

熱力学 試験対策プリント

制作：早川和希

2012年夏

目次

1	熱平衡状態	2
1.1	マクロ系	2
1.2	状態量と状態方程式	2
2	熱力学第1法則	2
2.1	熱と仕事	2
2.2	熱力学第1法則	3
2.3	微分型の熱力学第1法則	3
2.4	定積熱容量 定圧熱容量	3
2.5	気体の準静的断熱過程	5
3	熱力学第2法則とエントロピー	5
3.1	熱力学第2法則	5
3.2	サイクルとクラウジウスの不等式	6
3.3	エントロピー	6
3.4	自由エネルギーとマクスウェルの関係式	7
3.5	化学ポテンシャル	8
3.6	相転移	10
3.7	マクスウェルの等面積則	12
付録 A	数学的補足	14
A.1	偏微分 全微分	14
A.2	ルジャンドル変換	14

1 熱平衡状態

1.1 マクロ系

熱力学とは、ミクロな系の振る舞いを無視してマクロな系の振る舞いについてその予言を与える理論のことである。

一般に、孤立したマクロ系を十分長い時間放っておくと、マクロに見る限り何の変化もない状態が達成される。この状態を熱平衡状態 (又は単に平衡状態) という^{*1}。

1.2 状態量と状態方程式

各平衡状態に対して、その経緯によらず一意的にその値が定まる物理量を状態量という。

(状態量の例：温度、圧力、内部エネルギー、エントロピー)

しかし、熱や仕事は過程の途中における移動量としてだけ意味を持ち、各平衡状態によってその値が決まるわけではないから、状態量ではない。

状態量を示す変数 (これを状態変数という) には以下のものがある。

- 示量変数 … 系全体の分量に依存する状態量 (例：内部エネルギー、エントロピー)
- 示強変数 … 系全体の量によらない状態量 (例：温度、圧力)

例えば、平衡状態にある系の体積を半分にすると、内部エネルギーは半分になるが、温度や圧力は変わらない。

一般に、熱平衡状態を定める状態量の数は制限され^{*2}、その他の状態量との間には経験的に個々の対象についての関係が存在することが知られている。この関係を状態方程式という。

(例：理想気体の状態方程式^{*3} $pV = nRT$)

2 熱力学第1法則

2.1 熱と仕事

一般に、外界から系へ作用する力 F と、一般座標 x の変化 Δx に対する微小仕事 Fdx と定義され、このときの仕事量 W は以下ようになる。

$$W = \int_x^{x+\Delta x} Fdx \quad (1)$$

この W を外部から系になされた (力学的) 仕事という。また、

$$Q \equiv (\text{外部から系に流れ込んだエネルギーの正味の総量}) - (\text{外部から系になされた仕事の正味の総量}) \quad (2)$$

^{*1} 均一な平衡状態をもつ単純系に不均一な乱れを生じさせると、その不均一さを打ち消すような変化が誘発される。このことをルシャトリエの原理という。また、熱力学ではどんな系でも、しばらく孤立させておけば必ず熱平衡状態に行きつくということを基本的要請として採用しているため、このこととルシャトリエの原理を合わせると、どんな系でもどんな作用をはじめに及ぼしたとしても (平衡状態を乱したとしても) 放っておけば最終的には再び平衡状態に落ち着くといえる。

^{*2} ある熱力学関数を完全に記述することができる変数とその熱力学関数の自然な変数という。なお、完全な熱力学関数はその自然な変数について連続であり、自然な変数は状態量であるから、これも状態量である。

^{*3} 非理想気体について $v = V/n$ (1molあたりの体積) とするとき、 $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ で表される式をファン・デル・ワールスの状態方程式という。パラメータ (a, b) が理想気体からのずれを表す。

と定義される Q を 熱 という.

2.2 熱力学第 1 法則

式 (2) にある、「外部から系に流れ込んだエネルギー」は系の内部に蓄えられたと考えることができる. この量を ΔU とおくと、式 (2) は、

$$\Delta U = Q + W \quad (3)$$

と書ける. この関係を 熱力学第 1 法則 という*4.

また ΔU は変化量であると見なせて、系によって一意的に決まる量 (状態量) として U という量をおくとき $\Delta U = U_2 - U_1$ と書いて $U_2 - U_1 = Q + W$ と表せる.

すなわち、第 1 法則はこのような状態量 U が存在ことを示唆しているのである. この U を 内部エネルギー という.

Q と W はいったん平衡状態に達してしまえば、どちらも系のエネルギーを変化させただけに過ぎないので、両者を区別することは不可能となる. このことはジュールの実験によって示され、熱 (cal) と仕事 (J) を結びつける比例定数を 仕事当量 と呼んだ. ちなみに、 $1cal = 4.186J$ である.

2.3 微分型の熱力学第 1 法則

そもそも W や Q はエネルギーの移動量であり状態量ではないのだから、一般にこれらの差分は存在せず、 ΔQ や ΔW などとは書かない*5.

このとき「微分」も存在しないように思えるが、例えば仕事については、微小距離 dL についてそのそれぞれの変化のさせ方についてある経路を取り決めてしまえば、その経路に沿って積分することで全仕事量を決定することができる. このとき、微小な仕事量 $d'W$ を定義することができる.

このように定義された $d'W$ や $d'Q$ を不完全微分と呼んで dU , dV といった通常の微分 (完全微分) と区別する.

これによって第 1 法則は、

$$dU = d'Q + d'W \quad (4)$$

のように書くことができる. 気体の場合、仕事 $d'W$ は状態量である圧力 p , 体積 V を用いて、 $d'W = -pdV$ と書いて、式 (4) は、

$$d'Q = dU + pdV \quad (5)$$

となる. これが微分型の熱力学第 1 法則である.

2.4 定積熱容量 定圧熱容量

熱容量の定義は、

$$C = \frac{d'Q}{dT} \quad (6)$$

であるが、 $d'Q$ は過程における量なので C も過程によって異なる. 単位質量あたりの熱容量のことを比熱という.

*4 この意味で熱力学第 1 法則はエネルギー保存則であるといえる.

*5 差分以外の意味で Δ の記号を使うことはありうる

第1法則より $d'Q = dU + pdV$ である。 $U = U(T, V)$ と見なすと、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

これを上式に代入すると、

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (8)$$

過程が定積変化 ($dV = 0$) であるときの熱容量を C_V とすると、式 (8) より、

$$C_V = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (9)$$

これを 定積熱容量 という。

次に、過程が定圧変化 ($dp = 0$) であるとする。 $V = V(p, T)$ とするとき $dp = 0$ より、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (10)$$

だから、式 (8) より、

$$d'Q = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dT \quad (11)$$

となる。このときの熱容量 C_p は、

$$C_p = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (12)$$

これを 定圧熱容量 という。

ここで、 $H = U + pV$ という H を導入する。この H をエンタルピーという*6。

$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$ であるので、第1法則より、

$$d'Q = dU + pdV = dH - Vdp \quad (13)$$

$H = H(T, p)$ と見なすと、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (14)$$

であるから、

$$d'Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \quad (15)$$

過程が定圧変化 ($dp = 0$) のとき、 $d'Q = (\partial H/\partial T)_p dT$ となるから、

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (16)$$

このように定圧熱容量を定義することもできる。

*6 エンタルピーの導出は付録 A.2 節参照。

ここで、理想気体の内部エネルギーは体積によらず (ジュールの法則)*7、式 (9)(12) より、

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

ここで、理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$. よって、式 (17) は、

$$C_p - C_V = nR \quad (18)$$

これを マイヤーの関係式 という.

2.5 気体の準静的断熱過程

系が常に平衡状態にあると見なせる過程を 準静的過程 と呼ぶ. これに加え、外界との熱のやり取りがないものを準静的断熱過程という.

$dU = C_V dT$ より、第 1 法則は $d'Q = C_V dT + p dV$ となる. これに理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ を代入し、さらに準静的断熱過程 ($d'Q = 0$) であるとき

$$C_V \left(\frac{dT}{T} \right) + nR \left(\frac{dV}{V} \right) = 0 \quad (19)$$

マイヤーの関係式 $C_p - C_V = nR$ を用いて、式 (19) を積分すると、

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= -\frac{C_p - C_V}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) &= \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\left(\frac{C_p - C_V}{C_V} \right)} \\ T_1 V_1^{\left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right)} &= T_2 V_2^{\left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right)} = \text{const.} \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、 $\gamma = C_p/C_V$ とすると、 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ となり、 $pV = nRT$ を用いると、

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (21)$$

これを ポアソンの法則 という. また、 γ を比熱比という.

3 熱力学第 2 法則とエントロピー

3.1 熱力学第 2 法則

熱力学第 2 法則とは、エネルギー移行過程の不可逆性、交換の限界を示した法則である. これには代表的に以下の 2 つの表現が知られている.

- クラウジウスの原理 … 1 つの熱源から熱を取り出して、それを完全に仕事に変換することは不可能である.
- トムソンの原理 … 低温の物体から熱を奪って、その全てを高温の物体に移す他に、何の変化も残さないようにすることは不可能である*8.

*7 ジュールの法則 … 気体を断熱自由膨張させたとき、これは断熱過程であるから $d'Q = 0$ 、自由膨張なので $d'W = 0$. よって第 1 法則より $dU = 0$. ゆえに内部エネルギーは変化しないから温度一定の下で $(\partial U/\partial V)_T = 0$.

*8 このことは、「第 2 種永久機関は存在しない」と言い換えることもできる.

3.2 サイクルとクラウジウスの不等式

はじめ平衡状態であった系が、外部系と熱や仕事などの何らかのやり取りをした後、再び同じ平衡状態に落ち着くとき、この過程を サイクル という。あるサイクルにおいて、受け取った熱を仕事に変換して出力するものを 熱機関 という*9。熱機関の受け取った正味の熱量 Q と熱機関のする仕事 W の比をその熱機関の効率という。すなわち、効率 η は、

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (22)$$

熱機関の受け取った熱量を Q_2 、仕事に変換されず放出した熱量を Q_1 とすると、 $W = Q_2 - Q_1$ となるから、

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (23)$$

ここで、サイクル過程において T_i という熱源から流れ込んだ熱量を Q_i とすると、次の不等式が成立する*10。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \left(\text{変化が連続的ならば } \oint \frac{d'Q}{T_i} \leq 0 \right) \quad (24)$$

これを クラウジウスの不等式 という。これより効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (25)$$

よって、あらゆる熱機関の最大効率は $1 - T_1/T_2$ となる*11。

よって、可逆熱機関の効率は全て等しく、いかなる不可逆熱機関の効率よりも大きいという カルノーの定理 が成り立つ。

3.3 エントロピー

過程 $A \rightarrow B$ におけるある変化量を $\Delta S (= S_B - S_A)$ という量をおくとき、クラウジウスの不等式より、

$$S_B - S_A = \Delta S \geq \int_A^B \frac{d'Q}{T} \quad (26)$$

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (27)$$

この S をエントロピーという*12。上の2式の等号成立は過程が可逆(準静的)過程のとき。つまり、一般に不可逆過程のときエントロピーは増大する*13。

*9 サイクルが可逆な熱機関を可逆熱機関という。

*10 証明は参考文献 [2] を参照のこと。

*11 この最大効率を与えるサイクルの1つをカルノーサイクルという。これは断熱膨張(圧縮)と等温膨張(圧縮)の過程から成る可逆サイクルである。他には理想化されたスターリングサイクルの効率もこれに等しい。

*12 エントロピーの基準点の取り方については $T \rightarrow 0$ の極限をとるとき $S \rightarrow 0$ となるようにさだめる。これを 熱力学第3法則 という。このことはいかなる方法をもってしても絶対零度には到達することができないということの意味する。

*13 以上の議論は第2法則から導かれるものである。このことから第2法則はしばしばエントロピー増大の法則と呼ばれる。

過程 A → B の経路について、任意の2通りの経路 L_1 、 L_2 を考える。A → B は可逆過程とする。A → B → A という閉じた経路について $\oint d'Q/T = 0$ だから、

$$\begin{aligned}\oint \frac{d'Q}{T} &= \int_{L_1} \frac{d'Q}{T} - \int_{L_2} \frac{d'Q}{T} = 0 \\ \int_{L_1} \frac{d'Q}{T} &= \int_{L_2} \frac{d'Q}{T}\end{aligned}\quad (28)$$

ゆえに、エントロピーはその変化の過程によらず始状態と終状態によってのみ一意に決まるので、エントロピーは状態量であるといえる。

定義式より $d'Q = TdS$ であるから、第1法則は、

$$dU = TdS - pdV \quad (29)$$

と書ける。

$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ となり、 $dU = C_V dT$ 、 $p/T = nR/V$ より、

$$\begin{aligned}S &= \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_0}^V \frac{nR}{V} dV \\ &= C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)\end{aligned}\quad (30)$$

というエントロピーの一般的表式を得る。

3.4 自由エネルギーとマクスウェルの関係式

$$F \equiv U - TS \quad (31)$$

$$G \equiv F + pV = U - TS + pV = H - TS \quad (32)$$

のように定義された F を ヘルムホルツの自由エネルギー といひ、 G を ギブズの自由エネルギー といふ^{*14}。

$U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(T, p)$ の微分は、

$$dU = TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (33)$$

$$dH = TdS + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (34)$$

$$dF = -SdT - pdV = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (35)$$

$$dG = -SdT + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (36)$$

が成立し、右辺の全微分と比べると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (37)$$

^{*14} これらの導出は付録 A.2 節参照。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (40)$$

式 (37) について

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (41)$$

であることから、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (42)$$

式 (38)(39)(40) についても同様に、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (45)$$

式 (42)(43)(44)(45) を マクスウェルの関係式 という。

3.5 化学ポテンシャル

等温過程のときヘルムホルツの自由エネルギーの変化は、

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (46)$$

と表され、エントロピーの変化について

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq \int \frac{d'Q}{T} = \frac{Q}{T} \\ T\Delta S &\geq Q = \Delta U - W \\ W &\geq \Delta U - T\Delta S \end{aligned} \quad (47)$$

が成立するから $\Delta F \leq W$ となるが、さらに等圧過程のとき、

$$\Delta F \leq 0 \quad (T, p = \text{const.}) \quad (48)$$

となる。ギブズの自由エネルギーについても $\Delta G = \Delta F + p\Delta V$ より、($p\Delta V = -W$ である。)

$$\Delta G \leq 0 \quad (T, p = \text{const.}) \quad (49)$$

式 (48)(49) とともに等号成立は系が平衡状態にあるとき。

ここで、系が混合物から成るとする。すなわち $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$ となるとき G の全微分は、

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (50)$$

ここで、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j(j \neq i)} = \mu_i \quad (51)$$

とおいた。この μ_i を化学ポテンシャルという。

等温・等圧過程のとき

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (52)$$

となる。系の中の i 番目の物質が等温・等圧過程の下で相 α から相 β へ変わるとき、ギブズの自由エネルギーの変化は、

$$dG = dG^{(\beta)} + dG^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} dn_i - \mu_i^{(\alpha)} dn_i = (\mu_i^{(\beta)} - \mu_i^{(\alpha)}) dn_i \quad (53)$$

このとき $dG < 0$ より $\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)}$ となる。すなわち、化学ポテンシャルが高い相から低い相へと相転移が起こる。このことから、2つの相が平衡状態にあるための条件は2つの化学ポテンシャルが等しいこととなる。

系の変化の過程が全く等温・等圧過程であるとき^{*15}

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (54)$$

特に、系が純物質から成るとき

$$G = \mu n \quad (55)$$

となる。つまり、純物質の化学ポテンシャルは 1mol あたりのギブズの自由エネルギーに等しい。

式 (54) を微分すると、

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (56)$$

これは、式 (52) より、

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (57)$$

これをギブズ・デュエムの式という^{*16}。

系が理想気体である場合を考える。 $(\partial G/\partial p)_T = V$ の両辺を温度一定で p_1 から p_2 まで積分すると、

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(T, p_2) - G(T, p_1) \\ &= \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \end{aligned} \quad (58)$$

$G/n = \mu$ であるから、

$$\mu(T, p_2) = \mu(T, p_1) + RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (59)$$

標準状態の圧力を p_0 として $p_1 = p_0, p_2 = p, \mu(T, p_1) = \mu_0(T)$ とすると、

$$\mu(T, p) = \mu_0(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (60)$$

^{*15} $G(T, p, n)$ は示量変数であるが、この自然な変数の中で示量変数であるものは n しかない。よって G は n に比例するので $G(T, p, n) = \mu(T, p)n$ と表せる。

^{*16} 今回は等温・等圧過程を指定していたから、この点も考慮すると、ギブズ・デュエムの式は $SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$ のように書ける。

ここで $\mu_0(T)$ は標準化学ポテンシャルという。

理想気体を混合したとき、それぞれの気体が単独で理想気体としての振る舞いと同一振る舞いをするとき、これを混合理想気体という。混合理想気体中 i 番目の理想気体 (分圧 p_i) の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_{0i}(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \quad (61)$$

ここで $\mu_{0i}(T)$ は純粋な理想気体 i の標準化学ポテンシャルである。

3.6 相転移

系がマクロに見て均一な平衡状態にあれば、その系は単一の相にあるという。熱力学関数の自然な変数の値を連続的に変化させても、完全な熱力学関数のいずれにも特異性が生じず、単一の相にあり続ける場合、これらの平衡状態は同じ相にあるという。例えば、液体の単一の相を液相、気体の単一の相を気相などという。2つの異なる相が同時に存在することを、2相の共存 (あるいは相分離) という。

単一の相にある平衡状態から出発して、とある経路に沿って状態を変化させ、最終的に単一の相に落ち着いたとき、これがはじめの相と異なるものであったとき、相転移したという。

温度 T や圧力 p などのマクロ変数で張られる平面上でそれぞれの領域でどのような相が現れるかを表した図を相図という。相図に現れる異なる相を分ける境界を相境界という。相図中で異なる相を分ける境界線上で複数の相が共存する場合、この相境界を共存線という。この共存線上の一点を通して相転移する (この一点を転移点という) とき、一次相転移と呼ばれる特異性の強いものとなる。

例えば、右の相図で $d \rightarrow e \rightarrow f$ のように変化させていくと、 e は転移点であり、この点では気相と液相が共存している。この経路に沿った相転移は一次相転移である。

この図では点 B で液相と気相の共存線が途切れている。この点 B を臨界点という。今度は $d \rightarrow g \rightarrow f$ という経路を考えると、共存線をまたぐことなく、すなわち相転移を経ることなく液相に移ることができる。また、臨界点を通る経路では相転移は起こるのだが、相転移の特異性が弱いものとなる^{*17}。このときの相転移は連続相転移となる。

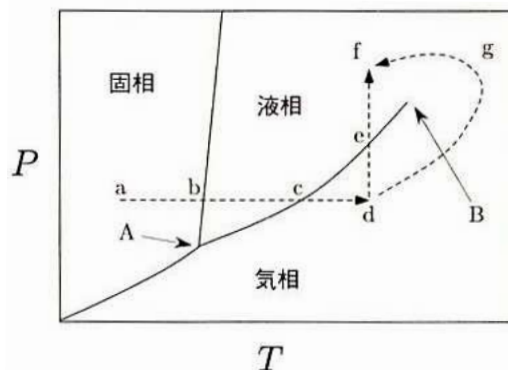


図1 相図 : (T, p) 表示

ギブズの自由エネルギーを

$$G(T, p, n) = \mu(T, p)n \quad (62)$$

としたとき、転移点では2つの相の μ が等しくなる。

また、相境界ではあらゆる示強変数の値が一致する^{*18}。

^{*17} この特異性の強さは熱力学関数 $G(T, p, n)$ の一階偏微分可能かどうかによる。 G が一階偏微分係数を持たないとき、その相転移を一次相転移という。そうでない相転移を連続相転移 (または二次相転移) という。

^{*18} 逆に異なる相の間で全ての示強変数が一致する領域があれば、そこが相境界だといえる。相境界上では G は連続 (しかし偏微分可能ではない) であるようにそれぞれの相の G が貼り合わされている。

ここで、ギブズの自由エネルギーの自然な変数を T, p, n_1, \dots, n_c とするとき、相境界からはみ出さないという条件の下で与えられる示強変数の数 f を 熱力学的自由度 という。今、示強変数は $T, p, \mu_1, \dots, \mu_c$ の $c+2$ 個であるが、ギブズ・デュエムの式 $SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$ より、ある1つの変数は残りの $c+1$ 個の変数により決定できるから $f = c+1$ となる。しかし、 r 個の相が共存する相境界では示強変数の値は同じであっても、ギブズ・デュエムの式は満たされなければならないので、

$$f = c + 2 - r \quad (63)$$

となる。この規則性を 相律 という。

例えば、純粋な物質 ($c = 1$) の場合の液相と気相の相境界 ($r = 2$) では $f = 1$ となり、相境界は1次元領域(曲線)となる。また、固相、液相、気相の相境界 ($r = 3$) では $f = 0$ となり、相境界は0次元領域(点)となる。このような点を 三重点 という。

準静的等温過程では熱の移動量は $T\Delta S$ と表せるから、液相、気相の転移点におけるエントロピーを S_l, S_g とすると、 p を一定にしたまま相転移を完了させるには 1mol あたり

$$\frac{T(S_g - S_l)}{n} \equiv q \quad (64)$$

という熱量が必要である。この q を 潜熱 という。これは、一次相転移に特有な現象である。

共存線上の2点 (T, p) 、 $(T + dT, p + dp)$ について、このときの G の変化を等圧 \rightarrow 等温と変化させる経路を L_1 、等温 \rightarrow 等圧と変化させる経路を L_2 とする。液相、気相についての共存線上の体積、エントロピーを V_l, V_g, S_l, S_g とする。 L_1 については、

$$G(T + dT, p + dp, n) - G(T, p, n) = V_l dp - S_l dT \quad (65)$$

L_2 については、

$$G(T + dT, p + dp, n) - G(T, p, n) = V_g dp - S_g dT \quad (66)$$

式(65)(66)より

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \quad (67)$$

が成立する。 1mol あたりの体積変化を $V_g - V_l / n = \Delta v$ とし、式(64)を用いると、上式は、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\Delta v} \quad (68)$$

となる。これを クラペイロン・クラウジウスの関係式 という。これはどんな物質についても成り立つ^{*19}。

気相 \rightarrow 液相の相転移が起きても粒子はある程度ランダムに運動している。しかし、液相 \rightarrow 固相の相転移が起きたとき、多くの固体は平衡状態で結晶構造を持ち、示量変数の値が同じでも結晶の向きが異なるということがある。これはマクロに見て異なる状態である。このように粒子の並びに秩序があるとき 秩序変数 という変数を導入してこれらの状態の違いを区別する^{*20}。

液相は任意の方向について高い回転対称性を持つが、これが固相に相転移すると、結晶の方向性が生まれ、回転対称性が下がることになる。すなわち、秩序変数が0ではなくなる。このように相転移により秩序変数が0でない値を取り、系の平衡状態の対称性が下がることがある。このことを 自発的対称性の破れ という。

^{*19} これは液相を気相の共存線に限らず、一般に2つの相の共存線についても成立する。

^{*20} 気相などのように秩序のない状態は秩序変数を0とする。

3.7 マクスウェルの等面積則

ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1\text{mol あたりの体積を } v \text{ とする}) \quad (69)$$

により pV 図を描くと右図のようになる。

このとき右図の面積 ALBA と面積 LDEL は等しくなる。このことを マクスウェルの等面積則 という^{*21}。

[証明]

A 点の液相と E 点の気相が平衡状態にあるための条件は 2 つの相の圧力 p と温度 T と化学ポテンシャルが等しいことである。すなわち、A 点、E 点の化学ポテンシャルを $\mu_A(p, T)$ 、 $\mu_E(p, T)$ とすると

$$\mu_A(p, T) = \mu_E(p, T) \quad (70)$$

となる。物質量を n とするとき、A、E でのギブズの自由エネルギーを $G_A(p, T, n) = n\mu_A(p, T) = U_A - TS_A + pV_A$ 、 $G_E(p, T, n) = n\mu_E(p, T) = U_E - TS_E + pV_E$ となるから、式 (70) は次のように書ける。

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) + p(V_E - V_A) = 0 \quad (71)$$

ここで、ファン・デル・ワールスの状態方程式は

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (72)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} S_E - S_A &= \int_A^E dS = \int_A^E \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \right] \\ &= \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \int_A^E \frac{nC_V(T)}{T} dT \end{aligned} \quad (73)$$

ここでは、マクスウェルの関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を用いた。A と E は同じ温度だから上式の第 2 項は 0 である。よって、

$$S_E - S_A = \int_{V_A}^{V_E} \frac{nR}{V - nb} dV = nR \ln \left(\frac{V_E - nb}{V_A - nb} \right) \quad (74)$$

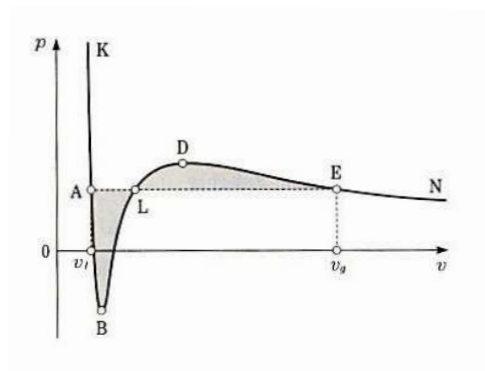


図 2 マクスウェルの等面積則

^{*21} これについては、この事実さえ知っていれば良いような気がする。理由が気になる人のみ証明を見てください。そうでない人は読み飛ばしてもらっても構わない。

同様にして、

$$\begin{aligned}
 U_E - U_A &= \int_A^E dU = \int_A^E \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \right] \\
 &= \int_{V_A}^{V_E} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + \int_A^E nC_V(T) dT \\
 &= \int_{V_A}^{V_E} \frac{n^2 a}{V^2} dV = n^2 a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_E} \right)
 \end{aligned} \tag{75}$$

ここでは、 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ を用いた^{*22}。

式 (74)(75) より、

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) = - \left(nRT \ln \left(\frac{V_E - nb}{V_A - nb} \right) + n^2 a \left(\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right) \right) \tag{76}$$

ここで、経路 ABLDE を L_1 とすると、

$$\begin{aligned}
 \int_{L_1} p dV &= \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV \\
 &= nRT \ln \left(\frac{V_E - nb}{V_A - nb} \right) + n^2 a \left(\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right)
 \end{aligned} \tag{77}$$

よって、

$$\int_{L_1} p dV = p(V_E - V_A) \tag{78}$$

が成立する。

左辺は曲線 L_1 と V 軸によって囲まれる部分の面積に相当し、右辺は点 A、E を通り p 軸に平行な直線と線分 AE、 V 軸によって囲まれる長方形の面積に等しい。すなわち、面積 ALBA と面積 LDEL は等しくなる。

[証明終]

^{*22} $G = U - TS + pV$ より $(\partial G/\partial V)_T = (\partial U/\partial V)_T - T(\partial S/\partial V)_T + p$ であり、A → E では結局 G は変化しないから $(\partial G/\partial V)_T = 0$ となる。よって、 $(\partial U/\partial V)_T - T(\partial S/\partial V)_T + p = 0$ である。したがって $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ (先ほどのマクスウェルの関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を用いた。)

付録 A 数学的補足

A.1 偏微分 全微分

ある変数のみに着目し、ほかの変数を定数と見なして微分することを 偏微分 という。偏微分は通常の微分と同じように、

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \quad (79)$$

が成立する。

ある 2 変数関数 $z = z(x, y)$ について、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (80)$$

なる dz を z の全微分 という。

ここで、 z が一定 ($dz = 0$) のとき、式 (80) にて dy で割り算をすると、

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (81)$$

となり、これに式 (79) を適用すると、式 (81) は、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (82)$$

となる。これを鎖則という。

A.2 ルジャンドル変換

ルジャンドル変換とは、関数 $f(x, y, \dots)$ から適当な変数の関数 $g(p, y, \dots)$ を構築し、逆に $g(p, y, \dots)$ さえ知っていれば $f(x, y, \dots)$ が完全に再現されるような変換のことである。^{*23}

定義：多変数関数 $f(x, y, \dots)$ の変数 x を変数 p でルジャンドル変換した関数を $g(p, y, \dots)$ とすると、ルジャンドル変換の定義は次式で与えられる。

$$g(p, y, \dots) \equiv f(x, y, \dots) - xp \quad \left(\text{ただし } \frac{\partial f(x, y, \dots)}{\partial x} = p\right) \quad (83)$$

ここで、 g の p をさらに x でルジャンドル変換してみる。 $\partial g / \partial p = -x$ である。新しい関数を $h(x, y, \dots)$ とすると、このルジャンドル変換は、

$$h(x, y, \dots) = g(p, y, \dots) - x(-p) = g + px = f \quad (84)$$

このようにルジャンドル変換した関数をもう一度ルジャンドル変換をすると元に戻る。したがって、 f と g はお互いにどちらか一方がわかれば、必ずもう一方も完全に再現できるということがわかった。

^{*23} ここでの議論はかなり大雑把なものになっています。こんな雑な議論では納得がいかないという人はぜひ参考文献 [1] を参照していただきたい。

ここで、内部エネルギー $U(S, V, n)$ を V についてルジャンドル変換してみる。 $dU = SdT - pdV + \mu dn$ より、 $(\partial U/\partial V)_{S,n} = -p$ となる。新しい関数を $H(S, p, n)$ とすると、

$$H(S, p, n) = U(S, V, n) - V(-p) = U + pV \quad (85)$$

この H をエンタルピーという。

また、 U を S についてルジャンドル変換すると、 $(\partial U/\partial S)_{V,n} = T$ より、新しい関数を $F(T, V, n)$ とすると、

$$F(T, V, n) = U - TS \quad (86)$$

この F をヘルムホルツの自由エネルギーという。

さらに、 F を V についてルジャンドル変換すると、 $(\partial F/\partial V)_{T,n} = -p$ より、新しい関数を $G(T, p, n)$ とすると、

$$G(T, p, n) = F + pV = U - TS + pV = H - TS \quad (87)$$

この G をギブズの自由エネルギーという。

参考文献

- [1] 清水明 『熱力学の基礎』 (東京大学出版会)
- [2] 久保亮五 編 『大学演習 熱学・統計力学』 (裳華房)

おしまい

・・・ここまで読んでくださってありがとうございました.