱平衡状態にある。このとき温度や圧力は分割しても値は変化しない。このような量を示強性変数という。一方，分割系の体積やエネルギーは分割された質量に比例する。こうした量を示量性変数という。

### 2-2 変化の過程

系がある熱平衡状態から別の熱平衡状態へと変化することを考える。このときの変化の様を**過程**とよぶ。

**可逆過程** 変化の途中，系も外界も熱平衡状態を保つと見なされる過程。変化を十分ゆっくり起こすことで近似的に実現。それゆえ**準静的過程とも言う**。このような過程は完全に逆にたどることができるので，可逆過程とも言う。

**循環過程** 系が別の状態を経て再びもとの熱平衡状態に戻る変化をいう。**サイクル**とも呼ぶ。

### 2-3 $P$ と $V$ で指定される系の過程

状態が  $P$  と  $V$  のみで指定できる系を考える。

$V$ - $P$  図 このような系の状態は横軸に  $V$ ，縦軸に  $P$  を持つグラフ上の点で指定できる。

**仕事** 始状態 (A) と終状態 (B) を結ぶ準静的過程を考える。このとき過程は  $V$ - $P$  図上で点 A と点 B を結ぶ曲線で表現される。もし状態 B の方が体積が大きければ、この系は膨張したことになる。膨張に伴って系は外界に仕事  $W$  をする。

系として断面積  $S$  を持つピストン中の流体を考える。系の膨張によってピストンが距離  $dh$  変位した場合、系がピストンを押す力は  $PS$  だから、このとき系のなす仕事  $dW$  は  $dW = PSdh$  で与えられる。 $Sdh$  は系の体積変化に等しいので

$$dW = PdV.$$

系が有限の体積変化をする場合には系のする仕事は、積分

$$W = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

で与えられる。幾何学的には曲線の下側の面積。

**問** 仕事は状態量ではない。その理由を説明せよ。

### 3. 理想気体

#### 3-1 状態方程式

気体温度計  $t$  を摂氏温度とする。このとき  $T = t + 273.15$  とすると、希薄な気体は、気体の種類によらず

$$V/T = V_0/T_0$$

という性質をもつ(シャルルの法則)。ただしこのとき圧力は一定とする。これを  $T$  について解き、

$$T = T_0(V/V_0)$$

と表して、温度を定義することができる。これを気体温度計という。

熱力学では特別な物質を仮定せずに絶対温度が導かれる。これと気体温度計による温度とは一致する。熱力学第2法則の箇所で証明。

**状態方程式**  $T$  を気体温度計で与えられる温度とすると、 $n$  mol の理想気体の状態方程式は

$$PV = nRT.$$

ここで  $R$  は気体定数。気体定数は普遍定数であり、その値は

$$8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

**問** 気体定数の単位が上式のように書けることを、状態方程式を用いて説明しなさい。

#### 3-2 等温過程における理想気体

$n$  mol の理想気体からなる系の等温過程について考察する。等温の条件から

$$PV = \text{const.}$$

状態  $V_1, P_1$  から状態  $V_2, P_2$  へと変化するとき、これを  $V$ - $P$  図上に図示すれば双曲線を描く。

このとき系のする仕事  $W$  は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

状態方程式から  $P = nRT/V$  なので

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

これを積分して

$$W = nRT \log(V_2/V_1).$$

あるいは圧力を用いて

$$W = nRT \log(P_1/P_2)$$

が得られる.

## 4. 熱力学第一法則

本節ではエネルギー保存則が熱力学的な系でどのように記述されるのかしらべる。

### 4-1 質点系のエネルギー保存則

**全エネルギーの保存** 外力が働かなければ、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和  $U$  (全エネルギー) は保存される。  $N$  個の粒子の質点系の状態が、  $6N$  個の変数で記述できることを思う出そう。 質点系が状態  $A$  から  $B$  に変化したとして、外力が働いていない場合は

$$U_A = U_B.$$

**外力が働く場合** 外力が働くと、外力のなす仕事を  $-W$ <sup>1</sup> とすれば

$$U_B - U_A = -W$$

$U$  は状態量。したがって過程の間に行われた仕事の大きさは両端の状態  $A, B$  にのみ依存。経路には依存しない (熱力学的な系と違う)。

**仕事を用いたエネルギーの定義** 質点間の相互作用を与える法則を知らない場合、基準状態  $O$  の全エネルギーをゼロと定義。そして他の状態  $A$  の全エネルギーは、  $O$  から  $A$  への変化で外力のした仕事  $-W_A$  として定義。

$$U_A = -W_A$$

基準状態は任意に選べる (エネルギーの原点はどう取っても構わない)。

### 4-2 熱力学的な系の場合

**熱の概念の必要性** ある量の水からなる系。温度を  $t_1$  から  $t_2$  に上昇させる。

方法 1: 摩擦によって熱する。例えば羽根車をいれてかき回す。羽根車にかかるトルクと総回転数から羽根車のした仕事が求まる。

方法 2: 火にかけて熱する。このとき仕事は実質上ゼロ。

エネルギー保存の原理から、系の受け取ったエネルギー量は方法 1 でも 2 でも同じ。

方法 1 では仕事でエネルギーが加えられた。方法 2 は仕事以外の形態で加えられたことを示す。これが熱。

---

<sup>1</sup>外力のなす仕事に負符号をつけたのは、系が外部にする仕事を  $W$  と表すため。作用反作用の法則から、外力のなす仕事 = -系のなす仕事、が成立。

熱力学的な系では熱まで含めることによりエネルギー保存が成立。そして熱力学的な系におけるエネルギーの保存則を**熱力学第一法則**という。

仕事の大きさは、系の始状態と終状態を指定しても値は決まらない。途中の過程によっている。つまり仕事は非状態量。

同様に熱も非状態量である。

**断熱系** 外界と熱を交換しない系。孤立系は断熱系の一種。閉じた系で仕事によるエネルギー交換を許すものも断熱系。

断熱系と外界とのエネルギーの交換は仕事のみで起こる。すなわち状態 A から B への内部エネルギーの変化  $\Delta U = U_B - U_A$  は、その間に加えた仕事で決定される。

$$\Delta U = -W$$

**閉じた系** 一般には熱の交換も起こるのでエネルギーの保存則は

$$\Delta U = -W + Q.$$

これが閉じた系に対する熱力学第一法則の表現。

循環過程では  $\Delta U = 0$  なので

$$W = Q$$

が成立。

## 4-3 カロリー

**カロリーの定義** 1気圧下で1gの水を14.5°Cから15.5°Cに昇温させるのに必要な熱量<sup>2</sup>。

$$1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J}$$

最近ではJの利用が推奨されている。しかし覚えやすい(実感しやすい)単位なので各方面でいまでも通用している。

**熱量測定の実験** 比熱が既知の物質の温度上昇から熱量を測定。

---

<sup>2</sup>カロリーに限らず、単位量の定義は国際的な取り決めによっており採択年に応じて数値が若干異なることがある

#### 4-4 閉じた単成分一様流体系への適用

単成分一様流体からなる閉じた系を考える (外界と物質のやりとりなし, エネルギーのやりとり有り). この系の状態は, 2つの独立変数で記述. 候補には温度  $T$ , 圧力  $P$ , 体積  $V$  があげられる (むろん別の量も候補になり得る).

**偏微分** 独立変数として  $T, V$  を用いれば, 内部エネルギー  $U$  は当然  $T, V$  の関数. このとき系が  $(T, V)$  で表される状態から  $(T + dT, V + dV)$  で表される状態に微小変化したとする. このとき内部エネルギーの変化  $dU$  は

$$dU = U(T + dT, V + dV) - U(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

ここで  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  は内部エネルギーを温度で偏微分したものであり, 添字の  $V$  は偏微分の際に体積を固定したことを意味する.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  は温度と体積の役割を入れ換えたものである.

式の説明: 一般に 2 変数関数  $f(x, y)$  の  $x$  偏微分は次のように定義される

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x, y) - f(x, y)}{\delta x}$$

このとき  $dx, dy$  が十分小さければ

$$f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

右辺の形を全微分という. この式がなりたつことを以下で証明しよう.

$$f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy) + f(x, y + dy) - f(x, y)$$

変形して

$$\text{右辺} = \frac{f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy)}{dx} dx + \frac{f(x, y + dy) - f(x, y)}{dy} dy$$

$dx, dy$  が十分小さければ  $\frac{f(x+dx, y+dy)-f(x, y+dy)}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x}$ ,  $\frac{f(x, y+dy)-f(x, y)}{dy} = \frac{\partial f}{\partial y}$ . これで求める式が示された.

**熱容量** 系の温度を単位温度上昇させるために必要な熱量を, 一般に熱容量という. 熱容量は温度上昇の過程によって異なる.

- 定積熱容量  $C_V$ : 系の体積が不変なときの熱容量
- 定圧熱容量  $C_P$ : 系の圧力が不変なときの熱容量

熱容量は示量性変数である. 単位質量あたりの定積熱容量を比熱, 単位モル数当たりならモル比熱. 比熱は示強性変数である.

**$U$  の温度偏微分と熱容量**  $U$  の偏微分の物理的意味を明らかにするため、まず系の微小変化に対して第一法則を書き下す。

$$dU = -PdV + dQ. \quad (1)$$

定積変化では  $dV = 0$ . (1) 式に  $U$  全微分を代入して両辺を  $dT$  で割れば

$$C_V \equiv \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{定積変化}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

すなわち体積を固定した内部エネルギーの温度偏微分は定積熱容量に等しい。

**独立変数として  $P, T$  を用いた場合**  $(P, T)$  で表される状態から  $(P + dP, T + dT)$  で表される状態に微小変化したとき内部エネルギーの全微分は

$$dU = U(P + dP, T + dT) - U(P, T) = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT$$

一方、熱力学第一法則から

$$dU = -P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right] + dQ$$

定圧変化の場合  $dP = 0$  とおいて

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT = -P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + dQ$$

ゆえに

$$C_P \equiv \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{定圧変化}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

右辺第2項は膨張による仕事の寄与を表している。

## 5. 熱力学第一法則の理想気体への適用

### 5-1 内部エネルギー

**ジュールの実験** 開閉コックのついた管で二つの容器 A, B を連結. 初め A に気体を満たす. もう一方の B は真空にしておく. 熱平衡の状態にしたのちコックを開いて気体を A, B 双方にゆき渡らせる. 一様な状態になった時点で温度を計測すると, コックの開閉の前後で温度変化はほとんど見られない.

この過程に第一法則を適用.

$$\Delta U = -W + Q$$

2室とガス管からなる系にこの式を当てはめる. 外界へは全く仕事をしていない(系の体積変化はゼロである)ので  $W = 0$ . また温度変化がほとんどないことから系と外界との熱のやりとりは  $Q \approx 0$ . ゆえに

$$\Delta U \approx 0.$$

理想気体でこの実験を行った場合, 熱のやりとりは 0 と仮定する. すなわち

$$\Delta U = 0.$$

初め気体は容器 A のみを満たしており, コックを開いた後は容器 A, B 双方を満たしている. したがって温度一定の条件下で体積を膨張させても内部エネルギーは変化しない.

$$U = U(T).$$

つまり理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数で体積には依存しない.

これは気体分子の分子間力を無視したことに相当. もしも分子間力があれば, 気体分子同士の平均距離に応じて, ポテンシャルエネルギーが変化する. したがって実在気体では内部エネルギーは温度だけでなく体積にも依存する. しかし分子間力は分子同士がごく近接しないと働かないので, 希薄な(分子間距離の大きな)気体は, 理想気体の法則に良く従う.

**内部エネルギーの温度依存性** 定積比熱を与える式

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

は理想気体に対しては

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

と書ける. したがって  $C_V$  の温度依存性が分かっている場合には

$$U(T) = \int_0^T C_V(T') dT' + U_0$$

から内部エネルギーが求められる. ここで積分定数  $U_0$  は絶対零度における内部エネルギーを表す. もしも  $C_V$  が温度に依らず一定なら

$$U(T) = C_V T + U_0.$$

## 5-2 比熱間の関係

**マイヤーの関係式** 理想気体の定積モル比熱と定圧モル比熱の間には次の関係式が成立する

$$C_P = C_V + R.$$

これをマイヤーの関係式という.

証明は以下の通り. まず微小変化に対する熱力学第一法則は

$$C_V dT = -PdV + dQ$$

一方 1 mol の理想気体の状態方程式  $PV = RT$  の微分をとると

$$PdV + VdP = RdT$$

これを用いて  $PdV$  の項を消去して整理

$$(C_V + R)dT - VdP = dQ$$

圧力一定の過程に対しては  $dP = 0$  なので

$$C_P \equiv \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{定圧変化}} = C_V + R.$$

**問** 定圧比熱を与える式 (4-4 節)

$$C_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

からマイヤーの関係式を導け.

**比熱比** 定圧比熱と定積比熱の比を比熱比という

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$$

これは断熱変化する理想気体の温度変化を記述する際に重要.

**問** 単原子分子からなる理想気体と 2 原子分子からなる理想気体のそれぞれについて比熱比を求めなさい.

### 5-3 断熱過程

**断熱系 (復習)** 閉じた系で外界と熱交換はしない。ただし仕事によるエネルギー交換は許す。

**可逆的断熱過程** 外界とは熱の交換はせずに、十分ゆっくりと膨張ないし圧縮させる。熱を通さない物質でできたピストン付きシリンダー内に気体を詰めてゆっくり外向きまたは内向きに動かすことで実現。大気における空気塊の浮力上昇(下降)も近似的に可逆的断熱過程。

**断熱過程に伴う温度変化** 気体からなる断熱系。膨張時は外界に仕事をする ( $W > 0$ )。一方、熱は受け取らない ( $Q=0$ ) ので気体の内部エネルギーは減少。温度も減少する。これを以下で定式化。

1 mol の理想気体の断熱的な微小変化についての熱力学第一法則は

$$C_V dT = -PdV.$$

状態方程式から  $P$  を消去して

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV.$$

よって

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}.$$

これを積分して

$$\log \frac{T}{T_0} = -\frac{R}{C_V} \log \frac{V}{V_0}$$

ゆえに

$$TV^{R/C_V} = \text{一定}.$$

比熱比を用いると

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}.$$

状態方程式を用いてこれを  $P$  と  $V$  の関係式にすれば

$$PV^\gamma = \text{一定}.$$

この式をポアソンの式という。等温過程の場合  $PV = \text{一定}$  と比較すると、体積が同じ割合で増加した場合、断熱過程の方が圧力減少の割合が大きい。体積が減少する場合は、断熱過程の方が圧力増加の割合が大きい。

**問** 定積熱容量が一定の理想気体を、状態  $(P_0, V_0, T_0)$  から  $(P_1, V_1, T_1)$  まで可逆的に断熱膨張させた。このとき気体が外部へなす仕事は

$$C_V(T_0 - T_1)$$

で表されることを示せ。ここで  $C_V$  は気体の定積熱容量である。

## 付録 微分方程式入門

微分方程式とは  $y$  を  $x$  の関数とする. このとき  $y$  の微係数を  $y'$  として

$$f(y', y, x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

の関係が恒等的に成り立つとき, これを 1 階常微分方程式と言う.  $y = \phi(x)$  あるいは  $\psi(x, y) = 0$  が成り立つときに (A.1) が満たされれば, これらは微分方程式 (A.1) の解と呼ばれる.

**解法** 微分方程式の形によって解の求め方 (求積法) に定石がある.

### 1. 最も単純な場合

$$y' = f(x) \quad (\text{A.2})$$

この場合  $f(x)$  の原始関数  $\int_{x_0}^x f(x')dx' + C$  ( $C$  は積分定数) が解であることは容易に分かるであろう.

### 2. 変数分離形

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x)}{g(y)} \quad \text{あるいは} \quad f(x)dx = g(y)dy \quad (\text{A.3})$$

と書ける場合, これを変数分離形という.

この形の微分方程式の一般解は, (A.2) 後式の辺々を積分して

$$\int f(x)dx = \int g(y)dy + C$$

ここで  $C$  は積分定数. 前節のポアッソンの式を求めた方法はこの変数分離形の 1 例.

### 3. 完全微分形

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0 \quad (\text{A.4})$$

において

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (\text{A.5})$$

が成り立つとき, これを完全微分形という. この場合, (A.4) 式左辺はある関数  $f(x, y)$  の全微分  $df$  になっておりこれを用いて (A.4) を書き直すと  $df(x, y) = 0$ . よって  $f(x, y) = C$  ( $C$  は積分定数) が解となる. 関数  $f$  は次のように求められる.

$$f(x, y) = \int_{x_0}^x P(x', y_0)dx' + \int_{y_0}^y Q(x, y')dy' \quad (\text{A.6})$$

(A.6) で  $f(x, y)$  が求められることは次のように確認できる. それには  $df$  を計算して (A.4) の左辺に一致することを示せばよい. 前回の全微分の説明を思い出せば

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = P(x, y), \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = Q(x, y)$$

を示すことに他ならない.

$y$  偏微分は簡単に計算できる.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f}{\partial y} &\equiv \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \delta y) - f(x, y)}{\delta y} \\
 &= \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{\int_{x_0}^x P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^{y+\delta y} Q(x, y') dy' - \left( \int_{x_0}^x P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y Q(x, y') dy' \right)}{\delta y} \\
 &= \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{\int_y^{y+\delta y} Q(x, y') dy'}{\delta y} \\
 &= \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{Q(x, y)\delta y + O(|\delta y|^2)}{\delta y} \\
 &= Q(x, y)
 \end{aligned}$$

ここで  $O(|\delta y|^2)$  は大きさが高々  $|\delta y|^2$  のオーダーの量 (2 次以上の微小量) を示す.  $x$  偏微分は被積分関数  $Q$  の  $x$  の値が変化していることに注意して計算

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f}{\partial x} &\equiv \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x, y) - f(x, y)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{\int_{x_0}^{x+\delta x} P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y Q(x + \delta x, y') dy' - \left( \int_{x_0}^x P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y Q(x, y') dy' \right)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{\int_x^{x+\delta x} P(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y \{Q(x + \delta x, y') - Q(x, y')\} dy'}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P(x, y_0)\delta x + \int_{y_0}^y \frac{\partial Q(x, y')}{\partial x} \delta x dy' + O(|\delta x|^2)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P(x, y_0)\delta x + \int_{y_0}^y \frac{\partial P(x, y')}{\partial y'} \delta x dy' + O(|\delta x|^2)}{\delta x} \\
 &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P(x, y_0)\delta x + \{P(x, y) - P(x, y_0)\}\delta x + O(|\delta x|^2)}{\delta x} \\
 &= P(x, y)
 \end{aligned}$$

変形の途中, 全微分の条件式 (A.5) を用いていることに注意.

## 6. 熱力学第二法則

### 6-1 第二法則の表現

**永久機関** 熱力学第一法則は、無からエネルギーを創造できないことを主張。これは外部からのエネルギー供給なしに仕事し続けることのできる機械(これを第一種永久機関という)を作ることは不可能であることを意味する。

**第二種永久機関** エネルギー保存則は破らないが、周囲の物体から自在に熱を奪って仕事に変換できる機械。もしこのような機械があればエネルギー問題は解決。しかし実際には作成不可能。周囲の温度が機械の温度より低いと、周囲から熱を奪うためにはむしろ外から仕事を加えなくてははいけない。

第二種永久機関が不可能であることを精密に述べたものが熱力学第二法則。

**熱源** 一様な温度を持ち、系(外界に仕事をするような系)と熱の交換のみを許す物体。例えば体積変化の無視できる固体や流体。

**第二法則の2つの表現** 第二法則には等価な表現がいくつかある。そのうち代表的なものは以下二つ。

- 一様な温度を持つ一つの熱源から熱を取り出してこれを仕事に変換するだけで他に何の結果も残さないような過程は実現不可能である。(ケルヴィン Kelvin の原理)
- ある温度の物体からより温度の高い物体へ熱を移すだけで他に何の結果も残さないような過程は実現不可能である。(クラウジウス Clausius の原理)

温度の高低の定義：2つの物体を熱的に接触させたときに熱が熱伝導により自発的に移動する場合、2つの物体は異なる温度を持つ。そして熱の流れ出す側が他方よりも温度が高いと定義する。

クラウジウスの原理の言い替え

- 熱伝導によれば物体 A から物体 B に熱が流れるものとする。このとき物体 B から物体 A へ熱を移すだけで他に何の結果も残さないような過程は実現不可能である。

**二つの原理の等価性** 「クラウジウスの原理が成立するならばケルヴィンの原理が成立する(命題 C → K)」ことと、この逆「ケルヴィンの原理が成立するならばクラウジウスの原理が成立する(命題 K → C)」ことを示す必要がある。

命題  $C \rightarrow K$  の証明：命題の対偶，「ケルヴィンの原理が成立しないならばクラウジウスの原理は成立しない」ことを示す。ケルヴィンの原理が成り立たないのであれば，温度  $t_1$  の熱源から熱を奪って仕事に転換し，その他にはなんの結果も残さない過程が実現できる。この仕事を摩擦によって熱に転換し別の熱源（温度  $t_2$  を持ち  $t_2 > t_1$  とする）に付与する。結局熱を他に何の結果も残さず温度  $t_1$  の熱源からより高い温度  $t_2$  の熱源に移動させたことになる。これはクラウジウスの原理が成立しないことを示す。これで命題  $C \rightarrow K$  が証明された。

逆命題  $K \rightarrow C$  の証明には熱を仕事に変換する過程の分析が必要  $\rightarrow$  カルノーサイクル。

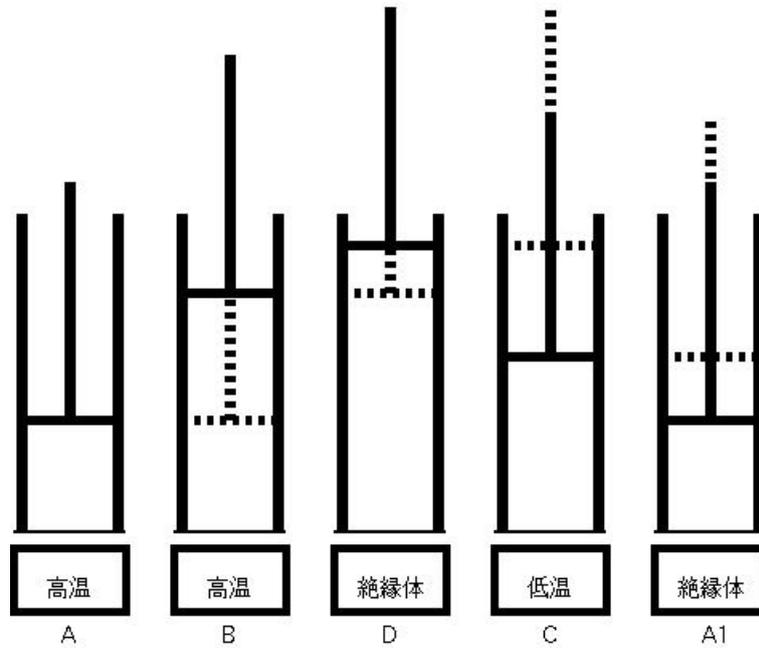
## 6-2 カルノーサイクル

**熱機関** SL は水を熱膨張させてピストンを押し，次にこれを冷却して熱収縮させてピストンを引くという原理で熱を仕事 (SL 本体と牽引車両の加速) に転換している。このように作業流体の加熱膨張と冷却収縮の過程を通じて熱を仕事に転換する装置を熱機関という。一連の過程を終えた後には，作業流体の状態 ( $P, V, T$ ) は元の状態に戻っているものとする。熱機関の最大効率は一休いくらか。そのための思考実験を以下でおこなう。

**可逆熱機関** 効率は摩擦がなければ良くなるに違いない。そこで摩擦のないピストンのついたシリンダーを考えて，その中に閉じ込めた気体の膨張収縮による熱の仕事への転換を考察する。温度の異なる 2 つの熱源を用意して，高温熱源から熱をもらって熱膨張させ，低温熱源へ熱を放出することで熱収縮させる。またこれら一連の過程を可逆的に行う。そのためには系をゆっくり変化させるだけでなく，熱源との温度差を常に微小に保つ工夫が要る。

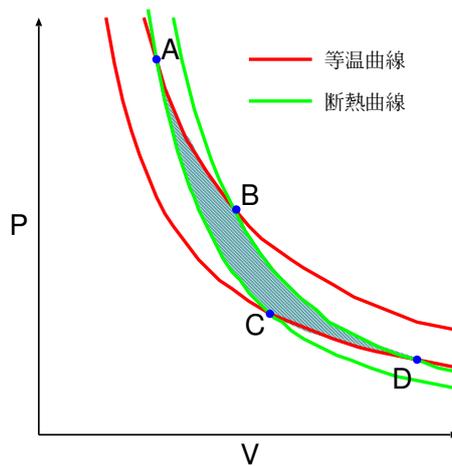
**カルノーサイクル** 上記要件を満足する理想的な熱機関の一つがカルノー機関。カルノー機関では熱源との熱交換を除いてシリンダーは完全に断熱されているものとする。高温熱源 (温度  $t_{高}$ ) ないしは低温熱源 (温度  $t_{低}$ ) と熱交換可能とする。作業流体は一定比熱の理想気体とする。カルノー機関は次のような可逆循環過程 (カルノーサイクル) で運転される。

1. 状態 A では気体の温度は  $t_{高}$
2. 高温熱源に接触させ，状態 B まで等温膨張させるこの過程を通じて気体は高温熱源から熱  $Q_{高}$  を受け取る。
3. さらに断熱的に膨張させて温度  $t_{低}$  を持つ状態 D にする。
4. 次に低温熱源に接触させて，状態 C まで等温収縮させる。この過程を通じて気体は低温熱源へ熱  $Q_{低}$  を渡す。



5. さらに断熱的に収縮させて温度を上昇させ、最初の状態 A に戻る

この様子を  $V$ - $P$  図に表す. グラフの  $ABDC$  に囲まれた面積がこのサイクル



で熱機関が外部になす仕事  $W$  を表す. 循環過程に熱力学第一法則を適用すると  $\Delta U=0$  であるから

$$W = Q_{\text{高}} - Q_{\text{低}}$$

この式は高温熱源から受け取った熱の一部が仕事に転換されることを示している.

熱機関は逆向きに運転させることもできる. (普通の運転の向きを順行運転,

逆向きを逆行運転と呼ぶ) カルノー機関の逆行運転では, 外部から仕事  $W$  を加えることにより, 低温熱源から熱  $Q_{\text{低}}$  を奪い, 高温熱源に熱  $Q_{\text{高}} = Q_{\text{低}} + W$  を放出. 順行運転を一周したのち逆行運転を一周すれば, 両熱源の熱量の変化はなく, かつ作業流体の状態も元に戻っている. これは「可逆過程」ゆえ実現できる.

**問** 冷蔵庫を熱機関とみなし, そのしくみについて説明しなさい. とくに冷蔵庫内はどのようにして室温よりも温度が低く保たれているのだろうか.

**命題 K → C の証明** 「ケルヴィンの原理が成立するならばクラウジウスの原理が成立する」の対偶を証明. すなわち「クラウジウスの原理が成立しないなら, ケルヴィンの原理は成立しない」ことを示すことにする.

クラウジウスの原理が成立しないならば, 温度  $t_{\text{低}}$  の低温熱源から温度  $t_{\text{高}}$  の高温熱源へ何の熱量  $Q$  を移し, 他にはなんの変化も起こらぬようにすることができる. するとカルノーサイクルを用いてこの熱量  $Q$  を高温熱源より吸収して仕事  $W$  をつくり出すことができる. 高温熱源は同量の熱を受け取り, また放出するので結果的には変化は生じない. したがって一様な温度をもつ低温熱源から熱を取り出しこれを仕事に変換したことになる. これはケルヴィンの原理に反する.

### 6-3 効率

**定義** 高温熱源から熱  $Q_{\text{高}}$  を奪い低温熱源へ熱を放出する熱機関の効率  $\eta$  を次のように定義する

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{高}}}$$

ここで  $W$  は熱機関を 1 サイクル順行運転したときに得られる仕事を表す.

**効率の上限** 熱機関の効率には上限が存在する.

**命題 1** どのような熱機関も効率が 1 を越えることはない.

**証明** 1 サイクルの運転で低温熱源へ渡す熱を  $Q_{\text{低}}$  とすると, もし  $\eta > 1$  なら  $W = Q_{\text{高}} - Q_{\text{低}}$  だから  $Q_{\text{低}} < 0$ . ここで高温熱源と低温熱源を接触させて低温熱源の失った熱を高温熱源から自発的に伝える. この結果低温熱源は結果的に何の変化もなくなる. 高温熱源から得た熱を仕事に変え, 他には何の変化も残さない過程が実現されてしまう. これはケルヴィンの原理に反する.

この命題は同時に, どんな熱機関も順行運転では  $Q_{\text{低}} > 0$  であることを示している.

**命題2** カルノー機関よりも効率の良い機関は存在しない<sup>3</sup>.

**証明** もしもカルノー機関よりも効率の良い第2の機関が存在したとする. この機関が1サイクルの順行運転で高温熱源から受け取る熱量を  $Q'_高$ , 低温熱源に渡す熱量を  $Q'_低$ , なす仕事を  $W'$ , 効率を  $\eta'$  とする. 仮定により  $\eta' > \eta$ . 一方カルノー機関ではそれぞれ  $Q_高$ ,  $Q_低$ ,  $W$ ,  $\eta$  とする.

適当な整数  $M, N$  を選んで  $MQ'_高 = NQ_高$  となるようにしよう. このとき第2の機関をまず  $M$  サイクル順行運転する. するとこの機関は高温熱源から熱量  $MQ'_高$  を受け取り,  $MW'$  の仕事をする. 低温熱源に渡す総熱量は  $M(Q'_高 - W')$ . この仕事の一部を用いてカルノー機関を  $N$  サイクル逆行運転する. すると高温熱源には一度奪われた熱がもとに戻る. この過程で低温熱源から奪った熱は  $N(Q_高 - W)$ . 結局低温熱源からは

$$N(Q_高 - W) - M(Q'_高 - W') = NQ_高(\eta' - \eta) > 0$$

の熱が奪われ, これが正味の仕事に変換されたことになる. このほかには何の結果も残さない. これはケルヴィンの原理に反する.

この命題は

$$\eta_{\text{カルノー機関}} \geq \eta_{\text{第2の機関}}$$

を主張. 等号は第2の機関が可逆機関のときに成立. この等式は

$$\left. \frac{Q_低}{Q_高} \right|_{\text{可逆機関}} < \left. \frac{Q_低}{Q_高} \right|_{\text{不可逆機関}}$$

とも書ける.

**問** カルノー機関と可逆機関の効率は等しいことを証明せよ. ただし共通の高温熱源と低温熱源が与えられているものとする.

<sup>3</sup>前提として, 共通の高温熱源と低温熱源が与えられているとする

**第二法則の直観的まとめ** 第二法則を直観的に言えば

- ケルヴィン：第2種の永久機関は作成不能
- クラウジウス：熱が低温の物体から高温の物体へひとりだけで伝わることはない

**カルノー機関のまとめ** カルノー機関は以下のような性質をもつ。

- 高温熱源と低温熱源の間で動作
- 可逆循環過程により高温熱源から受け取った熱の一部を仕事に転換
- 外部から仕事を加えて逆行運転した場合には低温熱源から高温熱源へ熱を移動させる。

### 6-3 効率

**定義** 高温熱源から熱  $Q_{\text{高}}$  を受け取り低温熱源へ熱を放出する熱機関の効率  $\eta$  を次のように定義する

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{高}}}$$

ここで  $W$  は熱機関を1サイクル順行運転したときに得られる仕事を表す。

**効率の上限** 熱機関の効率には上限が存在。

**命題1** どのような熱機関も効率が1を越えることはない。

**証明** 1サイクルの運転で低温熱源へ渡す熱を  $Q_{\text{低}}$  とすると、もし  $\eta > 1$  なら  $W = Q_{\text{高}} - Q_{\text{低}}$  だから  $Q_{\text{低}} < 0$ 。ここで高温熱源と低温熱源を接触させて低温熱源の失った熱を高温熱源から移動させると低温熱源は結果的に何ら変化なし。結局、高温熱源から得た熱を仕事に変換、他には何の変化も残さない過程が実現されてしまう。これはケルヴィンの原理に反する。

この命題は同時に、どんな熱機関も順行運転では  $Q_{\text{低}} > 0$  であることを示す。

**命題2** いくつかの熱機関があり、共通の高温熱源と低温熱源の間で働くものとする。このときカルノー機関よりも効率の良い熱機関は存在しない

**証明** より効率の良い第2の熱機関 S(super の頭文字をとる) が存在したとする。S が1サイクルの順行運転で高温熱源から受け取る熱量を  $Q'_{\text{高}}$ 、低温熱源に渡す熱量を  $Q'_{\text{低}}$ 、なす仕事を  $W'$ 、効率を  $\eta'$  とする。一方カルノー機関 C(Carnot の頭文字をとる) ではそれぞれ  $Q_{\text{高}}$ 、 $Q_{\text{低}}$ 、 $W$ 、 $\eta$  とする。仮定により  $\eta' > \eta$ 。

適当な整数  $M, N$  を選んで  $MQ'_高 = NQ_高$  となるようにしよう。このとき  $S$  を  $M$  サイクル順行運転。高温熱源から熱量  $MQ'_高$  受け取り、 $MW'$  仕事をする。低温熱源に渡す総熱量は  $M(Q'_高 - W')$ 。  $S$  から得た仕事の一部を用いて  $C$  を  $N$  サイクル逆行運転。すると高温熱源には一度奪われた熱がもとに戻る。この過程で低温熱源から奪った熱は  $N(Q_高 - W)$ 。結局低温熱源からは

$$N(Q_高 - W) - M(Q'_高 - W') = NQ_高(\eta' - \eta) > 0$$

の熱が奪われ、これが正味の仕事に変換されたことになる。このほかには何の結果も残さない。これはケルヴィンの原理に反する。

この命題から

$$\eta_{\text{カルノー機関}} \geq \eta_{\text{第2の熱機関}}$$

等号は第2の熱機関が可逆機関のときに成立。この等式は

$$\left. \frac{Q_低}{Q_高} \right|_{\text{可逆機関}} < \left. \frac{Q_低}{Q_高} \right|_{\text{不可逆機関}}$$

とも書ける。

**問** 共通の高温熱源と低温熱源の間で働くカルノー機関と可逆熱機関は等しい効率を持つことを証明せよ。

## 6-4 熱力学的絶対温度

**基本定理 (前節のまとめ)** いくつかの熱機関があり、どれも温度  $t_1$  と  $t_2$  をもつ熱源の間で働いているとする。このとき可逆熱機関の効率は全て等しく、また不可逆機関の効率は可逆機関のそれを越えられない。

**基本定理から絶対温度へ** 温度  $t_1$  と  $t_2$  の熱源の間で働く全ての可逆熱機関に対し、各熱源とやりとりする熱量の比は一定で、それぞれの熱機関個別の性質には依存しない。それゆえ

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$$

と書ける (ここで  $t_1, t_2$  を与える温度計は何でもよい)。

**関数  $f(t_1, t_2)$  の性質**  $t_0, t_1, t_2$  を任意の温度とする。このとき関数  $f(t_1, t_2)$  は以下の性質をもつ

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

証明：熱機関  $A_1$ ,  $A_2$  を温度  $t_0$ ,  $t_1$  および  $t_0$ ,  $t_2$  の間で働く可逆循環熱機関とする。  $A_1$  が温度  $t_1$  において熱  $Q_1$  を吸収し,  $t_0$  において熱  $Q_0$  を放出するものとするれば

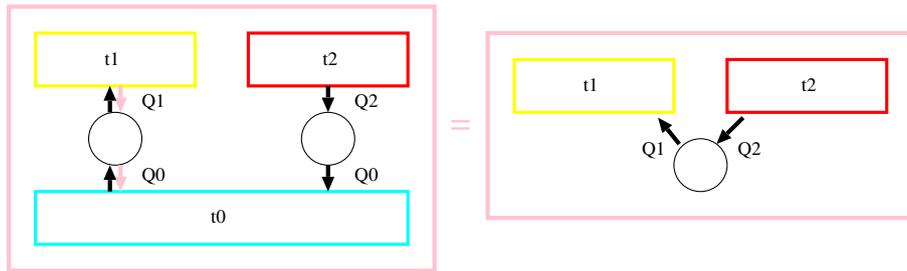
$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_0, t_1).$$

一方  $A_2$  は温度  $t_2$  において熱  $Q_2$  を吸収し,  $t_0$  において熱  $Q_0$  を放出するとすると

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(t_0, t_2).$$

この式を前式で割れば

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}.$$



一方  $A_2$  順行 1 サイクルと  $A_1$  逆行 1 サイクルからなる結合過程を考えると, これは温度  $t_2$  において熱  $Q_2$  を受け取り,  $t_1$  において熱  $Q_1$  を放出する可逆サイクルゆえ

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$$

ゆえに証明すべき式

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

が成立.

**熱力学的絶対温度** 温度  $t_0$  は任意なので  $f(t_0, t)$  を温度  $t$  のみの関数とみなす.  $K$  を任意定数として

$$Kf(t_0, t) = \theta(t)$$

とおく. すると

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)}$$

つまり可逆循環機関によって受け渡しされる熱量の比を用いて温度を定義することができる. これを**熱力学的絶対温度**といい, 温度計物質の特定の性質に依らない. このとき比例係数は任意にとれるが, 1 気圧下での水の融点と沸点まで温度差を 100 K にとるものと約束. これを**熱力学的絶対温度目盛**という.

**気体温度計との一致** 熱力学的絶対温度と気体温度計による絶対温度は一致。

証明：これにはカルノーサイクルにおける熱量の比

$$\frac{Q_2}{Q_1}$$

を計算し、これが気体温度計による温度比  $T_2/T_1$  に等しいことを示せばよい。作業流体は 1 mol の理想気体とし、状態 A, B, D, C(前回)における気体温度計による絶対温度と体積をそれぞれ  $T_A, V_A$  等とあらわす。ここで  $T_A = T_B = T_2$ ,  $T_C = T_D = T_1$  である。各過程での状態量間の関係式は以下のとおり。

AB 等温膨張 内部エネルギーは不変。  $0 = -W_{AB} + Q_2$ .  $Q_2 = RT_2 \ln(V_B/V_A)$

BD 断熱膨張  $Q_{BD} = 0$ ,  $T_1/T_2 = (V_D/V_B)^{1-\gamma}$

DC 等温圧縮  $Q_1 = RT_1 \ln(V_D/V_C)$

CA 断熱圧縮  $Q_{CA} = 0$ ,  $T_2/T_1 = (V_A/V_C)^{1-\gamma}$

過程 BD と CA で成立する式に着目すると

$$V_D/V_B = V_C/V_A$$

であるから、

$$V_B/V_A = V_D/V_C$$

ゆえに

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

## 6-5 効率(その2)

絶対温度  $T_2$  および  $T_1 (T_1 < T_2)$  の熱源間で働く可逆熱機関の効率は

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

不可逆熱機関では

$$\eta < \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

である。

**熱ポンプ** 仕事を加えて低温物体から高温物体へ熱を移動させる(汲み上げる)装置を熱ポンプという。熱ポンプは熱機関を逆行運転すれば実現でき、可逆サイクルの場合、低温熱源から移動できる熱の大きさ  $Q$  と加える仕事  $W$  の間には次の関係が成立する。

$$Q = W \frac{T_1}{T_2 - T_1}.$$

**問** 上式を証明せよ.

**問** 冬に6畳の部屋を暖房するにはおよそ1秒間あたりおよそ1000 Jの熱を部屋に加える必要がある. 外気温が氷点下3.15度C, 室温が26.85度Cとして, 熱ポンプで部屋を十分暖房するのに必要な単位時間あたりの仕事を求めよ. 一見熱ポンプを用いる方が省エネルギー的だが, 実際にはあまり用いられていない. それはなぜか.

## 7. エントロピー

### 7-1 サイクルの性質

**2つの熱源間での循環過程** 系 S がある循環過程を行い、温度  $T_1, T_2 (T_2 > T_1)$  の2つの熱源と熱交換するものとする。それぞれの熱源と交換する熱量を  $Q_1 (< 0)$ ,  $Q_2 (> 0)$  (系が熱を受けるとる場合は正、放出する場合は負にとる) とすれば、この循環過程に対して  $W = Q_1 + Q_2$  ゆえ

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} \leq \left. \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} \right|_{\text{可逆}}.$$

ここで可逆サイクルでは  $-Q_1/Q_2 = T_1/T_2$  なので

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2}.$$

よって

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

等号は可逆過程の時に成立.

- 可逆循環過程では熱量を熱源温度で割った量の代数和がゼロになる
- 不可逆循環過程では負

**問** 上の不等式は、高温熱源から熱を受け取り低温熱源へ熱を放出する循環過程を仮定して導いた。この逆の過程、すなわち外部から仕事を加え、低温熱源から熱を受け取り、高温熱源へ熱を放出する過程でもおなじ不等式が成立する。これを証明しなさい<sup>4</sup>。

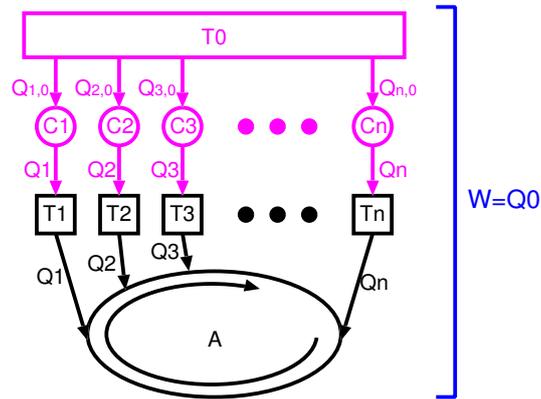
**$n$  個の熱源を持つ場合への一般化** 系 S がある循環過程 A により、それぞれ温度  $T_1, T_2, \dots, T_n$  をもつ  $n$  個の熱源と熱交換し、その値がそれぞれ  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  だとする。このとき

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

が成立。循環過程 A が可逆な場合に等号成立。

**証明** もう一つ任意の温度  $T_0$  を持つ熱源と  $n$  個の可逆循環機関  $C_1, C_2, \dots, C_n$  を導入。ここで各可逆機関  $C_i$  は

- 温度  $T_0$  と  $T_i$  の熱源間で動作
- 温度  $T_i$  の熱源へ熱量  $Q_i$  を放出 (過程 A により系 S が  $T_i$  の熱源から受け取った分を返す)



このとき  $C_i$  が  $T_0$  の熱源から受け取る熱量  $Q_{i,0}$  は

$$Q_{i,0} = Q_i \frac{T_0}{T_i}$$

と書ける<sup>5</sup>

循環過程 A と,  $C_1, \dots, C_n$  各 1 サイクルからなる複合過程を考える. このとき  $T_1, \dots, T_n$  のどの熱源も, 熱の全交換量はゼロ. 一方  $T_0$  の熱源は  $Q_{i,0}$  の和に等しい熱  $Q_0$  を失う.

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

このとき系 S と可逆熱機関は完全にもとの状態に戻っているため, 内部エネルギーの変化はゼロ. したがって  $Q_0$  はこの複合過程によってなされる仕事に等しい.

熱を自在に仕事に変換することを禁じたケルヴィンの原理から,  $Q_0$  は正ではあり得ない. したがって

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

系 S の行う循環過程が可逆な場合, 先の複合過程を全て逆行運転することによって

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0.$$

<sup>4</sup> ヒント: 同一の熱源間でカルノーサイクルを巡回運転して取り出した仕事を用いる. そのときの熱の移動に着目 (不等号で混乱しないよう注意. 値の正負を丁寧に考える).

<sup>5</sup> この符号が気になる人へ. 系 S が熱源  $i$  と交換する熱量は  $Q_i$ . 一方  $C_i$  が熱源  $i$  と交換する熱量は  $-Q_i$ .  $\frac{T_i}{T_0} = \frac{C_i \text{ が熱源 } i \text{ に放出する熱量}}{C_i \text{ が熱源 } 0 \text{ から受け取る熱量}}$  であったことに注意して  $\frac{C_i \text{ が熱源 } i \text{ に放出する熱量}}{C_i \text{ が熱源 } 0 \text{ から受け取る熱量}} = -\frac{C_i \text{ が熱源 } i \text{ と交換する熱量}}{C_i \text{ が熱源 } 0 \text{ と交換する熱量}} = \frac{Q_i}{Q_{i,0}}$ .

が要請される。これと先に証明した条件式が両立するには

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{可逆循環過程の場合.}$$

**さらなる一般化** 連続的な温度を持つ無数の熱源と熱交換する場合<sup>6</sup>には、各温度における熱交換量を  $dQ$  として

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

これを**クラウジウスの不等式**と呼ぶ。可逆循環過程の場合

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

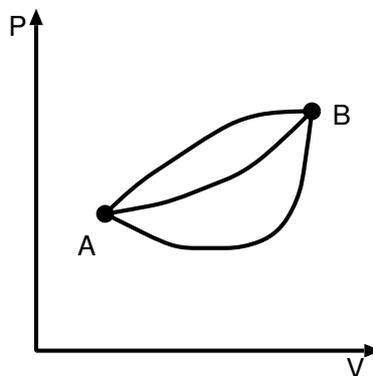
**問** ここで現れる温度  $T$  は系の温度かそれとも熱源の温度か確認せよ。またどのような場合に両者が等しいとみなせるか。

## 7-2 エントロピーの定義

**定理 1** 系  $S$  が状態  $A$  から状態  $B$  まで可逆的に変化するとき、積分

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

の値は、両端の状態  $A$ ,  $B$  のみに依存し、どのような過程をとるかにはよらない。



<sup>6</sup>例えば可逆断熱圧縮・膨張を行って温度変化させられる熱源を想定すればよい

**証明** A から B に至る異なる 2 つの可逆過程を I, II とする. 証明すべきは

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I = \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}.$$

ここで両辺はそれぞれ過程 I, II に沿った積分.

循環過程 AIBIIA を考える. これにクラウジウスの不等式を適用するとこれは可逆過程であるから

$$\oint_{AIBIIA} \frac{dQ}{T} = 0$$

積分を 2 つに分解

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} = 0$$

II に沿った B から A, A から B の可逆過程で  $dQ$  は符号を除いて等しいから, 第 2 の積分は  $-\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$  に等しい. ゆえに証明すべき式が導かれ, 定理が証明された.

**エントロピー** 上記の定理から新しい状態量が定義できる. 系のある平衡状態 O を任意に選び, これを基準状態とよぶ. A を別の平衡状態として可逆過程にそった積分

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

を考える. この積分は状態 O と A のみに依存. O は固定してあるので, 変数  $S$  は状態 A のみの関数といえる. この状態変数  $S$  を状態 A における系の **エントロピー** と呼ぶ.

**定理 2** 平衡状態 A, B における系のエントロピーを  $S(A), S(B)$  とする. このとき

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立. ただし積分は状態 A から B に至る任意の可逆過程に沿って行う.

**証明** 一度 A から O に向かい, O を経由して B に至る可逆過程を考える. すると

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^O \frac{dQ}{T} + \int_O^B \frac{dQ}{T}$$

定義によつて  $\int_O^B \frac{dQ}{T} = S(B)$ . また  $\int_A^O \frac{dQ}{T} = -\int_O^A \frac{dQ}{T} = S(A)$ . ゆえに定理が証明された.

## 7-2 エントロピーの定義

**定理 1** 系  $S$  が状態  $A$  から  $B$  まで変化する過程を考える。可逆過程に沿った積分

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

の値は、両端の状態  $A$ ,  $B$  のみに依存し、過程にはよらない。

**証明** 前回

**エントロピー** 上記の定理から新しい状態量が定義可。系のある平衡状態  $O$  を任意に選択、基準状態とする。  $A$  を別の平衡状態として可逆過程にそった積分

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

を考える。この積分は状態  $O$  と  $A$  のみに依存。  $O$  は固定。よって変数  $S$  は状態  $A$  のみの関数。この状態変数  $S$  を状態  $A$  における系の**エントロピー**と呼ぶ。

**定理 2** 平衡状態  $A$ ,  $B$  における系のエントロピーを  $S(A), S(B)$  とする。このとき

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立。ただし積分は状態  $A$  から  $B$  に至る任意の可逆過程に沿って行う。

**証明** 一度  $A$  から  $O$  に向かい、  $O$  を経由して  $B$  に至る可逆過程を考える。すると

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^O \frac{dQ}{T} + \int_O^B \frac{dQ}{T}$$

定義によって  $\int_O^B \frac{dQ}{T} = S(B)$ 。また  $\int_A^O \frac{dQ}{T} = -\int_O^A \frac{dQ}{T} = S(A)$ 。ゆえに定理が証明された。

**問** 新たな基準状態  $O'$  を選んだ場合、状態  $A$  のエントロピーと状態  $O$  を基準にとった場合の値との差は、状態  $A$  に無関係な定数であることを示せ。

**微小可逆変化の場合のエントロピー変化** 温度  $T$  の熱源と交換する熱量を  $dQ$ 、系のエントロピー変化は

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

一様単成分流体系では熱力学第一法則の微分形は

$$dU = -PdV + TdS.$$

**示量性** いくつかの部分からなる系のエントロピーは、多くの場合、各部分のエントロピーの和に等しい。そのための条件は

- 内部エネルギー = 各部分の内部エネルギーの和
- 仕事 = 各部分の行う仕事の和

多くの場合、この加算性の条件はよく成立<sup>7</sup>。エントロピーは示量性変数とみなせる。

一様でない系にもエントロピーを定義可能。一様で平衡状態にあるとみなせる部分系に分割して各部分のエントロピーを求め、その総和を取る。

### 7-3 エントロピー増大の法則

**定理** 系Sの状態A, Bのエントロピーをそれぞれ $S(A), S(B)$ とする。ある過程(可逆でも不可逆でもよい)により系SをAからBまで変化させたとき、

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立。ここで積分は過程に沿って行う。等号は過程が可逆な場合に成立。

**証明** 過程Iに沿って系をAからBに変化させ、次に可逆過程IIに沿ってBからAに戻る循環過程を考える。クラウジウスの不等式により

$$\oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

左辺は

$$\begin{aligned} \oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} \\ &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + S(A) - S(B) \end{aligned}$$

移項して

$$S(B) - S(A) \geq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I$$

**孤立系への適用** 外界と熱交換なし。  $dQ = 0$  ゆえ

$$S(B) \geq S(A).$$

**孤立系では如何なる過程においても系のエントロピーは始状態における値よりも小さくなり得ない。**

<sup>7</sup>成り立っていない系としては、表面エネルギーが重要な系や、自己重力が重要な系などがある。

**孤立系の安定性** 孤立系の内部エネルギーが定まっているとき、系が最大のエントロピーを持てばそれ以上変化しない。つまり

- 孤立系ではエントロピー最大の状態が最も安定。
- 孤立系の自発的变化ではエントロピーは必ず増大する。

**例 1:熱伝導**  $A_1, A_2$  の 2 つの部分からなる孤立系。各部の温度をそれぞれ  $T_1, T_2$ ,  $T_2 > T_1$  とする。このとき熱は高温の  $A_2$  から低温の  $A_1$  へ流れる。その量を  $Q$  とすれば全系のエントロピー変化は

$$\frac{Q}{T_1} + \frac{-Q}{T_2} = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

**例 2 : 摩擦** 可動ピストンで仕切られた 2 つの部分系を持つ孤立系。部分系の圧力が異なっていれば内部で仕事が生じる。これが摩擦によって熱に転換。摩擦の生じた部分は熱を受け取り、エントロピー増加。しかし他の部分は熱のやりとりはなく、エントロピー変化なし。系の全エントロピーは増加。

## 7-4 エントロピーの解釈

**熱力学的状態と力学的状態** 前者は温度、圧力など少数の変数で状態指定。後者は  $n$  質点系なら  $6N$  個の変数で指定。1 つの熱力学的状態には多数の力学的状態 (微視的状态) が含まれている。

熱力学的状態に対応する力学的状態の個数を  $\pi$  とする (数え方は統計力学で与えられる)。孤立系で起こる自発的变化はこの  $\pi$  の数が増す (より実現確率の高い) 方向に進むと考えられる。したがって  $\pi$  とエントロピーには関係がありそう。

実は  $\pi$  とエントロピーの間には

$$S = k \log \pi$$

の関係がある。ここで  $k$  はボルツマン定数。

**対数になる理由**  $S = f(\pi)$  という関数関係を仮定 (これが成り立つことはここでは証明しない)。2 つの部分系  $A_1, A_2$  からなる系があり、加算性の条件を満たすとする。それぞれのエントロピーと力学的状態数を  $S_1, S_2, \pi_1, \pi_2$  とすると

$$S_1 = f(\pi_1), S_2 = f(\pi_2)$$

全系のエントロピーは

$$S = S_1 + S_2.$$

全系の状態数は

$$\pi = \pi_1 \pi_2.$$

したがって

$$f(\pi_1 \pi_2) = f(\pi_1) + f(\pi_2).$$

ここから関数  $f$  は関数方程式  $f(xy) = f(x) + f(y)$  を恒等的に満たさなくてはならない.

$y = 1 + \epsilon$  ( $\epsilon$  は微小量) とおくと  $f(x + x\epsilon) = f(x) + f(1 + \epsilon)$ . これをテイラー展開して1次の微小量までとれば

$$f(x) + f'(x)\epsilon x = f(x) + f(1) + f'(1)\epsilon$$

$\epsilon = 0$  において  $f(1) = 0$ , ゆえに

$$f'(x) = \frac{k}{x}$$

ここで  $f'(1) = k$  とおいた. ゆえにこの式を  $f(1) = 0$  に注意して積分すると

$$f(x) = k \log x$$

したがって

$$S = k \log \pi.$$

## 8. 気体のエントロピー

### 8-1 一般論

**単成分一様流体** 閉じた系(外界と物質交換はなし)の場合は,  $V, P, T$ のうち2つを独立変数とできる.

**無限小過程における第一法則**  $T, V$ を独立変数にとる. 系が  $dT, dV$  可逆変化したとき

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= -PdV + dQ.\end{aligned}$$

これを  $dQ$  について解くと

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV.$$

両辺  $T$  で割ってエントロピー変化  $dS$  を得る

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \quad (1)$$

### 8-2 理想気体

1mol の理想気体を考える.

$U$  が体積に依存しないことと,  $\frac{dU}{dT} = C_V$  を用いると

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV$$

さらに状態方程式から

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

基準状態を  $(T_0, V_0)$  として任意の状態  $(T, V)$  のエントロピー  $S$  は

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{V}{V_0}.$$

変形して

$$S(T, V) = C_V \log T + R \log V + \text{const.}$$

を得る. ここで  $C_V$  は一定とした.

- ジュールの実験 (**不可逆断熱変化**) では温度は一定のまま体積が自発的に膨張. この不可逆変化によってエントロピーは確かに増加している.

- **可逆断熱変化**では  $dQ = 0$  ゆえエントロピーは保存. よって等エントロピー変化とも呼ぶ. 上の式から理想気体では  $TV^{R/C_V} = \text{const.}$  が等エントロピー条件. これは以前導いた可逆断熱膨張の式に同じ.

**問**  $T, P$  を独立変数に取った場合, 1mol の理想気体エントロピーは

$$S(T, P) = C_P \log T - R \log P + \text{const.}$$

と書けることを示しなさい.

### 8-3 エネルギー方程式

$S$  が状態量であることから言えること 復習:  $f$  が  $x, y$  の関数  $\Rightarrow$  偏微分の順番を交換しても値は不変.

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x}$$

いま  $S$  は状態量. つまり  $T, V$  の関数とみなせるので

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V}$$

ここで式(1)から

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

および

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

が成立.

よって

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \right].$$

偏微分を実行して項を整理.

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.$$

状態方程式と内部エネルギーの体積依存性を結ぶこの式をしばしば**エネルギー方程式**<sup>8</sup>と呼ぶ.

<sup>8</sup>非常に有用な式だが大抵の教科書では名称がつけられていない. この呼称は佐々真一著「熱力学入門」(共立出版)を参照した.

**応用** 状態方程式が  $PV = RT$  に従う場合、 $P = \frac{RT}{V}$  としてエネルギー方程式に代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

つまり内部エネルギー  $U$  は体積  $V$  に依らないことを確認できる<sup>9</sup>。

**問** 状態方程式が  $P = f(V)T$  と書ける物質の内部エネルギーは体積に依存しないことを示しなさい。

**問** 単位体積あたりの内部エネルギー  $u$  が絶対温度  $T$  のみの関数で、圧力が  $P = \frac{1}{3}u$  で与えられる気体<sup>10</sup>を考える。この気体の  $u$  は  $T^4$  に比例することを示せ。

## 8-4 ファン=デル=ワールス方程式

**実在気体** 理想気体は相互作用のない質点の集団。実在気体では

- 分子は有限の体積を持つ
- 分子間力が働く

**ファン=デル=ワールス方程式** 実在気体の特徴を表現する状態方程式の一つ。1 mol の気体について

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

ここで  $a, b$  は正の定数。

この式の意味

- $V - b$  : 気体分子が有限な大きさを持つため、自由運動できる体積が小さい。
- $a/V^2$  : 分子間力の効果。分子が壁に衝突する際、分子間力によって減速。分子1個の減速の大きさ  $\propto$  密度 ( $1/V$ )。単位時間単位面積あたりに衝突する分子数  $\propto$  密度 ( $1/V$ )。一方気体内部では分子間力は等方的に働くので、減速なし。仮に減速のないまま壁に衝突した場合(理想気体)の圧力  $P_{\text{減速なし}}$  と実際に壁が感じる圧力  $P$  との関係は  $P_{\text{減速なし}} = P + a/V^2$ 。

### エネルギー方程式の適用

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

<sup>9</sup>気体温度計の温度と熱力学絶対温度が同等なことを示すのにそもそも  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  を用いている。そのためこの証明は理想気体の状態方程式のみを仮定して導出されたのではない。むしろここでは理想気体の内部エネルギーにおいた仮定と、つじつまが合っていることが示されたというべきである。

<sup>10</sup>熱輻射場(光子気体)はこのような性質を持つ

と変形してエネルギー方程式に代入.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

よって

$$U(T, V) = -\frac{a}{V} + f(T).$$

系の体積が小さい程内部エネルギー減少. つまり分子間力によってより低エネルギーになることを示す. もしも定積モル比熱  $C_V$  が一定なら

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const.}$$

## エントロピー

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

ここで

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

を代入して

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}.$$

これを積分する (ここでも定積モル比熱一定とする) と

$$S = C_V \log T + R \log(V-b) + \text{const.}$$

ファン=デル=ワールス気体の等エントロピー変化 (可逆断熱変化) では

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const.}$$

理想気体の場合と類似した関係式が得られる.

## 9. 熱力学ポテンシャル

### 9-1 自由エネルギー

**純粋に力学的な系** ある過程の間に外部に行う仕事は系のエネルギー変化(増加を正にとる)のマイナスに等しい.

$$W = -\Delta U$$

**熱力学的な系** 受け取る熱を考慮する必要.

$$W = -\Delta U + Q$$

**等温過程で取り出せる最大仕事** 系  $S$  が一様温度  $T$  にある外界と熱的に接触. 等温に保たれている. このとき系が状態  $A$  から  $B$  に変化したとき, 不等式

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立. いま  $T$  が一定なのでこれを払うと

$$Q = \int_A^B dQ \leq T\{S(B) - S(A)\}.$$

これは外界から受け取れる熱量の上限を与える.

よって過程  $A \rightarrow B$  において系のなす仕事は

$$W \leq U(A) - U(B) + T\{S(B) - S(A)\}$$

を満たし, 右辺は仕事の上限を与える. 等号は可逆な場合成立.

**ヘルムホルツの自由エネルギー** 定義

$$F \equiv U - TS.$$

こうすると過程  $A \rightarrow B$  において取り出せる仕事は

$$W \leq -\{F(B) - F(A)\} = -\Delta F$$

と表現できる.

「閉じた系の等温可逆過程において取り出せる仕事は自由エネルギーの減少に等しい. 過程が不可逆な場合, 自由エネルギーの減少は取り出せる仕事の上限を与える」

仕事への転換という観点では,  $F$  は純粋に力学的な系の場合の全エネルギーに相当. ただし熱力学的な系では, 不等式で表される.

**力学的に孤立した系の安定性** 系が一樣流体だとすれば等積過程しか行えない。熱的には外界と接触，温度  $T$  に保たれているとする。このときどのような過程についても

$$W = 0.$$

したがってある状態 A から B へ変化が起こったすれば

$$0 \leq -\{F(B) - F(A)\}$$

すなわち

$$F(B) \leq F(A).$$

よって「系が温度  $T$  に保たれており，また力学的に孤立している場合，系のヘルムホルツの自由エネルギーは過程の間に増加することはできない。もし**最小値をとって**いれば，系は**安定平衡の状態にある**。」

ヘルムホルツの自由エネルギーは定積熱力学ポテンシャルとも呼ばれる。

**有用な微分式**  $V, T$  で表される系を考える。微小可逆変化による  $F$  の変化は

$$dF = dU - TdS - SdT$$

第一法則  $dU = -PdV + TdS$  を代入すると

$$dF = -PdV - SdT$$

したがって等温可逆過程  $dT = 0$  を考えることで

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.$$

つまりヘルムホルツの自由エネルギーの温度を固定した体積偏微分は圧力に一致する。これは  $F$  の形を知っていれば状態方程式が導けることを示す。

**$F$  の具体形** 1mol の理想気体では

$$F = C_V T - T(C_V \log T + R \log V + c_1) + c_2$$

ここで  $c_1, c_2$  は定数である。

**問** 上式について  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  を計算して，確かに理想気体の状態方程式が得られることを確かめよ。

## 9-2 ギブスの自由エネルギー

**$T, P$ が固定された過程** ヘルムホルツの自由エネルギー  $T, V$  を固定した系の安定性を記述.

ギブス自由エネルギー： $T, P$  を固定した系の安定性.

**定義**

$$\begin{aligned} G &\equiv F + PV \\ &= U - TS + PV \end{aligned}$$

定温定圧の条件下で系が状態 A(体積  $V(A)$ ) から B(体積  $V(B)$ ) に変化. その際なす仕事は  $PV(B) - PV(A)$ . これに対して

$$PV(B) - PV(A) \leq -\{F(B) - F(A)\}$$

ここで

$$G \equiv F + PV = U - TS + PV$$

と置くと, 定温定圧過程で成立する不等式は

$$G(B) \leq G(A).$$

すなわち  $T, P$  の固定された系では,  $G$  が最小値をとっていればその状態は安定平衡状態である.

$G$  は等圧熱力学ポテンシャルとも呼ばれる.

**微分式** 微小可逆変化における  $G$  の変化は

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

熱力学第一法則を用いて  $dU$  を消去すると

$$dG = -SdT + VdP.$$

よって等温変化  $dT = 0$  を考えると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

同様に等圧変化  $dP = 0$  を考えると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

## 付: エントロピー増大則の証明についてのコメント

**定理 (復習)** 系  $S$  の状態  $A, B$  のエントロピーをそれぞれ  $S(A), S(B)$  とする. ある過程 (可逆でも不可逆でもよい) により系  $S$  を  $A$  から  $B$  まで変化させたとき,

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立. ここで積分は過程に沿って行う. 等号は過程が可逆な場合に成立.

**証明 (復習)** 過程 I に沿って系を  $A$  から  $B$  に変化させ, 次に可逆過程 II に沿って  $B$  から  $A$  に戻る循環過程を考える. クラウジウスの不等式により

$$\oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

左辺は

$$\begin{aligned} \oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_I \\ &= \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + S(A) - S(B) \end{aligned}$$

移項して

$$S(B) - S(A) \geq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I$$

**まちがった論法: エントロピー不変の定理** 過程 I が可逆で過程 II が不可逆とすると

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I = S(B) - S(A)$$

$$\left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} = - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$$

だから

$$S(B) - S(A) \leq \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$$

これは定理と不等号の向きが違う. 両立するには  $S(A) = S(B)$ . つまりエントロピー変化なし.

この論理は一見もつともらしいが, 実は間違いが含まれている.

**間違いのありか** 間違いは

$$\left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} = - \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$$

「まちがった論法」で過程 II は不可逆と仮定したので, 逆行過程は不可能. 逆行もどきの過程は考えられるが, その際  $dQ_{B \rightarrow A} = -dQ_{A \rightarrow B}$  が満たされる保証はない.

## 10. 相平衡の熱力学

### 10-1 相

**定義** 物質系の一様な部分を相と呼ぶ.

代表例：一様な気体，液体，固体.

注：各相は複数の成分からなってもよい (混合気体, 溶液, 固溶体)

**相平衡** 異なる相が熱的，機械的に接しており，かつ質量の交換も許されている条件下で平衡状態にあるとき，これらの相は相平衡にあるという.

相平衡の例

- 水と水蒸気あるいは氷
- 食塩とその飽和水溶液
- 混ざり合わない2種の液体
- 複数種の鉱物からなる岩石
- …

**相転移** 物質が異なる相に変化すること.

### 10-2 相平衡の条件

**機械的平衡の条件** 圧力が等しい.

さもないと自発的に仕事が生じてしまう.

**熱的平衡の条件** 温度が等しい.

さもないと自発的に熱移動が生じてしまう.

**質量的平衡の条件** 化学ポテンシャルが等しい.

系の温度  $T$ ,  $P$  が与えられているとき，系の安定平衡状態 = ギブス自由エネルギー最小の状態. 相 1, 2 がそれぞれ  $c$  種の独立成分からできているとして,

- 相 1 に含まれる成分  $i$  のモル数を  $n_{i,1}$  ( $i = 1, \dots, c$ )
- 相 2 に含まれる成分  $i$  のモル数を  $n_{i,2}$  ( $i = 1, \dots, c$ )

と書くことにする.

両相の全ギブス自由エネルギー  $G$  はそれぞれの相のギブス自由エネルギーの和に等しく

$$G = G_1 + G_2.$$

$G_1, G_2$  は  $T, P$  および含まれている各成分のモル数の関数.

相 2 から 1 へ成分  $i$  が微量  $\delta n_i$  モル移動し他の成分は影響を受けない過程を考えると,

$$\delta G = \delta G_1 + \delta G_2 = \frac{\partial G_1}{\partial n_{i,1}} \delta n_i + \frac{\partial G_2}{\partial n_{i,2}} (-\delta n_i).$$

相平衡状態では  $G$  は最小値をとるので

$$\delta G = 0$$

よって

$$\frac{\partial G_1}{\partial n_{i,1}} = \frac{\partial G_2}{\partial n_{i,2}} \quad (i = 1, \dots, c).$$

これが質量的平衡の条件.  $G_j$  の  $n_{i,j}$  偏微分を成分  $i$  の相  $j$  における化学ポテンシャルと呼ぶ.

### 10-3 化学ポテンシャル

**定義**  $c$  種の成分 (各成分のモル数  $n_i$ ) からなる相のギブス自由エネルギーを

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_c)$$

とする.

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}$$

を成分  $i$  の化学ポテンシャルとよぶ.

**公式** 成分  $i$  の化学ポテンシャルは成分  $i$  の単位モル数当たりのギブス自由エネルギーとみなせる. 実際公式

$$G = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i$$

が成立.

**証明**  $G$  は示量性変数なので

$$G(T, P, kn_1, \dots, kn_c) = kG(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

両辺  $k$  で微分すると

$$\frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_1} \frac{\partial kn_1}{\partial k} + \dots + \frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_c} \frac{\partial kn_c}{\partial k} = G(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

変形して

$$\frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_1} n_1 + \dots + \frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_c} n_c = G(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

この式は任意の  $k$  について成立.  $k = 1$  とおけば

$$\sum_{i=1}^c n_i \mu_i = G(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

問  $f = f(y_1, \dots, y_c)$ ,  $y_i = y_i(x)$  ( $i = 1, \dots, c$ ) のとき,

$$\frac{df}{dx} = \sum_{i=1}^c \frac{\partial f}{\partial y_i} \frac{dy_i}{dx}$$

を証明しなさい.

## 10-4 クラウジウス・クラペイロンの式

**単成分の二相平衡** 水と水蒸気, 水と氷の相平衡はそれぞれ単成分の二相平衡の例.

相 1, 2 の 1mol あたりの内部エネルギー, エントロピー, 体積<sup>11</sup>をそれぞれ  $u_1, u_2, s_1, s_2, v_1, v_2$ .

平衡条件 = 各相での化学ポテンシャル (1mol あたりのギブス自由エネルギー) が等しい

$$u_1 + Pv_1 - Ts_1 = u_2 + Pv_2 - Ts_2.$$

変形して

$$(u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1) - T(s_2 - s_1) = 0. \quad (1)$$

これは相平衡が成立するときの温度と圧力の関係 (相 1, 2 の共存曲線) を表す. この式は 1mol の物質が等温等圧条件下で相 1 → 2 に変化するとき成立する熱力学第一法則から導くこともできる.

### 共存曲線の勾配を与える公式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_2 - h_1}{T(v_2 - v_1)} = \frac{\text{1mol あたりの転移熱}}{T \times \text{体積変化}}.$$

この式を **クラウジウス・クラペイロンの式**, あるいは単に **クラペイロンの式** と呼ぶ. ここで  $h_i$  は比エンタルピー (熱関数) で  $h_i \equiv u_i + Pv_i$ .

**導出** 相平衡の条件式を温度微分

$$\frac{d}{dT}(u_2 - u_1) + \frac{dP}{dT}(v_2 - v_1) + P \frac{d}{dT}(v_2 - v_1) - (s_2 - s_1) - T \frac{d}{dT}(s_2 - s_1) = 0.$$

ここで第一法則から

$$T \frac{ds}{dT} - P \frac{dv}{dT} = \frac{du}{dT}.$$

<sup>11</sup>それぞれ (モル) 比内部エネルギー, (モル) 比エントロピー, (モル) 比体積と呼ぶ

結局

$$\frac{dP}{dT}(v_2 - v_1) - (s_2 - s_1) = 0$$

変形して

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\text{1mol あたりの相転移にともなうエントロピー変化}}{\text{体積変化}}.$$

式(1)より

$$u_2 - u_1 = -P(v_2 - v_1) + T(s_2 - s_1).$$

ゆえに

$$s_2 - s_1 = \frac{u_2 + Pv_2 - (u_1 + Pv_1)}{T} = \frac{h_2 - h_1}{T}.$$

**問** 相1として氷，相2として水あるいは水蒸気を考えたとき，共存曲線の  $dP/dT$  の符号の正負と，加圧したときに氷の融点は上がるか下がるか調べなさい。

# 11. 多成分系

## 11-1 成分

**定義** 混合物に含まれる各物質

各物質とは

- 日常の化学の世界：単体ないし化合物
- 超高層大気，星間物質：イオン，電子（プラズマ）
- 高エネルギーの世界：素粒子

## 11-2 混合のエントロピー

**2成分理想気体** 2成分 A, B からなる気体. 混合前も後も共に理想気体の法則に従うとする.

- 内部エネルギーは各気体成分の内部エネルギーの和に等しい.
- 気体 A, B のモル数をそれぞれ  $n_A, n_B$ . 混合気体の圧力を  $P$  とする. このとき気体 A, B の分圧  $p_A, p_B$  はそれぞれ

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P, \quad p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} P$$

**エントロピーの計算：半透膜法** 図のように組み合わせた2重シンリンダーを考える. 左シンリンダーには気体 B のみ透過できる半透膜, 右シンリンダーには気体 A のみ透過できる半透膜を取り付けておく. 最初2重シンリンダーを完全に重ねた空間に混合気体をいれる (体積  $V$ , 温度  $T$ ).

右シンリンダーを可逆的にゆっくり引く. このとき右シンリンダーには気体 B の分圧しか作用しない. よってこの操作での仕事はゼロ. 外からの熱の出入りもなければ内部エネルギー変化はなく, 温度も不変. またエントロピーも不変.

単成分  $n$  mol の理想気体が体積  $V$ , 温度  $T$  を持つときのエントロピーは

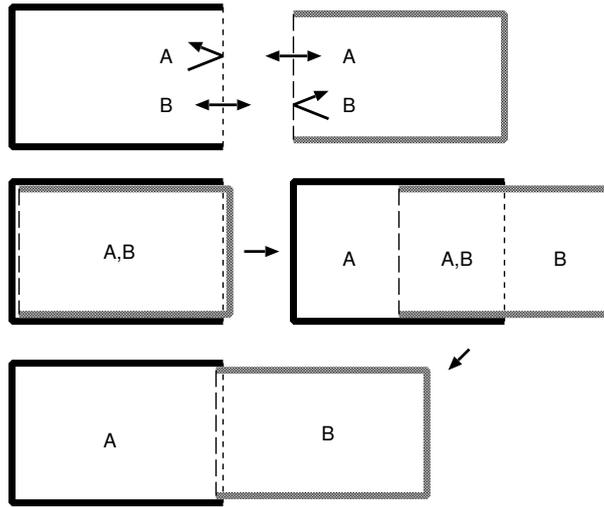
$$S_{\text{単}} = n(C_V \log T + R \log V + a) = n(C_P \log T - R \log P + a')$$

よって混合気体のエントロピーは

$$S = \underbrace{n_A(C_{VA} \log T + R \log V + a_A)}_{\text{気体 A}} + \underbrace{n_B(C_{VB} \log T + R \log V + a_B)}_{\text{気体 B}} \quad (1)$$

または

$$S = n_A(C_{PA} \log T - R \log p_A + a'_A) + n_B(C_{PB} \log T - R \log p_B + a'_B) \quad (2)$$



**混合によるエントロピー増加** 体積  $V$  を  $n_A : n_B$  に仕切り, それぞれに温度  $T$  の気体 A, B を入れる. この時の系全体のエントロピーは

$$S_{\text{混合前}} = n_A \left[ C_{VA} \log T + R \log \left( \frac{n_A}{n_A + n_B} V \right) + a_A \right] + n_B \left[ C_{VB} \log T + R \log \left( \frac{n_B}{n_A + n_B} V \right) + a_B \right]$$

仕切りを取り除いて十分な時間が経過したのちのエントロピーは (1) 式. 差をとると

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= (n_A + n_B) R \log V - \left[ n_A R \log \left( \frac{n_A}{n_A + n_B} V \right) + n_B R \log \left( \frac{n_B}{n_A + n_B} V \right) \right] \\ &= -n_A R \log \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \log \frac{n_B}{n_A + n_B} \\ &= -n_A R \log x_A - n_B R \log x_B \\ &> 0 \end{aligned}$$

ここで  $x_{A,B} \equiv n_{A,B} / (n_A + n_B)$ . モル分率を表す.

$\Delta S_{\text{mix}}$  を **混合のエントロピー** とよぶ. 混合過程 (不可逆過程) による増分を表す.

**c 成分の場合のエントロピー** 式 (1) は各成分がそれのみで体積  $V$  を占めていた場合のエントロピーの和になっている. よって  $c$  成分の場合にはこれを拡張して

$$S = \sum_{i=1}^c n_i (C_{Vi} \log T + R \log V + a_i) = \sum_{i=1}^c n_i (C_{Pi} \log T - R \log p_i + a'_i).$$

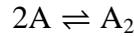
ただし

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} P = x_i P$$

ここで  $x_i$  は成分  $i$  のモル分率.

### 11-3 質量作用の法則

2成分系 単原子分子 A とそれが結合した 2 原子分子 A<sub>2</sub> を成分に持つ系を考える.



系に含まれる A, A<sub>2</sub> の mol 数をそれぞれ n<sub>A</sub>, n<sub>A<sub>2</sub></sub> とすると系のギブス自由エネルギー G は

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS \\ &= H - TS \\ &= n_A \left[ h_A - T(C_{PA} \log T - R \log p_A + a'_A) \right] + \\ &\quad n_{A_2} \left[ h_{A_2} - T(C_{PA_2} \log T - R \log p_{A_2} + a'_{A_2}) \right] \\ &= n_A \mu_A + n_{A_2} \mu_{A_2} \end{aligned}$$

ここで μ<sub>A, A<sub>2</sub></sub> は A と A<sub>2</sub> の化学ポテンシャル.

反応の進行を表す数として ξ<sup>12</sup> を導入 (反応座標). 反応が右にすすみ A<sub>2</sub> が ξ mol 増加するとき, A のそれは 2ξ mol 減少するものとして定義.

反応の平衡状態 (化学平衡) を考える. T, P が与えられている時には平衡状態では G は最小値を取る. 反応が微小量 δξ すすむ時の G の変化 δG は

$$\begin{aligned} \delta G &= \frac{\partial G}{\partial n_A} \frac{dn_A}{d\xi} \delta\xi + \frac{\partial G}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{d\xi} \delta\xi \\ &= (-2\mu_A + \mu_{A_2}) \delta\xi = 0 \end{aligned}$$

よって化学平衡の条件は

$$-2\mu_A + \mu_{A_2} = 0$$

となる.

#### 分圧に対してなりたつ式

$$-2 \underbrace{\left[ h_A - T(C_{PA} \log T - R \log p_A + a'_A) \right]}_{\mu_A} + \underbrace{\left[ h_{A_2} - T(C_{PA_2} \log T - R \log p_{A_2} + a'_{A_2}) \right]}_{\mu_{A_2}} = 0$$

ゆえに

$$\log \frac{p_{A_2}}{p_A^2} = \frac{- \left\{ \left[ h_{A_2} - T(C_{PA_2} \log T + a'_{A_2}) \right] - 2 \left[ h_A - T(C_{PA} \log T + a'_A) \right] \right\}}{RT}$$

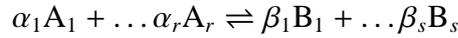
したがって K(T) = e<sup>上式右辺</sup> とすれば

$$\frac{p_{A_2}}{p_A^2} = K(T)$$

<sup>12</sup>グザイまたはクシーと発音する

と書ける。  $K$  は温度にしか依存しない点が重要<sup>13</sup>。これを**平衡定数**とよぶ。これは質量作用の法則の一例。

**一般化**  $r + s$  成分 ( $A_1, \dots, A_r, B_1, \dots, B_s$ ) の混合理想気体において反応式が



と書かれている。この反応の質量作用の法則は

$$\frac{\prod_{i=1}^s p_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r p_{A_j}^{\alpha_j}} = K(T),$$

ここで

$$K(T) = \exp \left[ -\frac{1}{RT} \left\{ \sum_{i=1}^s \beta_i \left[ h_{B_i} - T(C_{PB_i} \log T + a'_{B_i}) \right] - \sum_{j=1}^r \alpha_j \left[ h_{A_j} - T(C_{PA_j} \log T + a'_{A_j}) \right] \right\} \right]. \quad (3)$$

これがこの反応の**平衡定数**である。

右辺の  $-1/RT\{\dots\}$  の  $\{\}$  内は、各成分の単位圧力下での化学ポテンシャルに、反応の化学量論係数(反応式左辺にある係数にはマイナスを付ける)を乗じて全体の和をとったものであり、これを**反応の標準自由エネルギー変化**と呼ぶ。

**問** (3) 式を導きなさい。

<sup>13</sup>一見エンタルピーが圧力を含みそうだが、状態方程式を使うと圧力と体積の積は温度で書けることに注意

## 11-4 ル=シャトリエの原理

**表現** 熱力学的な系の外部条件が変化すると、系の平衡は外部条件の変化を打ち消す方向に動く。

**全圧変化**  $p_z = x_z P$  を平衡式に代入

$$\frac{\prod_{i=1}^p p_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r p_{A_j}^{\alpha_j}} = \frac{\prod_{i=1}^p x_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r x_{A_j}^{\alpha_j}} P^{\sum_j \beta_j - \sum_i \alpha_i} = K(T)$$

$P$  が変化しても平衡定数は一定。  $P$  を増加させた場合  $\sum_j \beta_j - \sum_i \alpha_i < 0$  のときは

$$\frac{\prod_{i=1}^p x_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r x_{A_j}^{\alpha_j}}$$

が増すように平衡が移動。 反応は右に進む。 これは分子数が減少する方向であり、確かに圧力増加を打ち消す変化。

**問**  $\sum_j \beta_j - \sum_i \alpha_i \geq 0$  の場合はどうなるか。

**温度変化**  $\Delta G^\circ > 0$  とする。 この場合温度を上昇させると平衡定数は大きくなる。 よって反応は右に進行する。

$\Delta G^\circ > 0$  は、順反応の生成物 (反応式右辺の物質) が材料 (左辺の物質) に比べて単位圧力下でより高いエネルギーを持つことを意味する。 つまりこの場合、順反応は**吸熱反応**。 したがって反応が右に進むことは、温度上昇を打ち消す変化になっている。

**問**  $\Delta G^\circ \leq 0$  の場合はどうなるか。

**問** 温度圧力を固定し、ある 1 成分を系に追加した場合平衡はどう移動するか。

## 12. 相律

### 12-1 系の自由度

**定義** 系の示強性の状態量(温度, 圧力, 各成分の各相におけるモル分率)を定める必要最小限の示強変数の個数を系の**自由度**という.

**簡単な場合** いくつか簡単な系で考察.

- 単成分 1 相系: 自由度は 2. 必要な変数は温度と圧力.
- 2 成分 1 相系: もしも成分間の反応がなければ<sup>14</sup>.

### 12-2 一般の場合

**問題定式化** 系が  $f$  個の相と  $c$  個の成分からなるとする.  $x_i^\phi$  を相  $\phi$  における成分  $i$  のモル数とする. このとき

$$T, P, x_1^1, \dots, x_c^f$$

の合計  $2 + cf$  個の示強変数が決まれば系の状態は完全に決まる. このうち独立な変数の個数, すなわち系の自由度はいくつか.

**変数間の関係式**  $2 + cf$  から変数間に成り立つ独立な関係式の本数を引いたものが独立な変数の個数.

- 各相のモル分率の総和の式 ( $f$  本)

$$x_1^\phi + \dots + x_n^\phi = 1$$

- 各成分の相平衡の式 ( $c(f - 1)$  本)

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^f$$

- 各相での化学平衡の式 ( $r$  本 = 独立な化学反応式の数)

**相律** 独立な変数の個数  $w$  は

$$w = 2 + cf - (f + c(f - 1) + r) = 2 + (c - r) - f.$$

これをギブスの相律とよぶ.

**独立成分**  $c$  個の成分のうち反応式の本数を差し引いた  $c - r$  個の成分. 独立成分数を  $n$  とおくと相律は

$$w = 2 + n - f$$

と書ける.

---

<sup>14</sup>一方のモル分率を与えればもう一方の値は自動的に決ってしまうことに注意

## 12-3 適用例

### 1 成分系 の場合

- 1 相： $w = 2$   $T - P$  図の面内
- 2 相： $w = 1$   $T - P$  図の線上
- 3 相： $w = 0$   $T - P$  図の一点 (3 重点)

これは異なる 4 相以上が共存することはあり得ないことも示している<sup>15</sup>。

### 2 成分系 (反応なし) の場合

- 1 相： $w = 3$
- 2 相： $w = 2$  例えば氷と食塩水 (成分 =  $\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$ ) の場合, 温度と圧力を指定すると, 共存する食塩水濃度は決まってしまう。
- 3 相： $w = 1$  氷, 食塩, 食塩水. 温度か圧力を定めると他の示強変数 (食塩水濃度など) は全て決まる。
- 4 相： $w = 0$  氷, 食塩, 食塩水, 水蒸気. 同時に存在できる温度圧力は一点しかない。

---

<sup>15</sup>純物質がとり得る相の種類そのものは 3 つ以上のことが多い。これは固体が異なる結晶構造をとる (これを多形という) ためである