

熱力学
(2013年度)

慶應義塾大学 理工学部 齋藤幸夫

平成25年9月

目次

第1章 熱力学の基礎概念	1
1.1 熱力学とは	1
1.2 熱力学第ゼロ法則：熱平衡	2
1.3 理想気体	3
1.4 状態変数	4
第2章 熱力学第一法則	6
2.1 状態変化：過程	6
2.2 気体に対して外力のする仕事	7
2.3 熱力学第一法則	9
2.4 熱容量と比熱	11
2.5 理想気体の内部エネルギー	13
2.6 エンタルピー、ジュール・トムソン過程	17
第3章 熱力学第二法則	18
3.1 熱機関	18
3.2 熱力学第二法則	19
3.3 可逆熱機関	21
3.4 カルノー・サイクル	23
3.5 不可逆な熱機関	24
第4章 エントロピーと熱力学第三法則	27
4.1 エントロピー	27
4.2 不可逆過程とエントロピー	28
4.3 エントロピーと最大仕事	31
4.4 理想気体のエントロピー	32
4.5 理想気体の混合エントロピー	33
4.6 熱力学第三法則	36
4.7 ボルツマンの関係式	36
4.8 演習問題	37

4.8.1	絶対零度には到達不可能	37
第5章	熱力学関数 (熱力学ポテンシャル)	39
5.1	熱平衡条件と自由エネルギー	39
5.2	自然な変数; 熱力学の関係式	41
5.3	ジュール・トムソン効果、断熱膨張	47
5.4	付録: 偏微分の復習	49
5.5	演習問題	50
5.5.1	熱膨張率	50
5.5.2	磁性体の自由エネルギー	51
第6章	相転移	52
6.1	相	52
6.2	潜熱と相転移の次数	53
6.3	クラペイロン・クラウジウスの関係: 共存線の傾き	54
6.4	ファン・デル・ワールス状態方程式	55
6.5	相分離、二相共存	59
第7章	開いた系	63
7.1	化学ポテンシャル	63
7.2	化学ポテンシャルの意味、ギブス・デューエムの関係式	64
7.3	開いた系の熱力学ポテンシャル: Ω	65
7.4	多成分系	66
7.5	化学ポテンシャルと物の流れ	67
7.6	化学ポテンシャルと相変化	68
7.7	相律	68
7.8	二成分系	70
7.9	化学平衡	71
7.10	演習問題	74
7.10.1	多成分系でのギブス・デューエムの関係式	74
7.10.2	モルあたりのギブス自由エネルギー	75
7.10.3	二成分の二相平衡	75
7.10.4	凝固点降下	76
7.10.5	化学ポテンシャルとモル数	78
7.10.6	メカノ・ケミカル・エンジン	79

第 8 章 磁性体の熱力学	81
8.1 磁気的な仕事と磁性体の内部エネルギー	81
8.2 磁性体の自由エネルギー	82
8.3 常磁性体	83
8.4 強磁性体	84
第 9 章 輸送現象の熱力学	86
9.1 孤立系	86
9.2 不均一系の熱力学	86
9.3 熱伝導	87
9.4 物質拡散	90
9.5 電気伝導、オームの法則	92
9.6 多自由度の緩和	93
9.7 熱と物質の移動	94
9.8 熱電効果	96
9.9 熱伝導度再訪	97
9.10 ゼーベック係数：エントロピーの流れ	97
9.11 トムソン効果	98
9.12 ペルティエ効果	99
9.13 ゼーベック効果	100
9.14 演習問題	101
9.14.1 熱拡散：ソーレ効果	101

第1章 熱力学の基礎概念

1.1 熱力学とは

自然現象を記述し、理解しようとするのが「物理学」である。その中で、りんごが木から落ちるのを理解し、月が地球の周りを回り、地球が太陽の周りを回るのと同じ法則にしたがっていることを教えるのが「力学」である。冬に扉を開けるとときピリッと火花が飛び、電気回路を流れるものと共通点があることを教えるのが「電磁気学」である。けれど、力学や電磁気学では暑さ寒さの記述はできない。固体を熱すれば融けて液体になり、更に熱すれば蒸発して気体となるというような熱に関する事柄を扱うのが「熱学」である。また、気体を熱すれば膨張し、そのとき仕事をすることから力学と結びつき、「熱力学」となった。

熱力学の対象とするものは、気体をはじめ、一定の量（かさ）を持つ、巨視的な広がりを持ったものである。それは空気や水蒸気のような気体のこともあれば、水でも良いし、磁性体のこともあれば、誘電体、金属など様々な巨視的物質である。その巨視的な物質が温度や熱に関連して示す物理現象を観察して、三つ（または四つ）の基本法則にまとめ上げられたのが熱力学である。これはさまざまな熱現象のデータを整理統合してまとめられた経験則であり、現象論の極みといえる。

一方、巨視的物質は原子、分子という微視的な要素が多数集まったものであり、それら一つ一つの要素は量子力学（または古典力学）に従って運動している。微視的な力学に基づいて巨視的な熱力学を基礎付けることは、3年生になってから熱統計力学として学ぶ。

巨視的な物体というのは、人間もそうだし、本、携帯電話、テレビ、PC等いろいろある。けれど、それらはあまりにも複雑なので、まずは簡単なもの、単一で一様なものを対象に取り上げよう。たとえば、金属の導線であり、磁石であり、一様な液体や気体である。特に気体は理論的に扱いやすいのでこれからは主として気体を対象として説明していく。けれど、熱力学は気体、特に理想気体だけに限った学問ではないことを注意しておく。気体は、その状態を表す量（状態量）が体積 V や圧力 P など力学的にすぐ計れるものなので扱いやすいのである。一方、熱的な状態量としては温度があるが、まずこれについての考察からはじめよう。

1.2 熱力学第ゼロ法則：熱平衡

熱力学を学ぶからには、まず熱とは何かが気になるところであろう。しかし、その前に巨視的物体の状態を表す状態量として、温度を定義する必要がある。

日常的には晴れた日は暖かく、曇りや雨の日は寒いなどのように、人間の感覚で温度は判断される。しかし、個人差もあるし、同じ 20 度でも春先には暑く、晩夏から初秋には涼しく感じられるなど、時間履歴にも依存している。そこで、科学的な温度をどうやって決めるかが問題である。そのために、まず熱平衡という概念が必要となってくる。

ひとつの巨視的な系を、外界との接触をたって長い時間放置しておけば、時間的にもはや変化しない状態に落ち着くことが経験的に知られている。この状態を熱平衡状態という。外界と何の接触もない系を「孤立系」と呼び、「孤立系は充分長時間経つと熱平衡に達する」ことが経験則と言える。

次に、二つの巨視的物体 A と B を接触させるが、全体としては孤立系の場合を考える。すると、最初のうちは A や B に状態の変化が起きるだろうが、長い時間待てば二つの物体の状態は変化しなくなる。つまり物体 A と B を合わせた全体として熱平衡状態に達しているわけで、このとき、「物体 A と B とは熱平衡にある」という。この状態のまま、物体 A と B を離しても物体 A と B は熱平衡にあるといわれる。それは再び A と B を接触してももはや何の変化も起きないことが経験から分かっているからである。

さらに、「物体 A と B が熱平衡にあり、同じ状態の物体 A が別の物体 C と熱平衡にあれば、物体 B と C は熱平衡にある」ことが経験的に分かっている。つまり、物体 B と C を直接に接触させても何も変化が生じないと、過去の経験上、断言できる。上の括弧内を「熱力学第ゼロ法則」という。

このことから物体 A の状態を用いて、すべての巨視的物体の熱平衡状態を表わすことができる。つまり、物体 A を温度計として用いることができ、その状態を表す状態量を「温度」と定義できる。このように、熱力学第ゼロ法則は、「温度という状態量が定義できること、そして温度の等しい物質は熱平衡にあること」を保証している。温度計としては空気、水、アルコール、水銀などの体積の熱膨張を用いたり、白金線の電気抵抗の温度変化を用いたり、二種類の金属の熱膨張の違いを用いたり、いろいろな原理のものが可能である。

温度計には目盛りをつけなければいけない。それには基準となる点を二つ定め、その間を等間隔で分割すればよい。スウェーデン人のアンデルス・セルシウスが 1742 年に考案したのが摂氏温度 t で、1 気圧下における水の凝固点を 0°C 、沸点を 100°C として、その間を 100 等分している。（当初は凝固点を 100°C 、沸点を 0°C としていたそうである。）一方、ドイツの物理学者ガブリエル・ファーレンハイトが 1724 年に提唱したものは華氏で、氷と食塩の混合物（寒剤）によって得られる当時の最低温度を 0°F とし、人

の平熱の温度を 96°F として間を 96 等分したものといわれる。アメリカではいまだに使用されている。現在、科学的には絶対温度 $T\text{K}$ が使われており、原理的な最低温度を 0K 、水の三重点を 273.16K としている。これは摂氏温度で計った最低温度が -273.15°C であったという歴史的経緯のため、絶対温度と摂氏温度との関係を $T = t + 273.15$ とすることで 1°C の温度差と 1K の温度差は等しい間隔になっている。

1.3 理想気体

1662 年ロバート・ボイルは、温度を一定に保っておいて一定量の希薄な気体の圧力を変えたとき、気体の体積は圧力に反比例することを発表した。これをボイルの法則という。気体の体積を V 、圧力を P とすると、

$$V = \frac{\text{一定値}}{P} \quad (1.3-1)$$

となる。ただし、一定値は温度や気体の量（モル数）で異なる。また、この法則は密度が高くと、ずれが生じる。

一方、圧力が一定のとき、希薄な気体の体積は温度の一次関数として増加することを、ジャック・シャルルが発見し（1787 年）、1802 年にジョセフ・ルイ・ゲイ＝リュサックによって初めて発表された。これをシャルルの法則という。 0°C での気体の体積を V_0 とすれば、摂氏 $t^{\circ}\text{C}$ での体積は

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \quad (1.3-2)$$

となっている。これにより、 $t = -273.15^{\circ}\text{C}$ ではすべての気体の体積がゼロになってしまい、それ以下の温度は意味がなくなってしまう。そこで、この温度をゼロ点とする温度目盛りとして、絶対温度 $T = t + 273.15$ が定義されたわけである。（正しくは、気体温度。） 0°C は絶対温度で $T_0 = 273.15\text{K}$ であり、シャルルの法則は

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{一定} \quad (1.3-3)$$

と書き直せる。

ボイルとシャルルの法則を組み合わせると、希薄な気体の温度 T 、圧力 P 、体積 V の関係が導かれる。最初、 T_0, P_0, V_0 の状態にあった気体が、圧力一定 P_0 のまま、温度を T に変えると、シャルルの法則にしたがって、体積は

$$V_1 = \frac{T}{T_0} V_0 \quad (1.3-4)$$

へ変化する。次に、温度を一定 T に保って、圧力を P に変えれば、体積はボイルの法則にしたがって

$$V = \frac{P_0}{P} V_1 \quad (1.3-5)$$

となる。上の体積の値 V_1 を代入すれば、

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \text{一定} \quad (1.3-6)$$

となる。これがボイル・シャルルの法則である。ここでアボガドロの法則（同一圧力、同一温度、同一体積のすべての種類の気体には同じ数の分子が含まれるという法則で、1811年にイタリアの化学者アメデオ・アヴォガドロが提唱した仮説）で、一気圧 ($P_0 = 1.01325\text{Pa}$)、 0°C ($T_0 = 273.15\text{K}$) で一モルの気体の体積が $V_0 = 22.414\text{l/mol}$ となることを用いると、定数値は $P_0 V_0 / T_0 = R = 8.314472\text{J/K} \cdot \text{mol}$ となり、これを気体定数と呼ぶ。すなわち、希薄気体 n モルでは、状態量の間には

$$PV = nRT \quad (1.3-7)$$

という関係が成り立つ。このような、状態を表す量の間を状態方程式という。 $PV = nRT$ がいつでも成り立つような気体は現実には存在しないが、以下で熱力学を構築していくときの例として非常に有用なので、この状態方程式に従う気体は理想気体と名づけられている。実際の気体でも、状態量 P 、 V 、 T 、 n の間には関係があり、その状態方程式は一般に $f(P, V, T, n) = 0$ と書かれる。なお、アボガドロ定数 $N_A = 6.02214179(30) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ で気体定数 R を割った定数はボルツマン定数 $k_B = 1.380658(12) \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$ と呼ばれる。

1.4 状態変数

気体の状態を表す状態量には、圧力、体積、温度、モル数など、その他にも多数考えられるけれど、すべてが必要というわけではない。たとえば理想気体ではボイルシャルルの状態方程式があるため、3つの状態量の値が分かれば4つ目は計算で導き出せる。一般的な実在気体でも、状態方程式があるので、3個の状態量があれば気体の状態を記述するのに十分である。そこで、系の状態を記述するのに必要かつ十分な数の状態量の組を、状態変数という。どの状態量を状態変数として選ぶかは、考える物理的過程によって最適なものがある。それについては後ほど詳しく述べることになる。

系の熱平衡状態が状態変数を用いて指定できるということは、それを図示できるということでもある。例えば、気体の状態変数として、モル数 n 、体積 V 、圧力 P を採ってみ

よう。モル数は一定だとすれば、この気体の熱平衡状態は P と V を変数とする状態空間中の一点として表されることになる。勿論、温度と体積を変数とする状態空間や、温度と圧力を変数とする状態空間を考えても良い。

状態量にはその性質が異なる二組がある。体積やモル数は二つ足し合わせることが可能である。たとえば、体積 V_1 と体積 V_2 を足し合わせれば、合わせた系の体積は $V_1 + V_2$ となる。このように量的な性質を持つ状態量を示量性な状態量と言う。一方、温度や圧力は足し合わせることに意味がない。たとえば、 20°C の系と 80°C の系を足し合わせたからといって、合わせた系が 100°C になるわけではない。この量は強さを表しているので、示強性の状態量と呼ばれる。実は、熱力学では示量性の状態量と示強性の状態量が一組の対になっていることが後ほど示される。

第2章 熱力学第一法則

2.1 状態変化：過程

前の章では巨視的な系の、一様で時間変化もない平衡状態を記述する状態量について学んだ。しかし、熱力学は歴史的には、人や動物が仕事をするのではなく、もっと楽に力学的な仕事を取り出したいという考えから、18世紀後半から19世紀にかけて発達したものである。つまり、熱から仕事を取り出したいという目的で発達したものである。そのためには巨視的(非生物的)物体に何らかの変化を与えて、そのときにどのくらい仕事を取り出せるかを考える。ここでは物体としては、箱の中の気体が最も考えやすく、扱いやすい。気体の状態変化を考えると、変化の前と変化後は熱平衡状態にあるものとする。つまり、変化前と変化後の状態は状態空間中の点として表示される。しかし、一般的には変化の途中で系が熱平衡にあるとは限らないので、いつでも変化の過程を状態図中に書き込むことはできるとは限らない。

変化の途中経過を状態図中に書き込めるということは、途中が熱平衡状態にあるということである。つまり、どのように温度や圧力変化が起きているかを知るには、温度や圧力が定義できるように、系が一様で巨視的に変化の無い熱平衡状態になければならないのである。そのように、系が変化していてもわれわれの巨視的時間で見ればほぼ熱平衡が保たれながら起きるような変化を、「準静的」過程という。(静的というと、完全に変化しなくなってしまうので、準の接頭辞がついている。)熱平衡と変化とは矛盾しているようであるけれど、系が外界の環境の変化に適応するための緩和時間 τ_r より、外界の環境の変化する時間 τ_e が長くて($\tau_e \gg \tau_r$)、外界の変化がゆっくり起きれば十分両立するといえる。このような準静的過程の場合は、系の変化途中の状態を状態図中に書き込むことができる。

一方、途中で平衡状態が壊れてしまうほどすばやく変化が起きることもある。一定温度にあった気体の入った箱を、突然冷たい床の上に置いたときなどは箱の中では温度勾配ができて一様ではなくなり、熱平衡状態は壊れてしまう。けれども、十分長く待っていれば、再び一様で温度の定義できる熱平衡状態に戻るであろう。このような変化を「非準静的」過程という。このような非準静的過程では、最初と最後の状態を状態図中に書き込むことはできても、変化の途中の状態を書き記すことはできない。

上では状態変化の速さに着目した過程の名前付けを議論したけれど、その他いろいろな

側面に着目して、状態変化の過程を分類することが考えられる。たとえば、温度を一定に保ったまま系の状態を変化させれば「等温過程」であり、熱の出入りがないような変化は「断熱過程」と呼ばれる。体積一定なら「定積過程」、圧力一定なら「定圧過程」である。これらの過程は、準静的にも行えるし、非準静的にも実現できる。

2.2 気体に対して外力のする仕事

気体の入っている箱のひとつの壁が自由に動けるとする。つまり、この壁がピストンになっている。一般に、気体は外に広がろうとしているので、外から何かを押していなければピストンの壁は吹き飛んでしまう。面積 S のピストンを外で抑えている外力が F_e のとき、ピストンには単位面積当たり $P_e = F_e/S$ という外圧がかかっている。このピストンが微小変位 dx だけ外力 F_e の方向に動いたとする。 $dx > 0$ ならば気体の体積は $dV = -Sdx$ だけ縮む。このとき、外力は気体に対して

$$d'W = F_e dx = P_e S dx = -P_e dV \quad (2.2-1)$$

の微小仕事をしたことになる。体積が縮む ($dV < 0$) ときは、外力が気体に対し正の仕事をし、体積が膨張する時 ($dV > 0$) には気体が外力に対して正の仕事をしたことになる。このような体積変化による仕事を「体積仕事」と呼ぶことがある。すると、定積過程では気体は外界から体積仕事をされないといえる。また微小仕事にダッシュが付いているのは、仕事が状態量でないため、これについては後ほどの例題 6 で検討する。

さて、もし体積変化が準静的に起こっていれば、気体の圧力はいつも定義でき、しかも気体の圧力の大きさ P は外圧 P_e と等しい。そこで、準静的な微小体積変化に伴い外界が系にした微小仕事は

$$d'W = -PdV \quad (2.2-2)$$

と書かれる。有限の体積変化が起きるときには、上の微小仕事の式を積分すれば全仕事が計算できる。

例題 1 : 準静的定圧膨張過程で理想気体に対してする仕事

外界の圧力を一定に保って、理想気体の体積を V_1 から $V_2 (> V_1)$ に準静的に膨張させる。このとき、外界が気体に対してした仕事を求めよ。

答え

準静的な膨張なので、気体の圧力 P は外界の圧力と同じく一定である。微小変化とする微小仕事 $-PdV$ で P は一定なので、積分の際には外にくくり出せて、 $W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV =$

$-P(V_2 - V_1)$ となる。この過程で、温度は変化している。理想気体の最初の温度が $T_1 = PV_1/nR$ であれば、最後の温度は $T_2 = PV_2/nR (> T_1)$ と高くなっている。つまり、気体は加熱されて膨張している。

例題 2： 準静的等温膨張過程で理想気体に対してする仕事

n モルの理想気体をピストン付きの箱に入れ、(熱源と接触させて) 温度 T を一定に保ったまま、体積を V_1 から $V_2 (> V_1)$ に膨張させる。このとき、外界が気体に対してした仕事を求めよ。

答え

体積が増えたのは外界の圧力 P_e がゆっくり減ったためである。準静的過程なので、気体の圧力 P は外界の圧力 P_e に等しくなるように変わっている。温度 T は一定なので、理想気体の状態方程式を用いて気体の圧力は $P = nRT/V$ と体積に反比例する。これを用いると、微小体積変化でする微小仕事は、

$$d'W = -PdV = -nRT \frac{dV}{V} \quad (2.2-3)$$

となる。ここで体積積分を実行すると、全仕事が

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln(V_2/V_1) \quad (2.2-4)$$

と計算される。

例題 3： 仕事の経路依存性

状態変化に伴う仕事の総量は状態の変化のさせ方、つまり経路によることがあるという例を考えてみよう。 n モルの理想気体を温度 T 、圧力 P_0 、体積 V_0 の初期状態から温度 T 、圧力 P 、体積 V の最終状態へ変化するのに、以下の二つの経路を考える。

(i) 準静的等温膨張と

(ii) 準静的な定圧 P_0 での膨張 $V_0 \rightarrow V$ のあと、定積 V で減圧 $P_0 \rightarrow P$ する。

それぞれの過程に対し、外界が気体にした仕事を求めなさい。

答え

(i) 上の例題 2 より、 $W_i = -nRT \ln(V/V_0)$

(ii) 定圧 P_0 での膨張に伴う仕事は、上の例題 1 より $W_{ii} = -P_0(V - V_0)$ 。一方、定積過程では仕事はしない。したがって、 $P_0 = nRT/V_0$ を用いると、 $W_{ii} = -nRT(V/V_0 - 1)$ となって、 W_i と異なる。 $(W_i$ より小さい。)

W_i と W_{ii} の差は、図の経路 (i) と (ii) で囲まれた部分の面積にマイナス符号をつけたものになる。

このように同じ状態から出発して同じ最終状態にたどり着いても、仕事の総量は途中の経路によって異なるため、最初と最後の状態を表す状態量だけの関数の差として書くことができない。このことを「仕事は状態量でない」という。

例題 4： 断熱自由膨張

断熱壁に囲まれた体積 V の箱の中に仕切り板が入っていて、体積を V_1 と $V - V_1$ に分けている。最初、体積 V_1 の領域に n モルの理想気体が入っていて、その温度が T であった。別の領域は真空中で、圧力はゼロであった。

間の仕切り板を開けたとき、理想気体は箱全体に自由に膨張する。この膨張の際に理想気体にされる仕事がゼロであることを示せ。例題 1、2 との違いに注目しよう。

答え

理想気体が膨張する側はもともと真空中で、圧力はなかった： $P_e = 0$ 。つまり気体の圧力と外圧とは異なっている。このとき、理想気体が真空中に広がっても、外界は仕事をしない： $W = - \int_{V_1}^V P_e dV = 0$ 。

例題 5： 断熱定積過程

断熱壁で囲まれた箱の中に理想気体が入っている。この箱の中には羽根車が設置されていて、錘の落下で軸が回転できるようになっている。質量 m の錘が高さ h 落下したときに、羽根車が回り、やがて気体の抵抗で止まる。このとき、気体に対してした仕事はどれだけか求めよ。ただし、羽根車の軸などに摩擦はないものとする。

答え

体積変化がないので、気体になされた仕事は体積仕事 $-PdV$ の形ではない。重力が錘に対してした仕事は $mg \times h$ であり、これが羽根車を回した。羽根車の回転エネルギーは気体による抵抗ですべて気体に移動し、したがって気体のされた仕事は、 $W = mgh$ である。(実際には、ジュールにより液体で実験された。)

例題 6： 準静的断熱膨張または圧縮過程

n モルの理想気体を断熱壁で囲まれた箱に入れたところ、最初の温度、圧力、体積は T_0 , P_0 , V_0 であった。ひとつの壁は動けるピストンであり、外界の圧力をゆっくり準静的に変えたところ、温度、体積が変化して、最終的に温度、圧力、体積が T , P , V となった。また、圧力と体積の関係は図のようになった。このとき外界が気体に対してした仕事 W を幾何学的に求めなさい。

答え

仕事は $W = - \int_{V_0}^V PdV$ で与えられるから、図の斜線部の面積にマイナス符号をつけたものである。

2.3 熱力学第一法則

系が、ある状態から別の状態へ断熱過程で変化するとき、前節で見たように例題 3,4,5 の過程を組み合わせると、色々な途中の状態を経ることが可能である。しかし、多くの

経験から、断熱過程で外界が系へする仕事は、変化の途中の経路によらないことが分かった。これを熱力学第一法則という。つまり、「状態 A から別の状態 B へ断熱変化でいくときには、仕事の量 $W_{A \rightarrow B}$ は途中の経路に依らない値をとる。」ではその値は何に依るのかといえば、最初と最後の状態 A, B にだけである。

では状態 A から B に断熱過程で行き、さらに状態 C に断熱過程で行くときの仕事について考えよう。A から B に行くときの仕事は $W_{A \rightarrow B}$ であり、B から C に行くときは $W_{B \rightarrow C}$ であるけれど、全体を見れば A から C に断熱的に変化しているので全体の仕事は $W_{A \rightarrow C}$ のはずである。仕事は足し算される量なので、結局

$$W_{A \rightarrow C} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} \quad (2.3-1)$$

が成り立っている。ここで、左辺は状態 B に依らないのに、右辺には状態 B が含まれている。足し算したときに状態 B の情報が消えるためには、仕事は何らかの状態量 U の引き算になっていないといけない。

$$W_{i \rightarrow f} = U(f) - U(i) \quad (2.3-2)$$

ここで i は初期 (initial) の状態を表し、 f は最終 (final) 状態を表している。この状態量 U を内部エネルギーという。つまり、熱力学第一法則によって、内部エネルギー U という状態量があることが保証される。上の式を書き換えれば

$$U(f) = U(i) + W_{i \rightarrow f} \quad (2.3-3)$$

となるが、これは断熱変化では外界が気体に対してした仕事の分だけ気体の内部エネルギーが増えるということを表している。

内部エネルギーのもう少しきちんとした説明：

熱平衡状態は一組の状態変数の値で指定される。状態 A での状態変数の値をまとめて x と記し、状態 B での値を y と記すことにする。仕事 $W_{A \rightarrow B}$ が状態 A と B にしか依らないという事は、二つの値 x, y の関数 F を用いて、 $W_{A \rightarrow B} = F(x, y)$ と書けることを意味する。すると、状態 C を表す状態変数の値 z を用いて、仕事の足し算 (2.3-1) 式は

$$F(x, z) = F(x, y) + F(y, z)$$

と書かれる。両辺を変数 x で偏微分すれば、 $\partial F(x, z)/\partial x = \partial F(x, y)/\partial x = f(x)$ となる。つまり、最初の状態変数 x で微分した結果は、後の状態が y か z かに依っていないので、 x だけの関数 $f(x)$ ということになる。これを再び変数 x で積分すれば、 $F(x, y) = \int f(x) dx + c(y) = -U(x) + c(y)$ となる。ここで、 $f(x)$ の x 積分を新たに関数 $-U(x)$ と

定義した。また、積分定数 c は変数 x には依らないけれど、変数 y には依存していてもよい。実際、状態 A と B が同じ状態なら $y = x$ であり、このとき仕事はなにもしないので、 $W_{A \rightarrow A} = F(x, x) = 0$ であるが、上の式に代入すると、 $0 = -U(x) + c(x)$ となり、結局 $c(x) = U(x)$ となる。つまり、仕事は $W_{A \rightarrow B} = F(x, y) = U(y) - U(x)$ の形となる。

断熱過程では仕事の量は状態変化の経路に依らなかったが、熱の出入りを許すと、前節の例題 3 のように、仕事の量は変化の経路によることが経験的に分かった。最初と最後の状態が熱平衡状態であれば、状態量である内部エネルギーの変化は変化の経路に依らなはずである。そこで、仕事以外の形で考えている系に出入りするエネルギーがあるはずで、それを「熱」 Q と名づける。微小変化で外界が系にした微小仕事を $d'W$ 、系の内部エネルギーの微小変化を dU 、外界から系に流れ込んだ微小熱量を $d'Q$ とすると、

$$d'Q + d'W = dU \quad \text{入った熱量} + \text{入った仕事} = \text{内部エネルギーの変化} \quad (2.3-4)$$

と書かれる。これは外から入った熱エネルギーと外から入った仕事系の中に内部エネルギーの変化という形で残されるという「エネルギー保存則」を表している。こちらを熱力学第一法則ということが多い。なお、仕事は変化の経路に依存しているのに、内部エネルギーは状態だけで決まる状態量なので、熱 Q も経路に依存して変わってしまう量であり、状態量ではない。

例題： 温度と体積の関数としての内部エネルギー

内部エネルギー U が状態量ということは、 n モルの気体が温度 T と体積 V という状態にあるときの内部エネルギーは、 n, V, T の関数として $U = U(V, T, n)$ と書ける。

温度が dT 、体積が dV だけ微小に変化したときの内部エネルギーの変化量 dU を求めなさい。

答え

偏微分の定義を用いて、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV$$

となる。

2.4 熱容量と比熱

熱がエネルギーの一形態だと分かったが、熱が加われば物体の温度は上がる。そこで、物体全体の温度を一度あげるのに必要な熱量を熱容量という。また、単位量の物体の温度を一度上げるのに必要な熱量を比熱という。たとえば、1 モルの物体の温度を 1 K 上げるのに必要な熱量をモル比熱という。

ここで、内部エネルギーは状態だけで決まる状態量だが、仕事は系の変化する途中の経路による非状態量であるため、熱も変化の途中経路に依存して変わる非状態量であった。したがって、比熱も系が変化する過程の途中経路によることに注意しよう。

例えば、 n モルの気体の体積 V を一定に保って、準静的に熱を加えたとき、気体には仕事がされないので ($W = 0$)、加えた熱量 Q がすべて内部エネルギーの増加に使われる： $Q = \Delta U$ 。一方、内部エネルギー U は状態量なので、温度 T と体積 V の関数であり、 $U = U(V, T)$ と書ける。体積が一定なら、温度変化 ΔT に伴う内部エネルギーの変化は、2.3 節の例題を用いて、 $\Delta U = (\partial U / \partial T)_{V,n} \Delta T$ となる。したがって、定積熱容量 $C_V = Q / \Delta T$ は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (2.4-1)$$

のように、体積 V 、モル数 n を一定に保って、内部エネルギー U を温度 T で偏微分することで与えられる。また、定積モル比熱 c_V は $c_V = C_V / n$ で与えられる。

一方、圧力 P を一定に保って、準静的に熱 Q を加えたとしよう。このときには温度が ΔT 上がるだけでなく、体積 V も $\Delta V = (\partial V / \partial T)_{P,n} \Delta T$ だけ変化する。したがって内部エネルギーの変化は $\Delta U = (\partial U / \partial T)_{V,n} \Delta T + (\partial U / \partial V)_{T,n} \Delta V$ で与えられる。また、熱量 Q の流入のほか、気体は外界から仕事 $W = -P \Delta V$ もされる。そして、熱力学第一法則により、 $Q + W = \Delta U$ の関係が成り立つ。したがって、定圧での熱容量は

$$\begin{aligned} C_P &= \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P \Delta V}{\Delta T} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \\ &= C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \end{aligned} \quad (2.4-2)$$

と求められる。このように定圧熱容量 C_P は内部エネルギー U を用いると複雑な式となっている。

ところで、一定圧力では P が変わらないので、外界から系に入った熱は $Q = \Delta U + P \Delta V = \Delta(U + PV)$ とまとめられる。そこで、

$$H = U + PV \quad (2.4-3)$$

という状態量を定義すれば、定圧で入った熱量は $Q = \Delta H$ となり、

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (2.4-4)$$

のように簡単に表せる。この状態量 H をエンタルピーという。

2.5 理想気体の内部エネルギー

ジュールは理想気体 (実際には非常に希薄な気体) を用いて、2.2 節の例題 4 にあるような断熱自由膨張の実験を行った (「ジュールの実験」、1845 年)。(この実験は、初めにゲイリュサックが 1806 年に行ったので、「ゲイリュサック・ジュールの実験」とも呼ばれる。) その詳細な実験の結果、体積が V から V_1 に増えたにもかかわらず、温度は断熱自由膨張後も前と変わらないことを見出した。断熱過程 ($Q = 0$) なので、熱力学第一法則より内部エネルギーの変化は気体が外からされた仕事に等しい: ($\Delta U = Q + W = W$)。しかし、自由膨張なので仕事もされていない ($W = 0$ 、2.2 節の例題 4)。したがって、体積は変わっても内部エネルギーが変わらず、

$$U(T, V_1) = U(T, V) \quad (2.5-1)$$

が成り立つ。つまり、理想気体の内部エネルギー U は体積 V に依存しないことが実験的に確かめられたわけである。この結果、理想気体の内部エネルギーは温度にだけ依存していることが分かった: $U = U(T)$ 。

そこで、理想気体の比熱について考えてみよう。定積熱容量は $C_V = (\partial U / \partial T)_{V,n}$ である。一方、定圧熱容量はどうなるだろう。内部エネルギーが温度には依っても、体積には依らないので、 $(\partial U / \partial V)_{T,n} = 0$ である。また、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ より、定圧での体積膨張は $(\partial V / \partial T)_{P,n} = (\partial (nRT/P) / \partial T)_{P,n} = nR/P$ となる。これらの関係式を、前節の定圧熱容量の式 (2.4-2) に代入すると、 $C_P = C_V + nR$ 、つまりモル比熱に換算すると、

$$c_P = c_V + R \quad (2.5-2)$$

という関係式が導かれる。これをマイヤーの関係式という。

実験に依れば、気体の比熱は高温ではほとんど温度変化せず、そのモル比熱は何通りかの値に近いことが分かっている。例えば希ガスなら $c_P = 5R/2$ 、酸素、窒素、水素などのガスでは $c_P = 7R/2$ に近い。そこで、理想気体では定積モル比熱 c_V や定圧モル比熱 c_P を一定値として扱うことにする。すると、理想気体の内部エネルギーは

$$U(T, V, n) = nc_V T \quad (2.5-3)$$

と書かれる。また、理想気体のエンタルピーは

$$H(T, P, n) = nc_P T \quad (2.5-4)$$

である。

もっと、ミクロに見て、気体を原子分子の集まりとみなすと、単原子からなる理想気体の常温での定積モル比熱は $c_V = 3R/2$ 、2 原子分子の理想気体では $c_V = 5R/2$ 、3 原子以上の多原子分子理想気体では $c_V = 7R/2$ ということを導くことができる (統計力学)。

例題 1 : 理想気体の準静的定圧膨張過程で入った熱

圧力 P を一定に保って、 n モルの理想気体の体積を V_1 から $V_2 (> V_1)$ に準静的に膨張させる。このとき、外から気体に流れ込んだ熱量を求めよ。

答え

2.1 節の例題 1 の過程なので、外界が気体にした仕事は $W = -P(V_2 - V_1)$ である。また、最初の温度は $T_1 = PV_1/nR$ 、内部エネルギーは $U_1 = nc_V T_1$ 、最後の温度は $T_2 = PV_2/nR$ 、内部エネルギーは $U_2 = nc_V T_2$ である。したがって気体に流れ込んだ熱量は第一法則より、

$$Q = -W + U_2 - U_1 = P(V_2 - V_1) + nc_V(T_2 - T_1) = nR(T_2 - T_1) + nc_V(T_2 - T_1)$$

となる。ここで、定圧比熱の定義を思い出すと

$$c_P = \frac{Q}{n(T_2 - T_1)} = c_V + R$$

と理想気体に対するマイヤーの関係式 $c_P = c_V + R$ が再現される。また、これを用いると、

$$Q = nc_P(T_2 - T_1) = H_2 - H_1$$

のように定圧で流れ込んだ熱量がエンタルピーの変化となることが分かる。

例題 2 : 理想気体の準静的等温膨張過程で入った熱

n モルの理想気体をピストン付きの箱に入れ、(熱源と接触させて) 温度 T を一定に保つたまま、体積を V_1 から $V_2 (> V_1)$ に膨張させる。このとき、外から気体に流れ込んだ熱量を求めよ。

答え

2.1 節の例題 2 と同じ過程であり、仕事は $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$ と計算されている。また、過程の前後で温度変化がない (等温過程である) ので、理想気体の場合は内部エネルギーの変化は生じない。したがって、外から流れ込んだ熱量はすべて仕事に変わっている。

$$Q = -W = nRT \ln(V_2/V_1)$$

例題 3 : 熱の経路依存性

仕事と同様、熱も途中の経路によることを示す例を考えよう。 n モルの理想気体を温度 T 、圧力 P_0 、体積 V_0 の初期状態から温度 T 、圧力 P 、体積 V の最終状態へ変化するのに、図に示された二つの経路をとった場合の熱量を求めなさい。

(i) 準静的等温膨張と

(ii)(a) 準静的な定圧 P_0 での膨張 $V_0 \rightarrow V$ のあと、(b) 定積 V での減圧 $P_0 \rightarrow P$ を組み合わせて行う。

答え

最初と最後の状態で温度に変化がないため、どの過程でも内部エネルギーの変化はない： $\Delta U = 0$ 。したがって、外から流入した熱 Q と外からされた仕事 W の和はゼロである。

(i) 上の例題 2 より、外からされた仕事は $W_i = -nRT \ln(V/V_0)$ なので、 $Q_i = -W_i = nRT \ln(V/V_0)$ 。

(ii) 2.1 節の例題 3 より、外からされた仕事は $W_{ii} = -nRT(V/V_0 - 1)$ なので、 $Q_{ii} = -W_{ii} = nRT(V/V_0 - 1)$ となる。そこで、 $Q_i \neq Q_{ii}$ である。

(別解) 上の例題 1 を用いると、定圧膨張 a で体積が V_0 から V に変化したとき、圧力は P_0 と一定なので、温度は $T = P_0 V_0 / nR$ から $T_1 = P_0 V / nR$ に変化する。この際に流れ込んだ熱は

$$Q_a = n c_P (T_1 - T) = H_1(V, T_1, n) - H_0(V_0, T, n)$$

である。ここで、 c_P は理想気体の定圧モル比熱である。一方、定積変化 b で圧力を P_0 から P に下げると、温度は T_0 から T に戻る。体積は V に保たれているので、体積仕事はなく、 $W = 0$ 、従って、第一法則 (エネルギー保存則) より、

$$Q_b = U_2(V, T, n) - U_1(V, T_1, n) = n c_V (T - T_1)$$

である。ここで、 c_V は理想気体の定積モル比熱である。両方の過程を行った結果は

$$\begin{aligned} Q_{ii} &= Q_a + Q_b = n c_P (T_1 - T) + n c_V (T - T_1) = n (c_P - c_V) (T_1 - T) \\ &= n R T (T_1 / T - 1) = n R T (V / V_0 - 1) \end{aligned}$$

となって、既に求めたものと同じ値になる。ただし途中で理想気体で成り立つマイヤーの関係式 $c_P = c_V + R$ を用いた。

例題 4： 断熱定積過程

断熱壁で囲まれた箱の中に理想気体が n モル入っている。この箱の中には羽根車が設置されていて、錘の落下で軸が回転できるようになっている。質量 m の錘が高さ h 落下したときに、気体の温度はどれだけ上昇するか求めなさい。ただし、羽根車の軸などに摩擦はないものとする。

答え

これは 2.2 節の例題 5 の過程で、外界が気体に対してする仕事 $W = mgh$ と求められていた。また、断熱過程なので、外からの熱の出入りはない。したがって、気体の内部エネルギーの変化 ΔU は、第一法則を用いて、 $\Delta U = W = mgh$ と求められる。 n モルの理想気体では温度変化は $\Delta T = \Delta U / n c_V = mgh / n c_V$ となる。

ジュールは水を用いてこの羽根車の実験を行い、J (ジュール) 単位で計られる仕事 mgh と、cal (カロリー) 単位で計られる熱量 $c\Delta T$ の間の換算率、仕事当量 $=4.1855\text{J/cal}$ 、を求めた。

(問) 水 1 kg (比熱は $1\text{ cal/g}\cdot\text{K}$) を 1 度温めるのに必要なエネルギーは、その水 1kg をどれくらいの落差 h 落としたエネルギーと等しいか、計算しなさい。

例題 5: 準静的断熱膨張または圧縮過程での温度、体積、圧力変化

n モルの理想気体を断熱壁で囲まれた箱に入れたところ、最初の温度、圧力、体積は T_0, P_0, V_0 であった。ひとつの壁は動けるピストンであり、圧力をゆっくり準静的に変えたところ、温度、体積が変化して、最終的に温度、圧力、体積が T, P, V となった。また、圧力と体積の関係は図のようになった。このときの温度、圧力、体積の間に成り立つ関係を求めなさい。

答え

断熱的 ($d'Q = 0$) な微小過程を考え、温度の微小変化を dT 、体積の微小変化を dV とする。微小仕事は $d'W = -PdV$ で与えられ、内部エネルギー変化は $dU = nc_V dT$ で与えられる。熱力学第一法則より、 $d'Q = 0$ なので $-PdV = nc_V dT$ であり、温度変化 dT と体積変化 dV は関係している。そこで、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を用いて書き直すと、

$$dT = -\frac{P}{nc_V} dV = -\frac{RT}{c_V V} dV \quad \rightarrow \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V}$$

となる。ここで、理想気体の比熱の間に成り立つマイヤーの関係式 $c_P = c_V + R$ を用いて $R/c_V = c_P/c_V - 1 = \gamma - 1$ と書き直す。ただし比熱比 $\gamma = c_P/c_V > 1$ を導入した。上の式を、全過程 $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$ に渡って積分すれば、

$$\ln(T/T_0) = -(\gamma - 1) \ln(V/V_0) \quad \rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{一定}$$

となる。比熱比 γ は 1 より大きいため、断熱膨張して体積が増えると理想気体の温度は下がる。逆に気体を断熱圧縮すれば温度が上がる。

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を用いると、準静的断熱過程での圧力と体積の関係が

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma = \text{一定}$$

となる。断熱過程でも体積 V が増えれば圧力が下がるが、 γ が 1 より大きいため、等温膨張のとき ($PV = nRT = \text{一定}$) よりも圧力の下がり方は大きい。したがって、 PV 相図上で等温曲線と断熱曲線を描けば、等温曲線より断熱曲線のほうが急勾配である。

準静的断熱過程での温度と圧力の関係はやはり状態方程式を用いて、

$$T^\gamma / P^{\gamma-1} = T_0^\gamma / P_0^{\gamma-1} = \text{一定}$$

となる。

2.6 エンタルピー、ジュール・トムソン過程

気体を圧縮したり膨張したりするばかりでなく、気体を細孔 (例えば綿を詰めた管) をとおして押し出す過程も考えられる。これはジュール・トムソン過程と呼ばれる。

断熱壁に囲まれた二つの容器 A と B を細孔のある管 (例えば綿を詰めた管) でつなぎ、容器 A から高圧で気体を容器 B に押し出す。(細孔が詰めてあるのは、気体が全体で巨視的な運動をしないようにするためである。) 容器 A の圧力を P_A 、温度を T_A 、容器 B の圧力を P_B 、温度を T_B とする。容器 A 内で体積 V_A を持っていたある量の気体は、容器 B に入ると体積 V_B になったとする。このとき、外界から加えられた仕事は

$$W = - \int_{V_A}^0 P_A dV - \int_0^{V_B} P_B dV = P_A V_A - P_B V_B \quad (2.6-1)$$

である。また、断熱壁に囲まれているので熱の出入りはない： $Q = 0$ 。熱力学第一法則から、この仕事は押し出された一定量の気体の内部エネルギーの変化となり、

$$P_A V_A - P_B V_B = U_B - U_A \quad \rightarrow \quad U_A + P_A V_A = U_B + P_B V_B \quad (2.6-2)$$

となる。そこで、(2.4-3) によって定義されたエンタルピー

$$H = U + PV \quad (2.6-3)$$

を思い出すと、このジュール・トムソン過程では $H_A = H_B$ のように、エンタルピー H が保存されていることが分かる。この過程は理想気体では面白いことは起きないが、実在気体を用いると温度を下げるができる場合がある。すると、この過程を用いて低温を作ることができる。これについては、5.3 節で述べる。

第3章 熱力学第二法則

3.1 熱機関

熱力学第一法則で、熱も仕事もエネルギーの一形態であると分かった。すると、熱を仕事に変えて、物を運んだり動かしたりする作業を人間の代わりにやって貰いたくなる。このような熱を仕事に変換する仕組みを熱機関という。蒸気機関をはじめとして、自動車などのエンジン、火力発電機など多くの熱機関が実用化されている。

もっとも簡単な熱機関として、ピストンの付いた箱に液体や気体を詰めたものを考え、これを系と呼ぶ。この箱の中の物体は、熱を受け取って仕事に変える作業物質と呼ばれる。熱機関では、系は外界から熱をもらって膨張し、そのとき外界に対して仕事を行う。その後、系は冷まされて縮まり、元の状態に戻る。系がこのようなサイクルを行うと、何回でも熱を仕事に変換できる。ただし、系が熱をもらうためには外界に温度の高い高温熱源が必要であり、仕事をした後に系が元の状態に戻るためには、外界に低温熱源も必要となる。

以下で、熱と仕事がいよいよ出入りする。前章までは外界が系にする仕事や外界から系に入る熱をプラス (+) の符号で考え、系から出る仕事や熱にはマイナス (-) をつけて考えていた。しかし、これからしばらくは出入りの方向を指定して符号を考え、仕事や熱がいつも正の量となるようにして、大きさのみを記述することにする。

さて、熱機関とは高温熱源 T_H から熱 $Q_H > 0$ をもらった系が、サイクルを行って、外に仕事 $W > 0$ を行い、低温熱源 T_L へ余分な熱 $Q_L > 0$ を捨てるような仕組みである。系の状態は一サイクルすると元へ戻っているのだから、系の内部エネルギーの変化はなく ($\Delta U = 0$)、熱力学第一法則 (エネルギー保存則) は系に入ってきた正味の熱量 $Q_H - Q_L$ と外界が系にした仕事、 $-W$ 、の和がゼロに等しいという関係を保証する。つまり、

$$Q_H - Q_L - W = 0 \quad \rightarrow \quad Q_H = W + Q_L \quad (3.1-1)$$

が成り立っている。

熱機関として望ましいのは、なるべく多くの仕事 W を外界に取り出したい。そこで、高温熱源から取り出した熱 Q_H の何割が仕事 W に変えられるかという効率

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (3.1-2)$$

の大きい熱機関が良い熱機関ということになる。

一方、熱機関の逆の働きをするものに、冷凍機がある。これは、外界から仕事をしてでも冷たいところから熱を奪い去って、更に冷やしてやろうというものである。つまり、もともと温度の低い低温熱源 T_L から熱 Q_L を奪うために外から仕事 W をし、合わせたエネルギー $Q_H = Q_L + W$ を高温熱源 T_H に吐き出すという機関である。この冷凍機の効率はなるべく少ない仕事でたくさん熱を奪い取りたいので、

$$\epsilon_L = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \quad (3.1-3)$$

で与えられる。

ところで、上の冷凍機を見方を変えると高温熱源に熱を運んでくる機関と見ることができる。つまり、ヒートポンプである。昔は、冬の寒い日に、室内を暖かくしようとして、ストーブなどで火を炊くのが普通であった。今は電気仕事 W を使って、寒い室外 T_L から熱 Q_L をヒートポンプに入れ、暖かい室内 T_H に熱 $Q_H = Q_L + W$ を運び込んでくるのである。すると、ヒートポンプの効率は

$$\epsilon_H = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} \quad (3.1-4)$$

で与えられる。

3.2 熱力学第二法則

さて、一番効率の良い熱機関は、外界からもらった熱をすべて仕事に変えることができるようなもの ($Q_H = W$ 、または $Q_L = 0$) であるが、いろいろ調べていくうちにそんなものは夢であることが分かってきた。そこで、トムソンの原理

「熱源から熱を取り出し、これと等価な仕事をする以外に、外界にまったく影響を残さないでサイクルを行う機関を作ることにはできない」

という熱力学第二法則の表現が得られた。これは経験則である。

トムソンの原理で考えられた過程とは逆の過程、つまり「行った仕事をすべて熱に変える」ということはできる。摩擦がその例で、木をこすり合わせると熱くなって火を出すことすらあるのは、原始時代から知られていたことである。このように、一方の過程はあるのに、その逆がない過程を不可逆過程という。トムソンの原理は、「摩擦は不可逆過程である」と言っていることになる。

実は熱力学第二法則には別の表現の仕方もあって、それはクラウジウスの原理

「低温熱源から高温熱源へと熱を移動させる以外に外界にまったく影響を残さないでサイクルを行う熱機関を作ることにはできない」

というものである。クラウジウスの原理と逆に、「高温熱源から低温熱源へと熱を移動させること」は可能で、例えば温度の違う二つの物体を接触させたとき、高温物体から低温物体へ熱が流れる。これを熱伝導という。クラウジウスの原理は「熱伝導現象は不可逆過程である」ことを述べている。

摩擦や熱伝導のような不可逆過程を含まない過程は、可逆過程と呼ばれる。例えば、2.5節の例題2で述べたような準静的等温膨張は摩擦なしに可逆的に熱を仕事に変えられるし、同じ節の例題5のような準静的断熱圧縮では可逆的に仕事をして温度を変えることができる。

実はクラウジウスの原理は、熱平衡にない二つの物体を接触させたとき、熱を失う方、つまり熱が流れ出るほうを高温とし、熱が流れ込む物体が低温であると決めると、温度の順番付けができることを保証している。熱力学第ゼロ法則は「温度が等しい」ということを定義できることを保証しているけれど、温度の高低については何も述べていなかった。「温度の高い低い」の順序付けは、熱力学第二法則で保証されるわけである。

さて、トムソンの原理とクラウジウスの原理という、二つのまるで関係なさそうな原理を、両方とも熱力学第二法則だというのはどういうわけだろう。摩擦と熱伝導は直接つながりなどなさそうである。実はこの二つの原理は、一方が成り立つと他方も成り立つ、もっと正確に言えば、一方が成り立たないと他方も成り立たないことが示せるので、等価なのである。

- (1) トムソンの原理を破る熱機関があると、クラウジウスの原理が成り立たない。

証明)

反トムソン熱機関が温度 T_H の高温熱源から Q_H の熱をもらって、それをすべて仕事 W に変えたとする。そこでヒートポンプにこの仕事 $W = Q_H$ を与えると、温度 T_L の低温熱源から何らかの熱 Q_L をくみ上げ、高温熱源に移動させることができる。このとき高温熱源にはエネルギー保存則により、 $Q_L + W = Q_L + Q_H$ の熱が移動する。そこで、正味の熱移動を計算してみると、外から何の仕事もせずに低温熱源から高温熱源に Q_L の熱量が移動していることになる。これはクラウジウスの原理を破っている。そこで、もしクラウジウスの原理が成立しているならば、トムソンの原理も成り立っていないといけないことになる。

- (2) クラウジウスの原理を破る熱機関があると、トムソンの原理が成り立たない。

証明)

ある熱機関があつて、温度 T_H の高温熱源から Q_H の熱をもらって、外に仕事 W をし、あまった熱 $Q_L = Q_H - W$ を温度 T_L の低温熱源に捨てている。ここで、反クラウ

ジウス熱機関があれば、低温熱源から高温熱源へ Q_L の熱を移動させ、外に何の変化も残さないことができる。そこで、正味の熱移動を計算してみると、低温熱源には何の熱も移動しないで、一つの熱源 (高温熱源) からの熱を全て外に仕事 $W = Q_H - Q_L$ として取り出していることが分かる。これはトムソンの原理に反している。そこで、もしトムソンの原理が成立しているならば、クラウジウスの原理も成り立っていないといけないことになる。

例題 1 : 拡散

2.1 節で考えた断熱自由膨張を再び考えよう。つまり、断熱壁に囲まれた体積 V_1 と V_2 の二つの箱 1 と 2 とが、栓でつながれている系を考える。最初栓を閉じた状態で、箱 1 にだけ気体をつめておき、箱 2 は真空にしておく。栓を開けると気体は箱 2 のほうにも拡散して、全体に一様に広がる。熱力学第二法則を用いて、このような気体の拡散は不可逆過程であることを示せ。

答え

もし拡散過程が可逆的なら、体積 V_1 と V_2 に一様に広がった気体を、外界と接触を絶つたまま片方の箱 1 に閉じ込めるといふ、逆拡散過程が存在するはずである。そこで箱 1 の中に気体が集まったときに、箱 1 と 2 の間の栓を閉じる。そのあとで、高温の熱源と接触させながら箱 1 を体積 $V_1 + V_2$ まで膨張させると、熱源から熱を奪って外に仕事ができる。そして、再び逆拡散過程で体積を V_1 まで縮められれば、熱源からの熱をすべて仕事に変えることができってしまう。これはトムソンの原理に反する。何がいけなかったかという、逆拡散過程がある、つまり外から仕事もせずに気体の体積が自然に縮むことがある、と仮定したことが悪かったのである。したがって、拡散には逆過程がない、つまり拡散は不可逆過程である。

3.3 可逆熱機関

熱力学第二法則は前節で二つの原理の形で表現された。しかし、両方とも「…できない」という否定的な表現で、例えば熱機関の効率の最大値はいくらなのかという疑問には答えてくれていない。そこで、この節では熱機関の効率を議論するために、理想的な熱機関を考える。それは、熱力学第二法則で述べられた不可逆過程 (摩擦や熱伝導や拡散) をまったく含まない、つまり可逆過程だけからなる可逆熱機関である。

拡散が無いようにするには、体積変化をゆっくりにして、真空中に気体を放出することが無いようにしなければならない。つまり、準静的に体積変化を行わなければならない。摩擦が無いということは、ピストン内の系の圧力とピストンの外からの外圧とがわずかに異なればピストンが滑らかに動き、ほとんど熱平衡を保ったまま系の体積を圧縮したり、

その逆に膨張したりできるということである。このように摩擦の無い準静的圧縮および膨張は可逆過程である。

また、熱伝導が無いように系の状態を変えるには、系を外部の熱源と接触させないで断熱的に変化を行えば良い。もし接触させるならば、系の温度と外部の熱源の温度差がほんの僅かであるようにして変化をさせればよい。外がちょっと温度が高ければ熱がゆっくり流れ込むし、低ければ熱がゆっくり流れ出すだろう。つまり、このように準静的に等温で熱の出入りをすれば、可逆的だといえる。

このような可逆過程だけからなるサイクルの熱機関では、そのサイクルを逆回しすることができる。可逆熱機関として回していたサイクルを逆回しすると、可逆冷凍機または可逆ヒートポンプとして用いることができる。

さて可逆熱機関が、高温熱源から Q_H の熱を取りだし、低温熱源に Q_L の熱を吐き出して、その差 $W = Q_H - Q_L$ の仕事を外に行っているとしよう。この可逆熱機関の効率 $\eta_R = W/Q_H = 1 - Q_L/Q_H$ を超える効率を持つ熱機関が存在しないことを示すことができる。つまり、可逆熱機関は最高効率の熱機関である。

(証明)：もし可逆熱機関の効率を超える熱機関、それを超熱機関と呼んでおこう、があったとすると、熱力学第二法則が破れてしまう。超熱機関が高温熱源から熱量 Q_H を受け取ったときに、可逆機関よりもたくさんの仕事 $W' (> W)$ を外に行って、低温熱源には少ない熱 $Q'_L (< Q_L)$ を吐き出しているはずである。ここで可逆熱機関は逆に回せるので、逆回しをすると、仕事 $W (< W')$ を使って低温熱源から $Q_L (> Q'_L)$ の熱を取り出し、高温熱源に $Q_H = W + Q_L$ の熱を戻すことができる。すると高温熱源からの熱の出入りは相殺し、結局低温熱源から $Q_L - Q'_L > 0$ の熱をくみ上げて、外に対して $W' - W = Q_L - Q'_L > 0$ の仕事ができることになる。これはひとつの熱源からとった熱をすべて仕事に変えることはできないという、トムソンの原理に反している。この矛盾は超熱機関があるとしたために生じたので、結局、超熱機関は無いはずだというわけである。つまり、可逆熱機関が一番の最高効率を実現する熱機関だといえた。(証明終わり)

また、同じ議論を使うと、すべての可逆熱機関の効率は皆同じであることが示せる。つまり、可逆サイクルを行う系内の作業物質として、水を使おうが、空気を使おうが、磁石を使おうが、何を使っても効率は同じでないといけないということである。二つ比較して効率に大小があれば、大きいほうを超熱機関に対応させて先ほどの議論を行えば、そのような超熱機関が存在しないことが証明されてしまうわけである。

3.4 カルノー・サイクル

可逆熱機関の効率が最高であることは前の節で示したが、その値がいくつになるかは具体的なサイクルを作って計算してみないと分からない。可逆的なサイクルを具体的に提案したのが、ニコラ・レオナル・サディ・カルノー (1820 年代) で、カルノー・サイクルと呼ばれる。可逆熱機関の効率は作業物質によらないことが前の節で示されているので、効率を計算するには、性質の一番良く分かっている理想気体を使うことにする。そして、温度 T_H の高温熱源と温度 T_L の低温熱源の間で、箱につめた n モルの理想気体に対し以下の順番で可逆過程を行って、一サイクル完成させる。

カルノー・サイクル

過程 1: A → B : 準静的等温膨張 (高温熱源 T_H と接触したまま膨張)

過程 2: B → C : 準静的断熱膨張 (熱源と接触を絶ち、膨張して T_H から T_L に冷却)

過程 3: C → D : 準静的等温圧縮 (低温熱源 T_L と接触したまま圧縮)

過程 4: D → A : 準静的断熱圧縮 (熱源と接触を絶ち、圧縮して T_L から T_H に昇温)

準静的変化であるため過程の途中でも気体は熱平衡状態にあり、したがってその圧力 P や体積 V は PV 相図上の一点として表され、状態変化は図のような軌跡として記される。過程 1 では高温熱源から熱 Q_H が入ってくる。その値は既に 2.5 節の例題 2 で計算しており、 $Q_H = nRT_H \ln(V_B/V_A)$ である。過程 2 と 4 では熱源と接触していないので、熱の出入りは無い。過程 3 で低温熱源に熱 Q_L を排出しており、その値は 2.5 節の例題 2 で与えられる系に流れ込んだ熱量の逆符号である: $Q_L = -nRT_L \ln(V_D/V_C)$ 。そこでカルノーサイクルの効率は

$$\eta_C = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L \ln(V_C/V_D)}{T_H \ln(V_B/V_A)} \quad (3.4-1)$$

となる。ここで、状態 A,B,C,D を勝手に取ると、カルノーサイクルが閉じるとは限らないことに注意しよう。一周して状態 A に戻ってくるためには、状態 D は適切に決められていなければならない。つまり、等温圧縮の過程 3 が足らなかつたり、やりすぎれば、断熱圧縮できちんと状態 A に戻ってこれないのである。状態 A,B,C,D の温度は決まっているので、四つの状態での体積または圧力の間に決まった関係があるはずである。ここでは効率に関係のある体積の間の関係を求めよう。それには準静的断熱過程に対する温度と体積の関係を求めた、2.5 節の例題 4 の結果 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ を用いる。

$$\begin{aligned} \text{過程 2 では} \quad T_H V_B^{\gamma-1} &= T_L V_C^{\gamma-1} \\ \text{過程 4 では} \quad T_L V_D^{\gamma-1} &= T_H V_A^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.4-2)$$

上の式の左辺同士、右辺同士を掛けることにより、

$$V_B V_D = V_C V_A \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (3.4-3)$$

を得る。これを、効率の関係 (3.4-1) に代入すると、

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (3.4-4)$$

となり、カルノー・サイクル (=可逆熱機関) の効率 (=最高効率) は二つの熱源の温度 T_H と T_L だけで決まっていることが分かった。

この計算では作業物体として理想気体を用いていたので、効率に出てきた温度は理想気体という、現実には存在しない気体の状態方程式を記述するために導入された温度、正確には気体温度、である。しかし、前節で示したように効率の値は作業物体にはよらないものであり、この温度の比には物質によらない絶対的な価値があることになる。そこでこの温度 T を絶対温度と呼ぶのである。この温度は、相互作用のある実在の物質がさまざまな状態変化をしても、その状態を表す状態量としての意味を保ち続ける。

問 理想気体を準静的に等温膨張すると、熱源から流入した熱が全て仕事に変わる。これが熱力学第二法則に反しないかどうか、議論しなさい。

3.5 不可逆な熱機関

理想気体を用いて、カルノーサイクル以外のサイクルをさせる熱機関の例を考察してみよう。

オットー (Otto) ・サイクル (自動車のガソリンエンジンなどの基本サイクル)

過程 1: A → B : 定積加熱 (低温 T_1 の作業物体を高温熱源 T_H と接触、体積 V_1)

過程 2: B → C : 準静的断熱膨張 (熱源と接触を絶ち、膨張して T_H から T_2 に冷却、体積 V_1 から V_2 へ。)

過程 3: C → D : 定積冷却 (高温 T_2 の作業物体を低温熱源 T_L と接触、体積 V_2)

過程 4: D → A : 準静的断熱圧縮 (熱源と接触を絶ち、圧縮して T_L から T_1 に昇温、体積 V_2 から V_1 へ。)

過程 1 では体積変化がないので仕事はしていない ($W_1 = 0$)。温度が T_1 から T_H にあがっているため、理想気体の内部エネルギーは $\Delta U_1 = nc_V(T_H - T_1)$ だけ増えており、したがってそれだけの熱が高温熱源から流れ込んでいる。 $Q_H = \Delta U_1 = nc_V(T_H - T_1)$ 。

過程 2 と 4 では断熱過程なので熱の出入りは無い。温度と体積変化の関係は $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ から決まる。つまり、

$$\begin{aligned} \text{過程 2 では } T_H V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ \text{過程 4 では } T_L V_2^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.5-1)$$

なので、 $T_H/T_2 = (V_2/V_1)^{\gamma-1} = (T_1/T_L)$ となる。

過程 3 では低温熱源に熱 $Q_L = nc_V(T_2 - T_L)$ を流している。

そこで効率を、

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_2 - T_L}{T_H - T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_1} \quad (3.5-2)$$

しかし、 T_2 は低温熱源の温度 T_L より高いため、この効率はカルノー・サイクルの効率 $\eta_C = 1 - (T_L/T_H)$ より小さい。それは、過程 1 と 3 が熱伝導を含む不可逆な過程だからである。

ジュール (Joule) ・ サイクル (ガスタービンの基本サイクル)

過程 1: A → B : 定圧加熱 (圧力 P_1 のまま、温度 T_1 から T_H へ加熱。)

過程 2: B → C : 準静的断熱膨張 (熱源と接触を絶ち、膨張して T_H から T_2 に冷却、圧力 P_1 から P_2 へ。)

過程 3: C → D : 定圧冷却 (圧力 P_2 のまま、温度 T_2 から T_L へ冷却。)

過程 4: D → A : 準静的断熱圧縮 (熱源と接触を絶ち、圧縮して T_L から T_1 に昇温、圧力 P_2 から P_1 へ。)

過程 1 は定圧過程なので、高温熱源から流れ込んでいる熱は定圧モル比熱 c_p を用いて $Q_H = nc_p(T_H - T_1)$ となる。

過程 2 と 4 では断熱過程なので熱の出入りは無い。温度と圧力変化の関係は $TV^{\gamma}/P^{\gamma-1} = \text{一定}$ から決まる。つまり、

$$\begin{aligned} \text{過程 2 では } T_H^{\gamma}/P_1^{\gamma-1} &= T_2^{\gamma}/P_2^{\gamma-1} \\ \text{過程 4 では } T_L^{\gamma}/P_2^{\gamma-1} &= T_1^{\gamma}/P_1^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.5-3)$$

なので、 $T_H T_L = T_1 T_2$ となる。

過程 3 では低温熱源に熱 $Q_L = nc_p(T_2 - T_L)$ を流している。

そこで効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_2 - T_L}{T_H - T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_1} \quad (3.5-4)$$

しかし、 T_2 は低温熱源の温度 T_L より高いため、この効率はカルノー・サイクルの効率 $\eta_C = 1 - (T_L/T_H)$ より小さい。それは、過程 1 と 3 が熱伝導を含む不可逆な過程だからである。

第4章 エントロピーと熱力学第三法則

4.1 エントロピー

可逆熱機関の効率が二つの熱源の絶対温度の比だけで表されるという式(3.4-4)を変形すると、それぞれの熱源から系（今は理想気体）に流れ込んだ熱量は

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}, \quad \text{つまり} \quad \frac{Q_H}{T_H} + \frac{-Q_L}{T_L} = 0 \quad (4.1-1)$$

と書くことができる。ここで、 $-Q_L$ が低温熱源から系に流れ込んだ（負の）熱量である。

次に、系がある状態から出発して、たくさんの熱源 T_i と接触しながら準静的等温膨張圧縮をしたり、接触を絶って準静的断熱膨張圧縮をしたりして元の状態の戻ってくるという、より一般的な可逆サイクルをしているとしよう。このサイクルは、二つの熱源だけからなる小さなカルノーサイクルに分解することが可能で、各カルノーサイクルで熱源の温度 T_i と、そこから系に入ってくる熱量 Q_i （系から熱が出るときは $Q_i < 0$ とする）との間には、上と同じような関係が成立する。そこで、全体でも

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (4.1-2)$$

が成立する。

さらに拡張して、温度変化が滑らかとみなせるほど僅かにしか変わらない多数の熱源から僅かな熱量 $d'Q$ をもらいながら変化する可逆サイクルでは、

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.1-3)$$

となる。ここで分母は本来系の外にある熱源の温度 T_e であるが、系と熱源が熱平衡を保ちながらゆっくり変化する準静的過程では、外界の温度 T_e は系の温度 T と等しいので、上の式では系の温度 T を用いている。

ここで可逆サイクルとして、状態 O から出発して、可逆的な経路 I を通って状態 A に達し、その後可逆的な別の経路 II を通って最初の状態 O に戻ってくるものを考える。このとき系の温度変化を引き起こした多数の熱源の温度 T_e と出入りした熱量 $d'Q$ との間には、先ほどの関係式

$$\int_{O,I}^A \frac{d'Q}{T} + \int_{A,II}^O \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (4.1-4)$$

が成り立っている。ここで、経路 II が可逆過程から成り立っていたことを考えると、同じ経路 II を O から A に逆に辿れば系に入ってくる熱量は逆符号 $-d'Q$ になる。(例えば体積 V_1 から V_2 へ等温膨張して熱が流れ込んでいたのを、逆転すれば、体積 V_2 から V_1 へ等温圧縮するので熱が流れ出る。) そこで、上の式は、

$$\int_{O,I}^A \frac{d'Q}{T} = \int_{O,II}^A \frac{d'Q}{T} \quad (4.1-5)$$

のように書き直せる。

上の式は、可逆過程で状態 O から状態 A へ変化していくとき、途中の微小過程で系に入ってくる微小熱量 $d'Q$ をそのときの系の温度 T で割り算した量の積分値は、途中の経路によらないことを意味している。すると、その積分値は最初と最後の状態 O と A だけの関数である。これは、熱力学第一法則のところで述べた状況とよく似ている。断熱過程では仕事積分の値が途中の経路によらないという経験則が成り立ち、そのときには仕事積分の値が内部エネルギーという状態量の差として表されることを示した。同様に、ここでも上の積分値は状態量の差として表せる。

$$\int_O^A \frac{d'Q}{T} = S(A) - S(O) \quad (4.1-6)$$

ここで新たに導入された状態量 S を、エントロピーという。

状態 O と A が僅かにしか違わないとき、 $S(A)$ と $S(O)$ の違いも僅かで、

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (4.1-7)$$

である。なお、エントロピーは状態量であり、その微小変化は経路によらないので、 dS と表記されている。

4.2 不可逆過程とエントロピー

これまでエントロピーを議論するのに、可逆過程だけを用いてきた。しかし、不可逆過程にもなって、エントロピーはどう変化するのだろうか。つまり、系がある熱平衡状態 O から出発して、不可逆過程を経て、別の最終熱平衡状態 A に落ち着いた。このとき、エントロピーは両方の状態で定義されており、その値は $S(O)$ 、 $S(A)$ である。可逆過程ならエントロピーの差は、過程の途中で系に流れ込んだ熱量と (4.1-6) 式のように関連していた。不可逆過程のときにも熱の出入りはあるが、エントロピーとの関係はどうなっているのだろうか。

そこで、まず最も簡単な二つの熱源を用いた熱機関の効率の話に戻ろう。不可逆過程の入ったサイクルを用いた熱機関で、高温熱源 T_H から熱量 Q'_H を貰い、低温熱源 T_L に熱

量 Q'_L を放出している熱機関の効率 η' は、熱源の温度だけで決まる可逆機関の効率 η_C より悪い、つまり低いことが 3.3 節で示されている。

$$\eta' = 1 - \frac{Q'_L}{Q'_H} < \eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.2-1)$$

この式を書き直すと、

$$\frac{Q'_H}{T_H} + \frac{-Q'_L}{T_L} < 0 \quad (4.2-2)$$

となる。ここで、 $-Q'_L$ は外界から系に流れ込んだ熱量である。たくさんの熱源と熱交換をしながらもっと複雑なサイクルを行うとき、それを可逆と不可逆のサイクルの集まりに分解して考える。すると、系に流れ込んだ熱量 Q_i を熱を提供した熱源の温度 T_i で割ったものを一サイクルにわたって和をとると、不可逆サイクルでは

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad (4.2-3)$$

となることが分かる。

さて、最初の問題に戻って、状態 O から状態 A に不可逆過程で変化したとき系に流れ込んだ熱とエントロピーの関係を求めよう。一サイクルを完成させるために、状態 A から状態 O に可逆過程で戻る。すると、これは全体としては逆回しできない不可逆サイクルなので、上の関係式 (4.2-3) を微小過程に適用して、

$$\oint \frac{d'Q}{T_e} = \int_{O, \text{不可逆}}^A \frac{d'Q}{T_e} + \int_{A, \text{可逆}}^O \frac{d'Q}{T_e} < 0 \quad (4.2-4)$$

となる。しかし、可逆過程での積分値は経路によらず、二つの状態でのエントロピーの差と等しいことが分かっている。そこで、

$$\int_{O, \text{不可逆}}^A \frac{d'Q}{T_e} < - \int_{A, \text{可逆}}^O \frac{d'Q}{T} = \int_{O, \text{可逆}}^A \frac{d'Q}{T} = S(A) - S(O) \quad (4.2-5)$$

となる。ここで、可逆過程の最中の熱源の温度 T_e は系の温度 T と等しいので T に置き換えてもかまわないが、不可逆過程の最中は熱源の温度と系の温度は等しいとは限らず、それどころか系の温度は定義できないかも知れない。したがって、不可逆過程の最中に関しては熱源の温度 T_e を使わなければならないことに注意しよう。

上の式は、不可逆過程によるエントロピーの変化は、その最中に系に入った熱量を熱源の温度で割ったものの総和より必ず大きいことを表している。温度 T_e の熱源と接触しながら熱量 $d'Q$ を貰うという微小な過程が不可逆過程であれば、系のエントロピーの変化 dS は

$$dS > \frac{d'Q}{T_e} \quad (4.2-6)$$

となる。可逆過程の時には等号が成り立っていたことを思い出しておこう。

[**孤立系**] 外界から完全に孤立した系では、熱源との接触が無く、したがって系に外から入ってくる熱量は無い： $d'Q = 0$ 。したがって、孤立系で自然に起きる過程は、それが可逆な過程であればエントロピーは変化しないし ($dS = 0$)、不可逆な過程であればエントロピーが増大する ($dS > 0$)。つまり、孤立した系でエントロピーが減ることはあり得ないということになる。これは熱力学第二法則からの結果であり、第二法則を「孤立系のエントロピー増大の法則」ということもある。ただし、この法則は孤立した系に対してだけ成り立つという注意書きを忘れないようにしよう。

例題 1: 摩擦とエントロピー増大則：トムソンの原理

仕事をすべて摩擦に変える過程は、不可逆過程であることを孤立系のエントロピー増大則を用いて示せ。

答え

熱機関と熱源をまとめて考えると、それだけで閉じて孤立しているので、全体は孤立系である。外から仕事 W を熱機関に与えたところ、摩擦によりそれはすべて熱 $Q = W$ として温度 T_H の熱源に吸収される。熱機関は一サイクル後、元の状態に戻っているので、エントロピーは変化していない。一方、熱源は十分大きいと想定できるので、 Q の熱が入っても熱平衡は壊れないと考えてよい。すると、熱源のエントロピーの変化は (4.1-7) 式より、 $\Delta S_H = Q/T_H$ である。したがって、熱機関と熱源を合わせた孤立した全系でのエントロピー変化は $\Delta S = Q/T_H$ である。「孤立系のエントロピー増大則」によればこれは正でなければいけない。したがって、 Q は正である。つまり、仕事を摩擦熱に変える過程は許される。けれど、その逆に熱源から熱を取り去り、すべて仕事に変えると Q は負となり、それは不可能である。つまり、熱をすべて仕事に変えることはできないというトムソンの原理を再現する。

例題 2: 熱伝導とエントロピー増大則：クラウジウスの原理

高温熱源から低温熱源へ熱が伝わる熱伝導過程は不可逆過程であることを孤立系のエントロピー増大則から導け。

答え

高温熱源 T_H と低温熱源 T_L 二つをまとめて考えれば、外界とは遮断された孤立系となる。両熱源を直接接触させたところ、高温熱源から Q の熱量が低温熱源に流れた。このとき、高温熱源は Q の熱を失っているので、エントロピー変化は $\Delta S_H = -Q/T_H$ であり、低温熱源は Q の熱を貰っているので、エントロピー変化は $\Delta S_L = Q/T_L$ である。したがって、系全体のエントロピー変化は

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right)$$

となる。孤立系のエントロピー増大則よりこれは正でなければならぬので、 $T_H > T_L$ な

らば必ず $Q > 0$ 、つまり、高温熱源から低温熱源に正の熱量が流れ出ることが分かる。その逆に、 $Q < 0$ ならば低温熱源から高温熱源に熱が流れるのだけれど、そのようなことは無い。したがって、クラウジウスの原理が再現された。

例題 3: 一般的な温度変化に伴うエントロピー変化

熱容量が $C(T)$ の物体に準静的可逆過程で熱を加えたところ、温度が T_1 から T_2 まで上昇した。このときのエントロピー変化を求めなさい。

答え

可逆準静過程では温度変化 dT と系に入った熱量 $d'Q$ の間には $d'Q = C(T)dT$ という関係がある。したがって、全エントロピー変化は

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T)}{T} dT$$

で与えられる。もし、準静的定積変化であれば、熱容量は定積熱容量 C_V であり、

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT$$

で与えられる。準静的定圧変化であれば、熱容量は定圧熱容量 C_P であり、

$$S(T_2, P) - S(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dT$$

で与えられる。

4.3 エントロピーと最大仕事

熱源と熱機関をまとめると孤立した系とみなせる。この系が外へする仕事の最大値はいくらで、どんなときに実現されるであろう。この問題を、エントロピーを用いて議論してみよう。

具体的に高温 T_H と低温 T_L の二つの熱源の間で作動する熱機関を考える。一サイクル後、熱機関は元に戻っているため、エントロピー、エネルギーをはじめ熱機関の状態量に変化はない。一方、高温熱源から Q の熱が熱機関に流れ、熱機関が仕事 W をした後、低温熱源に熱 $Q - W$ がわたっている。このとき、各熱源のエントロピー変化は $\Delta S_H = -Q/T_H$ 、 $\Delta S_L = (Q - W)/T_L$ である。全系のエントロピーは減少しないはずであるから、

$$\Delta S_t = \Delta S_H + \Delta S_L = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q - W}{T_L} \geq 0 \quad (4.3-1)$$

となる。これから熱機関のした仕事に対しては、

$$W \leq \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)Q = W_{max} \quad (4.3-2)$$

という不等式が成立することが分かる。つまり右辺が可能な最大仕事 W_{max} を与えている。そして、この最大仕事を得られるのは、エントロピー変化が $\Delta S_t = 0$ 、つまり、この熱機関の過程が可逆な時であることが分かる。この結果は既に 3.3 節で得ているけれど、それをエントロピーの概念を用いて再び確認したことになる。さらに、最大仕事 W_{max} のときの効率を計算すれば、

$$\eta_{max} = \frac{W_{max}}{Q} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = \eta_C \quad (4.3-3)$$

となって、カルノー・サイクルの効率と合致することも確かめられる。また、不可逆過程の場合には効率は $\eta = W/Q < 1 - T_H/T_L = \eta_C$ となることも分かる。

4.4 理想気体のエントロピー

n モルの理想気体については、状態方程式 $PV = nRT$ や内部エネルギーの式 $U = nc_V T$ などが知られている。ではそのエントロピーはどのような値を持っているだろう。温度 T_0 、体積 V_0 の状態 O でのエントロピーの値を $S_0(T_0, V_0, n)$ としたときに、温度 T 、体積 V の状態 A でのエントロピー $S(T, V, n)$ の値は、O と A をつなぐ可逆過程を考えて熱の出入りを知ればよい。そこで、O からまず準静的等温変化で状態 B: (T_0, V) へ行き、次に準静的定積変化で状態 A に行く過程を考えよう。熱力学第一法則で、微小過程の間に入ってくる熱は $d'Q = dU + P_e dV$ である。過程 OB の間は温度が T_0 で変わらず、したがって理想気体の場合は内部エネルギーも変わらない ($dU = 0$) ので、入った熱量は $d'Q = PdV = (nRT_0/V)dV$ であり、この間のエントロピー変化は

$$S(B) - S(O) = \int_{V_0}^V \frac{d'Q}{T_0} = \int_{V_0}^V nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.4-1)$$

と求められる。次に、過程 BA では体積が一定なので、 $dV = 0$ であり、入った熱は内部エネルギーの変化、理想気体なら温度変化だけに変わる: $d'Q = dU = nc_V dT$ 。したがって、エントロピー変化は

$$S(A) - S(B) = \int_{T_0}^T \frac{d'Q}{T} = \int_{T_0}^T nc_V \frac{dT}{T} = nc_V \ln \frac{T}{T_0} \quad (4.4-2)$$

と求められる。したがって、任意の温度、体積の状態でのエントロピーは

$$S(T, V, n) - S(T_0, V_0, n) = S(A) - S(O) = nc_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.4-3)$$

となる。ところで、モル数 n 依存性をはっきりさせよう。基準とした温度 T_0 で 1 モルの体積が $v_0 = V_0/n$ である理想気体のエントロピーを $s(T_0, v_0)$ とすれば、エントロピーの示量性のために n モルでは $S_0(T_0, V_0, n) = ns(T_0, v_0)$ のはずである。したがって、

$$S(T, V, n) = nc_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{nv_0} + ns(T_0, v_0) \quad (4.4-4)$$

という n 依存性を持っているであろう。このように、エントロピーに対する体積の寄与部分にモル数 n での割り算の項が入って初めてエントロピーの示量性が保証されることに注意しよう。

一方、状態変数として、温度と圧力を用いるならば、状態方程式 $PV = nRT$ と $P_0V_0 = nRT_0$ とマイヤーの関係式 $c_P = c_V + R$ を用いて、

$$S(T, P, n) = nc_P \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + ns(T_0, P_0) \quad (4.4-5)$$

と書き直すことができる。示強変数 P を用いると、対数の中にはモル数 n が入ってこない。

問 1

3.5 節のオットー熱機関がサイクルを行うとき、各過程での系と熱源のエントロピー変化を求めよ。また、一サイクル後の全系のエントロピー変化 ΔS_t を求め、その正負を判定せよ。

問 2 温度 T_R の熱源に温度 T_S の系を接触させる。 $(T_S$ は T_R より低いとは限らない。) 熱源は十分に大きいので温度は T_R のまま変わらず、熱源にとって熱の出入りは準静的に起きると思って差し支えない。一方、系は小さいので温度が変化し、最終的には T_R となる。系の熱容量は温度によらず一定で、 C とする。

- (1) 熱源から系に流れ込んだ熱量 Q を求めよ。
- (2) 熱源のエントロピー変化 ΔS_R を求めよ。
- (3) 仮想的な可逆過程を考えることで、系のエントロピー変化 ΔS_S を求めよ。
- (4) 熱源と系をあわせた全体のエントロピー変化 ΔS_t は正か負か、計算により示せ。
(ヒント: $x = 1 - T_S/T_R$ と置くと、 x の変化域は $-\infty < x < 1$ である。)

4.5 理想気体の混合エントロピー

等温等圧の二種類の理想気体を混ぜ合わせることを考える。 n_A モルの理想気体 A が圧力 P 、温度 T では体積 $V_A = n_ART/P$ を占めており、 n_B モルの理想気体 B は圧力 P 、温度 T では体積 $V_B = n_BRT/P$ を占めている。

この二つの気体の入った箱をつなぐ栓を開けると両方の気体が広がって、最終的には一様に混ざり合ってしまう。つまり、 $n_A + n_B$ モルの理想気体が全体積 $V = V_A + V_B$ に広がって、温度は T 、圧力は P のままである。気体 A だけで考えれば、全体積 V に広がっている所以その分圧は $P_A = n_ART/V$ であり、気体 B の分圧は $P_B = n_BRT/V$ である。混合気体の全圧は各成分気体の分圧の和に等しい: $P = P_A + P_B$ 。これがドルトンの法則

(1801年)である。このような混合というのは不可逆過程である。つまり、二種類以上の気体を分ける仕切りを取り除くと混じりあうことはあるけれど、その逆に、混ざり合っていた多種の気体がそれぞれ単独の気体に分かれるようなことは自然には起きない。では、この混合という不可逆過程に伴ってエントロピーがどのように変化したかを調べよう。

混合前の状態では、気体 A と B はそれぞれ理想気体のエントロピーの表式 (4.4-4) を用いて、

$$\begin{aligned} S_A(T, V_A, n_A) &= n_A \left(c_{A,V} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_A}{n_A v_{0A}} + s_A(T_0, v_{0A}) \right), \\ S_B(T, V_B, n_B) &= n_B \left(c_{B,V} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_B}{n_B v_{0B}} + s_B(T_0, v_{0B}) \right) \end{aligned} \quad (4.5-1)$$

となる。ここで、 $c_{A,V}$ 、 $c_{B,V}$ はそれぞれ気体 A と B の定積モル比熱である。ここから出発して混合後のエントロピーを求めたいのだが、上で述べたように、二つの容器の間の栓を開けると不可逆過程なので、出入りする熱からはエントロピーが求められない。実際、気体 A にとって気体 B しか入っていない容器 V_B は真空と同じなので仕事をせず、温度も変わらないので、結局内部エネルギーも変わらず、したがって熱は入って来ない。気体 B が容器 V_A に広がる時にも同様で、熱は出入りしない ($Q = 0$)。しかし、以下に示すようにエントロピーは変化しているのである。

そこで、エントロピー変化を求めるためには、可逆変化のみで最終の混合状態に達する過程を考えなければいけない。このためには、半透膜が用いられる。半透膜とは特定の分子だけを透過させ、それ以外の分子に対しては壁と同じように振舞う膜である。透過する分子にとっては、半透膜は存在しないのと同じことである。例えば、セロハン紙は砂糖や塩を通さないが水は通すという半透膜である。また、白金の薄膜は水素を通すがほかの気体は通さない。そこで、全体積 V の箱の中に気体 B だけを通す半透膜で体積 V_A を仕切り、その中に気体 A と気体 B を入れると、気体 A にとっては体積 V_A の箱があるのと同じで圧力 P_A となる。一方、気体 B は膜がないかのように振舞って全体積 V に広がり、どこでも一定の圧力 P_B となる。したがって、左の箱 V_A の全圧 $P_A + P_B$ は、右の箱 $V - V_A$ の圧力 P_B より高くなる。この圧力差を浸透圧という。浸透圧は $P_A = n_A RT / V_A$ のように、左側での気体 A の分圧に等しい。膜を透過できる分子は浸透圧には影響を及ぼさないことに注意しよう。

さて、二種の気体 A と B が混合した状態でのエントロピーを求めよう。そのためには体積 V の箱を二つ、その端が入れ子状になるように準備する。左の箱 L には気体 A を詰め、その右壁は気体 A を通さないが気体 B を通す半透膜で区切る。一方、右の箱 R には気体 B を入れ、その左壁には気体 B を通さず、気体 A だけを通す半透膜で仕切る。この

ときの全系のエントロピーは

$$\begin{aligned}
 S_{A+B}(T, 2V, n_A + n_B) &= S_A(T, V, n_A) + S_B(T, V, n_B) \\
 &= n_A \left(c_{A,V} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{n_A v_{0A}} + s_A(T_0, v_{0A}) \right) + n_B \left(c_{B,V} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{n_B v_{0B}} + s_B(T_0, v_{0B}) \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.5-2}$$

である。二つの箱を静かに縮めることを考えよう。箱 R を左に押すのに、気体 A は左壁をすり抜けるので、箱 R を縮めるのに何の力もいらない。ただし、箱 L の右壁は通り抜けれられないので、気体 A の体積は V のままである。一方、左の箱 L を右に押す時、気体 B は箱 L の右壁を抵抗なく通り抜けるので、やはり力は不要である。気体 B は箱 R の体積 V の中に閉じ込められたままである。こうして、気体 A と B は半透膜を使うと何の力もかけずに混合できる。つまり、仕事はゼロである。また、温度変化がないことから、内部エネルギー変化もなく、したがって熱の出入りもない。ここで、この混合過程は逆行可能である。つまり、縮める場合とは逆に、混ざった状態から二つの箱を引き離していくこともでき、何の仕事も要らない。このように、これは準静的可逆変化である。可逆過程ではエントロピー変化は出入りする熱を用いて書き表わせるので、今の場合 $dS = 0/T = 0$ のようにゼロである。したがって、混合している理想気体のエントロピーは、分離された一成分気体のエントロピーの和 (4.5-2) と等しいことが分かる。

これで、不可逆的に混合する前 (4.5-1) と混合後 (4.5-2) のエントロピーが分かったので、混合に伴うエントロピー変化は

$$\Delta S = S_{A+B} - (S_A + S_B) = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B} > 0
 \tag{4.5-3}$$

となる。体積は $V = V_A + V_B$ なので、このエントロピー変化は正であり、それを混合のエントロピーという。理想気体の状態方程式より、同じ温度、圧力では体積比はモル比に等しいので、

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) > 0
 \tag{4.5-4}$$

のように、全モル数 $n = n_A + n_B$ とモル分率 $x_A = n_A/n$ 、 $x_B = n_B/n = 1 - x_A$ を用いて記すこともできる。モル分率は 1 より小さいので、混合のエントロピーは必ず正である。これは孤立系で拡散混合が不可逆過程であることから、熱力学第二法則で保証されていたことである。

練習問題： 拡散によるエントロピー変化

断熱壁で囲まれた二つの容器が栓でつながれている。最初、体積 V_1 の方に温度 T で n モルの理想気体を入れ、体積 V_2 の方は真空にしておく。栓を開けて、 V_1 中に n_1 モル、 V_2 中に $n - n_1$ モルの理想気体が分配された時のエントロピーを求めなさい。また、孤立系では熱平衡状態はエントロピーが最大になるという熱力学第二法則 (4.2 節) を用いて、熱平衡状態を求めなさい。

4.6 熱力学第三法則

4.2 節の例題 3 で調べたことだが、定圧で温度を準静的に変えたときのエントロピーの変化が

$$S(A) - S(O) = \int_O^A \frac{C_P(T)}{T} dT \quad (4.6-1)$$

で与えられていた。理想気体の場合には定圧熱容量は一定なので、エントロピーは (4.4-5) 式のように温度の対数関数となる。ここで温度をゼロにすると、エントロピーは発散するという困ったことになる。実は、理想気体があくまで理想的なものであるからこんなことが起きたので、実際には低温で気体は液体になったり、固体になったりする。そのときは比熱や熱容量が温度に依存していて、積分が発散しないようになっている。例えば、 $C_P(T) = AT^n$ であれば、エントロピーは

$$S(T) = \int_0^T \frac{AT^n}{T} dT = A \int_0^T T^{n-1} dT = \frac{A}{n} T^n + S(0) \quad (4.6-2)$$

となり、 $n > 0$ ならば絶対零度に行ってもエントロピーは発散しないで、一定値 $S(0)$ に近づく。実際、金属中の電子による比熱は低温で温度に比例し $C = \gamma T$ 、また結晶の格子振動による比熱は温度の三乗に比例する $C \propto T^3$ ことが実験的に分かっている。

ヴォルター・ネルンストは化学反応や、蒸気圧、比熱の測定などで検証して、すべての物質で $S(0)$ は同じで、それを $S(0) = 0$ として良いとした (1905 年)。つまり、「絶対零度でエントロピーはゼロになる」という法則で、これを熱力学第三法則という。理論的には、量子力学を用いた熱統計力学に基づいてエントロピーの微視的な解釈から理解されることを、三年生で学ぶ。

4.7 ボルツマンの関係式

さて、一つの熱平衡状態 A とそこから僅かに異なった熱平衡状態 B を考える。この二つの状態での、まず内部エネルギーの差 dU について考えてみよう。熱力学第一法則によれば、内部エネルギーの差はこの二つの状態の間をつなぐ微小過程を仮想的に考え、そこで系に入った熱量 $d'Q$ と系にされた仕事 $d'W$ を用いて

$$dU = d'Q + d'W \quad (4.7-1)$$

で与えられた。この微小過程を準静的可逆過程とすれば、二つの状態での体積の差 dV とエントロピー差 dS を用いて

$$dU = TdS - PdV \quad (4.7-2)$$

と書ける。ここで、 T は状態 A の温度で状態 B の温度とほぼ等しく、 P は状態 A の圧力で、状態 B のものとほぼ等しい。その違いは内部エネルギー変化 dU に対して ($dTdS$ や $dPdV$ といった) 二次の微小量の補正しか与えないので、無視することができる。

(4.7-2) 式を書き直すと、

$$TdS = dU + PdV, \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (4.7-3)$$

となる。これからエントロピー S のエネルギー微分が温度の逆数になり、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (4.7-4)$$

また、圧力がエントロピーの体積微分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (4.7-5)$$

で与えられることが分かる。ここで、内部エネルギー U とか体積 V は力学的な量であるので、エントロピー S をこれら力学量で表せれば、力学と熱学とが統一されることになる。これを成し遂げたのがボルツマンである。彼は熱力学の巨視的状態変数 N, U, V で表される巨視的な状態には多数の微視的力学の状態が対応しており、その総数 $W(N, U, V)$ がエントロピーと

$$S(N, U, V) = k_B \ln W(N, U, V) \quad (4.7-6)$$

という対数関係にあることを見出した。この関係をボルツマンの関係といい、統計力学の基本となる式である。また、定数 $k_B = R/N_A = 1.3806505(24) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ はボルツマン定数と呼ばれている。 $(R = 8.314472(15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ は気体定数、 $N_A = 6.0221415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ はアボガドロ数である。(産業技術総合研究所計量標準総合センターより) これに関する詳しい話は、三年生の熱統計力学 1 で学ぶ。

ここでは熱力学第三法則について、(4.7-6) 式を用いて考察しておく。絶対零度 $T = 0$ で巨視的体系はエネルギーの一番低い基底状態に落ち着く。量子力学に依れば基底状態は一意的に定まり、従って可能な微視的状態は唯一つとなる ($W = 1$)。したがって、エントロピーは $S(T = 0) = 0$ となり、熱力学第三法則が導かれる。

4.8 演習問題

4.8.1 絶対零度には到達不可能

準静的に断熱膨張すると温度が下がることを用いて、絶対零度まで温度を下げるのが可能かどうか、議論せよ。

答: 準静的な断熱曲線は $Q = 0$ なので、エントロピー変化がない ($dS = 0$) ため、等エントロピー線でもある。準静的に断熱膨張すると、等エントロピー線は等温線を横切って温度が下がっていく。しかし、熱力学第三法則より絶対零度 ($T = 0$) の等温線は零エントロピー ($S = 0$) の等エントロピー線でもある。したがって、 $S \neq 0$ の等エントロピー線と $T = 0$ の線は交わることができない。交われば、そこではエントロピーが $S = 0$ であり、かつ $S \neq 0$ であることになってしまう。したがって、断熱過程で絶対零度に達することは不可能である。

第5章 熱力学関数（熱力学ポテンシャル）

5.1 熱平衡条件と自由エネルギー

これまで熱力学の第ゼロ法則で温度という状態量が定義できることを知り、第一法則で内部エネルギーという状態量、第二法則でエントロピーという状態量がそれぞれ定義できることを見てきた。これらの状態量を用いて、微小変化の際に成り立つ第一、第二法則を記せば、

$$d'Q + d'W = dU, \quad dS \geq \frac{d'Q}{T_e} \quad (5.1-1)$$

となる。ここで、 $d'Q$ は温度 T_e の熱源から系に流れ込んだ熱量、 $d'W$ はこの微小過程で外界が系に対してした仕事である。また、第二法則のうち、等号はこの微小過程が可逆変化の場合に成り立つし、不可逆過程なら不等号が成り立っている。

この微小過程が温度 T_e の熱源一つと接触した等温変化だとしよう。すると、系の温度 T は最初と最後では熱源の温度 T_e に等しい。可逆過程なら変化の途中でも系の温度 T と熱源の温度 T_e は等しいけれど、不可逆過程では温度が違っても構わないし、そもそも温度が定義できないかも知れない。（つまり、例えば圧力を急激に変えた場合などのように、系は均一で一様な熱平衡状態にないかも知れない。）すると上の表式から、系が外界に対してする仕事は

$$-d'W = -dU + d'Q \leq -dU + T_e dS = -dU + d(TS) = -d(U - TS) \quad (5.1-2)$$

と書ける。三つ目の等式では、 dS は微小変化後と前の熱平衡状態での状態量の差を表しており、どちらの状態でも系の温度は T は外界の温度 T_e と等しいので、 T_e を T に置き換えても構わない。このように、熱力学第二法則によれば、等温過程で系が外界に対してする仕事 $-d'W$ には上限があることが分かる。そこで、内部エネルギーのうち、等温過程で外にする仕事に変換できる可能性のある自由な部分として、

$$F = U - TS \quad (5.1-3)$$

を自由エネルギーと呼ぶ。（ F の代わりに A を用いることもある。）この、等温過程で仕事として取り出せるエネルギーについては、最初に自由エネルギーと名づけた研究者の

名前から、ヘルムホルツの自由エネルギーと呼ぶ。内部エネルギー U 、温度 T 、エントロピー S のすべてが、状態が決まれば値の決まる状態量であったので、上のように定めたヘルムホルツの自由エネルギー F も状態量である。そして、定温変化で系が外へする仕事 $-d'W$ は、ヘルムホルツ自由エネルギーの変化量 $-dF$ より少ない

$$-d'W \leq -dF = F_{\text{始}} - F_{\text{終}} \quad (5.1-4)$$

ことが分かる。したがって系のヘルムホルツ自由エネルギーの変化量 $-dF$ が系が外界に対してする仕事の最大値 W_{max} を与えることになる。

定温定積 ($dV = 0$) で変化が起きれば、体積変化に伴う仕事 $d'W = -P_e dV$ がない ($d'W = 0$) ので、ヘルムホルツ自由エネルギーの減る変化 $dF \leq 0$ しか起きないことになる。例えば、間仕切りの入った箱中の気体を考え、間仕切りを取り払って体積を急変させた後、体積を一定に保ったときを想定しよう。この定温定積で状態で、拡散のような不可逆過程が起きればヘルムホルツ自由エネルギーは減り、可逆過程では一定に保たれる。そして、この温度この体積でヘルムホルツ自由エネルギーが極小になれば、それ以上変化は起きない。つまり、熱平衡状態に達する。このように、温度一定の熱源と接触させ、体積一定の箱の中に詰められた系では、時間が十分経って、熱力学第ゼロ法則の保証している最終的な熱平衡状態に達したならば、ヘルムホルツ自由エネルギーは極小になっている。つまり、等温等積での熱平衡状態はヘルムホルツ自由エネルギー F が最小の状態である。

一方、定温定圧の微小過程を行う場合を考えよう。つまり温度 T_e が一定だけでなく、外圧 P_e も一定とする。例えば室温で一気圧の下で行われる化学反応などがこの例である。この微小過程の途中はともかく、前後では系は熱平衡状態にあるので、変化前と後の系の温度と圧力はそれぞれ $T = T_e$ 、 $P = P_e$ である。すると、外界による体積仕事は $d'W_{\text{体}} = -P_e dV = -d(P_e V) = -d(PV)$ と書けるので、(5.1-2) 式は

$$-d'(W - W_{\text{体}}) = -d'W - PdV \leq -d(U - TS + PV) \quad (5.1-5)$$

と書ける。左辺は体積変化以外の形で系が外へする仕事、例えば電気的工作または化学的な仕事などのような正味の仕事、を表しており、それが

$$G = U - TS + PV \quad (5.1-6)$$

の変化量を越えられない

$$-d'(W - W_{\text{体}}) = -d'W - PdV \leq -dG \quad (5.1-7)$$

ということを表している。 G は等温定圧で系から取り出しうる (体積仕事を除いた) 正味の仕事の最大値を与えているので、この G をギブスの自由エネルギーと呼ぶ。最大の正味の仕事を取り出すためには、可逆的に変化を行えばよいこともわかる。

もし体積変化による仕事 ($d'W = d'W_{\text{体}} = -PdV$) だけしかない場合には、自然に起きる変化は全て G を減らすか変えない過程 $dG \leq 0$ だけなので、十分時間が経って熱平衡状態に達すれば G は極小になっている。これが定温定圧での熱平衡条件である。ヘルムホルツやギブスの自由エネルギーは、相転移や化学反応といった複雑な過程の熱力学を扱うときに有用で、頻繁に用いられる。

最後に、もう一つ熱力学関数として、2.6 節で導入されたエンタルピー $H = U + PV$ を思い出そう。定圧で系に熱量 $d'Q$ が入ってきたとき、熱力学第一法則により

$$d'Q = dU - d'W = dU + P_e dV = d(U + PV) = dH \quad (5.1-8)$$

のように変化することから、定圧で入ってきた熱量はエンタルピーの変化をもたらしていた。ギブスの自由エネルギー $G = U - TS + PV$ はエンタルピー H を用いると

$$G = H - TS \quad (5.1-9)$$

とも書け、ヘルムホルツ自由エネルギー F との類似性から、 G は自由エンタルピーとも呼ばれる（特にヨーロッパで）。

これまで導入された内部エネルギー、エンタルピー、ヘルムホルツ自由エネルギー、ギブス自由エネルギーなどは、熱平衡にある系の熱力学を特徴づける示量性の状態量で、熱力学関数または熱力学ポテンシャルと呼ばれるものの代表例である。

5.2 自然な変数；熱力学の関係式

これまで熱平衡状態が実現されると決まった値を持つという状態量としてはいろいろなものが定義されてきた。モル数 n 、体積 V 、圧力 P などの力学的量は勿論であるが、温度 T 、内部エネルギー U 、エントロピー S 、エンタルピー H 、ヘルムホルツとギブスの自由エネルギー F と G などである。しかし系の状態を一意的に決めるためには全部が独立なわけではなく、例えば一成分系ならば三つあれば十分で、これを状態変数と呼んだ。その例としては、 n, V, T であったり、 n, P, T であったりいろいろな可能性がある。そして状態変数以外の状態量は、この状態変数の関数である。それでは状態量の間どのような関係が知られているかを以下で調べてゆこう。なお、これからはしばらくはモル数の変わらない、所謂閉じた系を扱うので、状態変数のうちモル数 n はあからさまに書かないことにする。

さて、前の章の 4.7 節で二つの僅かに異なった状態の内部エネルギーの差 dU が二つの状態での体積の差 dV とエントロピー差 dS を用いて

$$dU = TdS - PdV \quad (5.2-1)$$

と書けることが示された。上の式を見ると、内部エネルギーに関しては、系の状態を表す状態変数としてエントロピー S と体積 V をとることが自然に見える。つまり、内部エネルギーはエントロピー S と体積 V を自然な変数とする関数 $U = U(S, V)$ であると考えよう。すると、状態の微小変化は dS, dV で表されるけれど、そのときに関数 $U(S, V)$ の微小変化は、偏微分の定義から

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (5.2-2)$$

と表される。(5.2-1) 式と (5.2-2) 式の比較から、内部エネルギー U が自然な変数 S や V の関数として分かれば、それらとは異なる新たな状態量

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (5.2-3)$$

が二つ導かれることが分かる。このように、 U を自然な変数 V, S の関数として知れば、偏微分することにより他の熱力学的状態量 T, P を知ることができるという理由で、 U を熱力学ポテンシャルと呼ぶ。

では、内部エネルギー U と関係していたそのほかの状態量 F, G, H の微小変化はどのように表されるだろう。状態の僅かな変化により全ての状態量が僅かに変わる。したがって、ヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$ の微小変化は

$$\begin{aligned} dF &= [(U + dU) - (T + dT)(S + dS)] - [U - TS] = dU - TdS - SdT - dTdS \\ &= dU - TdS - SdT \end{aligned} \quad (5.2-4)$$

となる。ここで、第三の式の中の $(dT) \cdot (dS)$ は二次の微小量なので、無視している。ここに関係 (5.2-1) を代入すると、

$$dF = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV \quad (5.2-5)$$

となる。この式から、ヘルムホルツ自由エネルギーに対しては温度と体積を自然な状態変数と考えるとよさそうである： $F = F(T, V)$ 。すると、独立な状態変数の微小変化に伴う関数 F の変化が偏微分係数を用いて、

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.2-6)$$

と表される。(5.2-5) 式と (5.2-6) 式の比較から、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (5.2-7)$$

が導かれる。したがって、やはり F も熱力学ポテンシャルの仲間である。

ギブス自由エネルギー $G = F + PV$ に対しても同様の考察をすると、

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.2-8)$$

となり、自然な状態変数として T と P を選べばよいことが分かる。すると、偏微分は

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.2-9)$$

なので、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (5.2-10)$$

が導かれる。

また、エンタルピー $H = U + PV$ に対しても同様の考察を行うと、

$$dH = TdS + VdP \quad (5.2-11)$$

となり、自然な状態変数として S と P を選べばよいことが分かる。すると、偏微分は

$$dH(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad (5.2-12)$$

なので、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (5.2-13)$$

が導かれる。このように、 U , F , G , H は全て熱力学ポテンシャルである。

ここまでの経過を見て、熱力学ポテンシャルを自然な状態変数で偏微分すると別の状態量が得られたが、それは一対の組をなしていることに気付くだろう。つまり、エントロピー S と温度 T 、体積 V と圧力 P である。このような一組を互いに共役であるという。また、この組の一方は示量性の状態量であり、もう一方は示強性の状態量となっている。

一般に、ある示強性変数 x を独立変数とする関数 $\phi(x)$ と、 x に共役な示量性変数 $X = \partial\phi(x)/\partial x$ を独立変数として持つ別の関数 $\Phi(X)$ の間の関係を

$$\Phi(X) = \phi(x) - xX \quad (5.2-14)$$

により選ぶと、 $d\Phi = d\phi - d(xX) = (\partial\phi/\partial x)dx - x dX - X dx = -x dX$ となるので、 $\partial\Phi(X)/\partial X = -x$ が示される。このような関数 $\phi(x)$ と $\Phi(X)$ の間の変換をルジャンドル変換という。上のたくさんの熱力学ポテンシャルの間関係はルジャンドル変換の例である。

さて、(5.2-3) 式から、温度 T や圧力 P をエントロピー S や体積 V の関数として表せることが分かったけれど、更にそれらの微分の間に関係があることが示せる。それには二変数 x, y の関数 $f(x, y)$ の二階偏微分が、微分する順番に依存しない

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \quad (5.2-15)$$

ということを用いる。（正しくは、関数 f の特異点を除いて成り立つ。）これを用いると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.2-16)$$

となる。左辺は準静的断熱膨張した ($S = \text{一定}$) ときの温度の変化を表し、最右辺は定積でエントロピーを変えたときの圧力の変化を表している。エントロピーを直接計ったり変えるという実験は困難であるけれど、その量が左辺の断熱過程で測定可能な量と等しいことを表している関係である。同様に、これまでの熱力学関数を用いて、以下のような関係を導くことができる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & U(S, V) \text{ を用いて} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, & F(T, V) \text{ を用いて} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, & G(T, P) \text{ を用いて} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, & H(S, P) \text{ を用いて} \end{aligned} \quad (5.2-17)$$

右辺の量はエントロピー変化を制御しなければいけないので測定が困難である。一方、左辺の量は断熱 ($S = \text{一定}$) または温度変化で求められる量なので、測定が容易である。したがって、この関係は非常に便利で、マックスウェルの関係式と呼ばれる。

マックスウェルの関係式の有用な応用例として、内部エネルギーの体積変化に関する公式がある。内部エネルギーの微小変化に関しては、熱力学の第一、第二法則を表している (5.2-1) 式

$$dU = TdS - PdV \quad (5.2-18)$$

がすでに知られている。ここで、内部エネルギーの温度、体積依存性を調べたいので、状態変数としては温度 T と体積 V を選ぶ。つまり、内部エネルギーの自然な変数 S, V とは状態変数を変えたわけである。すると、エントロピー S も温度 T 、体積 V の関数として表わされる。そこで、温度が一定で体積が少し変わったときの内部エネルギー変化を調べる。つまり、 $T = \text{一定}$ で、 dU の式 (5.2-18) を dV で割り算して、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (5.2-19)$$

を得る。ここでマックスウェルの関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ を用いると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5.2-20)$$

と変形される。これは、以下の理想気体に関する例題や、それ以外の気体に関する例題で良く用いられる。

例題 1: マックスウェルの関係式

マックスウェルの関係式 (5.2-18) を証明せよ。

例題 2: 理想気体の内部エネルギーに関するジュールの法則

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ が成り立つとき、(5.2-20) 式を用いて、ジュールの法則（内部エネルギーが体積に依存しない）を導け。

答え

理想気体の状態方程式を用いると、 $(\partial P/\partial T)_V = nR/V = P/T$ であるため、(5.2-20) 式の右辺に代入すれば、右辺はゼロとなる。したがって、 $(\partial U/\partial V)_T = 0$ なので理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数で、体積には依存しないことが示された。

例題 3: 熱容量

熱容量に関する以下の式を示せ。

$$\begin{aligned} C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -T\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2}, \\ C_P &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -T\frac{\partial^2 G(T, P)}{\partial T^2}, \\ C_P - C_V &= TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \end{aligned}$$

最後の表式中、

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P : \quad \text{体積膨張係数 } (> 0) \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T : \quad \text{等温圧縮率 } (> 0) \end{aligned}$$

である。この一般的な式から、定圧熱容量は定積熱容量より必ず大きいことが分かる。

答え

最初の二式は略。

最後の式の証明: エントロピーを用いた熱容量の表式 $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ で、独立変数を (T, P) から (T, V) に変えると、

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

となる。ここで、最後の等式を導くとき、マックスウェルの関係式 $(\partial S/\partial V)_P = (\partial P/\partial T)_V$ を用いた。さらに付録に示してある偏微分の間関係式を用いると

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

と書き直せる。ここに体積膨張率 α と等温圧縮率 κ_T の定義式を用いれば、与式を得る。

例題 4: 等温圧縮率と断熱圧縮率

物体を押し縮めるのに、温度一定にしたときの等温圧縮率 κ_T と熱の出入りをたつた断熱圧縮率 κ_S

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

の比が、定圧熱容量 C_P と定積熱容量 C_V の比に等しいことを示せ。

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V}$$

また、等温圧縮率と断熱圧縮率の差が

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{T\alpha^2}{(C_P/V)} > 0$$

となることを示せ。

答え

付録の公式 (iii) を用いると、

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{(\partial V/\partial P)_T}{(\partial V/\partial P)_S} = \frac{\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}}{\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)}} = \frac{\frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}}{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}} = \frac{(\partial S/\partial T)_P}{(\partial S/\partial T)_V} = \frac{C_P}{C_V}$$

のように示される。前問で定圧熱容量が定積熱容量より大きいことが示されているので、等温圧縮率のほうが断熱圧縮率よりも大きいことが分かる。

また、

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right] = \kappa_S - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]$$

一番右辺の第二項ではマックスウェルの関係式を用いている。さらに、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}}{\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{V\alpha}{C_P/T}$$

であることを用いると、

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{T\alpha^2}{(C_P/V)} > 0$$

となる。

5.3 ジュール・トムソン効果、断熱膨張

熱力学関数を用いる例の一つとして、2.6 節で説明されたジュール・トムソン過程を取り上げよう。これにより、気体の温度を下げるができることがあり、低温を作るのに用いられて重要な役割を果たした。

ジュール・トムソン過程というのは、断熱壁に囲まれた二つの容器 A と B を細孔のある管 (例えば綿を詰めた管) でつなぎ、容器 A から高压で気体を容器 B に押し出す。容器 A の圧力、温度を P_A, T_A 、容器 B の圧力、温度を P_B, T_B とする。容器 A から B へ移動する気体は、容器 A では体積 V_A を持っているが、容器 B に入ると体積 V_B になった。

このとき、

$$U_A + P_A V_A = U_B + P_B V_B, \quad \text{つまり} \quad H_A = H_B \quad (5.3-1)$$

となり、この過程はエンタルピー H を保存する過程であることは 2.6 節で説明した。

部屋 A から部屋 B に気体を押し出したのだから、 $P_A > P_B$ であるが、このとき両方の部屋の温度 T_A と T_B の間にはどんな関係があるだろう。エンタルピーの変化は、自然な変数であるエントロピー S と圧力 P を用いると、

$$dH = TdS + VdP \quad (5.3-2)$$

と書かれる。しかし、実験では圧力の違う部屋に気体を押し出した時の温度変化が知りたい。それで変数として温度 T と圧力 P を用いたい。温度、圧力が変化したとき、エントロピーの変化は

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (5.3-3)$$

となる。この表式をエンタルピーの微小変化の式に代入すると

$$dH = C_P dT + \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} dP \quad (5.3-4)$$

となる。したがって、等エンタルピー過程 ($dH = 0$) では

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right\} \quad (5.3-5)$$

となる。

理想気体では状態方程式が $PV = nRT$ であるため、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T} \quad (5.3-6)$$

であり、 $(\partial T/\partial P)_H = 0$ となるので、細孔壁から噴き出しても理想気体の温度変化はない。

一方、次の第 6 章で詳しく説明されるファン・デア・ワールス気体の状態方程式は

$$\left(P + \frac{n^2\alpha}{V^2}\right)(V - n\beta) = nRT, \quad (5.3-7)$$

と書かれる。 $P = \text{一定}$ では、温度と体積の微小変化の関係は、

$$\begin{aligned} nR\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P &= \left(P + \frac{n^2\alpha}{V^2}\right) - \frac{2n^2\alpha}{V^3}(V - n\beta) \\ &= \frac{nRT}{V - n\beta} - \frac{2n^2\alpha}{V^3}(V - n\beta) \end{aligned} \quad (5.3-8)$$

となるので、

$$\begin{aligned} C_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[T - V\left(\frac{T}{V - n\beta} - \frac{2n\alpha(V - n\beta)}{RV^3}\right) \right] \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{-n\beta}{V - n\beta}\right) \left[T - \frac{2\alpha}{R\beta} \left(\frac{V - n\beta}{V}\right)^2 \right] \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{n\beta}{V - n\beta}\right) (T - T_{inv}) \end{aligned} \quad (5.3-9)$$

となる。ここで、逆転温度

$$T_{inv} = \frac{2\alpha}{R\beta} \left(1 - \frac{n\beta}{V}\right)^2 \approx \frac{2\alpha}{R\beta} \quad (5.3-10)$$

を導入した。(上の式で、逆転温度に対する近似は $V \gg n\beta \approx n\alpha/RT$ のときに成り立つ。)

$V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ は熱膨張係数なので、普通の気体に対しては正である。そこで、温度 T が逆転温度 T_{inv} よりも高いと、 $(\partial T/\partial P)_H < 0$ となり、圧力が下がれば ($dP < 0$) 温度が上がってしまい ($dT > 0$)、部屋 B の方が高温となる。一方、気体の出発温度 T_A が逆転温度 T_{inv} より低くなっていけば、 $(\partial T/\partial P)_H > 0$ なので、圧力の低い部屋 B の方の温度が下がり、どんどん気体の温度を下げていくことができる。従ってこの過程を、低温を作るのに用いることができる。

いくつかの気体の逆転温度と沸点温度を表に示す。(出典不明、大体のところ)

表 5.1: 逆転温度

	逆転温度 (K)	沸点 (K)
He	23.6	4.2
H ₂	195	20.4
N ₂	621	77.3
O ₂	764	90.1
CO ₂	2050	194.7

室温から温度を下げるには、ヘリウムや水素は使えない。けれど CO₂ や N₂ などでも適当に温度を下げてから、H₂ や He を使えば更に低温が作り出せる。

5.4 付録： 偏微分の復習

この章以降、偏微分係数を使ったいろいろな公式が出てくる。これは非常に混乱しやすいので、ここで偏微分について必要と思われることを復習し、まとめておこう。

二つ(以上)の独立変数 x, y の関数 $z = z(x, y)$ があつたとする。 x や y が独立に少し変化する (dx, dy) と関数 z も変化する： dz 。これらの微小変化の間には、関係

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (5.4-1)$$

が成り立つ。これが偏微分の定義である。

(i) y が一定 ($dy = 0$) のとき、全体を dz で割って、 dz を小さくしていくことを考えると、

$$1 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \lim_{dz \rightarrow 0} \frac{dx}{dz} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

となる。したがって、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad (5.4-2)$$

となる。

(ii) z が一定 ($dz = 0$) として、全体を dy で割って、 dy を小さくしていく。

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \lim_{dx \rightarrow 0} \left(\frac{dx}{dy}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

となる。全体を $(\partial z / \partial y)_x$ で割り、上の (i) の結果を用いて、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + 1 = 0 \quad (5.4-3)$$

となる。

(iii) x と y の関数として、 z 以外に新たに $w = w(x, y)$ もあるとしよう。(5.4-1) 式を dx で割り、この関数 w を一定にするように dx を零に近づけていく。すると、

$$\lim_{dx \rightarrow 0} \frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{dy}{dx} \quad (5.4-4)$$

であり、 $w = \text{一定}$ の条件に注意すれば

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w \quad (5.4-5)$$

となる。

以上がこれからしばしば必要となる偏微分に関連した公式である。これらは、ヤコビアン行列を用いると見やすくなるかもしれない。 $z(x, y)$ と $w(x, y)$ を x と y に依存する二つの関数とする。このとき、ヤコビアン行列は

$$\begin{aligned} \frac{\partial(z, w)}{\partial(x, y)} &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x & \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \end{vmatrix} \\ &= -\frac{\partial(w, z)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(z, w)}{\partial(y, x)} \end{aligned}$$

である。

まず、普通の偏微分はヤコビアンを用いて、

$$\frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y & 0 \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

と書ける。すると、性質 (i),(ii),(iii) は以下のようなきれいな形にまとめることができる。

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(z, y)}}, \\ \text{(ii)} \quad & \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(y, x)}{\partial(z, x)} \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = -1, \\ \text{(iii)} \quad & \frac{\partial(z, w)}{\partial(x, w)} = \frac{\frac{\partial(z, w)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, w)}{\partial(x, y)}} \end{aligned}$$

つまり、ヤコビアンの形にすると、 $\partial(z, w) = -\partial(w, z)$ などを一塊として扱って、分子と分母から消し去ったり挿入したりすると、公式が再現できることがわかる。

5.5 演習問題

5.5.1 熱膨張率

絶対零度 ($T = 0$) に近づくと、熱膨張率 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ が零に近づくことを示せ。(答: マクスウェルの関係式 $(\partial V / \partial T)_P = -(\partial S / \partial P)_T$ と熱力学第三法則より明らか。)

5.5.2 磁性体の自由エネルギー

固体である磁性体では体積変化は小さいことが多いので、体積 V やその共役な示強変数である圧力はひとまず考えない。その代わりに、示量変数である磁化ベクトル \mathbf{M} とそれに共役な示強変数である磁場 \mathbf{H} が重要である。 \mathbf{M} の関数である内部エネルギーを $U(S, \mathbf{M})$ とすると、 $dU = TdS + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ である。

- (1) \mathbf{M} の関数である自由エネルギーを $F(T, \mathbf{M}) = U(S, \mathbf{M}) - TS$ で導入する。このとき、

$$dF = -SdT + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$$

となることを示せ。

- (2) \mathbf{H} の関数である自由エネルギーを $G(T, \mathbf{H}) = U(S, \mathbf{M}) - TS - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$ で導入する。このとき、

$$dG = -SdT - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$$

となることを示せ。

第6章 相転移

これまで、理想気体を中心に熱力学の原理を説明してきた。しかし、熱力学は理想気体だけを対象としているものではない。もっと一般的な巨視的物質を対象としている。現実の気体は低温や高圧にすると液体や結晶に変わってしまう。このような物質の状態変化も熱力学で扱うことができる。

6.1 相

一定量の気体がある温度、圧力で放置しておく、と、一様な熱平衡状態に達する。この一様で、巨視的に見て変化の無い状態を「相」という。普通、物体の三態として、気体、液体、固体というが、相を意識した呼び方では、気相、液相、固相という。

そして、圧力、温度、組成、磁場などでどのような相が熱平衡状態として実現しているかを表している図を、「相図」という。たとえば、水の TP 相図などが知られている。二つの相は「共存線」で分断され、共存線上で二相が共存する。固体と気体の共存線は絶対零度まで伸びているが、固体と液体の共存線は無限に高圧まで伸びている（と思われている）。一方、気体と液体の共存線はある点で終わっており、この点を臨界点という。また、二本の共存線が交わるころでは、三つの相が共存するので、結局三本の共存線が一点で交わることになり、その点を三重点という。三重点では温度と圧力が決まっているので、ここは絶対温度目盛りの基準点となっている。水は1気圧 (101325Pa) で融点が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273.15K)、沸点が $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373.15K) であるが、三重点は圧力が 0.00603 気圧 (610.6Pa)、温度は $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273.16K)、臨界点は圧力 218.3 気圧 (22.12MPa)、温度 $374.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (647.30K) である。このとき水の密度は 0.324g/cm^3 である。

相転移はそのほか色々な物質で色々なタイプのものが見られる。例えば磁性体では、Fe は強磁性を示し、MnO は反強磁性を、 Fe_3O_4 はフェリ磁性を示す。SrTiO₃ は立方晶と正方晶の間で構造相転移し、BaTiO₃ は強誘電体となる。CuZn 合金は秩序—無秩序相転移をし、 CCl_4 と C_7F_{16} の混合溶液は相分離する。液体ヘリウム—4 は超流動になり、金属の鉛や Al、錫などは超伝導となる。様々の棒状液晶分子はネマティック、スメクティックなどに配向し、石鹸などの界面活性剤はラメラ、ミセルなどの多様な形態をとる。このように、相転移は多様性に富んでいる。

6.2 潜熱と相転移の次数

全体で n モルの物質が最初、相 1 (例えば液相) にあったとする。その圧力を一定値 P に保ったまま、系を加熱しよう。入った熱量は、まず相 1 の温度を上げるのに使われる。定圧熱容量が $C_{P,1}$ ならば、入った熱 $d'Q$ と温度上昇 dT の間には $d'Q = C_{P,1}dT$ の関係がある。しかし、ある温度 $T(P)$ まで上がると、熱を加えても温度が上がらなくなる。この温度で相 2 (例えば気相) ができはじめ、加えた熱は皆この相変化に用いられる。このように温度上昇という形で表には現れない熱を潜熱という。(温度上昇として表に現れる熱を顕熱ということもある。)そして、すべての物質が相 2 に変わってしまうと、再び温度上昇を始める。

圧力 P での相転移温度 $T(P)$ になったばかりの時には、物質はすべて相 1 の状態にある。したがって、内部エネルギーは $U_1(T(P), P, n)$ 、体積は $V_1(T(P), P, n)$ である。一方、相転移が終わって温度が再び上昇に転じる直前には、物質はすべて相 2 の状態にあり、内部エネルギーは $U_2(T(P), P, n)$ 、体積は $V_2(T(P), P, n)$ である。この相変化に伴う内部エネルギー変化 $U_2 - U_1$ は、外界がした仕事 $-P(V_2 - V_1)$ と加わった熱、すなわち潜熱 (latent heat) L の和で与えられるので、

$$L = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 \quad (6.2-1)$$

となる。ここで、 $H = U + PV$ はエンタルピーである。このように、相転移に伴う物質の潜熱は、二つの相のエンタルピーの差によるものである。

このような、潜熱が有限の値をとる相転移を一次相転移という。一次相転移では、エンタルピーの跳び(すなわち潜熱)があるだけでなく、内部エネルギーやエントロピー、体積にも跳びがある。例えば、水が水蒸気になる蒸発とか沸騰、その逆に水蒸気が水になる凝縮、水が氷になる凝固、逆に氷が解ける融解、氷が直接水蒸気になる昇華など、皆一次相転移の例である。しかし、水と水蒸気の共存線が終わる臨界点では潜熱が無く、これを二次相転移という。二次相転移点では、エンタルピーだけでなく、内部エネルギー、エントロピー、体積などが連続的に変化する。そこで、一次相転移を不連続転移、二次(以上の)相転移を連続転移という別の呼び方をすることもある。

ところで、今準静的にゆっくり加熱していくと、入った熱 $d'Q$ は系のエントロピー変化 dS と $d'Q = TdS$ の関係にあることは、第二法則のところでも述べた。温度 T が一定のまま、最初は物質は相 1 にあったのが、最後にはすべて相 2 になっているので、そのエントロピー変化は

$$L = T(S_2 - S_1) \quad (6.2-2)$$

となる。このように、潜熱 L は系のエントロピー変化とも関連している。また、上の二式 (6.2-1)、(6.2-2) を移項すれば、

$$U_1 - TS_1 + PV_1 = U_2 - TS_2 + PV_2, \quad \text{すなわち} \quad G_1(T, P, n) = G_2(T, P, n) \quad (6.2-3)$$

とも書き表せる。つまり、相転移の前後で、変化する二つの相のギブス自由エネルギーは等しいことが分かる。この関係式 (6.2-3) の成り立つ温度 T と圧力 P は、 TP 相空間で一つの制限を与えられているので、一本の曲線となる。これが、共存曲線である。

6.3 クラペイロン・クラウジウスの関係: 共存線の傾き

二つの相 1 と 2 の共存線上では、(6.2-3) 式のように、ギブスの自由エネルギーが等しくなっていることが分かった。ここで共存線の形状と物理量の間に関係があることを確かめよう。まず、温度 T 、圧力 P で二つの相が共存していれば、関係式 (6.2-3) が成立する。また、温度を dT ずらした $T + dT$ では、共存圧力もずれて $P + dP$ になる。すると、

$$G_1(T + dT, P + dP, n) = G_2(T + dT, P + dP, n) \quad (6.3-1)$$

が成り立つ。(6.3-1) 式を dT 、 dP が小さいとして展開し、(6.2-3) を用いれば、

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T dP \quad (6.3-2)$$

となる。ここで、 $(\partial G/\partial T)_P = -S$ 、 $(\partial G/\partial P)_T = V$ であることを用いると、

$$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dP, \quad \text{すなわち} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad (6.3-3)$$

となる。ここで、左辺は $T - P$ 相図上での共存線の傾きを表し、右辺でこの傾きが潜熱 L と二つの相の体積の跳び $\Delta V = V_2 - V_1$ とで与えられることを示している。この関係式をクラペイロン・クラウジウスの関係式という。

問

相 1 と 2 の定圧熱容量 C_{p1} と C_{p2} を用いて、共存線に沿っての潜熱 L の温度変化が

$$\frac{dL(T, P(T))}{dT} = C_{p2} - C_{p1} + \frac{L}{T} - \frac{L}{(V_2 - V_1)} \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_P \right] \quad (6.3-4)$$

となることを示せ。

答

$L(T, P) = H_2(T, P) - H_1(T, P)$ なので、これを共存線 $P = P(T)$ に沿って温度微分すると

$$\frac{dL(T, P(T))}{dT} = \left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial H_2}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} \right] - \left[\left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial H_1}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} \right]$$

となる。ここで定圧比熱 C_p がエンタルピー H の温度微分 $C_p = (\partial H / \partial T)_P$ であり、またエンタルピーの自然な変数がエントロピー S と圧力 P であったので

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

と書けることを使う。ただし、最後の等式でマックスウェルの関係式を用いている。すると

$$\begin{aligned} \frac{dL(T, P(T))}{dT} &= C_{p2} - C_{p1} + \left\{ (V_2 - V_1) + T \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P \right] \right\} \frac{dP}{dT} \\ &= C_{p2} - C_{p1} + \frac{L}{T} - \frac{L}{(V_2 - V_1)} \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P \right] \end{aligned}$$

となる。上の最後の等式には、クラペイロン・クラウジウスの式 (6.3-3) を用いている。

同じ結論は潜熱が $L = T(S_2 - S_1)$ と書けることから出発しても導ける。これを確かめてみよ。

相 1 が液体で相 2 が気体ならば、 $V_2 \gg V_1$ なので V_1 を無視できる。しかも気体が希薄で理想気体と近似できれば、(6.3-4) 式の潜熱 L を含む項は打ち消しあう。したがって、右辺最初の二項、定圧比熱の差、が潜熱の温度変化を与えることになる。また一般に液体の方が気体より熱容量が大きい ($C_{p1} > C_{p2}$ 、 100°C のサウナでやけどはしないが、 100°C のお湯を浴びれば焼け死ぬ!)。したがって $dL/dT < 0$ となり、気体-液体相転移の潜熱は温度が上がると小さくなることが理解される。

6.4 ファン・デル・ワールス状態方程式

理想気体はボイル・シャルルの状態方程式 $PV = nRT$ を満たしていた。しかし理想気体では温度 T 、圧力 P を決めれば体積 V は一意的に定まり、二相共存のような相転移は起きない。では、相転移を起こすような気体の状態方程式はどう書けるのであろう。理想気体は希薄極限 ($n/V \rightarrow 0$) で成り立つ状態方程式であった。気体密度 n/V が有限の時には補正を受けるであろう。ファン・デル・ワールスは、気体が大きさのある分子からできていることと分子間に凝集しようという引力があることの効果を取り入れて、状態方程式を

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (6.4-1)$$

と表した。ここで、 a は分子間の引力に関係し、 b は分子の大きさに関係した一定の量である。この式から、温度を一定に保ったまま、体積を変化させたときの圧力変化の様子を図示すると、 PV 相図のようになる。

等温線は

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (6.4-2)$$

のようになっている。温度が十分高ければ、圧力の表式の右辺第二項は無視できるので、体積 V が nb 以上であれば圧力は V の増加とともに単調に減っていくことになる。つまり、理想気体とほぼ似た振る舞いである。しかし、温度が下がってくると、体積の小さなところで右辺第二項が効いて、圧力が下がってくる。しかし、全体積が nb に近づけば第一項が再び重要になって、圧力は非常に大きくなる。このため、低温では圧力 P は体積 V の関数として極小と極大を持つようになる。その境目の温度 T_c で、圧力と体積の関係に変曲点

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (6.4-3)$$

が生じる。この温度 T_c は気体-液体相転移の臨界温度に対応している。

例題 1: ファン・デル・ワールス気体の臨界点

ファン・デル・ワールス気体の臨界点での圧力 P_c 、温度 T_c 、体積 V_c を、ファン・デル・ワールス気体のパラメーター a 、 b を用いて求めよ。

答え

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad V_c = 3nb.$$

逆に解けば、パラメーターが

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{V_c}{3n}$$

と求められる。

さて、 T_c より低温では、等温線に極大と極小が現れる。けれど、極大と極小の間で $(\partial P/\partial V)_T > 0$ のところでは、圧縮率 $-V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ が負になるので熱力学的に不安定であり、この状態は実現できない。(この状態を初期状態として、体積が僅かでも増えると系の圧力が増えるので外圧を押しつけてさらに体積が膨らみ、結局圧力が極大の体積まで達する。逆に体積が僅かでも減れば系の圧力が減り外圧のために押しつぶされて更に縮み、結局圧力が極小の体積に達する。) そこで、圧力 P の極大点より右側の大きな体積の状態、相 1 と、極小点より左側の小さな体積の状態、相 2、が安定に存在できそうである。しかし、それでも圧力の極大値と極小値の間の一つの圧力に対しては、相 1 と相 2 の

二つの体積の状態が可能になっている。どちらが本当の熱平衡状態かは、ギブスの自由エネルギー $G(T, P)$ を比較し、熱力学の第二法則によって、その小さいほうが熱平衡状態として実現される。

ここで、温度が一定のとき、ギブス自由エネルギーが圧力とともにどう変わるかを考えてみよう。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V(T, P) \quad (6.4-4)$$

であったことを思い出すと、ギブス自由エネルギーは

$$G(T, P) = G(T, P_0) + \int_{P_0}^P V(T, P) dP \quad (6.4-5)$$

と書ける。これは PV 相図上の等温線に沿って、上方 P 方向へ体積を積分したもので与えられる。 P が小さいところから積分していくと、 G がどんどん増えていく。 P が極大に達するまでの G の分枝を G_1 と名づけよう。極大を過ぎると不安定 (unstable) 領域に入り $dP < 0$ であるため、積分値 G は減少する。これを G_u とする。 P の極小を過ぎると、再び $dP > 0$ となり、 G も増えてゆく。これを G_2 とする。その様子は $P - G$ 図に示される。熱力学第二法則により、温度、圧力が決まった状態では、 G が最も小さい状態が熱平衡状態なので、分枝 G_1 と G_2 の交点の圧力 $P(T)$ を境に、安定な分枝つまり相が変化する。圧力 $P(T)$ がこの温度での共存圧力である。圧力が $P(T)$ 以下では体積が V_1 以上の相 1 が熱平衡であり、圧力が $P(T)$ 以上では体積が V_2 以下の相 2 が熱平衡となり、圧力が $P(T)$ のときには体積が V_1 と V_2 の間の二相共存が実現されることになる。

共存状態での圧力 P では、ファン・デル・ワールス状態方程式によれば体積 V_1, V_2 のほかに中間の不安定領域での体積 V' がある。体積 V_1 と V' の間で共存圧力 P とファン・デル・ワールス状態方程式の圧力に囲まれた部分の面積は、体積 V_1 から中間の体積 V' までのギブス自由エネルギーの変化分を表し、それはまた V' から V_2 までのギブス自由エネルギーの変化を表す共存線より下の部分と $V' - V_2$ の線で囲まれた面積に等しくなる。これをマックスウェルの等面積則という。

等面積則に従って二相の共存体積 V_1, V_2 を $T - V$ 相図上に描いてみると、 T_c 以下の温度大きな体積 V_1 を持つ気体と小さな体積 V_2 の液体が共存している。そして、温度が上がると V_1 と V_2 の差である miscibility gap ($\Delta V = V_2 - V_1$) が小さくなり、臨界温度 T_c では差がなくなる ($\Delta V = 0$) ことが分かる。つまり、臨界温度 T_c では気体と液体の体積に差がなくなり、二次相転移となる。

このように、 $T - V$ 相図上で液体と気体の共存領域はある面を占めていた。しかし、温度と圧力の $T - P$ 相図上では、二相の共存領域は 1 次元の線、共存線、となる。

例題 2: ファン・デル・ワールス気体の内部エネルギー

(5.2-20) 式を用いて、ファン・デル・ワールス気体の内部エネルギーが

$$U(T, V, n) = -\frac{n^2 a}{V} + \frac{n^2 a}{V_0} + U(T, V_0, n) \quad (1)$$

と書けることを示せ。また、もし定積比熱 c_V が温度に依らず一定ならば、

$$U(T, V, n) = nc_V T + g(V) = nc_V T - \frac{n^2 a}{V} + U_0 \quad (2)$$

となることを示せ。ここで、 U_0 は定数で、エネルギーの原点を適当に選ぶことで、0 として差し支えない。

答え

(5.2-20) 式より、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \\ &= T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right) - \frac{nRT}{V-nb} + \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{n^2 a}{V^2} \end{aligned}$$

となる。これを体積で積分すれば、直ちに (1) 式を得る。また、定積比熱量は $c_V = n^{-1}(\partial U/\partial T)_V$ なので、(1) 式を微分すると、 $c_V = n^{-1}(\partial U/\partial T)_{V_0}$ のように、体積 V_0 のときと同じ、つまり体積によらないことが分かる。さらに問題文で与えられているように定積熱容量が温度にもよらなければ、温度で積分して (2) 式を得る。

例題 3: ファン・デル・ワールス気体のエントロピー

上で求めた内部エネルギーから、ファン・デル・ワールス気体のエントロピーが

$$S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V-nb}{V_0-nb} + S(T_0, V_0)$$

と書けることを示せ。これより、温度 T 、体積 V でのヘルムホルツ自由エネルギーが

$$F(T, V) = C_V T - \frac{n^2 a}{V} - T \left[C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V-nb}{V_0-nb} + S(T_0, V_0) \right]$$

と書けることが分かる。

答

熱力学第一、第二法則から $dU = TdS - PdV$ であった。これより、エントロピー変化は

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + PdV}{T} = \frac{1}{T} \left(C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V-nb} \end{aligned}$$

となるので、各項を積分して与式を得る。

例題 4: ファン・デル・ワールス気体の潜熱

前問を用いて、ファン・デル・ワールス気体の潜熱と体積の関係を求めよ。

答え

潜熱はエントロピーのとびで与えられるので、体積 V_1 の相 1 と体積 V_2 の相 2 が共存するとき、

$$L = T\Delta S = nRT \ln \frac{V_1 - nb}{V_2 - nb}$$

となる。したがって、臨界点に近づいて $V_1 \rightarrow V_2$ となると、潜熱もゼロに近づく。

例題 5： ファン・デル・ワールス気体の共存線の傾き

前問を用いて、ファン・デル・ワールス気体の共存線の傾きの臨界点での値を求めよ。

答え

共存線の傾き dP/dT はクラペイロン・クラウジウスの関係からエントロピーと体積のとびの比で与えられるので、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = nR \frac{\ln(V_2 - nb) - \ln(V_1 - nb)}{V_2 - V_1}$$

となる。したがって、臨界点に近づいて $V_1 \rightarrow V_2 \rightarrow V_c = 3nb$ となると、

$$\frac{dP}{dT} = \lim_{V_2 \rightarrow V_c} nR \left[\frac{V_2 - V_c}{V_c - nb} - \frac{V_1 - V_c}{V_c - nb} \right] \frac{1}{V_2 - V_1} = \frac{R}{2ba}$$

となる。

また、 $\tilde{P} = P/P_c$, $\tilde{T} = T/T_c$, $\tilde{V} = V/V_c$ として、状態方程式を表すと、

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2}$$

と書け、臨界点は当然 $\tilde{P}_c = \tilde{T}_c = \tilde{V}_c = 1$ である。そして、臨界点での共存線の傾きは $d\tilde{P}/d\tilde{T} = (T_c/P_c)dP/dT = 4$ となる。それでは臨界点から僅かにずれた時の状態方程式を求めよう。 $\tilde{P} = 1 + p$, $\tilde{T} = 1 + t$, $\tilde{V} = 1 + v$ として p を v の 3 次まで展開すると

$$p = 4t - 6vt - \frac{3}{2}v^3$$

のようになる。したがって、 T_c 以下の温度 ($t < 0$) では $v = 0$ 付近での圧力 p は v の増加関数であり、不安定であることが分かる。つまり、 $p = 4t$ で $t < 0$ の共存線上では二つの v の値が可能となって、共存している。

6.5 相分離、二相共存

前節では温度と圧力が一定の系で実現する熱平衡状態を探した。それは、ギブス自由エネルギー $G(T, P)$ を最小とする状態であった。ここでは、気体を体積 V が一定の箱に

閉じ込めて温度 T を変えていくとどのようなことが起きるかを調べてみよう。温度と体積が一定の系なので、熱力学第二法則により、熱平衡状態はヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V)$ が一番小さくなる状態である。

理想気体 $P = nRT/V$ のように、温度一定で圧力が体積の減少関数であるときには、 $\partial P/\partial V)_T = -\partial^2 F/\partial V^2)_T < 0$ なので、ヘルムホルツ自由エネルギーは下に凸な関数である。したがって、体積を与えたら、 F はただ一つに決まっている。一方、ファン・デア・ワールス気体の臨界温度以下の時には、等温曲線は体積 V_n で圧力が極小となり、体積 V_x で圧力が極大になっていた。そのような場合には、間の体積 $V_n < V < V_x$ では圧力は温度の増加関数となっており、 $\partial P/\partial V)_T = -\partial^2 F/\partial V^2)_T > 0$ なので、 F は上に凸な関数になっている。一方、 V_n より小さな体積や V_x より大きな体積の場合には T_c より高温の時と同様、下に凸な関数である。すると、体積を非常に大きなところから減らしながら F の接線を引いていくと、ある体積 V_1 で引いた接線が F と別の体積 V_2 で再び接することが分かる。このとき、体積 V_1 と V_2 の間の体積 V では、曲線 $F(T, V)$ が共通接線より大きく、上にあることが分かる。この共通接線の間の体積 V では、系が均一様な状態で自由エネルギー $F(T, V)$ を持つより、体積 V_1 の部分と体積 V_2 の部分に x 対 $1-x$ に分かれて、自由エネルギーが共通接線上の値 $xF(T, V_1) + (1-x)F(T, V_2)$ となった方が低くなる。熱力学第二法則により、温度と体積が一定の系ではヘルムホルツ自由エネルギー F を一番低くする状態に向かって系は変化を続け、 F が最小の状態になるとそれが熱平衡状態なのであった。(第 5 章)。したがって、体積一定の箱の中はこの場合様な状態でなく、二つの相に相分離することになる。

ここで、体積が V_1 の部分というのは、 n モルあれば体積が V_1 という意味で、密度としては n/V_1 という低い密度の相である。一方、体積が V_2 の部分というのは、 n モルで体積が V_2 という意味で、密度は n/V_2 という高い相である。モルあたりの体積でいえば、相 1 のモル体積は V_1/n 、相 2 のモル体積は V_2/n である。全系の体積は一定値 V なので、 $V = xV_1 + (1-x)V_2$ の条件より、大きな体積の相 1 の割合 $x = (V - V_2)/(V_1 - V_2)$ は 0 と 1 の間の値をとる。つまり、 n モルのうち、低密度相 1 に xn モル、高密度相 2 に $(1-x)n$ モルという風に分かれている。これで、全体積が $nx \times (V_1/n) + n(1-x) \times (V_2/n) = V$ となっていることはすぐ分かるであろう。このように、体積を一定に保った系では、相転移点で系が二相に相分離し、その二相が共存することがある。ただし、体積 V が V_2 より小さかったり V_1 より大きければ、箱の中は一相だけである。もっと具体的に水を例に二相共存を考えてみると、低密度相は気相の水蒸気に対応し、高密度相は液相の水に当たり、二相が分かれて、間に界面（メニスカス）ができたような状況である。

例題：ファン・デアワールス気体

ファン・デアワールスの状態方程式は

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (6.5-1)$$

である。

- (1) 圧力 P はヘルムホルツ自由エネルギー F の体積微分 $P = -\partial F(T, V)/\partial V$ なので、体積積分すると、体積の基準点を臨界体積 $V_c = 3nb$ としたとき、

$$F(T, V) = F(T, V_c) - nRT \ln \frac{V - nb}{V_c - nb} - \left(\frac{n^2a}{V} - \frac{n^2a}{V_c} \right) \quad (6.5-2)$$

となることを示せ。

- (2) 臨界温度 $T_c = 8a/27bR$ と臨界体積 V_c で無次元化した温度 $\tilde{T} = T/T_c$ と体積 $\tilde{V} = V/V_c$ を用いて、ヘルムホルツ自由エネルギーの差を無次元化すると、

$$\widetilde{\Delta F} = \frac{F(T, V) - F(T, V_c)}{nRT_c} = -\tilde{T} \ln \frac{3\tilde{V} - 1}{2} - \frac{9}{8} \left(\frac{1}{\tilde{V}} - 1 \right) \quad (6.5-3)$$

となることを示せ。また、臨界温度以下の温度、例えば $\tilde{T} = 0.9$ で上の自由エネルギーを \tilde{V} の関数として図示し、共通接線が引けることを確かめてみよ。

- (3) 自由エネルギーの凸の部分に分かりにくいので、更に体積に比例する項を足して

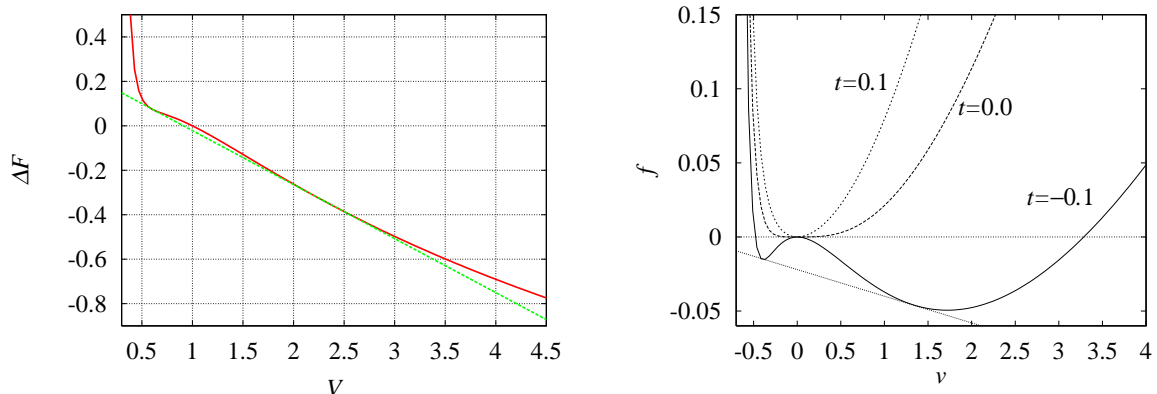
$$f = \widetilde{\Delta F} + \frac{3}{2} \left(\tilde{T} - \frac{3}{4} \right) (\tilde{V} - 1) = -(1+t) \left[\ln \left(1 + \frac{3}{2}v \right) - \frac{3}{2}v \right] - \frac{9v^2}{8(1+v)} \quad (6.5-4)$$

を定義する。この f を体積 $v = \tilde{V} - 1$ の関数として様々な温度 $t = \tilde{T} - 1$ (例えば $t = -0.1, 0., 0.1$) に対して図示してみよ。

答

- (1) 前節 6.4 節の例題 2 より導かれる。

(2) は略。また、温度 $\tilde{T} = 0.9$ での自由エネルギーの体積依存性は、下左図のとおりで、共通接線が引かれる。



(3) 上右図の通り。

臨界温度より高い温度 $t > 0$ ではヘルムホルツ自由エネルギーは一つの極小を持つ曲線である。しかし臨界温度より低く、 $t < 0$ となると、 $v = 0$ で極大を持つようになる。すると、図に示したように、二つの体積 v_1 と v_2 で共通接線が引けるようになる。(体積に比例する項が足してあるが、それは共通接線の傾きを変えるだけである。つまり傾きは、温度に比例する項が圧力に付け加えられたものになっている。)

第7章 開いた系

これまでは系の温度 T や圧力 P などは変化させてきたが、気体のモル数 n は一定だとしてきた。しかし、化学反応があつたり相変化があると、着目している成分や相のモル数は変化することがある。そこで、この章では気体のモル数まで変わるような場合の熱力学を調べよう。このようにモル数の変わる系を、開いた系と呼ぶ。

7.1 化学ポテンシャル

熱力学第一法則によれば系の内部エネルギー変化は、外からの熱の流入や外界のする仕事の形で表わせた。しかし、系のモル数が変わればそれに伴って出入りするエネルギーがあるはずである。系のモル数が dn だけ僅かに変化したとき、内部エネルギーにも dn に比例した変化が見られるだろう。そこで、この項も付け加えて、

$$d'Q + d'W + \mu_e dn = dU \quad (7.1-1)$$

と書く。ここで μ_e は外の気体溜から気体を入れたり出したりする能力を表すようなもので、(モルあたりの) 化学ポテンシャルと呼ばれる。

気体の量が増える過程が準静的可逆的なものであれば、系の化学ポテンシャル μ は気体溜めの μ_e と等しく、したがって

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (7.1-2)$$

となる。内部エネルギーに対する自然な状態変数は、これまでのエントロピー S と体積 V の他にモル数 n も加わることになる。したがって、モルあたりの化学ポテンシャルは

$$\mu(S, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} \quad (7.1-3)$$

で決められる。この関係式から明らかなように、内部エネルギーもモル数も示量的な状態量であるため、その微分 (～比) で定義される化学ポテンシャルは強さを表す示強性の状態量である。

内部エネルギーから導かれるそのほかの熱力学関数は

$$F = U - TS, \quad G = U - TS + PV, \quad H = U + PV \quad (7.1-4)$$

であった。微小過程に対するこれらの関数の変化量にモル数の変化 dn に対応するものまで付け加えると、

$$\begin{aligned}dF &= -SdT - PdV + \mu dn, \\dG &= -SdT + VdP + \mu dn, \\dH &= TdS + VdP + \mu dn\end{aligned}\tag{7.1-5}$$

となることが簡単に示せる。したがって、モルあたりの化学ポテンシャルは

$$\mu(T, V, n) = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T, V}, \quad \mu(T, P, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, P}, \quad \mu(S, P, n) = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S, P}\tag{7.1-6}$$

のようにどの熱力学関数を用いても導くことができる。どの表式でも、一つの状態に対しては化学ポテンシャルの値は当然一つである。ただし、自然な状態変数が違っているので、関数形としては違っている。

7.2 化学ポテンシャルの意味、ギブス・デューエムの関係式

ギブス自由エネルギー G は示量性の状態量であり、一方、自然な状態変数としては示強性変数の温度 T と圧力 P 、それと示量性変数のモル数 n の関数であった。ということは、 G は n に比例しているはずである。この直感を、もう少し数学的に証明してみよう。温度 T 、圧力 P で n モルの物質を λ 個連結すると、温度、圧力は変わらないが G は元の系の λ 倍となるだろう。つまり、

$$G(T, P, \lambda n) = \lambda G(T, P, n)\tag{7.2-1}$$

となる。この式の両辺を λ で偏微分し、その後 $\lambda = 1$ としてみよう。すると、

$$(7.1-5) \text{ の左辺} = \frac{\partial G(T, P, \lambda n)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = n \frac{\partial G(T, P, \lambda n)}{\partial \lambda n} \Big|_{\lambda=1} = n\mu(T, P, n), \quad \text{右辺} = G(T, P, n)\tag{7.2-2}$$

となる。ここで、 $(\partial G/\partial n)_{T, P} = \mu$ という化学ポテンシャルの定義を用いている。ところで、 μ は示強性変数なので示量性変数であるモル数 n に依存することはできず、ほかの示強性変数、温度 T と圧力 P のみの関数のはずである。したがって、

$$G(T, P, n) = n\mu(T, P)\tag{7.2-3}$$

が成り立つ。このように、化学ポテンシャルというのは、一モル当たりのギブス自由エネルギーである。

上の関係式を用いて、化学ポテンシャルの微小変化について調べてみよう。ギブス自由エネルギーの微小変化は (7.1-5) 式で与えられているので、(7.2-3) を代入すると、

$$\begin{aligned} \text{左辺} = dG &= d(n\mu) = nd\mu + \mu dn, & \text{右辺} &= -SdT + VdP + \mu dn, \\ \Rightarrow d\mu &= -sdT + vdP \end{aligned} \quad (7.2-4)$$

となる。ここで、小文字の量はモル単位の量を表し、例えば、 $s = S/n$ はモル当たりのエントロピー、 $v = V/n$ はモル当たりの体積を表す。上の関係式を、ギブス・デューエムの関係式といい、三つの示強性変数、 T, P, μ は互いに独立で勝手に変われる量ではなく、二つの変化量が決めれば残りの変化量も決まってしまうことを示している。つまり、 μ が T, P だけの関数であることが確認された。

例題： 理想気体のモルあたりの化学ポテンシャルが、温度と圧力の関数として

$$\mu(T, P) = c_P T - T[c_P \ln(T/T_0) - R \ln(P/P_0) + s(T_0, P_0)]$$

となることを示せ。また、モルあたりの体積 $v = V/n$ を用いて

$$\mu(T, v) = c_P T - T[c_V \ln(T/T_0) + R \ln(v/v_0) + s(T_0, v_0)]$$

となることを示せ。

答え

略。

7.3 開いた系の熱力学ポテンシャル： Ω

これまで自然な変数をいろいろ変えて、熱力学ポテンシャル、例えば F や G 、を導入した。その時は閉じた系を対象としていたために、自然な変数の中に必ずモル数が入っていた。けれど、開いた系を考えるとモル数は変化する。このとき外部から一定に保つように制御できるのは、化学ポテンシャルである。そこで、 μ を自然な変数とする熱力学ポテンシャルも導入しておこう。 T, V, μ を自然な変数とする熱力学ポテンシャル Ω は、 T, V, n を自然な変数とするヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V, n)$ をルジャンドル変換して、

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, n) - \mu n \quad (7.3-1)$$

となる。しかし、(7.2-3) 式から $\mu n = G$ であり、ギブス自由エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギーの差は $F - G = -PV$ であることに注意すれば、結局

$$\Omega(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V \quad (7.3-2)$$

となる。勿論、

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -n(T, V, \mu) \quad (7.3-3)$$

となることは、(7.1-5) 式より導くことができる。

問 1: T, P, μ を自然な変数とするような熱力学関数は作れない。何故か考えよ。

答: T, P, n の関数は G で、ここから状態変数が T, P, μ の熱力学ポテンシャルを作ろうとルジャンドル変換すると、 $G - n\mu$ となる。しかし、これは $G = n\mu$ のために恒等的にゼロである。つまり、そのようなポテンシャルが作れない。

別解: μ はギブス・デュエムの関係式により T と P の関数であるため、独立変数としては二つしかないことになり、状態を記述できない。

問 2: T, V, μ を状態変数とする熱力学ポテンシャルは $\Omega = -PV$ であった。式 (7.3-3) を用いて、温度一定での圧力 P の化学ポテンシャル μ 微分を求めなさい。ギブス・デュエムの関係式との関連を調べなさい。

答:

$$\left(\frac{\partial(-PV)}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_T = -n$$

より、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_T = \frac{n}{V} = \frac{1}{v}$$

となる。ここで、 v はモル体積である。一方、ギブス・デュエムの関係式は $dm = -sdT + vdP$ であったので、温度一定での圧力変化 dP と化学ポテンシャル変化 $d\mu$ の間には上式と同じ関係が成り立つ。

7.4 多成分系

今度は色々な種類の気体（または液体など）が混じった多成分の系を考えよう。例えば c 種類の成分が混じりあっていて、 $i (= 1, 2, \dots, c)$ 番目の成分のモル数が n_i だとする。全系のギブス自由エネルギー G は温度、圧力、モル数の関数であり、

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (7.4-1)$$

と記せる。すると i 成分の化学ポテンシャル μ_i は

$$\mu_i = \frac{\partial G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)}{\partial n_i} \quad (7.4-2)$$

で定義される。前節の一成分の場合と同じように、 G と $n_i (i = 1, \dots, c)$ が全て示量性の状態量だということに着目して、 $G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_c) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$ と

いう関係式を λ で微分し、その後 $\lambda = 1$ という極限をとると、

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (7.4-3)$$

となることが分かる。つまり、全系のギブス自由エネルギー G は各成分のもの $G_i = n_i \mu_i$ を足しあげたものになっている。

7.5 化学ポテンシャルと物の流れ

さて、多成分の混合気体を二つ用意して、どちらも温度 T 、圧力 P にしておく。片方の体積は V_1 でその中に $n_i^{(1)}$ モルの $i (= 1, 2, \dots, c)$ 成分気体が含まれており、他方の体積は V_2 でその中に $n_i^{(2)}$ モルの $i (= 1, 2, \dots, c)$ 成分気体が含まれているとする。この両者を接触させて、間の仕切りを開けたとしよう。すると、各成分の気体は両箱の間を行き来して混ざり合う。 dn_i モルの気体が箱 1 から箱 2 へ流れたとすれば、箱 1 の中には $n_i^{(1)} - dn_i$ モル、箱 2 の中には $n_i^{(2)} + dn_i$ モルの気体がある。このような、温度と圧力一定の系では、熱力学第二法則により最終の熱平衡状態はギブス自由エネルギー G を最小にするものである。混ざり合いによる $G = G^{(1)} + G^{(2)}$ の変化は

$$dG^{(1)} = \sum_i \frac{\partial G_i^{(1)}}{\partial n_i} (-dn_i) = - \sum_i \mu_i^{(1)} dn_i, \quad dG^{(2)} = \sum_i \frac{\partial G_i^{(2)}}{\partial n_i} (dn_i) = \sum_i \mu_i^{(2)} dn_i$$

より

$$dG = \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dn_i \quad (7.5-1)$$

となる。ここで、 $\mu_i^{(1,2)}$ は箱 1, 2 の中の気体成分 i の化学ポテンシャルである。温度と圧力が変化しない場合、 dG が正となるような変化は起きないというのが、熱力学第二法則であった； $dG \leq 0$ (等号は可逆過程)。そこで、もし箱 1 の中の化学ポテンシャル $\mu_i^{(1)}$ が箱 2 の中の $\mu_i^{(2)}$ より大きければ $dn_i > 0$ となり、箱 1 から箱 2 に成分 i の気体流れ出す。一方、その逆にも $\mu_i^{(1)}$ が $\mu_i^{(2)}$ より小さければ $dn_i < 0$ となり、箱 1 に箱 2 から成分 i の気体流れ込む。いずれにしても、化学ポテンシャルの大きい方から小さいほうへ気体は流れる。このように、化学ポテンシャルの差が物質の移動を引き起こしている。そして、最終的な熱平衡状態では化学ポテンシャルがどこでも等しくなるはずである、

$$\begin{aligned} \mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)} & \text{ 箱 2 から箱 1 への成分 } i \text{ の流れ} \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} & \text{ 熱平衡} \\ \mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)} & \text{ 箱 1 から箱 2 への成分 } i \text{ の流れ} \end{aligned}$$

7.6 化学ポテンシャルと相変化

今度は一成分系でも相変化が起きる系を考えてみよう。例えば、二つの相 1 と 2 が可能で、それぞれの相での化学ポテンシャルを $\mu^{(1)}$, $\mu^{(2)}$ としよう。すると、温度 T 、圧力 P の系の中で n モルの物質がどんな状態にあるかは、その全系のギブス自由エネルギーから決まる。今、 $n^{(1)}$ モルが相 1 にあり、残りの $n^{(2)} = n - n^{(1)}$ モルが相 2 にあるという状態ではギブス自由エネルギーは $G(T, P, n) = G^{(1)}(T, P, n^{(1)}) + G^{(2)}(T, P, n^{(2)})$ である。この状態が安定かどうかは、 dn モルの物質が相 1 から相 2 に変わったときに、ギブス自由エネルギーが下がればこの変化が自然に、かつ不可逆的に起きて、元の状態は不安定であることが分かる。ギブス自由エネルギーの変化は

$$dG = \frac{\partial G^{(1)}}{\partial n^{(1)}}(-dn) + \frac{\partial G^{(2)}}{\partial n^{(2)}}(dn) = (\mu^{(2)} - \mu^{(1)})dn \quad (7.6-1)$$

で与えられる。もし $\mu^{(1)}$ が $\mu^{(2)}$ より大きければ、 $dn > 0$ の場合に $dG < 0$ となり、相 1 から相 2 に相変化が不可逆的に進行する。最終的に全てが相 2 に変わって、単一相となって終わる。一方、その逆にもし $\mu^{(1)}$ が $\mu^{(2)}$ より小さければ、 $dn < 0$ のときに $dG < 0$ となるので、相 2 から相 1 に相変化が進行して、最終的には相 1 だけになる。いずれにしても、最終的な熱平衡状態は化学ポテンシャルの小さい相だけが存在する状態である。したがって、二相の化学ポテンシャルが等しい、

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \quad (7.6-2)$$

のときにだけ、系の中に二つの相が共存できる。これが共存曲線を与える条件であり、このときに相転移が起きる。また、これは (6.2-3) の $G^{(1)}(T, P, n) = G^{(2)}(T, P, n)$ を一モル当たり直した関係式に相当している。

$$\begin{aligned} \mu^{(1)}(T, P) < \mu^{(2)}(T, P) & \quad \text{相 1 が安定} \\ \mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) & \quad \text{相平衡、二相共存} \\ \mu^{(1)}(T, P) > \mu^{(2)}(T, P) & \quad \text{相 2 が安定} \end{aligned}$$

7.7 相律

T と P を与えたとき、沢山の相が可能でもその化学ポテンシャルが一番小さなものが熱平衡状態として実現する。二つの相の化学ポテンシャルが等しいときにだけ二相の共存が可能で、そこで相転移が起きた。例えば水と水蒸気という二相が共存するのは、 $\mu^{\text{水}}(T, P) = \mu^{\text{水蒸気}}(T, P)$ のときであり、これは温度 T は自由に変えられるけれど、圧力は上の関係式を満たすように決まってしまう、自由に変えられないということの意味している。つまり、自由度は温度 T 一つだけで、 PT 相図上では圧力 P は温度 T の関数として一本の線を描く

ことになる。水が沸騰する水-水蒸気共存線は、圧力が下がると温度も下がるようになっているので、高い山の上では加圧鍋を使わないとおいしいご飯が炊けないことになる。一方、氷-水-水蒸気の三つの相が共存しているときは $\mu^{\text{氷}}(T, P) = \mu^{\text{水}}(T, P) = \mu^{\text{水蒸気}}(T, P)$ が成り立ち、温度 T と圧力 P という二変数の間に二本の関係式が連立しているので、温度 T と圧力 P は特定の値に定まってしまう。つまり、三相が共存できるのは、一点、つまり三重点だけといえる。つまり、自由に動かせる外部変数は何も無かった。このときは自由度ゼロといえる。

ここでさらに状況を一般化して、多成分の物質からなる系が、温度と圧力で色々な相になる場合、自由度がいくつあるかを議論したのが、ギブスの相律である。成分 (component) の数を c とし、 p 種類の相 (phase) が共存している状態で自由に動かせる外部変数の数、つまり自由度 (freedom) f がいくつあるかを求めたい。相 α の状態を指定する示強性の変数は温度 $T^{(\alpha)}$ 、圧力 $P^{(\alpha)}$ と組成 $x_i^{(\alpha)} = n_i^{(\alpha)} / \sum_{j=1}^c n_j^{(\alpha)}$ である。ただし、 c 個の組成の間には制限条件 $\sum_{j=1}^c x_j^{(\alpha)} = 1$ があるので、自由な組成は各相につき $(c-1)$ 個である。温度と圧力を合わせると、各相は $(c+1)$ 個の状態変数で記述されている。したがって、 p 種類の相全体では $p(c+1)$ の変数がある。

一方、各相の間で熱のやり取りが無いという熱的つりあいに達しているということは、すべての相の温度が等しい：

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\alpha)} = \dots = T^{(p)} \quad (7.7-1)$$

これは $(p-1)$ 個の条件を与える。また、各相が力学的に釣り合っているということは、すべての相の圧力が等しいはずであり、

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\alpha)} = \dots = P^{(p)} \quad (7.7-2)$$

という $(p-1)$ 個の条件が成立しているはずである。さらに、物質の各成分 i に着目すれば、相の間で物質の移動が無いというのは化学的に釣り合った状態だということで、それは同一成分の化学ポテンシャルが各相を通じて等しいということである。

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\alpha)} = \dots = \mu_i^{(p)}, \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (7.7-3)$$

ここで成分の数は c 個あるので、この条件は $c(p-1)$ 個ある。温度と圧力に関する制限も加えると、熱平衡条件は $(c+2)(p-1)$ 個の制限条件を与えている。そこで、自由に選べる変数の数、つまり自由度は

$$f = p(c+1) - (p-1)(c+2) = c - p + 2 \quad (7.7-4)$$

個となる。この関係はギブスの相律と呼ばれる。実際、一成分 ($c=1$) で気体、液体、固体という三相 ($p=3$) の場合には、自由度はなし ($f=0$) となり、三重点という一点にな

ることと合致する。二相 ($p = 2$) なら $f = 1$ で共存線、一相 ($p = 1$) なら $f = 2$ で TP 相図上の広がりのある二自由度の面領域を占めることがわかる。

7.8 二成分系

多成分系の具体例として最も簡単な二種類の理想気体 A と B が混ざった系を考えよう。気体 A は n_A モル、気体 B は n_B モルあり、全系の温度は T 、圧力は P という熱平衡状態にあるとする。気体の分圧はモル分率 $x_A = n_A/(n_A + n_B)$ 、 $x_B = n_B/(n_A + n_B)$ を用いるとそれぞれ $P_A = x_A P$ 、 $P_B = x_B P$ である。気体 A は温度 T 、圧力 P_A の理想気体のよう
にふるまうので、その化学ポテンシャルは、7.2 節の例題により

$$\mu_A(T, P_A) = \mu_A^0(T, P) + RT \ln(P_A/P) = \mu_A^0(T, P) + RT \ln x_A \quad (7.8-1)$$

となる。ここで、 $\mu_A^0(T, P)$ は温度 T 、圧力 P の理想気体 A の化学ポテンシャルである。気体 B についても同様に

$$\mu_B(T, P_B) = \mu_B^0(T, P) + RT \ln x_B \quad (7.8-2)$$

という関係式が成り立つ。すると 7.4 節で示されたように、全系のギブス自由エネルギーはモル数と化学ポテンシャルの積の和という形で書けるので、

$$\begin{aligned} G(T, P, n_A, n_B) &= n_A \mu_A(T, P_A) + n_B \mu_B(T, P_B) \\ &= n_A \mu_A^0(T, P) + n_B \mu_B^0(T, P) + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \\ &= G_A(T, P) + G_B(T, P) - T \Delta S \end{aligned} \quad (7.8-3)$$

とまとめられる。つまり、気体 A だけがあつた場合と気体 B だけがあつた場合のギブス自由エネルギーの和のほかに、4 章で導入された混合のエントロピー

$$\Delta S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7.8-4)$$

の分だけギブス自由エネルギーが下がることが分かる。

なお、片方のモル濃度が小さいという希薄混合気体の場合には、 $x_B \ll 1$ として、 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ なので、化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu_A &\approx \mu_A^0(T, P) - RT x_B, \\ \mu_B &= \mu_B^0(T, P) + RT \ln x_B \end{aligned} \quad (7.8-5)$$

と近似される。

7.9 化学平衡

開いた系の典型的な例が化学反応である。例えば水素分子と酸素分子が反応すると、水分子という新しいものになってしまう。



つまり、分子の数が変化している。この反応の進み具合を記述しているのが化学ポテンシャルである。一般に、反応物分子 (ingredients) を X_i 、生成物分子 (products) を Y_p とし、化学量論的係数を ν_i や ν_p とすると、反応式は

$$\sum_i \nu_i X_i = \sum_p \nu_p Y_p \quad (7.9-2)$$

と書かれる。例えば、(7.9-1) 式では $X_1 = \text{H}_2$, $X_2 = \text{O}_2$, $Y_1 = \text{H}_2\text{O}$ であり、 $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\tilde{\nu}_1 = 2$ である。

反応が進むと反応物のモル数が δn_i 減り、生成物のモル数が δn_p 増える。この反応の進み具合を表す反応座標 δr を用いると、物質の変化は

$$\delta n_i = -\nu_i \delta r, \quad \delta n_p = \nu_p \delta r \quad (7.9-3)$$

である。このとき、全系のギブス自由エネルギーの変化量は

$$\delta G = \frac{\partial G}{\partial r} \delta r = \sum_{r=i,p} \frac{\partial G}{\partial n_r} \delta n_r = \left(-\sum_i \mu_i \nu_i + \sum_p \mu_p \nu_p \right) \delta r = -A \delta r \quad (7.9-4)$$

となる。ここで

$$A = \sum_i \mu_i \nu_i - \sum_p \mu_p \nu_p \quad (7.9-5)$$

は化学親和力と呼ばれる。等温等圧では反応は全ギブス自由エネルギーを減らす方向に進行する。モル数、つまり反応に関わる分子の濃度変化が起きると、化学ポテンシャルが変化し、

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_p \nu_p \mu_p \quad (7.9-6)$$

となる状態で熱平衡に達する。このとき化学親和力はゼロである； $A = 0$ 。

化学反応が気体の状態で起き、その気体が希薄で理想気体とみなせるとしよう。このとき、化学ポテンシャルには、混合のエントロピー (4.5-4) のために、組成比 $x_r = n_r/n$ に依存する項があつて、(7.8-1) のように

$$\mu_r(x_r : T, P) = \mu_r^0(T, P) + RT \ln x_r, \quad (r = i, p) \quad (7.9-7)$$

と書かれる。((7.8-1)(7.8-2) 式を参照。) ここで $n = \sum_i n_i + \sum_p n_p$ は反応に関わるすべての分子の総モル数で、反応の進み具合に関わりなく一定である。また、 μ^0 は純粋物質の化学ポテンシャルである。この関係式を熱平衡条件 (7.9-6) に代入すると、

$$\frac{\prod_p (x_p)^{\nu_p}}{\prod_i (x_i)^{\nu_i}} = K(P, T) \quad (7.9-8)$$

という質量作用の法則が導かれる。ここで、平衡定数は

$$K(P, T) = \exp \left\{ \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, P) - \sum_p \nu_p \mu_p^0(T, P)}{RT} \right\} \quad (7.9-9)$$

で定義される、温度と全圧力だけの関数である。

反応が気相で進行して、反応物、生成物ともに理想気体とみなせるとすれば、一モルの純粋物質に対する化学ポテンシャルは、7.2 節の例題で与えられているように、一般に温度と圧力に対し

$$\mu^0(P, T) = RT \ln(P/P_0) + f(T) \quad (7.9-10)$$

と書かれる。すると、平衡定数の圧力依存性は

$$K(P, T) = e^{(\sum_i \nu_i - \sum_p \nu_p) \ln(P/P_0)} K(P_0, T) = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta\nu} K(P_0, T) \quad (7.9-11)$$

となる。ここで、

$$\Delta\nu = \sum_p \nu_p - \sum_i \nu_i \quad (7.9-12)$$

は反応における気体のモル数の増加を表す。 $\Delta\nu < 0$ の反応では、反応が進むと全系のモル数が減り、したがって系の内圧は下がる。このような系の反応の進行をどう制御したら良いだろう。

まず元々温度 T 、圧力 P_0 で熱平衡になっていたとする。そこに外部から体積を縮めたとしよう。化学反応がなければ、圧力は上がるであろう ($P > P_0$)。すると、(7.9-11) 式より $\Delta\nu < 0$ では平衡定数が上がり、(7.9-8) により生成物が増える。つまり、外部から圧力を上げようとする、反応を促進して、系が内部の圧力を下げようとするためである。このように系の平衡をずらすように外部から効果を加えると、系はそれを抑えるように変化することを、ル・シャトリエの原理という。もし、 $\Delta\nu > 0$ の場合は平衡定数が下がるので反応は逆方向に進み、それにより反応生成物の量が減って全体の物質量が減って、このときもやはり圧力が下がることになる。このように反応容器の体積を調節することにより、反応を進めたり抑えたりできるというわけである。

例題 1 : 発熱反応、吸熱反応

(7.9-9) で表わされる平衡定数の温度依存性について考えよう。対数をとって温度微分をすると、

$$\frac{\partial \ln K(T, P)}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left[\sum_i \nu_i \left\{ T \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_P - \mu_i^0 \right\} - \sum_p \nu_p \left\{ T \left(\frac{\partial \mu_p^0}{\partial T} \right)_P - \mu_p^0 \right\} \right] \quad (7.9-13)$$

となる。ここで、化学ポテンシャルの温度微分がエントロピーであるので、右辺の最初の中括弧は反応に伴う i 分子のモル当たりのエンタルピー、 $-h_i = Ts_i^0 - \mu_i^0$, を表し、したがって、大括弧全体では反応に伴って発生する（または吸収する）熱、つまりモルあたりの反応熱 $Q = \sum_p \nu_p h_p(T, P) - \sum_i \nu_i h_i(T, P)$ である。結局、対数微分は

$$\frac{\partial \ln K(T, P)}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2} \quad (7.9-14)$$

と書ける。 $Q > 0$ ならば反応が進行して生成物ができると系の全エンタルピーが増えているので、外から熱が入り、それを系が吸収したことになる。つまり、反応熱 $Q > 0$ は吸収された熱を表している。逆に、反応熱 $Q < 0$ ということは生成物の方が全エンタルピーが低く、余分の熱 $|Q|$ を外へ出した発熱反応を表している。

吸熱反応 $Q > 0$ では (7.9-14) 式で与えられる K の温度での微係数が正であり、温度を上げると K が増える。すると (7.9-8) 式より、生成物が増えて熱を吸収し温度を下げようとするのが分かる。発熱反応 $Q < 0$ なら $\ln K$ の温度微分が負のため、温度を下げると K が上がり、(7.9-8) 式より生成物を増やして熱を発生して温度を上げようとするのが分かる。

まとめると、外部から系の平衡状態を乱す方向への作用があると、系は影響をなるべく打ち消す方向へ自ら変化していく。これもル・シャトリエの原理である。このようなル・シャトリエの原理を用いて、化学反応の進行方向や速度を調節することができる。

例題 2 : サハの電離式

恒星など高温高压環境で原子 A が熱電離



することを考える。つまり、 $\nu_A = 1$, $\nu_{A^+} = 1$, $\nu_e = 1$ である。原子 A もイオン A^+ も電子も希薄で理想気体とみなして良いとすれば、化学ポテンシャルは 7.2 節の例題で与えられている。ただし、比熱 c_P を用いる代わりに 1 モルあたりのエンタルピー h を用い、1 モルあたりのエントロピーの寄与を温度と圧力を用いて書き直すと、

$$\mu^0(T, P) = h - T \left[\frac{5}{2} R \ln(T/T_0) - R \ln(P/P_0) + s(T_0, P_0) \right]$$

となる。ここで、単原子分子理想気体の定圧モル比熱が $c_P = 5R/2$ であるということを用いた。考えている熱電離に際しては、モル当たりの電離 (イオン化) エネルギー $I =$

$h_{A^+} + h_e - h_A$ を補給する必要がある。そこで

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, P) - \sum_p \nu_p \mu_p^0(T, P) &= \mu_A^0 - (\mu_{A^+}^0 + \mu_e^0) \\ &= -I + RT \left[\frac{5}{2} \ln(T/T_0) - \ln(P/P_0) + \Delta s(T_0, P_0)/R \right] \end{aligned} \quad (7.9-15)$$

となる。したがって平衡定数は

$$K(P, T) = A_0 T^{5/2} P^{-1} \exp \left(- \frac{I}{RT} \right) \quad (7.9-16)$$

となる。ここで A_0 は T_0, P_0 などで決まる定数である。

中性原子 A の体積当たりのモル密度を n_A 、イオン化したもの A^+ を n_{A^+} 、電子 e のモル密度を n_e とすれば、全系の中性条件より $n_{A^+} = n_e$ である。原子の総モル密度 $n = n_A + n_{A^+}$ のうち、どれだけ電離しているかを表すのが電離度 $x = n_e/n$ である。すると、全粒子のモル密度は $n + n_e = n(1 + x)$ であり、反応物と生成物のモル分率は、A、 A^+ 、e に対しそれぞれ $(1 - x)/(1 + x)$ 、 $x/(1 + x)$ 、 $x/(1 + x)$ である。また、理想気体の状態方程式より、全圧力は $P = n(1 + x)RT$ で与えられる。したがって、質量作用の法則は

$$\frac{[x/(1 + x)]^2}{(1 - x)/(1 + x)} = K(P, T) \quad (7.9-17)$$

つまり、

$$\frac{x^2}{1 - x} = A(T^{3/2}/n) \exp \left(- \frac{I}{RT} \right) \quad (7.9-18)$$

となる。定数 A は統計力学を学ぶと陽に求められる。この表式は、最初に導いた人に因み、サハの電離式と呼ばれる。

この表式から、非常な高温ではもちろん完全電離 ($x \rightarrow 1$) になるが、非常に希薄な場合 $n \rightarrow 0$ でも右辺が発散するので、 $x \rightarrow 1$ と完全電離することが分かる。つまり、宇宙空間では原子は電離している。

7.10 演習問題

7.10.1 多成分系でのギブス・デュエムの関係式

多成分系のギブス自由エネルギーが (7.4-3) 式のように書けることから、多成分系でのギブス・デュエムの関係式

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i(T, P, x_i) = 0 \quad (7.10-1)$$

を導け。ここで、i 成分のモル数を n_i 、全モル数を $n = \sum_i n_i$ として、モル濃度を $x_i = n_i/n$ としている。(答:略)

7.10.2 モルあたりのギブス自由エネルギー

A,B 二成分系の化学ポテンシャルについて、一般的に考える。A および B 成分のモル数を n_A 、 n_B とし、成分 B のモル濃度を $x = n_B/(n_A + n_B)$ とすると、一モルあたりの平均のギブス自由エネルギーは

$$g(x) = \frac{G}{n_A + n_B} = (1 - x)\mu_A(T, P, x) + x\mu_B(T, P, x) \quad (7.10-2)$$

と書ける。このとき、成分 A と B の化学ポテンシャルはそれぞれ

$$\mu_A(x) = g(x) - x \frac{\partial g(x)}{\partial x}, \quad \mu_B(x) = g(x) + (1 - x) \frac{\partial g(x)}{\partial x} \quad (7.10-3)$$

で与えられることを示せ。

また、濃度 x での g の接線が縦軸 $x = 0$ と交わる点の y 切片が $\mu_A(x)$ 、 $x = 1$ と交わる点 $\mu_B(x)$ となることを示せ。

(答: ギブス・デューエムの関係式 (7.10-1) から、等温等圧 ($dT = dP = 0$) では

$$(1 - x) \frac{\partial \mu_A(T, P, x)}{\partial x} + x \frac{\partial \mu_B(T, P, x)}{\partial x} = 0 \quad (7.10-4)$$

が成り立つ。(7.10-2) 式を x で微分して、(7.10-4) 式を用いると、

$$\frac{\partial g}{\partial x} = \mu_B(x) - \mu_A(x) \quad (7.10-5)$$

を得る。(7.10-2) 式と (7.10-5) 式から、(7.10-3) 式が導かれる。

XY 平面で $X = x$ に対して平均自由エネルギー $g(x)$ を描いたとする。 $X = x$ での接線の方程式は

$$Y = g(x) + \frac{\partial g(x)}{\partial x} (X - x) \quad (7.10-6)$$

なので、 $X = 0$ ならば $Y = \mu_A(x)$ 、 $X = 1$ ならば $Y = \mu_B(x)$ となることが分かる。

7.10.3 二成分の二相平衡

7.7 節のギブスの相律に従えば、二成分 ($c = 2$) 系で気体のような一相 ($p = 1$) しかなければその自由度は $f = c - p + 2 = 3$ である。その三状態変数として、温度 T 、圧力 P の他に片方の化学ポテンシャル μ_B を考えることができる。また、気体と液体の二相 ($p = 2$) が共存しているならば、自由度は $f = 2$ となるので、共存領域は $T - P - \mu_B$ 相空間の中の二次元曲面を与える。現実的には圧力が一定に設定されていることが多いので、二相共存領域は温度—化学ポテンシャル相空間中の曲線となる。しかし、化学ポテンシャルより

は片方の成分の濃度 x を用いることが普通である。すると、二相共存状態は $T-x$ 相空間である領域を占めるようになる。

ここで、相 1 (例えば溶液) のモルあたり平均自由エネルギーを $g^{(1)}(T, x)$ 、相 2 (例えば合金結晶) のモルあたりの平均自由エネルギーを $g^{(2)}(T, x)$ とする。(圧力はずっと一定のままなので、明示していない。) 温度 T で、濃度 $x^{(1)}$ の相 1 と $x^{(2)}$ の相 2 が共存していると、二相の化学ポテンシャルは各成分で等しいはずである。

$$\mu_A^{(1)}(T, x^{(1)}) = \mu_A^{(2)}(T, x^{(2)}), \quad \mu_B^{(1)}(T, x^{(1)}) = \mu_B^{(2)}(T, x^{(2)}) \quad (7.10-7)$$

このことから、 $x^{(1)}$ と $x^{(2)}$ は $g^{(1)}$ と $g^{(2)}$ の共通接線を引ける点として定まることを示せ。

答: 化学ポテンシャルとモル平均自由エネルギーの関係 (7.10-3) から、

$$\begin{aligned} \mu_A^{(1)}(T, x^{(1)}) &= g^{(1)}(T, x^{(1)}) - x^{(1)} \frac{\partial g^{(1)}(T, x^{(1)})}{\partial x^{(1)}} \\ &= \mu_A^{(2)}(T, x^{(2)}) = g^{(2)}(T, x^{(2)}) - x^{(2)} \frac{\partial g^{(2)}(T, x^{(2)})}{\partial x^{(2)}}, \\ \mu_B^{(1)}(T, x^{(1)}) &= g^{(1)} + (1 - x^{(1)}) \frac{\partial g^{(1)}}{\partial x^{(1)}} = \mu_B^{(2)}(T, x^{(2)}) = g^{(2)} + (1 - x^{(2)}) \frac{\partial g^{(2)}}{\partial x^{(2)}} \end{aligned} \quad (7.10-8)$$

となる。二式を引けば両濃度での接線の傾きが等しいことが分かる： $\partial g^{(1)}(x^{(1)})/\partial x^{(1)} = \partial g^{(2)}(x^{(2)})/\partial x^{(2)}$ 。さらに (7.10-8) 式に代入すれば、

$$\frac{g^{(1)}(T, x^{(1)}) - g^{(2)}(T, x^{(2)})}{x^{(1)} - x^{(2)}} = \frac{\partial g^{(1)}(T, x^{(1)})}{\partial x^{(1)}} = \frac{\partial g^{(2)}(T, x^{(2)})}{\partial x^{(2)}} \quad (7.10-9)$$

となる。これは、点 $(x^{(1)}, g^{(1)}(x^{(1)}))$ と点 $(x^{(2)}, g^{(2)}(x^{(2)}))$ を結ぶ線分の傾きが両点での接線の傾きと等しいことを表している。

もし二成分系で三つの相が共存する場合 ($p=3$) には、残る自由度は一つで、圧力を定めれば、特定の温度 T 、化学ポテンシャル μ_B で三相共存する。一般的な温度-濃度 ($T-x$) 相空間では、特定の温度で、ただし濃度 x は有限な幅を持った三相共存線が引けることになる。

7.10.4 凝固点降下

二成分溶液で片方の成分のモル濃度が非常に低い場合は希薄溶液と呼ばれる。濃度の高い方を溶媒と呼び、低い方を溶質と呼ぶ。ここでは成分 A が溶媒、成分 B が溶質として話を進める。希薄溶液に対する化学ポテンシャルは、混合理想気体 (7.8-5) と似た表式

$$\begin{aligned} \mu_{A,L} &\approx \mu_{A,L}^0(T, P) - RTx_L, \\ \mu_{B,L} &= \mu_{B,L}^0(T, P) + RT \ln x_L \end{aligned} \quad (7.10-10)$$

で表わされる。ここで、 x_L は希薄な溶質 B のモル濃度である。また、 $\mu_{A,L}^0, \mu_{B,L}^0$ は純粋液体 A および B の化学ポテンシャルであり、理想気体の表式とは限らない。

この溶液が凝固する場合を考える。固相も希薄な混合物なので、上の (7.10-10) 式と同様な化学ポテンシャル (L を S に変えたもの) が成立するものとする。二相共存していると、それぞれの成分の化学ポテンシャルが両方の相で等しくなる。

- (1) 溶媒 A の化学ポテンシャルが溶液と固相とで等しい、 $\mu_{A,L}(T, x_L) = \mu_{A,S}(T, x_S)$ 、ということから、溶液の凝固温度が純粋物質のときの T_A より

$$\delta T = (x_S - x_L) \frac{RTT_A}{L_A} \quad (7.10-11)$$

だけ変化することを示せ。ここで、 L_A は A 物質のモルあたり凝固熱である。もし結晶中に溶質物質が全然溶け込まなければ $x_S = 0$ であり、凝固点は溶液に溶かした物質の量に比例して下がる。これを凝固点降下という。

- (2) 溶質分子がどのくらい固相中に溶け込むかは溶質物質の化学平衡 $\mu_{B,L}(T, x_L) = \mu_{B,S}(T, x_S)$ から分かる。その結果、固相と溶液中での濃度比を表す分配係数 k が

$$\frac{x_S}{x_L} = k(T, P) = e^{\Delta\mu_B/RT} \quad (7.10-12)$$

と書けることを示せ。ここで、 $T_B, L_B = T_B(s_{B,L}^0 - s_{B,S}^0)$ を B 物質の凝固温度とモルあたり潜熱として、 $\Delta\mu_B(T, P) = \mu_{B,L}^0(T, P) - \mu_{B,S}^0(T, P) \approx -L_B(T/T_B - 1)$ である。

答:

- (1) $\mu_{A,L}(T, x_L) = \mu_{A,S}(T, x_S)$ に (7.10-10) 式の上の式を代入すると、

$$\mu_{A,L}^0(T) - RTx_L = \mu_{A,S}^0(T) - RTx_S \quad (7.10-13)$$

となる。一方、純粋物質 A の凝固点 T_A では $\mu_{A,L}^0(T_A) = \mu_{A,S}^0(T_A)$ が成り立っている。温度のずれ $\delta T = T - T_A$ で (7.10-12) 式を展開すると

$$\mu_{A,L}^0(T_A) + \frac{\partial\mu_{A,L}^0}{\partial T}\delta T - RTx_L = \mu_{A,S}^0(T_A) + \frac{\partial\mu_{A,S}^0}{\partial T}\delta T - RTx_S \quad (7.10-14)$$

となる。両辺の最初の項は等しいので打ち消しあい、化学ポテンシャルの温度微分はモルあたりのエントロピー $s = -\partial\mu/\partial T$ なので、結局

$$\delta T = \frac{RT(x_L - x_S)}{s_S - s_L} = \frac{RTT_A}{L}(x_S - x_L) \quad (7.10-15)$$

となる。ここでエントロピーの跳びと凝固熱の関係 $L = T(s_L - s_S)$ を用いている。

(2) 成分 B に対する化学ポテンシャルの表式を用いると

$$\mu_{B,L}^0(T) + RT \ln x_L = \mu_{B,S}^0(T) + RT \ln x_S \quad (7.10-16)$$

となり、溶液の凝固温度 T が純粋物質 B の凝固温度 T_B に近いとすれば、 $\delta T = T - T_B$ として

$$\mu_{B,L}^0(T_B) + \frac{\partial \mu_{B,L}^0}{\partial T} \delta T + RT \ln x_L = \mu_{B,S}^0(T_B) + \frac{\partial \mu_{B,S}^0}{\partial T} \delta T + RT \ln x_S \quad (7.10-17)$$

となる。両辺の第一項は等しく、化学ポテンシャルの微分がエントロピー s_B に比例し、エントロピーの跳びが潜熱 L_B に関係していたことを用いれば、問題の式となる。

7.10.5 化学ポテンシャルとモル数

n モルの気体が、温度 T 、体積 V の状態にある。

- (1) 圧力 P は示強性の状態量であるので、示量性の変数 n と V にはモル密度 $\rho = n/V$ を通してしか依存しない。つまり、 $P(T, V, n) = P(T, \rho)$ である。このことから、圧力の体積微分 $(\partial P / \partial V)_{T,n}$ と圧力のモル数微分 $(\partial P / \partial n)_{T,V}$ との間関係を導け。
- (2) 同様に、化学ポテンシャル μ も示強性の状態量である。その体積微分 $(\partial \mu / \partial V)_{T,n}$ とモル数微分 $(\partial \mu / \partial n)_{T,V}$ との間関係を導け。
- (3) $(\partial \mu / \partial V)_{T,n}$ と $(\partial P / \partial n)_{T,V}$ との間マックスウェルの関係式を導け。
- (4) 化学ポテンシャル μ が変化した時のモル数 n の変化具合を示す微分 $(\partial n / \partial \mu)_{T,V}$ が等温圧縮率

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n}$$

を用いて、

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{n^2 \kappa_T}{V}$$

となることを示せ。右辺は必ず正なので、気体のモル数は化学ポテンシャルの増加関数である。また逆に、化学ポテンシャルはモル数の増加関数である。

答え：

7.10.6 メカノ・ケミカル・エンジン

コラーゲンなどの長い高分子繊維を溶液（たとえば CaCl_2 水溶液）につけると縮んで力を出すことが知られている。この性質を用いて化学的なエンジンを作ることができる。

外力 f のもとでコラーゲンの長さが dl 変化したとすると、外力がする仕事は $dW = fdl$ である。そこで、温度 T で、化学ポテンシャル μ の溶液にコラーゲンを浸けて中に dn モルの溶液が入り込み、長さが dl 変化した時の内部エネルギーの変化は

$$dU = d'Q + d'W + \mu dn = TdS + fdl + \mu dn \quad (7.10-18)$$

で与えられる。

ここで、二つの濃度の溶液にコラーゲンをつけてサイクルをさせ、仕事を取り出す化学機関を考えよう。温度は常に一定とし、高濃度溶液の化学ポテンシャルを μ_H 、低濃度溶液の化学ポテンシャルを μ_L とし、以下のサイクルを行わせる。

- (1) まず、長さ l_1 のコラーゲンに溶質が n_1 含まれて、外力 f_1 と釣り合っている状態 1 を出発点とする。 μ_H の高濃度溶液に浸け、長さを l_2 まで縮める。このとき溶液から溶質が取り込まれ、コラーゲン中の溶質のモル数は n_2 になるとする。また、コラーゲンは短くなるので、その力は弱くなっていく。
- (2) 溶液から取り出して、モル数を n_2 と一定に保ったまま、長さを l_3 にまで縮める。力はさらに弱くなる。
- (3) 低濃度溶液 μ_L に浸けて、長さを伸ばす。伸ばすと力は強くなる。このとき溶質は低濃度溶液中に逃げ出してコラーゲン中のモル数は減るので、ちょうど濃度が n_1 となる長さ l_4 にまで伸ばす。
- (4) 溶液から取り出し、モル数を n_1 のまま、長さを元の l_1 にまで伸ばして戻す。力は強くなって、元の f_1 に戻る。

- (1) 上のような機械化学的エンジンを作った時、外にする仕事が

$$W = (\mu_H - \mu_L)(n_2 - n_1) \quad (7.10-19)$$

で与えられることを示しなさい。

- (2) 高濃度溶液から流れ込んだ化学エネルギーに対する、外にした仕事の割合を効率 η と定義する。 η を求めなさい。
- (3) 化学機関が不可逆的な場合には、得られる効率が可逆的な場合より小さくなることを示しなさい。

(カチャルスキー「生物物理学における非平衡熱力学」)

(答：

- (1) (7.10-18) 式を温度一定の条件のもとで、一サイクルの積分をすれば

$$\oint dU = T \oint dS + \oint f dl + \oint \mu dn \quad (7.10-20)$$

となる。内部エネルギーやエントロピーは状態量なので一サイクルすると元に戻る
ので $\oint dU = \oint dS = 0$ である。一方、系が外へする全仕事は $W = -\oint f dl$ なので、
 $W = \oint \mu dn = \mu_H(n_2 - n_1) + \mu_L(n_1 - n_2) = (\mu_H - \mu_L)(n_2 - n_1) > 0$ となる。過程
(2),(4) では n が一定なので、化学的仕事はしていない。

- (2)

$$\eta = \frac{W}{\mu_H(n_2 - n_1)} = \frac{\mu_H - \mu_L}{\mu_H} = 1 - \frac{\mu_L}{\mu_H} \quad (7.10-21)$$

$\mu_H > \mu_L$ なので、効率は 1 より小さくなる。

- (3) 不可逆過程では $d'Q < TdS$ である。したがって、 $TdS > d'Q = dU - f_{\text{不可逆}} dl - \mu dn$
となる。ここで、 $f_{\text{不可逆}}$ は不可逆過程で発生する力である。一サイクルについて積
分すると、不可逆過程での仕事は $W_{\text{不可逆}} = -\oint f_{\text{不可逆}} dl < \oint \mu dn = W_{\text{可逆}}$ となるの
で、可逆仕事より小さく、効率は下がる。

第8章 磁性体の熱力学

これまで主として気体を対象に熱力学を論じてきたけれど、熱力学はもっと一般的に巨視的な物体を全て対象にしている。ここではその例として、磁性体に対する熱力学を考えてみよう。

8.1 磁気的な仕事と磁性体の内部エネルギー

まず体積 V の磁性体に外部から磁場 \mathbf{H} がかけられている。ここで磁性体の磁化 \mathbf{M} が僅かに増えたときの、磁性体の内部エネルギーの変化について考察しよう。

基本となるのは、以下の Maxwell の方程式である。

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{i} + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}, \quad (8.1-1)$$

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \quad (8.1-2)$$

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (8.1-3)$$

$$\text{div}\mathbf{D} = \rho \quad (8.1-4)$$

今、磁性体に注目するので、 $\rho = 0$ であり、 $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E}$ である。

磁性体の単位体積当たりの磁化 $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ が時間 δt の間に $\delta\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ だけ増えたならば、その場所の磁束密度は $\partial\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)/\partial t$ の割合で変化する。すると外部磁場 \mathbf{H} を作っている電流源に対し誘導起電力 \mathbf{E} を引き起こす。外部磁場を作る電流の密度を $\mathbf{i}(\mathbf{r}, t)$ として、磁性体が外部にする仕事は

$$\delta t \int (\mathbf{i} \cdot \mathbf{E}) d\mathbf{r} \quad (8.1-5)$$

となる。外界 (電流源) が系 (磁性体) に対してする仕事はその逆符号で、

$$\begin{aligned} d'W &= -\delta t \int (\mathbf{i} \cdot \mathbf{E}) d\mathbf{r} \\ &= -\delta t \int (\text{rot}\mathbf{H} \cdot \mathbf{E}) d\mathbf{r} \\ &= -\delta t \int \text{div}(\mathbf{H} \times \mathbf{E}) d\mathbf{r} - \delta t \int (\mathbf{H} \cdot \text{rot}\mathbf{E}) d\mathbf{r} \\ &= -\delta t \oint (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{S} + \delta t \int (\mathbf{H} \cdot \frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (8.1-6)$$

右辺第一項目は表面からの寄与で、巨視的に大きな磁性体では無視できる。第二項目は δt 時間内の磁束密度の総変化量 $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ に等しいので、外部磁場の源のする仕事は

$$dW = \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}) d\mathbf{r} \quad (8.1-7)$$

と書ける。熱力学の第一法則に、この仕事を加えれば、内部エネルギーの変化は

$$dU = TdS - PdV + \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}) d\mathbf{r} \quad (8.1-8)$$

となる。以下では磁性体は固体であり、体積変化は無視できるとして、体積仕事の寄与、 $-PdV$ は無視する。また、今外部磁場 \mathbf{H} は一定であり、 $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}$ であることから、磁性体の磁化 \mathbf{M} が変化したことによる内部エネルギーの変化は

$$dU = TdS + \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) d\mathbf{r} \quad (8.1-9)$$

と書くことができる。

8.2 磁性体の自由エネルギー

内部エネルギー U の変化の式からも分かるとおり、その自然な変数はエントロピー S と磁束密度 \mathbf{B} または磁化 \mathbf{M} である。ヘルムホルツ自由エネルギー F は内部エネルギー U の自然な変数のうち、エントロピーをそれに共役な温度に変えたものであり、ルジャンドル変換

$$F = U - TS \quad (8.2-1)$$

して得られる。その微小変化は

$$dF(T, \mathbf{M}) = -SdT + \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) d\mathbf{r} \quad (8.2-2)$$

で与えられる。更に磁化に共役な変数として、磁場を自然な変数とするギブス (もどき) 自由エネルギーを

$$G = F - \int (\mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (8.2-3)$$

によって定義すると、その微小変化は

$$dG(T, \mathbf{H}) = -SdT - \int (\mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}) d\mathbf{r} \quad (8.2-4)$$

で与えられる。

上に与えられたように、体積当たりの磁化 \mathbf{M} が磁性体での位置 \mathbf{r} に依っていると、自由エネルギーは磁性体全体に亘る空間積分の形で書かれる。そこで、

$$F = \int f(T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad G = \int g(T, \mathbf{H}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (8.2-5)$$

のように、空間積分の形で書けるであろう。ここで、

$$g(T, \mathbf{H}(\mathbf{r})) = f(T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} \quad (8.2-6)$$

である。すると微小変化の形から

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} = \mathbf{H}, \quad \frac{\partial g}{\partial \mathbf{H}} = -\mathbf{M} \quad (8.2-7)$$

となることが分かる。

8.3 常磁性体

気体の熱力学を考えると、最も扱いやすく理解しやすい対象として理想気体を考えた。その状態方程式は $PV = nRT$ というように、温度が決まっているとき、圧力が体積の関数として唯一つに定まるものであった。磁性体に対して、同様の最も簡単な状態方程式を持つものは常磁性体で、その状態方程式は

$$\mathbf{M} = \chi(T)\mathbf{H} \quad (8.3-1)$$

というものである。つまり、外部磁場 \mathbf{H} に比例した磁化 \mathbf{M} が発生する。比例係数 χ は磁化率と呼ばれる正の量で、ピエール・キュリーにより温度に反比例する

$$\chi(T) = \frac{C}{T} \quad (8.3-2)$$

ことが見出されている。この状態方程式より、

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} = \mathbf{H} = \frac{1}{\chi} \mathbf{M} \quad (8.3-3)$$

を積分すると、自由エネルギー密度 f が

$$f(T, \mathbf{M}) = f_0(T) + \frac{1}{2\chi} M^2 \quad (8.3-4)$$

というように、磁化の二次式の形に求められる。

8.4 強磁性体

常磁性体は外部の磁場がないとき磁化がゼロとなってしまう。しかし、世の中には外部磁場がないのに磁化を持つもの、つまり磁石が存在する。このような磁性体を強磁性体と呼ぶ。強磁性体も温度が高くなるとその磁化を失って、常磁性体に相転移してしまうことが知られている。

では、強磁性体の状態方程式はどうなっているだろう。ランダウは対称性の考えから、相転移の一般論を展開した。そして、自由エネルギー密度 f が \mathbf{M} の偶多項式で、

$$f(T, \mathbf{M}) = f_0(T) + \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 \quad (8.4-1)$$

の形をしていれば、相転移の説明ができることを示した。(8.2-7) 式より、状態方程式は

$$\mathbf{H} = \frac{\partial f(T, \mathbf{M})}{\partial \mathbf{M}} = (a + bM^2)\mathbf{M} \quad (8.4-2)$$

となる。このように、磁場 \mathbf{H} と磁化 \mathbf{M} は同じ方向を向いているので、その大きさ M だけが問題となる。

さて、磁場がなくても有限の磁化ができるのは、どんな場合であろう。 $H = 0$ の状態方程式には、 $M = 0$ の解の他に、 a が負、 b が正ならば、

$$M = \sqrt{-a/b} \quad (8.4-3)$$

という非ゼロの解が可能となる。つまり、磁場はかかっているなくても強磁性体が有限の磁化を持つことが可能である。温度が高くなると磁化がなくなるということは、温度が高くなると a が大きくなり、ある温度 T_c で a がゼロになって、それ以上では磁化が非ゼロの解がなくなることを意味している。そこで、

$$a = \alpha(T - T_c) \quad (8.4-4)$$

としてみよう。すると、磁化の大きさが転移温度 T_c 以下で

$$M = \sqrt{(\alpha/b)(T_c - T)} \quad (8.4-5)$$

のように、温度差の 1/2 乗で大きくなることが分かる。

強磁性体の比熱について考察しよう。自由エネルギー密度 f が分かっているので、その温度微分からエントロピー密度が

$$\begin{aligned} s(T) &= -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{\alpha}{2}M^2 \\ &= \begin{cases} s_0(T) & \text{for } T > T_c \\ s_0(T) - \frac{\alpha^2}{2b}(T_c - T) & \text{for } T < T_c \end{cases} \end{aligned} \quad (8.4-6)$$

のように、臨界温度 T_c で関数形が変わる。比熱を計算すると、

$$c_p(T) = T \frac{\partial s}{\partial T} = \begin{cases} c_0(T) & \text{for } T > T_c \\ c_0(T) + \frac{\alpha^2}{2b} T & \text{for } T < T_c \end{cases} \quad (8.4-7)$$

のように、高温での比熱 $c_0 = T \partial s_0 / \partial T$ の上に、臨界温度 T_c で比熱に飛びがあることが分かる。

磁場の大きさ H がゼロでない場合、 T_c 以上の温度でも有限の磁化が発生する。その大きさは

$$H = \alpha(T - T_c)M + bM^3 \quad (8.4-8)$$

という状態方程式から決まるが、磁場が小さいときは磁化も小さいので M の 3 次の項は一次の項に比べて無視でき、結局磁化率が

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (8.4-9)$$

のように、相転移温度 T_c で発散することが分かる。特に強磁性体の相転移温度をキュリー温度、磁化率の形をキュリー・ワイスの法則と呼ぶ。また、比例定数 C はキュリー定数と呼ばれる。

常磁性、強磁性については、3 年生の統計力学で詳しく学ぶことになる。

第9章 輸送現象の熱力学

巨視的な系が熱平衡状態からずれているとき、系は熱平衡状態に向かって時間変化していく。この時間変化がどのようなものかについて、考察しよう。これは勝手なものではなく、熱力学第二法則に従ってはいなくてはならない。そこから導かれる現象には粘性抵抗、物質拡散、熱伝導、電気伝導など、色々なものがある。

9.1 孤立系

熱力学第二法則を完全に孤立した系に当てはめると、エントロピーが減る現象は起こりえないと言いかえられた。そこで、内部エネルギーや濃度といった物理量 $x(t)$ が時間変化しているとき、系のエントロピー S の時間変化 $\dot{S} = dS/dt$ は必ず正（正しくは非負）でなければいけない。ここで、 x の時間変化の早さ $\dot{x} = dx/dt$ は正にも負にもなり得るので、エントロピーの時間変化 \dot{S} が \dot{x} で展開できるとすれば、それは \dot{x} の偶数幂で展開できるであろう。また、 $\dot{x} = 0$ では x が変化していないので、エントロピー S も変化していないはずである。したがって、 \dot{x} の零次は無いはずである。すると、変化がゆっくりだとして \dot{x} の最低次の二次でとめれば

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{L} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \geq 0 \quad (9.1-1)$$

となる。ここで、 L は正の比例定数で、輸送係数と呼ばれる。一方、左辺でエントロピー S が x の関数であるとするれば、 S の時間変化は物理量 x の時間変化を通して生じているはずなので、合成関数の微分公式より、 $dS/dt = (\partial S/\partial x)(dx/dt)$ となる。(9.1-1) 式と比較して

$$\frac{dx}{dt} = L \frac{\partial S}{\partial x} \quad (9.1-2)$$

となる。(9.1-2) が、熱力学第二法則と矛盾しない、物理量 x の時間変化、緩和の法則である。

9.2 不均一系の熱力学

熱伝導や物質拡散といった輸送現象が起きている系は、全体としては熱平衡状態にはない。けれど、小さな部分部分に分けてみれば熱力学量（温度や化学ポテンシャルなど）の

定義できる局所的熱平衡状態にあるとみなせることが多い。この場合、全系を一辺の長さ a の立方体状セルに分割し、 i 番目のセルの中でモル数 n_i 、エネルギー U_i 、エントロピー S_i といった示量性の状態量や、温度 T_i 、圧力 P_i 、化学ポテンシャル μ_i といった示強性状態量が定義できるだろう。セルの中での局所熱平衡の仮定から、

$$n_i \mu_i = G_i = U_i - T_i S_i + P_i a^3 \quad (9.2-1)$$

が成り立っているはずであり、その微小変化に対しては

$$n_i d\mu_i + \mu_i dn_i = dU_i - T_i dS_i - S_i dT_i + a^3 dP_i \quad (9.2-2)$$

となる。一方、ギブス・デュエムの関係式 (7.2-4) が

$$n_i d\mu_i = -S_i dT_i + a^3 dP_i \quad (9.2-3)$$

と書けることを用いると、

$$\mu_i dn_i = dU_i - T_i dS_i, \quad \text{つまり} \quad dS_i = \frac{1}{T_i} dU_i - \frac{\mu_i}{T_i} dn_i \quad (9.2-4)$$

となることが分かる。これより、あるセルでのエントロピーの変化は、内部エネルギーとモル数の変化には比例しているが、これまでのような体積変化による部分がないことに気がつくだろう。セルの体積はいつも一定なので、変化しないためである。それで、

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)_{n_i} = \frac{1}{T_i}, \quad \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i}\right)_{U_i} = -\frac{\mu_i}{T_i} \quad (9.2-5)$$

という関係が導かれる。

なお、全系のエントロピーや内部エネルギー、総物質モル数は部分系の和として

$$S_{tot} = \sum_i S_i, \quad U_{tot} = \sum_i U_i, \quad n_{tot} = \sum_i n_i \quad (9.2-6)$$

である。もし全系が孤立していれば、自然に起きる変化で全系の内部エネルギーや物質量は保存するけれど、エントロピーは前節で述べたように増えることが可能である。(減ってはいけない。)

9.3 熱伝導

まず、隣り合っている二つのセル 1 と 2 の温度が異なっている時に生じるわずかなエネルギーの移動について考察しよう。エネルギーの移動前にセル 1 は U_1 のエネルギーを持ち、セル 2 は U_2 だったとする。孤立した全系のエネルギーは保存しているので、セル 1 のエネルギーが dU_1 変化すれば、セル 2 のエネルギー変化は $dU_2 = -dU_1$ である。またこ

の間、物質の移動は起きていないとする。すると、(9.1-2) を用いてエネルギー U_1 の変化を表す時間発展の式を求めると、

$$\frac{dU_1}{dt} = \tilde{L} \left(\frac{\partial S_1(U_1)}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_2} \frac{dU_2}{dU_1} \right) = \tilde{L} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -J_1^U \quad (9.3-1)$$

となる。ここで、輸送係数は後の便宜上 \tilde{L} と書き、熱力学の関係式(8.2-5)を用いた。(9.3-1)より温度の違いがエネルギーの移動を引き起こしていることが分かる。つまり、

$$X_1^U = \partial S_1 / \partial U_1 = 1/T_1 \quad (9.3-2)$$

はセル1が周りから熱を貰って自分のエネルギーを高くしようという一般化力を表しているといえる。(9.3-1)で、セル1の温度 T_1 の方が T_2 より高ければ右辺は負であり、セル1からはエネルギーが流れ出していく。今は体積変化による仕事がないので、これは熱である。そして

$$J_1^U = \tilde{L}(X_2^U - X_1^U) \quad (9.3-3)$$

は、セル1から2への熱の流れを表している。

問：単位時間に発生する全エントロピーが必ず正であることを示せ。

答：全系でのエネルギー保存則より $dU_1 + dU_2 = 0$ なので、

$$\frac{dS_{tot}}{dt} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \frac{dU_1}{dt} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \frac{dU_2}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dU_1}{dt} = \tilde{L} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^2 \geq 0 \quad (9.3-4)$$

となり、必ず正である。

次に、一列に並んだセルの間での熱の移動を考える。つまり、 i 番目のセルがエネルギー U_i を持っており、左隣の $i-1$ 番、右隣の $i+1$ 番のセルとエネルギーのやり取りをしている。このとき、セル i から $i+1$ に流れ出す熱エネルギーの流れが、(9.3-1) で与えられるもので、

$$J_i^U = -\tilde{L}_{i,i+1} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{i+1}} \right) \quad (9.3-5)$$

である。ここで $\tilde{L}_{i,i+1}$ はセル i と $i+1$ の間の熱エネルギーのやり取りの速さを表す輸送係数である。一方、セル $i-1$ から i に流れ込む熱エネルギーの流れは $J_{i-1}^U = -\tilde{L}_{i-1,i}(T_{i-1}^{-1} - T_i^{-1})$ である。これらを用いて、セル i に溜まっているエネルギー U_i の変化を表す式を導くと、

$$\frac{dU_i}{dt} = J_{i-1}^U - J_i^U \quad (9.3-6)$$

となる。

これを用いて、場所 $x = ai$ でのエネルギー密度 $u(x) = U_i/a^3$ の時間変化を調べよう。ただし、セルの大きさを小さくして、 $a \rightarrow 0$ とした連続極限を念頭に置いている。熱流 J_i^U は接触断面積 a^2 に比例しているはずだから、熱流の面密度 $j_u(x) = J_i^U/a^2$ を導入すると、(9.3-6) は

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial U(x, t)/a^3}{\partial t} = a^{-3}a^2(j_u(x-a) - j_u(x)) = a^{-1}\frac{\partial j_u(x)}{\partial x}(-a) = -\frac{\partial j_u(x)}{\partial x} \quad (9.3-7)$$

と書きなおせる。これはエネルギーの保存を表す式である。

また、(9.3-5) 式から、熱流の面密度 $j_u(x) = J_i^U/a^2$ は

$$\begin{aligned} j_u &= J_i^U/a^2 = a^{-2}\tilde{L}(x)\left(\frac{1}{T(x+a)} - \frac{1}{T(x)}\right) = L(x)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T(x)}\right) = -\frac{L(x)}{T^2(x)}\frac{\partial T(x)}{\partial x} \\ &= -\kappa(x)\frac{\partial T(x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (9.3-8)$$

で与えられる。ここで $L = \tilde{L}/a$ と書いた。(9.3-8) 式をフーリエの法則といい、温度の空間変化が熱流 j_u を引き起こしていることが分かる。

$$\kappa = L/T^2 (> 0) \quad (9.3-9)$$

は熱伝導率と呼ばれる。(9.3-8) 式では、温度変化の最も重要な部分は $\partial T/\partial x$ ですすでに取り込んであるので、熱伝導率 κ の空間変化は気にせず、普通は定数として考える。

熱を流す駆動力が $X^U = 1/T$ であることを (9.3-1) に関連して述べたが、熱流密度は (9.3-8) 式より

$$j_u(x) = L\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9.3-10)$$

のように、駆動力の勾配に比例していることが分かる。

上の式を、一般の三次元 \mathbf{r} 空間内での熱の流れに拡張すれば、熱エネルギーの流れは温度勾配に比例して

$$\mathbf{j}_u(\mathbf{r}, t) = -\kappa\nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (9.3-11)$$

となり、熱伝導の式は

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_u = 0 \quad (9.3-12)$$

となる。単位体積当たりの熱容量 C を用いると、 $u(\mathbf{r}) = CT(\mathbf{r})$ となるので、熱伝導の式は

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T\nabla^2 T(\mathbf{r}) \quad (9.3-13)$$

という温度の拡散を記述する式となる。ここで

$$D_T = \kappa/C \quad (9.3-14)$$

は熱拡散率と呼ばれる。

さて、物質の流れがない場合、エントロピー S とエネルギー U の変化の間には $\delta S = (\partial S/\partial U)\delta U = \delta U/T$ という関係がある。すると、エントロピー密度の変化は $\delta s = \delta u/T$ である。エントロピーの流れ密度を $\mathbf{j}_s = \mathbf{j}_u/T$ で定義すると、

$$\partial s/\partial t = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{j}_u) = -T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{j}_u = -\nabla \cdot (\mathbf{j}_u/T) + \mathbf{j}_u \cdot \nabla (T^{-1}) \quad (9.3-15)$$

となり、エントロピー密度の時間変化が

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \mathbf{j}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} \quad (9.3-16)$$

と書かれる。右辺は、エントロピーが流れ込んで来る ($-\nabla \cdot \mathbf{j}_s$) 以外の方法で系のエントロピー密度が増えることを表しており、エントロピー生成と呼ばれる。 $\mathbf{j}_u = \kappa \nabla T = L \nabla (1/T)$ を用いて、単位時間に単位体積内で発生するエントロピー生成の密度は

$$\mathbf{j}_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = L (\nabla 1/T)^2 = \kappa \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 \geq 0 \quad (9.3-17)$$

のように、必ず正である。温度が不均一で勾配 ∇T がある時にはこのエントロピー生成は必ず正となる。それは熱伝導が不可逆で、全エントロピーが必ず増加するという第二法則のためである。

9.4 物質拡散

次に、隣り合うセル内の化学ポテンシャルが違う時に生じる物質の移動について考えてみよう。

まず、隣り合うセル 1 と 2 の温度はひとしく、化学ポテンシャルのみが違っているとす。セル 1 には n_1 モル、セル 2 には同じ物質が n_2 モル入っている。セル 1 と 2 は温度が同じなので熱的には平衡にある。全系は孤立しているので、モル数の和 $n = n_1 + n_2$ は一定である。そこで、セル 1 中のモル数が δn_1 変化するという事は、セル 2 では n_2 が $\delta n_2 = -\delta n_1$ 変化している。この変化に伴う総エントロピーの変化は

$$\delta S_{tot} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1} - \frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right) \delta n_1 = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \delta n_1 \quad (9.4-1)$$

と展開される。ここで (8.2-5) を用いている。(8.1-2) より、 n_1 の時間変化は

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\tilde{L}}{T} (\mu_1 - \mu_2) = -J_1^n \quad (9.4-2)$$

となる。このように、化学ポテンシャルの違いが物質の流れを引き起こすことは、第 7 章でも既にみたとおりでである。セル 1 に物質を流し込む駆動力は $X^n = \partial S_1/\partial n_1 = -\mu/T$ で

あることが分かる。駆動力を用いるとセル1からセル2への物質の流れは

$$J_1^n = \tilde{L}(X_2^n - X_1^n) \quad (9.4-3)$$

となっている。 \tilde{L} も温度 T も正であるため、系2の化学ポテンシャル μ_2 の方が μ_1 より高ければ系1の方に粒子が流れ込んで n_1 は増え、逆に μ_1 のほうが高ければ n_1 は減ることが分かる。このように化学ポテンシャルの高い方から低い方に粒子の流れが起きる。

ここで化学ポテンシャル μ はモル数に比例しない示強変数であり、一方左辺のモル数 n_1 は勿論示量変数であるという違いに注意しよう。つまり物質の各量が λ 倍されたとき、左辺は λ 倍されるので、右辺も同じだけ増やされねばならない。したがって、ここで導入した輸送係数 L は示量性の量で、 n_1 に比例しているはずである。

次に、一列に並んだセル間の物質移動を考える。 i 番目のセルに n_i モルの物質があり、左隣の $i-1$ 番、右隣の $i+1$ 番のセルと物質のやり取りをしている。このときの i 番目のセルから $i+1$ 番目のセルへの正味の物質の流れが、前の例で与えられ、

$$J_i^n = -\frac{\tilde{L}_{i,i+1}}{T}(\mu_{i+1} - \mu_i) = \tilde{L}_{i,i+1}(X_{i+1}^n - X_i^n) \quad (9.4-4)$$

である。ここで $\tilde{L}_{i,i+1}$ は系 i と $i+1$ の間の物質のやり取りの速さを表す輸送係数である。すると、セル i 中の物質の時間変化は、 $(i-1)$ セルから入ってくる量から $(i+1)$ セルへ出ていく量を引いて、

$$\frac{dn_i}{dt} = J_{i-1}^n - J_i^n \quad (9.4-5)$$

で与えられる。

系のサイズを小さくして $a \rightarrow 0$ としたときの位置 $x = ai$ での物質のモル密度 $c(x) = n_i/a^3$ の時間変化を考えよう。まず、物質流れは面積に比例しているはずなので、物質流れの面密度を $j_c(x, t) = J_i^n/a^2$ で定義すると、それは

$$j_c(x, t) = a^{-2} J_i^n = -\frac{\tilde{L}(x)}{a^2 T} [\mu(x+a) - \mu(x)] = -\frac{L(x)}{T} \frac{\partial \mu(x)}{\partial x} = -D_c(x) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (9.4-6)$$

となる。このように、物質の流れは濃度勾配によって生じていることが分かる。ただし $L = \tilde{L}/a$ とし、

$$D_c(x) = \frac{L(x)}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \quad (9.4-7)$$

は拡散定数と呼ばれ、 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の次元を持っている。系が熱力学的に安定なら、密度 c が増えると化学ポテンシャルも増えるはずである。つまり、 $\partial \mu / \partial c > 0$ であり、 L も T も正なので、結局 $D_c > 0$ である。なお、流れ j_c と駆動力 $X_c = -\mu/T$ の関係は(8.4-6)式より

$$j_c(x) = L \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \quad (9.4-8)$$

と書けていることが分かる。

一方、モル濃度 $c(x)$ の時間変化は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial a^{-3}n(x,t)}{\partial t} = a^{-3}a^2(j_c(x-a) - j_c(x)) = -\frac{\partial j_c}{\partial x} \quad (9.4-9)$$

となる。ここで、(9.4-6) を (9.4-9) に代入した式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (9.4-10)$$

は (1次元の) 拡散方程式と呼ばれる。

一般の三次元系での物質移動は、(8.4-9) 式を一般化した連続の方程式

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_c(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (9.4-11)$$

と、(8.4-6) 式を一般化した物質流れ密度に対するフィックの法則

$$\mathbf{j}_c(\mathbf{r}, t) = -D_c \nabla c(\mathbf{r}, t) \quad (9.4-12)$$

とを組み合わせ、(8.4-10) 式を一般化した拡散方程式

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_c \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) \quad (9.4-13)$$

に支配される。ここで拡散定数 D_c には空間依存性がないとした。

ここで理想気体の場合、7.2 節の例題で比体積 v と濃度 c の関係 $v = 1/c$ を用いると、その化学ポテンシャルのモル濃度 $c = n/a^3$ 依存性は

$$\mu(T, c) = RT \ln c + A(T) \quad (9.4-14)$$

である。これを用いて、(9.4-7) 式で与えられる拡散定数を計算すると、 $D_c(x) = RL/c$ となる。前に注意したとおり、輸送係数 L は示量性の量で c に比例しているの、これを濃度 c で割った物質拡散定数 D_c が物質に依らなくなることが分かる。

問: エントロピー生成を求めなさい。

9.5 電気伝導、オームの法則

前節で、拡散により移動する物質が 1 モルあたり電荷 q を持つとすると、場所 x での電荷密度が $\rho_e(x) = qc(x)$ となる。ここで、一次元方向に電場 E がかかっていると、電位 $\phi(x) = -Ex$ を持つので、物質の内部エネルギーに対して、 $\rho_e(x)\phi(x) = qc(x)\phi(x)$ だけの

静電エネルギーの寄与が加わる。すると、モル当たりの化学ポテンシャル μ は、電場がかかっていない時の μ_0 に静電エネルギーの寄与を加えて、

$$\mu(x) = \mu_0(c) + q\phi(x) \quad (9.5-1)$$

になる。これを電気化学ポテンシャルともいう。

一定電流が流れる定常状態に達していると、電荷密度 ρ_e は一様である。しかし、流れはあって、電流密度 j_e は物質流れ密度 j_c に比例して、 $j_e = qj_c$ である。前節の (9.4-6) より、物質流れ密度が

$$j_c(x, t) = -\frac{L(x)}{T} \frac{\partial \mu(x)}{\partial x} \quad (9.5-2)$$

であり、かつ物質濃度 c および電荷密度 ρ_e は一様だとすれば、電気化学ポテンシャルの空間変化は電位 ϕ からの寄与しかないので、電流密度は

$$\begin{aligned} j_e(x, t) &= qj_c = -\frac{qL(x)}{T} \frac{\partial \mu(x)}{\partial x} = -\frac{q^2 L(x)}{T} \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = \frac{q^2 L(x)}{T} E \\ &= \sigma E \end{aligned} \quad (9.5-3)$$

と計算される。このように電流密度 j_e が電場 E に比例することをオームの法則といい、電気伝導率が

$$\sigma = q^2 \frac{L}{T} = q^2 \frac{D_c}{\partial \mu_0 / \partial c} \quad (9.5-4)$$

となる。特に、理想気体の場合は $\mu_0 = RT \ln c$ だったので、

$$\sigma = \frac{cq^2 D_c}{RT} \quad (9.5-5)$$

となる。

9.6 多自由度の緩和

これまで熱や物質、電荷の移動が第二法則に反しないように起きるためには、どのような法則にしたがって緩和しているかを調べ、様々の輸送方程式を導いてきた。しかし実際の系では、電荷の移動に伴って熱も運ばれるだろうし、その逆もあるだろう。このような多数の自由度が絡み合った緩和が起きるとき、新しい現象が発現することが分かる。

一般的に多数の巨視的な自由度を x_i とし、並べてベクトル $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$ と書こう。このベクトル \mathbf{x} の時間変化は、一変数の場合の (8.1-2) 式を拡張して、

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{L} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} S$$

または成分を陽に書けば

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial x_j} \quad (9.6-1)$$

と書けるだろう。行列 \mathbf{L} は、オンサーガーの輸送係数と呼ばれる。 \mathbf{x} が変わることによるエントロピーの時間変化は、

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \sum_{ij} L_{ij} \frac{\partial S}{\partial x_i} \frac{\partial S}{\partial x_j} \quad (9.6-2)$$

となるが、熱力学第二法則によりこれは常に負にならない。そこで行列 \mathbf{L} が非負の行列でなければいけない。つまり、勝手なベクトル \mathbf{X} に対し、二次形式 $(\mathbf{X} \cdot \mathbf{L} \mathbf{X})$ が必ず正かゼロである。

さらに、上で導入された輸送係数は一般に対称 $L_{ij} = L_{ji}$ であることが示される。これをオンサーガーの相反定理という。この証明には熱力学を越えて、平衡状態での揺らぎに関する統計力学の概念が必要となるので、この講義では省略する。むしろ (8.6-1) 式が示す物理的な内容について、次節以降調べる。

9.7 熱と物質の移動

8.3 節の熱の流れと 8.4 節の物質の流れとが同時に起きることを考える。

そこでまず、二つの隣り合うセル 1 と 2 の間で、温度も化学ポテンシャルも違っているとしよう。すると、セル間ではエネルギーばかりでなく物質も交換するという、開いた接触となる。ただし、セル 1 と 2 を含めた全系は孤立系であるとする。そのため、セル 1 と 2 のエネルギーをそれぞれ U_1 と U_2 、モル数をそれぞれ n_1 と n_2 としたとき、合わせたものは $U_1 + U_2 = U = \text{一定}$ 、 $n_1 + n_2 = n = \text{一定}$ である。つまり

$$S_t(U_1, n_1) = S_1(U_1, n_1) + S_2(U - U_1, n - n_1) \quad (9.7-1)$$

が今考えるべき部分のエントロピーである。エネルギーやモル数の移動の駆動力は、それぞれ

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_t}{\partial n_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial n_1} - \frac{\partial S_2}{\partial n_2} = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} = X_1^n - X_2^n \\ \frac{\partial S_t}{\partial U_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = X_1^U - X_2^U \end{aligned} \quad (9.7-2)$$

となる。ここで、駆動力 $X^n = \partial S / \partial n = -\mu / T$ や $X^U = \partial S / \partial U = 1 / T$ を用いている。これを基本式 (9.6-1) に代入すれば、セル 1 のモル数 n_1 とエネルギー U_1 の時間変化が

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= \tilde{L}_{nn}(X_1^n - X_2^n) + \tilde{L}_{nU}(X_1^U - X_2^U) = -J_1^n \\ \frac{dU_1}{dt} &= \tilde{L}_{Un}(X_1^n - X_2^n) + \tilde{L}_{UU}(X_1^U - X_2^U) = -J_1^U \end{aligned} \quad (9.7-3)$$

で与えられる。

次に、一次元的に並んだセルを考える。セル i から $(i+1)$ への物質とエネルギーの流れだしは

$$\begin{aligned} J_i^n &= \tilde{L}_{nn}(X_{i+1}^n - X_i^n) + \tilde{L}_{nU}(X_{i+1}^U - X_i^U), \\ J_i^U &= \tilde{L}_{Un}(X_{i+1}^n - X_i^n) + \tilde{L}_{UU}(X_{i+1}^U - X_i^U) \end{aligned} \quad (9.7-4)$$

となる。ここで、 i セルへの流れの駆動力は

$$X_i^n = \frac{-\mu_i}{T_i}, \quad X_i^U = \frac{1}{T_i} \quad (9.7-5)$$

で与えられている。そして、 i セル内の物質のモル数 n_i とエネルギー U_i の時間変化は、 $(i-1)$ セルからの流れこみから $(i+1)$ セルへの流れだしを差し引いて、

$$\frac{dn_i}{dt} = J_{i-1}^n - J_i^n, \quad \frac{dU_i}{dt} = J_{i-1}^U - J_i^U, \quad (9.7-6)$$

となる。

間隔 a を小さくしていった連続極限を考える。流れは接触面積 a^2 に比例しているため、流れの面密度 $j_{c,u} = J^{n,U}/a^2$ を用いると、モル数密度 $c = n/a^3$ の時間変化が

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} &= \frac{\partial a^{-3}n(x,t)}{\partial t} = a^{-3}a^2[j_c(x-a) - j_c(x)] = a^{-1}\frac{\partial j_c(x)}{\partial x}(-a) \\ &= -\frac{\partial j_c(x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (9.7-7)$$

エネルギー密度 $u = U/a^3$ の時間変化を表す式が

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} &= \frac{\partial a^{-3}U(x,t)}{\partial t} = a^{-3}a^2[j_u(x-a) - j_u(x)] = a^{-1}\frac{\partial j_u(x)}{\partial x}(-a) \\ &= -\frac{\partial j_u(x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (9.7-8)$$

となる。これらは 8.3 節、8.4 節で得られたものと変わらず、全系での物質とエネルギーの保存則を表している。

物質流れの面密度 j_c とエネルギーの流れ面密度 j_u はそれぞれ

$$\begin{aligned} j_c(x) &= J_i^n/a^2 = a^{-2}[\tilde{L}_{nn}(X^n(x+a) - X^n(x)) + \tilde{L}_{nU}(X^U(x+a) - X^U(x))] \\ &= L_{cc}\frac{\partial X^n}{\partial x} + L_{cu}\frac{\partial X^U}{\partial x} = L_{cc}\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{cu}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\right), \\ j_u(x) &= J_i^U/a^2 = a^{-2}[\tilde{L}_{Un}(X^n(x+a) - X^n(x)) + \tilde{L}_{UU}(X^U(x+a) - X^U(x))] \\ &= L_{uc}\frac{\partial X^n}{\partial x} + L_{uu}\frac{\partial X^U}{\partial x} = L_{uc}\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{uu}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\right) \end{aligned} \quad (9.7-9)$$

と定まる。ただし、物質流れの駆動力は $X^n = -\mu/T$ であり、エネルギーの流れの駆動力は $X^U = 1/T$ であることを用いた。また、輸送係数は $L_{cc} = \tilde{L}_{nn}/a$ 、 $L_{cu} = \tilde{L}_{nU}/a$ 、 $L_{uu} = \tilde{L}_{UU}/a$ と定義している。

もっと一般的に、三次元空間の中では、エネルギーや粒子数の保存則は物質の流れ密度ベクトル \mathbf{j}_c やエネルギー流れ密度ベクトル \mathbf{j}_u の発散 $\text{div} = \nabla \cdot$ を用いて、

$$\begin{aligned}\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_c(\mathbf{r}, t) &= 0 \\ \frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_u(\mathbf{r}, t) &= 0\end{aligned}\quad (9.7-10)$$

と書かれる。ここで、流れ密度のベクトルは

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_c &= L_{cc} \nabla \frac{-\mu}{T} + L_{cu} \nabla \frac{1}{T} \\ \mathbf{j}_u &= L_{uc} \nabla \frac{-\mu}{T} + L_{uu} \nabla \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (9.7-11)$$

となる。ただし、オンサーガーの相反定理より $L_{cu} = L_{uc}$ である。

9.8 熱電効果

モルあたり電荷 q を持っている物質に対し前節の話を用いよう。モル濃度 $c(\mathbf{r}, t)$ の代わりに電荷密度 $\rho(\mathbf{r}, t) = qc$ を、物質の流れ密度 $\mathbf{j}_c(\mathbf{r}, t)$ の代わりに電流密度 $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = q\mathbf{j}_c(\mathbf{r}, t)$ を用いると、電荷の連続の式 (9.7-10) は

$$\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_e = 0 \quad (9.8-1)$$

となる。この系に、外から電場 \mathbf{E} をかけた場合、三次元空間内の位置 \mathbf{r} での電位ポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ を用いれば $\mathbf{E} = -\nabla \phi(\mathbf{r})$ である。この時、モル当たりの化学ポテンシャル μ は電位ポテンシャルのエネルギーを含んだ電気化学ポテンシャル $\mu = \mu_0(c) + q\phi(\mathbf{r})$ となる。すると式 (9.7-11) は

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{j}_e}{q} &= L_{cc} \nabla \frac{-(\mu_0 + q\phi)}{T} + L_{cu} \nabla \frac{1}{T} \\ \mathbf{j}_u &= L_{uc} \nabla \frac{-(\mu_0 + q\phi)}{T} + L_{uu} \nabla \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (9.8-2)$$

となる。

熱的にも化学的にも一様な系では、 $\nabla T = 0$ 、 $\nabla \mu_0(c) = 0$ である。このときは電場 $\mathbf{E} = -\nabla \phi$ による電流 $\mathbf{j}_e = \sigma \mathbf{E}$ しかないので、式 (9.8-2) により電気伝導度が

$$\sigma = \frac{q^2 L_{cc}}{T} \quad (9.8-3)$$

となることが直ちに分かる。

一方、電場がない代わりに物質濃度が場所によって変わっている場合には、化学ポテンシャル $\mu_0(c)$ は空間変化し、8.4 節で扱ったような物質拡散を生ずる。このときの物質流れは

$$\mathbf{j}_c = \frac{\mathbf{j}_e}{q} = -\frac{L_{cc}}{T} \nabla \mu_0 = -\frac{L_{cc}}{T} \frac{\partial \mu_0}{\partial c} \nabla c \quad (9.8-4)$$

となるので、物質拡散定数 $D_c = (L_{cc}/T)(\partial \mu_0/\partial c)$ を用いると、 $\mathbf{j}_c = -D_c \nabla c$ と書ける。 L_{cc} が電気伝導度と関係していたので、それを用いると

$$D_c = \frac{\sigma}{q^2} \frac{\partial \mu_0(c, T)}{\partial c} \quad (9.8-5)$$

となる。このように物質の拡散定数 D_c と電気伝導度 σ の間の比例関係をアインシュタインの関係式という。ここで一般に化学ポテンシャル $\mu_0(c)$ はモル濃度 c が高くなると大きくなるので、 D_c は正である。

9.9 熱伝導度再訪

今度は、電流が流れない ($\mathbf{j}_e = 0$) ように系の両端を開放端にし、そこに温度勾配をつけたとしよう。このとき物質は流れず、熱エネルギーだけが流れる。これが熱伝導である。

(8.8-1) の上の式で $\mathbf{j}_e = 0$ とすると、 $\nabla(\mu/T) = (L_{cu}/L_{cc})\nabla(1/T)$ となるので、(8.8-1) の下の式に代入して、エネルギー流は

$$\mathbf{j}_u = \frac{L_{cc}L_{uu} - L_{cu}L_{uc}}{L_{cc}} \nabla \frac{1}{T} = -\kappa \nabla T \quad (9.9-1)$$

となる。ここで、熱伝導度 κ が

$$\kappa \equiv \frac{L_{cc}L_{uu} - L_{cu}L_{uc}}{L_{cc}T^2} \quad (9.9-2)$$

で定義された。以前の式 (8.3-9) と違うのは、ここでは粒子の流れにより運ばれるエネルギーの寄与 (L_{uc}) も考慮していることによる。

9.10 ゼーベック係数：エントロピーの流れ

これまでに求めた電気伝導度 σ と熱伝導度 κ を用いて、電流とエネルギー流の式 (9.8-2) を書き直そう。 $L_{cc} = \sigma T/q^2$ であり、

$$\mathbf{j}_e = q \frac{\sigma T}{q^2} \left[-\frac{1}{T} \nabla \mu - \mu \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{cu}}{L_{cc}} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right] = -\frac{\sigma}{q} [\nabla(\mu_0 + q\phi) + S \nabla T] \quad (9.10-1a)$$

$$\mathbf{j}_u = \frac{L_{uc}}{L_{cc}} \left[\frac{\mathbf{j}_e}{q} - L_{cu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right] + L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = (TS + \mu_0 + q\phi) \frac{\mathbf{j}_e}{q} - \kappa \nabla T \quad (9.10-1b)$$

と書ける。ここで、式 (9.10-1b) の中辺鉤括弧では式 (9.10-1a) を用いて、 $\nabla(-\mu/T)$ を電流 \mathbf{j}_e と温度勾配 $\nabla(1/T)$ で置き換えている。さらに、オンサーガーの相反定理 $L_{uc} = L_{cu}$ を用いて上下の式に共通なゼーベック定数 \mathcal{S} を

$$\mathcal{S} \equiv \frac{1}{T} \left(\frac{L_{uc}}{L_{cc}} - \mu \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{L_{uc}}{L_{cc}} - \mu_0(c) - q\phi \right) \quad (9.10-2)$$

により定義した。

さて、エントロピーの流れ密度 \mathbf{j}_s は物質の流れがないときには、8.3 節のように熱の流れ \mathbf{j}_u を温度 T で割るだけでよかった。しかし電気化学ポテンシャルの勾配や電場によって物質の流れも生じているときには、エントロピー流れ密度は (8.2-4) 式から

$$\mathbf{j}_s = T^{-1} [\mathbf{j}_u - (\mu_0 + q\phi)\mathbf{j}_e/q] \quad (9.10-3)$$

によって定義される。ここで、温度が一定の導体中を電流 \mathbf{j}_e が流れていると、温度勾配が無い ($\nabla T = 0$) ので、(8.10-1b) 式より、エントロピーの流れ密度 \mathbf{j}_s は

$$\mathbf{j}_s = \mathcal{S} \frac{\mathbf{j}_e}{q} \quad (9.10-4)$$

となる。つまりエントロピーは物質の流れ $\mathbf{j}_c = \mathbf{j}_e/q$ と共に流れていき、ゼーベック係数 \mathcal{S} は流れていくエントロピーを表していることが分かる。その定義、式 (9.10-2) より、 L_{uc}/L_{cc} が粒子の流れによって運ばれる内部エネルギーを表し、電気化学エネルギー $\mu = \mu_0 + q\phi$ の寄与を引いて、温度 T で割れば粒子と共に流れて行くエントロピーを表していることになる。また (8.10-1a) の右辺カッコ内が $\nabla[\mu_0 + q(\phi + (\mathcal{S}/q)T)]$ と書けることから、 \mathcal{S}/q は導線の両端に温度差 ∇T をつけたときの 1 K 当たりの起電力を表し、熱電能と呼ばれる。

電流 \mathbf{j}_e に乗って流れる熱流 $\mathbf{j}_q = T\mathbf{j}_s$ は、式 (8.10-1b) より

$$\mathbf{j}_q = \Pi \mathbf{j}_e \quad (9.10-5)$$

と書ける。ここで、

$$\Pi = T\mathcal{S}/q \quad (9.10-6)$$

は絶対ペルティエ係数と呼ばれる。

9.11 トムソン効果

今度は温度勾配があるが、一定の電流が流れている状態を考える。つまり $\partial\rho/\partial t = -\nabla \cdot \mathbf{j}_e = 0$ である。このとき、オンサーガーの相反定理を用いて、(9.10-1b) 式で $\nabla \cdot \mathbf{j}_e = 0$ であることや (9.10-1a) 式を使いながら、エネルギーの発生を計算すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{j}_u = -\frac{\mathbf{j}_e}{q} \cdot \nabla(T\mathcal{S} + \mu_0 + q\phi) + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) = \frac{\mathbf{j}_e}{q} \cdot \left(\frac{q}{\sigma} \mathbf{j}_e - T \nabla \mathcal{S} \right) + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) \\ &= \frac{\mathbf{j}_e^2}{\sigma} - T \frac{\mathbf{j}_e}{q} \cdot \frac{d\mathcal{S}}{dT} \nabla T + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) \end{aligned} \quad (9.11-1)$$

となる。これを整理すると、単位体積の中で単位時間に発生する熱エネルギーが

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{j_e^2}{\sigma} - \tau j_e \cdot \nabla T \quad (9.11-2)$$

となる。ただし、前節で導入されたゼーベック係数 \mathcal{S} は温度 T だけの関数であると仮定して、

$$\tau \equiv \frac{T}{q} \frac{d\mathcal{S}}{dT} \quad (9.11-3)$$

をトムソン係数と呼ぶ。

式(9.11-2)の右辺第一項は熱伝導の寄与、第二項はジュール熱の発生を意味し、不可逆的な熱の発生を表していて、常に非負(正または零)である。一方、第三項は電流 j_e と温度勾配 ∇T の積に比例しており、電流の向きを変えればその符号が変わるため、熱の可逆的な発生または吸収を表している。この熱を発見者トムソン(後のケルビン卿)に因んでトムソン熱と呼ぶ。このような電流と温度勾配の絡み合いが存在することをトムソン効果と呼ぶ。1854年、トムソンにより見出された。

9.12 ペルティエ効果

これまでは一種類の導体を流れる電流と熱の関係であったが、2種類の異なる導体を接続すると、その接続点で様々な熱電気効果が起きる。

全系を一定の温度に保っておき、電流を流すと、電流の向きによって二種類の導体の接続点で熱の吸収または放出が起きる。これをペルティエ効果という。1834年、ペルティエにより観察された。これは接続点付近を加熱したりまたは冷却したりという、温度調節に用いられる。

二つの線状導体 A, B をつなげて、温度一定の中におけば、 $\nabla T = 0$ である。8.10 節より、等温の導体中でのエントロピーの流れは、ゼーベック係数を用いて $j_s = (\mathcal{S}/q)j_e$ で与えられる。電流 j_e は金属 A 中でも B 中でも同じであってもゼーベック係数が違うと、AB の接触点ではエントロピーの流れに跳び $j_s^B - j_s^A$ が発生する。それは金属 A と B のペルティエ係数

$$\Pi_{AB} \equiv \frac{T}{q} (\mathcal{S}_B - \mathcal{S}_A) = \Pi_B - \Pi_A \quad (9.12-1)$$

を用いると、単位時間当たり

$$T(j_s^B - j_s^A) = \Pi_{AB} j_e \quad (9.12-2)$$

だけの熱を発生する。これは正にも負にもなりうるので、電流の向きを調整して系の温度を上下するシステムの基本原理である。 $\Pi = T\mathcal{S}/q$ は(8.10-6)式で定義した絶対ペルティエ係数である。

9.13 ゼーベック効果

二つの導体 A, B を 2ヶ所、点 1 と点 2 でつなげて回路を作り、一方の導体 A の途中で切断して電流が流れないようにしたものを用意する。二箇所の接点 1 と 2 を違う温度に設定すると、切断箇所、点 0 と 3、の間に電位差が生じる。これが熱起電力で、この効果をゼーベック効果という。1821 年、エストニアの物理学者ゼーベックにより発見された。この熱起電力は二つの接続点 1 と 2 の温度差が小さいと、それに比例するため、熱電対として温度測定に用いられる。

二つの接続点 1, 2 は異なる温度 T_1, T_2 にあるが、導体が切れているので電流は流れない ($\mathbf{j}_e = 0$) ので、(9.10-1a) 式より $-\nabla(\mu_0 + q\phi) = S\nabla T$ である。これを回路に沿って端末 0 から逆の 3 まで経路 $d\ell$ で積分すると

$$-\int_0^3 \nabla(\mu_0 + q\phi) \cdot d\ell = \int_0^3 S\nabla T \cdot d\ell \quad (9.13-1)$$

と書ける。左辺第一項目は

$$\int_0^3 \nabla\mu_0 \cdot d\ell = \mu_0(3) - \mu_0(0) \quad (9.13-2)$$

となるが、両端 0 と 3 は同じ材料 A で同じ温度 $T_0 = T_3$ にあり、従って化学ポテンシャル μ_0 も等しいのでゼロとなる。また、第二項目は

$$-q(\phi(3) - \phi(0)) = qV_{AB} \quad (9.13-3)$$

と、起電力になる。また、右辺は

$$\begin{aligned} \int_0^3 S\nabla T \cdot d\ell &= \int_0^1 [S\nabla T]_A \cdot d\ell + \int_1^2 [S\nabla T]_B \cdot d\ell + \int_2^3 [S\nabla T]_A \cdot d\ell \\ &= \int_1^2 (S\nabla T)_B \cdot d\ell - \int_1^2 (S\nabla T)_A \cdot d\ell = \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT \end{aligned} \quad (9.13-4)$$

となる。ここで点 0 と 3 は同じ温度なので、 $\nabla T = 0$ であることを用いた。

結局、二つの接続点 1, 2 の温度を T_1, T_2 として、開放端 0, 3 の間に生じる熱起電力 V_{AB} は、

$$V_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi_{AB}}{T} dT \quad (9.13-5)$$

と書けた。ただし、 Π_{AB} は前節で導入されたペルティエ係数である。これは僅かな温度差を熱起電力から測定できる熱電対の基礎理論である。

9.14 演習問題

9.14.1 熱拡散：ソーレ効果

二成分溶液 A,B が温度勾配の中にあると、定常状態として濃度の不均一性が生じる。これを Ludwig-Soret 効果という。

まず、8.2 節と同様に、溶液系をサイズ a のセルに分割した時、 i 番目のセル内のエントロピー変化は (8.2-4) 式を拡張して

$$dS = dU - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B \quad (9.14-1)$$

となる。溶液が非圧縮性なら、全質量密度 $\rho = m_A n_A + m_B n_B$ が一定であるため、上の式は

$$dS = dU - \mu dn_A \quad (9.14-2)$$

と、(8.2-4) 式と同じ形に書くことができる。ここで、 m_A , m_B は分子の質量であり、

$$\mu = \mu_A - \frac{m_A}{m_B} \mu_B \quad (9.14-3)$$

を実効的な化学ポテンシャルとした。これを用いて、以下のことを示しなさい。

- (1) (8.10-1) 式からの類推で、 \mathbf{j}_A を A 成分の流れベクトルとして、

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_A &= -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T \\ \mathbf{j}_u &= \left(\mu + \frac{\beta T}{\alpha} \right) \mathbf{j}_A - \kappa \nabla T \end{aligned} \quad (9.14-4)$$

となることを示し、 α , β の表式を記しなさい。

(答: L_{AA} を成分 A の物質拡散に対する輸送係数、 L_{Au} をエネルギーと成分 A の交差輸送係数として、 $\alpha = L_{AA}/T$, $\beta = (L_{Au} - \mu L_{AA})/T^2$ である。)

- (2) 化学ポテンシャル μ の濃度 $c (= n_A/a^3)$ 及び温度 T 依存性を考えると、(8.14-4) 式は

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_A &= -D_c \left[\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right] \\ \mathbf{j}_u &= \left[k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T + \mu \right] \mathbf{j}_A - \kappa \nabla T \end{aligned} \quad (9.14-5)$$

となることを示し、 D_c と k_T の表式を求めなさい。 D_c は (8.4-7) 式ですすでに求めている物質拡散定数である。 k_T は温度勾配による物質拡散流束と濃度勾配によるものとの比を表すので熱拡散比と呼ばれる。

(答: $D_c = \alpha (\partial \mu / \partial c)_T$, $k_T = T [\alpha (\partial \mu / \partial T)_c + \beta]$)

- (3) 一定の温度勾配 $\nabla T = G$ が与えられた時、定常状態で濃度分布はどうなるか議論せよ。

(答: 定常状態では物質の流れがなくなり $\mathbf{j}_A = 0$ となるため、一定の濃度勾配 $\nabla c = -k_T G/T$ ができる。)