

熱力学 まとめ (熱力学講義ノート)

戸田 昭彦 (広島大学 総合科学部, 大学院先進理工系科学研究科)

熱力学は温度が関与する巨視的な現象を対象とする。巨視的な現象とは、膨大な数(例えば1モル)の分子・原子や、電磁波・光などの輻射の集団が起こす現象である。

熱力学の法則により、自然界における変化の向き、最終的な安定状態が決まる。物質の状態変化や化学反応、電磁波の輻射が関与する全ての現象・分野の基礎となることで、巨視的な系である地球環境あるいは宇宙も適用対象となり、高い普遍性を有する。

熱力学の法則は、分子・原子や輻射の集団の統計的振る舞いによって巨視的な現象が引き起こされることを前提とはしていない。「温かさの異なる2物体を接触させると、必ず一方向に変化が生じ、最終的には2物体とも一樣な温かさの状態に至る」という、私たちの普段の経験に基づく。さらには、全体としてはどのようにしても元に戻すことができない不可逆過程が存在することを認める。その上で、実験により確認された熱の仕事等量や内部エネルギーを加えたエネルギー保存則の下、論理的に整理することで、熱力学の諸法則が得られる。巨視的な現象が必ず従うべき、これら諸法則から成る学問体系が応用にも活かされている。

そのような立場から、上記日常経験に基づく最小限の前提による伝統的な手法に沿った解説を詳細に進める。

第1章 熱平衡と温度

熱平衡, 熱力学第0法則, 力学平衡, 温度, 理想気体, ボイルーシャルルの法則, 絶対温度, 状態量, 状態方程式, 圧縮率

第2章 熱力学第1法則と第2法則

仕事, 熱, 熱の仕事当量, 内部エネルギー, 熱力学第1法則, 熱力学第2法則, クラウジウスの原理, トムソンの原理, 熱機関, サイクル, 熱源, 可逆・不可逆過程, 永久機関の不可能性

第3章 可逆過程1(具体的な可逆操作, 理想気体の可逆熱機関)

可逆過程とは、昇降温時の熱容量, 断熱変化, 理想気体の性質, 可逆熱機関としての理想気体のカルノーサイクルとスターリングサイクル

第4章 可逆過程2(一般の過程, エントロピーの導入)

カルノーの定理1, 熱力学温度, クラウジウスの定理1, エントロピーの定義, 理想気体のエントロピー

第5章 不可逆過程(エントロピー増大の原理)

カルノーの定理2, クラウジウスの定理2, エントロピー増大の原理, 理想気体の断熱自由膨張

第6章 熱力学第3法則

熱力学第3法則, 絶対零度の到達不可能性

第7章 可能な変化と熱力学関数

最大仕事の原理, エンタルピー, ヘルムホルツ自由エネルギー, ギブズ自由エネルギー, ギブズーヘルムホルツの式, マクスウェルの関係式, 熱力学的状態方程式

第8章 熱力学的平衡条件と熱力学不等式

熱力学的平衡条件, 熱容量, 圧縮率

第9章 粒子数が変化する系

化学ポテンシャル, ギブズーデュエムの関係式, 部分系間の熱力学的平衡条件

第10章 相平衡

1次相転移, 連続転移, 相図, 2相共存, クラペイロンークラウジウスの式, ル・シャトリエの法則(平衡移動の法則), ギブズの相律, 過冷却・過加熱

第11章 化学平衡

理想気体の混合のエントロピー, 化学平衡の法則(質量作用の法則), 反応熱, ル・シャトリエの法則

第1章 熱平衡と温度

熱力学では、安定な平衡下で定まる状態量についての変化前後の関係を対象とする。本章では、その基礎となる熱平衡、温度、状態量、状態方程式を導入する。また、熱力学第0法則を示す。

本資料全体で前提とする日常経験:「温かさの異なる2物体を熱接触させると、必ず一方向に変化が生じ、最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る。」

熱平衡

温度が関与する巨視的な現象を対象とする熱力学で基本となるのが、「熱平衡状態」と呼ばれる安定状態である。熱力学的な平衡(熱平衡, 力学平衡, 化学平衡・相平衡)の一つである。

熱平衡状態とは、

熱接触している2つの物体間に温冷に関する巨視的变化が起こらなくなった状態。

熱接触とは、

温冷に関する巨視的变化を引き起こす伝熱(加熱や冷却)が可能となる接触。

熱力学第0法則: 2物体間の熱平衡について以下のような論理的推移律の成立を前提とする。

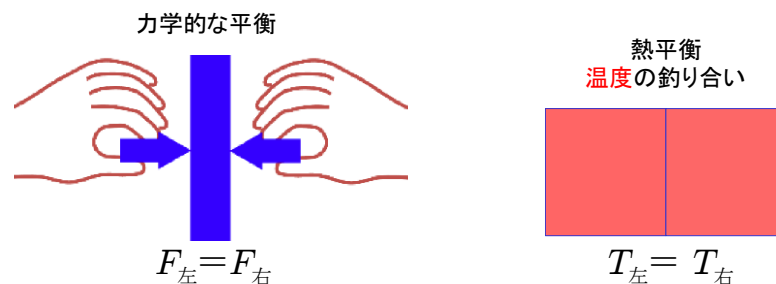
「熱接触している2つの物体AとCが熱平衡にあり、同じくBとCが熱平衡にあるとき、AとBも熱平衡にある。」(参考0参照)

温度: 物体の温かさ、冷たさの指標

温かさ、冷たさとは、皮膚および粘膜での伝熱に対する我々の直接的な感覚(温覚, 冷覚)である。膨大な数の分子・原子の「熱運動」の指標でもある。

熱接触して平衡にある物体同士でつり合い、等しい値となる物理量として定義される。

力学的な平衡(力学平衡)は力(圧力)という物理量の釣り合いとして表される。同様に考えると、熱接触している2物体が熱平衡にあるとき、釣り合いを表す何らかの物理量を共有しているであろう。熱力学第0法則では、物体Cが温度計の役割を果たし、熱的な釣り合いを表す物理量として温度が定義される(参考0参照)。



(参考) 動画, 赤外線映像

温度の高低: 熱接触により生じる一方向の変化で、冷えていく側が高温, 温かくなる側が低温, と定める。(初期の摂氏 $^{\circ}\text{C}$ では逆向きに定義されていた!)

温度の単位:

セルシウス温度, 摂氏($t/^{\circ}\text{C}$): 1気圧下での氷の融点を 0°C , 水の沸点を 100°C とし, その間を等分する温度目盛りである。特定の2つの状態で起こる水の相変化を用いており, 根拠のある決め方である。

(参考) 他の温度単位は? 華氏($^{\circ}\text{F}$): $t_{\text{F}}/^{\circ}\text{F} = (9/5)t/^{\circ}\text{C} + 32$ (例) $32^{\circ}\text{F} = 0^{\circ}\text{C}$, $100^{\circ}\text{F} \cong 37.8^{\circ}\text{C}$

温度目盛の刻み方：0°Cと100°Cの間を等分に刻む方法

経験的(便宜的)温度目盛：液体や気体の熱膨張・収縮に伴う変化を等分に刻む。

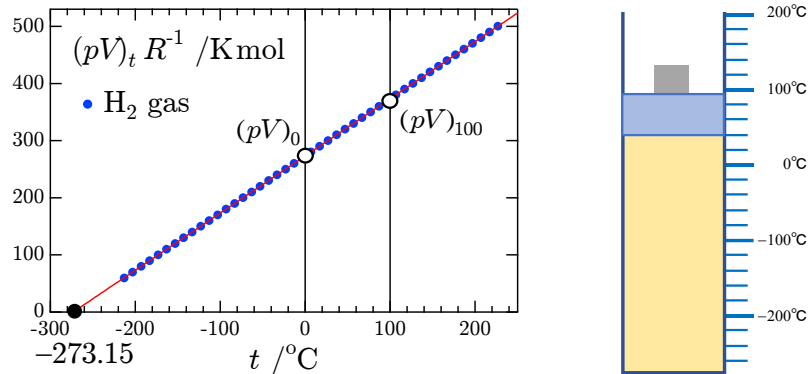
理想気体の温度目盛(ボイルの法則)：積 pV が温度 t の指標(関数)となる。 $(pV)_t$

気体分子の熱運動の激しさが温度一定である限り変化しないとき、

体積 \searrow \Rightarrow 壁への気体分子の衝突回数 \nearrow \Rightarrow 圧力(圧縮に対する反発力) \nearrow

圧力 p が体積 V に反比例する： $p \propto 1/V$ (身近な例) 自転車の空気入れ

$$\frac{t / ^\circ\text{C}}{100 / ^\circ\text{C}} = \frac{(pV)_t - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \xrightarrow{\text{実測で}} (pV)_t = (pV)_0 \frac{t + 273.15}{273.15} \rightarrow \frac{(pV)_t}{t + 273.15} = \frac{(pV)_0}{273.15}$$



等分に刻んでいるので、上図は当然直線関係になる。ある特定の温度 -273.15°C で、 $(pV)_t = 0$ となることから、この温度が理想気体の状態に関する下限温度となる。

絶対温度(K ケルビン)： $T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15$

熱力学温度ともいう(P.18 参照)。

以前の定義：水の三重点(P.57 参照)=(0.01°C , 611.73 Pa)の温度を 273.16 K としていた。

現在(2019年5月20日から)の定義： $k_B = 1.380649 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$ とボルツマン定数の値を定め、熱エネルギーを $k_B T/\text{J}$ 単位で表したときの温度を T/K とする(参考1G 参照)。

アボガドロ定数も $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ と定められている。

ボイルーシャルルの法則：
$$\frac{(pV)_T}{T/\text{K}} = \frac{(pV)_{273.15}}{273.15} = nR$$

$pV = nRT (= nN_A k_B T)$ ただし、気体の物質 n 、気体定数 $R = N_A k_B \cong 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

この法則に厳密に従う気体を理想気体と呼ぶ。

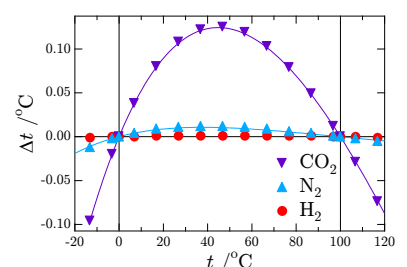
気体の種類によらず、十分に高温でかつ密度の希薄な低圧極限で成り立つ。

ボイルーシャルルの法則に従い、熱エネルギー $k_B T$ に直接比例する理想気体(低圧極限の気体)の温度目盛 $(pV)_T$ によって、温度を絶対測定することができる。このような温度計を1次温度計と呼ぶ(参考1G 参照)。実際の気体温度計では、ヘリウム He や水素 H_2 などを用い、理想気体からのズレの補正を行い、絶対温度を決定する(参考1 参照)。

(参考) 気体ごとの温度目盛りの刻み幅の違いは、どの程度か？

右図は H_2 , N_2 , CO_2 気体温度目盛りの理想気体温度目盛りからのズレを示す(1気圧下)。右図の刻み方では、氷の融点と水の沸点を共通の温度基準としているので、 0°C と 100°C で差は生じない。

(参考) R を一般気体定数と呼ぶ分野(気象学)もある。



状態量(状態変数)

熱力学的な平衡状態で、ある一つの決まった値をもつ物理量のことを「状態量」あるいは「状態変数」と呼ぶ。例えば、圧力 p 、体積 V 、温度 T 、物質量 n (粒子数 N)は状態量である。

熱力学では、平衡下で定まる状態量についての変化前後の関係を対象とする。

状態変数のさらなる分類として、

示量変数：系の分量に比例する。例 $V, n (N)$

示強変数：系の分量によらない。例 p, T

のように区別する。

状態変数の組 (x, y) で状態が特定されているとき、状態量 $f(x, y)$ としては、下図のように経度と緯度を x - y 軸、高度を z 軸とする、洞窟や崖のない、なだらかな地形図を思い浮かべればよい。

状態量 $f(x, y)$ の満たすべき性質として、

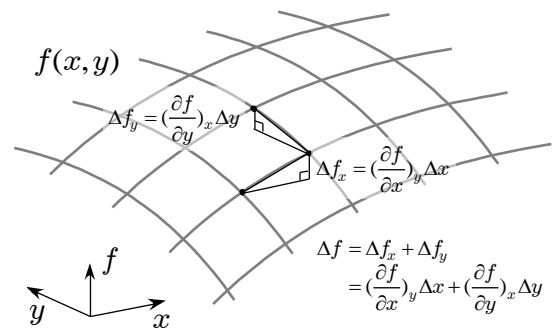
$$\Delta f_{A \rightarrow B} = \int_A^B df = f_B - f_A \quad \text{経路に依らない。}$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{全微分可能。}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y \quad \text{順序に依らず}$$

結果は同じ

参考2, P.36 マクスウェルの関係式 参照



$$\text{ただし, } \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

状態方程式

平衡状態における温度を含む状態量間の関係式。

一般には、 $f(p, V, T, n) = 0$ や $T = T(p, V, n)$ のような形式。

例1) 理想気体の状態方程式: $pV = nRT$

例2) ファン・デル・ワールスの状態方程式: $\left[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - bn) = nRT$

他の例は(参考3), (参考4), (参考5), (参考6)を参照

上記の状態方程式に従う流体(気体, 液体)では、物質量 n が一定のとき、2つの状態変数によって、その状態が特定される。

例えば p と V を決めると、状態方程式から T が自動的に決まる。

状態方程式を用いると、物質の性質を表す係数の計算ができるようになる。

$$\text{例) 等温圧縮率 } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \text{体膨張率 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

κ_T は常に正。平衡状態にある物体を加圧すると必ず収縮する(P.43 参照)。

加圧され膨張する物体は安定に存在できない(力の釣り合う平衡状態に達することがない)。

α は通常正。昇温すると熱膨張する。ただし例えば、大気圧下で $0 \sim 4^\circ\text{C}$ の水では負となる。

$$\text{理想気体では? : } \kappa_T = \frac{1}{p}, \quad \alpha = \frac{1}{T}$$

第2章 熱力学第1法則と第2法則

エネルギー保存則としての「第1法則」と、巨視的変化の不可逆性に関する基準を与える「第2法則」の一般形を示す。

仕事 W

巨視的に向きと大きさが制御された操作によるエネルギー移動を指す。

仕事(エネルギー)の単位: ジュール J

熱(の出入り), 伝熱 Q

熱平衡が崩れて温度差が生じたとき, 伝熱(加熱, 冷却)が生じることで, 双方の温度が変化する。

熱の出入りの3形態: 伝導, 放射(輻射), 対流

熱量の測定・単位

熱量は加熱による物体の温度上昇の度合いによって測られる。⇒ 熱容量の項 参照

カロリー(cal): 大気圧下で水 1 グラムの温度を 1°C 上げるときの加熱量を基準とする単位。

熱の仕事当量

仕事と熱は, 互いに変換可能である。

例) 仕事⇒発熱: 仕事による摩擦熱の発生(による温度上昇) (ランフォード) (参考動画)

加熱⇒仕事: 加熱時の気体の膨張による仕事 (マイヤー) (参考動画)

仕事⇔熱: 気体の圧縮・膨張時の仕事と発熱・吸熱, その他の精密測定 (ジュール)

単位についても $1 \text{ cal}_{15} = 4.1855 \text{ J}$ と換算される。以下では単位をジュール J で統一する。

(calの定義は複数ある。cal₁₅はそのうちのひとつ。1 cal₁₅は $14.5 - 15.5^{\circ}\text{C}$ の変化に要する加熱量)

加熱により温度上昇せず仕事のみを行う場合もある。 (参考動画) 等温下の除荷に伴う仕事

温度変化の有無により, 顕熱, 潜熱(後述の相転移時も含む)と区別される。

以上より, 熱の出入り, 伝熱(加熱, 冷却)によってもエネルギーが移動する。

伝熱とは

温覚, 冷覚が生じたときのエネルギー移動を原意とする。

熱伝導や熱輻射では, 微視的レベルでのエネルギー移動が直接的に生じる。

作業物体を構成する膨大な数の分子・原子の向きと大きさがでたらめな熱運動が関与する。

熱対流による伝熱でも, 熱接触面における最終的な伝熱は熱伝導や熱輻射による。

内部エネルギー U

物体内に蓄えられているエネルギーであり, 状態量(示量変数)となる。

物体を構成している膨大な数の分子・原子のもつエネルギーの総和。

加熱や圧縮されることで, 熱運動が活発になり, 温度が上がる。

熱力学第1法則: $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

内部エネルギーの増加量 = 外部からの加熱量 + 外部からの仕事量。

熱の出入り, 内部エネルギーの増減も含めたエネルギー保存則である。

第1種永久機関(無からエネルギーを作り出すことのできる機関)の否定を意味する。

通常, 記号 Q と W は内部エネルギーが増える方向を正とする。

Q と W は状態変化時のエネルギー移動量であり, 熱や仕事自体を表す何らかの状態量の変化には相当しない。すなわち, 合計して同一の状態量変化 ΔU が生じたとしても, 個別の Q と W は経路によって異なる。

微小変化は $dU = q + w$ と表す。一般の教科書では $dU = d'Q + d'W$ と表記されることが多いが、 $d'Q, d'W$ などの表記法は状態量変化に相当する左辺の全微分 dU と混同されやすいので、このように表す。意味は同じである。

熱力学第2法則

「ある種の巨視的な変化は不可逆である。」

- ・ 熱力学第1法則(エネルギー保存則)に反しない全ての変化が自然界で起こりうるとは限らない。(起こらない例 低温物体から高温物体への自発的な伝熱)
- ・ 起こりうる変化の基準を与えるのが、熱力学第2法則である。
- ・ 全ての不可逆過程は、非平衡状態から平衡状態へと向かう変化であり、互いに等価な関係にある諸原理により表現され、変化する向きが指標がエントロピーの値により各状態に付される。(後述)

クラウジウスの原理:

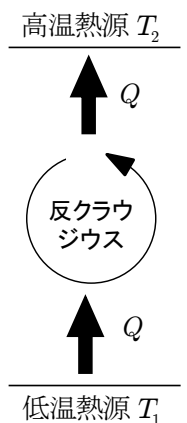
「低温物体から高温物体に熱を移し、他に何の変化も残さない過程は実現できない。」

ここで過程とは、全系における平衡状態間の遷移を指す。例えば、異なる温度で平衡状態にある2物体が、互いに接触しないことで保たれている全系の平衡状態から、熱接触可能な状態に置かれたときに生じる変化が伝熱過程である。

他に何の変化も残さない、自然で自発的な伝熱過程は、加熱する側を高温、加熱される側を低温として、一方向に不可逆的に進み、熱接触したままであれば最終的に温度の等しい熱平衡状態に至る。熱平衡に至る前に熱接触を断つとき、温度の高低は保たれており、伝熱の向きが逆転することはない。

低温物体から高温物体への熱の移動を強制的に起こすためには、他に残る変化として、外からの仕事が必要となる。

例) 冷蔵庫やエアコン このような装置はヒートポンプと呼ばれる。



熱と仕事との変換を継続的に行える装置を熱機関と呼ぶ。熱機関に関する用語の定義として、

熱機関: サイクルにより熱を継続的に仕事に変換できる装置。(例)

サイクル: 作業物体が、仕事や熱源との熱の出入りなど、一連の状態変化を辿った後に、元と全く同じ状態に再び戻る過程のこと。

熱源(熱浴): 温度不変のまま熱を供給・吸収できる物体。熱容量無限大の物体。

熱機関での記号に関する約束: 原則、記号 Q_1, Q_2, W は正の量を表す。

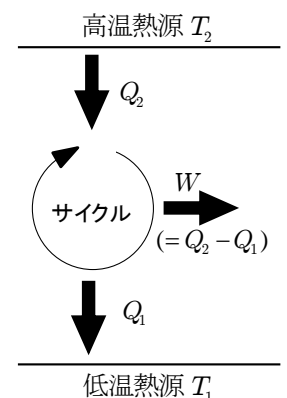
2つの熱源と伝熱し仕事を行う熱機関では、加熱量 Q_2 、外への仕事量 W 、排熱量 Q_1 に対し、1サイクル前後の変化に関する第1法則は以下となる。

$$\Delta U = (Q_2 - Q_1) - W = 0$$

熱機関の $W > 0$ は内部エネルギーが減少する向きとなる。

熱機関の効率 η : 供給された熱と外にした仕事との比。右図の熱機関では、

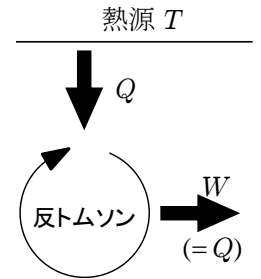
$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$



トムソンの原理:

「熱源から受けとる熱と等量の仕事をし、他に何の変化も残さない過程は実現できない。」

熱を全て仕事に変換して元の状態に戻り、他に何の変化も残さない「熱→仕事」サイクルのような、加熱のみによる熱機関は実現不可能であり、他に残る変化として排熱が必要とされる。すなわち、サイクルにより熱を継続的に仕事に変えるためには、2つ以上の熱源との間の加熱と排熱とが必要となる。



第2種永久機関 (効率=1となる熱機関) の否定を意味する。

他に何の変化も残さない、熱-仕事間の変換過程の向きは、仕事→熱であり、仕事による摩擦熱の発生(「仕事→熱」サイクル)は一方向に不可逆的に起こる。(参考動画)

クラウジウスの原理 ⇔ トムソンの原理

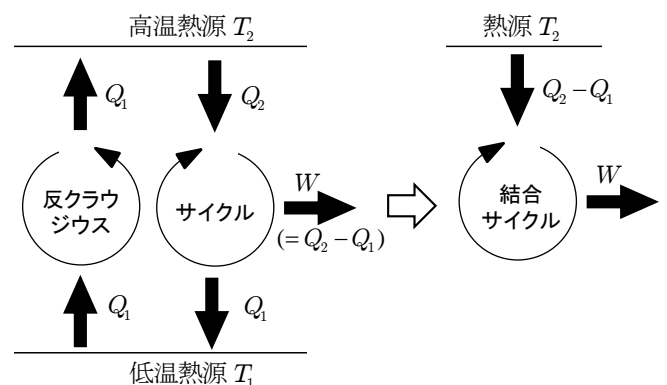
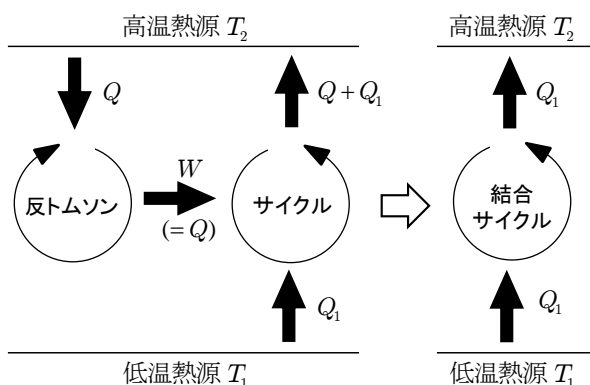
クラウジウスの原理が成り立つことは日常経験からも明らかであろう。

トムソンの原理については自明ではないかも知れないからこそ、第2種永久機関の開発が試み続けられて来たのであろう。

結合サイクルを用いた対偶による証明により、これら二つの原理が等価であることが示される。

対偶による証明では、一方の原理で不可能とされる過程が可能であると仮定すると、他方の原理で不可能とされる過程も可能となってしまうことを示す。

つまり、温度差伝熱の向きを認めるのであれば、第2種永久機関の可能性は否定される。



クラウジウスの原理 → トムソンの原理

「熱→仕事サイクルが可能であれば、逆向きの熱の移動も可能となる」ことを示す結合サイクル。

トムソンの原理 → クラウジウスの原理

「逆向きの熱の移動が可能であれば、熱→仕事サイクルも可能となる」ことを示す結合サイクル。

補) 上両図の関係は? : 当然のことではあるが、上図で各原理に反するサイクルの隣に置かれた一般のサイクルを各図の白矢印(⇒)の右側で逆方向に回すことで、対偶関係を表す両図が互いに置き換わる。つまり、この一般のサイクルが可逆であるとき、一方の作図の関係から他方の作図の関係も得られる。

可逆、不可逆な過程、サイクルとは？（詳細は参考9G参照）

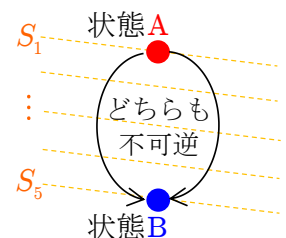
不可逆過程は第2法則により規定され、一方向変化の経験則に基づくクラウジウスの原理や、トムソンの原理のような等価な原理として表現される。

「温度差下の伝熱」に加え、「仕事→熱」サイクルも摩擦力により圧力差が生じたときの力学操作と捉えると、これらの不可逆過程は、熱平衡や力学平衡などの熱力学的な平衡にはない非平衡な状態から、最終的な平衡状態へと至る変化として捉え直される。そこで、平衡状態へと向かう変化として不可逆過程を再定義することもできる(第8章P.38参照)。このとき、可逆過程は熱力学的な平衡下における変化として規定される。

順行が可能な過程の不可逆性については、逆行できないことに加え、第2法則の両原理の表現「・・・他に何の変化も残さない過程は実現できない」によって、より強く規定されており、関与する系全体の状態について、日常経験に直接基づくわけではないが、如何なる経路を辿っても完全には元に戻せない過程として定義されている。すなわち右図のように、逆行不可能ではあるが他の経路では元に戻せるような操作は存在しないことが第2法則の前提となる。そこで、対象とされる系全体としての状態変化については、その可逆・不可逆性は辿る経路に依らず、順行が可能な経路について、逆行できない不可逆変化は如何なる経路でも完全には元に戻せず何らかの変化が何処かに残る過程となる。一方で、何らかの操作により完全に元に戻すことができる変化は、逆行もできる可逆過程となる。なお、クラウジウスの原理やトムソンの原理で示された不可逆変化では、熱源に残る熱が元に戻せない変化であることから、伝熱先となる熱源も可逆・不可逆性判別の対象となる系全体に含まれる。

元に戻せない	元に戻せる
第2法則の不可逆過程	可逆過程
逆行不可能	逆行可能

このように、ある種の巨視的变化が可逆・不可逆であること、その可逆・不可逆性が経路に依らないことを認めれば、その自然な帰結として、不可逆変化の向きを定める指標 S が連続的に変化する状態量として、右図のように全系の各状態に付されることになる。さらには、この状態量は残された熱と関係付けられる。そのような指標の役割を果たす状態量が、今後第5章にかけて新たに定義され、エントロピーと呼ばれることになる。



補) 熱機関サイクルについては、1サイクル後に仕事と熱の出入りが生じる過程として捉えることができる。仕事と熱により移動したエネルギーは、可逆サイクルでは逆行により元に戻すことができ、不可逆サイクルでは如何なる経路を辿っても元には戻せない。例えば前項2番目の図の全ての操作を逆向きにすると、下記P.26の図のように、逆行できない温度差下の伝熱をヒートポンプで元に戻そうとする操作の図となるが、この結合操作には逆行できない「仕事→熱」サイクルによる変化が残り、この経路でも完全には元に戻すことができないことが分かる。1番目の図も同様である。

なお、例えば前項1番目の結合サイクルは、矢印左側のような伝熱以外の操作を経路途中で行っており、自発的な逆向きの伝熱そのものを表す図ではないが、結果として残る熱エネルギーの移動がクラウジウスの原理の表現を否定する操作に該当している。クラウジウスの原理で不可能とされる状態間変化を表す経路の一つが「自発的な逆向きの伝熱」となる。「仕事→熱」サイクルの不可逆性に関する2番目の結合サイクルも同様であり、トムソンの原理で不可能とされる状態間変化を表す経路の一つが「熱→仕事」サイクルとなる。

補) 温度の高低の定義との関係については？:

「温度差下の伝熱」に関するクラウジウスの原理の表現は温度の高低を用いているが、温度の高低の定義には第1章で示したような任意性がある。後記カルノーの定理によってクラウジウスの原理の表現と一致する向き(即ち絶対温度の定義と同じ向き)に、熱力学的な根拠のある温度目盛りとして熱力学温度を定義することができる。

一方、トムソンの原理の表現は熱源温度の高低の定義には影響されない。

補) 作業物体が元の状態に戻る各サイクルの操作を具体的に構成すると？:

「仕事→熱」不可逆サイクル: 摩擦力による圧力差が生じている中で、熱源と接触しながら等温圧縮と等温膨張を行う(仕事→摩擦熱排熱の)サイクル。

「温度差伝熱」不可逆サイクル: 等積下の温度差伝熱を温度の異なる2つの熱源と順次交互に行う不可逆サイクル

「等温伝熱」可逆サイクル: 可逆な等温膨張と等温圧縮を2つの等温熱源と順次交互に行う可逆サイクル

補) 熱機関の逆行程を行うヒートポンプの効率は? : 成績係数(coefficient of performance, COP)とよばれ、暖房COP = Q_2/W , 冷房COP = Q_1/W などと定義される。暖房COP = $1 + Q_1/W > 1$ であり、暖房用ヒートポンプの加熱量は、仕事による摩擦熱量($Q = W$, 単なるヒーター)を必ず上回る。

補) 電子レンジによる操作は? : 水分子を強制的に回転させる電磁波(マイクロ波)のエネルギーが相互作用により隣接分子・原子に伝わることで、水分を含む物体全体が加熱される操作である。仕事による摩擦熱発生や電流によるジュール熱発生と同様な発熱のみの不可逆操作と捉えられる。

第3章 可逆過程1(具体的な可逆操作, 理想気体の可逆熱機関)

可逆過程について, 仕事や伝熱の具体的な例を示すことで, 昇降温時の熱容量を定義し, 理想気体の等温変化, 断熱変化についてまとめる。また, 可逆な熱機関として, 理想気体のカルノーサイクルとスターリングサイクルの具体例を示す。

可逆過程とは:

第2法則で規定される不可逆変化を含まない過程。

クラウジウスの原理: 熱平衡が保たれたまま, 温度差なしで行われる可逆伝熱。

トムソンの原理: 力学平衡が保たれたまま, 圧力差(摩擦)なしで行われる可逆仕事。

全体の平衡状態が保たれながら行われることで, 無限にゆっくりと進む仮想的過程。

準静的過程ともいう。ただし, 準静的過程には2つの異なる立場からの定義が存在する。混乱を避けるため, この用語は以下では用いない。詳細は参考9Gを参照のこと。

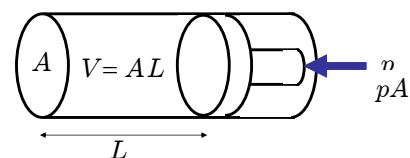
各作業物体は状態方程式で表される曲面上(平衡状態)を辿りながら進むことになる。

可逆仕事の例:

気体の場合, $w_r = -pdV$

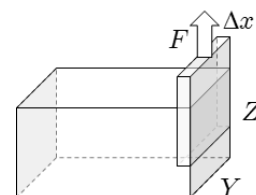
$$\because w_r = -F\Delta L = -(pA)\Delta L = -p(A\Delta L) = -pdV$$

その他の仕事の例は, 参考3を参照。



(参考動画) 等圧下の仕事(無限小温度変化), 等温下の伝熱(無限小圧力変化)

補) 圧力は等方的なので仕事は体積変化の向きに依らない。例えば右図のように, 微小有限幅 Δx の薄板を引き抜く可逆操作では, 底面 $Y\Delta x$ に加わる圧力 p が仕事を行う。この仕事は上記同様に, $w_r = -FZ = -(pY\Delta x)Z = -p(A\Delta x) = -pdV$ と表される。



熱容量 C 単位: $J K^{-1}$

単位温度上昇に必要とされる加熱量(蓄熱量)。

q だけ加熱(冷却)することで dT だけ温度変化したとき, その比例係数: $q = CdT$ 。

比熱 c : 単位質量あるいは1モル当りの熱容量。比熱容量。単位: $J K^{-1}g^{-1}$, $J K^{-1}mol^{-1}$

常に正となる。熱平衡状態にある物体の昇温には加熱が必要とされる。加熱されて降温する物体は熱平衡に達することができず, 平衡状態として安定には存在できない。(P.41, 参考17A 参照)

温度変化時の状況により, 定積熱容量, 定圧熱容量などの区別がある。(次項)

伝熱と仕事との関係は, 第1法則(エネルギー保存則)の下, $q = dU - w$ と表される。仕事可逆である場合に限り, 伝熱の可逆性(温度差のあるなし)に依らず, $q(=q_r) = CdT = dU - w_r$ の関係が成り立つ。摩擦を伴う不可逆な仕事では, 一部が摩擦熱として物体の温度上昇に寄与する。例えば摩擦のみを行う仕事 w を体積が固定された容器壁に対して行うとき, C_V を物体の定積熱容量として, 容器内の物体について, $q < q + w = dU = C_V dT$ となる。

温度の異なる2物体 ($T_1 < T_2$) が熱接触した後に達する平衡温度を T_e とするとき, (可逆仕事の下) 熱容量が変化しなければ, 伝熱量 Q との関係は以下のように表される。

$$|Q| = C_1(T_e - T_1) = C_2(T_2 - T_e)$$

(補) 固体や液体の熱容量については, 定圧熱容量と定積熱容量の差は小さく, 教科書などの表では, 通常, 大気圧下における定圧熱容量(比熱)の測定値のみが示されている。

2つの熱容量

定積熱容量: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 定圧熱容量: $C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \geq C_V$

証明) $dU = q_r + w_r = q_r - pdV$ から, $q_r = dU + pdV$

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ を用いると, $q_r = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV$

上式より, 定積過程 ($dV = 0$) では, $q_r = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ なので, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

一方, $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$ の関係を用いると, 定圧過程 ($dp = 0$) では,

$q_r = \{C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\}dT$ この関係から上記の C_p の表式が得られる。

一般に $C_p \geq C_V$ となることは P.45 参照

理想気体の性質: $\left\{ \begin{array}{l} pV = nRT \text{ 状態方程式} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \end{array} \right.$ 状態方程式から導出される (P.37 参照)。

温度が一定でありさえすれば, 内部エネルギーの体積依存性はないことを意味する。∴ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT$

また, $0 = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} C_V$ から, $C_V(T)$ となる。

分子間相互作用のない単原子理想気体では, 内部エネルギーは運動エネルギーのみで決まり, C_V は定数となる (参考4 参照)。

これらの性質により, 理想気体では以下のマイヤーの関係式が成り立つ。

$$C_p - C_V = (0 + p)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p \frac{nR}{p} = nR > 0$$

断熱変化: 熱接触を絶った条件下での変化のこと。

断熱変化では, 内部エネルギーの増減は力学的仕事のみによる。 $q_r = 0 \Rightarrow dU = w_r$

熱接触なしで外部に仕事をすると, 内部エネルギーが減少する。このとき通常は温度が下がる。

ただし, 例外もある。(昇温により熱収縮する物体では, 温度は逆に上がる。 P.45 参照)

理想気体の可逆断熱変化:

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma \quad TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} \quad Tp^{1/\gamma-1} = T_0p_0^{1/\gamma-1}$$

$\gamma \equiv C_p/C_V > 1$ 例) 単原子理想気体では $\gamma = 5/3$ (定数) (参考4 参照)

証明) $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = q - pdV$, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, $q = 0$ から,

$$dU = C_V dT = -pdV \Rightarrow C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\gamma \text{ が定数であれば } \Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -(\gamma - 1) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \Rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1}$$

さらに $pV = nRT$ から, $pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$, $Tp^{1/\gamma-1} = T_0p_0^{1/\gamma-1}$

単に $C_V(T)$ のとき,

$$\Rightarrow C_V(T) \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT = -nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

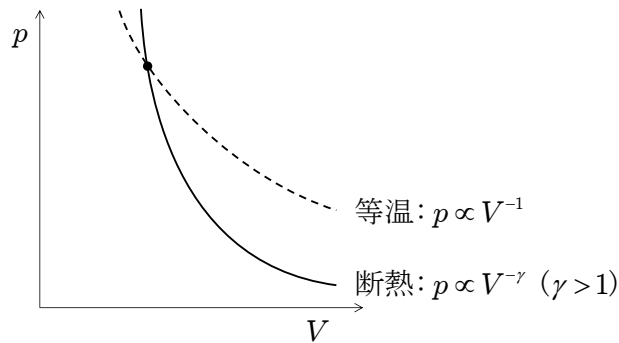
参考4の単原子理想気体のように C_V が定数となる気体を完全気体, 分子内振動の量子効果により $C_V(T)$ となる気体を半完全気体として区別することもある。

理想気体の等温変化と断熱変化のまとめ:

可逆等温変化: $pV = nRT = (\text{一定}) \Rightarrow p \propto V^{-1}$

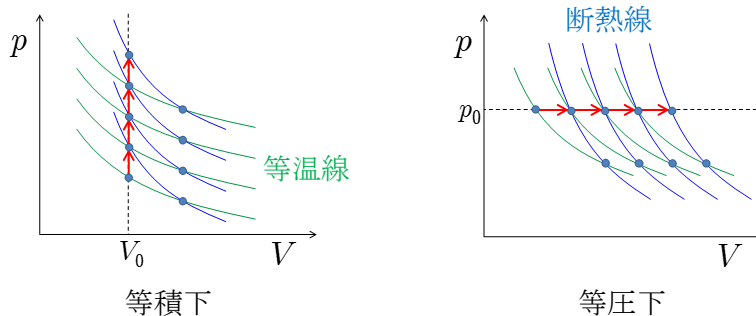
可逆断熱変化: $pV^\gamma = (\text{一定}) \Rightarrow p \propto V^{-\gamma} (\gamma > 1)$

理想気体は減圧・加圧により膨張・収縮するバネに相当し、そのバネ定数は絶対温度に比例して変化する。変形時の仕事に要するエネルギーの移動は、等温変化では熱源との熱の出入り ($w_r + q_r = dU = C_V dT = 0, \therefore w_r = -q_r$) により、断熱変化 ($q_r = 0$) では気体の内部エネルギー変化 (温度変化) ($w_r = dU = C_V dT$) により、なされる。



(補) 熱容量について

可逆な伝熱は温度差(温度変化)なしの等温伝熱を前提としている。可逆過程としての昇温を伴う加熱は、例えば、等温膨張時に温度差・温度変化のない加熱を行い、断熱圧縮時に昇温を行う複合過程を考え、これらを可逆な無限小変化として無限回重ねて行うことで可能となる(下図、参考9C 参照)。このとき熱容量Cは、等温過程における伝熱量 q_r と、直後の断熱過程における温度変化 dT とを関連付ける係数 $q_r = CdT$ として与えられる。



等温膨張時の加熱と断熱圧縮時の昇温を可逆な無限小変化として無限回重ねて行う操作

このようにして決まる熱容量Cは、特定の経路に沿って隣り合う過程における変化量を関係付ける係数なので、当然経路に依存する。そこで $q_r = CdT$ の表式は、 $w_r = -pdV$ のように経路に依らず成り立つ表式とは性格が異なる。また先述の潜熱の場合のように、伝熱は必ずしも温度変化を伴わないので、 $q_r = CdT$ は、この類いの伝熱を表してはいない。次章以降では、 $w_r = -pdV$ に相当する熱の出入りに関する表式が、新たに定義される状態量となるエントロピーSを用いて、経路や温度変化に依らず $q_r = TdS$ と表されることを示す。

伝熱-温度変化($q_r = CdT$)の係数である熱容量Cと同様に、仕事-圧力変化の係数として圧縮率 κ がある($w_r = -pdV = pV\kappa dp$)。熱容量の場合と同様に、圧縮率も変化経路によって異なり(等温圧縮率, 断熱圧縮率), また圧力変化を伴わない仕事もある(参考動画)等圧下の加熱に伴う仕事)。なお、平衡状態では圧縮率も必ず正となる。

経路が特定された熱容量や圧縮率は、 T, p と同様に一意的な値をとる状態量である。後述の熱力学関数の凹凸を決める2次の微係数としての役割もあり(P.40補 参照), 平衡状態における熱力学的揺らぎの大きさを決める量となる(参考12E 参照)。

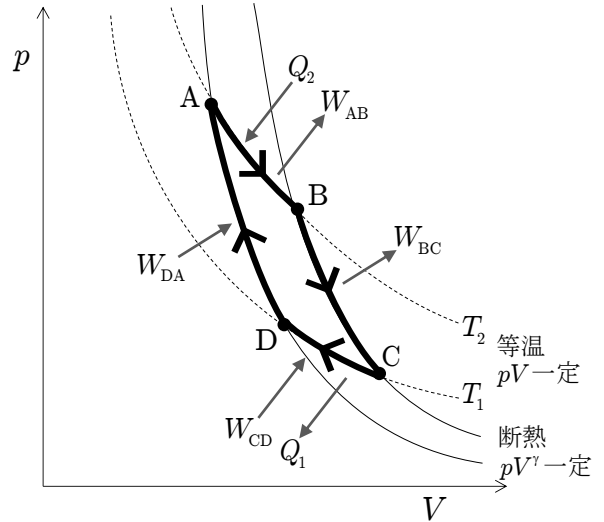
可逆熱機関

第2法則で規定される不可逆変化を含まない可逆過程として、高・低温の熱源とは温度差なしでの等温伝熱(クラウジウスの原理)を行い、高温⇄低温間は断熱下で温度変化し、これらの変化の際に圧力差なしでの仕事(トムソンの原理:摩擦熱の発生なし)を行う熱機関として、仮想的ではあるが、以下の例1のように実現可能となる(参考7, 参考9 参照)。

例1) 理想気体のカルノーサイクル

作業物質として理想気体を用い、以下の行程を可逆過程として行うサイクルである。
力学平衡, 熱平衡が保たれながら行われる(参考動画)。

- (1) A→B 等温(T_2)膨張
 - ↓
 - (2) B→C 断熱膨張($T_2 \rightarrow T_1$)
 - ↓
 - (3) C→D 等温(T_1)圧縮
 - ↓
 - (4) D→A 断熱圧縮($T_1 \rightarrow T_2$)
- 繰り返し



各行程での変化:

- (1) 等温 T_2 で, 膨張 $V_A \rightarrow V_B$

- 外への仕事 $W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln(V_B/V_A) > 0$
- 高温熱源からの加熱 $Q_2 > 0$
- 等温変化なので $\Delta U_{AB} = Q_2 - W_{AB} = 0$ 故に, $Q_2 = W_{AB} = nRT_2 \ln(V_B/V_A) > 0$

- (2) 断熱で, 膨張 $V_B \rightarrow V_C$, 降温 $T_2 \rightarrow T_1$

- 外への仕事 $W_{BC} > 0$
- 断熱条件 $Q_{BC} = 0$, $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$ あるいは $\int_{T_2}^{T_1} (C_V(T)/T) dT = -nR \ln(V_C/V_B)$
- 内部エネルギー変化 $\Delta U_{BC} = U(T_1) - U(T_2) = 0 - W_{BC} < 0$

- (3) 等温 T_1 で, 圧縮 $V_C \rightarrow V_D$

- 外からの仕事 $-W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = nRT_1 \ln(V_D/V_C) < 0$
- 低温熱源への放熱 $-Q_1 < 0$
- 等温変化なので $\Delta U_{CD} = (-Q_1) - (-W_{CD}) = 0$ 故に, $-Q_1 = -W_{CD} = nRT_1 \ln(V_D/V_C) < 0$

- (4) 断熱で, 圧縮 $V_D \rightarrow V_A$, 昇温 $T_1 \rightarrow T_2$

- 外からの仕事 $-W_{DA} < 0$
- 断熱条件 $Q_{DA} = 0$, $T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$ あるいは $\int_{T_1}^{T_2} (C_V(T)/T) dT = -nR \ln(V_A/V_D)$
- 内部エネルギー変化 $\Delta U_{DA} = U(T_2) - U(T_1) = 0 - (-W_{DA}) = W_{DA} > 0$

以上より、

1. 外への仕事量 $W (> 0)$ について、断熱過程では $W_{BC} = W_{DA} = U(T_2) - U(T_1)$ なので、

$$W = W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} = nRT_2 \ln(V_B/V_A) - nRT_1 \ln(V_C/V_D)$$

2. 出入りする総熱量 $Q (> 0)$ について、

$$Q = Q_2 - Q_1 = nRT_2 \ln(V_B/V_A) - nRT_1 \ln(V_C/V_D)$$

3. 熱力学第1法則については、1サイクル後に元の状態に戻り、 $\Delta U = Q - W = 0$ が成立する。

4. 行程(2)と(4)の断熱条件から、 $V_B/V_C = V_A/V_D$ ($\because V_B/V_A = V_C/V_D$)が成立するので、以下の関係が成り立つ。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln(V_C/V_D)}{nRT_2 \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_1}{T_2}$$

まとめると、理想気体の可逆なカルノーサイクルとは、

高温(T_2)熱源から Q_2 だけ加熱され、

外へ総和 $W (> 0)$ の仕事をして、

$$W = Q_2 - Q_1 = nRT_2 \ln(V_B/V_A) - nRT_1 \ln(V_C/V_D)$$

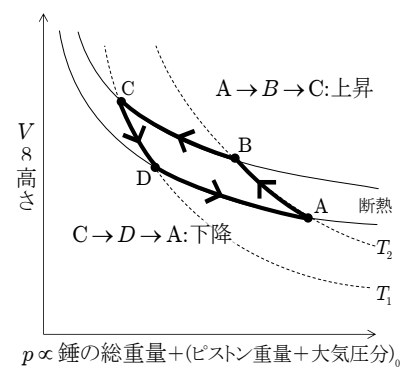
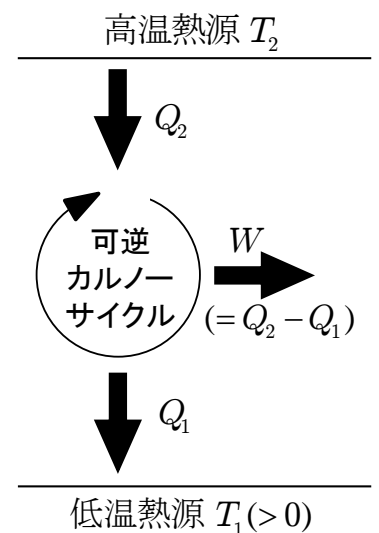
余分な熱を低温($T_1 > 0$)熱源に Q_1 だけ排熱し、

元の状態に戻る可逆サイクルである。

熱機関としての効率については、 $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ なので、

$$\eta_c = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

(補)連続的な圧力変化や等温下での可逆な伝熱はどのように? : 膨張・圧縮時の連続的な圧力変化には、例えばピストン上に微小な錘を多数載せておき、個々の錘を水平方向へ出し入れすれば(あるいは錘として液体を用いて液体量を連続的に変えれば)よい。等温過程では熱源と一体となり、断熱過程では熱接触を断ち、膨張・圧縮させる。このような過程を錘の出入りも含めて可逆過程として行うとき、サイクルの行う仕事は、出入りした錘の位置エネルギー(平均の高さの)上昇として蓄えられている。すなわち、右図で示されるように、上昇時には高所での出(減量)が多く、下降時には低所での入(増量)が多くなり、この装置が錘を持ち上げるポンプの役割を果たしていることが分かる(参考7 参照)。(参考動画)

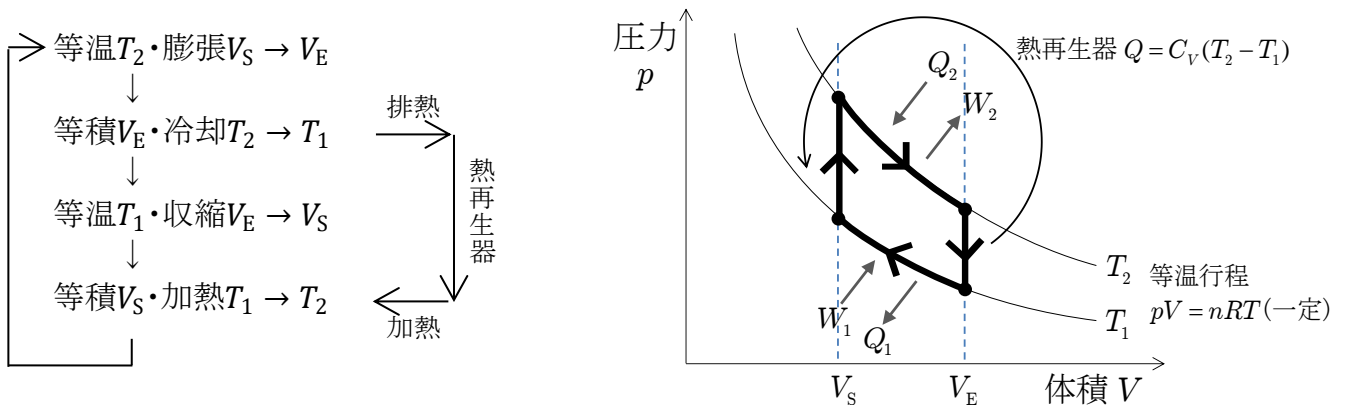


(参考)可逆な加熱膨張とトムソンの原理との関係は? : カルノーサイクルの4つの行程のうち等温膨張過程では、気体は熱源からもらった熱と等量の仕事を外部に行っている。ただし、気体の膨張という変化が残ったままなので、トムソンの原理に反してはいない。あくまでもサイクルの一部の過程である。引き続き等温に保ったまま、圧縮して元の状態に戻してサイクルとした場合、1サイクル後の仕事の総量は差し引きゼロとなる。これは、バネ係数が増えないバネの伸長・収縮サイクルからは外部に仕事を取り出せないことと同じである。理想気体は絶対温度に比例する係数をもつバネに相当し、温度を変える(高温膨張、低温収縮させる)ことで、熱機関の作業物質として利用されている。

カルノーサイクルの作業物質は理想気体に限定されない。他の作業物質を用いた例として、(参考3) 高分子鎖、(参考5) 光子気体、(参考6) ファン・デル・ワールス気体ないしは飽和蒸気がある。また、カルノーサイクル以外の可逆熱機関としては、以下のスターリングサイクルや(参考8)のエリクソンサイクルがある。

例2) 理想気体のスターリングサイクル

等温変化と等積変化の合計4つの以下の行程を可逆過程として行うサイクルである。



このうち等積冷却・加熱行程で起こる温度変化は、無限小の温度差をもつ無限個の熱源を想定し、仮想的な極限操作として無限小の温度差で伝熱を行う過程を想定するか、あるいは上述(P.10)のような可逆過程である等温伝熱と断熱昇・降温の複合過程により、可逆に行うことができる(参考9 参照)。その際の熱の出入りの総量は、定積熱容量 C_V を用いて $\pm \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ と表される。理想気体では C_V は定数(あるいは温度のみの関数)なので、出入りする熱は互いに等しく、無限個の熱源との熱の出入りは1サイクル後に全て相殺されている。そこで、これらの熱源もサイクルに含めて考えると、等積行程は外部との熱の出入りを必要とせず、サイクルの効率にも影響しなくなる。可逆スターリングサイクルでは熱再生器と呼ばれる装置により、降温時の排熱を昇温時の加熱にそのまま用いることとしている。その結果、外部の熱源と熱の出入りを行うのは、等温行程のみとなる。理想気体の等温行程では内部エネルギーが一定に保たれる($\Delta U = Q - W = U(T) - U(T) = 0$)ので、熱の出入り Q と仕事量 W は等しく、以下の関係がある。

等温 T_2 ・膨張 $V_S \rightarrow V_E$

$$Q_2 = W_2 = \int_{V_S}^{V_E} p dV = \int_{V_S}^{V_E} \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln \frac{V_E}{V_S}$$

等温 T_1 ・収縮 $V_E \rightarrow V_S$

$$Q_1 = W_1 = - \int_{V_E}^{V_S} p dV = \int_{V_S}^{V_E} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_E}{V_S}$$

等温膨張と等温収縮行程における体積変化は共に等しく $V_E \leftrightarrow V_S$ なので、上の2式から、以下の関係が成り立つ。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln(V_E/V_S)}{nRT_2 \ln(V_E/V_S)} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{なので,} \quad \eta_S = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

(参考)理想気体などの流体系の特殊性について

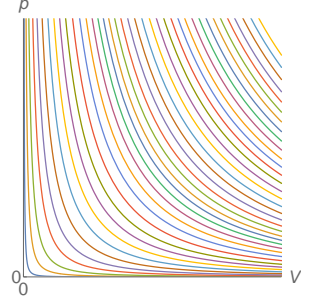
理想気体などの流体では2変数で状態が指定される。2自由度の系における可逆変化に伴う無限小変化については、積分分母とよばれる状態量で割ることで、必ず、ある状態量の全微分によって表すことができる(参考11B1 参照)。

第1法則から $q_r = dU + pdV$ と表される伝熱量 q_r についても、理想気体では、温度 T を積分分母として、ある状態量 S の全微分 dS により、 $q_r/T = dS$ のように表されることを、以下の式変形のみで示すことができる。

まず、 $pV = nRT$ と $(\partial U/\partial V)_T = 0$ に従う単原子理想気体 ($C_V = (3/2)nR$) の状態が p, V で指定されるとき、

$$q_r = dU + pdV = C_V dT + pdV = \frac{3nR}{2} dT + pdV = \frac{3}{2} nR d\left(\frac{pV}{nR}\right) + pdV = \frac{3}{2} V dp + \frac{5}{2} pdV$$

そこで断熱過程 $q_r = 0$ は、傾きが $dp/dV = -(5/3)(p/V)$ となる曲線上での変化となり、積分すると、断熱曲線が $p = BV^{-5/3}$ と表される。このとき右図のように、係数 B の連続的な変化により構成される互いに交わらない断熱曲線群で $p(V)$ の2自由度平面が密に埋め尽くされることは自明であろう。



すなわち、 $B = pV^{5/3}$ は状態量となり、以下の関係が成り立つ。

$$dB = V^{5/3} dp + \frac{5}{3} pV^{2/3} dV = \frac{2}{3} V^{2/3} \left(\frac{3}{2} V dp + \frac{5}{2} pdV \right) = \frac{2}{3} V^{2/3} q_r$$

そこで B の全微分により、 $q_r = (3/2)V^{-2/3} dB$ と表される。 $B = e^{2(S-S_0)/3nR}$ として新たな状態量 S を定義すると、

$$S = \frac{3}{2} nR \ln p + \frac{5}{2} nR \ln V + S_0 \quad dS = \frac{3}{2} nR \frac{dp}{p} + \frac{5}{2} nR \frac{dV}{V} = \frac{3V}{2T} dp + \frac{5p}{2T} dV = \frac{q_r}{T}$$

すなわち、絶対温度 T を積分分母として $q_r/T = dS$ を満たす状態量 S の存在、言い換えると、断熱線 $q_r = 0$ を等高線 $dS = 0$ とする曲線群 $S(p, V) = C$ (一定値)の存在が、理想気体の性質のみを前提として結論できる(参考10 参照)。あるいは単に $C_V(T)$ のときにも、 $q_r/T = (C_V/T)dT + (nR/V)dV$ から、 $(\partial(C_V/T)/\partial V)_T = (\partial(nR/V)/\partial T)_V = 0$ なので、 q_r/T が状態量の全微分 $q_r/T = dS$ となることが確認できる。

積分分母が存在することで、 $q_r = TdS$ のように $q_r \neq 0$ の変化を表す状態量 S が存在することになる。3変数以上の場合でも、 $q_r = 0$ で $d\sigma = 0$ となる曲面、すなわち $q_r = 0$ を保つ任意の変化経路が乗る曲面 $\sigma(x, y, \dots) = C$ (一定値)が存在すれば、積分分母も存在する。例えば、 $q_r = X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz$ と $d\sigma = (\partial\sigma/\partial x)_{y,z} dx + (\partial\sigma/\partial y)_{z,x} dy + (\partial\sigma/\partial z)_{x,y} dz$ とで、 $q_r = 0$ で $d\sigma = 0$ となるとき、この曲面 σ 上任意の向きの変位ベクトル $\mathbf{a} = (dx, dy, dz)$ は、 $\mathbf{b} = (X, Y, Z)$ と $\mathbf{c} = (\partial\sigma/\partial x, \partial\sigma/\partial y, \partial\sigma/\partial z)$ に直交しているため、 \mathbf{b} と \mathbf{c} は同じ向きにある。そこで、新たな状態変数を $\lambda = X/(\partial\sigma/\partial x)$ として定義すると、 $\lambda = Y/(\partial\sigma/\partial y) = Z/(\partial\sigma/\partial z)$ でもあり、 $q_r - \lambda d\sigma = 0$ の関係が成り立つので、 λ が積分分母となる。ただし3変数以上では、このような曲面 σ の存在は必ずしも保証されない(参考11C 参照)。例えば、 $q_r = zdx + dy + dz$ では、経路を選べば $q_r = 0$ を保ちながら (x, y, z) 空間内の任意の2点間の移動が可能となり、このような曲面 σ は存在しない。

$$\because (x_0, y_0, z_0) \rightarrow (x_1, y_1, z_0) \text{ for } \forall y_1, x_1 = x_0 - (y_1 - y_0)/z_0 \rightarrow (x_1, y_1 + z_0, 0) \rightarrow (x_2, y_1 + z_0, 0) \text{ for } \forall x_2 \rightarrow (x_2, y_2, z_2) \text{ for } \forall x_2, \forall y_2, \forall z_2 \text{ satisfying } y_2 + z_2 = y_1 + z_0 \text{ with } \forall y_1.$$

3自由度以上となる例としては、加圧以外による仕事(電場や磁場の仕事、固体であれば変形に要する仕事)が加わる場合(参考3 参照)、多成分の系(成分濃度)(発展1 参照)など、一般の系として数多く挙げることができる。この意味で、2変数により状態が指定される理想気体などの流体系は数学的に特殊な系であると言える。純物質単一系と多成分混合物とで熱力学の基本構成が異なるのは奇妙であろう。3自由度以上の系も含めて、熱力学第2法則を前提とする次章の考察により、温度 T を積分分母として、状態量となるエントロピー S の全微分 dS により、 $q_r/T = dS$ のように表せることが自由度の数に依らず保証される。

なお、上の理想気体での B と S のように、 $q_r = \lambda d\sigma = 0$ となる状態量 σ と積分分母 λ には、任意の関数 $f(\sigma)$ による $d\Sigma = f(\sigma)d\sigma = 0$ の関係から $q_r = [\lambda/f(\sigma)]d\Sigma = 0$ の任意性がある。熱力学第0法則に基づき温度が定義される熱力学的な系であれば、絶対温度 T を積分分母とすることができる(参考11B3 参照)。

第4章 可逆過程2(一般の過程, エントロピーの導入)

前章の理想気体を用いた2つの可逆熱機関については、共に

$$\eta_r = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{あるいは} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

の関係が成り立ち、その効率が、加熱や仕事量に依らず、熱源温度のみで決まっていた。

第2法則に基づけば、一般の作業物体を用いる可逆熱機関についても、以下の特性が示される。これらの特性により、熱力学温度 T (カルノーの定理1) と、新たな状態量としてのエントロピー S (クラウジウスの定理1) が定義されることで、可逆伝熱一般に成り立つ表式が $q_r = TdS$ と表されることになる。前述の通り、伝熱量と関係する状態量 S が不可逆性の指標となる(次章)。

一般の可逆熱機関の効率について

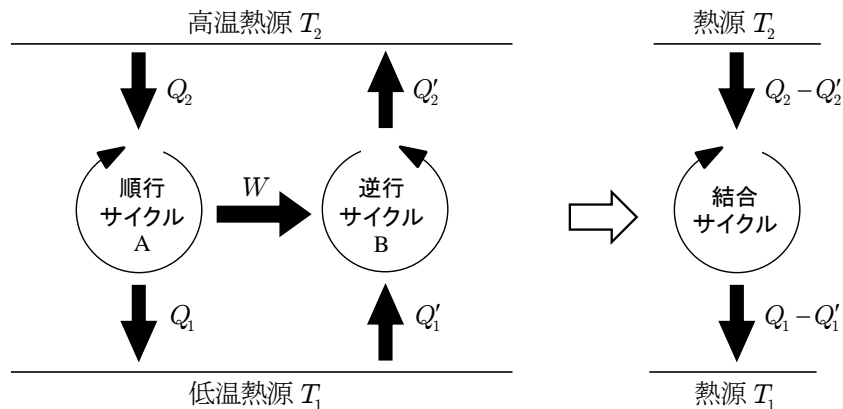
「高温・低温熱源を共有する全ての可逆熱機関は等しい効率をもつ。」

証明) 熱源を共有し、当量の仕事 $W = Q_2 - Q_1 = Q'_2 - Q'_1$ を行う2つのサイクルAとBがある。下図のように、Aの順行程とBの逆行程とが結合すると、2つの熱源間の自発的な伝熱を表すサイクルとなる。クラウジウスの原理から、高温熱源から低温熱源への(図では下向きの)伝熱のみが可能である。この条件は、伝熱が生じないときも含めて、以下のように表される。

$$Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 \geq 0$$

すなわち、逆行程による熱の流れ Q'_2, Q'_1 の方が大きくなることはない。

両サイクルAとBが共に可逆のとき、結合サイクルの逆サイクルも可能となる。そこで、順、逆どちらかのサイクルで伝熱が生じると、その逆のサイクルは必ずクラウジウスの原理に反することになり、そもそも、当量の仕事を行う可逆サイクル同士の結合サイクルに伝熱は起こらず、系全体には何の変化も生じないことになる。すなわち、 $Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 = 0$ であり、 $Q_2 = Q'_2, Q_1 = Q'_1$ なので、可逆サイクルAとBは熱機関としては全く同じ働きをすることになり、等しい効率をもつ。



次に、異なる量の仕事を行う熱機関の比較を行う。まず、同じ行程を n 回繰り返したとき、 Q, W 全てが n 倍となるので、比 Q_1/Q_2 すなわち効率 η は繰り返し回数に依らない。そこで、仕事量が有理数比 ($W_A/W_B = m/n$) となる熱機関同士でも、互いの仕事量が等しくなるだけ繰り返したもの ($nW_A = mW_B$) を1サイクルとして上記の比較を行えば、効率が等しいといえる。一般化して、任意の量(実数比)の仕事を行う熱機関も等しい効率をもつと結論できるであろう。実際、上記の理想気体を用いた可逆熱機関では、連続的に Q, W を変えることができ、その間、効率は変化しない。

補) 上記の別証は? 熱源が3つ以上の熱機関の場合は?: 参考8 参照。

このように、可逆サイクルであれば、作業物質や仕事量、伝熱量によらず、効率は等しくなることが示された。全ての可逆サイクルについて成り立つ、カルノーの定理として以下のようにまとめられる。

カルノーの定理1(可逆熱機関の効率)

「高温・低温熱源による全ての可逆熱機関の効率は等しく、2つの熱源の温度のみで決まる。」すなわち、可逆熱機関の効率 η_r が熱源の温度 t_1, t_2 ($t_1 < t_2$)のみの関数 $F(t_1, t_2)$ で表される。

$$\eta_r = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - F(t_1, t_2) \quad \left(= 1 - \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \right)$$

別な見方をすれば、上式により、出入りする熱の比 Q_1/Q_2 を用いた温度 t の定義が可能となる。

その際、 $F(t_1, t_2) = f(t_1)/f(t_2)$ と表されることが以下のように示される。

まず、 t_2 と t_1 の熱源に、さらに低温 t_0 の熱源を加える。このとき、 $t_2 - t_1, t_1 - t_0$ 間の2つの可逆サイクルの効率の上記表式から以下の関係が得られる。

$$F(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad F(t_0, t_1) = \frac{Q_0}{Q_1}$$

次に、この二つの可逆サイクルを結合すると、その結合サイクルもやはり可逆となる一方で、 t_1 の熱源とは差し引きで熱の出入りがなく、 t_2 と t_0 の2つの熱源のみと Q_2 と Q_0 の熱のやりとりを行うサイクルとなる。そこで、この結合可逆サイクルについて、効率の上記表式から以下の関係が得られる。

$$F(t_0, t_2) = \frac{Q_0}{Q_2} = \frac{Q_0}{Q_1} \frac{Q_1}{Q_2} = F(t_0, t_1)F(t_1, t_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{F(t_0, t_2)}{F(t_0, t_1)} = F(t_1, t_2)$$

最終的に得られた関係式の右辺は t_0 によらない。そこで、左辺の関数 $F(t_0, t')$ は t_0 の関数 $g(t_0)$ と $t' = t_1, t_2$ の関数 $f(t')$ とに分離できているはずである。

このとき例えば、 $F(t_0, t') = \frac{g(t_0)}{f(t')}$ と書けるので、結局、 $F(t_1, t_2) = \frac{F(t_0, t_2)}{F(t_0, t_1)} = \frac{g(t_0) f(t_1)}{f(t_2) g(t_0)} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)}$ と表される。(すなわち、 $g(t) = f(t)$ であった。)

理想気体のカルノーサイクルで用いられ、理想気体温度計で決められた絶対温度も、出入りする熱の比 Q_1/Q_2 から決められた温度の一つであると見做すことができる。実際、以下の関係を満たす絶対温度は、関数 $f(t)$ をそのまま温度 $T = f(t)$ とみなした場合の温度と定係数を除いて一致している。

$$\eta_r = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} (< 1) \quad \text{あるいは} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} (> 0)$$

理想気体温度計で決められていた絶対温度の比が、「理想気体」などの作業物質によらず、「全ての可逆サイクル」において出入りする熱の比として決められることになり、熱力学的な根拠のある温度(熱力学温度)目盛りとして、絶対温度が再定義されたことになる。そこで、絶対温度は熱力学(的)温度とも呼ばれる。絶対温度目盛りの定係数は水の3重点の温度を273.16 Kとすることで決められていた。この係数により1Kと1°Cの温度変化は等しい。

補)理想気体のカルノーサイクルの結果のみで十分では? : 上記 $F(t_1, t_2)$ の議論を待たずとも, 絶対温度を用いれば, 可逆サイクルとなる理想気体のカルノーサイクルやスターリングサイクルで $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ の関係が成り立つことから, カルノーの定理により, 全ての可逆サイクルでも同じ関係が成り立つこと(絶対温度が熱力学温度となること)が結論できる。ただし, 理想気体のカルノーサイクルやスターリングサイクルでは, 状態方程式と $(\partial U/\partial T)_V = 0$ が前提とされている。一方で, $F(t_1, t_2)$ に関する上の議論では, 理想気体の性質は当然用いられていない。

補)絶対零度の熱源では? : 関係式 $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ について, 可逆熱機関では, 出入りする熱 Q_1, Q_2 よりも各熱源の温度で割った量 $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ に重要な意味がある(後述)。また, 低温熱源がより低温になるほど高効率となり $T_1 \rightarrow 0$ で $Q_1 \rightarrow 0, \eta_r \rightarrow 1$ となることを意味している。ただし, $T_1 = 0$ で $Q_1 = 0, \eta_r = 1$ とすると, 1つの熱源とのみ熱のやりとりを行うトムソンの原理に反する熱機関となる。 $T = 0$ Kのいわゆる絶対零度については, 後述の熱力学第3法則により, 到達不可能な極限の最低温度であることが示される。すなわち, $T_1 = 0$ Kの低温熱源は原理的に実現不可能となる。

補)温度の高低と伝熱の向きとの整合性は? :

1. 関係式 $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ から, 熱力学温度の大きさは加熱量や排熱量に比例するように決められている。
2. エネルギー保存則より, 必ず, 加熱量 > 排熱量

そこで, T を正の量とすると, 加熱側が高温, 排熱側が低温となり, クラウジウスの原理における伝熱の向きの表現に適った定義であることが確認できる。

補)熱力学温度の定義はどのようにしてもよいのか? : $f(t) = T^2$ や $1/T$ として熱力学温度を定義しても, 単調に変化する限り, クラウジウスの原理の表現を除き, 特に不都合は生じない。

補)カルノーの定理を, 可逆熱機関の効率に関して成り立つ関係則として捉えるのではなく, 一般の作業物体が2つの外部熱源との伝熱と外界への仕事を行いながら元の状態に戻る任意の状態変化で成り立つ関係則として理解することもできる。

補)理想気体の絶対温度が熱力学温度となるのは偶然か? : 絶対温度 T は理想気体の pV に比例する量として定義されている ($pV = nRT$)。熱源に接した理想気体が等温膨張・収縮する際の関係式 $q_r = -w_r = pdV = (nRT/V)dV = T(nRdV/V)$ から確認できることとして, この定義による絶対温度は, 熱力学温度がもつべき性質として要請される, 等温膨張・収縮時の伝熱量を決める係数となっている。理想気体ではエントロピー変化により圧力が生じることに由来する性質である。(参考3), (参考18) 参照

$$\because p = nRT/V = T(\partial p/\partial T)_V = T(\partial S/\partial V)_T \quad (\text{P.36マクスウェルの関係式より})$$

弾性が温度により変化することが, 熱機関の作業物質として理想気体を用いられる理由 (P.14参考) であり, 理想気体で決められる絶対温度が熱力学温度となることは単なる偶然ではない。

クラウジウスの定理1(可逆サイクルに関するクラウジウスの等式)

クラウジウスの原理 → カルノーの定理 → $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{(-Q_1)}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

3つ以上の熱源をもつ可逆サイクルについても、以下の「クラウジウスの等式」が成立する。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{ただし, } Q_i \text{は内部エネルギー上昇の向き(吸熱)を正。}$$

証明) 以下の図のように、複数の熱源 T_i と熱の出入りがある一般のサイクルAと、一つの熱源 T を共有する複数の可逆サイクル R_i ($i = 1 \dots N$)とにより構成された結合サイクルを考える。

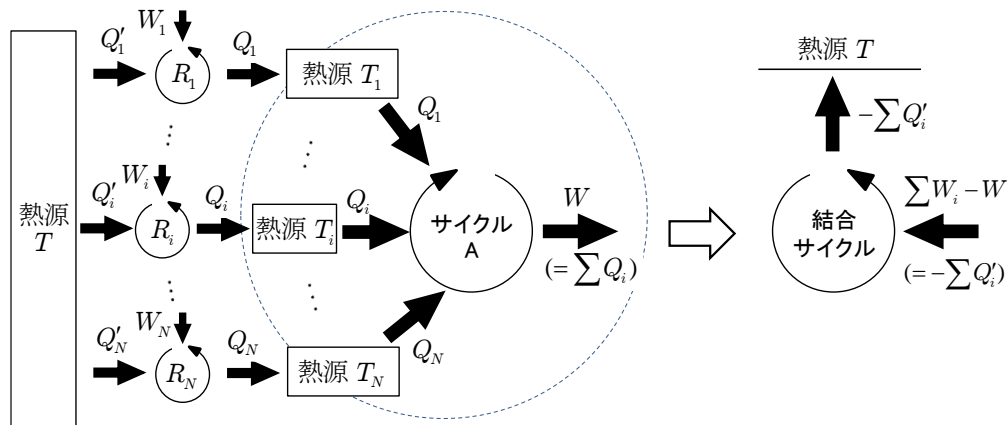
これら全てを結合したサイクルが可能となる条件は、トムソンの原理に反しないことであり、何の変化も生じていないときも含めて、以下のように表される。

$$\sum_i W_i - W = -\sum_i Q_i' \geq 0$$

一方、各可逆サイクル R_i では $Q_i/T_i = Q_i'/T$ の等式が成立し、以下の関係が確認できる。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_i \frac{Q_i'}{T} = \frac{1}{T} \sum_i Q_i' \leq 0$$

すなわち、不等式 $\sum_i Q_i/T_i \leq 0$ が一般のサイクルAについて必ず成り立つことになる。



サイクルAを含む図の破線で囲まれた系が可逆のとき、全行程が可逆となり、逆行程も可能となる。そこで、順、逆どちらかの行程で変化が生じたとすると、その逆行程がトムソンの原理に反することになり、そもそも結合過程には何の変化も生じることはなく、 $\sum_i Q_i' = 0$ 、すなわち、 $\sum_i Q_i/T_i = 0$ となる。

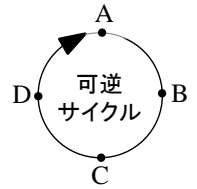
なお、サイクルA内の作業物体の状態変化が可逆であるとき、伝熱は温度差・温度変化なしに生じるので、どのような場合にも外部の伝熱相手としては等温熱源 T_i を想定できる。すなわち、以下で一般の作業物体における新たな状態量としてエントロピーが定義される際に重要なこととして、図の破線で囲まれた系の可逆サイクルは、一般の作業物体が(実現可能な全ての状態変化による)変化を経ながら元の状態に戻る過程を表している。これは、複数の作業物体からなる複合系にも当てはまる。

注) 温度 T_i や T は各熱源の温度であり、作業物体の温度は上の作図や不等式には現れていない。温度差なしの伝熱を想定する可逆過程の場合に限り、作業物体の温度は伝熱相手の熱源温度 T_i に等しい。

エントロピー S

クラウジウスの等式から可逆サイクルでは以下の関係式が得られる。

$$\sum_{\substack{A \rightarrow B \rightarrow C \\ \rightarrow D \rightarrow A}} \frac{Q_r}{T} = 0 \Rightarrow \sum_{A \rightarrow B \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} + \sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} \frac{Q_r}{T} = 0 \Rightarrow \sum_{A \rightarrow B \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} = - \sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} \frac{Q_r}{T}$$



ここで、経路 $A \rightarrow B \rightarrow C$ が固定されていれば、経路 $C \rightarrow D \rightarrow A$ がどのような経路であっても、上の等式は成り立つ。つまり上式は、作業物体の状態が $A \rightarrow C$ の可逆過程で変化するとき、この和が途中の経路に依らずに始状態 A と終状態 C のみで決められることを意味する。この等式は作業物体における可逆過程で実現可能な全ての状態変化で成り立つ。そこで、作業物体の各状態で決まった値を取る「エントロピー」と名付ける新たな状態量 S を、その変化分 ΔS がこの和に相当する量となるように、定義することができる。

$$\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} = S(C) - S(A) = \Delta S = \int_{A \rightarrow C} dS \quad (\text{エントロピーの定義式})$$

具体的には、ある状態の S_0 を基点として、この状態から可逆過程により到達できる全ての終状態に $S_0 + \Delta S$ の値を振っていくことで、全体として矛盾なく整合した値を割り当てることができる。

エントロピーの性質：単位は JK^{-1}

- ・状態量であり、全微分 dS が存在する。伝熱量に比例して連続的に変化する示量変数となる。
- ・微小な可逆過程では $dS = q_r/T$ である。可逆な伝熱過程なので温度差なしの等温下で起こり、 T は作業物体の温度に等しい。
- ・熱力学第1法則が作業物体の状態量の関係式として以下のように表される。

$$dU = q_r + w_r = TdS - pdV$$

この関係式は可逆過程 (q_r かつ w_r) においてのみ成り立つ。状態量である S の変化量の評価は、この関係式を用いた可逆な経路で行う。

- ・可逆な等温伝熱では、 $dS = \frac{q_r}{T}$ より、 $\Delta S = \frac{Q_r}{T}$
- ・伝熱により温度変化が生じる場合にも、可逆な加熱昇温 (冷却降溫) 時の q_r は作業物体の熱容量 C により $q_r = CdT$ と表される (P.12, 参考9C 参照)。そこで、

$$dS = \frac{q_r}{T} = \frac{C}{T} dT \text{ より、 } \Delta S = \int \frac{C}{T} dT$$

- ・断熱可逆変化は $\Delta S = 0$ (S 一定) を意味する。可逆仕事のみによる連続的な状態変化で辿ることのできる断熱曲線 (曲面) 上での変化となる。
- ・変化量として定義されているので、その値は定数分だけ未定となる。→ 熱力学第3法則
- ・熱 Q を供給 (吸収) する温度 T_e の熱源のエントロピー変化 ΔS_e は、等温熱源同士の可逆な伝熱時には以下のように表される。

$$\Delta S_e = -\frac{Q}{T_e} < 0 \text{ (供給時), } +\frac{Q}{T_e} > 0 \text{ (吸収時),}$$

熱源は常に等温 (T_e) に保たれており、その状態変化は熱の出入りによってのみもたらされる。そこで、熱接触する相手に依らず、等量 Q の熱の出入りは常に同一の状態変化を熱源にもたらし、状態量であるエントロピーの変化量 ΔS_e も上式に等しくなる。

- ・エントロピー S は、理想気体に限らず、自由度の数にも依らず、一般の系 (作業物体) について定義される。温度の異なる複数の物体 (部分系) からなる複合系のエントロピーについては、エ

ントロピー変化量に相当する $\Sigma Q_r/T$ が、系内部の状態変化の詳細に依らず、外部熱源の温度 T と伝熱量 Q_r で定義される量であることから分かるように、各部分系のエントロピー変化量の総和が複合系のエントロピー変化量となる。

補)クラウジウス積分とは？：可逆過程に関するクラウジウスの等式では等温伝熱が前提とされ、温度変化は断熱時に生じる。伝熱時の温度変化を想定しているように見える所謂クラウジウス積分 $\Delta S = \int dq/T$ の解釈については参考9Cを参照。

作業物体の温度が $T_1 \rightarrow T_2$ と変化したときのエントロピー変化 ΔS を求めたい場合がある。エントロピーは可逆過程に対して定義された状態量なので、2つの状態を結ぶ可逆過程における変化量として求める必要がある。そこで、この経路上での熱容量 C (例えば定積熱容量や定圧熱容量)が既知であれば、可逆過程で成り立つ関係 $dS = (C/T)dT$ から、 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} (C/T)dT$ と積分することで変化量を見積ることができる。他の状態量の場合も同様に、計算しやすい経路に沿った可逆過程での変化量として求めることになる。

作業物体のエントロピー(変化)は外部熱源における変化 $\Sigma(Q_r/T)$ により定義されており、作業物体自体の体積や温度などの物理量との関係が不明瞭であるが、複数の状態量の変化と関係していることが以下の理想気体の例でも確認できる。

可逆過程におけるエントロピー変化の2つの側面(熱運動変化, 体積変化) (参考12 参照)

例)理想気体のエントロピー

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{1}{T}[(\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV] + \frac{p}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

$$\Delta S = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{熱容量 } C_V \text{ 一定のとき, } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$1) \text{等積昇温時: } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T > 0 \quad \because C_V > 0$$

等積昇温時の加熱(顕熱) \Rightarrow 気体分子の熱運動の激化 = エントロピー増加

$$2) \text{等温膨張時: } \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$$

等温膨張時の加熱(潜熱) \Rightarrow 気体分子の占める体積の増加 = エントロピー増加

3) 熱の出入りを伴わない断熱系での体積変化時: 熱運動と体積変化の寄与が打ち消し合う。

$$\text{断熱条件 } \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T = -nR \ln(V_2/V_1) \text{ から, } \Delta S = 0$$

あるいは、熱容量一定のとき $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ であり、マイヤーの関係式 $C_p - C_V = nR$ と、比熱比の定義 $\gamma \equiv C_p/C_V$ から、 $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) = C_V \ln[(T_2/T_1)(V_2/V_1)^{\gamma-1}] = 0$

上記1) - 3)の例は全て可逆過程である。

$q_r = TdS$ で示される通り、可逆過程におけるエントロピー変化は、熱の出入りが生じたときに限られる。このとき、熱運動や体積の変化が起こる。

可逆な断熱過程では、エントロピーは変化せず一定に保たれる。

不可逆過程では、熱の出入りに伴われないエントロピー変化が生じる。(次章)

第5章 不可逆過程(エントロピー増大の原理)

不可逆過程について、伝熱量と関係する状態量 S が不可逆性の指標となることを、第2法則の表現であるエントロピー増大の原理として示す。

カルノーの定理2(不可逆熱機関の効率)

「不可逆熱機関の効率 η_{ir} は $\eta_{ir} < \eta_r$ となる。」

証明) 不可逆サイクルで生じた変化は、他に何の変化も残すことなく元に戻すことができないはずである。そこで、前掲図(P.17)の結合過程で、順行サイクルAが不可逆のとき、生じた変化を逆行サイクルBで完全に元に戻すことはできないので、この結合過程には何らかの変化が必ず残ることになる。結合サイクルで起こりうる変化は熱の出入りのみなので、 $Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 \neq 0$ となる。このとき、結合過程が可能となる条件は、 $Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 > 0$ であり、

$$\therefore \eta_A - \eta_B = \frac{W}{Q_2} - \frac{W}{Q'_2} = \frac{W}{Q_2 Q'_2} (Q'_2 - Q_2) < 0$$

ただし、図の結合過程でサイクルBは逆行運転されており、サイクルAとBの順行時の効率 η_A, η_B を比較するとき、サイクルBは可逆であるとの前提がある。

つまり、 $\eta_A < \eta_B = \eta_r$ であり、 $\eta_{ir} < \eta_r$ となる。

補) 上記の別証は？、熱源が3つ以上の熱機関の場合は？：参考8 参照。

参考) 効率が下がる具体的な理由は？：各不可逆過程を伴う熱機関では、以下の理由により効率が下がる。

- 1) 圧力差下の仕事では、摩擦などによるエネルギーの熱散逸
- 2) 温度差下の伝熱では、高温 T_2 の熱源よりも低温 T'_2 の状態加熱され、低温 T_1 の熱源よりも高温 T'_1 の状態排熱することを意味する。そこで、伝熱以外は可逆変化であったとしても次式のように低効率となる。

$$\eta_{ir} \sim \eta'_r = 1 - T'_1/T'_2 < 1 - T_1/T_2 = \eta_r$$

外部への仕事として有効に使うことのできた温度差の熱散逸を意味する。ただし、より短時間で必要な伝熱を起こせるので仕事率(パワー)は上げられる。

クラウジウスの定理2(不可逆サイクルに関するクラウジウスの不等式)

3つ以上の熱源をもつサイクルが不可逆のとき、前掲図(P.20)の結合サイクルに関する上記と同様な議論により、 $\sum Q'_i < 0$ 、すなわち以下のクラウジウスの不等式が成り立つ。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

また、この結合サイクルは「仕事→熱」不可逆サイクルと等しい。

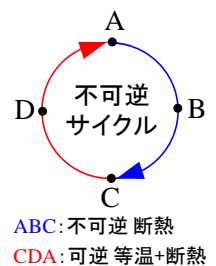
注) 不等式内の温度はあくまでも熱源の温度であり、作業物体の温度は不等式には現れない。

エントロピー増大の原理 (熱力学第2法則の表現のひとつ)

作業物体における可逆過程で実現可能な全ての状態変化について、不可逆な断熱過程による変化 $A \rightarrow B \rightarrow C$ を、可逆な等温伝熱と断熱過程による変化 $C \rightarrow D \rightarrow A$ により元に戻すサイクル($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$)を考える。このサイクル全体は不可逆であり、クラウジウスの不等式が成り立つ。つまり、可逆過程 $C \rightarrow D \rightarrow A$ には伝熱過程が必ず含まれており、不等式 $\sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} (Q/T) < 0$ が成り立つ。

また可逆過程では $\sum(Q/T) = \Delta S$ であり、 $\sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} (Q/T) = \Delta S_{C \rightarrow A} = -\Delta S_{A \rightarrow C} < 0$ の関係がある。

すなわち、不可逆な断熱過程による状態変化 $A \rightarrow B \rightarrow C$ におけるエントロピー変化 $\Delta S_{A \rightarrow C}$ には、 $\Delta S_{A \rightarrow C} > 0$ の不等式が成り立つ。



エントロピー増大の原理(エントロピー増大則)として、以下の内容が示された。

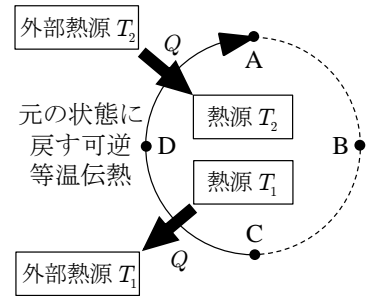
「断熱系で不可逆的に起こる状態変化ではエントロピーは必ず増加する。」

断熱系なので、エントロピー増加は系外との熱の出入りなしに起こる。

各原理の関係) トムソンの原理 \Leftrightarrow クラウジウスの原理 \Leftrightarrow エントロピー増大の原理

- ・トムソンの原理 \rightarrow クラウジウスの不等式 \rightarrow エントロピー増大の原理 は上記通り。
- ・エントロピー増大の原理 \rightarrow クラウジウスの原理 の証明

熱源2 \rightarrow 1間の伝熱 Q のみの変化を考える。両熱源を含む全体は外部に対して断熱系と見なせるのでエントロピー増大則が成り立つ。断熱系内での伝熱を外部熱源との可逆変化により元に戻す操作としては、熱源間の熱接触を断ち、各々個別に外部にある等温の熱源と熱接触させて可逆な伝熱を行う。このとき、熱源2については加熱されることに伴う $\Delta S_2 = Q/T_2$ 、熱源1については排熱に伴う $\Delta S_1 = -Q/T_1$ が生じる。全変化量は $\Delta S_{C \rightarrow A} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -(Q/T_1 T_2)(T_2 - T_1)$ 。これは可逆変化で元に戻す際の変化量なので、熱源2 \rightarrow 1間の伝熱では逆符号の変化 $\Delta S_{A \rightarrow C} = -\Delta S_{C \rightarrow A} = (Q/T_1 T_2)(T_2 - T_1)$ となる。そこで、エントロピー増大則から $T_2 \geq T_1$ 、つまり伝熱のみの変化が低温側から高温側へと起こることはなく、「クラウジウスの原理」が示されたことになる。



このように、外部変化としては区別されないサイクル内の変化として、各部分系毎のエントロピー変化量の総和が複合系全体のエントロピー変化量となることが具体的な例で確認できた。

そこで、各々のエントロピー変化量が既知であれば、可逆過程で同じ状態変化を起こす際のエントロピー変化量を直接求めてもよい。

つまり、各部分系における平衡状態間の変化として生じたエントロピー変化量の総和が、断熱系としてまとめられた際に増大する過程が不可逆であることになる。

- ・エントロピー増大の原理 \rightarrow トムソンの原理 の証明

仕事を全て熱 Q に変換して熱源に排熱するサイクルについて、1サイクル後に作業物体は元の状態に戻り $\Delta S = 0$ となるが、排熱される熱源側のエントロピーは $\Delta S_e = Q/T_e > 0$ だけ増加するので、断熱系として $\Delta S_e > 0$ となる全系の変化が生じている。そこでエントロピー増大則より、仕事を全て熱に変換するサイクルは、断熱系でエントロピーが増加する過程として、完全には元に戻せない不可逆過程となることが結論され、「トムソンの原理」が示されたことになる。

補) 温度の異なる一般の2物体($T_2 \geq T_1$)が熱接触した際に生じる変化については? : 無限小の温度差をもつ無限個の外部熱源との伝熱を含む可逆操作により元に戻すとき、2物体間に伝熱 q が生じたときに相当する2組の変化($T_1, T_2 \rightarrow T_1 + dT_1, T_2 - dT_2$)について、常に成り立つ以下の関係から、同様の結論が得られる。 $q = C_1 dT_1 = C_2 dT_2$, $dS = -C_2 dT_2/T_2 + C_1 dT_1/T_1 = (T_2 - T_1)C_2 dT_2/T_1 T_2 \geq 0$

可逆過程, 不可逆過程のまとめ

1. カルノーの定理

2つの熱源による一般の熱機関の効率 η について、 $\eta \leq \eta_r$ であり、可逆熱機関の効率 $\eta_r = 1 - T_1/T_2$ が上限となる。ただし、等号は可逆熱機関で、不等号は不可逆熱機関で成り立つ。

2. クラウジウスの定理

3つ以上の熱源をもつサイクルについては、クラウジウスの不等式 $\sum Q_i/T_i \leq 0$ が成立する。

ただし、 Q_i は内部エネルギー上昇の向き(吸熱)を正。また、等号は可逆サイクル、不等号は不可逆サイクルで成り立つ。

3. 断熱系におけるエントロピー変化

断熱系でエントロピーが減少する変化が生じることはなく、起こりうる変化として、

可逆変化は $\Delta S = 0$ の過程、不可逆変化は $\Delta S > 0$ の過程となる。

プランクによる第2法則の表現

以上のように、エントロピー増大の原理は他の第2法則の原理と等価な関係にある。

また、クラウジウスの原理→カルノーの定理→クラウジウスの定理→エントロピー増大の原理



の流れから明らかなように、カルノーの定理やクラウジウスの定理も第2法則の等価な表現であり、エントロピー増大の原理との、どちらかがより基本的であるという論理的な包含関係はない。

補) 第2法則の等価な表現は無数に存在する。(発展2 参照)

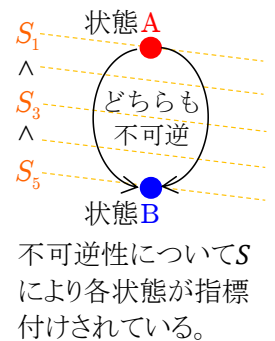
ただし、以上の関係の前提として、熱力学温度とエントロピーが平衡状態について既に定義されている必要がある。すなわち、可逆過程について $q_r = Tds$ の関係にある温度とエントロピーという2つの状態量が既知でなければ、エントロピーを用いる第2法則の表現は意味をなさない。本文では、巨視的变化としての伝熱によるエネルギー移動様式に関して、第0法則(伝熱が起こらなくなる熱平衡の指標=温度)、第1法則(熱の仕事当量, エネルギー保存則)、第2法則(伝熱が不可逆であることを始めとする巨視的過程の不可逆性)を認めることで、熱力学温度を定義し、新たな状態量であるエントロピーの存在を示す伝統的な手法を取った。

エントロピー増大則により、断熱系における変化の順序と向きを定める指標が、連続的に変化する状態量であるエントロピーとして、地図の等高線のように、全系の各状態に予め付されていることになる。このため、他の指標により、エントロピー増大則に反する不可逆変化が生じることも許されない。以上の関係は、以下のようなプランクによる第2法則の表現の一つとして表されている。

「自然界における全ての不可逆変化はエントロピー増大の原理に従う。」

補) 変化する速さは?: 変化速度を理解するためには、非平衡熱力学、速度論が必要となる。

補) 物質の出入りがある場合のエントロピー増大則は?: エントロピー増大則の導出の際には物質の出入りは想定されていない。そこで物質の出入りが生じる場合、この原理の対象となる断熱系としては、出入りを包含する全体を前提としておく必要がある。すなわち断熱系とは外部との間で伝熱と物質の出入りがない系を指す。後述の断熱自由膨張もそのような例の一つとなる。なお、単に物質の出入りのみがない系は閉鎖系、仕事、伝熱、物質の出入りがある系は開放系と通常呼ばれる。このとき、開放系、閉鎖系、断熱系、孤立系の順に外界との接触が減じる。

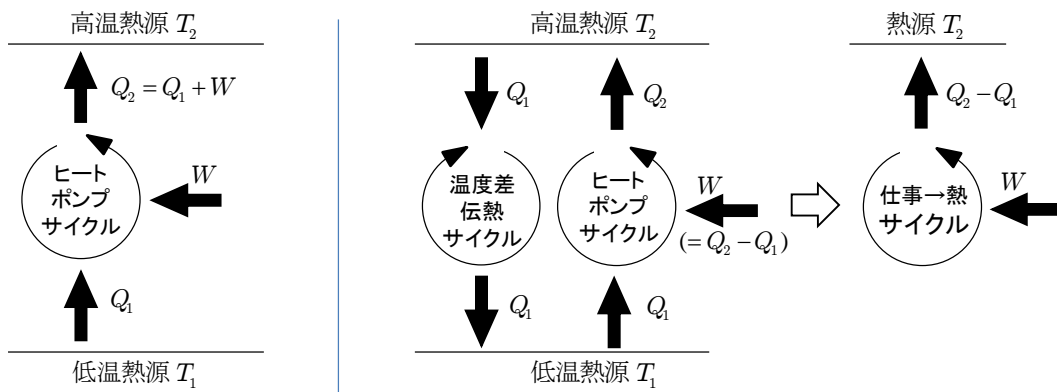


全ての不可逆過程を判別するエントロピー増大の原理の対象は断熱系でよいのか？

ある過程が可逆か不可逆かは、第2法則に基づく、操作に関与する系全体について完全に元の状態に戻せるか否かで判別される。断熱系では伝熱によるエネルギー移動のみが断たれている。外部との仕事を含む全ての接触が断たれた(エネルギーが変化しない)系は孤立系と呼ばれ、断熱系とは区別される。例えば、温度差伝熱のみを行う物体全てを含む系は孤立系である。また、「仕事→熱」サイクルで、仕事を行う装置+熱源の系は、仕事による力学的なエネルギーのみを外部とやりとりする断熱系となる。例えば、ピストン・シリンダ+熱源の系は、ピストン上に置かれた錘が出入りする外部の棚との間で、棚に置かれた全ての錘の位置エネルギー変化によるエネルギー移動のみを行う断熱系となる。なお、これらの装置(錘と外部の棚)は仕事源と呼ばれることがある(参考9 参照)。

不可逆性指標となるエントロピーに関して、その増大の原理の対象が、操作に関与する系全体を含む孤立系ではなく、仕事による外部変化を含まない断熱系であることについては、熱源など伝熱に関与する部分を取り込んだ断熱系として、系内を完全に元の状態に戻せば、仕事による外部変化についても、可逆な力学操作のみを行う(錘の出し入れ時に摩擦は生じない)との前提の下で第1法則(エネルギー保存則)により同様に元の状態に戻せる。そこで、関与する全系の状態を完全に元に戻せるか否かという、第2法則で規定される不可逆性の判別は、断熱系について行えばよい。

補) 逆向きの伝熱を起こすヒートポンプはエントロピー増大則に反していないのか？： エントロピー増大の原理では、断熱条件のみが前提とされている。そこで、系全体としては外部から断熱された2つの熱源について、外部からの仕事によるサイクルで(低温熱源1から高温熱源2への)逆向きの熱の流れを強制的に起こす装置であるヒートポンプ(下左図)にも、この原理が当てはまる。このとき、外部からの仕事 $W = Q_2 - Q_1$ により、 $Q_2 \neq Q_1$ となり、総エントロピー変化は $\Delta S = Q_2/T_2 - Q_1/T_1$ と表される。そこで、可逆なヒートポンプ(サイクル)を用いればカルノーの定理により $\Delta S = 0$ となる。また、ヒートポンプの効率(成績係数)については可逆なヒートポンプで最大となることが示され、非可逆なヒートポンプでは、 $Q_1/Q_2 < T_1/T_2$ 、すなわち $\Delta S > 0$ となる(参考8 ヒートポンプの成績係数 参照)。この例からも、外部からの仕事により強制的な変化を起こすことは可能ではあるが、系全体が断熱下にある限り総エントロピーは減少しないことが確認できる。



補) 順方向伝熱を可逆なヒートポンプで元に戻すことはできないのか？： P.7下図の全ての操作を逆向きにした上右図で分かるように、温度差下の伝熱が可逆なヒートポンプで元に戻せるわけではなく、右側の結合操作で示されるように、仕事を熱に変える操作が残る。この結合操作のエントロピー変化も $\Delta S = (Q_2 - Q_1)/T_2 = (Q_1/T_1 - Q_1/T_2) + (Q_2/T_2 - Q_1/T_1)$ と表され、エントロピー増加量が温度差下の伝熱時 $Q_1/T_1 - Q_1/T_2 > 0$ を下回ることはない(第2項は上記ヒートポンプの不等式により負にならない)。

可逆過程, 不可逆過程全般に関する補足

以下に, 本文におけるエントロピー増大の原理までに至る要旨をまとめる。

先ず, 第0法則により, 熱平衡の指標となる状態量として温度の存在が示された。次に, 平衡が崩れたときの自発的な伝熱の向きを表すクラウジウスの原理(第2法則)を認めた。すると, 第1法則に従いながら2つの熱源と伝熱を行う可逆熱機関について, カルノーの定理の等式が成り立った。そこで熱力学温度目盛りが, 加熱する側の熱源を高温, 冷却する側の熱源を低温として, 伝熱により出入りするエネルギーにより決められた。さらにはエントロピーが, 可逆伝熱による変化を表す状態量として, クラウジウスの等式により定義された。このようにして一対の状態量である温度とエントロピーが, 可逆過程で到達可能な全ての状態に対して決められた。最後に, 不可逆的な断熱変化に関するエントロピー増大則がクラウジウスの不等式を用いて結論された。各々の状態に予め値が付される状態量としてエントロピーが先に導入されることで, エントロピーによる不可逆変化の全順序付けが数直線上の実数値の大小関係として自明となる, 伝統的な論法に従った。温度差伝熱の日常経験に基づき, どのようにしても元に戻せない変化の存在を認めることで, 全ての巨視的現象が従うべき法則として, 不可逆変化を特徴付ける指標に関するエントロピー増大則が得られた。

補) 改めて伝熱とは?: 状態量となるエントロピーの値が付される状態間は外部操作による可逆過程で互いに到達可能である。そこで, 断熱系における不可逆変化として生じたエントロピー増大を含む状態変化は, 伝熱を含む外部からの可逆操作により必ず元に戻すことができる。この可逆過程で, エントロピー変化に関与するエネルギー移動様式は(等温)伝熱($q_r = TdS$)のみとなる。つまり, 可逆変化としては外部からの伝熱 q_r が必要とされる状態変化においてのみエントロピー変化 dS が生じ, その状態変化を断熱下で辿ろうとするとき必ず不可逆となる。巨視的な操作である仕事のみでは, 伝熱に相当するエネルギー移動を双方向には行えないことを意味する。例えば断熱等積下においてエントロピーが増大する変化は, 体積が固定された容器壁への(仕事 \Rightarrow 熱サイクルによる)摩擦熱発生で辿ることができるが, この逆向きの排熱のみに相当する操作は伝熱以外では行えない(トムソンの原理により, 熱 \Rightarrow 仕事サイクルは実現できない)。換言すると, エネルギー移動を伴う操作のうち, 外部からの仕事のみでの操作では一方向にしか辿れない状態間変化が存在し, このような変化を双方向に可逆に辿るために必要とされる外部操作全てを伝熱と呼んでいるとも言える。伝熱では, 直接的なエネルギー移動が微視的な分子・原子レベルで双方向に生じ, バランスした状態で熱平衡となる。共に伝熱と呼ばれる熱伝導と熱輻射では, その具体的な現れ方が異なる。

不可逆過程には, 後述の「気体の断熱自由膨張」のように熱の移動や発生を伴わない過程もあるが, この変化についても可逆に元に戻す外部操作は必ず伝熱を含む。

断熱下の不可逆過程により系内に生じた変化を可逆に元に戻す際の外部操作による伝熱は, クラウジウスの定理の証明の際(P.20)に用いた図の破線の外側の系(1つの熱源を共有する複数の可逆サイクル R_i)により行うことができる。このとき, 一つの共通熱源(温度 T)に残る総伝熱量 $-\Sigma Q'_i$ が総エントロピー変化 $\Delta S = -\Sigma Q'_i/T$ に相当し, その場測定ではないが, エントロピー変化量計を構成できたことになる(発展2 参照)。

補) 温度差なしの伝熱や摩擦なしの力学操作以外の可逆過程は可能か?: クラウジウスの定理の証明やエントロピーの定義の際には, 可逆過程として, 力学平衡を保った摩擦なしの力学操作や, 熱平衡を保った温度差なしの熱の出入りを等温下で行うことを前提とした。不可逆過程とされる, 圧力差下の仕事による摩擦熱の発生, 2つの熱源間の温度差伝熱, さらには一般の作業物体における昇・降温を伴う温度差伝熱については, 熱源も含めた全体のエントロピー変化を具体的に求めることで, 微小変位を十分ゆっくり重ねていくと, エントロピー増加量をいくらでも小さくすることが可能となることが示される(参考9 参照)。そこで, このような仮想的な極限の操作として可逆過程が可能となる。前記(P.15)の理想気体の可逆スターリングサイクルにおいて, 等積過程で想定された, 無限小の温度差をもつ無限個の熱源との熱の出入りによる昇・降温も, そのような例の一つである。

補) エントロピー(と熱力学温度)導入の筋道は一つだけか? : いろいろな筋道がある。

本文導出の論旨は、上記および参考10D 熱力学エントロピー 参照

2自由度系では、理想気体のカルノーサイクルによるエントロピー (参考10C 参照)

断熱過程に関するカラテオドリの原理によるエントロピー (参考11 参照)

分子論に基づく状態数で決まるエントロピー (ボルツマンの関係式 参考12 参照)

不可逆性指標として導入されるエントロピー (発展2 参照)

補) 熱力学温度の定義と伝熱の向きの関係は? : クラウジウスの定理により $\Delta S = Q_r/T$ となるエントロピー(変化)の定義は、カルノーの定理による熱力学温度の定義 $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ に由来する。熱力学温度は例えば $Q_1/Q_2 = (T_2/T_1)^2$ と定義することも可能であり、このとき $\Delta S = Q_r T^2$ となる一方で、温度の高低と伝熱の向きの関係が逆になる。

補) エントロピーは熱素か?、ポテンシャルか? : 伝熱部分を含む全体を断熱系と見なすと、可逆過程でエントロピーの総量は変化しない。このような保存則が成り立つことは、言い換えると、可逆でありさえすればどのような過程であっても、熱 q の出入りの際に等しく q/T 分のエントロピーの受け渡しをすることを意味している。

歴史的な過去に想定された熱物質説における「熱素、カロリック」に相当する物として、可逆過程のエントロピーを捉えることもできるかもしれない。ただし、仕事による無限の摩擦熱発生のような不可逆過程まで含めれば、「熱素」のような物の実体は存在しえないことが分かる。

また、可逆過程に限れば、伝熱により増減する物体のエントロピーには、仕事により増減する位置エネルギーと同様な性質があるとも言える。しかし不可逆過程での物体のエントロピーは、加熱なしに増大し得る。

不可逆なエントロピー増大について

1. 断熱系内における伝熱時に生じる過程

複数の熱源と熱の出入りを行う作業物体に ΔS の状態変化が起こるとき、熱源と作業物体を含む全体を断熱系と見なしたときのエントロピー増大の原理から、以下の関係が導かれる。

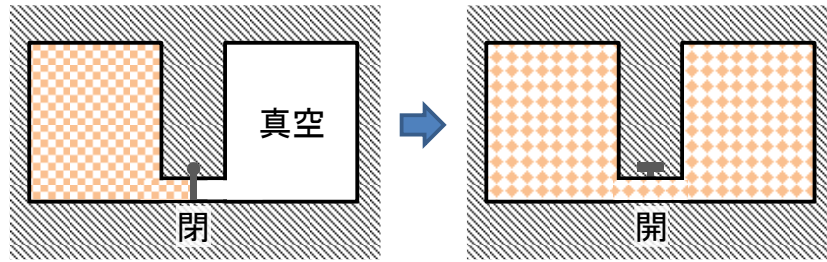
$$0 \leq -\sum Q/T_e + \Delta S, \quad \text{すなわち, } \sum Q/T_e \leq \Delta S$$

ただし、不等式左辺の T_e は熱源の温度であり、作業物体の温度はこの不等式には現れない。等号が成り立つ可逆な等温伝熱過程に限り、熱源と作業物体の温度は一致する。そこで、不可逆伝熱過程における不等式 $q/T_e < dS$ を、作業物体温度 T に関する不等式として $q < TdS = CdT$ のように変形することは許されない。一方で、不等式右辺の ΔS は作業物体におこる状態変化なので、作業物体自身も温度 T_0 の熱源であれば $\Delta S = Q/T_0$ となり、温度 T_e の熱源と不可逆な伝熱を行うときに成り立つ関係 $Q/T_e < \Delta S = Q/T_0$ を表す。すなわち、不可逆な加熱($Q > 0$)では $T_0 < T_e$ 、冷却($Q < 0$)では $T_0 > T_e$ となる。この場合のエントロピー増大は不可逆過程としての温度差伝熱により生じており、高温物体による加熱や低温物体による冷却は不可逆であるという伝熱に関する自明な関係が、この不等式により改めて示されている。過冷却下や過加熱下で起こる1次相転移も同様に解釈される不可逆過程となる(P.57 参考 参照)。

2. 断熱下で系内の伝熱も伴わずに生じる過程

断熱下で伝熱を伴わずに生じる不可逆変化($\Delta S > 0$)を、系外との伝熱を含む等温操作と断熱操作の一組の可逆変化で元の状態に戻すとき、エントロピー減少($-\Delta S < 0$)は等温操作時に起こり、系外熱源への排熱を必ず伴う。すなわち、この種の不可逆変化では、系外からの加熱に相当する内部変化が自発的に生じ、新たなエントロピーが生成されている。仕事による摩擦熱の発生や、以下の自由膨張が、この内部変化に相当する。

理想気体の断熱自由膨張



理想気体の真空中への断熱自由膨張では、気体は外部に仕事を行わない。これは、上図のように容積が固定された容器内での自由膨張を考えれば明らかであろう。断熱下であり、熱の出入りもないので、第1法則より、気体の内部エネルギーは変化しない。そこで理想気体では、温度も変わらない($\because dT = dU/C_V = 0$ なお、この関係は、下記P.37のように、第2法則の前提の下、状態方程式 $PV = nRT$ から直接導出される)。すなわち、理想気体のエントロピー変化の一般形 (P.22)

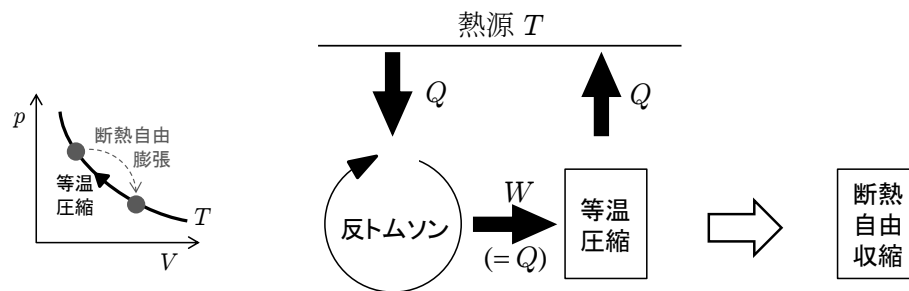
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T + nR \ln(V_2/V_1) \text{ から, } T_2 = T_1, V_2 > V_1 \text{ なので, } \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0 \text{ となる。}$$

このように、理想気体の真空中への断熱自由膨張は、断熱系でエントロピーが増加する変化となり、エントロピー増大の原理(第2法則)から、不可逆変化であるといえる。

容器に収められていない限り四方八方に飛散してしまう(理想)気体では、断熱自由膨張が不可逆過程となり、一旦拡がった状態から自発的に収縮することは、通常起こりえないことも容易に納得できるであろう。温度差伝熱や摩擦熱発生とは一見無関係と思える気体の自由膨張も、普遍的に成り立つべきエントロピー増大則の対象に確かに含まれていることが確認できた。

論理的な関係) 「エントロピー増大の原理」→「断熱自由膨張は不可逆」は上記の通り。

「断熱自由膨張は不可逆」→「トムソンの原理」の対偶による証明:



理想気体の断熱自由膨張は等温下の膨張でもあるので、等温圧縮・排熱により元の状態に戻すことができる。そこで上図のように、トムソンの原理を否定するサイクルと結合させると、熱源も含めた全系の過程により、周りに何の変化も生じさせることなく(\because 断熱+外部からの仕事なしに孤立した状態で)、気体の体積を収縮させることが可能になり、不可逆とはならなくなる。

以上より、「理想気体の断熱自由膨張は不可逆」は第2法則の等価な表現の一つとなる。

可逆な等温圧縮時の排熱 $Q = T\Delta S$ に伴うエントロピー変化 $-\Delta S < 0$ に相当する内部変化 ($\Delta S > 0$) が断熱自由膨張により自発的に生じている。

補) 実在気体の断熱自由膨張は？： 気体分子間に相互作用がある実在気体(参考1, 参考6 参照)の場合, 断熱自由膨張により降温することで, 液体へと凝縮して, 自発的に一か所に集まることは起こり得る。また一方で, 実在気体が気体の状態に留まる場合, 生じる変化を可逆過程として辿るとき, $dU = TdS - pdV = 0$ から, $(\partial S / \partial V)_U = p/T > 0$ となる。そこで膨張時にはエントロピーが必ず増大する。すなわち実在気体の断熱自由膨張も理想気体の場合と同様に断熱下でエントロピーが増大する不可逆過程であり, 第2法則の等価な表現の一つとなる(発展3 参照)。

補) 実在気体の自由膨張が等温熱源との熱接触下で起こると？： エントロピー増大の原理に基づけば, 断熱自由膨張と同様に, この際の自由膨張も不可逆であることが示される(発展3 参照)。可逆変化であれば外部への仕事量 $w_r = -pdV$ を相殺する系外からの加熱 $q_r = TdS = pdV$ を要する膨張が, 自由膨張時には外部に仕事を行うことなく生じることで, 断熱や等温などの条件によらず等しくエントロピー $dS = (p/T)dV$ が生成されている。

補) 変化途中のエントロピーは？： エントロピー増大の原理の比較対象は, あくまでも変化前後の平衡状態である。可逆な経路における変化量として ΔS が定義されたことから明らかなように, ΔS は可逆な経路に沿って評価されなければならない。状態量の変化であり, 可逆・不可逆を問わず ΔS は経路によらない。非平衡下の不可逆変化となる自由膨張途中のエントロピー変化を直接評価して ΔS を得るわけでは決していない。また一方で, 変化途中における気体の圧力や温度が状態量として一意的に決定されている必要があるわけでもない。P.25 の図で A,B 間を結ぶ矢印や P.29 の図の破線の矢印も, エントロピーが定義される平衡状態を辿る経路を意味してはいない。ただし, 例えば自由膨張や温度差伝熱は接触を断つことでいつでも中断できる。この際に至る中間状態がつくる平衡状態間を結ぶ経路では, 断熱系全体としての総エントロピーは単調に増大する。

不可逆過程におけるエントロピー増大の2つの側面(熱散逸, 物質の拡散) (参考12)

不可逆過程におけるエントロピー増大には以下の2つの側面がある。

- 1) 伝熱による温度差の解消や摩擦熱の発生に伴うエネルギーの熱散逸
- 2) 膨張や混合などの物質の拡散

1)と2)は, 前記「可逆過程におけるエントロピー変化の2つの側面(熱運動変化, 体積変化)」に対応する不可逆変化であり, 自発的な変化では決して元に戻ることはない。

いわゆるエネルギー問題, 環境汚染と呼ばれる課題には, エントロピー増大を伴うこれらの不可逆変化が関係する(参考21)。環境汚染は「拡散した物質」そのものであり, また, 第1法則からエネルギーの総量は保存されているが, 周りの環境へと「熱散逸したエネルギー」は仕事として有効に使うことができない。エネルギー問題とは, 仕事として有効に使うことのできるエネルギーの質の問題である。

(参考)統計力学との関係は?: n モル(分子数 nN_A 個)の相互作用しない質点からなる(重なり合いを許す)理想気体では, [1個の気体分子の可能な配置数 w_i] \propto [容器の体積 V]なので, 全分子の配置数が $W = \prod_i w_i \propto V^{nN_A}$ となる。

そこで, 理想気体の断熱自由膨張時の ΔS について,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1) = k_B \ln(V_2/V_1)^{nN_A} = k_B \ln(W_2/W_1) = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1$$

$$\text{ただし, } R = N_A k_B$$

つまり, ボルツマンの関係式 $S = k_B \ln W$ が成立している。→ 統計力学へ(参考12 参照)

ただし, $S = nR \ln V + ns_0$ としてしまうと, S が示量変数ではなくなる。

$$\because nR \ln(nv) + ns_0 = nR \ln n + nR \ln v + ns_0 = nR \ln n + n(R \ln v + s_0) = nR \ln n + ns \neq ns$$

むしろ, $S = nR \ln v + ns_0 = nR \ln(V/n) + ns_0$ とすべきである。

→ ギブズのパラドックス, 同種分子の区別?, 統計力学(量子力学)へ

統計力学では, 実空間と運動量空間を併せた相空間で分子集団が占めることのできる"体積"を, 状態数 W と呼ぶ。上記の配置数は実空間分の状態数となり, 熱運動は運動量空間分の状態数と関係する。ボルツマンの関係式により, エントロピーは状態数すなわち相空間内の"体積"に相当し, エントロピー増大則は相空間内で分子集団が占めることのできる"体積"が自発的に縮むことがないことを意味する。例えば, 物質の拡散や熱散逸は, それぞれ実空間や運動量空間内での"体積"の増大に相当するので, 自発的に元に戻ることはないと解釈される。巨視的な状態としては区別されない分子・原子の微視的な状態の数が最大となる巨視的な状態が結果的に実現されることに相当している。

第6章 熱力学第3法則

プランクによる表現

「化学的に一様な有限密度の物体のエントロピーは、絶対零度0 Kに近づくと、圧力、密度、(固体や液体などの)集合状態によらず、一定の値に近づく。」

次項のように、絶対零度の状態は有限回の操作(過程)では到達できない極限($T \rightarrow 0$ K)の状態となる。

$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$ とする。エントロピーの原点 \rightarrow 量子力学 (参考13 参照)

1. $dS = \frac{C}{T} dT$ と表したときの $C > 0$ (P.39, P.40 参照) であるため, $\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T} > 0$ から,

$S(T)$ は単調増加関数となる。

2. S が一定値ゼロに近づくことから, $S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C}{T} dT = \int_0^T \frac{C}{T} dT > 0$ であり,

$S(T)$ は常に正となる。

3. $S(T)$ が有限値に留まるためには, $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \frac{C}{T} < \infty$ から, $T \rightarrow 0$ K で $C \rightarrow 0$ となる必要がある。

・ $C = C_0$ (一定) のとき, $S(T) = \int_0^T \frac{C_0}{T} dT = C_0 [\ln T - \ln 0] = \infty$

単原子理想気体の熱容量は一定: $C_V = (3/2)nR$

熱容量一定とする理想気体モデルは絶対零度近傍で破綻している。

実在気体では、低温で固化や液化が起こる。

・ $C = aT^m$ ($m > 0$) のとき, $S(T) = \int_0^T \frac{C}{T} dT = a \int_0^T T^{m-1} dT = \frac{a}{m} [T^m - 0] < \infty$

以下は第3法則に適った系の例である。

結晶格子の振動: $C_V = aT^3 nR$ ($T \ll T_D \sim$ 数百 K, 量子力学, 参考20 参照)

金属中の自由電子: $C_V = aT nR$ ($T \ll T_F \sim$ 数万 K, 量子力学, 参考20 参照)

輻射場(電磁波, 光): $C_V = aT^3 V$ (電磁気学と量子力学, 参考5 参照)

4. 圧力、密度、集合状態によらず一定の値に近づくことから,

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \Rightarrow \text{体膨張率 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0 \text{ K}} 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \text{圧力係数 } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0 \text{ K}} 0$$

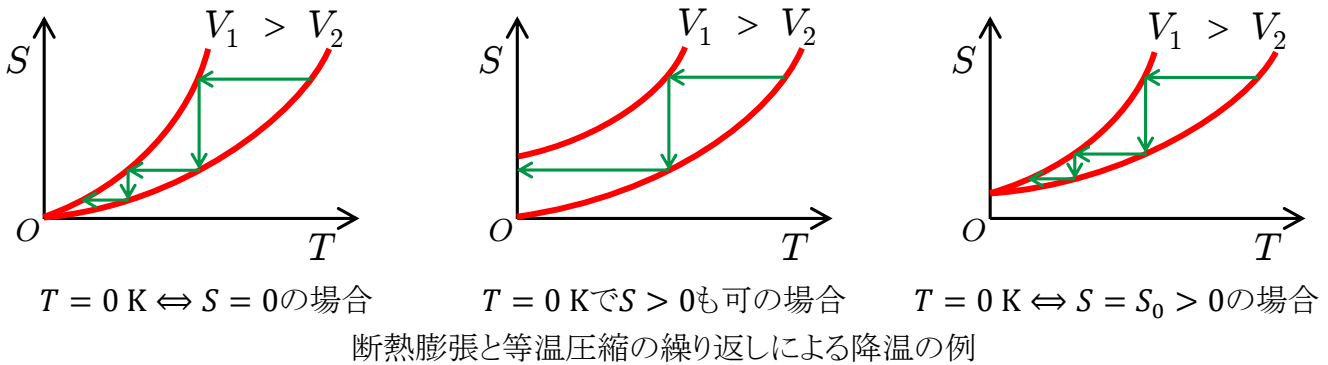
Maxwell の関係式 (P.36 参照) を用いた。

なお、集合状態に関しては、乱れや欠陥のない結晶が最安定状態となる固体や、低圧下のヘリウムのように全ての原子が同一の量子状態に落ちこむ液体となる(参考13 参照)。

(参考)ネルンストの熱定理とは？絶対零度で本当にエントロピーはゼロなのか？：第3法則の原型となったネルンストの熱定理の導入過程とその実験的な根拠、絶対零度における残余エントロピーの可能性については、参考13を参照のこと。

絶対零度 0 K の (有限回の操作による) 到達不可能性について

1. 伝熱など、熱の移動による冷却には、より低温の熱源が必要となる。しかし、絶対零度より低い温度の熱源は定義上存在しないので、熱の移動による冷却では絶対零度には到達できない。
2. 熱の移動によらない冷却法として、断熱変化 (例: 気体の断熱膨張) により温度を下げるができる。ただし第2法則により、断熱変化ではエントロピー $S (> 0)$ が減少することはない。一方、第3法則により、絶対零度は $S = 0$ の状態にある。そのため断熱変化でも絶対零度には到達できない。
 なお、気体の等温圧縮などに伴う熱源への排熱で、エントロピーを減少させることは可能であるが、上記1.のように、 $T > 0 \text{ K}$ の熱源で $T = 0 \text{ K}$ の状態でもある $S = 0$ に到達することはできない。
3. 以上の状況を図示すると、第3法則が規定する下左図のような (状態によらず $T \rightarrow 0 \text{ K}$ で $S \rightarrow 0$ となる) 場合には、断熱変化と等温変化の組み合わせによる降温・排熱過程の有限回の操作では絶対零度には到達できず、無限回の操作が必要とされることが分かる。可逆過程は基本的に断熱変化と等温変化の組み合わせ (参考9H 参照) であり、上記のように不可逆な伝熱や断熱変化を加えたとしても、絶対零度は到達不可能な極限の最低温度であることが結論される。



4. 上左図の場合でも、 $T = 0 \text{ K}$ に限りなく近づくことはできる。
 断熱膨張以外にも、断熱消磁 (磁気冷却, 参考3 参照), 分子間相互作用を利用した相転移の潜熱 (10章) や混合熱あるいは気体のジュール・トムソン効果 (参考1 参照) による有限温度で有効な冷却, 浮遊している個々の分子・原子の熱運動を光で減速するレーザー冷却などがある。

実際に温度が測定されたとの報告がある超低温の例:

$2.8 \times 10^{-10} \text{ K} = 280 \text{ pK}$ ロジウム核スピンを断熱消磁により冷却した際の温度として、関係式 $Q/\Delta S = T$ に基づき結論された。 TA Knuutila et al., *J. Low Temp. Phys.* 123 (2001) 65.

補) 絶対零度に到達不可能であることと、状態によらず $T \rightarrow 0 \text{ K}$ で $S \rightarrow 0$ となること ($T = 0 \text{ K} \Leftrightarrow S = 0$) とは等価か?: 上右図で明らかのように等価ではない。

補) 絶対零度は極限の最低温度なのか?: $S(T) = \int_0^T \frac{C}{T} dT = \int_{-\infty}^{\ln T} C d(\ln T)$ と表すと、絶対零度が極限の最低温度であることが実感できるかも知れない。

第7章 可能な変化と熱力学関数

第1法則: $\Delta U = Q + W$

第2法則: 断熱系でのエントロピー増大の原理 ($\Delta S \geq 0$)

を前提とする可能な変化を、以下の条件で分類する。

1. 断熱系 ($Q = 0$) での可能な変化: エントロピーが増大する向き $\Delta S \geq 0$

1-1 断熱・等積系 ($Q = 0, W = 0$): $\Delta U = 0$ 孤立系とも呼ばれる。

1-2 断熱・等圧系 ($Q = 0, W = -p_e \Delta V$): $\Delta U = W \rightarrow U_2 - U_1 = -p_e(V_2 - V_1)$

$$\Delta H = (U_2 + p_e V_2) - (U_1 + p_e V_1) = 0 \quad \text{エンタルピー } H \equiv U + pV$$

2. 等温系 (T_e) での可能な変化

(系+熱源)全体を断熱系と考えてエントロピー増大の原理を適用。

系の状態: $(U_1, S_1) \rightarrow (U_2, S_2)$

第1法則: $U_2 - U_1 = Q + W$

熱源のエントロピー変化: $-\frac{Q}{T_e} \Rightarrow$ 全体のエントロピー変化: $(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T_e} \geq 0$

$$\therefore (S_2 - S_1) - \frac{1}{T_e}(U_2 - U_1 - W) \geq 0 \Rightarrow \Delta F = (U_2 - T_e S_2) - (U_1 - T_e S_1) \leq W$$

ヘルムホルツ自由エネルギー $F \equiv U - TS$

等温系の可能な変化:

(ヘルムホルツ自由エネルギー増加量 ΔF) \leq (外部からの仕事 W)

すなわち、等温系における等量 ΔF の状態変化を起こす操作に必要な外部からの仕事量は可逆操作時に最小となる。

不等式の左右両辺を入れ替えて、

(外部への仕事 $-W$) \leq (ヘルムホルツ自由エネルギー減少量 $-\Delta F$)

と読み替えると、等温系における状態変化で外部への仕事として取り出せるエネルギーの上限(最大値)が、内部エネルギー減少分 $-\Delta U$ ではなく、可逆操作時の自由エネルギー減少分 $-\Delta F$ で与えられることを意味する。「最大仕事の原理」と呼ばれている。仕事として使える「自由」エネルギーという名前の由来でもある。

論理的な関係) 「エントロピー増大の原理」 \Rightarrow 「最大仕事の原理」は上記の通り。

一方で以下のように、「最大仕事の原理」 \Rightarrow 「トムソンの原理」も示すことができ、熱力学温度とエントロピーが平衡状態について定義済みであれば、「最大仕事の原理」も第2法則の等価な表現のひとつとなる。

証明: 上記の(系+熱源)が熱機関と一つの熱源から構成されているとすると、熱機関の1サイクル後には系は元の状態に戻り $\Delta F = 0$ となり、「最大仕事の原理」から、

$$(外部への仕事 $-W$) $\leq 0$$$

すなわち、1つの熱源からの加熱のみで外部へ仕事を行う熱機関(サイクル)は作れないことが示される。

2-1 等温・等積系 ($W = 0$)

$$\Delta F = (U_2 - T_e S_2) - (U_1 - T_e S_1) \leq 0$$

可能な変化：ヘルムホルツ自由エネルギーが減少する向き。

2-2 等温・等圧系 ($W = -p_e \Delta V$)

$$\Delta G = (U_2 - T_e S_2 + p_e V_2) - (U_1 - T_e S_1 + p_e V_1) \leq 0$$

ギブズ自由エネルギー $G \equiv U - TS + pV$

可能な変化：ギブズ自由エネルギーが減少する向き。

(参考)

3. 等エントロピー系での可能な変化：断熱系とは異なる。(参考15 参照)

可能な変化： $Q/T_e \leq \Delta S = 0$ (ただし、 T_e は外部熱源の温度)より、 $Q \leq 0$ 。 $\Delta U = Q + W$ なので、

3-1 等エントロピー・等積系 ($\Delta S = 0, W = 0$)

$$\Delta U = Q \leq 0$$

可能な変化：内部エネルギーが減少する向き。

3-2 等エントロピー・等圧系 ($\Delta S = 0, W = -p_e \Delta V$)

$$\Delta H = \Delta U + p_e \Delta V = \Delta U - W = Q \leq 0$$

可能な変化：エンタルピーが減少する向き。

(補)ある物体の(発熱 $\Delta S < 0$ を伴う)エネルギー変化 $\Delta U < 0$ を利用して仕事 W を行うとき、外部環境との熱平衡に達するまでに取り出せる仕事の最大値は**エクセルギー**と呼ばれ、エネルギー源の質の指標とされている。例えば、エネルギー源内部の仕事がないとき、環境温度を T_e として、可逆な最大仕事は $W_{\max} = -(\Delta U - T_e \Delta S)$ と表される。一般に、環境との温度差が大きい高温物体ほど質の高いエネルギー源となる。(参考21 参照)

一方、 $F = U - TS < U$ であるからといって、等温下に置かれた作業物体の行う仕事量の上限が内部エネルギーの減少分 $-\Delta U$ で抑えられているわけではない。作業物体自体がエネルギー源となるのではなく、等温下では熱源からの熱エネルギーの供給($Q > 0$)があるので、先述(P.14 参考)の理想気体のカルノーサイクルにおける可逆等温膨張過程のように、 $\Delta U = 0$ でも特別な上限なく $-W = -\Delta F = T_e \Delta S = Q > 0$ の仕事を行える。すなわち、作業物体で $\Delta S > 0$ であれば $-W = -\Delta F > -\Delta U$ となる。

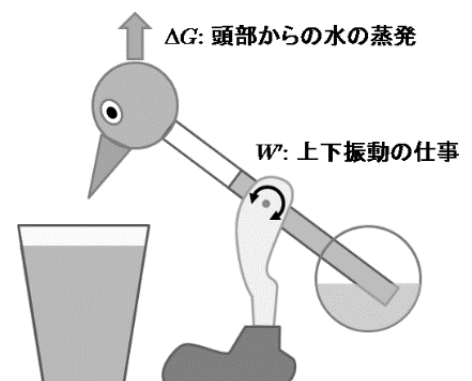
(補)体積変化以外による仕事 W' がある場合、その上限は？：

等温・等積系では、 $W = W'$ なので、 $-W' \leq -\Delta F$ 、

等温・等圧系では、 $W = -p_e \Delta V + W'$ なので、 $-W' \leq -\Delta G$ 、

となり、体積変化以外による外部への仕事 $-W'$ の上限が各々の場合に決まる。

(例)水飲み鳥：あたかも水を飲んでいるかのように、頭の上下を繰り返す熱機関。



$U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(T, p)$ は(完全な)熱力学関数である。

例えば, 内部エネルギー U が状態量 S と V の関数として $U(S, V)$ のように与えられるとき,

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

であり, 他の状態量 T と p が微分係数として決められる。

このような $U(S, V)$ を(完全な)熱力学関数とよぶ。 $S(U, V)$ も同様。

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad , \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad , \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

以下, 他の(完全な)熱力学関数。

エンタルピー $H(S, p) = U + pV$:

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

ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V) = U - TS$:

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

ギブズ自由エネルギー $G(T, p) = U - TS + pV$:

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

定義から明らかなように, H, F, G も U と同様に状態量であり, U と同じ単位 J で表される示量変数となる。

熱関数 H : エンタルピーの別名。

$$dH = TdS + Vdp = q_r + Vdp \text{ より, 等圧下}(dp = 0)\text{で, } q_r = dH \quad \therefore \text{定圧熱容量 } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

(参考) ギブズ-ヘルムホルツの式

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)_p$$

同様な関係式として,

$$H = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V = -V^2\left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{U}{V}\right)_S$$

$$G = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V = -V^2\left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{F}{V}\right)_T$$

マクスウェルの関係式

全微分可能の条件: $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$ で, $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)$ (参考2 参照)

例えば, dU から, $dU = TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ で, $\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$

$$\text{すなわち, } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$dH \text{ から, } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$dF \text{ から, } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$dG \text{ から, } -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(マクスウェルの関係式の応用例)

熱力学温度 T について常に成り立つ「熱力学的状態方程式」(参考1 参照)

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

\because 熱力学温度 T について常に成り立つ
 $q_r = TdS$ による $dU = TdS - pdV$ と,
 マクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ から,

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

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

同様に $dH = TdS + Vdp$ と,
 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ から,

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

例1) 理想気体($pV = nRT$)では, $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\frac{nR}{V}$ なので, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - p = 0$

すなわち, 理想気体の性質として状態方程式 $pV = nRT$ と共に前提とされていた関係 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ については, 状態方程式から導出されることが確認された。

さらに理想気体では, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT$

例2) ファン・デル・ワールス流体($p = \frac{nRT}{V - bn} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$)では, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a\left(\frac{n}{V}\right)^2$

補) 理想気体における $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ を前提とした第2法則に依らないエントロピーの定義(P.16や参考10C)についても, 首尾一貫していることが例1により確認される。なお, 理想気体のような2自由度系における可逆伝熱量が, 熱力学温度を積分分母として, 状態量(エントロピー)の全微分によって表せること自体は, 第2法則に依らず別途保証される(参考11 参照)。

補) $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ と表したとき, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は内部エネルギー変化に伴う弾性(圧力)に相当し, 分子間相互作用の寄与による: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0$ で引力相互作用。もう一つの項 $T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ はエントロピー変化に伴う弾性に相当する(参考18 参照)。理想気体では $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ なので, その弾性は全てエントロピー変化による。

(参考) $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ のとき,

$dy = 0$ で, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1$

$dz = 0$ で, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0$

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

また, $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$,

$\therefore \begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \end{cases}$

$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$ のとき,

$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$

3変数(以上)で状態が指定される場合には,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,w} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x,w} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w} = -1, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{z,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,w} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,w} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z,w}, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,w} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x,w}$$

第8章 熱力学的平衡条件と熱力学不等式

熱力学第2法則は、あくまでも可能な変化の向きに関する法則である。温度の異なる2物体が熱接触した後に至る状態のような、第0法則の前提となる安定で一様な熱平衡状態の存在が、第2法則の表現の自明な帰結として無条件に保証されているわけではない。第2法則により、伝熱は必ず高温→低温の向きに生じるが、熱平衡状態に向けての変化(排熱による高温物体の降温, 加熱による低温物体の昇温)には、熱容量が常に正であることが要請される。

同様に、以下のような各種拘束条件下における熱力学的平衡状態の存在を要請することで、平衡状態へと向かう自発的な変化を保証する条件式として、第2法則から熱力学不等式が導かれる。

熱力学第0～2法則に加えて、安定で一様な熱力学的平衡状態の存在を要請すること、即ち熱力学不等式が加わることで、経験則である「温かさの異なる2物体を接触させると、必ず一方向に変化が生じ、最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る」ことが保証される。この意味で、熱力学不等式は熱力学の基本法則と同等に重要な関係則である。またこのとき、全ての不可逆過程は最終的な安定状態である熱力学的平衡状態へと向かう過程となる。

前章までから明らかに、

熱力学的平衡条件: 不可逆変化を経た後に最終的に到達する平衡状態の条件。

1. 断熱系: エントロピー S 最大

なお、断熱・等積系(孤立系) 内部エネルギー一定 $\Delta U = 0$

断熱・等圧系 エンタルピー一定 $\Delta H = 0$

2. 等温・等積系: ヘルムホルツ自由エネルギー F 最小

3. 等温・等圧系: ギブズ自由エネルギー G 最小

(参考)

4. 等エントロピー系 断熱系とは異なる。(参考15参照)

等エントロピー・等積系: 内部エネルギー U 最小

等エントロピー・等圧系: エンタルピー H 最小

以下で示されるように、

熱力学不等式

$dT - dS$ 間の係数である熱容量 C や、 $dp - dV$ 間の係数である圧縮率 κ が、常に正の量となる。

分子論に基づく異なる視点からの導出については、(参考12E)状態量の揺らぎ 参照。

1. エントロピー $S(U, V)$ について

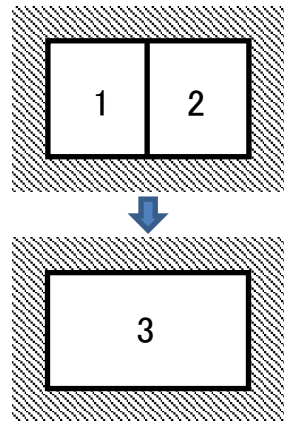
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \text{ より, } S \text{ は } U, V \text{ の増加関数: } \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} > 0, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$$

熱力学第2法則により, 断熱下で起こりうる変化は, S が増加する向きである。

各々が平衡状態 $S(U_1, V_1), S(U_2, V_2)$ にある粒子数 N_1, N_2 の2つの部分系が, 断熱下で $V_1 + V_2 = V$ を固定して合体したとき, 外部からの仕事も生じない孤立系における断熱変化となり, $U_1 + U_2 = U$ も一定に保たれるが, 変化の過程で $S(U, V)$ は増加する。

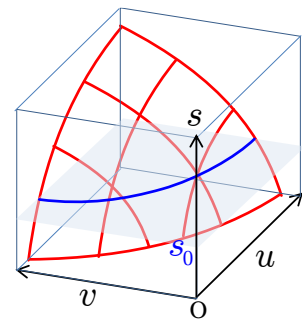
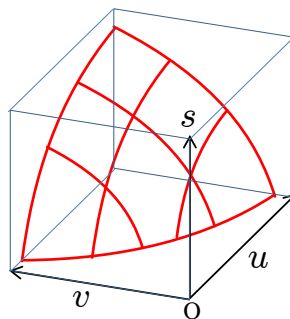
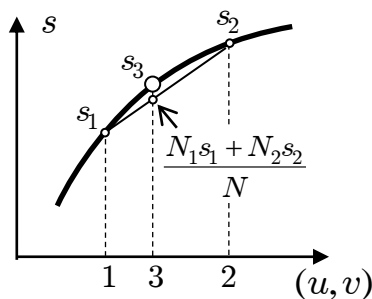
この過程により, 安定で一様な新たな熱力学的平衡状態に落ち着くとき, (s, u, v) のように1粒子当たりの量で表すと, 以下の関係がある。

1	2	合体後	1	2	合体後
N_1	$+N_2$	$= N$	$N_1 v_1$	$+N_2 v_2$	$= N v_3 = V$
$N_1 u_1$	$+N_2 u_2$	$= N u_3 = U$	$N_1 s_1$	$+N_2 s_2$	$< N s_3 = S$



そこで, $s(u, v)$ 曲面上で2つの状態間を結んだ下左図のような断面を考えると, 上の条件は, s の曲線が上に凸であれば満たされる。 s は u, v の増加関数であるから, $s(u, v)$ の全体図は下中図のような上に凸の曲面となる。このとき, 下記「2変数の凸関数の性質」により, また全粒子数 N 倍することで $s(u, v)N = S(u, v, 1)N = S(Nu, Nv, N) = S(U, V, N)$ でもあるので(次章参照), 以下の不等式が任意の $\Delta U, \Delta V$ について常に成り立つ。

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\Delta U)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)(\Delta U)(\Delta V) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^2 < 0$$



「2変数の凸関数 $f(u, v)$ の性質」(参考16参照)

2点間 $(u_0, v_0) - (u_0 + \Delta u, v_0 + \Delta v)$ を結んだ線分上で $f(u, v)$ が上に凸の曲線となるためには, $F(t) = f(u_0 + t\Delta u, v_0 + t\Delta v)$ について $0 \leq t \leq 1$ で $F''(t) < 0$ であればよい。ただし,

$$F'(t) = \frac{dF}{dt} = \frac{\partial f(u_0 + t\Delta u, v_0 + t\Delta v)}{\partial u} \Delta u + \frac{\partial f(u_0 + t\Delta u, v_0 + t\Delta v)}{\partial v} \Delta v$$

$$F''(t) = \frac{d^2 F}{dt^2} = \frac{dF'}{dt} = \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} (\Delta u)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial u \partial v} (\Delta u)(\Delta v) + \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} (\Delta v)^2$$

上に凸となる2変数の凸関数では, この不等式が任意の2点間 $(u_0, v_0) - (u_0 + \Delta u, v_0 + \Delta v)$ で成り立つはずである。そこで, 任意の (u, v) と $\Delta u, \Delta v$ について, 以下の不等式が成立する。

$$\frac{\partial^2 f(u, v)}{\partial u^2} (\Delta u)^2 + 2 \frac{\partial^2 f(u, v)}{\partial u \partial v} (\Delta u)(\Delta v) + \frac{\partial^2 f(u, v)}{\partial v^2} (\Delta v)^2 < 0$$

そのため、以下の不等式が満足される。

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V < 0, \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U < 0 \quad (\text{左の2式から, } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U < 0 \text{ も同時に成立})$$

このうち、 $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V < 0$ から、

$$0 > \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \Rightarrow \text{定積熱容量 } C_V > 0$$

さらには、 $s(u, v)$ が、1) u, v と共に単調に増加し、2) 上に凸の曲面となることから、前項右図のように $s = s_0$ 一定下の $u(v, s_0)$ の曲線は下に凸の減少関数となる(参考16 参照)。

すなわち、 S が一定に保たれる可逆な断熱変化では、

$$U \text{は} V \text{の減少関数: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p < 0$$

$$\text{下に凸} \Rightarrow 0 < \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{V} / \frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{V} \kappa_S \Rightarrow \text{断熱圧縮率 } \kappa_S > 0$$

また、 $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U = \frac{-1}{VT^3 C_V \kappa_T} = \frac{-1}{VT^3 C_p \kappa_S} < 0$ の関係も、以下のように成り立つので、上の結果と合わせて、 $\kappa_T, C_p > 0$ であることも確認できる。

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= \frac{\partial(1/T)}{\partial V} \frac{\partial(p/T)}{\partial U} - \frac{\partial(1/T)}{\partial U} \frac{\partial(p/T)}{\partial V} = -\frac{1}{T^3} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V + \frac{1}{T^3} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U \\ &= \frac{1}{T^3} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] = \frac{1}{T^3} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-1}{VT^3 C_V \kappa_T} \\ &\quad \text{さらにP.45(参考)より, } C_V \kappa_T = C_p \kappa_S \text{なので, } = \frac{-1}{VT^3 C_p \kappa_S} \end{aligned}$$

(補) $u(v, s)$ の曲面の形状は? 等エントロピー等積下の熱力学的平衡条件は?: $s(u, v)$ とは逆に、 $u(v, s)$ は下に凸の曲面となる(参考動画)。これは、等エントロピー等積下ではエネルギー最小が熱力学的平衡条件となることに対応している。(参考15 等エントロピー系 参照) $\because \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_s > 0, \left(\frac{\partial^2 U}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_V} > 0,$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial s}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_s \left(\frac{\partial^2 U}{\partial s^2}\right)_v = -\frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial p}{\partial s} + \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial s} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right] = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{T}{VC_V \kappa_T} < 0$$

(補) 熱容量、圧縮率の多義性については?: 熱容量 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ や、圧縮率 $\kappa_S = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_S$ は、本文内上述のように、熱力学関数の2次の微係数としての役割も併せ持つ。2次の微係数が曲面の凸性を表す量であることから、熱力学的揺らぎとの関係が生じる。(次参考および参考12E 状態量の揺らぎ 参照)

(参考) 熱力学的揺らぎと熱力学不等式との関係は?: 参考12E 参照

状態変数が一意的に決まる平衡状態について、例えば断熱下ではエントロピーは最大値を保ち変化しないはずである。ただし、巨視的な物体が分子・原子などの微視的粒子で構成されているのであれば、平衡状態にあっても、分子・原子レベルの微視的な揺らぎにより状態量は増減する。

等温 T_e 等圧 p_e 下にある系について、 G 最小の平衡状態からの揺らぎが生じたとき、等温等圧下なので、その揺らぎは U, S, V に生じる。このときの $G = U - TS + pV$ の変化を $\Delta G = \Delta U - T_e \Delta S + p_e \Delta V$ と表す。一方で、この揺らぎの際に生じる温度 T_e の熱源からの加熱量を Q とすると、第1法則から $Q = \Delta U + p_e \Delta V$ の関係がある。またこのときの熱源エントロピーの減少量は $\Delta S_{\text{res}} = -Q/T_e$ となる。そこで、熱源も含めた全体のエントロピー変化

ΔS_{tot} は以下となる。

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \frac{Q}{T_e} = \Delta S - \frac{\Delta U + p_e \Delta V}{T_e}$$

ここで $S(U, V)$ については、微小変化 $\Delta U, \Delta V$ に対する変化量 ΔS が以下のように表される。

$$\Delta S \cong \frac{1}{T_e} \Delta U + \frac{p_e}{T_e} \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\Delta U)^2 + 2 \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) (\Delta U) (\Delta V) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\Delta V)^2 \right]$$

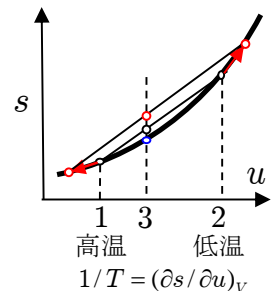
そこで、 ΔS_{tot} は以下となる。

$$\Delta S_{\text{tot}} \cong \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\Delta U)^2 + 2 \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) (\Delta U) (\Delta V) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\Delta V)^2 \right]$$

熱源も含めた全体は断熱系と見なすことができるので、等温等圧下にある系における G 最小の平衡状態は、断熱下にある全体のエントロピー最大の平衡状態に相当する。このエントロピー最大の平衡状態からの揺らぎでは、 ΔU や ΔV の符号に依らず、全体のエントロピー ΔS_{tot} は減少しているはずである。すなわち、上式の ΔS_{tot} は、 ΔU や ΔV に依らず必ず $\Delta S_{\text{tot}} < 0$ となるはずであり、先ほど得られた不等式に一致する条件式が、($\Delta U, \Delta V$ は微小という条件付きではあるが)平衡状態からの揺らぎの考察によって得られたことになる。このとき、 $S(U, V)$ は上に凸となる。

上記の評価では、孤立した部分系としての物体の可能な揺らぎとして、平衡状態を表す $S(U, V)$ 曲面に沿った微小変位が想定されている。何故なのか？：分子論に基づく統計的振る舞いを前提とする統計力学では、状態量 U, V で決まる分子集団が占める状態数 W とのボルツマンの関係式(P.31参考参照)から、例えば気体状態での $S(U, V)$ 曲面が決まり、この曲面が孤立系(U, V)の熱力学的平衡状態におけるエントロピー S を表す。そこで上の評価は、分子論に基づく統計力学により、状態量 U, V の微視的揺らぎによる状態数 W の変化として S の変位を評価することに相当している。物体の同様な揺らぎを孤立系として評価する際には、上記P.39の合体時とは逆向きの変化として、 $s(u, v)$ 曲面上での状態3から1と2への微小分裂を想定することになり、微小変位について同一の条件式が得られる。平衡状態として存在しうる曲面上でのズレなので、曲面上での可逆変化に関与する熱容量や圧縮率と、曲面の凸性を表す2次の微係数を通して関係付けられる。この関係を利用して、粒子数揺らぎ(密度揺らぎ)を見ることのできる散乱実験により圧縮率が決められる(参考12E補)。

(補)負の熱容量や圧縮率の物体が存在したとしたら？：もし仮に $S(U, V)$ が下に凸となる領域をもつ物体が存在したとき、同種の2物体が熱接触のみを行う状況を考えてみると、熱容量が負であるため、排熱して昇温する高温物体と加熱されて降温する低温物体の共存が、温度差を拡大しながら続くことになる。右図のように、(平衡状態ではないが)この変化でも全系のエントロピーは増大し、エントロピー増大則に反する変化が起こるわけではない(参考17A参照)。ただし、上記参考の通り、熱力学不等式が満たされていない右図中1や2の初期状態は揺らぎに対して不安定であり、そもそも第0法則の前提となる安定で一様な熱力学的平衡状態としては存在できていない。1や2の状態に置かれた途端に揺らぎが成長し、自発的に非一様な状態へと遷移するはずである。



(補)不安定な状態は想定すらできないのか？：一般の状態方程式で表される曲面上にも圧縮率が負となる不安定状態が存在しうる(例 ファン・デル・ワールス状態方程式)。あるいは、安定ではあっても、より S が大きい、あるいは F や G が小さい他の状態が存在する場合もあり、このような状態は準安定状態と呼ばれる。不安定状態や準安定状態が安定に保たれることはなく、最終的には一様な最安定状態、あるいは次章で示されるような粒子の出入りを経た上で複数の部分系が共存する平衡状態に至る(参考6参照)。

2. エントロピー $S(H, p)$ について

$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$ より, S は, H の増加関数, p の減少関数:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T} > 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$$

熱力学第2法則により, 断熱下で起こりうる変化は, S が増加する向きである。

各々が平衡状態 $S(H_1, p_e), S(H_2, p_e)$ にある, 粒子数 N_1, N_2 の2つの部分系が, 断熱・等圧 (p_e) 下で合体したとき, $H_1 + H_2 = H$ は一定に保たれるが, 変化の過程で $S(H, p_e)$ は増加する。

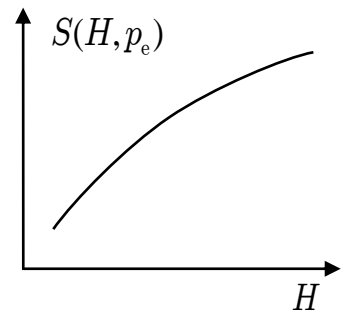
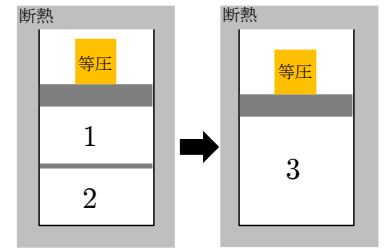
この過程により, 安定で一樣な新たな熱力学的平衡状態に落ち着くとき, 1粒子当たりの量 (s, h) として表すと, 以下の関係がある。

$$N_1 + N_2 = N \quad N_1 h_1 + N_2 h_2 = N h_3 \quad N_1 s_1 + N_2 s_2 < N s_3$$

そこで, $S(H, p_e)$ vs. H の曲線が上に凸であればよい。

$$\Rightarrow 0 > \left(\frac{\partial^2 S}{\partial H^2}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial H} \frac{1}{T}\right)_p = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_p}$$

$$\Rightarrow \text{定圧熱容量 } C_p > 0$$



(補) 圧力が異なる場合も同様に考えてよいのか? : $p_1 \neq p_2$ の2つの部分系 $S(H, p_1), S(H, p_2)$ が合体したときには, 等圧変化ではないので上と同様な議論は成り立たない。熱力学不等式からは, $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial p^2}\right)_H$ の正負は不定であり, $S(H_0, p)$ vs. p の曲線の凹凸についても不定となり, 場合により変化しうる。(参考16 参照)

3. ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V)$ について

$$dF = -SdT - pdV \text{ より, } F \text{ は } T, V \text{ の減少関数: } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S < 0, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p < 0$$

熱力学第2法則により, 等温 (T_e) 下で外部からの仕事がないときに起こりうる変化は, F が減少する向きである。

各々が平衡状態 $F(T_e, V_1), F(T_e, V_2)$ にある, 温度 T_e の等しい粒子数 N_1, N_2 の2つの部分系が, 外部からの仕事なしで合体したとき, $V_1 + V_2 = V$ は一定に保たれるが, 変化の過程で $F(T_e, V)$ は減少する。

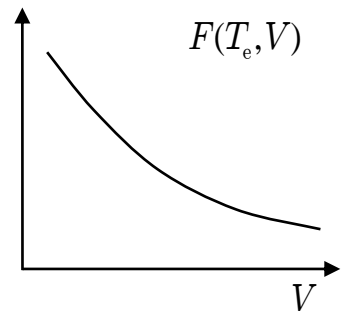
この過程により, 安定で一様な新たな熱力学的平衡状態に落ち着くとき, 1粒子当たりの量 (f, v) として表すと, 以下の関係がある。

$$N_1 + N_2 = N \quad N_1 v_1 + N_2 v_2 = N v_3 \quad N_1 f_1 + N_2 f_2 > N f_3$$

そこで, $F(T_e, V)$ vs. V の曲線が下に凸の減少関数であればよい。

$$\Rightarrow 0 < \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V} / \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V \kappa_T}$$

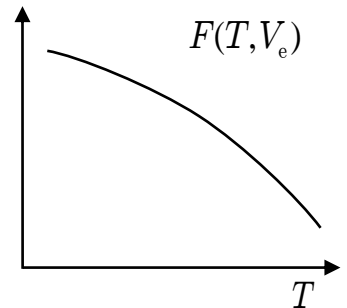
$$\Rightarrow \text{等温圧縮率 } \kappa_T > 0,$$



(補) 温度が異なる場合も同様に考えてよいのか? : $S(H, p)$ についての補の場合と同様に, $T_1 \neq T_2$ の2つの部分系 $F(T_1, V), F(T_2, V)$ が合体したときには, 等温変化ではないので上と同様な議論は成り立たない。

熱力学不等式により, $F(T, V_0)$ vs. T の曲線は上に凸の減少関数になる。

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} < 0$$



4. ギブズ自由エネルギー $G(T, p)$ について

$dG = -SdT + Vdp$ と、熱力学不等式より、

G は、 T の減少関数で上に凸、

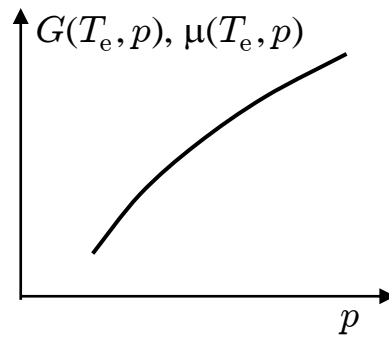
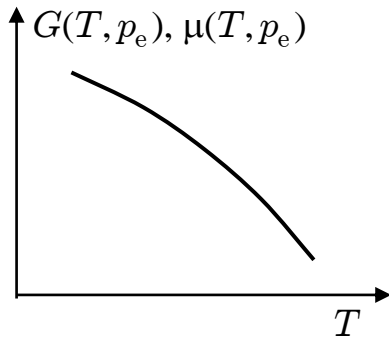
p の増加関数で上に凸

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T < 0$$



(補) $G(T, p)$ の曲面の形状は? : 上に凸の曲面となる。 $\because \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p, \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T < 0$ に加えて、

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right) = -\frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} + \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\right] = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{VC_p \kappa_S}{T} < 0$$

(参考) 熱力学関数同士の関係は? :

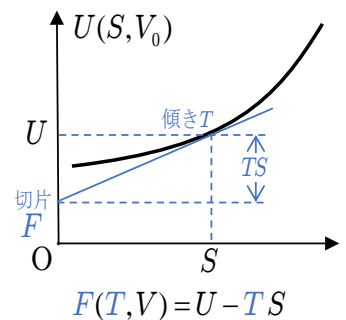
熱力学関数 $U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(T, p)$ の間には、右図のように、1つの関数の接線の傾きをもう1つの関数の新たな変数として、切片の値をその関数の値に取るという関係がある(参考6L 参照)。具体的には、 $U(S, V)$ と $F(T, V)$ および $H(S, p)$, $F(T, V)$ および $H(S, p)$ と $G(T, p)$ の関係を指す。

凸関数に関するこのような変換を一般にルジャンドル変換という。

$U(S, V)$ と $F(T, V)$ の場合のように、 $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$ から、 $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -1/\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)$ の関係があるので、凸関数のルジャンドル変換は同様に凸関数となる。

すなわち、 U は S について下に凸の曲線なので、 F は T について上に凸の曲線となる。

なお、 $U(S, V)$ は(下に)凸の曲面なので、 $U(S, V)$ 曲面の接平面の $S = V = 0$ での切片が $G(T, p)$ となる。



(参考) 第3法則は必要か? : 第3法則により絶対零度で $S = 0$ となり、加えて正の熱容量により有限温度で $S > 0$ であることが保証されることで、 F や G の温度依存性の傾きの正負が決められる。また、 S の絶対値が決まることで、 U や H から、 $F = U - TS$ や $G = H - TS$ を決定することができる。ただし、そもそも U や H の絶対値にも任意性があり、 S の値が決まらなくても、比熱の温度依存性など第3法則で直接規定される現象以外については、第2法則までの枠内で、平衡状態の存在を保証する2階微分の正負(曲面の凹凸)に関する熱力学不等式が満足されていれば、以降の事項も含めて特に不都合は生じない。なお、熱力学不等式導出の際の $S(U, V)$ などの関数の単調性は別途 $p, T > 0$ であることで決められている。

(補) $C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$ の関係は? :

熱力学的状態方程式(7章P.37)より, $(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V$

P.37の(参考)から, $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = -(\frac{\partial p}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

$$\therefore (\frac{\partial U}{\partial V})_T + p = -T(\frac{\partial p}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p = T[-V(\frac{\partial p}{\partial V})_T][\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p] = \frac{T\alpha}{\kappa_T}$$

この項の正負は体膨張率 $\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ の符号で決まる。

$$C_p - C_V = \frac{T\alpha}{\kappa_T}(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0 \text{ 負になることはない。}$$

なお, 一般に成り立つ表式 $q = C_V dT + [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p]dV$ から, 断熱下 $q = 0$ で膨張して外に仕事を行

うときの温度変化は, $dT = -\frac{1}{C_V}[(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p]dV = -\frac{T\alpha}{C_V\kappa_T}dV$ と表せる。

$$\text{すなわち, } (\frac{\partial T}{\partial V})_S = -\frac{T\alpha}{C_V\kappa_T}$$

通常物質は熱膨張し $\alpha > 0$ となるので, 熱膨張時に温度が低下する。

ただし, 大気圧下で4℃以下の水のように熱収縮し $\alpha < 0$ となる状態では上昇する。

断熱膨張時, 仕事量以上に分子間エネルギーが減少し, 余剰分で昇温するからである。

$\alpha = 0$ のとき, 断熱下の等温変化となり, 断熱線と等温線がこの状態(点)で互いに接する。

先述のように絶対零度では状態によらず $\alpha = 0$ であり, 断熱線と等温線が完全に一致する(参考9H)。

(補) $\kappa_T - \kappa_S = -\frac{1}{V}[(\frac{\partial V}{\partial p})_T - (\frac{\partial V}{\partial p})_S] = \frac{TV\alpha^2}{C_p} \geq 0$ の関係は? :

$$(\frac{\partial V}{\partial p})_T - (\frac{\partial V}{\partial p})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_p(\frac{\partial S}{\partial p})_T = [(\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial T}{\partial S})_p][-(\frac{\partial T}{\partial p})_S] = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p^2(\frac{\partial T}{\partial S})_p = \frac{TV^2\alpha^2}{C_p}$$

ただし, P.37の(参考)から, $(\frac{\partial V}{\partial p})_T = (\frac{\partial V}{\partial p})_S + (\frac{\partial V}{\partial S})_p(\frac{\partial S}{\partial p})_T$, $(\frac{\partial V}{\partial S})_p = (\frac{\partial V}{\partial T})_p(\frac{\partial T}{\partial S})_p$,

また, Maxwell の関係式から, $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ が成立。

(補) $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} \leq 1$ の関係は? :

上の2つの関係式から, $TV\alpha^2 = C_p(\kappa_T - \kappa_S) = \kappa_T(C_p - C_V)$ により成り立つ。あるいは, 以下が成立。

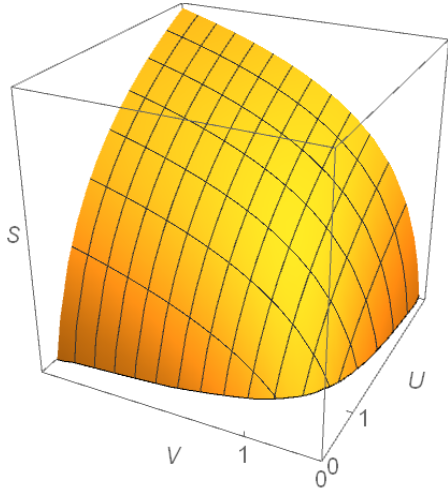
$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = [-\frac{1}{V}[(\frac{\partial V}{\partial p})_S]/[-\frac{1}{V}[(\frac{\partial V}{\partial p})_T]] = (\frac{\partial V}{\partial p})_S/(\frac{\partial V}{\partial p})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_p/(\frac{\partial p}{\partial S})_V(\frac{\partial S}{\partial V})_p$$

$$= [(\frac{\partial p}{\partial T})_V/(\frac{\partial S}{\partial V})_p][(\frac{\partial S}{\partial p})_V/(\frac{\partial V}{\partial T})_p] = (\frac{\partial S}{\partial p})_V(\frac{\partial p}{\partial T})_V/(\frac{\partial V}{\partial p})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V/T(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_V}{C_p}$$

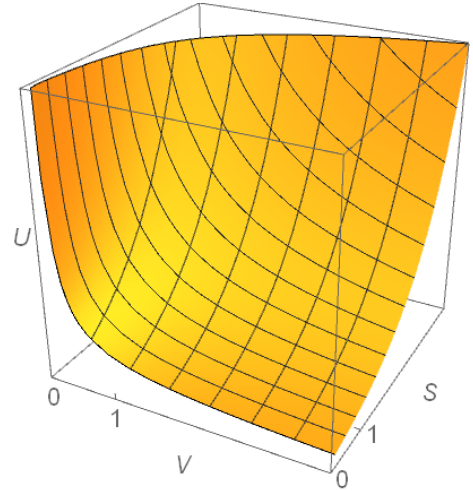
ただし, P.37の(参考)から, $(\frac{\partial V}{\partial p})_T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_p = -1$, $(\frac{\partial S}{\partial p})_V(\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial T})_V$, $(\frac{\partial S}{\partial V})_p = 1/(\frac{\partial p}{\partial S})_V$ などが成立。

(参考)単原子理想気体における熱力学関数は？:

$S(U, V)$ 上に凸の曲面
 U の増加関数, V の増加関数

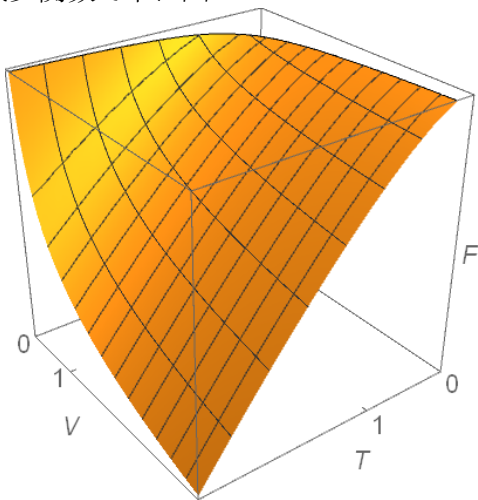


$U(V, S)$ 下に凸の曲面
 S の増加関数, V の減少関数

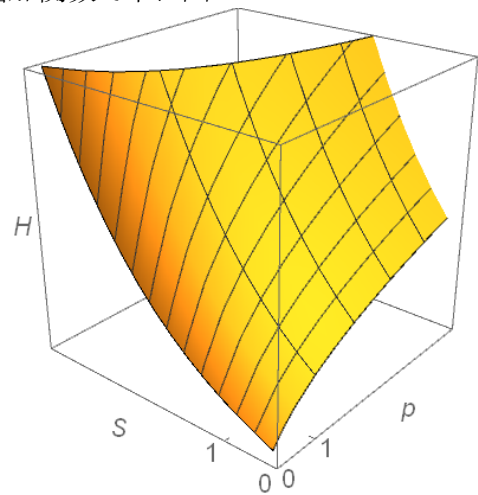


(参考動画)

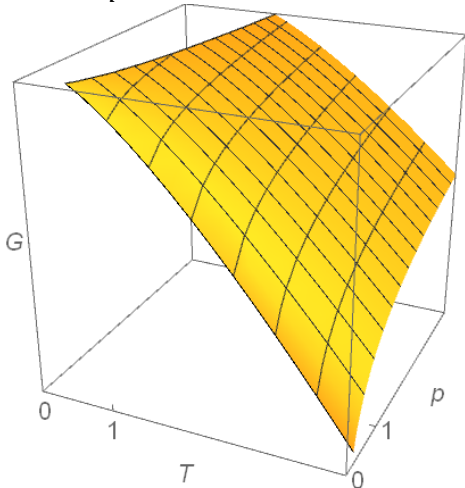
$F(T, V)$
 T の減少関数で上に凸
 V の減少関数で下に凸



$H(p, S)$
 p の増加関数で上に凸
 S の増加関数で下に凸



$G(T, p)$ 上に凸の曲面
 T の減少関数, p の増加関数

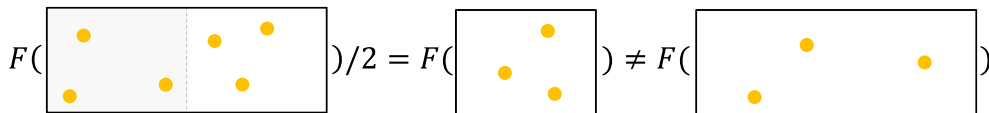


第9章 粒子数が変化する系

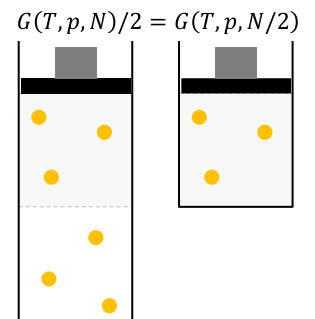
粒子数が変化する系について化学ポテンシャルを定義し、粒子の出入りが可能な部分系間の熱力学的平衡条件を求める。

化学ポテンシャル: $\mu(T, p)$: 1粒子(1モル)当たりの $G(T, p, N)$

示強変数: T, p と 示量変数: $V, N(n), U, S, H, F, G$ について、自然界にある全ての巨視的なものが分子・原子などの粒子で構成されていることを前提として、1粒子当たりの状態を変化させずに粒子数を増減するとき、示量変数は必ず粒子数に比例して変化する。そこで例えば変数 T, V の熱力学関数 $F(T, V, N)$ については、1粒子当たりの状態を変化させずに粒子数を1/2倍にすると、 V, F も同時に1/2倍となり、 $F(T, V, N)/2 = F(T, V/2, N/2) \neq F(T, V, N/2)$ となる(下図)。



一方、 $G(T, p)$ のように示強変数 T, p のみで状態が指定されていれば、 $G(T, p, N)/2 = G(T, p, N/2)$ となる(右図)。すなわち、熱力学関数 $U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(T, p)$ のうち、 T, p の関数である G に限り、 T, p 固定下での1粒子当たりの値の粒子数(N)倍として表される。



$$G(T, p, N) = G(T, p, 1)N = \mu(T, p)N$$

この $\mu(T, p)$ を化学ポテンシャルという。この $\mu(T, p)$ により、

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

同様に、 $dF = d(G - pV) = -SdT - pdV + \mu dN$ $dH = d(G + TS) = TdS + Vdp + \mu dN$

$$dU = d(G - pV + TS) = TdS - pdV + \mu dN$$

上式により、 μ は各熱力学関数から以下の拘束条件下で定められる量となる。

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

$dG = d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu$ より、上記 dG の関係式から $Nd\mu + SdT - Vdp = 0$ が成立し、 $d\mu, dT, dp$ は独立ではないことが分かる。1粒子当たりの量 $S = sN, V = vN$ で書き直すと以下が確認できる。

$$Nd\mu + NsdT - Nvdp = 0 \Rightarrow d\mu = -sdT + vdp$$

補) 示強変数 $v = V/N$ により、 $G(T, p, N) = \mu(T, p)N$ と類似の $F(T, V, N) = f(T, v)N$ とも表せる。このとき上記の通り、 $F(T, V, N)/2 = F(T, V/2, N/2) = f(T, v)N/2 \neq f(T, 2v)N/2 = F(T, V, N/2)$ であることも確認できる。

多種類の粒子からなる**多成分系**の場合には、以下の置き換えを行う(参考14 参照)。

$$\mu N \Rightarrow \sum \mu_i N_i \quad \mu dN \Rightarrow \sum \mu_i dN_i \quad Nd\mu \Rightarrow \sum N_i d\mu_i$$

多成分系では $G = \sum \mu_i N_i$ であり、この μ_i は1粒子当たりの G にはならない($\mu_i \neq G / \sum N_i$)。

また、 μ_i, U, V, S 等には成分混合の影響も含まれる(11章と発展1 参照)。

特に、 $\sum N_i d\mu_i + SdT - Vdp = 0$ 、あるいは等温・等圧下での $\sum N_i d\mu_i = 0$ は、ギブズーデュエムの関係式と名付けられている。

例えば2成分系では、 $G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$ 、 $dG = d(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2) = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$ により、 $N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = -SdT + Vdp$ のギブズーデュエムの関係式が得られる。

このとき、 $g = G/N = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$ (全粒子数 $N = N_1 + N_2$ 一定で、 $x_i = N_i/N, x_1 + x_2 = 1$)について、等温・等圧下では $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ となる。2成分混合系の μ_1, μ_2 は等温・等圧下でも x_1, x_2 と共

に変化するが、その依存性は独立ではないことを意味する。この関係と、自明な関係 $dx_1 + dx_2 = 0$ から以下が得られる(発展1 参照)。

$$dg = d(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 + x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = (\mu_1 - \mu_2) dx_1$$

なお、粒子の出入りが生じる場合、エントロピー増大則や(派生する可能な変化としての)自由エネルギー減少則の適用対象は、出入りを包含する系全体となる。例えば、前述の気体の断熱自由膨張時、両容器は各々断熱下にあるが、一方の容器のみを対象とするエントロピー増大則は成立しない。

粒子数が変化する系については、(参考14)同次関数に関するオイラーの定理も参照のこと。

参考) $\mu\Delta N$ はエネルギー移動量か? : $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ であり、 $G = U + pV - TS$ なので、等温等圧下では、 $\Delta G = \mu\Delta N = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$ と表され、 $\mu\Delta N$ には ΔU に加えて粒子数変化に伴う $p\Delta V$ や $T\Delta S$ の寄与があることが確認できる。

同様に以下の関係がある:	等温等圧下	$\Delta G = \mu\Delta N = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$
	等温等積下	$\Delta F = \mu\Delta N = \Delta U - T\Delta S$
	等エントロピー等圧下	$\Delta H = \mu\Delta N = \Delta U + p\Delta V$
	等エントロピー等積下	$\Delta U = \mu\Delta N$

補) 等エントロピー下の可逆な粒子数変化は断熱過程か? :

先述の補の通り、断熱系とは外部との間で伝熱と物質の出入りが無い系を指す。粒子数変化時には必ず $dS_1 = sdN$ が起こるので、等エントロピー下における粒子数変化は、 $dS = 0$ の可逆操作であっても断熱変化 ($q = 0$) を意味しない。以下のような補償する伝熱 $q = TdS_2$ が生じることで全エントロピー一定 $dS = dS_1 + dS_2 = 0$ の関係が保たれている。

粒子数減少 ($\Delta N = -dN < 0$) を伴う等エントロピー下の可逆過程

A) 等エントロピー等圧下

1) 系から dN だけ切り離す: $dS_1 = -sdN$, $dH_1 = -hdN$

2) 等圧加熱により元のエントロピーに戻す: $dH_2 = q = TdS_2 = -TdS_1 = TsdN$

以上より、 $-\mu dN = -(h - Ts)dN = dH_1 + dH_2 = dH$

B) 等エントロピー等積下

1) 系から dN だけ切り離す: $dS_1 = -sdN$, $dU_1 = -udN$

2) 断熱膨張 ($\Delta S = 0$) により元の体積に戻す: $dU_2 = -pdV = -pvdN$

3) 等積加熱により元のエントロピーに戻す: $dU_3 = q = TdS_2 = -TdS_1 = TsdN$

以上より、 $-\mu dN = -(u + pv - Ts)dN = dU_1 + dU_2 + dU_3 = dU$

粒子の出入りが可能な2つの部分系A-B間の熱力学的平衡条件: 例) 気相-液相の共存
 複数の部分系の共存が平衡状態となる場合、部分系の状態が安定であることに加えて、
 示強変数の釣り合い $T_A = T_B$, $p_A = p_B$, $\mu_A = \mu_B$ が条件となることを以下で示す。

平衡の種類	平衡の指標となり 示強変数となる状態量	状態変化を表す 示量変数	エネルギーの次元をもつ 移動量
熱平衡	温度 T	エントロピー S	熱 $Q = T\Delta S$
力学平衡	圧力 p	体積 V	仕事 $W = -p\Delta V$
相平衡 化学平衡	化学ポテンシャル μ	粒子数 N	化学仕事 $\mu\Delta N$

1. 断熱・等積系(孤立系)

$$\left. \begin{array}{l} \text{等積: } V_A + V_B = V \text{ (一定)} \\ \text{断熱+等積: } U_A + U_B = U \text{ (一定)} \\ \text{全粒子数: } N_A + N_B = N \text{ (一定)} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{断熱下の平衡で } S_A + S_B = S \text{ 最大}$$

熱力学的平衡条件であるから、2つの部分系は少なくとも熱接触している必要がある。

(A) まず、固定壁により、A-B間で熱接触のみを行う場合には、 U_A, U_B のみが変化しうる。

$$\Rightarrow \text{極値条件 } \frac{\partial S}{\partial U_A} = 0 \text{ と } dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \text{ より, } \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Rightarrow T_A = T_B$$

$$\because \frac{\partial S}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} = 0 \text{ (}\because dU = dU_A + dU_B = 0\text{)} \Rightarrow \frac{1}{T_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B} = \frac{1}{T_B}$$

(B) 加えて、可動壁により、 V_A, V_B も変化するとき、 $\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V_A} = 0$ より、 $\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \Rightarrow p_A = p_B$

(C) さらに加えて、 N_A, N_B も変化するとき、 $\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N_A} = 0$ より、 $-\frac{\mu_A}{T_A} = -\frac{\mu}{T_B} \Rightarrow \mu_A = \mu_B$

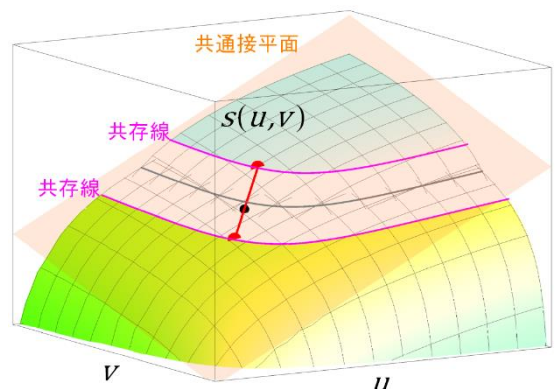
極大条件 $\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U_A^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A^2}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial U_B^2}\right)_{V,N} < 0$ などは、A, B各部分系の状態の安定性を保証する以下の不等式により、満足されている。

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} < 0, \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} < 0 \text{ (P.40 参照)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_{U,V} = u^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) + 2uv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) + v^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) < 0 \text{ (参考17B 参照)}.$$

以上の条件を、1粒子当たりの量(u, v, s)で考える。

$u_A N_A + u_B N_B = uN, v_A N_A + v_B N_B = vN, s_A N_A + s_B N_B = sN$ を満たす共存状態は、共存する点A(u_A, v_A, s_A)と点B(u_B, v_B, s_B)を結ぶ線分を $N_B:N_A$ の比に内分する点で可能となる。 $T_A = T_B (= T_0), p_A = p_B (= p_0), \mu_A = \mu_B (= \mu_0)$ であり、 $\mu = u - Ts + pv$ なので、2点A, Bは傾き $(\partial s / \partial u)_v = 1/T_0, (\partial s / \partial v)_u = p_0/T_0$ と切片 $(\mu_0, 0, 0)$ を共通とする接平面 $u - T_0 s + p_0 v = \mu_0$ の上にある(下図)。また、**共通接平面**をもつ2つの状態は各曲面上で共存線をつくる。2つの共存線に挟まれた領域で共存以外の可能な状態としては、A, Bが単独で存在する場合があるが、A, Bの曲面 $s_{A,B}(u, v)$ は各々上に凸であり、部分系が単独で存在しているときよりも線分AB上の共存状態の方が s は大きくなり、共存状態で s は最大となる。すなわち右図は、 u, v 一定の断熱・等積系における平衡状態を表す $s(u, v)$ 状態図を構成している(参考6L 参照)。



2. 断熱・等圧 (p_e) 系

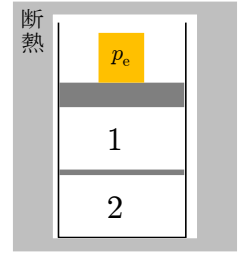
$$\left. \begin{array}{l} \text{断熱+等圧: } H_A + H_B = H \text{ (一定)} \\ \text{全粒子数: } N_A + N_B = N \text{ (一定)} \end{array} \right\}$$

⇒ 断熱下の平衡で $S_A + S_B = S$ 最大

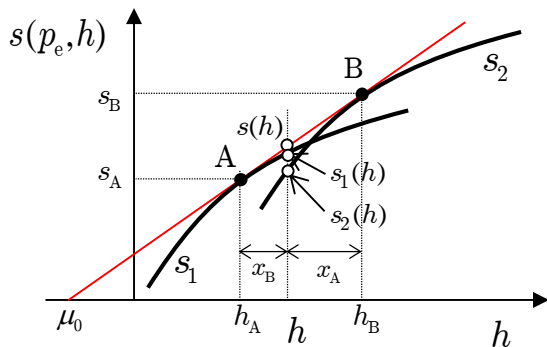
⇒ 極値条件 $\frac{\partial S}{\partial H_A} = \frac{\partial S}{\partial N_A} = 0$ と $dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp - \frac{\mu}{T}dN$ より, $T_A = T_B, \mu_A = \mu_B$

極大条件も満足されている。 $(\frac{\partial^2 S}{\partial H^2})_{p,N} < 0$ (P.42 参照)

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2})_{H,p} = h^2 (\frac{\partial^2 S}{\partial H^2})_{p,N} < 0 \text{ (参考17B 参照)}$$



このとき1粒子当たりの量(h, s)で考えると, 部分系1と2の共存状態は, 共存する点A(h_A, s_A)と点B(h_B, s_B)を結ぶ線分を $x_B : x_A$ の比に内分しうる線分内 ($h_A < h < h_B$) で可能となり, $x_A : x_B$ の割合でA, Bが共存する。共存を表す2点A, Bでは, $T_A = T_B = T_0, \mu_A = \mu_B = \mu_0$ であり, $\mu = h - Ts$ なので, 下図中の2点のように, 接線 $s = h/T_0 - \mu_0/T_0$ が共通になる。共存状態にあるときの $s(h)$ は **共通接線** を内分する点であり, $s_1(h), s_2(h)$ の各曲線は上に凸なので, 確かに断熱・等圧下の共存状態では最大となる。



$$\begin{aligned} & \bullet N_A + N_B = N \\ & x_A = \frac{N_A}{N}, x_B = \frac{N_B}{N} \\ & \Rightarrow x_A + x_B = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \bullet N_A h_A + N_B h_B = N h \\ & \Rightarrow x_A h_A + x_B h_B = h \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \bullet N_A s_A + N_B s_B = N s \\ & \Rightarrow x_A s_A + x_B s_B = s \end{aligned}$$

$$\bullet s(h) > s_1(h), s_2(h)$$

3. 等温(T_e)・等積系

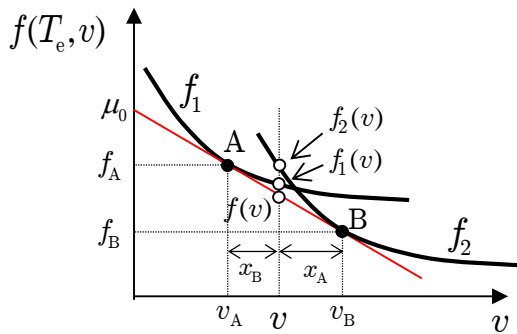
等積: $V_A + V_B = V$ (一定)
 全粒子数: $N_A + N_B = N$ (一定) } \Rightarrow 等温・等積下の平衡で $F_A + F_B = F$ 最小

\Rightarrow 極値条件 $\frac{\partial F}{\partial V_A} = \frac{\partial F}{\partial N_A} = 0$ と $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ より, $p_A = p_B, \mu_A = \mu_B$

極小条件も満足されている。 $(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_{T,N} > 0$ (P.43 参照)

$$(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2})_{T,V} = v^2 (\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_{T,N} > 0 \quad (\text{参考17B 参照})$$

このとき1粒子当たりの量(v, f)で考えると, 部分系1と2の共存状態は, 共存する点A(v_A, f_A)と点B(v_B, f_B)を結ぶ線分を $x_B : x_A$ の比に内分しうる線分内 ($v_A < v < v_B$) で可能となり, $x_A : x_B$ の割合でA, Bが共存する。共存を表す2点A, Bでは, $p_A = p_B = p_0, \mu_A = \mu_B = \mu_0$ であり, $\mu = f + pv$ なので, 下図中の2点のように, 接線 $f = -p_0 v + \mu_0$ が共通になる。共存状態にあるときの $f(v)$ は共通接線を内分する点であり, $f_1(h), f_2(h)$ の各曲線は下に凸なので, 確かに等温・等積下の共存状態で f は最小となる。



$$\begin{aligned} & \cdot N_A + N_B = N \\ & x_A = \frac{N_A}{N}, x_B = \frac{N_B}{N} \\ & \Rightarrow x_A + x_B = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \cdot N_A v_A + N_B v_B = N v \\ & \Rightarrow x_A v_A + x_B v_B = v \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \cdot N_A f_A + N_B f_B = N f \\ & \Rightarrow x_A f_A + x_B f_B = f \end{aligned}$$

$$\cdot f(h) < f_1(h), f_2(h)$$

4. 等温(T_e)・等圧(p_e)系

全粒子数一定: $N_A + N_B = N$ (一定)

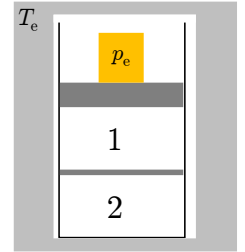
⇒ 等温・等圧下の熱平衡で $G_A + G_B = G$ 最小

$$G(T_e, p_e) = \mu_A(T_e, p_e)N_A + \mu_B(T_e, p_e)N_B :$$

等温・等圧下では, $\mu_A(T_e, p_e)$ と $\mu_B(T_e, p_e)$ は一意的に値が決まっている。

・ $\mu_A(T_e, p_e) \neq \mu_B(T_e, p_e)$ のとき, より低い方の部分系のみ状態 $(N_A, N_B) = (N, 0)$ or $(0, N)$ が, G 最小の最安定状態となり, 部分系 A と B は共存しない。

・ $\mu_A(T_e, p_e) = \mu_B(T_e, p_e)$ のとき, 任意の N_A/N_B 比で $G(T_e, p_e)$ は変化せず, 部分系 A と B が共存できる。

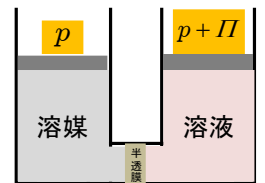


参考) 特殊な区切り壁については? :

全体は等温に保持されていることを前提とする。また一般に, $(\partial\mu/\partial p)_T = v > 0$ である。

1) 浸透圧

2つの部分系が固定壁により区切られ, この固定壁が小さな分子だけを透す膜(半透膜)でできているとする。一方に半透膜を通る溶媒のみ, もう一方に溶液(溶媒と半透膜を通らない溶質)を入れておくと, 半透膜を通して溶媒が溶液側へと浸透していき, 固定壁なので溶液側の圧力がより高くなる。このときの2つの部分系間の平衡は溶媒分子の化学平衡で決まる。



$$\mu_A^0(T, p) = \mu_B(T, p + \Pi, x)$$

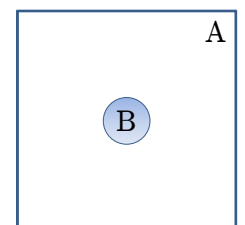
ただし, μ^0 は純溶媒の化学ポテンシャル, x は溶媒の濃度である。圧力差 $\Pi > 0$ を溶液の浸透圧という。 Π は溶質の濃度 $c = 1 - x$ に低濃度($c \ll 1$)では比例して増大する(ファン・ト・ホッフの法則, $\Pi = cRT$ ただし, このときの c はモル濃度)。

溶液側を過加圧すれば溶媒分子が逆浸透するので, 水の精製などに利用できる。

2) ギブズ-トムソン効果

2つの部分系が固相-液相や液相-気相(次章 相平衡 参照)など2相の共存系であるとき, 相境界(界面)が2相の区切りとなる。

右図のように微小B相が母相A相に取り囲まれているとき, 界面張力の作用により, 微小B相の内圧 $>$ 母相A相による外圧, として力学的な釣り合いが保たれる(ラプラスの式 参考19 参照)。このとき両相の相平衡は以下となる。



$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p + \Delta p)$$

この関係式を圧力差 $\Delta p > 0$ に関して展開した表式をギブズ-トムソンの式(参考19 参照)と呼ぶ。 Δp は界面張力に比例し, 微小相のサイズに反比例する。 $\mu(T, p + \Delta p) \cong \mu(T, p) + v\Delta p > \mu(T, p)$ なので, 母相A相と平衡にある微小B相は, $\mu_A(T, p) > \mu_B(T, p)$ である必要がある。新たなB相の発生(核形成)には過冷却が必要となることを意味する。

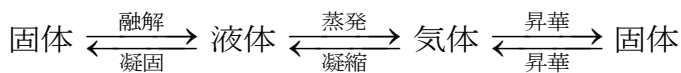
第10章 相平衡

粒子の出入りが可能な部分系間の平衡の具体例として、相平衡を考察する。

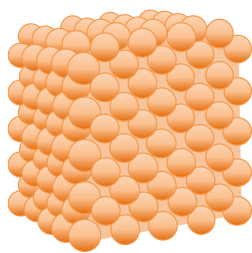
相： 体積(密度)やエントロピーなどで特徴づけられる物質の状態。 例) 固体, 液体, 気体

相転移： 物質の状態に質的な変化が生じ、別な相へと変わる現象を相転移と呼ぶ。特定の温度, 圧力で不連続的に起こる相変化を1次相転移と呼ぶ。1次相転移ではギブズ自由エネルギー $G(T, p)$ (化学ポテンシャル $\mu(T, p)$) に交差が生じ、体積やエントロピーに相当する G, μ の1次の微分係数(接線の傾き)に不連続的な変化である飛びが生じる。一方, 連続的な状態変化による相転移を連続転移と呼ぶ。2次相転移もその一つであり, 1次の微分係数は連続的に変化し, 2次の微分係数に飛びや発散などの不連続的な変化が生じる(参考6K 参照)。

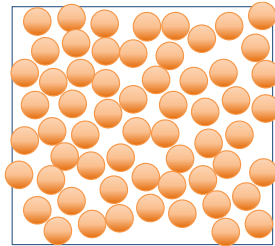
1次相転移の例:



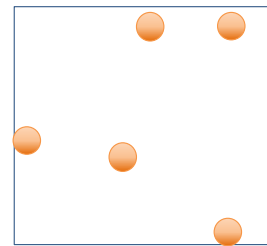
対称性の違い: $\left\{ \begin{array}{l} \text{固体(結晶)}: 3\text{次元的に分子・原子が規則正しく配列した状態} \\ \text{流体: 不規則な配列} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{液体} \\ \text{気体} \end{array} \right. \text{密度の違い}$



結晶



液体

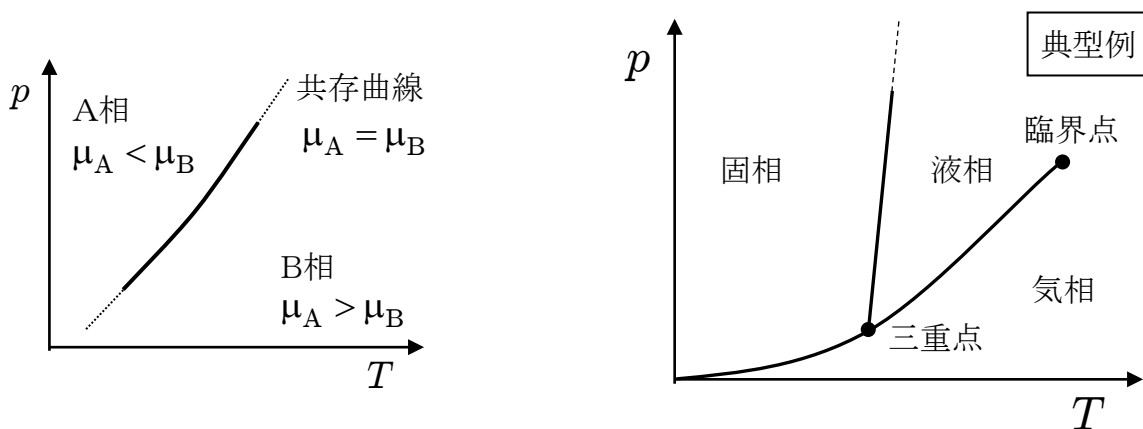


気体

(参考動画)

相図:

$p(T)$ 相図: 等温等圧系では, 化学ポテンシャル $\mu(T, p)$ が最小の相(状態)が現れる(P.51 参照)。
共存曲線(融解曲線, 蒸気圧曲線, 昇華曲線), 3重点, 臨界点



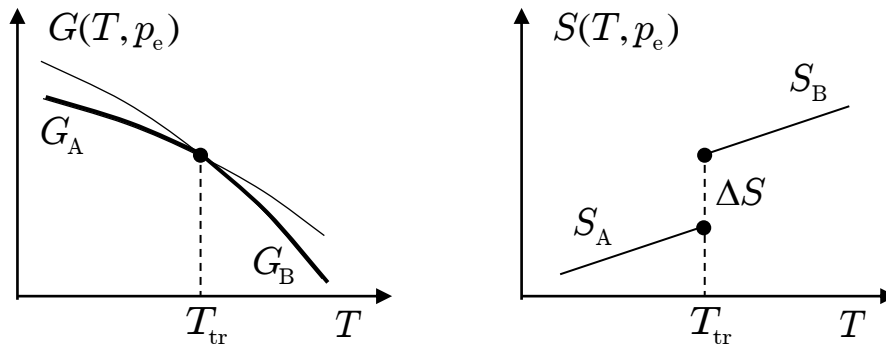
補) 気体や昇華の名称は? :

気体 gas については, 他相と共存しうる臨界温度以下の状態を「蒸気 vapor」として区別する場合がある。

気体→固体の相転移については, 中国語由来の「凝華」, 英語で(vapor) deposition との呼称がある。

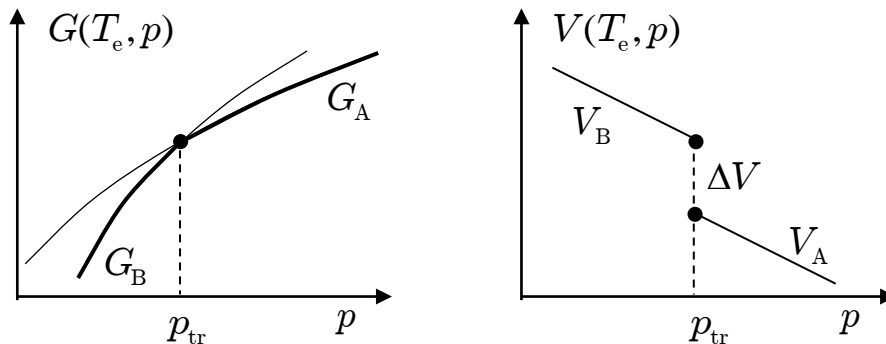
1次の相転移では化学ポテンシャル(ギブズ自由エネルギー)の交差により, 安定相が交代する。

1) 温度変化による1次相転移: 接線(1次導関数 S)の不連続的変化(P.44(4) 参照)。

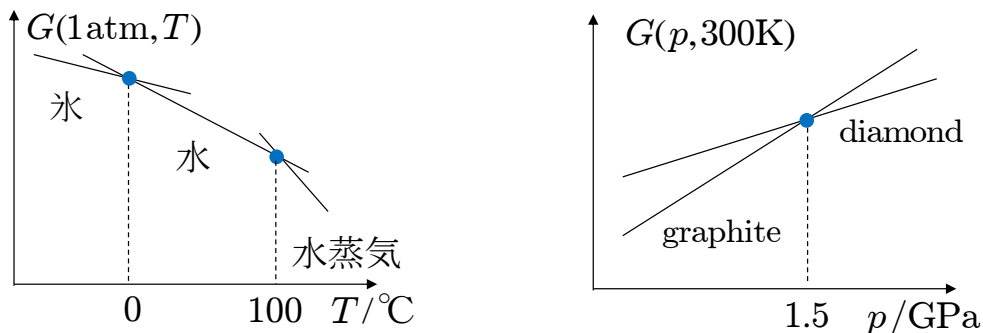


低温相(A相) $S_A < S_B$ 高温相(B相)であり, 必ず, 高温相が高エントロピー相となる。
 S の不連続的変化は潜熱 $L (= T_{tr}\Delta S)$ の吸発熱を意味する。昇温で吸熱, 降温で発熱。
 なお, 右上図のA, B相単独域での $S(T)$ は, 増加関数 $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T > 0$ となる。
 温度変化として顕わにならない熱が潜熱であり, 現在では1次相転移時の熱の出入りを指すが,
 元々は等温膨張・圧縮時の熱の出入りも含む用語であった。顕熱と対照語となる。
 非平衡下の過冷却(後述)時には相転移に伴う潜熱(発熱)により温度上昇する。

2) 圧力変化による1次相転移: 接線(1次導関数 V)の不連続的変化(P.44(4) 参照)。



低压相(B相) $V_B < V_A$ 高压相(A相)であり, 必ず, 高压相が小体積(高密度)相となる。
 なお, 右上図のA, B相単独域での $V(p)$ は, 減少関数 $(\partial V/\partial p)_T = -\kappa_T V < 0$ となる。



クラペイロン-クラウジウスの式

共存曲線の傾き: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T_{tr}\Delta V}$

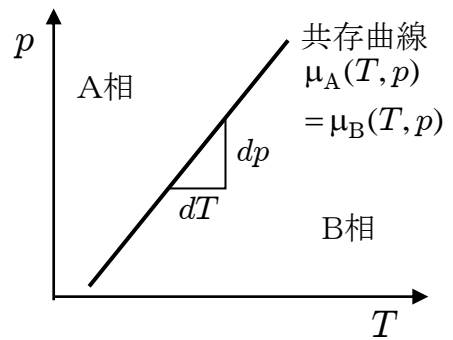
ただし, T_{tr} は相転移温度, $L = T_{tr}\Delta S$ は潜熱。

証明) 共存線上の2点 $(T + dT, p + dp)$ と (T, p) で,

$$\begin{cases} \mu_A(T + dT, p + dp) = \mu_B(T + dT, p + dp) \\ \mu_A(T, p) = \mu_B(T, p) \end{cases}$$

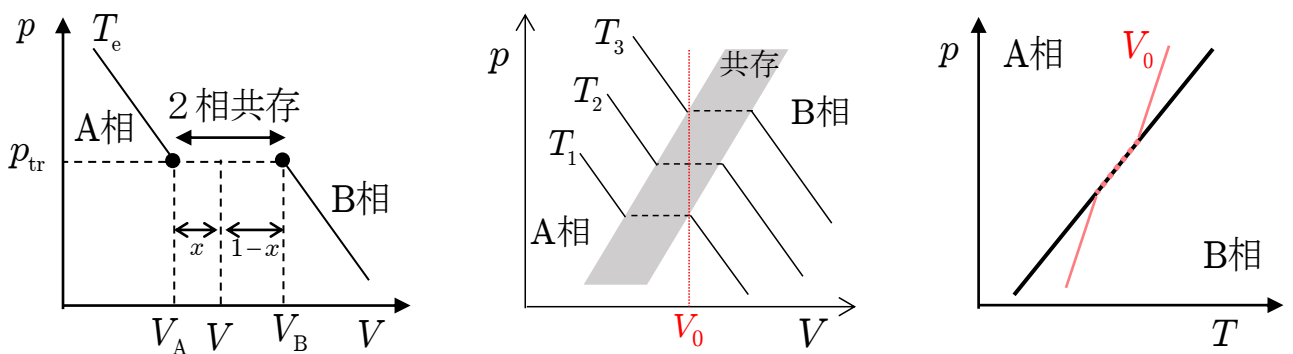
$d\mu = \mu(T + dT, p + dp) - \mu(T, p) = -s dT + v dp$ なので, $-s_A dT + v_A dp = -s_B dT + v_B dp$

すなわち, $\frac{dp}{dT} = \frac{s_B - s_A}{v_B - v_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$

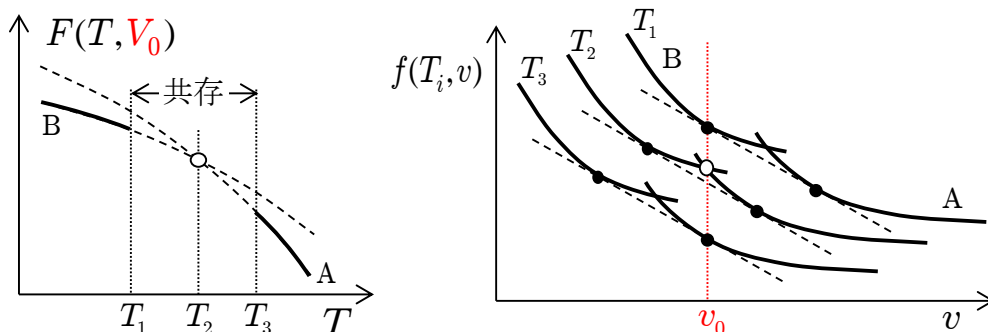


共存領域: $p(V)$ 相図 (下左図: 前項右図の $x - y$ 軸を入れ替えたもの) における等温線上の**2相共存領域**では, $V_A < V < V_B$ の体積 V で A, B 2相が共存する。等温・等圧 (T_e, p_{tr}) 下の共存であり, $\mu_A = \mu_B$ なので, どのような割合でも A, B 2相は共存できる。そこで, 全体積が $(1 - x)V_A + xV_B = V$ を満足する割合 $1 - x : x$ で共存すればよい。(注: 前章のように1粒子当たりの体積 v 間の関係式として表すと $(1 - x)v_A + xv_B = v$ となる。この両辺に全粒子数 N を掛けた関係式と思えばよい。)

例えば, 等温下でピストンを引くことで体積を膨張させる操作を行うとき, A相安定域では圧力が単調に低下していくのみであるが, 相転移圧力 p_{tr} に達すると圧力は一旦下がらなくなり, A, B 2相が共存し始める。等温等圧下でピストンを引き続けると B 相の割合が増え, 最終的に B 相安定域に達した後は, 再び圧力が単調に低下していく。 $p(V)$ 相図における共存領域は様々な形状を取り得るが, 例えば下中図のように描かれる。またこのときの $p(T)$ 相図中の定積 V_0 下の変化の曲線 (等密度線) は下右図のようになる。

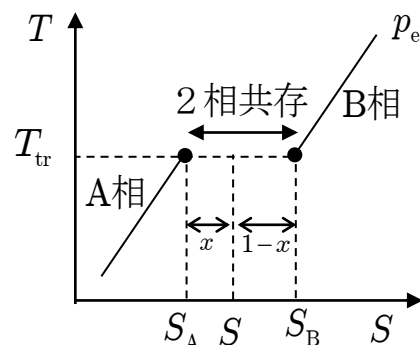


(参考) ヘルムホルツ自由エネルギーも1次相転移時には交差するのでは? :



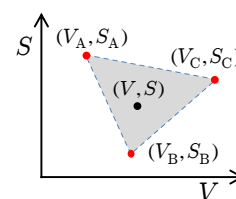
ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V_0)$ の温度依存性は $G(T, p_e)$ と同じく上に凸の減少関数となり、A, B2相の曲線は共存域で交差する(上左図)。しかし、交点で温度 T_2 は等しいものの圧力 p_A, p_B は異なり、2相は力学平衡にはなく共存条件を満たしていない。前章の等温等積下にある部分系の共存条件の通り、2相の共存は $f(T_i, v)$ が共通接線をもつ区間でおこる。そこで、共存域の温度区間 $T_1 - T_3$ における2相の $f(T_i, v)$ の変化は、例えば先の $p(V)$ 相図に対応させると上右図のようになり、両相の $f_{A,B}(T_i, v)$ が v_0 で交差する状態○は必ず共存域内にあり、安定な平衡状態ではないことが分かる。すなわち上左図の通り、 $F(T, V_0)$ 図中の2相は交点の前後の温度で共存域に入ることになる。

$T(S)$ 相図(右図)でも同様に、等圧 p_e 下で加熱することでエントロピーを上昇させる操作を行うとき、A相安定域では温度が単調に上昇していくのみであるが、相転移温度 T_{tr} に達すると温度は一旦上がらなくなり、A, B2相が共存し始める。等温等圧下で引き続き加熱するとB相の割合が増え、最終的にB相安定域に達した後は、再び温度が単調に上昇していく。



(参考) $T(S)$ 相図中の等エントロピー S_0 下の共存は? : 前項の $p(V)$ 相図中の等積 V_0 下で共存域を縦断する際と同様な状況は、 $T(S)$ 相図中の等エントロピー S_0 下で共存域を縦断するときを生じる。なお、等エントロピー等圧下の共存なので、参考15のような $h(s, p_i)$ 曲線の共通接線が共存を表す。

3相共存状態(3重点)では、共通の温度と圧力(T_{tr}, p_{tr})下で $\mu_A = \mu_B = \mu_C$ の関係にあり、任意の割合で $A(V_A, S_A)$, $B(V_B, S_B)$, $C(V_C, S_C)$ の3相が共存できる。そこで、右の $S(V)$ 相図中の三角内の領域に系の全体積 V と全エントロピー S があるとき、 $xV_A + yV_B + zV_C = V$, $xS_A + yS_B + zS_C = S$, $x + y + z = 1$ を満足する割合 $x : y : z$ で3相が共存する。(P.58, 参考6L 参照)



共存領域での以上の振る舞いは、ル・シャトリエの法則(平衡移動の法則)として以下のようにまとめられる。

ル・シャトリエの法則(平衡移動の法則): 主に化学平衡(次章)に対して成り立つとされる本法則は、相平衡や化学平衡などの平衡状態にある系に外部から操作を行うとき、その影響による変化を打ち消す向きに自発的な変化が起こり、平衡が移動する現象を指す。

上記のような共存状態にある系では、

- 1) 等温下でピストンを押したとき、圧力が上昇する代わりに、相転移による体積収縮 ΔV が起こり、分率が変化する(相平衡が移動する)。
- 2) 等圧下で加熱したとき、温度が上昇する代わりに、相転移による吸熱 $T_{tr}\Delta S$ が起こり、分率が変化する(相平衡が移動する)。

以上のような共存状態にある系では、温度と圧力が保たれたまま相平衡が移動し、熱の出入りと体積変化が同時に生じることになる。

なお、非平衡下の不可逆変化には、この法則は必ずしも当てはまらない。例えば冷結晶化と呼ばれる現象では、ガラス状態からの加熱昇温に伴い(吸熱ではなく)発熱しながら高温でより高速に結晶化が進む。過冷却状態での結晶化速度の温度依存性により決まる現象である。

ギブズの相律: 多成分系の相図を示強変数で描いたときの多相の共存境界の次元を f とするとき、 $f = v - n + 2$ となる。ただし、 v 種類の成分 ($j = 1, 2, \dots, v$), n 個の相 ($i = 1, 2, \dots, n$) の場合。

例) 1成分系 ($v = 1$) の $p(T)$ 相図では、2相共存 ($n = 2$) は、共存線 ($f = 1$)

3相共存 ($n = 3$) は、三重点 ($f = 0$) となる。

証明) 前章で示されたように、多相(部分系)間の平衡の指標となる状態量は示強変数 p, T, μ であり、これらの量が共存相間で共通となることで熱力学的平衡が保たれる。多成分系では、さらに加えて、各相内の各成分の濃度 C_j^i も示強変数となる。そこで、各相の状態は p, T, C_j^i で指定できることになり、 i 相内の j 成分の化学ポテンシャルが $\mu_j^i(p, T, C_j^i)$ と表されることになる。

このときの共存境界の次元(自由度の数)は、(変数の総数) - (関係式の総数) となるはずである。

1) 変数としては、 p, T に加え、 C_j^i が vn 個あるので、変数の総数は $vn + 2$ 個となる。

2) 各相内での濃度の間には、以下の n 個の自明な関係式(定義式)がある。

$$C_1^i + C_2^i + \dots + C_v^i = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

3) n 個の相の共存は、 v 個ある各成分の化学ポテンシャルが、 n 個の相の間で共通となることで成り立つ。

$$\mu_j^1 = \mu_j^2 = \dots = \mu_j^n \quad (j = 1, 2, \dots, v)$$

上式は、計 $v(n - 1)$ 個の関係式となる。

2), 3) より、関係式の総数は $n + v(n - 1)$ 個となる。

以上より、共存境界の次元(自由度の数) f は、以下のように表される。

$$f = (vn + 2) - [n + v(n - 1)] = v - n + 2$$

(参考) 2019年5月20日まで絶対温度の定義は? : 水の三重点 (273.16 K, 611.73 Pa) が用いられていた。

(参考) 1次相転移の過冷却・過加熱(通常は過熱と表記)についての熱力学的な解釈は? :

1) 昇温による相転移 ($\Delta S > 0$) では、潜熱は吸熱 $\therefore L = T_{tr} \Delta S > 0$

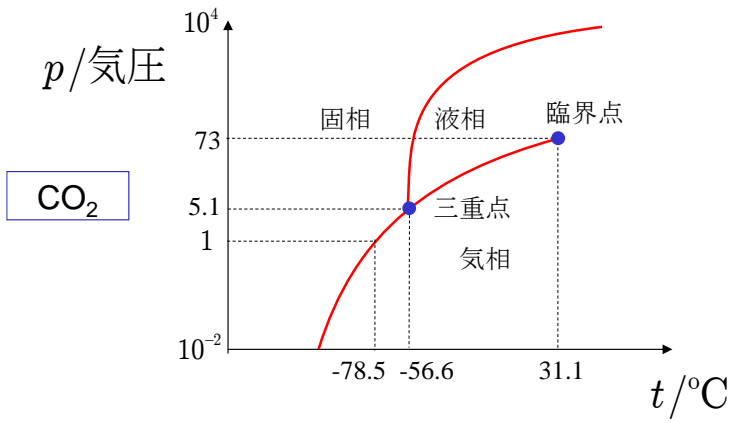
過加熱 ($T > T_{tr}$) が起きれば、 $0 < \frac{L}{T} = \frac{T_{tr}}{T} \Delta S < \Delta S$

2) 冷却による相転移 ($\Delta S < 0$) では、潜熱は発熱 $\therefore L = T_{tr} \Delta S < 0$

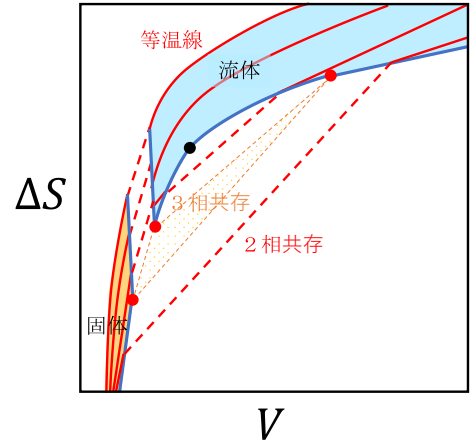
過冷却 ($T < T_{tr}$) が起きれば、 $\frac{L}{T} = \frac{T_{tr}}{T} \Delta S < \Delta S < 0$

$Q = L$ として、何れの過程でも $Q/T < \Delta S$ の関係があり、過冷却下の固化や過加熱下の融解が非平衡下の不可逆過程であることを確認することができる。

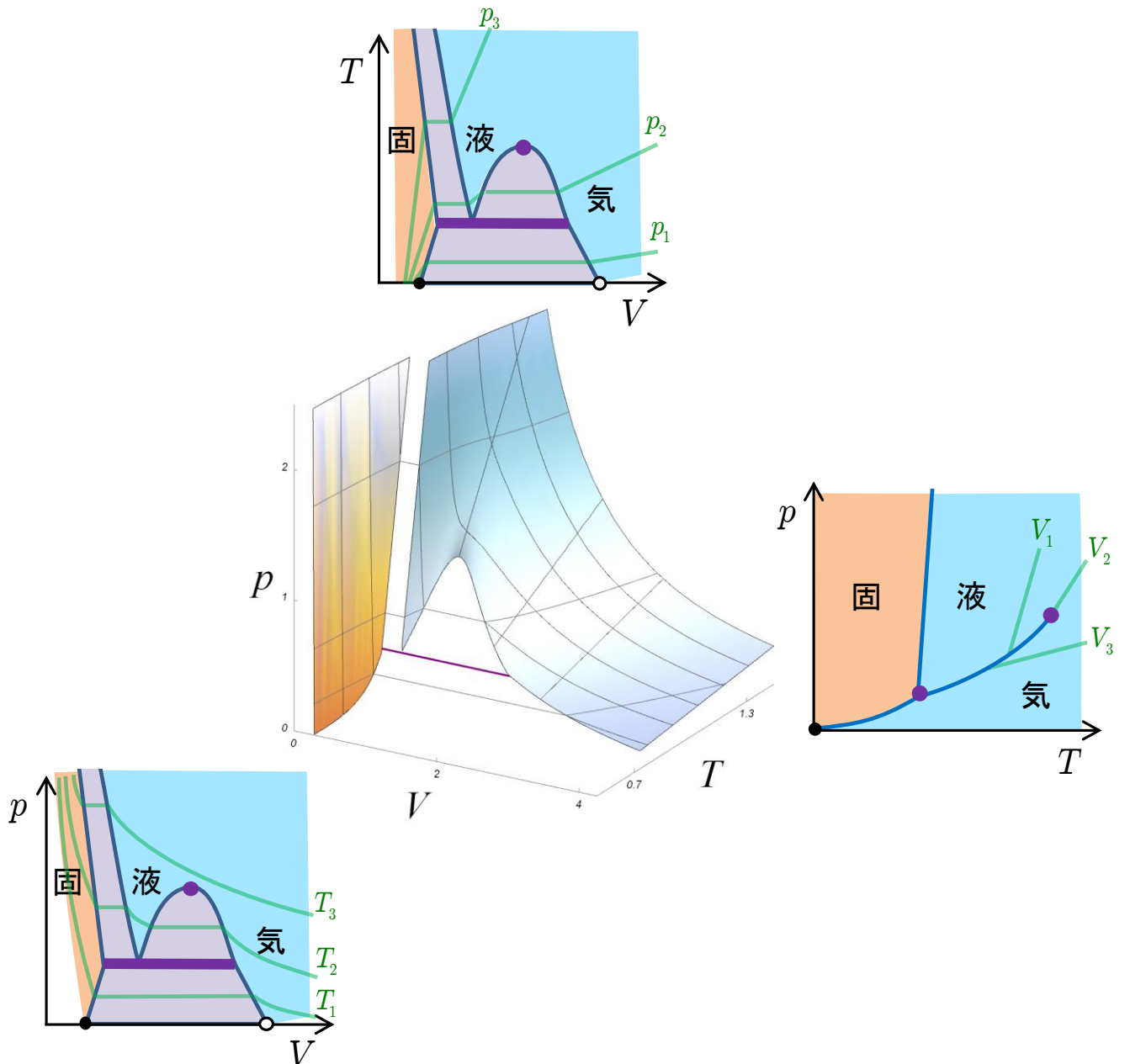
(参考) 片対数グラフによる $p(T)$ 相図



$S(V)$ 相図



$p(V, T)$ 3次元相図 (立体相図) 関連項目: (参考6L) 3次元相図, (参考動画)



第11章 化学平衡

粒子数変化が生じる系の具体例として、気体の化学反応を考える。

1. 理想気体のエントロピー (P.22) の温度, 体積, 圧力依存性:

$$s(T, v) = s(T_0, v_0) + \int_{T_0}^T c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = s(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T [c_p(T) - R] \frac{dT}{T} + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

$$\Rightarrow s(T, p) = s(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$\mu(T, p) = u(T) + pv - Ts = u(T) + RT - Ts(T, p) = \mu_{p_0}(T) + RT \ln(p/p_0)$$

ただし, 小文字の量は1モル当たりとし, また $\mu_{p_0}(T) = \mu(T, p_0)$

2. 2種類の理想気体の混合のエントロピーについて,

混合過程を $V_i \rightarrow V_1 + V_2$ への各理想気体の断熱自由膨張 (P.25) と捉える。

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) > 0$$

ただしここで, 各成分の濃度を $x_i = \frac{V_i}{V_1 + V_2} = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$ ($i = 1, 2$) とした。

3. 多成分混合系についても,

$$\text{混合のエントロピー } \Delta S = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i$$

ギブズ自由エネルギー

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i(T, p) n_i = \sum_{i=1}^k \mu_i^0(T, p) n_i - T \Delta S = \sum_{i=1}^k [\mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i] n_i$$

$$\therefore \mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$$

4. 化学反応 $\nu_1 A + \nu_2 B + \dots + \nu_l L + \dots \rightleftharpoons \nu'_1 A' + \nu'_2 B' + \dots + \nu'_j J' + \dots$ について,

等温・等圧下での平衡条件: 混合系のギブズ自由エネルギー最小

$$\rightarrow \text{極値条件 } 0 = \Delta G = \Delta \{ \sum_i [\mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i] n_i + \sum_j [\mu_j'^0(T, p) + RT \ln x_j'] n_j' \}$$

$$0 = \sum_i [(\mu_i^0 + RT \ln x_i) \Delta n_i + n_i RT \Delta(\ln x_i)] + \sum_j [(\mu_j'^0 + RT \ln x_j') \Delta n_j' + n_j' RT \Delta(\ln x_j')]$$

$$= \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \Delta n_i + \sum_j (\mu_j'^0 + RT \ln x_j') \Delta n_j' + RT \left(\sum_i n_i \frac{\Delta x_i}{x_i} + \sum_j n_j' \frac{\Delta x_j'}{x_j'} \right)$$

$$= \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \Delta n_i + \sum_j (\mu_j'^0 + RT \ln x_j') \Delta n_j'$$

$$\text{ここで, } \sum_i n_i \frac{\Delta x_i}{x_i} = \sum_i n_i \Delta x_i \frac{\sum_k n_k + \sum_l n_l'}{n_i} = (\sum_k n_k + \sum_l n_l') \sum_i \Delta x_i$$

$$\therefore \sum_i n_i \frac{\Delta x_i}{x_i} + \sum_j n_j' \frac{\Delta x_j'}{x_j'} = (\sum_k n_k + \sum_l n_l') (\sum_i \Delta x_i + \sum_j \Delta x_j')$$

$$= (\sum_k n_k + \sum_l n_l') \Delta (\sum_i x_i + \sum_j x_j') = (\sum_k n_k + \sum_l n_l') \Delta(1) = 0$$

あるいはギブズ-デュエムの関係式より, そもそも, $\sum_i n_i \Delta \mu_i + \sum_j n_j' \Delta \mu_j' = 0$

また, 化学反応式から, $-\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \dots = -\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \dots = \frac{\Delta n'_1}{\nu'_1} = \dots = \frac{\Delta n'_j}{\nu'_j} = \dots$

$$\therefore 0 = -\sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \nu_i + \sum_j (\mu_j^0 + RT \ln x'_j) \nu'_j$$

$$\sum_j \nu'_j \ln x'_j - \sum_i \nu_i \ln x_i = -\frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)$$

化学平衡の法則 (質量作用の法則):

$$\frac{\prod_j (x'_j)^{\nu'_j}}{\prod_i (x_i)^{\nu_i}} = \exp\left[-\frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)\right] \equiv K(T, p)$$

ここで, $\mu(T, p) = \mu_{p_0}(T) + RT \ln(p/p_0)$ より,

$$-\frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0) = -\frac{1}{RT} [\sum_j \nu'_j \mu_{p_0, j}^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_{p_0, i}^0(T)] + \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu'_j}$$

$$\exp\left[-\frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)\right] = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu'_j} \exp\left\{-\frac{1}{RT} [\sum_j \nu'_j \mu_{p_0, j}^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_{p_0, i}^0(T)]\right\}$$

$$\therefore K(T, p) = (p/p_0)^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu'_j} K_{p_0}(T)$$

分圧 $p_i (= p x_i)$ に関する平衡定数として,

$$\frac{\prod_j (p'_j/p_0)^{\nu'_j}}{\prod_i (p_i/p_0)^{\nu_i}} = K_{p_0}(T) = \exp\left\{-\frac{1}{RT} [\sum_j \nu'_j \mu_{p_0, j}^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_{p_0, i}^0(T)]\right\}$$

反応熱 Δh : 反応に伴うエンタルピー変化 $\frac{\Delta h}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K(T, p)}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)\right] \\ &= \frac{1}{RT^2} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0) - \frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \frac{\partial}{\partial T} \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial T} \mu_i^0) \\ &= \frac{1}{RT^2} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0) - \frac{1}{RT} [\sum_j \nu'_j (-s_j^0) - \sum_i \nu_i (-s_i^0)] \\ &= \frac{1}{RT^2} [\sum_j \nu'_j (\mu_j^0 + T s_j^0) - \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + T s_i^0)] \\ &= \frac{1}{RT^2} [\sum_j \nu'_j h_j^0 - \sum_i \nu_i h_i^0] = \frac{\Delta h}{RT^2} \end{aligned}$$

ただし, 右向き反応が吸熱反応のとき, $\Delta h > 0$ である。また, $\frac{\Delta h}{R} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)}\right)_p$ とも表される。

なお, $\ln K = -\frac{1}{RT} (\sum_j \nu'_j \mu_j^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0)$ に, ギブズ-ヘルムホルツの式 (P.36 参照) から得られる等式

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

を直接適用しても同じ表式が得られる。

5. 化学反応 $A_2 \rightleftharpoons 2A$ の例:

等温・等圧下での平衡条件: 混合系のギブズ自由エネルギー最小。

$$G = [\mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1]n_1 + [\mu_2^0(T, p) + RT \ln x_2]n_2$$

→ 極値条件 $\Delta G = 0$ (右下図, 次項補 参照)

$$0 = (\mu_1^0 + RT \ln x_1)\Delta n_1 + n_1 RT \Delta(\ln x_1) + (\mu_2^0 + RT \ln x_2)\Delta n_2 + n_2 RT \Delta(\ln x_2)$$

$$= (\mu_1^0 + RT \ln x_1)\Delta n_1 + (\mu_2^0 + RT \ln x_2)\Delta n_2 + RT(n_1 \frac{\Delta x_1}{x_1} + n_2 \frac{\Delta x_2}{x_2})$$

$$= (\mu_1^0 + RT \ln x_1)\Delta n_1 + (\mu_2^0 + RT \ln x_2)\Delta n_2$$

$$\text{ここで, } n_1 \frac{\Delta x_1}{x_1} + n_2 \frac{\Delta x_2}{x_2} = n_1 \Delta x_1 \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \Delta x_2 \frac{n_1 + n_2}{n_2} = (n_1 + n_2)(\Delta x_1 + \Delta x_2)$$

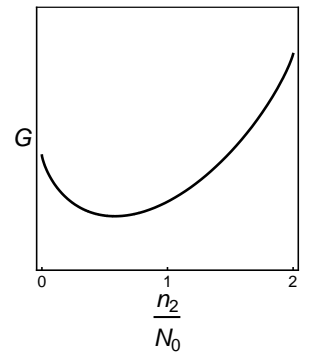
$$= (n_1 + n_2)\Delta(x_1 + x_2) = (n_1 + n_2)\Delta(1) = 0$$

あるいはギブズ-デュエムの関係式より, そもそも, $n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2 = 0$

$$\text{また, 化学反応式から, } -\frac{\Delta n_1}{1} = \frac{\Delta n_2}{2}$$

$$\therefore 0 = -(\mu_1^0 + RT \ln x_1) \cdot 1 + (\mu_2^0 + RT \ln x_2) \cdot 2$$

$$2 \cdot \ln x_2 - 1 \cdot \ln x_1 = -\frac{1}{RT} (2 \cdot \mu_2^0 - 1 \cdot \mu_1^0)$$



$n_1 = N_0$ のとき $n_2 = 0$
 $n_1 = 0$ のとき $n_2 = 2N_0$

化学平衡の法則 (質量作用の法則):

$$\frac{(x_2)^2}{(x_1)^1} = \exp\left[-\frac{1}{RT} (2 \cdot \mu_2^0 - 1 \cdot \mu_1^0)\right] \equiv K(T, p)$$

ここで, $\mu(T, p) = \mu_{p_0}(T) + RT \ln(p/p_0)$ より,

$$-\frac{1}{RT} (2 \cdot \mu_2^0 - 1 \cdot \mu_1^0) = -\frac{1}{RT} [2 \cdot \mu_{p_0,2}^0(T) - 1 \cdot \mu_{p_0,1}^0(T)] + \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-2}$$

$$\therefore K(T, p) = (p/p_0)^{\Delta v} K_{p_0}(T) \text{ ただし, } \Delta v = 1 - 2$$

分圧 $p_i (= px_i)$ に関する平衡定数として,

$$\frac{(p_2/p_0)^2}{(p_1/p_0)^1} = K_{p_0}(T)$$

反応熱 Δh : 反応に伴うエンタルピー変化 $\frac{\Delta h}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{RT} (2 \cdot \mu_2^0 - 1 \cdot \mu_1^0)\right] \\ &= \frac{1}{RT^2} (2 \cdot \mu_2^0 - 1 \cdot \mu_1^0) - \frac{1}{RT} \left(2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \mu_2^0 - 1 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \mu_1^0\right) \\ &= \frac{1}{RT^2} (2 \cdot \mu_2^0 - 1 \cdot \mu_1^0) - \frac{1}{RT} [2 \cdot (-s_2^0) - 1 \cdot (-s_1^0)] \\ &= \frac{1}{RT^2} [2 \cdot (\mu_2^0 + Ts_2^0) - 1 \cdot (\mu_1^0 + Ts_1^0)] \\ &= \frac{1}{RT^2} [2 \cdot h_2^0 - 1 \cdot h_1^0] = \frac{\Delta h}{RT^2} \end{aligned}$$

ただし, $A_2 \rightarrow 2A$ が吸熱反応のとき, $\Delta h > 0$ である。

6. ル・シャトリエの法則(平衡移動の法則): 化学反応に伴う反応熱, 粒子数変化により成り立つ。以下のそれぞれの向きに化学平衡が移動する。

1) 等圧下で加熱したとき, 温度上昇を減らすように, 吸熱反応が進む向き。

例) $A_2 \rightarrow 2A$ が吸熱反応のとき, $d \ln K / dT > 0 \therefore T \nearrow \Rightarrow K \nearrow \Rightarrow A_2 \rightarrow 2A$ (吸熱)

2) 等温下で膨張させたとき, 圧力低下を減らすように, 総粒子数が増加する向き。

例) $A_2 \rightleftharpoons 2A$ で, $p \searrow \Rightarrow K = K_{p_0}(T)/p \nearrow \Rightarrow A_2 \rightarrow 2A$ (総粒子数増加)

補) 相平衡と化学平衡における平衡移動の法則に違いはあるのか?: 上記の化学平衡の場合, 質量作用の法則に従い, 温度や圧力に依存して成分割合(濃度)が連続的に変化する。温度と圧力が一定に保たれる2相共存時の2相の割合の変化による平衡移動とは異なり, 温度と圧力が一定に保たれる条件があるわけではない。

補) 混合系のギブズ自由エネルギーの極値は本当に極小値(最小)となるのか?:

$$\Delta G = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \Delta n_i + \sum_j (\mu_j^0 + RT \ln x_j') \Delta n_j'$$

$$-\frac{\Delta n_1}{v_1} = \dots = -\frac{\Delta n_i}{v_i} = \dots = \frac{\Delta n_1'}{v_1'} = \dots = \frac{\Delta n_j'}{v_j'} = \dots = \Delta n \text{ として,}$$

$$\Delta G = [-\sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) v_i + \sum_j (\mu_j^0 + RT \ln x_j') v_j'] \Delta n$$

$$\frac{\partial G}{\partial n} = -\sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) v_i + \sum_j (\mu_j^0 + RT \ln x_j') v_j'$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} = -\sum_i v_i \frac{\partial \ln x_i}{\partial n} + \sum_j v_j' \frac{\partial \ln x_j'}{\partial n} = \sum_i \frac{v_i^2}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n_i} + \sum_j \frac{v_j'^2}{x_j'} \frac{\partial x_j'}{\partial n_j'} > 0$$

故に下に凸となる。

$$\therefore -v_i \frac{\partial \ln x_i}{\partial n} = -\frac{v_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n} = \frac{v_i^2}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n_i}, \quad v_j' \frac{\partial \ln x_j'}{\partial n} = \frac{v_j'}{x_j'} \frac{\partial x_j'}{\partial n} = \frac{v_j'^2}{x_j'} \frac{\partial x_j'}{\partial n_j'}$$

さらには, 粒子数 n_i, n_j' が増えれば濃度 x_i, x_j' も増えるので, $\frac{\partial x_i}{\partial n_i} > 0, \frac{\partial x_j'}{\partial n_j'} > 0$

