

# 熱力学 (S セメ) シケプリ

2023 年度 理 1-23 組

2023 年 7 月 17 日

## 目次

1	本シケプリを読み進める前に	2
1.1	初めに	2
1.2	熱力学が扱える範囲について	2
1.3	系と外界について	2
1.4	状態量について	3
1.5	「差」を表す記号について	3
1.6	非状態量の添え字について	3
2	仕事とエネルギー	4
2.1	仕事の状態量表示 (教科書 3.1 章)	4
2.2	熱容量 (教科書第 3.6 章)	5
2.3	エントロピー (教科書第 5.3 章)	5
2.4	熱力学第 1 法則 (教科書第 6.1 章)	5
2.5	熱力学的エネルギー関数	6
2.6	Maxwell の関係式 (教科書第 7 章)	7
2.7	エネルギー方程式	8
2.8	熱力学的エネルギー関数まとめ	10
3	種々の準静的過程	11
3.1	断熱過程 (教科書第 6.2 章)	11
3.2	等積過程 (教科書第 3.4 章, 第 3.6 章)	11
3.3	等温過程 (教科書第 6.3 章)	12
3.4	等圧過程 (教科書第 6.4 章, 第 3.6 章)	12
3.5	等温等圧過程 (教科書第 6.5 章)	13
3.6	各熱力学的過程と熱力学的エネルギー関数の対応	13
3.7	Joule - Thomson 効果 (教科書第 7.3 章)	13
4	Carnot 機関	16
4.1	Carnot サイクル (教科書第 4.1 章, 第 4.3 章)	16
4.2	Carnot 機関の効率 (教科書第 4.3 章, 第 4.6 章)	17
4.3	熱力学第 2 法則	18
4.4	Carnot の第 1 定理 (教科書第 4.5 章)	20

5	理想気体と熱力学	22
5.1	Joule の法則 (教科書第 3.7 章)	22
5.2	Mayer の関係式 (教科書第 3.6 章, 第 3.7 章)	22
5.3	Poisson の法則 (教科書第 3.7 章)	24
5.4	理想気体のエントロピー	24
6	ゴムと熱力学	26
6.1	ゴムのエネルギー $E$ とその周辺	26
6.2	ゴムと断熱膨張	27
6.3	エントロピー弾性とエネルギー弾性	27
7	非平衡熱力学	29
7.1	不可逆過程 (教科書第 8.1 章)	29
7.2	Carnot の第 2 定理 (教科書第 8.2 章)	29
7.3	Clausius の不等式 (教科書第 8.3 章, 第 8.4 章)	30
7.4	エントロピー増大則 (教科書第 8.5 章)	31
7.5	非平衡時の熱力学的エネルギー関数 (教科書第 8.6 章)	31
8	等温等圧過程	33
8.1	自発的变化の方向性 (教科書第 6.5 章)	33
8.2	エントロピー増大則 (第 7 回スライド 17, 23 (おふざけ付き))	33
8.3	非膨張仕事 (第 7 回補足スライド 3~5)	34
8.4	Gibbs の自由エネルギーの意義	35
8.5	束縛エネルギー	36
9	多粒子系の熱力学	37
9.1	化学ポテンシャル (教科書第 6.5 章)	37
9.2	Gibbs - Duhem の関係 (教科書第 7.4 章)	38
9.3	相図と相平衡 (教科書第 7.5.1 章)	38
9.4	Gibbs の相律 (教科書第 7.5.2 章)	39
9.5	Clapeyron - Clausius の式 (教科書第 7.5.3 章)	41
9.6	Maxwell の等面積則	42
10	熱化学	44
10.1	平衡定数 (第 7 回改訂版スライド 4~6)	44
10.2	反応商と平衡移動の向き (第 7 回改訂版スライド 6~9)	45
10.3	Le Chatelier の原理	46
11	付録	48
11.1	重要語の定義集	48
11.2	重要公式集	52
11.3	便利な図集	54
11.4	索引	56

## 1 本シケプリを読み進める前に

### 1.1 初めに

本シケプリは、先に熱力学の議論に必要な道具を揃えて、それらを用いて各現象がどのように議論できるのか、という点に注目して作られている。つまり、歴史的な経緯や発見順序などは一切考慮されていない、という点において一般の教科書とは異なっている。

これを述べただけではただ単に差別化を図っているだけにしか聞こえないだろう。しかし、先に道具を揃えてしまっているがために、歴史的経緯に沿ってより少ない武器で議論する、という問題には全く対処できなくなってしまう。たとえば、2022年の過去問には Carnot 機関の効率を (1) で求め、Clausius の関係式を (2) で導出させるような問題が出題されている。エントロピー  $S$  が状態量であるということをも自明としてしまえば、これらの問題に途中式も何もなくなってしまうが、答えのみ書いたところでまともな点数など期待できないだろう。答えを覚えておらずも足も出ないよりは幾分にもマシであろう。

よって、本シケプリでは教科書または授業を一読していることを前提とさせていただく。教科書でなされている議論を理解し自分でトレースできるようにしたうえで、では道具が完全にそろった状態ではどれほど簡単に議論が進められるのか、という点にフォーカスして読んでいただくと、本シケプリの味が最大限引き出せるであろう。

また、PDF ファイルである利点として、シケプリ中の各所にページ内リンクを貼ってある。リンク部分は文字が青文字（これはリンクではない）になるように設定しているので、戻って参照する際などに活用してほしい。また、必要に応じてハイパーリンクを貼っているので、必要に応じて参照されたい。

最後に、本シケプリでは教科書として松下真著の熱力学 (ISBN: 9784785322328) を使用しており、かつ基礎化学の授業を履修していることが想定されている。しかし、本シケプリを読んでいる方の中にはそうではない方もいらっしゃるだろう。また、自習用の参考書やその他講義動画を併用している場合にも、表記法の違いが混乱を生んでしまう可能性がある。それに加え、初学者が躓きがちなポイントも含めて熱力学を本格的に学習する前に理解しておくべき事項もいくつか存在する。この章では、それらをまとめている。試験前日の真夜中ではない限りは、なるべく読んでほしい。

### 1.2 熱力学が扱える範囲について

簡単に結論だけ述べると、熱力学が扱えるのはある平衡状態と別の平衡状態の変化のみである。非平衡状態を扱いたいのであれば、非平衡統計力学などの知見を用いなければならないのだ。

しかしながら、非平衡状態が含まれるのであれば全く使えないのか、ということというわけではないので注意が必要である。あくまで熱力学が扱えないのは非平衡状態になっているまさにその時であり、たとえ途中で非平衡状態を経由したとしても、平衡になるまで待ってあげれば、その後は熱力学で扱えるようになるのである。

以上を踏まえれば、(本シケプリでもそうだが) 多くの教科書で準静的過程が議論の中心となる理由も理解できるだろう。準静的過程は、定義より任意の時刻で平衡状態が成り立っているため、任意の時刻について熱力学の知見を用いることができるのだ。この性質は、「ある物理量が微小に変化したとき」を考えたい場合には非常にうれしい性質であることがわかるだろう。

### 1.3 系と外界について

熱力学に限らず、我々が最も知りたい部分に注目するのは当たり前だろう。熱力学では、注目する部分のことを系と呼ぶ。

果たして、本当にそれだけで十分だろうか？ 例えば、ピーカーで化学反応を起こしているのであれば、注目すべき部分はピーカーの中であることがほとんどであろう。しかしながら、ピーカー自体を温めたり冷やしているのであれば、その影響を無視することはできない。

このように、熱力学では系が系以外からの影響を受けるという場合が多々存在する。よって、系以外の部分を**外界**として議論に含めることにするのである。ただし、外界には重要な仮定を置く。それは、**外界は常に熱平衡状態である**ということである。第 1.2 章で述べた通り、熱力学自体は非平衡状態も扱うことができるのだが、このような仮定を敷くことで外界の物理量は常に（熱力学的に）扱うことができるといううれしい性質を使うことができるようになる。

## 1.4 状態量について

**状態量とは系の状態だけで一意的に決まり、過去の経路には依存しない物理量**のことを指す。

たとえば、体積  $V$  は物理量である。ピーカーでもピストンでも、何らかの系を持ってこられたとき、それがどれくらい大きさであるかというのは、現在の系の状態だけで十分決めることができるであろう。

一方で、熱量  $Q$  と仕事  $W$  は状態量ではない。これは、この両方がエネルギーの移動を指しており、エネルギー差をどう埋めるか？ という部分で競合してしまっているからである。

## 1.5 「差」を表す記号について

本シケプリでは、 $\Delta$ ,  $\delta$ ,  $d$  の 3 つの記号を使い分ける。

まず、最も説明が簡単なのは  $\Delta$  であろう。これは、微小ではなく実験で観測可能な差のことを表すものである。例えば、体積が計測可能な実験装置を作ったのであれば、実験開始時と実験終了時で体積の差を計算することができる。この差のことを  $\Delta V$  のように記載していく。

ただし、注意が必要なのは  $\Delta$  表記は状態量に限らないことである。例えば、第 5.1 章で扱う実験では、おもりを落とすことで系に仕事を加えているが、これは仕事が力と距離の積であるという高校物理の知見により実験的に計算可能な量である。よって、仕事は状態量ではないが、状態量と同じく  $\Delta W$  と同じように表記する。

一方で、 $\delta$ ,  $d$  は微小変化を表す記号である。 $d$  は状態量の微小変化を表す一方で、 $\delta$  は状態量ではない物理量（熱量  $Q$  や仕事  $W$  など）の微小変化として用いる。ただし、一般的な表記法において、状態量ではない物理量の微小変化の表記は  $d'$  が用いられる傾向にあるようであるが、これでは  $d$  と記号が似すぎており状態量か否かという重要な点が欠落しやすく、また  $'$  自体が微分の記号として用いられることがあり混乱を招きかねないと判断し、本シケプリでは  $\delta$  表記の方を採用すると断っておく。

## 1.6 非状態量の添え字について

第 1.4 章において、熱量  $Q$  と仕事  $W$  はエネルギーの移動であることに触れた。なので、その移動が系から外界向きを正とするか、外界から系向きを正とするかによって、その符号が反転してしまうという厄介な性質を孕んでしまっている。

これを解消するため、本シケプリでは外界から系向きを正とする方では添え字 <sup>in</sup> を、系から外界向きを正とする方では添え字 <sup>out</sup> を記すこととする。ただ、 $\delta Q = 0$  のように向きを指定せずとも差し支えない場面においては、あえて添え字をつけるということはない。

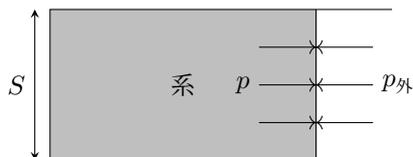
ここで、教科書ではそのような表記法が一切なかったことに気づくだろう。教科書では、この二者を  $'$  の有無で区別していた。しかしながら、これではどちら向きが正なのか不明瞭であり、都度確認するという無駄な行為が必要となるため、本シケプリでは系に入ってくる方を正とする <sup>in</sup> であるか、系から出ていく向きを正とする <sup>out</sup> であるかによって区別する方を採用する。

## 2 仕事とエネルギー

### 2.1 仕事の状態量表示 (教科書 3.1 章)

第 1.4 章において、仕事  $W$  は状態量ではないという話をした。しかし、過程によって値が変わるというのは、積分の際に経路を考慮に入れなければならないということである。不便である。そこで、これが状態量を用いて表記できないだろうかを試みる。

よく使われるのが、下図のようなピストンのモデルであろう。



このモデルで、ピストンが系に与えた仕事  $\delta W^{\text{in}}$  を考えよう。そのために、ピストンが  $dl$  だけ縮んだ場合を考える。



この場合、外界が系にする仕事  $\delta W^{\text{in}}$  が次のように書けることは高校物理を理解していればわかるだろう。

$$\delta W^{\text{in}} = (p_{\text{外}} S) dl = p_{\text{外}} (S dl) \quad (3.1)$$

ここで、あえて  $S dl$  をかっこでくくったのは、これが系の体積の微小変化  $dV$  の  $-1$  倍に等しいことをわかりやすくするためである。この点も組み込めば、

$$\delta W^{\text{in}} = -p_{\text{外}} dV$$

となることがわかる。これは（議論はしないが）この数式は風船を膨らます時のように不均一に広がっていく場合も成り立つのだ。

さらに、 $\delta W^{\text{in}}$  と  $\delta W^{\text{out}}$  が互いに異符号の関係にあることを踏まえれば、

$$\delta W^{\text{out}} = -\delta W^{\text{in}} = p_{\text{外}} dV$$

であることも差し支えないであろう。

ここで、更にこれが準静的過程でおこったとしよう。このとき、系の圧力と外界の圧力が異なっていると、ピストンが一気に動いて非平衡状態が生まれてしまう。つまり、系の圧力  $p$  と外界の圧力  $p_{\text{外}}$  は同じであるはずだ。これをふまえれば、

$$\delta W^{\text{in}} = -pdV \quad (3.2)$$

と書ける。

## 2.2 熱容量 (教科書第 3.6 章)

**熱容量**とは、物体を加熱して温度を上げたときに加えた熱量の比を指し、数学的には

$$C = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{dT}$$

と定義される量である。

しかし、第 1.4 章で述べた通り、熱量  $\delta Q^{\text{in}}$  は物理量ではないため、熱容量  $C$  も経路に依存してしまう。よって、等圧過程の場合には**等圧熱容量  $C_p$** 、等積過程の場合には**等積熱容量  $C_V$**  と言って区別することとする。

ここで区別すべきは、

$$\lim_{dT \rightarrow 0} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{dT} \neq \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T}$$

である。左辺は「温度を微小に変化させたとき系に流入する微小な熱の比」を表しているのに対して、右辺は「系に微小な熱が流入したとき、その熱量をその時の温度で割ったもの」であり、この両者は異なる。

## 2.3 エントロピー (教科書第 5.3 章)

本章で習う内容を端的に述べよう。それは、

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T} \quad (5.12)$$

で定義される物理量、**エントロピー  $S$**  を導入することである。よって、この時点で新たな物理量を導入することに抵抗がない人は、この章を読む必要がないので、読み飛ばしてもらって構わない。

このような物理量を導入すること自体は不可能ではないことはわかるだろう。右辺にでてくる  $\delta Q^{\text{in}}$ 、 $T$  はどちらも実験的に確認できる値であるから、そこから計算できるエントロピー  $S$  なる量を考えることは可能であろう。なぜこのような値を定義するに至ったかは教科書第 5 章を読んでほしい。

よって、ここで述べるのは「こんなよくわからない値を定義する意義は何か」である。

結論から述べるなら、それは便利だからである。ここで、いったん熱力学的な概念はさておき、エネルギーというものについて考えていただきたい。位置や速度とは違い、エネルギーは日常的に体感できるものでもないだろう。別に山に登ったところで、位置エネルギーが増えたことを感覚的に把握できる人はいないであろう。

では、なぜこのような非感覚的な量を導入したのだろうか。

それは、便利だからである。エネルギー  $U$  を導入すれば、運動方程式  $m\ddot{x} = \text{grad } U$  から運動を追跡することもできれば、エネルギー保存則  $U = \text{const.}$  から 2 状態を比較することもできるようになる。

則ち、物理（ひいては科学）のスタンスは「非感覚的だろうが便利なものを用いて法則を表現すること」であると私は考えている。本シケプリを最後まで見れば、 $S$  という文字が何度も登場することがわかるだろう。非感覚的だからといって、ここまで便利な物理量を導入しないのは、私感ながら勿体ないと言わざるを得ない。

## 2.4 熱力学第 1 法則 (教科書第 6.1 章)

もう一度エントロピー  $S$  の定義式

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T} \quad (5.12)$$

を引用すると、右辺は非状態量の微小変化  $\delta$  で書かれているのに対し、左辺は状態量の変化  $d$  で書かれていることに気づくだろう。この表現に違和感を覚える人は、第 1.5 章を見直してほしい。

則ち、**エントロピーは状態量**なのである。これにより、熱力学第 1 法則は状態量のみを用いて

$$dE = \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}} = TdS - pdV \quad (6.4)$$

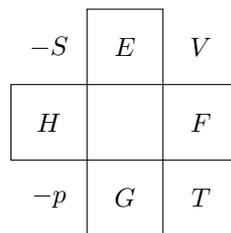
と書けるようになったのである。

## 2.5 熱力学的エネルギー関数

熱力学におけるエネルギー  $E$  とは、ミクロ視点では分子の運動エネルギーや位置エネルギー、回転エネルギーや、電子の軌道など、種々様々なエネルギーの総和のことである。則ち、エネルギー  $E$  を直接実験によって求めるのは現実的ではない、というか不可能と言って差し支えないであろう。

熱力学第一法則  $dE = TdS - pdV$  はエネルギーがエントロピーと体積の関数  $E(S, V)$  であることを示唆している\*<sup>1</sup>が、実験によっては別の物理量で定めた方が都合がいい場合があってもおかしくない。そのときに備え、エネルギーと同じ J を単位とする、エネルギー似てはいるものの引数が異なる**熱力学的エネルギー関数**を導入しておこうと思う。

以下の図は、Born の熱力学的正方形という図形である。熱力学的エネルギー関数はエネルギー  $E$  から時計回りにアルファベット順で並んでいて、その他の物理量は反時計回りに  $T \rightarrow V \rightarrow -S \rightarrow -p$  の順で並んでいる。私はテレビスペシャルの語呂で覚えた。



この図形は、以下の手順のように使う：

- 手順 1 使いたい熱力学的エネルギー関数の微小変化を左辺に書く  
 手順 2 その両隣にある物理量の微小変化の線型結合を右辺に書く。この際、図中の符号は無視する。  
 手順 3 右辺の微小変化の係数は、その物理量の対角線上にある物理量とする。この際、図中の符号を考慮する。

たとえば、エネルギー  $E$  はこの図形から

$$dE = \bigcirc \rightarrow dE = \bigcirc dS + \bigcirc dV \rightarrow dE = TdS - pdV \quad (6.4)$$

が導かれる。

これは熱力学第一法則を再現しただけであるが、この図形の便利な点は同様にして

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.15)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.24)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.34)$$

を導けることである。

さらに、

$$\begin{aligned} dF - dE &= (-SdT - pdV) - (TdS - pdV) \\ &= -(SdT + TdS) \\ &= -d(TS) \end{aligned}$$

の両辺を積分\*<sup>2</sup>すれば、

$$F = E - TS \quad (7.14)$$

\*<sup>1</sup> あくまでこれはエントロピー  $S$  と体積  $V$  が引数として「自然」ということを言っているのであって、変数変換により強引に引数を変えることは可能である。引数として自然というのは、エネルギー  $E$  の微小変化がエントロピー  $S$  の微小変化と体積  $V$  の微小変化で表したとき係数が簡単になるという話であり、詳しいことは教科書 114 ページを見てほしい。

\*<sup>2</sup> 積分定数が気になるかもしれないが、エネルギーは相対論の要請がない限り基準をどこにとっても良かったことを思い出してほしい。だから、計算が楽になるよう 0 を選択している。

が導かれる。同様にして、

$$H = E + pV \quad (7.23)$$

$$\begin{aligned} G &= E - TS + pV \\ &= H - TS = F + pV \end{aligned} \quad (7.33)$$

が導かれる。

## 2.6 Maxwell の関係式 (教科書第 7 章)

第 2.5 章で述べたが、エネルギーがエントロピーと体積の関数  $E(S, V)$  であると考えるのが自然だ。では、この関数を全微分してみよう。すると、

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad (7.3)$$

と表せる。

では、ここでエネルギーの微小変化の式を再度引用しよう。

$$dE = TdS - pdV \quad (6.4)$$

ここで、この 2 式は微小変化の部分は全て同じであり、係数のみが変わっていることに気づくだろう。よって、係数比較により

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (7.4)$$

$$p(S, V) = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (7.5)$$

を得られる。

ここで、

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S$$

なる二階偏導関数<sup>\*3</sup>について考えてみよう。それぞれに式 (7.3), (7.4) を代入してあげれば

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right)_V &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

となるから、これが等しいことを加味して

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (7.7)$$

を得る。

<sup>\*3</sup> 数学的に厳密な議論をするならば、変微分の順序交換は非自明どころか成り立たないケースがある。ここで、 $\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$  とは、エントロピー  $S$  を固定して体積  $V$  を変化させたときの温度  $T$  の変化の割合である。これが不連続になるためには、エントロピー  $S$  と体積  $V$  を固定して温度  $T$  を変化させることができなければならない。しかしながら、これは不可能である (自由度が 2 を超えてしまう) ため、連続であると言える。よって、この定理により偏微分の順序を交換しても問題ない。

以上はエネルギー  $E$  に限って議論してきたが、同様の議論を第 2.5 章で導入した全ての熱力学的エネルギー関数に適用すれば、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7.20)$$

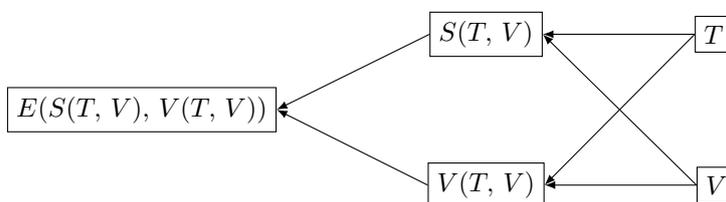
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (7.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.39)$$

となることがわかるだろう。これら 4 式をまとめて、Maxwell の関係式という。

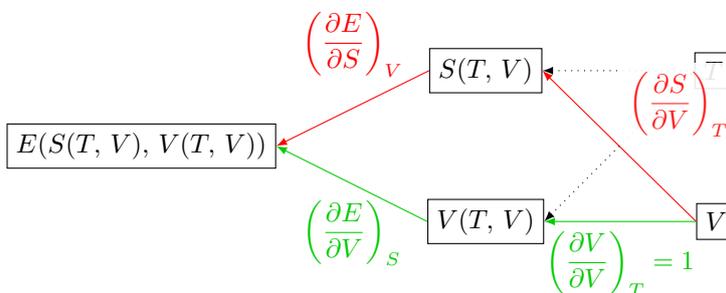
## 2.7 エネルギー方程式

$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  について考えよう。このとき、エネルギー  $E$  の自然な引数がエントロピー  $S$  と体積  $V$  であったことを思い出せば、引数同士は下図のような入れ子構造になる。



ただし、矢印はその物理量が引数となっていることを示している。

よって、チェーンルール (連鎖律) において



となることをふまえれば、

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

を導ける。

ここで、第 2.6 章を思い出そう。

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (7.4)$$

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (7.5)$$

であることを示したし、さらに Maxwell の関係式として

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7.20)$$

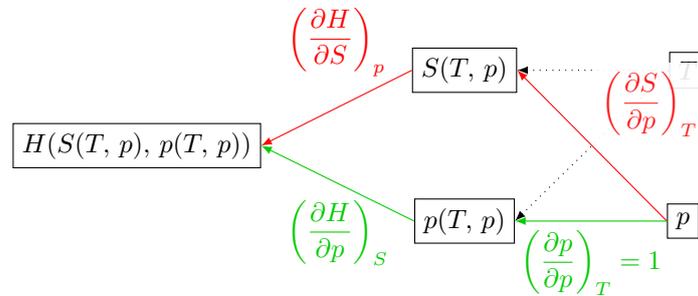
であることも紹介したのだった。

以上の知見を全て組み合わせれば,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (7.32)$$

であることがわかるだろう.

同様の操作をエンタルピー  $H$  についても行う. エンタルピー  $H$  の自然な引数がエントロピー  $S$  と圧力  $p$  であったことより,



となることをふまえれば, チェーンルール (連鎖律) より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

を導ける.

再び, 第 2.6 章を思い出そう. 省略してしまったが,

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad (7.27)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (7.28)$$

であり, さらに Maxwell の関係式として

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.39)$$

であることも紹介したのだった.

以上の知見を全て組み合わせれば,

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

であることがわかるだろう.

以上で

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (7.32)$$

という 2 種類の間係を導出したが, これらはまとめて **エネルギー方程式** と呼ばれる.

2.8 熱力学的エネルギー関数まとめ

微小変化	物理量の自然な引数での表示	Maxwell の関係式
<ol style="list-style-type: none"> <li>ある熱力学的エネルギー関数の微小変化を左辺に</li> <li>その隣隣の微小変化の線形結合を右辺に (符号無視)</li> <li>係数は対角線上の物理量 (符号考慮)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>ある物理量を左辺に (符号考慮)</li> <li>対角線上の物理量でその隣のエネルギー関数を偏微分 (符号無視)</li> <li>固定する物理量は更にその奥 (符号無視)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>同じ向きに2本の矢印を引く</li> <li>終点の物理量 (符号考慮) 始点の物理量 (符号無視) で偏微分</li> <li>固定する物理量は他方の矢印の終点 (符号無視)</li> </ol>

名前	記号	微小変化	自然な引数	物理量の自然な引数での表示	Maxwell の関係式
エネルギー	$E$	$dE = TdS - pdV$	$(S, V)$	$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
Helmholtz の自由エネルギー	$F$	$dF = -SdT - pdV$	$(T, V)$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
Gibbs の自由エネルギー	$G$	$dG = -SdT + Vdp$	$(T, p)$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
エンタルピー	$H$	$dH = TdS + Vdp$	$(S, p)$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

### 3 種々の準静的過程

この章では、実際に様々な準静的過程を追っていくことにしよう。

ここで、第 2.5 章を思い出してほしい。様々な物理量を自然と引数とするエネルギーのような物理量として熱力学的エネルギー関数を導入したのだった。

その引数の選択の仕方は、

基準 1 固定される物理量の微小変化を定義に含んでいる。(0 として打ち消すことができるため)

基準 2  $TdS$  や  $pdV$  という項を含んでいる。(  $\delta Q^{\text{in}}$  や  $\delta W^{\text{in}}$  として定式化できるため)

と選ぶとよい。

#### 3.1 断熱過程 (教科書第 6.2 章)

**断熱過程**とは、外界からの断熱過程、則ち  $\delta Q^{\text{in}} = 0$  となる過程である。

ここで、 $\delta Q^{\text{in}} = TdS$  であったことを思い出せば、 $dS = 0$ 、則ち系のエントロピーが変化しない過程であることがわかる。

よって、熱力学第 1 法則より

$$\delta W^{\text{out}} = -\delta W^{\text{in}} = -dE \quad (6.5)$$

であることがわかる。則ち、系のする仕事のエネルギー源は系の内部エネルギーというわけだ。

最後に、断熱過程の大事な部分をまとめよう。

- $\delta Q = 0$
- エントロピー  $S$  が保存量
- 系の内部エネルギーにより外部に仕事をする

#### 3.2 等積過程 (教科書第 3.4 章, 第 3.6 章)

**等積過程**とは、 $V = \text{const.}$  となる過程である。則ち、 $dV = 0$  となることから、

$$\delta W^{\text{in}} = -pdV = 0$$

であり、熱力学第 1 法則に代入すれば

$$dE = \delta Q^{\text{in}} \quad (3.12)$$

となることがわかる。

ここで、第 2.2 章で示した熱容量の定義式に代入すると、

$$C_V = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{dT} \quad (3.32)$$

$$= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3.33)$$

が得られる。

最後に、等積過程の大事な部分をまとめよう。

- $\delta W = 0$
- 体積  $V$  が保存量
- 系の内部エネルギーが増加した分だけ熱が流入する

### 3.3 等温過程（教科書第 6.3 章）

**等温過程**とは、 $T = \text{const.}$  となる過程である。基準 1 は、 $dT$  を含むことと言ひ換えられる。しかし、他には保存する物理量が見当たらないため、基準 2 の  $TdS$  か  $pdV$  を含むという部分も考慮しよう。

以上を満たすような熱力学的エネルギー関数は **Helmholtz の自由エネルギー  $F$**  であることがわかるだろう。不安ならば第 2.5 章を復習すること。

では、Helmholtz の自由エネルギーの定義式に以上の考察を代入すると、

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV = -pdV \\ &= \delta W^{\text{in}} \end{aligned} \quad (6.8)$$

となるから、系のする仕事のエネルギー源は系の内部の Helmholtz の自由エネルギーであることがわかる。

最後に、等温過程の大事な部分をまとめよう。

- 温度  $T$  が保存量
- Helmholtz の自由エネルギーが自然な熱力学的エネルギー関数である
- 系の内部の Helmholtz の自由エネルギーにより外部に仕事をする

### 3.4 等圧過程（教科書第 6.4 章，第 3.6 章）

**等圧過程**とは、 $p = \text{const.}$  となる過程である。基準 1 は、 $dp$  を含むことと言ひ換えられる。しかし、他には保存する物理量が見当たらないため、基準 2 の  $TdS$  か  $pdV$  を含むという部分も考慮しよう。

以上を満たすような熱力学的エネルギー関数は **エンタルピー  $H$**  であることがわかるだろう。不安ならば第 2.5 章を復習すること。

では、エンタルピーの定義式に以上の考察を代入すると、

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp = TdS \\ &= \delta Q^{\text{in}} \end{aligned} \quad (6.9)$$

となるから、系に加えた熱だけエンタルピーが増加することがわかる。

ここで、第 2.2 章で示した熱容量の定義式に代入すると、

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{dT} \quad (3.34)$$

$$= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7.30)$$

が得られる。

最後に、等圧過程の大事な部分をまとめよう。

- 圧力  $p$  が保存量
- エンタルピーが自然な熱力学的エネルギー関数である
- 系の内部のエンタルピーが増加した分だけ熱が流入する

### 3.5 等温等圧過程 (教科書第 6.5 章)

等温等圧過程とは、等温過程であり、かつ等圧過程でもあるような過程、則ち  $p = \text{const.}$  かつ  $T = \text{const.}$  となる過程である。基準 1 は、 $dp$  と  $dT$  を含むことと言い換えられる。

今までとは違い、基準 2 を考慮するまでもなく自然な熱力学的エネルギー関数が **Gibbs の自由エネルギー  $G$**  であることがわかってしまった。不安ならば第 2.5 章を復習すること。

では、エンタルピーの定義式に以上の考察を代入すると..... と議論を進めたいのだが、実はこの過程は物理よりも化学寄りであるため、ここではなく熱化学の一部として、第 8 章で議論することにする。

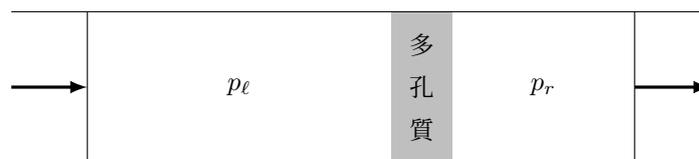
### 3.6 各熱力学的過程と熱力学的エネルギー関数の対応

過程	自然な熱力学的エネルギー関数	保存量	$\delta Q^{\text{in}}$	$\delta W^{\text{out}}$	熱容量
断熱過程	$E$	$S$	0	$-dE$	
等積過程	$E$	$V$	$dE$	0	$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$
等温過程	$F$	$T$		$-dF$	
等圧過程	$H$	$p$	$dH$		$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

### 3.7 Joule - Thomson 効果 (教科書第 7.3 章)

少し発展的な内容にはなってしまうが、**Joule - Thomson 効果**についてここで触れておく。

下図のような断熱容器を考えよう。



ただし、間に挟んでいる多孔質は急激な流れによる非平衡化を避ける目的がある。 $p_l$  と  $p_r$  は違う気圧を想定しているから、間に何も挟まなければ急激な流れによって非平衡状態を経由してしまうことは察しが付くであろう。

話が脱線してしまったが、ここで多孔質の左側と右側で別々の系として変化を追っていくことにしよう。それぞれが断熱変化を経るから、第 3.1 章を思い起こせば、

$$\begin{aligned}\delta W_\ell^{\text{out}} &= -dE_\ell \\ \delta W_r^{\text{in}} &= dE_r\end{aligned}$$

が成り立つことがわかるだろう。

ここで、Joule - Thomson 過程では圧力  $p$  が一定である状況を想定しているため、積分することで

$$\begin{aligned}p_\ell \Delta V_\ell &= -\Delta E_\ell \\ p_r \Delta V_r &= -\Delta E_r\end{aligned}$$

となることがわかる。

この2式を連立して変形すると

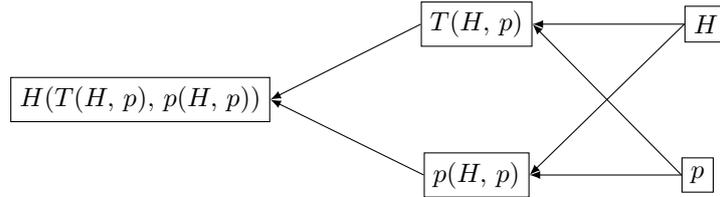
$$(\Delta E_\ell + p_\ell \Delta V_\ell) + (\Delta E_r + p_r \Delta V_r) = 0$$

となるわけだが、気圧  $p$  が一定であることを鑑みれば、左辺にはエンタルピー  $H$  の定義になっていることがわかるだろう。則ち、

$$\Delta H_\ell + \Delta H_r = 0$$

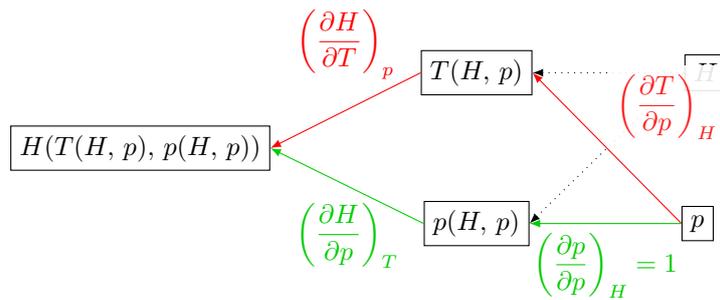
となるから、断熱容器全体においてエンタルピー  $H$  が保存量となっていることがわかるだろう。

ここで、少し特殊だが下図のような入れ込構造になっているような関数群を考える。



ただし、矢印はその物理量が引数となっていることを示している。

よって、チェーンルール (連鎖律) において



となることをふまえれば、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

を導ける。

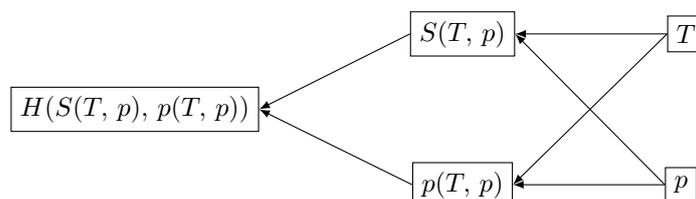
まず、左辺の  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_H$  についてだが、これは  $H$  を固定して  $H$  を微分することを表している。  $H$  を固定した時点で  $H$  は定数となるのだから、何の物理量で微分したところで定数関数の微分、すなわち 0 になることがわかるだろう。

次に、右辺にある  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  だが、これは第 3.4 章を振り返れば等圧熱容量  $C_p$  に等しいから、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left\{ - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right\}$$

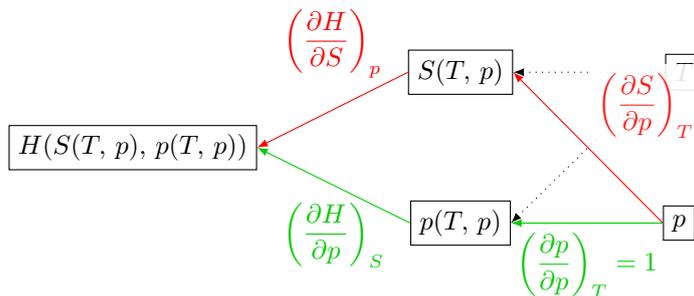
が成り立つ。

では、右辺にある  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  を明確にしよう。そのために、下図のような入れ込構造を考える。



ただし、矢印はその物理量が引数となっていることを示している。

よって、チェーンルール（連鎖律）において



となることをふまえれば、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

を導ける。

ここで、第 2.6 章を振り返ってみる。省略してしまったが、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (7.27)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (7.28)$$

であり、また Maxwell の関係式より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.29)$$

がなりたつから、これらを代入すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= \frac{1}{C_p} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right\} \end{aligned} \quad (7.32)$$

が成り立つ。このようにして表される  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  を、Joule - Thomson 係数という。

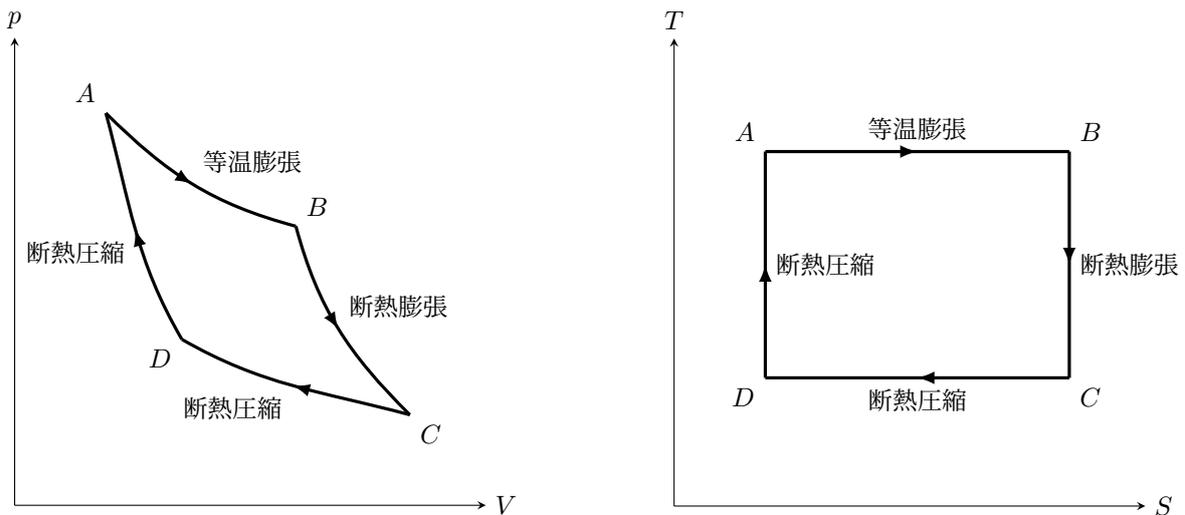
## 4 Carnot 機関

### 4.1 Carnot サイクル (教科書第 4.1 章, 第 4.3 章)

Carnot サイクルとは, 準静的過程において

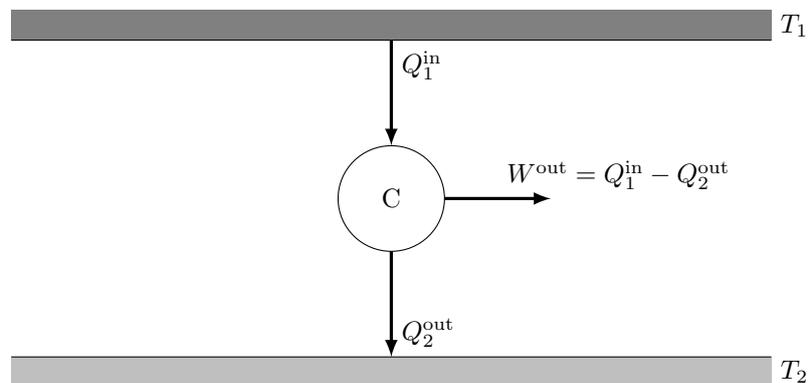
等温膨張 → 断熱膨張 → 等温圧縮 → 断熱圧縮

を一周とするサイクルのことを指す.  $p-V$  図や  $T-S$  図で表すと, 下図のようになる.



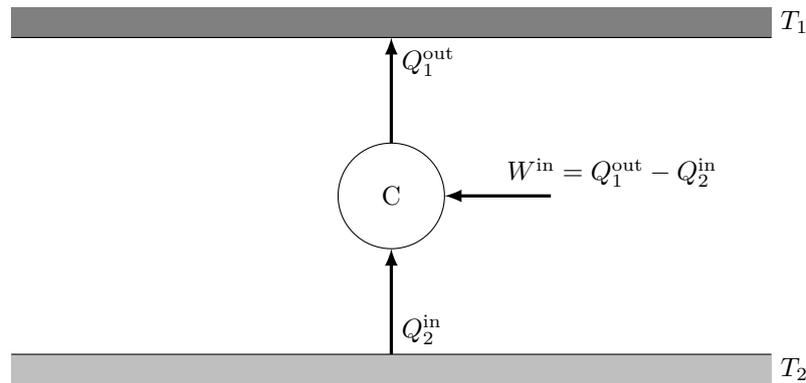
このようなサイクルを行う熱機関のことを, Carnot 機関という.

Carnot 機関は, しばしば次のような簡略図で示される.



これは, Carnot 機関 C が 1 サイクル中に, 温度  $T_1$  の高温熱源から  $Q_1^{\text{in}}$  の熱量を受け取り, 温度  $T_2$  の低温熱源へ  $Q_2^{\text{out}}$  の熱量を捨て, その過程で  $W^{\text{out}}$  だけの仕事をしていることを表している.

ここで、Carnot 機関は準静的過程で運用されている以上可逆である。逆運転をした際は、以下のように表すこととする。



これは、Carnot 機関 C が 1 サイクル中に、 $W^{\text{in}}$  の仕事を受け取り、その仕事で温度  $T_2$  の低温熱源から  $Q_2^{\text{in}}$  の熱量を汲み上げ、温度  $T_1$  の高温熱源へ  $Q_1^{\text{out}}$  の熱量を排出していることを表している。

## 4.2 Carnot 機関の効率 (教科書第 4.3 章, 第 4.6 章)

熱機関の効率は、

$$\eta = \frac{W^{\text{out}}}{Q^{\text{in}}} \quad (4.13)$$

で定義される。ここで注意すべきは、分子の  $W^{\text{out}}$  は熱機関が回収し系のエネルギーに変えた分の仕事は差し引いているのに対し、分母の  $Q^{\text{in}}$  では低温熱源に捨てた熱量は無視し、高温熱源から回収した熱量のみの和を取っている点である。

エネルギー保存則より  $W^{\text{out}} = Q^{\text{in}} - Q^{\text{out}}$  であるから、代入すれば

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_2^{\text{out}}}{Q_1^{\text{in}}} \quad (4.14)$$

であることがわかる。

では、具体的に Carnot 機関の効率を状態量で表してみよう。ここでは数学的な操作が多くなるが、赦してほしい。

まず、エントロピーを経路  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  で周回積分することを考える。エントロピーは状態量であるから、始点と終点と同じならば途中経路にかかわらずその積分値は 0 であるため、

$$\begin{aligned} \oint dS &= \left( \int_{A \rightarrow B} + \int_{B \rightarrow C} + \int_{C \rightarrow D} + \int_{D \rightarrow A} \right) dS \\ 0 &= \int_{A \rightarrow B} dS + \int_{B \rightarrow C} dS + \int_{C \rightarrow D} dS + \int_{D \rightarrow A} dS \end{aligned}$$

が成り立つ。

ここで、過程  $B \rightarrow C$ ,  $D \rightarrow A$  は断熱過程であったため、第 3.1 章を思い出せば、 $dS = 0$ 、則ち

$$\int_{B \rightarrow C} dS = \int_{D \rightarrow A} dS = 0$$

であることがわかる。よって、代入すれば

$$\Delta S = \int_{A \rightarrow B} dS = - \int_{C \rightarrow D} dS$$

となる  $\Delta S$  を定義できる。

ここで、 $\delta Q^{\text{in}} = TdS$  より

$$Q_1^{\text{in}} = Q_{A \rightarrow B}^{\text{in}} = \int_{A \rightarrow B} TdS = T_1 \Delta S$$

$$Q_2^{\text{out}} = Q_{C \rightarrow D}^{\text{out}} = - \int_{C \rightarrow D} TdS = T_2 \Delta S$$

となるから、熱機関の効率の式に代入すると

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.22)$$

となることがわかる。

### 4.3 熱力学第 2 法則

熱力学第 2 法則にはいくつかの表式があるが、うち授業で扱ったのは

- Thomson の原理: 他に何の変化を残すこともなく、熱を低温の物体から高温の物体に移すことはできない。
- Clausius の原理: ただ一つの熱源から熱を取り入れ、それを全部仕事に変えるような熱機関はありえない。

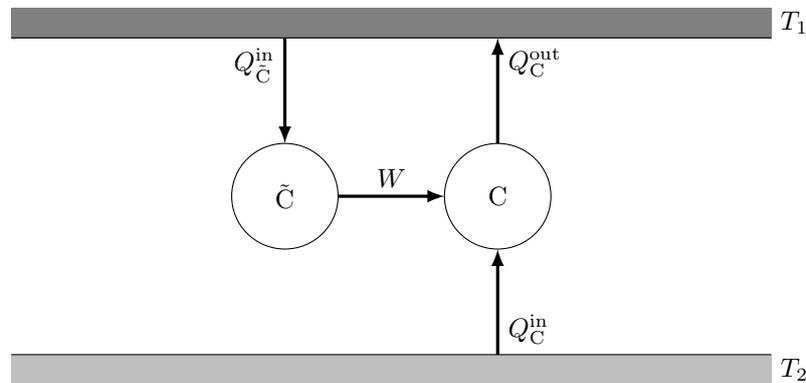
である。

以降では、これらが等価であることの証明を行う。つまり熱機関に関する証明を行うわけだが、このような場合は Carnot 機関を逆運転でくっつけ、全体を一つの系とみなせば何とかなる。多分。

#### 4.3.1 Thomson の原理 $\implies$ Clausius の原理

対偶を取る。則ち、「Clausius の原理を破ると Thomson の原理も破れる」ことを示す。

Clausius の原理を破る「ただ一つの熱源から熱を取り入れて全て仕事に変えるような熱機関  $\tilde{C}$ 」を考え、これに Carnot 機関 C を逆運転で接続する。このような状況は下図のように表現できるだろう。



ただし、エネルギー保存則が成り立つため

$$Q_C^{\text{in}} = W$$

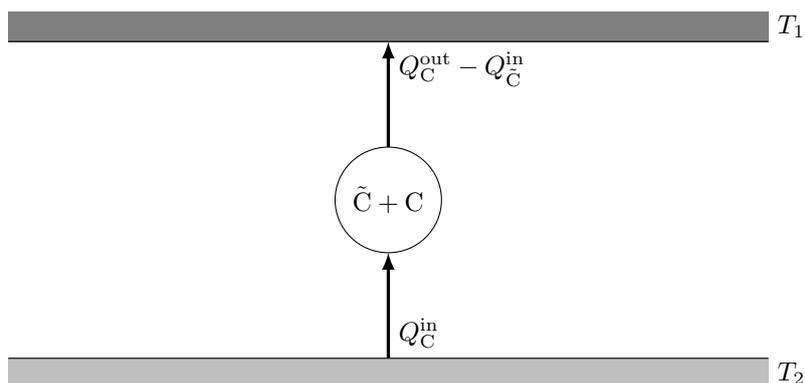
$$Q_C^{\text{out}} = W + Q_C^{\text{in}}$$

が成り立っており、これから  $W$  を消去すると、

$$Q_C^{\text{in}} = Q_C^{\text{out}} - Q_C^{\text{in}}$$

が成り立つ。

よって、二つの熱機関を一つの系とみなすと、

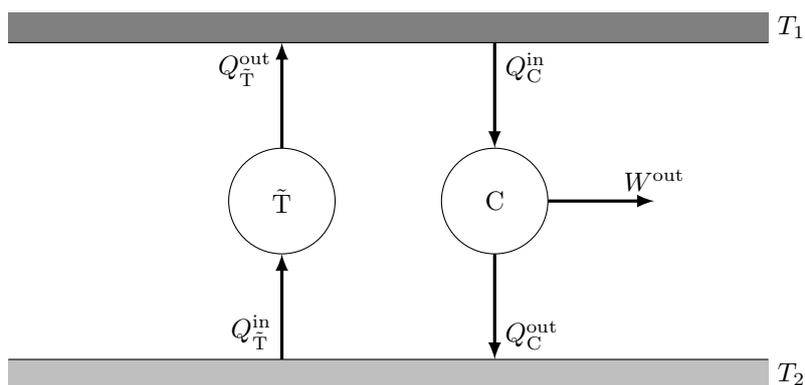


となってしまうわけだが，これでは周りに影響を与えることなく低温熱源から高温熱源へ  $Q_C^{\text{in}}$  の熱量を移動できてしまっている．則ち，Thomson の原理が破れているため，対偶より「Thomson の原理が成り立つならば Clausius の原理が成り立つ」。

#### 4.3.2 Clausius の原理 $\implies$ Thomson の原理

こちらでも対偶をとる．則ち，「Thomson の原理を破ると Clausius の原理も破れる」ことを示す．

Thomson の原理を破る「他に何の変化も残さず低温熱源から高温熱源に熱を汲み上げる熱機関  $\tilde{T}$ 」を考え，これと Carnot 機関<sup>\*4</sup>を並立させる．このような状況は下図のように表現できるだろう．



ただし，エネルギー保存則が成り立っているため，

$$\begin{aligned} Q_{\tilde{T}}^{\text{out}} &= Q_{\tilde{T}}^{\text{in}} \\ Q_C^{\text{out}} &= W^{\text{out}} + Q_C^{\text{in}} \end{aligned}$$

である．

ここで，今考えている熱機関  $\tilde{T}$  と Carnot 機関  $C$  は任意である．よって，

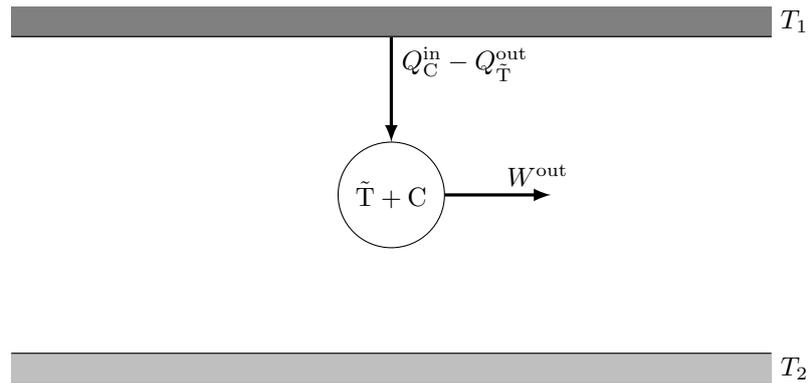
$$Q_{\tilde{T}}^{\text{in}} = Q_C^{\text{out}}$$

となる場合を考えたってよかろう．この場合，

$$\begin{aligned} Q_C^{\text{out}} - Q_{\tilde{T}}^{\text{in}} &= 0 \\ Q_C^{\text{in}} - Q_{\tilde{T}}^{\text{out}} &= W^{\text{out}} \end{aligned}$$

が成り立つから，二つの熱機関を一つの系とみなすと，

<sup>\*4</sup> この場合では逆運転はさせない．本章の初めのところで，「Carnot 機関の逆運転とくっつけ」とか豪語してたやんと思うかもしれないが，あくまであれは解答の目安である，という点をご理解いただきたい．実際，第 4.3.1 節では Carnot 機関を逆運転してくっつけてるし，ネタパレにはなるが第 7.2 章でも Carnot 機関の逆運転をくっつけることで Carnot の第 2 定理を示している．



となってしまうわけだが，これではただ一つの高温熱源から熱を取り出して仕事ができしまっている．則ち，Clausius の原理が破れているため，対偶より「Clausius の原理が成り立つならば Thomson の原理が成り立つ」。

#### 4.3.3 まとめと展望

以上より

- Thomson の原理  $\implies$  Clausius の原理
- Clausius の原理  $\implies$  Thomson の原理

が示されたため，よって Thomson の原理と Clausius の原理が同値であることはご理解いただけたらろう。

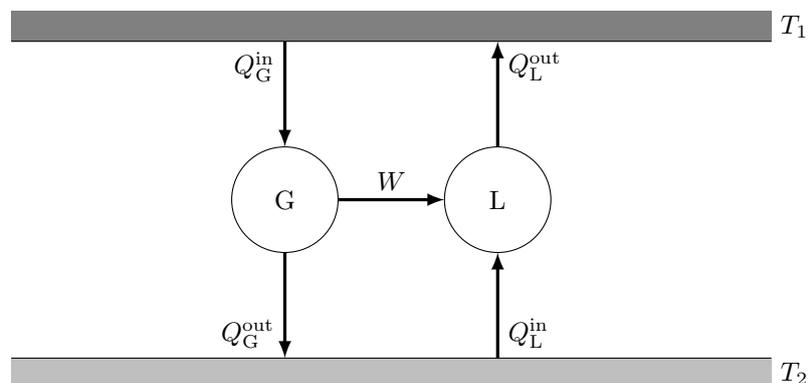
ただし，別にこれらの原理と同値な表現は Thomson の原理と Clausius の原理のみにとどまらない．そのため，これらと同値な表現をまとめて熱力学第 2 法則と呼んでいるのだ．もちろんそのさまざまな表現は同値なので，その時々に応じて最適な原理を採用していけばよいだろう。

#### 4.4 Carnot の第 1 定理 (教科書第 4.5 章)

結論から言おう．Carnot 機関の効率は 2 つの熱源の温度のみで定まり，作業物質には依らないという性質を，Carnot の第 1 定理という。

とはいえ，今まで一度も作業物質について話してこなかった以上，当たり前と言えども当たり前と思うかもしれない．しかし，歴史的にはこの定理の変形からエントロピーという概念が登場しているため，我々はエントロピーを先に認めてしまったが故に大事な性質を見落とししかけてしまったのだ。

では，背理法を用いて Carnot の第 1 定理を示していく．効率が違う Carnot 機関が存在し，その効率が  $\eta_G > \eta_L$  であると仮定する．ここで，より効率の良い Carnot 機関 G を，より効率の悪い Carnot 機関 L の逆運転と接続したら，下図のように表現できるだろう。



では、熱機関の効率  $\eta$  の定義式に基づき、各量を計算していこう。すると、

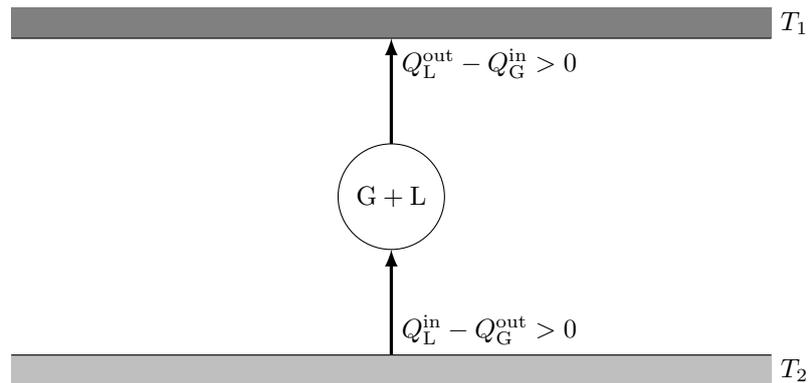
$$\begin{aligned} Q_G^{\text{in}} &= \frac{W}{\eta_G} \\ Q_G^{\text{out}} &= \frac{W}{\eta_G} - W = \frac{W(1 - \eta_G)}{\eta_G} \\ Q_L^{\text{out}} &= \frac{W}{\eta_L} \\ Q_L^{\text{in}} &= \frac{W}{\eta_L} - W = \frac{W(1 - \eta_L)}{\eta_L} \end{aligned}$$

となるから、 $\eta_G > \eta_L$  を踏まえると

$$\begin{aligned} Q_L^{\text{out}} - Q_G^{\text{in}} &= \frac{W}{\eta_L} - \frac{W}{\eta_G} \\ &= W \cdot \frac{\eta_G - \eta_L}{\eta_G \eta_L} > 0 \\ Q_L^{\text{in}} - Q_G^{\text{out}} &= \frac{W(1 - \eta_L)}{\eta_L} - \frac{W(1 - \eta_G)}{\eta_G} \\ &= W \cdot \frac{\eta_G - \eta_L}{\eta_G \eta_L} > 0 \end{aligned}$$

となる。

よって、二つの熱機関を一つの系とみなすと、下図のようにあらわせる。

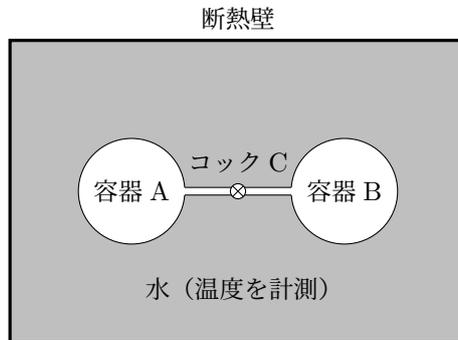


これは、Clausius の原理に反してしまう。よって、背理法により Carnot の第 1 定理が示された。

## 5 理想気体と熱力学

### 5.1 Joule の法則 (教科書第 3.7 章)

下図のような実験装置を用意する.



まず, 容器 A に気体を入れ, 容器 B は真空にしておく. その次, 水の温度を計測しながらコック C を開き, 熱平衡状態になるまで待つ<sup>\*5</sup>. そして実際に実験してみると, 水の温度が変化しないことが分かった. 則ち, 気体は**気体は外部から熱を吸収していない**ことから, 実験を通しての  $\Delta Q^{\text{in}}$  が 0 になることがわかる.

また, この気体はもともと容器 B にあった物質に仕事をしているわけでも, 容器自体を変形させているわけでもない. よって, 外部に仕事をしていないため  $\Delta W^{\text{out}}$  も 0 である.

これらを踏まえれば,

$$\Delta E = \Delta Q^{\text{in}} - \Delta W^{\text{out}} = 0$$

であることがわかる.

以上の考察から, 理想気体<sup>\*6</sup>では温度を水温に固定した状態で気体の体積を変えてもエネルギーが一定, 則ち

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.41)$$

であることがわかる. これを **Joule の法則** という.

### 5.2 Mayer の関係式 (教科書第 3.6 章, 第 3.7 章)

第 3.4 章にて, 定積熱容量  $C_p$  は

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (3.34)$$

であることを導出した. 第 2.5 章において  $H = E + pV$  であったことを思い出せば,

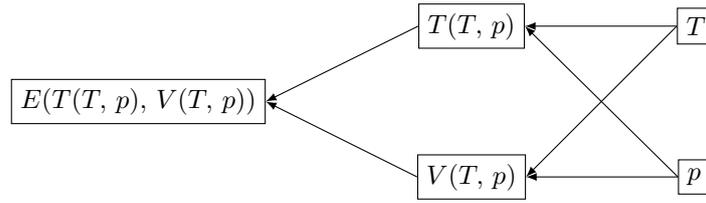
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial pV}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

となるだろう. ただし,  $p$  を固定して偏微分するとき,  $p$  は係数として偏導関数の外に出せることを利用した.

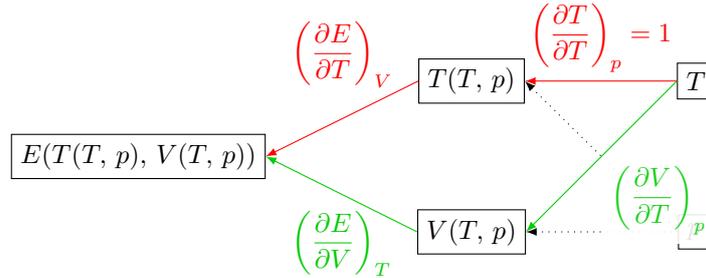
<sup>\*5</sup> 「熱平衡状態になるまで」と書いたので気づいた読者もいるかもしれないが, 真空の領域に気体が広がる過程は非平衡である. しかしながら案ずるなかれ, 第 1.2 章を思い出してほしい. 熱力学は, 熱平衡状態になるまで待てば再び扱えるようになるのだった. だからこそ, 熱平衡状態になるまで待っているのである.

<sup>\*6</sup> 実はこの実験は気体の量が少なく不十分であった. 実際, のちの実験で水の温度が変化することが確認されている. しかし, 理想気体ではこの実験を通して全く熱の吸収を行わないため, この章に組み込んで議論している.

ここで、 $E$  が  $T$  と  $V$  の関数であると仮定した場合、引数同士は下図のような入れ子構造になる。



ただし、矢印はその物理量が引数となっていることを示している。よって、チェーンルール（連鎖率）において



となることをふまえば、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

を導ける。

また、第 3.2 章において、定圧熱容量  $C_V$  は

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{3.33}$$

であることを導出した。ゆえに

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ &= \left\{ p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \tag{3.38}$$

であるが、ここで第 5.1 章で  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$  であることを導出したから、代入して

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

となる。

理想気体の状態方程式を変形して

$$V = \frac{nRT}{p}$$

となるから、

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{p}\right)_p = nR \tag{3.42}$$

となることが導かれる。これを Mayer の関係式という。

### 5.3 Poisson の法則 (教科書第 3.7 章)

定積熱容量  $C_V$  が温度によらず一定であるという **Regnaut の法則**が存在する。この法則自体は熱力学上の知見のみでは導出できないが、この法則を認めたうえで理想気体の断熱変化を考えてみよう。

自然な引数というのをいったん忘れて、エネルギー  $E$  が温度  $T$  と体積  $V$  の関数であるものとして全微分してみよう。すると、

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.30)$$

となるが、第 3.2 章で求めた定積熱容量  $C_V$  と、第 5.1 章で導出した Joule の法則を代入すれば、

$$dE = C_V dT \quad (3.43)$$

が得られる。

ここで、第 3.1 章で導出した断熱過程の知見を活用すると、

$$\begin{aligned} dE &= -\delta W^{\text{out}} \\ C_V dT + p dV &= 0 \end{aligned}$$

である。

ここで、理想気体の状態方程式に第 5.2 章で導出した式を代入すれば、

$$p = \frac{(C_p - C_V)RT}{V}$$

を得られるから、代入して変形すると

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.45)$$

を得られる。比熱比  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  なる量を代入して積分すると、積分定数を  $C_i$  として

$$\begin{aligned} \log T + (\gamma - 1) \log V &= C_i \\ T \times V^{\gamma-1} &= e^{C_i} \end{aligned}$$

となるが、 $C_i$  が定数であることから

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (3.47)$$

である。

さらに、理想気体の状態方程式より  $T \propto pV$  であったことを思い出せば

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (3.48)$$

となるのがわかるだろう。この関係を **Poisson の法則**という。

### 5.4 理想気体のエントロピー

エネルギー  $E$  が温度  $T$  と体積  $V$  の関数であるとする、全微分の形で

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

と書けるだろう。

ここで、第 5.1 章で導出した Joule の法則  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ 、及び第 3.2 章で示した定積熱容量の定義式  $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$  を代入すれば、

$$dE = C_V dT$$

と変形できる.

熱力学第1法則より  $dE = TdS - pdV$  であるから, 代入して変形すると

$$\begin{aligned} C_V dT &= TdS - pdV \\ dS &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \end{aligned}$$

となる.

さらに, 理想気体の状態方程式は  $pV = nRT$  であったから, これを変形して代入すると

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

となる.

微小変化の形になったから, 適当なところから積分しよう. 積分の開始地点における物理量を, 添え字  $_0$  をつけて表すこととすると,

$$S - S_0 = C_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0}$$

となる. よって, 添え字  $_0$  のついた定数部分をまとめて  $\tilde{S}_0$  としてまとめると,

$$S = C_V \log T + nR \log V + \tilde{S}_0$$

にな... らない.

ここで, ここで登場する状態量のうち, 示強性なのは温度  $T$  のみであり, 残りのエントロピー  $S$ , 物質質量  $n$ , 体積  $V$ , 定積熱容量  $C_V$  は示量性である. よって, 系の大きさを  $\lambda$  倍すると,

$$\begin{aligned} &\text{示強性: } T \rightarrow T \\ &\text{示量性} \begin{cases} S \rightarrow \lambda S \\ n \rightarrow \lambda n \\ V \rightarrow \lambda V \\ C_V \rightarrow \lambda C_V \end{cases} \end{aligned}$$

となるはずだが, これを代入すると

$$\begin{aligned} \lambda S &= \lambda C_V \log T + \lambda n R \log(\lambda V) + \lambda \tilde{S}_0 \\ &= \lambda(C_V \log T + nR \log V + \tilde{S}_0) + \lambda n R \log \lambda \end{aligned}$$

となって,  $\lambda S$  が  $S$  の  $\lambda$  倍になっていない.

この問題は, 対数関数の真数部分に示量性状態量をそのまま置いてしまったからおこっている. よって, 示量性状態量  $n$  で割って

$$S(T, V) = C_V \log T + nR \log \frac{V}{n} + \tilde{S}_0 \quad (7.13)$$

としてあげれば, 問題を回避できる. これが, 理想気体のエントロピー  $S$  である.

## 6 ゴムと熱力学

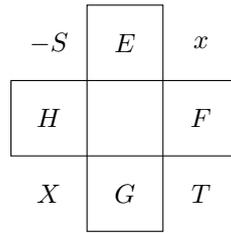
### 6.1 ゴムのエネルギー $E$ とその周辺

これから、ばね定数が  $k(T) = k_0 + k_1 T$  で与えられるような一次元ゴム<sup>\*7</sup>について考えていく。また、張力  $X$  は、自然長からの伸び  $x$  を用いて

$$X = k(T)x$$

と表される。

では、以上で道具は揃ったので、早速一次元ゴムについての Born の熱力学的正方形を載せる。



後は、第 2.8 章を参照すれば、一次元ゴムに関する関係式諸々

$$dE = TdS + Xdx$$

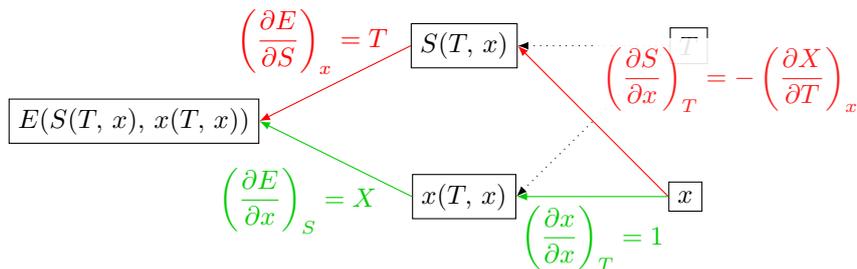
$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_x = T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_S = X$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x$$

が成り立つことがわかるだろう。

では、次にエネルギー方程式も求めよう。エネルギー  $E$  の自然な引数は、Born の熱力学的正方形において両隣にあるエントロピー  $S$  と自然長からの伸び  $x$  であったことを鑑みると



となることをふまえれば、チェーンルール (連鎖律) より

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T = -T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x + X$$

を導ける。

<sup>\*7</sup> 一次元ゴムとは、一方向にしか伸び縮みしないゴムの事を指す。実際に輪ゴムを伸ばしてみると、引っ張っている方向に伸びるのはもちろんだが、逆にその間のゴムが細くなっていることに気づくだろう。一次元ゴムでは、このように細くなったりはせず、ただ伸び縮みするだけのゴムについて考えている。

## 6.2 ゴムと断熱膨張

では、ゴムの断熱変化させたときの温度変化についてみていくことにしよう。

まず、一次元ゴムにおいては、体積  $V$  に相当するものが自然長からの伸び  $x$  になっていることを踏まえると、定積熱容量  $C_V$  は  $\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T$  になるであろうことは第 3.2 章と類似の議論からわかるだろう。ここで、邪道ではあるがエネルギーが温度  $T$  と自然長からの伸び  $x$  の関数出るとして全微分表示してみると、

$$\begin{aligned} dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T dx \\ &= C_V dT + \left\{-T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x + X\right\} dx \\ &= C_V dT + \left\{-T \left(\frac{\partial k(T)x}{\partial T}\right)_x + (k_0 + k_1 T)x\right\} dx \\ &= C_V dT + k_0 x dx \end{aligned}$$

と式変形できる。

よって、一次元ゴムのエネルギーの微小変化の定義式  $dE = TdS + Xdx$  を代入すれば、

$$\begin{aligned} TdS + (k_0 + k_1 T)x dx &= C_V dT + k_0 x dx \\ C_V \frac{dT}{T} - k_1 x dx &= dS \end{aligned}$$

となるから、断熱変化、則ちエントロピーが変化せず  $dS = 0$  となる状態において、両辺を温度  $T_0$  で自然長の状態から  $x_1$  伸ばした状態まで積分して

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^{T(x_1)} C_V \frac{dT}{T} - \int_0^{x_1} k_1 x dx &= 0 \\ C_V \log \frac{T(x_1)}{T_0} &= \frac{1}{2} k_1 x_1^2 \\ T(x_1) &= T_0 \exp\left(\frac{1}{2} k_1 x_1^2\right) \end{aligned}$$

を得る。

以上より、温度  $T_0$  において自然長から長さ  $x$  まで断熱的に伸ばした場合のゴムの温度は

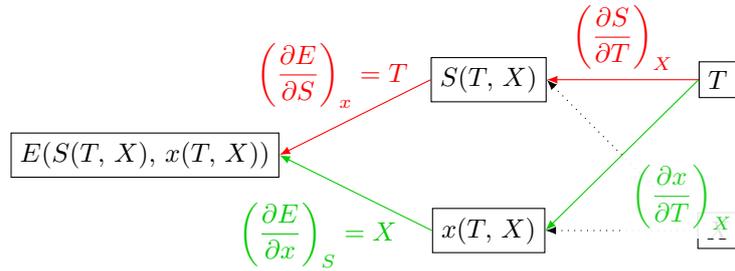
$$T(x) = T_0 \exp\left(\frac{1}{2} k_1 x^2\right)$$

となることがわかる。

## 6.3 エントロピー弾性とエネルギー弾性

ゴムにおもりを吊るすなど張力を一定に保った状態で熱湯をかけると、ゴムが縮むという実験をご存じだろうか。一般的な気体では加熱すると体積が増加するから、これは奇妙な現象であるように思われる。この章では、この現象について扱っていく。ただし、張力を一定に保った時の熱容量  $C_X = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_X$  は正の定数であるものとする。

エネルギー  $E$  の自然な引数は、Born の熱力学的正方形において両隣にあるエントロピー  $S$  と自然長からの伸び  $x$  であったことを鑑みると



となることをふまえれば、チェーンルール (連鎖律) より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_X &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X + X \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X &= \frac{1}{T} \left\{ C_X - X \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \right\} \end{aligned}$$

を導ける。

では、この式を吟味していこう。まず、張力  $X$  は正であろうし、定積熱容量  $C_X$  は正の定数であった。そして、この章のイントロでもふれたが、張力  $X$  を一定にして加熱し温度  $T$  を上げると、ゴムの伸び  $x$  が小さくなるから

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X < 0$$

である。よって、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X > 0$$

であることがわかる。

これは、ゴムを張力一定のまま熱すると縮むのは、ゴム自身のエントロピーの減少をもとに戻そうとするためであるといえるだろう。このように、エントロピーを増加させようとするがために生まれる弾性のことをエントロピー弾性という。

一方で、気体において張力  $X$  に相当する圧力  $p$  を一定にする過程は、第 3.4 章で扱った等圧過程である。気体を等圧過程で加熱すると体積膨張すると予想されるから、

$$\delta Q^{\text{in}} = dE + pdV > dE$$

となることがわかる。これは、気体を圧力一定のまま熱すると膨張するのは、気体に熱として加えられたエネルギーを発散するためであるといえるだろう。このように、エネルギーを減少させようとするために生まれる弾性のことをエネルギー弾性という。

## 7 非平衡熱力学

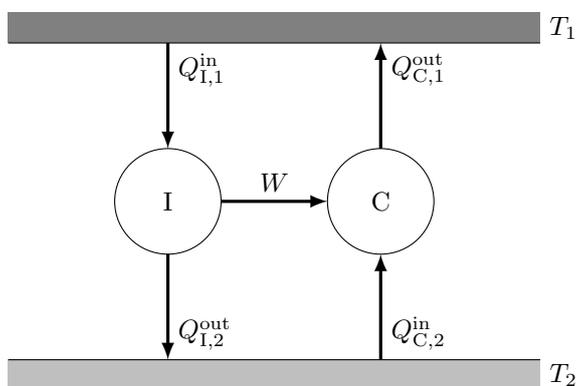
### 7.1 不可逆過程 (教科書第 8.1 章)

いままで扱ってきた過程は、全て準静的過程、ゆえに逆向きの変化も可能な過程であった。

しかしながら、日常生活ではそうでない過程の方が多いだろう。このような、余計な仕事を与えない限り逆向きの変化が起こらないような過程を**不可逆過程**という。また、このような過程をふくむような現象を**非平衡現象**という。

### 7.2 Carnot の第 2 定理 (教科書第 8.2 章)

この章では、不可逆機関 I の効率を考えていく。そのために、Carnot 機関 C を逆運転させて接続した、下図のような結合機関 C + I を考えよう。



Carnot 機関 C ではこれまで通りエネルギー保存則が成り立つから

$$C: Q_{C,1}^{\text{out}} = Q_{C,2}^{\text{in}} + W \quad (8.2)$$

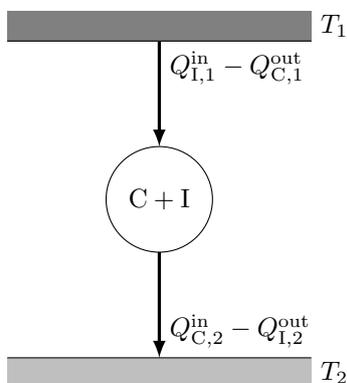
が成り立つのは差し支えないだろう。

また、不可逆機関 I で余分に発生した熱は低温熱源へ流れるため、

$$I: Q_{I,1}^{\text{in}} = Q_{I,2}^{\text{out}} + W \quad (8.3)$$

が成り立つ。

ここで、結合機関 C + I を丸ごと一つの系とみなしたとき、その系は下図のように表せるだろう。



まず、Clausius の原理により

$$Q_{I,1}^{\text{in}} - Q_{C,1}^{\text{out}} < 0$$

が成り立つことは差し支えないだろう。

また,

$$Q_{I,1}^{\text{in}} - Q_{C,1}^{\text{out}} = 0$$

が成り立つと仮定すると, この系は可逆機関となる\*8ため, 不可逆機関 I が可逆機関 C + I から可逆機関 I を取り除いたものとなるが, これは不可逆であることに反してしまう。

以上より,

$$Q_{I,1}^{\text{in}} > Q_{C,1}^{\text{out}}$$

であるが, ここで不可逆機関 I の効率が  $\eta_I = \frac{W}{Q_{I,1}^{\text{in}}}$  であり, Carnot 機関 C の効率が  $\eta_C = \frac{W}{Q_{C,1}^{\text{out}}}$  であることより,

$$\eta_I < \eta_C \quad (8.5)$$

が得られる。この関係を日本語で述べるならば, **不可逆機関の効率は可逆な Carnot 機関よりも悪い**ということになる。これは, **Carnot の第 2 定理**と呼ばれる。

### 7.3 Clausius の不等式 (教科書第 8.3 章, 第 8.4 章)

第 4.2 章の議論を援用しよう。

熱機関の効率の定義式を変形することにより, 任意の熱機関の効率  $\eta$  は

$$\eta = 1 - \frac{Q_2^{\text{out}}}{Q_1^{\text{in}}} \quad (4.14)$$

と表せた。

また, Carnot 機関\*9では

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.22)$$

が成り立つことにも触れた。

ここで, 第 7.2 章で扱った Carnot の第 2 定理を思い出せば, 不可逆機関については不等式

$$\begin{aligned} \frac{Q_2^{\text{out}}}{Q_1^{\text{in}}} &> \frac{T_2}{T_1} \\ \frac{Q_1^{\text{in}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{in}}}{T_2} &< 0 \end{aligned} \quad (8.10)$$

が成り立つことがわかるだろう。ただし  $Q_2$  について, 系に流入する向きを正とし, 熱量自体を負の値にしていることに注意してほしい。

では, 式 (8.10) における温度  $T_1, T_2$  とは何の温度だったであろうか。これは, **熱源の温度**であって, 系内部の温度ではないことに注意しよう。そもそも非平衡状態では系で均一な温度という概念が成立しないため, 系の温度という概念自体が定義できないのだ。

話を戻して, Carnot はこれが任意の数の熱源で成り立つことを発見した。則ち,

$$\sum_i \frac{Q_i^{\text{in}}}{T_i} < 0 \quad (8.12)$$

\*8 可逆機関とは, 1 サイクルした後で周りに何も影響を残さないような熱機関のことを表す。もし仮に  $Q_{I,1}^{\text{in}} - Q_{C,1}^{\text{out}} = 0$  であるとする, 1 サイクルの後に高温熱源から低温熱源に一切熱が移動しておらず, 影響がなくなってしまっているため可逆機関になってしまうのだ。

\*9 式 (4.14) が任意の熱機関で成り立つのは差し支えないだろうが, 式 (4.22) が Carnot 機関でしか成り立たないのは些か疑問を引き起こすものである。ここで, 第 4.2 章では式 (4.22) を導出する際に, エントロピーの微小変化  $dS$  を経路に沿って積分するという計算方法を踏んでいる。第 1.2 章で少し触れたが, 実は非平衡状態ではこのような物理量自体が定義不能であり, したがって経路に沿って積分ということができない。だからこそ, 不可逆機関では式 (4.22) を用いることができないのだ。

が成り立つということである。ただし、 $T_i$  は全て外界の温度である点に注意が必要である。よって、熱源を無限に増やし、各過程で吸収される熱量を微小にすれば、

$$\oint \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T_{\text{外}}} < 0 \quad (8.14)$$

となる。この関係を、**Clausius の不等式**という。

#### 7.4 エントロピー増大則（教科書第 8.5 章）

二つの状態  $A, B$  について、不可逆過程 I で  $A$  から  $B$  に変化し、その後準静的過程 II で元の状態  $A$  に戻すようなサイクルを考えよう。

このサイクルには不可逆過程が含まれるので、第 7.2 章で導出した Clausius の不等式により、

$$\int_{\text{I}} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T_{\text{外}}} + \int_{\text{II}} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T_{\text{外}}} < 0 \quad (8.15)$$

が成り立つ。

ここで、過程 II は準静的であるため、系の温度  $T$  が定義でき、その値が外界の温度  $T_{\text{外}}$  と一致する。よって、エントロピー  $S$  の定義と見比べれば、

$$\int_{\text{II}} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T_{\text{外}}} = \int_B^A dS = S_A - S_B \quad (8.16)$$

が成り立つことがわかる。

よって、式 (8.15) に代入すれば、

$$\int_{\text{I}} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T_{\text{外}}} < S_B - S_A \quad (8.17)$$

となる。

さらに、この過程を、外部とエネルギーも物質もやり取りしないような系で行ったと仮定しよう。このような系のことを**孤立系**というが、定義より熱のやり取りがないため、 $\delta Q = 0$  となり、

$$\int_{\text{I}} \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T_{\text{外}}} = 0$$

となるから、式 (8.17) に代入して

$$S_A < S_B \quad (8.18)$$

を得る。**不可逆過程を経るとエントロピーが増大する**とでも言えようこの法則のことを、**エントロピー増大則**という。

#### 7.5 非平衡時の熱力学的エネルギー関数（教科書第 8.6 章）

第 7.4 章で示した式 (8.17) は積分形であるが、両辺の微小変化を考えると微分形

$$\delta Q^{\text{in}} \leq TdS \quad (8.20)$$

が成り立つ。等号を含めたのは、準静的過程の場合を考慮に入れているからである。

ここで、この両辺に  $\delta W^{\text{in}} = -pdV$  を足すと、

$$\delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}} \leq TdS - pdV$$

となるが、熱力学第 1 法則より左辺はエネルギーの微小変化  $dE$  に等しいため、

$$dE \leq TdS - pdV$$

となる。

実は、第 2.5 章で示した熱力学的エネルギー関数の微小変化の定義式において等号が成立するのは、準静的過程のみだったのだ。よって、厳密には

$$dE \leq TdS - pdV \quad (8.23)$$

$$dF \leq -SdT - pdV \quad (8.24)$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad (8.25)$$

となるのだ。

しかし、そもそもがエネルギー  $E$  との差を以て定義されているのだから、熱力学的エネルギー関数間の関係式は変わらず、

$$F = E - TS \quad (7.14)$$

$$H = E + pV \quad (7.23)$$

$$\begin{aligned} G &= E - TS + pV \\ &= H - TS = F + pV \end{aligned} \quad (7.33)$$

は成り立つ。

今回、等号が成り立つのは準静的過程であるという話であったが、**今後も基本的に不等号の等号成立条件は準静的過程を辿るときになるため、特に断らない限りはこれが成り立つものとする。**

## 8 等温等圧過程

### 8.1 自発的变化の方向性 (教科書第 6.5 章)

第 3.5 章では、等温等圧過程における自然な熱力学的エネルギー関数は Gibbs の自由エネルギー  $G$  であることを説明した。

また、等温等圧過程は等温で等圧な過程であることも説明済みだ。ここで、第 3.3 章及び第 3.4 章で導出した知見をまとめると、

- 温度  $T$ 、圧力  $p$  が保存量
- 系の内部の Helmholtz の自由エネルギーにより外部に仕事をする
- 系の内部のエンタルピーが増加した分だけ熱が流入する

であった。

ただし、第 3.4 章において、 $\delta Q^{\text{in}} = TdS$  であることから  $\delta Q^{\text{in}} = dH$  であることを導出しているが、不可逆過程を含む可能性があるため、第 7.5 章の知見と熱力学第 1 法則より

$$\begin{aligned} dH &= dE + pdV && (\because p = \text{const.}) \\ &\leq \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}} + \delta W^{\text{out}} \\ &= \delta Q^{\text{in}} \end{aligned}$$

とするのが適切であろう。

ところで、第 9.1 章で示した熱力学的エネルギー関数の定義式を見比べれば、

$$dE + dG = dH + dF$$

が成り立つことがわかるだろう。

熱力学第 1 法則  $dE = \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}}$  と第 3.3 章で導出した等温過程の特徴  $dF = \delta W^{\text{in}}$ 、第 3.4 章で導出した等圧過程の特徴  $dH = \delta Q^{\text{in}}$  及び上記の議論を組み合わせれば、

$$\begin{aligned} \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}} + dG &\leq \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}} \\ dG &\leq 0 \end{aligned}$$

となることがわかるだろう。

よって、等温等圧過程では Gibbs の自由エネルギーの変化  $\Delta G$  の符号により

- $\Delta G > 0$  となる変化は実現不可能である
- $\Delta G = 0$  では、準静的過程を辿っているか、熱平衡状態を保っている
- $\Delta G < 0$  となる過程は、不可逆過程でも実現可能である

と区別することができる。

### 8.2 エントロピー増大則 (第 7 回スライド 17, 23 (おふざけ付き))

今は準静的過程のみを考えることにするが、後々議論を不可逆過程を含む変化に拡張することを見越して、示強性状態量<sup>\*10</sup>は外界の値を以て定義することにしよう。このとき、第 7.5 章で確認した式 (7.33) は、

$$dG = dE - T_{\text{外}}dS + p_{\text{外}}dV$$

<sup>\*10</sup> 示強性状態量は分割しても同じ値になるはずなので、非平衡状態で偏りのある状態では定義できない。一方で、示量性状態量は、たとえ偏りがあったとしても単純にそれらを足し合わせればよいので、系の値を定義できるため、それを用いることにする。

$$= (dE - \delta W^{\text{in}}) - T_{\text{外}} dS$$

とかける。

ここで、熱力学第1法則より、 $dE - \delta W^{\text{in}} = \delta Q^{\text{in}}$  であるから、

$$dG = \delta Q^{\text{in}} - T_{\text{外}} dS = -(\delta Q_{\text{外}}^{\text{in}} + T_{\text{外}} dS)$$

が成り立つ。ただし、 $\delta Q_{\text{外}}^{\text{in}}$  は、外界に流入する熱量を表している。

ここで、外界は熱平衡状態にあるから、エントロピーの定義式を変形して  $\delta Q_{\text{外}}^{\text{in}} = T_{\text{外}} dS_{\text{外}}$  と表せるから、代入して

$$T_{\text{外}} (dS_{\text{外}} + dS) = -dG$$

となる。

ここで、第7.5章では、等温等圧過程では Gibbs の自由エネルギー  $G$  が減少することを示したが、 $dS_{\text{外}} + dS$  が増加することの物理的意義は何であろうか。

ここで、エントロピー  $S$  は示量性状態量であったので、部分ごとの状態量がわかったとき、全体の状態量はその和になる。よって、これは外界と系をまとめた孤立系全体でのエントロピーの微小変化を表している。則ち、これは孤立系のエントロピー増大則を、系内の物理量を使って言い替えているに過ぎなかったのだ。

### 8.3 非膨張仕事 (第7回補足スライド3~5)

実は、第2.1章での議論には穴がある。それは、膨張が仕事の1形態であるのは正しいが、それ以外に仕事をしないという暗黙の仮定を置いてしまっていたのだ。このような、体積膨張による仕事のことを**膨張仕事**という。

そして、それ以外の仕事も存在する。そのような仕事のことを、**非膨張仕事**という。仕事は膨張仕事と非膨張仕事に分けられるから、前者を  $W_{pV}$ 、後者を  $W_{\text{non-}pV}$  と表すとしたら、

$$\delta W = \delta W_{pV} + \delta W_{\text{non-}pV}$$

が成り立つ。もちろん、第2.1章で扱った仕事は膨張仕事であるから、

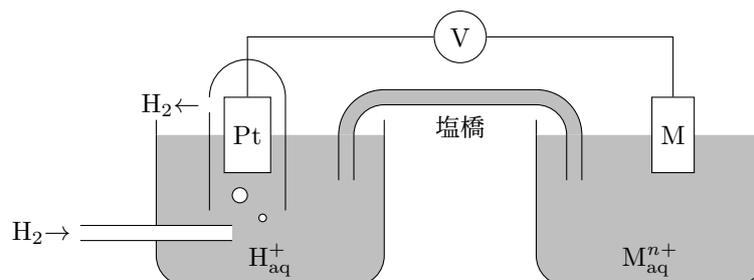
$$\delta W_{pV}^{\text{out}} = p dV$$

である。

とはいえ、こんなものを突然言われても腑に落ちないだろう。ということで、この章だけは特別に例を用意している。

まず、**標準電極電位  $E^{\circ*11}$**  というものを説明しよう。それは、標準状態において、ある金属  $M$  とそれが電離し  $M^{n+}$  となった状態が熱平衡状態で共存しているときの系の電位を指す。ただ、電位というと基準が必要なので、 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  が平衡状態のときを  $0\text{V}$  とすることにする。

そして、これを計測するためには下図のような実験装置を使えばよいだろう。



\*11 これはあくまでも例であって、議論の本質にかかわる部分ではないので、必要に応じて読んでいただければ十分である。要は、膨張仕事以外にも仕事の形態があるのだな、という点を理解いただければこの章の内容は十分である。

まず、正極と負極の両方において、標準状態で  $X$  と  $X^{n+}$  が共存していることを確認しよう。そして、その状態が劇的な変化を遂げるわけではないので、熱平衡状態にあると考えてよいだろう。また、二つの溶液を塩橋で渡しているが、これはダニエル電池における素焼きの板と同じ役割を果たしている。

ここで、負極から正極へ電子が移動して電流が流れたとしよう。電気的な偏りを作らないためには、実験装置の中を正極から負極向きに電子を動かさなければならない。則ち、電子はより静電エネルギーの高い状態に移動しなければならないわけである。

エネルギーが増える、ということは仕事を受けているわけである。よって、**体積膨張以外にも仕事が発生する事**がわかるだろう。

さらに話を進め、実際に実験装置のした電気仕事がどれほどであるかを求めよう。両極間の電位は  $E^\circ$  であるから、両極間に合計  $QC$  の電荷が流れたとしたら、実験装置のした仕事は  $QE^\circ$  となる。そして、銅線を通る荷電粒子は電子のみであるから、 $QC$  は銅線を通った電子の物質質量  $nmol$  に比例するはずである。

よって、この比例定数を **Faraday 定数  $F$**  とすれば、実験装置のした仕事は

$$\delta W_{\text{non-}pV}^{\text{in}} = -nFE^\circ$$

であることがわかるだろう。符号のマイナスは、この仕事によって系の内部エネルギーが減少してしまうことを表している。

長々と話してきたが、これはあくまでも例であって、**光仕事など、電気仕事の他にもさまざまな非膨張仕事が存在する**、という点を忘れてはならない。

#### 8.4 Gibbs の自由エネルギーの意義

では、非膨張仕事があるという前提で第 8.2 章の議論を逆向きに辿ってみよう。

孤立系においてエントロピー増大則が成り立つから、

$$dS_{\text{外}} + dS \geq 0$$

が成り立つ。左辺について、

$$\begin{aligned} T_{\text{外}}(dS_{\text{外}} + dS) &= \delta Q_{\text{外}}^{\text{in}} + T_{\text{外}}dS \\ &= -\delta Q^{\text{in}} + T_{\text{外}}dS \end{aligned}$$

となるところまでは変わらないが、非膨張仕事を導入したことで熱力学第 1 法則が

$$dE = \delta Q^{\text{in}} + \delta W_{pV}^{\text{in}} + \delta W_{\text{non-}pV}^{\text{in}}$$

に書き直されるから、

$$\begin{aligned} dS_{\text{外}} + dS &= \delta W_{pV}^{\text{in}} + \delta W_{\text{non-}pV}^{\text{in}} - dE + T_{\text{外}}dS \\ &= -(dE - T_{\text{外}}dS + p_{\text{外}}dV) + \delta W_{\text{non-}pV}^{\text{in}} \\ &= -dG + \delta W_{\text{non-}pV}^{\text{in}} \end{aligned}$$

となる。

左辺が 0 以上であるから、

$$-dG \geq \delta W_{\text{non-}pV}^{\text{out}}$$

となる。則ち、**Gibbs の自由エネルギーの変化は得られる最大の非膨張仕事の大きさを表していたのである**。そして、それは準静的過程において達成される。

## 8.5 束縛エネルギー

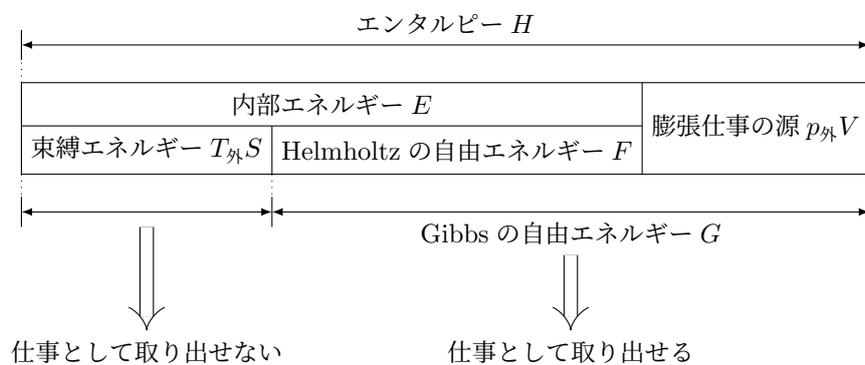
勘のいい読者なら気づいていると思うが, 系に加えた熱量  $\delta Q^{\text{in}}$  から非膨張仕事  $\delta W_{\text{non-}pV}^{\text{out}}$  を差し引くと,

$$\begin{aligned}\delta Q^{\text{in}} - \delta W_{\text{non-}pV}^{\text{out}} &\geq dH - dG \\ &= d(T_{\text{外}}S)\end{aligned}$$

という値がどうしても残ってしまう。則ち, どれだけエネルギーの散逸に気を使っても, 加えた熱のうち  $d(T_{\text{外}}S)$  という量は非膨張仕事として取り出せないのだ。

このように, 熱として加えても仕事として取り出せないエネルギーを**束縛エネルギー**という。

第8章でこれまで扱ってきた議論をふまえれば, 等温等圧過程における系の熱力学的エネルギー関数には下図のような関係があることが理解できるだろう。



## 9 多粒子系の熱力学

### 9.1 化学ポテンシャル (教科書第 6.5 章)

残念なお知らせがある。実は、今までは暗黙のうちにある仮定を置いていたため、第 2.5 章で紹介した定義式には本来あるべき項が 0 となって消えてしまっていたのだ。

それは、系の内部の物質は増減もしなければ反応もしないという仮定である。実際、今まで考えてきた系では物質の出入りはなかったし、ましてや化学反応など考えてこなかっただろう。

そして、0 となって消えてしまった項は  $\sum_i \mu_i dN_i$  である。則ち、第 2.5 章であげた全ての熱力学的エネルギー関数の微小変化にはこの項が追加され、

$$\begin{aligned} dE &\leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ dF &\leq -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ dH &\leq TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \\ dG &\leq -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned} \quad (7.41)$$

となるわけである。念のため数学的な話をしておくと、 $\sum_i$  とは取りうる全ての  $i$  に対しての和を取ることを表している。

では、この  $\mu_i$  とは何だろうか。それを考えるために、準静的過程を経るという条件のもと、 $i$  を 1 のみをとるものとして Gibbs の自由エネルギーの変化を書き出すと、

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1$$

となる。

また、Gibbs の自由エネルギー  $G$  を温度  $T$ 、圧力  $p$ 、各物質の物質質量  $N_i$  の関数とみなして偏微分すると、

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right) dN_1$$

となる。

よって、各係数を比較すると

$$-S = \frac{\partial G}{\partial T} \quad (7.37)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (7.38)$$

$$\mu_1 = \frac{\partial G}{\partial N_1}$$

となることがわかる。しかし、実は上 2 式 (7.37)、(7.38) は第 2.6 章では省略したものの、Maxwell の関係式を導出する途中で登場する式である。

そして、第 3 式から推察できるように、**化学ポテンシャル**  $\mu_i$  は

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p} \quad (7.42)$$

で定義されており、則ち 1 分子を加えるのに必要な Gibbs の自由エネルギーを表している。ただし、化学ポテンシャルは物質の種類や相によって異なるため、添え字  $i$  をつけて区別している。

## 9.2 Gibbs - Duhem の関係 (教科書第 7.4 章)

準静的な等温等圧過程において、系に存在する粒子を加えていく状況を考えよう。たとえば、「空気 1mol」を系とするなら、ペチャンコで体積が 0 のポリ袋に、まず窒素  $N_2$  を 0.78mol 入れ、酸素  $O_2$  を 0.21mol 入れ、アルゴン Ar を 0.01mol 入れ、... といった具合である。

化学ポテンシャルとは系に 1 分子を追加するのに必要な Gibbs の自由エネルギーであったから、化学ポテンシャルが  $\mu_1$  である 1 種類目の分子を  $N_1$  個追加するのに必要な Gibbs の自由エネルギー  $\Delta_{0 \rightarrow 1}G$  は、

$$\Delta_{0 \rightarrow 1}G = \mu_1 N_1$$

になるだろう。

系に含まれる全分子に対して同じことを繰り返していけば、系に全粒子を追加するのに必要な Gibbs の自由エネルギーは

$$\Delta G = \sum_i \mu_i N_i$$

となるのがわかる。

よって、あとは粒子を追加し始める前、体積 0 のペチャンコな状態の Gibbs の自由エネルギーがわかれば系の全 Gibbs の自由エネルギーが計算できる。

ここで、熱力学的エネルギー関数は示量性状態量であったことを思い出そう。則ち、景も大きさに比例して物理量が増えていくような状態量であった。その大きさが 0 になってしまった場合には、物理量も 0 となると定義するのが自然だろう。

則ち、Gibbs の自由エネルギーが 0 である袋に  $\Delta G = \sum_i \mu_i N_i$  だけの Gibbs の自由エネルギーを持った分子を追加していけば、元の系の状態を復元できるということになる。ならば、系の持つ Gibbs の自由エネルギーは

$$G = \Delta G = \sum_i \mu_i N_i \quad (7.40)$$

として差し支えないだろう。

では、両辺の微小変化を考えると、左辺が  $dG$  となって

$$\begin{aligned} -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i &= \sum_i (N_i d\mu_i + \mu_i dN_i) \\ SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i &= 0 \end{aligned} \quad (7.43)$$

となるのがわかる。この関係を、**Gibbs - Duhem の関係**という。

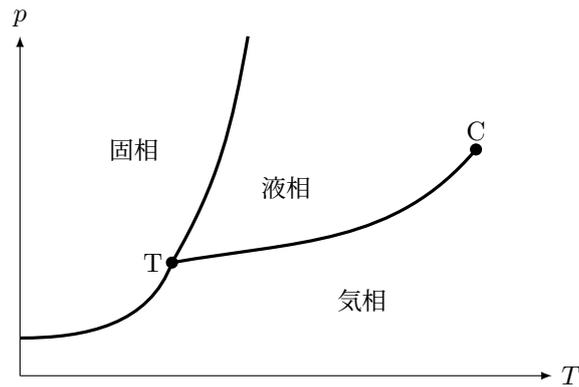
ところで、Gibbs - Duhem の関係で微小変化を考えている  $T$ ,  $p$ ,  $\mu_i$  は、全て示量性状態量であることがわかる。よって、示量性状態量を分子数 +2 個自由に動かすことはできず、その自由度が分子数 +1 個以下になることを示唆している。

## 9.3 相図と相平衡 (教科書第 7.5.1 章)

当たり前だが、 $H_2O$  には水、氷、水蒸気、の 3 つの状態がある。これらは定性的に違う状態であるから、相といて区別することにしよう。

そして、別にこれは  $H_2O$  に限ったことではない、という点もいわずもがなであろう。則ち、任意の物質は固相、液相、気相の 3 種の相状態を取りうるわけだ。そして、物質の相が変化する**相転移**を起こすこともおわかりいただけるだろう。

以上で物質には相があり、それらの中で転移がおこるということがわかったら、次に気になるのはどの状態のときどの相をとるのか、という点であろう。視覚的にわかりやすいように、 $p-T$  図上に図示してみる。



このようにして出来上がったこの  $p-T$  図を、**相図**という。ここで、気相と液相の共存曲線が  $T$  から始まった後  $C$  で途切れていることに気づくだろう。この点  $C$  のことを**臨界点**というのだが、この点より右上の部分では液相なのか気相なのか区別がつかない状態になっている。ところで、固相とは分子が結晶構造でがちがちに固められて動かない状態であった一方、液体や気体は分子が自由に動ける状態であり、その差は分子間引力の大きさでしかなかった。では、気液での分子間力の差が0になってしまった段階で、液相なのか気相なのか区別がつかなくなってしまうのは想像がつかろう。そんな摩訶不思議な状態は実際に実現でき、それが臨界点  $C$  の右上の領域において達成されるのだ。

念のためにふれておくと、固相と液相では分子が自由に動けるか否かという明確な違いが存在するため、その共存曲線は途切れることなく続いていくのだ。

また、相図の共存曲線上の状態では2種の相が**相平衡**を起こしていることはおそらく高校までに習っているであろう。では、それらが交わる点  $T$  では3種の相が平衡状態になっていることになってしまう。実は、この摩訶不思議な状態も実現でき、それはこの**3重点**において実現されるのだ。

#### 9.4 Gibbs の相律 (教科書第 7.5.2 章)

今まで、熱力学的な自由度は2であることはさんざん強調してきたが、果たしてこれは常に成り立つのだろうか。例えば気相の物質といわれたとて、相図の気相の領域内であれば圧力  $p$  と温度  $T$  を自由に決めることが出来る。よって、この場合の自由度は2といて差し支えないであろう。

では、気液平衡が成り立っているとするとどうであろうか。相図において、共存曲線は名の通り線であった。則ち、その自由度は1に減ってしまう。3相の平衡が成り立つ3重点に至っては点であるため、その自由度は0にまで減ってしまうのだ。

では、一般に  $r$  個の相、 $c$  種の物質が共存する系の自由度を数学的に求めることはできないだろうか。

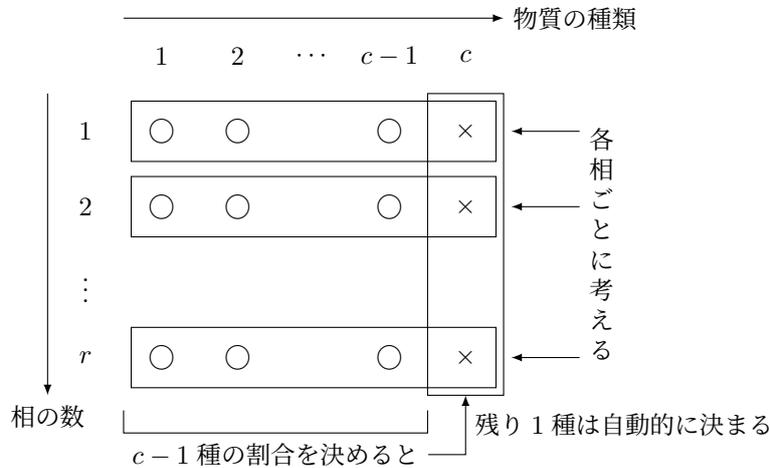
その謎を解明するため、我々調査隊はアマゾンの奥地へと向かった Gibbs の自由エネルギー<sup>\*12</sup>について考えることにしよう。ここで自然な物理量として、第 2.5 章で示した Born の熱力学的正方形において Gibbs の自由エネルギー  $G$  の両隣にある温度  $T$  と圧力  $p$ 、そして多粒子系を考えるにあたって見逃してはならない化学ポテンシャル  $\mu$  を採用する。

まず、第 1.2 章で触れた通り、熱力学が扱えるのは熱平衡状態のみであったことを思い出そう。今から考えたい多相多粒子系であっても、熱力学で扱う以上熱平衡状態が成り立っているものとしてよい。

ここで、物質の間で温度が違ったら熱の移動が起きてしまうし、圧力が違ったら膨張仕事が発生してしまい熱平衡状態とは言えない。よって、これらが起こらない、すなわち温度  $T$  と圧力  $p$  は同じ値が共有されているとしてよいだろう。

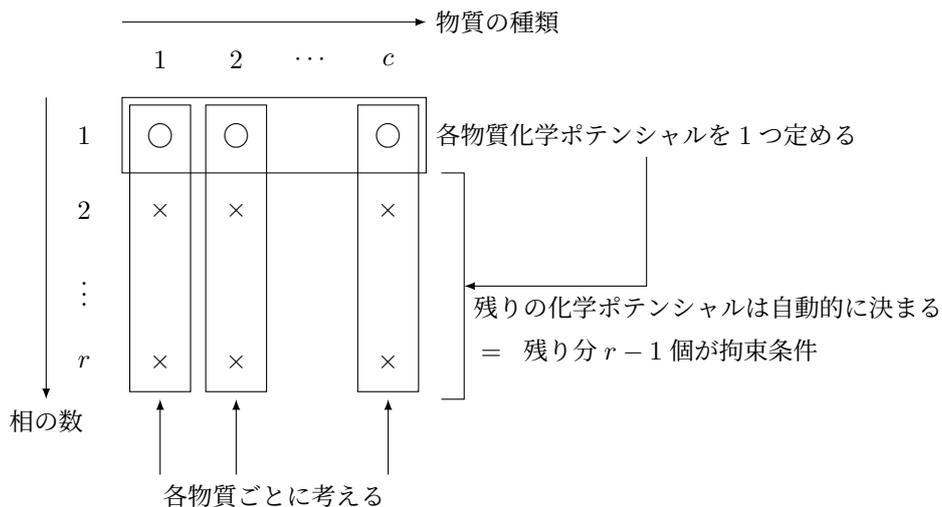
<sup>\*12</sup> なぜ熱力学的エネルギー関数の中で特に Gibbs の自由エネルギーを選ぶかだが、それは単純に多粒子系であるからである。そもそも第 9.1 章において化学ポテンシャル  $\mu$  は Gibbs の自由エネルギーを用いて定義したことを思い出そう。多粒子系を考えるにあたっては、Gibbs の自由エネルギーを考えるのが適しているのだ。

次に、各粒子の割合<sup>\*13</sup>を考える。  $r$  個の相それぞれについて、  $c - 1$  種の物質の割合を決めてしまえば、それらの和を 1 から引いたものが残り 1 種類の物質の割合として決まってしまうため、それぞれの相において割合を確定させるための自由度は  $c - 1$  である。 よって、  $r$  個の相すべてに同様の議論ができるため、全体として割合を決めるのにかかる自由度は  $r(c - 1)$  となるだろう。



ただし、各相の各粒子の割合が  $r(c - 1)$  通り分完全に自由に決めることが出来る、というわけでもない。たとえば、 $H_2O$  の気液平衡にて、水の化学ポテンシャルが  $1J$ 、水蒸気が  $2J$  とすると、一部の水蒸気が水に相転移した方が全体としての Gibbs の自由エネルギーが減って安定するため、液化が起こってしまい熱平衡状態であるという仮定に反してしまう。 よって熱平衡状態を達成するためには、相に関わらず同じ物質の間で化学ポテンシャル  $\mu$  が共有されていなければならない。

とすると、化学ポテンシャルを共有させるために拘束条件が生まれてしまうことがわかるだろう。 ある物質に着目すると、本来  $r$  個の相で独自に決められるはずだった化学ポテンシャルが総じて 1 種類しか決められず、残り  $r - 1$  個が同じであるという部分が拘束条件となってしまふ。これが  $c$  種の物質すべてについて成り立つため、系全体としての拘束条件の数は  $c(r - 1)$  個となる。



<sup>\*13</sup> なぜ具体的な個数ではなく割合を考えているのかというと、具体的な個数は示量性状態量だからである。そもそも熱力学的な自由度とは、相図の軸が示強性状態量である温度  $T$  と圧力  $p$  であったことから察せるように、示強性状態量を確定させるのに決めるべき示強性状態量の数を表している。今まで熱力学的自由度が 2 としてエントロピー  $S$  や体積  $V$  を拘束条件としてカウントしてよかったのは、総計の量が変化しないという仮定があったからである。示量性状態量を確定させるのに、示強性状態量の他に系の規模を示す量が決まる必要があるのだが、そもそも決まっているものとして議論を進めてきたのだ。

よって、系全体の熱力学的な自由度  $f$  は、系の温度  $T$ 、全圧  $p$  の 2 種類と各物質の割合を定める  $r(c-1)$  種類から、拘束条件の数  $c(r-1)$  を引いた値であるから、

$$f = 2 + r(c-1) - c(r-1) = c - r + 2 \quad (7.45)$$

となる。系全体の熱力学的な自由度  $f$  に関するこの関係式を、**Gibbs の相律**という。

## 9.5 Clapeyron - Clausius の式 (教科書第 7.5.3 章)

任意の種類物質に任意の数の相を考えてもよいのだが、あまりにも抽象的過ぎて議論がしづらい。よって、この章では単一物質で、A 相と B 相の 2 相が平衡になっている場合について考える。

まず、A 相と B 相について、第 9.2 章で導出した Gibbs - Duhem の関係を各物質質量で割って 1 mol あたりの式にすると、

$$\begin{aligned} S_{mA}dT_A - V_{mA}dp_A + N_A d\mu_A &= 0 \\ S_{mB}dT_B - V_{mB}dp_B + N_B d\mu_B &= 0 \end{aligned}$$

が成り立つが、ここで第 9.4 章において、熱平衡状態にある系の温度  $T$ 、圧力  $p$ 、そして同じ物質なら化学ポテンシャル  $\mu$  が共通であることを述べた。この知見を導入すると、

$$\begin{aligned} S_{mA}dT - V_{mA}dp + N_A d\mu &= 0 \\ S_{mB}dT - V_{mB}dp + N_B d\mu &= 0 \end{aligned} \quad (7.47)$$

が成り立つことがわかる。

これを变形すると、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{mB} - S_{mA}}{V_{mB} - V_{mA}} \quad (7.48)$$

が成り立つことがわかるだろう。まず、分母にある  $V_{mB} - V_{mA}$  だが、これは A 相から B 相へ相転移する際の 1 mol あたりの体積変化  $\Delta V_m$  を表していることはわかりやすいだろう。

では、分子の  $S_{mB} - S_{mA}$  はどうであろうか。エントロピーについては  $\delta Q^{in} = TdS$  が成り立つことを考えれば、 $Q_{A \rightarrow B}^{in} = T(S_{mB} - S_{mA})$  が成り立つわけだが、ここで  $Q_{A \rightarrow B}^{in}$  は A 相から B 相へ相転移する際、1 mol あたりの吸収される熱量、すなわち 1 mol あたりの潜熱  $L_m$  である。

以上の議論より、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T\Delta V_m} \quad (7.51)$$

が成り立つ。この関係式のことを **Clapeyron - Clausius の式**という。

ただ、 $p-T$  図上の共存曲線のいくつかの点における偏微分係数が求まったところででっという感がある。任意の条件について実験できるわけではないのだし、もし実験できたとしたらこのような偏微分係数を求める式を出したところで意味がないであろう。

ということで、Clapeyron - Clausius の式では狭い範囲の共存曲線を直線と近似して計算する際に用いる。この際、小さな温度変化  $\Delta T$  と小さな圧力変化  $\Delta p$  の間の傾きは接線の傾きと近似しているため、

$$\Delta p = \left( \frac{dp}{dT} \right) \Delta T$$

が成り立つ。

たとえば、熱の仕事容量が 4.19 J/cal、水の物質質量が 18 g/mol であることに注意すれば、水の気化熱 540 cal/g は単位変換により  $4.07 \times 10^4$  J/mol となることがわかる。また、水と水蒸気では密度が違いすぎるため相転移での体積変化はほぼ水蒸気の体積に等しいので、 $\Delta V$  はほぼ理想気体 1 mol の 100°C、1 atm における体積に等しく、気体定数  $R$  を 8.31 J/(g K) として理想気体の状態方程式に代入すれば、 $\Delta V = 3.06 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/mol であるとかかわかる。以上の議論をまとめれば、およそ 100°C、1 atm における水の気液平衡状態では、 $\Delta p = 3.57 \times 10^3 \times \Delta T$  が成り立つのだ。

## 9.6 Maxwell の等面積則

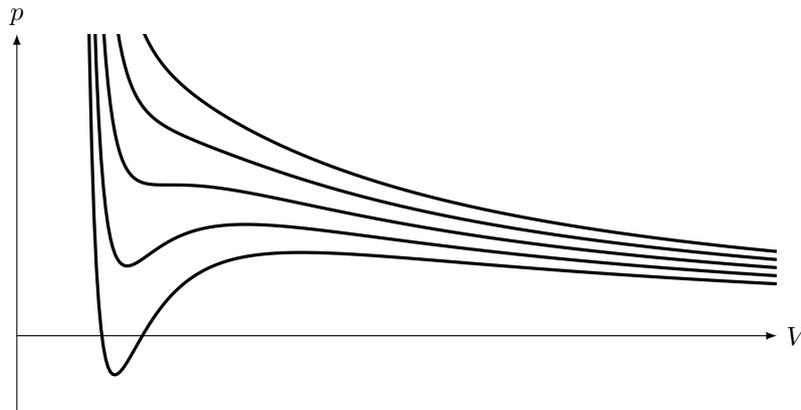
第 9.3 章において、気体と液体の区別がつかなくなる臨界点が存在することを述べた。実際、気体と液体はまとめて流体と呼ばれたりもする。

では、理想気体の状態方程式よりも現実に即しており、かつ気体のみならず流体全般を表現できるような状態方程式はないだろうか。あるんだな、それが **Van der Waals の状態方程式** である。この状態方程式は、

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.13)$$

で与えられる。ここで、 $a$  は分子間に働く力の効果を、 $b$  は分子の体積の効果を表す項であり、どちらも気体の種類によって決まる定数である。

では、ここで Van der Waals 流体の等温曲線を  $p - V$  図上に図示してみよう。



問題が山積しているのはわかるだろう。まず、体積  $V$  を増加させると伴って圧力  $p$  が増加するような領域が含まれてしまっている。そもそも、圧力  $p$  が負となる領域が存在してしまっている。

さらに、もし Van der Waals の状態方程式が流体を表す式なら、気液平衡が成り立っているような部分も描述してくれると考えるのが自然だろう。

では、以上の問題点を解決するため、Van der Waals 流体を完全に液体  $\ell$  の状態から完全に気体  $g$  の状態まで等温のまま加熱することを考える。第 3.3 章の議論は、理想気体に限らず一般的な準静的過程において成り立つから、Helmholtz の自由エネルギー  $F$  は系が外部にする仕事の源となっている。よって、Van der Waals の状態方程式において圧力  $p$  を体積  $V$  の関数としてみた  $p(V)$  について、

$$F_g - F_\ell = - \int_{V_\ell}^{V_g} p(V) dV$$

が成り立つはずであろう。

次に、第 9.4 章において相平衡が成り立っていれば各相間の化学ポテンシャル  $\mu$  が等しいことを述べたが、そもそも化学ポテンシャルの定義は 1 粒子が持っている Gibbs の自由エネルギーであると第 9.1 章において述べている。つまり、完全に液体の状態から完全に気体の状態まで気化させたとしたら、始状態での液体の粒子数と、終状態での気体の粒子数は等しいはずなので、始状態と終状態で Gibbs の自由エネルギーは等しいはずだ。さらに、第 7.5 章で述べた通り  $G = F + pV$  が成り立つことに注目すると、相平衡時の圧力を  $p_c$ <sup>\*14</sup>として

$$F_\ell + p_c V_\ell = F_g + p_c V_g$$

<sup>\*14</sup> なぜ相平衡時に温度を決めると圧力が決まってしまうのか疑問に思った方は、第 9.3 章で示した相図をもう一度ご覧いただきたい。気体と液体が共存しているということは、 $p - T$  図上において共存曲線上にあるということだが、共存曲線が線である以上温度が決まれば圧力も決まってしまうだろう。今、温度を変化させずに相平衡状態を保っているのだから、その間で圧力が変化するというのは起こりえないのだ。

$$F_g - F_\ell = -p_c(V_g - V_\ell)$$

が成り立つ。

これらを組み合わせると、

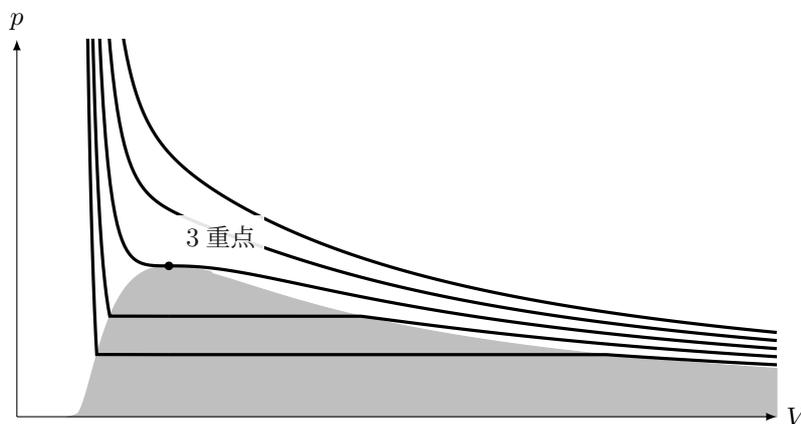
$$p_c = \frac{1}{V_g - V_\ell} \int_{V_\ell}^{V_g} p(V) dV$$

$$\int_{V_\ell}^{V_g} \{p(V) - p_c\} dV = 0$$

が求まるだろう。下式は、Van der Waals の状態方程式と、直線  $p = p_c$  で囲まれる 2 か所の領域の面積が等しいことを表している。この法則を **Maxwell の等面積則** という。

この法則の良いところは、臨界点の存在を包含している点<sup>\*15</sup>である。2 か所の面積を比較するためには、そもそも曲線と直線に囲まれる部分が存在しなければならない。よって、このような領域が存在しない単調増加曲線の場合には、気液平衡の状態が存在しない、というわけだ。

以上を踏まえれば、Van der Waals 流体の  $p - V$  図は下図のようになるだろう。



ただし、灰色の網掛け部分が気液平衡状態を表している。

<sup>\*15</sup> 逆に言うと、これでは 3 重点が存在しないように思えるが、そうではない。この章の冒頭でも述べたが、Van der Waals の状態方程式が表せるのは流体のみであって、固体はその範疇ではない。よって、固体の関わる現象について言及できないこと自体はこの状態方程式の矛盾を指し示すものではない。

## 10 熱化学

### 10.1 平衡定数 (第7回改訂版スライド4~6)

今更触れるようなことでもないと思うが、等温等圧過程の「等圧」が表すのは外界の圧力が一定であること、そして系が熱並行状態を保つのであれば系の圧力が一定であることを示しているのみだった。

つまり、化学的な話をすれば、**準静的な等温等圧過程においても一定なのは全圧であり、各物質の分圧は変化するという話なのだ。**

では、この知見を用いて1物質に注目した Gibbs の自由エネルギーの式を見てみよう。第9.2章で導いた Gibbs-Duhem の関係を1分子だけの系に適用すると、

$$Vdp - SdT - Nd\mu = 0$$

となる。

準静的な等温等圧過程での実験において1種類の分子だけに注目すると、系の温度変化はないため  $dT = 0$  であり、圧力  $p$  として分圧を採用すれば、

$$Vdp_i = N_i d\mu_i$$

となる。

さらに、この分子が理想気体の状態方程式に従うとすると、

$$Vdp_i = \frac{N_i RT}{p_i} dp_i = N_i RT d(\log p_i)$$

が成り立つため、

$$\int_{\text{標準状態}}^{\text{実験環境}} RT d(\log p_i) = \int_{\text{標準状態}}^{\text{実験環境}} d\mu_i$$

$$RT \log p_i - RT \log p_i^\circ = \mu_i - \mu_i^\circ$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log \frac{p_i}{p_i^\circ}$$

ただし、上付きの $\circ$ は標準状態における物理量であることを表している。

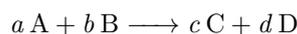
これは理想気体でなければ成り立たないが、気体に限らない実際の実験データも似た形で表せると考えるのが自然だろう。よって、実際のデータにおいて  $\frac{p_i}{p_i^\circ}$  に相当する量を成分  $i$  の**活量**  $a_i$  と定義すれば、実在の物質にも

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log a_i$$

が成り立つと予想できるだろう。

ここで、活量  $a_i$  は、気体では分圧比  $\frac{p_i}{p_i^\circ}$ 、溶液ではモル濃度比  $\frac{C_i}{C_i^\circ}$  に、理想状態からのずれを表す**活量係数**  $\gamma_i$  をかけたものである。

では、実際に化学反応式



が準静的な等温等圧環境下で起こる場合を考えよう。

いま、反応が右向きに  $d\xi$  だけ微小に進んだとすると、各物質の物質量的変化は

$$dN_A = -a \cdot d\xi$$

$$dN_B = -b \cdot d\xi$$

$$dN_C = c \cdot d\xi$$

$$dN_D = d \cdot d\xi$$

であることがわかるだろう。ただし、符号には注意すること。

よって、第 9.2 章で示した式  $dG = \sum_i \mu_i dN_i$  にこれらの結果を代入すれば、

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_C dN_C + \mu_D dN_D \\ &= (\mu_A^\circ + RT \log a_A) (-a \cdot d\xi) + (\mu_B^\circ + RT \log a_B) (-b \cdot d\xi) \\ &\quad + (\mu_C^\circ + RT \log a_C) (c \cdot d\xi) + (\mu_D^\circ + RT \log a_D) (d \cdot d\xi) \\ &= \{(-a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ) \\ &\quad + RT(-a \log a_A - b \log a_B + c \log a_C + d \log a_D)\} d\xi \end{aligned}$$

が得られる。

ここで、化学とは別に、ある  $C^1$  級関数  $f(x)$  が最小となる点を求めたいとしたら、微分した後、0 と等しいことから条件を求める人が多いだろう。

同じようにして、Gibbs の自由エネルギー  $G$  が最小となるような条件を求めよう。今回のケースで言い換えると、 $\frac{dG}{d\xi}$  が 0 であればいいから、

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -RT \log \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \\ \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \end{aligned}$$

となれば良い。

ここで、左辺は反応物と生成物の比を決定しているので、この比を平衡定数  $K$  と表すことにすれば、

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

となるが、このとき右辺について、標準反応 Gibbs エネルギー  $\Delta_r G^\circ$ 、気体定数  $R$  は定数であるから、温度のみの関数になっていることがわかる。則ち、平衡状態における反応物と生成物の比は、温度のみによって決まっているということがわかる。

## 10.2 反応商と平衡移動の向き (第 7 回改訂版スライド 6~9)

第 10.1 章において、準静的な等温等圧過程において化学反応  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$  を進めた場合、反応が右向きに  $d\xi$  だけ微小に進んだ際の Gibbs の自由エネルギーの微小変化  $dG$  が

$$\begin{aligned} dG &= \{(-a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ) + RT(-a \log a_A - b \log a_B + c \log a_C + d \log a_D)\} d\xi \\ &= \left(\Delta_r G^\circ + RT \log \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}\right) d\xi \end{aligned}$$

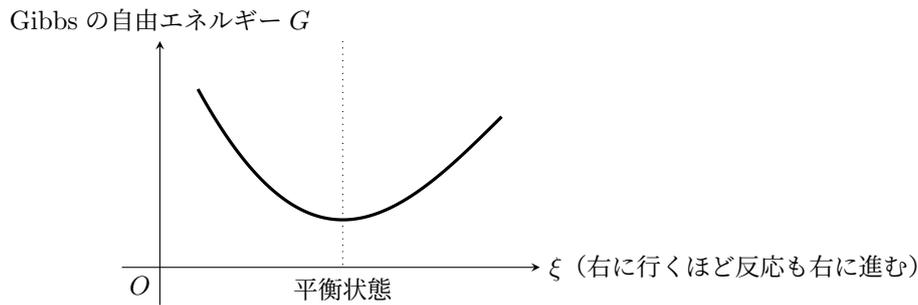
と表せることを示した。

ここで、第 10.1 章でも  $\frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$  なる量を考えたが、平衡定数は平衡状態の比を表すのみなので、任意の状態におけるこの比のことを反応商  $Q$  と表すことにしよう。すると、これを代入すれば

$$dG = \left(RT \log \frac{Q}{K}\right) d\xi$$

となる。

実は, Gibbs の自由エネルギーが下に凸な関数になることが示せる. よって, グラフに表すと下図のようになる.



グラフにおいて平衡状態より左, 則ち反応物が多すぎる状態ではより反応が右に進んだほうが Gibbs の自由エネルギー  $G$  が低下することが読み取れるだろう. このとき微分係数  $\frac{dG}{d\xi}$  が負であることから,  $R, T > 0$  に注意して  $Q < K$  となる.

同様の考察を平衡状態より右に適用すれば, 平衡商  $Q$  と平衡定数  $K$  の大小関係により

- $Q < K$  のとき正反応  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$  が進む
- $Q = K$  のとき平衡状態である
- $Q > K$  のとき逆反応  $aA + bB \longleftarrow cC + dD$  が進む

となることがわかる.

### 10.3 Le Chatelier の原理

**Le Chatelier の原理**は, 特定の分子のみの分圧, 全圧, 温度を上げたとき, 変化を相殺する向きに平衡が移動することを主張している. 第 10.2 章において, 平衡反応の向きは反応商  $Q$  と平衡定数  $K$  の大小関係で決まることがわかっているのだから, これを用いてそれぞれの場合を考えていく.

- 特定の分子のみの分圧を変えたとき

たとえば, 平衡状態において, 反応物である分子 A の分圧だけを  $\alpha > 1$  倍したとしよう. すると, A の分圧, ひいては活量  $a_A$  のみが  $\alpha$  倍され, 他の活量の値はそのままになるであろうから, 変化後の反応商  $Q'$  は

$$Q' = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(\alpha \cdot a_A)^a (a_B)^b} = \frac{1}{\alpha^a} K$$

となり,  $\alpha$  が 1 より大きく  $a$  が整数であることから平衡定数  $K$  よりも小さくなっている. よって, 平衡は右, 則ち分圧を増やした A を減らす向きに移動していることがわかる.

以上の議論は反応物について述べたものであるが, 生成物を増やしたとしても, またいずれを減らしたとしても同様の議論が行えることがわかるだろう.

- 全圧を変えたとき

まずは, 分圧とは全圧に物質質量比をかけたものであったことを思い出そう. 則ち, 全圧を  $\alpha$  倍すると, すべての分子の分圧, ひいては活量が  $\alpha$  倍されるのだ.

よって, 平衡状態において, 全圧を  $\alpha > 1$  倍すると, 変化後の反応商  $Q'$  は

$$Q' = \frac{(\alpha \cdot a_C)^c (\alpha \cdot a_D)^d}{(\alpha \cdot a_A)^a (\alpha \cdot a_B)^b} = \alpha^{(c+d)-(a+b)} K$$

となる.

ここで, 底  $\alpha$  が 1 より大きいから, 肩  $(c+d) - (a+b)$  の符号によりどちらに平衡移動するかが決まるのだ. たとえば  $(c+d) - (a+b) > 0$ , 則ち反応により物質質量が増える場合は,  $Q' > K$  となることがわかる. よって, 逆反応, 則ち系の物質質量を減らして全圧を小さくする向きに反応が進むことがわかる. 逆も然り.

- 温度を変えたとき

第 7.5 章で紹介した, Gibbs の自由エネルギー  $G$  とエンタルピー  $H$  との関係式を変形して,

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

が成り立つ.

ここで, 温度を微小に変化させても, エンタルピー  $H$  とエントロピー  $S$  が一定であるものと仮定しよう. すると,

$$\frac{H}{T} - S = \frac{\text{定数}}{T} - \text{定数}$$

となり, 右辺が温度  $T$  のみの関数となっていることがわかるから, 両辺を  $T$  について常微分して,

$$\frac{d}{dT} \frac{G}{T} = -\frac{H}{T^2}$$

が導かれる.

ここで, 第 10.1 章において, 平衡定数の自然対数は

$$\ln K = -\frac{G}{RT}$$

であることを述べた. これを代入すると, 気体定数  $R$  が定数であることより,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{H}{RT^2}$$

となることがわかる. この関係式を, **Van't Hoff の式**という.

発熱反応においては,  $H > 0$  であるから, この式は平衡定数  $K$  が温度  $T$  を上げたとき増加することを表している. しかし, 反応商  $Q$  の定義には温度は一切関係していないから, 温度  $T$  を上げると相対的に  $Q < K$  となるわけだ. つまり, 正反応, 則ち発熱反応が進むことがわかる.

吸熱反応, 則ち  $H < 0$  となる反応についても, 同様のことがいえるだろう.

今までの議論において注意してほしいのは, Le Chatelier の原理がいえるのはただ一つが変わった場合のみであり, 複合的に変わったときの平衡移動については何も言及していないという点である.

たとえば,  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$  において, 全圧を一定のままアンモニア  $\text{NH}_3$  を加えて分圧を増やすことを考えよう.

ただ単にアンモニア  $\text{NH}_3$  を加えただけでは, 全圧が増えてしまうため, 全圧を一定にするという条件では, 追加で全圧を減らす操作もしなければならない. 則ち, 「アンモニア  $\text{NH}_3$  の分圧のみを増やす」と「全圧を減らす」を同時に起こしていることがわかるだろう.

では, Le Chatelier の原理はこの場合どういう主張をするのだろうか. 詳細は省くが, 前者については反応が左に, 後者については反応が右に進むことを示すことになる. 則ち, 両方の主張が入り乱れ, 結局どっちに進むのかについては言及できていないのだ.

## 11 付録

### 11.1 重要語の定義集

#### エンタルピー

$H = E + pV$  で表される, エネルギーの次元を持った状態量.

#### エントロピー増大の原理

不可逆過程を経ると, 孤立系のエントロピーが増大するという法則.

#### 化学ポテンシャル

ある粒子を一つ系に加えるのに必要な Gibbs の自由エネルギー.

#### 可逆過程

外界に影響を残すことなく, 元の状態に戻せる過程.

#### Carnot サイクル

等温膨張 → 断熱膨張 → 等温圧縮 → 断熱圧縮を 1 サイクルとする準静的な循環過程.

#### Carnot の第 1 定理

可逆な Carnot 機関の効率は, 熱源の温度が同じであれば作業物質に依らない, という定理.

#### Carnot の第 2 定理

不可逆機関の効率は, 可逆な Carnot 機関よりも悪いという定理.

#### Gibbs - Duhem の関係

$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$  で表される, 3 種類の示強性状態量を完全に自由に動かすことはできない, という関係.

#### Gibbs の自由エネルギー

$G = E - TS + pV$  で表される, エネルギーの次元を持った状態量.

#### Gibbs の相律

$f = c - r + 2$  で表される, 相や成分が入り混じった系全体の自由度を制限する規則.

#### Clausius の関係式

準静的なサイクルにおいて, 周回積分  $\oint_C \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T}$  の値が 0 になるという関係.

#### Clausius の原理

外界に何の影響を残すことなく, 低温熱源から高温熱源へ熱を汲み上げることは不可能である, という熱力学第 2 法則の表現の一つ.

**Clausius の不等式**

不可逆過程が混じるサイクルにおいて、周回積分  $\oint_C \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T}$  の値が負になるという性質。

**Clapeyron - Clausius の式**

$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T\Delta V_m}$  で表される、相転移に関する関係式。

**3 重点**

気相、液相、固相の 3 つの相が平衡状態にあるような状態。

**示強性状態量**

系の大きさに依存して値が変わるような状態量。

**Joule - Thomson 効果**

多孔質の仕切りを通して、両側の圧力を一定に保ちながら膨張させた時に、系の温度が変化するという効果。

**Joule の法則**

$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$  で表される、理想気体の内部エネルギーは体積に依存せず温度のみに依存することを示唆する法則。

**準静的過程**

変化の途中のどの時点においても熱平衡状態が成り立っているような過程。

**状態方程式**

3 つの物理量  $p$ ,  $V$ ,  $T$  の間に成り立つ関係式。

理想気体では  $pV = nRT$ , Van der Waals 流体では  $\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$  となっている。

**状態量**

熱平衡状態にある系を特徴づける量。状態を一つ定めると、その値が一位に定まるという性質がある。

**示量性状態量**

系の大きさに依存せず、系の性質の強弱の度合いを表す状態量。

**潜熱**

相転移の際に吸収されたり放出されたりする熱量のこと。

相転移の種類によって、気化熱や融解熱などの呼び分けがなされている。

**相**

固体、液体、気体のように、定性的に違う状態を区別する語。

**相図**

$p - T$  図上において、どの領域でどの相をとるかを示した図。

### 相転移

物質の相が変化すること。

### 相平衡

複数の相が平衡状態を保って共存していること。

### 第 1 種永久機関

外から加えた熱量以上の仕事を行う熱機関のこと。熱力学第 1 法則に反するため実現しない。

### 第 2 種永久機関

一つの熱源から熱エネルギーを取り出しこれを仕事に変換し、仕事によって発生した熱をその熱源に排出する熱機関。熱力学第 1 法則は破らないものの、Thomson の原理、則ち熱力学第 2 法則を破るため、実現しない。

### 断熱過程

系への熱の出入りを遮断する過程。

### 断熱曲線

断熱過程における圧力  $p$  と体積  $V$  の関係を、 $p - V$  図上に図示した際に現れる曲線。

### 等圧過程

系にかかる圧力を一定に保つ過程。

### 等温過程

外界の温度を一定に保つ過程。

### 等温曲線

等温過程における圧力  $p$  と体積  $V$  の関係を、 $p - V$  図上に図示した際に現れる曲線。

### 等積過程

系の体積を一定に保つ過程。

### Thomson の原理

唯一つの熱源から熱を吸収し、それをすべて仕事に帰るような熱機関は存在しない、という熱力学第 2 法則の表現の一つ。

### 内部エネルギー

系の内部にある分子の運動エネルギーや位置エネルギー、回転エネルギーや、電子の軌道など、種々様々なエネルギーの総和。

### 熱機関

熱力学的な循環過程を辿って、熱と仕事を相互に変換するような装置。

### 熱平衡状態

巨視的に見て、熱的に変化しない状態。

### 熱容量

系の温度が上昇したとき、そのために加えた熱量の比。

熱量が状態量ではない以上経路によって値が変わるため、等積熱容量、等圧熱容量などの呼び分けがなされている。

### 熱力学第 0 法則

3つの系 A, B, C について、A と B, B と C がそれぞれ熱平衡状態にあるのであれば、A と C も熱平衡状態になるという経験則。

### 熱力学第 1 法則

$dE = \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}}$  で表される、熱力学上の用語でのエネルギー保存則。

状態量のみで表現するならば、 $dE = TdS - pdV$  となる。

### 熱力学第 2 法則

熱力学的な過程が実現できるか否かを定める法則。

Clausius の原理や Thomson の原理など同値な表現がいくつか存在する。

### 非平衡状態

巨視的に見て、系内に熱や物質の流れがある状態。

### 不可逆過程

ひとりでは元に戻らない過程。元に戻そうとすると、必ず何ら名の影響が外界に残ってしまう。

### Helmholtz の自由エネルギー

$F = E - TS$  で表させる、エネルギーの次元を持った状態量。

### Poisson の法則

理想気体が断熱変化をする際、比熱比  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  を用いて  $pV^\gamma$  が一定になるという法則。

### Mayer の関係式

理想気体の等圧熱容量  $C_p$  と等積熱容量  $C_V$  の間に成り立つ、 $C_p - C_V = nR$  という関係式。

### 臨界点

気相から液相への相転移が起こる温度や圧力の上限。

### Regnaut の法則

理想気体の等積熱容量  $C_V$  は温度に依存しないという法則。

## 11.2 重要公式集

圧力

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

エネルギー

$$dE \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

エンタルピー

$$H = E + pV$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

エントロピー

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

化学ポテンシャル

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p}$$

Carnot 機関の効率

$$\eta = \frac{W^{\text{out}}}{Q^{\text{in}}} = 1 - \frac{Q^{\text{out}}}{Q^{\text{in}}}$$

Gibbs - Duhem の関係

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

Gibbs の自由エネルギー

$$G = E - TS + pV$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Gibbs の相律

$$f = c - r + 2$$

$f$  は熱力学的な自由度,  $c$  は物質の種類,  $r$  は相の数を表している.

Clausius の関係式, Clausius の不等式

$$\oint \frac{\delta Q^{\text{in}}}{T} \leq 0$$

等号成立条件は, サイクル中ずっと準静的過程を辿っていること.

Clapeyron - Clausius の式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T\Delta V_m}$$

$L_m$  は 1 mol あたりの潜熱,  $\Delta V_m$  は相転移で生じる 1 mol あたりの体積変化を表している.

Joule - Thomson 係数

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left\{ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right\}$$

## Joule の法則

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

これは理想気体のみで成り立つ。

## 状態方程式

理想気体では  $pV = nRT$ , Van der Waals 流体では  $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

## 絶対温度

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

## 定圧熱容量

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

## 定積熱容量

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

## 体積

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

## 熱力学第 1 法則

$$dE = \delta Q^{\text{in}} + \delta W^{\text{in}} = TdS - pdV$$

## Helmholtz の自由エネルギー

$$F = E - TS$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

## Poisson の法則

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad \left(\gamma \text{ は比熱比 } \frac{C_p}{C_V}\right)$$

## Mayer の関係式

$$C_p - C_V = nR$$

## Maxwell の関係式

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

## 理想気体

$dE = C_V dT$ ,  $S(T, V) = C_V \log T + nR \log \frac{V}{n} + \tilde{S}_0$  の他にも, 状態方程式  $pV = nRT$ , Joule の法則  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ , Mayer の関係式  $C_p - C_V = nR$ , Poisson の法則  $pV^\gamma = \text{const.}$  など。

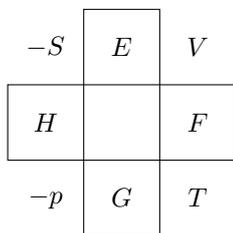
## Regnaut の法則

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

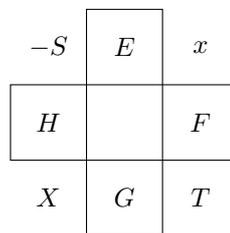
これは理想気体のみで成り立つ。

### 11.3 便利な図集

#### Born の熱力学的正方形



流体についての Born の熱力学的正方形

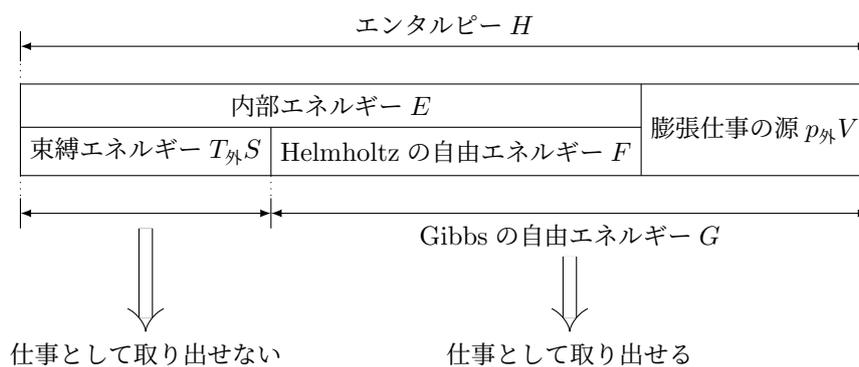


ゴムについての Born の熱力学的正方形

#### 各熱力学的過程と熱力学的エネルギー関数の対応

過程	自然な熱力学的エネルギー関数	保存量	$\delta Q^{\text{in}}$	$\delta W^{\text{out}}$	熱容量
断熱過程	$E$	$S$	0	$-dE$	
等積過程	$E$	$V$	$dE$	0	$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$
等温過程	$F$	$T$		$-dF$	
等圧過程	$H$	$p$	$dH$		$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

#### 等温等圧過程での各熱力学的エネルギー関数の意義



## 熱力学的エネルギー関数まとめ

微小変化	物理量の自然な引数での表示	Maxwellの関係式
<ol style="list-style-type: none"> <li>ある熱力学的エネルギー関数の微小変化を左辺に</li> <li>その両隣の微小変化の線形結合を右辺に (符号無視)</li> <li>係数は対角線上の物理量 (符号考慮)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>ある物理量を左辺に (符号考慮)</li> <li>対角線上の物理量でその隣のエネルギー関数を偏微分 (符号無視)</li> <li>固定する物理量は更にその奥 (符号無視)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>同じ向きに2本の矢印を引く</li> <li>終点の物理量 (符号考慮) 始点の物理量 (符号無視) で偏微分</li> <li>固定する物理量(は他方の矢印の終点 (符号無視))</li> </ol>

名前	記号	微小変化	自然な引数	物理量の自然な引数での表示	Maxwellの関係式
エネルギー	$E$	$dE = Tds - pdv$	$(S, V)$	$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
Helmholtzの自由エネルギー	$F$	$dF = -SdT - pdv$	$(T, V)$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
Gibbsの自由エネルギー	$G$	$dG = -SdT + Vdp$	$(T, p)$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
エンタルピー	$H$	$dH = Tds + Vdp$	$(S, p)$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

## 11.4 索引

	エ		サ
エネルギー弾性	28	3 重点	39
エネルギー方程式	9		
エンタルピー	12		
エントロピー	5		シ
エントロピー増大則	31	Joule - Thomson 係数	15
エントロピー弾性	28	Joule - Thomson 効果	13
		Joule の法則	22
	カ	状態量	3
外界	2		
化学ポテンシャル	37		ソ
活量	44	相図	38
活量係数	44	相転移	38
Carnot 機関	16	相平衡	39
Carnot サイクル	16	束縛エネルギー	36
Carnot の第 1 定理	20		
Carnot の第 2 定理	30		タ
		断熱過程	11
	キ		
Gibbs - Duhem の関係	38		ト
Gibbs の自由エネルギー	13	等圧過程	12
Gibbs の相律	41	等圧熱容量	5
		等温過程	11
	ク	等積過程	11
Clausius の原理	18	等積熱容量	5
Clausius の不等式	31	Thomson の原理	18
Clapeyron - Clausius の式	41		
			ネ
	ケ	熱容量	5
系	2	熱力学第 2 法則	18
		熱力学的エネルギー関数	6
	コ		
孤立系	31		ハ
		反応商	45

## ヒ

非平衡現象	29
非膨張仕事	34
比熱比	24
標準電極電位	34

## フ

Faraday 定数	35
Van der Waals の状態方程式	42
Van't Hoff の式	47
不可逆過程	29

## ヘ

平衡定数	45
Helmholtz の自由エネルギー	12

## ホ

Poisson の法則	24
膨張仕事	34

## マ

Mayer の関係式	23
Maxwell の関係式	8
Maxwell の等面積則	43

## リ

臨界点	38
-----	----

## ル

Le Chatelier の原理	46
Regnaut の法則	23