

9. 熱力学第 2 法則と状態関数

– 自発過程と最大仕事 –

熱力学第2法則と状態関数

- 自発過程と最大仕事 -

§0 はじめに

熱力学では、その第2法則の主役を演じる大スター「エントロピー(S)」¹がしばしば初学者の前に立ちはだかる。第2法則は「断熱系で自発変化が進行するとき、必ずエントロピーが増大する」という、いわゆる「エントロピー増大の法則」として表現されることが多いが、多くの成書でこの表現が強調されすぎている感がある²。確かに、エントロピーは第2法則の“申し子”であるが、第2法則の真骨頂は自発変化³(つまり不可逆過程)の記述であり、自発変化がどの方向にどこまで進行するかを、エントロピーだけでなく、他の熱力学関数(内部エネルギー(U), エンタルピー(H), Helmholtz エネルギー(A)⁴, Gibbs エネルギー(G)⁵)とも結びつけて理解しなければ熱力学の面白さは半減するし理解も不十分になる。

また、内部エネルギーやエンタルピーまではなんとかなくても、「 T, V 一定の系を考察するために適した熱力学関数として Helmholtz エネルギー $A = U - TS$ が考案された。 A は、定温条件下で系が行うことができる最大仕事を表す」とか、「 T, p 一定の系を考察するために適した熱力学関数として Gibbs エネルギー $G = H - TS$ が考案された。 G は、定温、定圧条件下で系が行うことができる体積仕事以外の最大仕事を表す」と続くあたりから、先人の着想に追随できないまま、ただ敬服するのみ⁶という状況になることは多いのではなかろうか(筆者の学生時代の経験だけかもしれないが)。この最大仕事の問題も第2法則との関連で理解すべき問題であるが、そのつながりが頭に浸透するように書かれた成書が案外見当たらないように思われる。

熱力学におけるもう1つの重要ポイントは、理想気体の取り扱いである。定容熱容量(C_V)と定圧熱容量(C_p)の差 $C_p - C_V$ の計算は、ほとんどの教科書に書かれている定番解説である。

¹ エントロピーという言葉は、1865年に Clausius により命名された。ギリシャ語の *en*(中へ)と *trope*(変化, 変換)の合成語であり、「変化の方向付け」の意味をもっている。「*en*」はエネルギーを表す *energia* であるという説もある。

² Clausius の「宇宙のエネルギーは一定であるが、宇宙のエントロピーは極大に向けて増大する」という言葉があまりにも壮大で哲学的なものであったために、エントロピーは絶対に減少しないものであると誤解してしまう人が多い。

³ 自発変化とは、たとえば、氷が室温で融解して水になる、 NaCl の結晶を水に入れると溶ける、アルコールが蒸発して気体になるなどの、自然に進行し、逆向きの変化が自発的に起こらない過程をいう。逆向きの過程が起こらないので、すべての自発変化は不可逆過程である。

⁴ H がエンタルピーに割り当てられたために、Helmholtz エネルギーは H では書かれず、通常、 A や F で書かれる。(Helmholtz には気の毒であるが、Gibbs の方が偉いというわけではない)。なお、 A はドイツ語で「仕事」を表す「*Arbeit*」にもとづいている。エンタルピーの語源はギリシャ語で、「暖まる」という意味である。

⁵ Gibbs エネルギーは Gibbs 自由エンタルピーまたは Gibbs ポテンシャルとも呼ばれる。

⁶ Helmholtz や Gibbs が、特定の条件下での最大仕事を $U - TS$ や $H - TS$ という関数で表すことができる、ということを一歩どのように着想したのか(初学者には)見当がつかないかもしれない。そこで、つい、「Helmholtz や Gibbs のように偉い人なら、こういう関数をパパッと思い付けるものなのだろう」と思いがちである(が、そう思っていないといけない)。先人の真の着想プロセスは今となってはわからないが、順序立てて考えてみれば、意外に必然的な一面が見えてくるものであり、それが学問体系の理解への最短ルートである。

その際、理想気体に対して「Joule の法則」

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

が成り立つことを利用して、有名な Mayer の関係式($C_p - C_v = nR$)が導出される¹。その後、「Joule の法則」は、あたかも理想気体の定義であるかのように随所で活躍するのだが、このことが、理想気体の特殊性を理解しないまま、実在気体でもすべて理想気体として扱える、という勘違いをもたらす原因になっているように思われる(事実、筆者も学生時代にこの“理想気体病”に感染した)。この状況を改善するには、Mayer の関係式はあとまわしにして、気体、液体、固体を問わず(当然、非理想気体に対しても成立する)「熱力学的状態方程式」をもとにして Joule の法則を証明し、理想気体がどういう意味で「理想」なのかを理解することが必要である。

いわゆる“マクロな”熱力学は、ミクロな熱力学(分子統計熱力学)に比べて哲学的な表現が多く、アレルギー症状を起こしやすい学問であるが、本 monograph は、そのマクロな熱力学の習得過程において投与されるべき有効な抗アレルギー剤となることを目指して書かれたものである。

§1 自発変化の方向と平衡条件

熱力学の第1法則(エネルギー保存則)は、内部エネルギー変化(dU)、系に加えられた熱量(dq)および系になされた仕事(dw)により²

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

と表されるが、仕事が体積変化によるもの(体積仕事と呼ぶ)だけである場合、

$$dw = -pdV \quad (2)$$

となり³、第2法則からの

$$dq = TdS \quad (\text{可逆変化}) \quad (3)$$

を用いると、

$$dU = TdS - pdV \quad (4)$$

と書くことができる。これで、第1法則と第2法則を合わせた式ができあがったように見えるかもしれないが⁴、式(3)からもわかるように、式(4)は可逆変化についての式であって、不可逆変化は含まれていない。不可逆変化も考慮に入れた式を作るためには、式(3)の不可逆版で

¹ $(\partial U/\partial V)_T$ は圧力の次元をもち、内部圧と呼ばれる(が、この呼び名だけでは何のことかわからない)。

² 熱量、仕事は、系に流入する(なされる)方向を正にとる。

³ p は系自身の圧力($p_{\text{系}}$)でなく、外圧($p_{\text{外圧}}$)であることに注意すること。一般に、不可逆変化している系の圧力は定義することができない。可逆変化のときのみ p は系自身の圧力と等しくなる。定温条件でも断熱条件でも不可逆膨張(または圧縮)している最中の気体(系)の圧力を $p_{\text{外圧}}$ と関係付けて表すことは(たとえ理想気体であっても)困難である。

⁴ エントロピーが式に含まれていれば第2法則を考慮したことになる、というものではない。第2法則をきちんと取り込むためには、不可逆性を定式化する必要がある。

ある

$$dq < TdS \quad (\text{不可逆変化}) \quad (5)$$

を適用しなければならない。このとき温度 T は、熱源(熱浴)の温度であり、系の温度とは異なることに注意しておく必要がある(不可逆過程では、一般に系の温度を定義することができない)。ただし、可逆変化では、熱源と系の温度は等しい¹。式(3), (5)より、

$$dq \leq TdS \quad \begin{cases} \text{等号：可逆変化} \\ \text{不等号：不可逆変化} \end{cases} \quad (6)$$

となり、これを式(1)に適用して、

$$dU \leq TdS - pdV \quad (7)$$

を得る。式(7)こそが、第1法則と第2法則を合わせると同時に、可逆・不可逆過程の両過程を考慮した式であり、以下の議論の基本式である。

まず、式(7)に対して、 V, S 一定(つまり定容、等エントロピー条件)とすると、

$$dU \leq 0 \quad (V, S \text{一定}) \quad (8)$$

が得られる。これは、 V, S 一定条件下の可逆変化において U は変化せず、不可逆変化で U が(極小になるまで)減少することを意味している。言い換えると、「 V, S 一定条件下における、系の自発変化は、 U が減少する方向に進行し、 $dU = 0$ (U が極小)でその変化が止まり、可逆な状態(平衡)になる」ということである。つまり、 V, S 一定条件下では、(内部)エネルギーが力学系の運動をつかさどるポテンシャルエネルギーに似た性格をもっているのである。しかし、現実の系(例：化学反応系)を扱うとき、等エントロピー条件下²で変化を観測するというようなことは滅多に行われぬ。したがって、式(8)は、 V, S 一定という条件下での自発変化の方向を与える意味では正しいものではあるが、それほど有用な式ではない。

そこで、次に、エンタルピー($H = U + pV$)をもとにして考えてみることにする。エンタルピーの変化に対する式は、次のように変形できる。

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (9)-1$$

$$= dq + dw + pdV + Vdp \quad (9)-2$$

$$= dq - pdV + pdV + Vdp \quad (9)-3$$

$$\leq TdS + Vdp \quad (9)-4$$

¹ 仕事 $dw = -pdV$ において、 p は系の内圧($p_{\text{系}}$)ではなく、外圧($p_{\text{外圧}}$)であるということに類似している。可逆変化であれば $p_{\text{系}} = p_{\text{外圧}} = p$ が成立する。

² この条件は、系の変化を観測する条件としては非現実的なものであるが、可逆変化に対しては($dq = TdS$ であるから)断熱変化と言い換えることができる。

つまり,

$$dH \leq TdS + Vdp \quad (10)$$

である。ここで、 p, S 一定(定圧, 等エントロピー条件)とすると,

$$dH \leq 0 \quad (p, S \text{ 一定}) \quad (11)$$

が得られる。この式は、「 p, S 一定条件下において、系の自発変化が H の減少する方向に進行し、 $dH = 0$ (H が極小)でその変化が止まり、可逆な状態(平衡)になる」ことを意味している。つまり、 p, S 一定条件下では、エンタルピー(というエネルギー)が力学系のポテンシャルエネルギーに似た役割を果たしている。しかし、いずれにしても式(8)でもそうであったが等エントロピーという条件は、ほとんどの場合、系の観測条件とはならないので、自発変化の方向を与える有用な式ではない。

ここで、式(7)に対して別の条件を課してみることにする。 V, U 一定という条件では、式(7)から

$$0 \leq dS \quad (V, U \text{ 一定}) \quad (12)$$

が得られ、エントロピーに関して、「 V, U 一定条件下において、系の自発変化は S が増大する方向に進行し、 $dS = 0$ (S が極大)でその変化が止まり、可逆な状態(平衡)になる」ことがわかる。また、式(10)に対して p, H 一定という条件を課すと、

$$0 \leq dS \quad (p, H \text{ 一定}) \quad (13)$$

となるから、「 p, H 一定条件下では、系の自発変化は S が増大する方向に進行し、 $dS = 0$ (S が極大)でその変化が止まり、可逆な状態(平衡)になる」といえる。

式(8), (11)は、 U や H (というエネルギー)が自発変化の方向を決める因子であることを示しているが、式(12), (13)は、エネルギーとは別にエントロピーという物理量もまた、自発変化の方向を決める因子であることを意味している。つまり、 U あるいは H で表される系のエネルギーが変化しない状況にあっても、 S が増大できる変化であれば、系はその方向に自発的に変化し、その変化は S の増大が止まるまで続くことになる¹。

式(12), (13)において注意すべき点は、エントロピーが極大値をとって系が平衡状態に至るのは、 U または H が変化しないという条件下においてのみ、ということである(式(12), (13)は、理想気体に対しては、それぞれ T, V 一定および T, p 一定という条件に置き換わり、現実的なものになる²)。一方、式(8), (11)は、 U または H が極小値をとって系が平衡に至るのは、エントロピーが変化しない状況においてのみであることを意味している。しかし、化学反応

¹ この自発変化の因子としてのエントロピーの存在が、力学と熱力学の違いということもできる。

² Joule が行った理想気体の断熱自由膨張(対真空膨張)を思い出すとよい(断熱容器($dq = 0$)を2部屋に仕切り、一方の部屋に理想気体を入れ、他方の部屋を真空にしておいて仕切りをはずす)。 $p = 0$ (一定)であるから $pdV = 0$ であり、 $dU = C_V dT = dq - pdV = 0$ より、 $dT = 0$ 。したがって、 $dH = C_p dT = 0$ となるから、 p, H 一定条件下である(U も一定であるが、 V が一定ではないので V, U 一定条件ではない)。このときの自発変化(気体が容器全体に広がること)は、 p, H 一定条件下での $0 < dS$ に対応しており、明らかに不可逆変化である。気体が容器全体に広がると、 $dS = 0$ となり変化が止まる。断熱自由膨張とともに重要なのは Joule-Thomson 膨張である。これらについては、付録4を参照のこと。

のような現実系(混合系)の変化は、通常、エネルギー(U あるいは H)と同時にエントロピーも変化する状況で観測される(進行する)ので、 U または H が極小になる条件も、エントロピーが極大になる条件も満たされないことになり、系がどう自発的に変化し、どこで平衡状態に至るのかを式(8), (11), (12), (13)によって判断することはできない。そこで、現実の観測条件としてごく自然な、定温、定容条件(T, V 一定)あるいは定温、定圧条件(T, p 一定)での自発変化の方向を示す式が必要となるのである¹。

そこで、いよいよ Helmholtz エネルギー($A = U - TS$)と Gibbs エネルギー($G = H - TS$)の登場である。まず、 A の変化を考えると、

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (14-1)$$

$$= dq + dw - TdS - SdT \quad (14-2)$$

$$= dq - pdV - TdS - SdT \quad (14-3)$$

$$\leq TdS - pdV - TdS - SdT \quad (14-4)$$

$$= -pdV - SdT \quad (14-5)$$

つまり、

$$dA \leq -pdV - SdT \quad (15)$$

を得る²。ここで、 T, V 一定条件を課すと³

$$dA \leq 0 \quad (T, V \text{ 一定}) \quad (16)$$

となり、この式は、「 T, V 一定条件下では、系の自発変化が A の減少する方向に進行し、 $dA = 0$ (A が極小)でその変化が止まり平衡になる」ということを意味している。これにより、現実的な観測条件である T, V 一定条件下で系がどういう方向にどこまで進むかに関する判定が可能になったことになる。これまでに出てきた V 一定条件での自発変化の方向を示す式として式(8)があったが、同式は、内部エネルギーが減少する方向にしか自発変化は起こらないことを示していた(ただし、 V 一定と同時に S 一定という条件も付いていたことに注意)。これに対し、 A による議論では、式(15)、すなわち、

$$dA = dU - TdS - SdT \leq -pdV - SdT \quad (17)$$

が成立するから、 T, V 一定条件で

¹ あらゆる現実系が平衡に至るのはまぎれもない事実であり、現実系は、エネルギーとエントロピー双方にいわば“折り合い”をつけさせつつ(両者に“妥協”させて)平衡に至っているのであるから、 U と S または H と S からなる何らかの関数が平衡を支配していると考えるのはきわめて自然の流れである。

² ここでは、仕事として体積仕事のみを考えている。

³ 以前、不可逆過程では一般に系の T (や p)を定義できないと記したが、ここでは、一定条件を与える因子(T や p)に関しては、系の値が定義でき、それらが外界の値と等しいという前提に立っている。

$$dA = dU - TdS \leq 0 \quad (18)$$

が得られる。したがって、たとえ系のエネルギーが増大する吸熱変化($0 < dU$)であっても、 $0 < dU < TdS$ を満足しうる変化であれば自発的に進行する($dA < 0$)ことがわかる¹。逆に、発熱変化($dU < 0$)であっても、 $TdS < dU < 0$ である場合は、その変化が自発的には起こらない($dA > 0$)ことになる。

Gibbs エネルギー($G = H - TS$)ではどうなるであろうか。Gの変化の式を変形すると、

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (19)-1$$

$$= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (19)-2$$

$$= dq + dw + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (19)-3$$

$$= dq - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (19)-4$$

$$\leq TdS + Vdp - TdS - SdT \quad (19)-5$$

$$= Vdp - SdT \quad (19)-6$$

となるから、

$$dG \leq Vdp - SdT \quad (20)$$

が得られる。これに、 T, p 一定条件を課すと、

$$dG \leq 0 \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (21)$$

となり、「 T, p 一定条件下では、系の自発変化がGの減少する方向に進行し²、 $dG = 0$ (Gが極小)でその変化が止まり平衡になる」ことがわかる。実際の観測において、 T, V 一定よりも T, p の方がずっと一般的な条件であるから、Gibbs エネルギーの方が Helmholtz エネルギーよりも平衡論において頻繁に登場することになる。ここでも、式(20)より、

$$dG = dH - TdS - SdT \leq Vdp - SdT \quad (22)$$

であるから、 T, p 一定条件では、

$$dG = dH - TdS \leq 0 \quad (23)$$

が成立する。したがって、たとえ系のエンタルピーが増大する吸熱変化($0 < dH$)であっても、 $0 < dH < TdS$ であれば自発的に変化が起こることになり、逆に、発熱変化($dH < 0$)であつ

¹ そして最終的に、 $dU = TdS$ となるところでエネルギーとエントロピーに“折り合い”をつけさせて平衡に至るのである。

² dG により自発変化の方向がわかるが、その変化がどの程度の速度で進行するかは dG とは無関係である。たとえ dG が大きい負の値であっても、変化の速度が大きいとは限らない。自発変化が停止して平衡に至るまでの時間になんら規定はなく、無限時間後に系に至る状態が終状態である。変化の速度の議論は平衡論ではなく、不可逆過程の熱力学や反応速度論によらなければならない。

ても、 $TdS < dH < 0$ であれば、その変化は自発的には起こらないことになる。たとえば、 NaCl 結晶が水に溶ける過程は吸熱過程であるにもかかわらず自然に結晶が溶解するのは、エントロピー増大の有利さ($0 < TdS$)がエンタルピー増大($0 < dH$)という不利さを補って余り($dG < 0$)が生じるからである¹。また、室温の空气中に液体の酸素や窒素は存在しないが、これは、気体よりも液体の方がエネルギー(エンタルピー)的に安定($dH < 0$)であるにもかかわらず、分子同士が結合した液体では、分子の運動が束縛されることによるエントロピーの不利さ($-TdS > 0$)が大きく、気体が液体になる過程について $0 < dG$ となるからである。しかし、冷却して(T 減少) TdS と dH の大小関係が逆転し、 $dH < TdS < 0$ となると自発的に凝縮し液体が生成することになる。一般に、 dH や dS の温度依存性は大きくなく、 dG の大きさは温度の効果が大きい TdS 項に左右される傾向が強い。 A や G は熱力学ポテンシャルとも呼ばれる。その理由は、 A を V と T を変数とする一種のポテンシャルエネルギー、 G を p と T を変数とするポテンシャルエネルギーと見なせば、自発変化(力)の方向がポテンシャルの負の傾きの方向で与えられること、および関数の極小点が平衡位置に相当することが、通常力学系のポテンシャルエネルギーと同じ意味をもつからである。

$A \rightarrow B$ という吸熱過程 $dH > 0$ がエントロピー増大 $-TdS < 0$ によって、 $dG < 0$ となり、自発過程として進行する際に、「 B が A に比べて $-TdS < 0$ だけ安定化される」という表現をする場合があるが、エンタルピーと同じ意味での B のエネルギーが低下するわけではない。同様に、「エンタルピー的には吸熱($dH > 0$)の過程がエントロピー($-TdS < 0$)の効果で発熱過程($dG < 0$)に変わる」と考えるのは誤りである。Gibbs エネルギーは考えている状態や系の出現のしやすさ(有利さ)の尺度であり、系に出入りする熱にあたるエネルギーとは別のものである。たとえ、 $dG < 0$ であっても、 $dH > 0$ であるかぎり吸熱過程であるから、その過程が進行するときには系に熱が流入する。

式(16)および式(21)の中の不等号が自発変化の進む方向を示しており、その不等号は、式(6)、すなわち

$$\frac{dq}{T} \leq dS \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{等号：可逆変化} \\ \text{不等号：不可逆変化} \end{array} \right. \quad (24)$$

に由来している。この式において、断熱系 ($dq = 0$)という条件を課すと、

$$0 \leq dS \quad (\text{断熱系}) \quad (25)$$

が成り立つ。この式は、熱力学の教科書に、これこそが第2法則であるとして必ず登場するあまりにも有名な式であり、「断熱系²において、系の自発変化は S が増加する方向に進行し、 $dS = 0$ (S が極大)でその変化が止まり平衡になる」ことを示している。しかし、式(25)は式(24)

¹ $dH = +3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $dS = +43.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、298 Kでは $TdS = 12.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、したがって、 $dG = -9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。(ここでは、各熱力学変数の微分量で表現したが、正確には、 $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$, $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$, $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ で表すのが適切であり、それぞれ、標準溶解エンタルピー、標準溶解エントロピー、標準溶解 Gibbs エネルギーである。添字の sol は対象としている過程が溶解であることを意味している。)

² 断熱系と言わず孤立系と書く本も多いが、孤立系の定義に、断熱($dq = 0$)だけでなく定容($dV = 0$)を含める場合があるので、ここでは意識的に断熱系と書いた。

に断熱系という条件を課して、系の自発変化の方向を示したにすぎず、(知名度は別として)式の“格”は、(式(24)にもとづいているという意味で)式(16), (21)あるいはそれより前に出てきた式(8), (11), (12), (13)とほぼ同等である。つまり、すべての根本は式(24)であり(式(24)は式(6)と同じ)、この S の性質が、系の置かれた状況(T, V 一定とか T, p 一定、あるいは断熱)に応じて、式(16)や式(21)あるいは式(25)の形で現れているのであって、式(25)だけで第2法則を理解しようとしないう方がよい。ただ、系と外界を合わせた全体を1つの孤立系と見た場合、その中でのエントロピー変化については、常に式(25)が成立するという意味で普遍性が高い表現になっているということなのである。

§2 最大仕事と Helmholtz エネルギーおよび Gibbs エネルギー

前節で Helmholtz エネルギーや Gibbs エネルギーの意味や役割がかなりはっきりしたが、次に、§0で述べた最大仕事とこれらのエネルギーの関係を見ていくことにする。前節では、仕事を系の体積変化(膨張・圧縮)による仕事、つまり体積仕事($-pdV$)に限って話を進めたが、本節では、系から引き出しうる最大の一般的な仕事を考察したいので、仕事を特に体積仕事に限らないことにする。一般的な仕事には、体積仕事以外に、力学的仕事(=力×距離)、電気的工作(=電位差×電荷変化)、表面張力仕事(=表面張力×表面積変化)など様々なものがある¹。以下の議論での、基本になるのは、式(1)と式(6)を合わせた次式である。

$$dU \leq TdS + dw \quad (26)$$

式(26)を、系が行う仕事($-dw$)を意識して変形すると²

$$-dw \leq -dU + TdS \quad (27)$$

となる。この式は、仕事を体積仕事に限っていないという違いはあるものの、式(7)と本質的に同じものである。ただし、式の形としては、系の行いうる(=系から引き出しうる)最大仕事を与えるように変形されている。以下では、式(27)の右辺を、系が置かれた条件(定温とか定圧など)に従って書き換えるとき、最大仕事を評価するための関数としてどのような熱力学状態関数が適しているのかを見ていくことにする。

まず、エンタルピーの変化を考えると、

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad (28)$$

となるが³、残念ながら、式(27)の右辺に対応するものを作ることができないので、エンタルピー変化を使って式(27)右辺の書き換えを行うことはできない。

次に、Helmholtz エネルギーの変化を考えると、

¹ これらの仕事を「有効仕事」と呼ぶ。

² $0 < dw$ のとき系に仕事が行なわれ、 $dw < 0$ のとき系が仕事をするから、系が行う仕事の大きさは $-dw$ で表される。

³ この dH の変形自体には、「可逆変化」や「第2法則」は一切使われていないことに注意。以下の A, G でも同様である。

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \quad (29)$$

つまり,

$$-dU + TdS = -dA - SdT \quad (30)$$

となる。これを式(27)の右辺に代入すると,

$$-dw \leq -dA - SdT \quad (31)$$

が得られる。定温条件下($dT = 0$)であれば,

$$\boxed{-dw \leq -dA \quad (T \text{ 一定})} \quad (32)$$

となるから、定温条件下で系が行える仕事の上限值は、系の **Helmholtz** エネルギーの減少量に等しいことがわかる。ただし、系が上限値に相当する仕事を行えるのは、可逆変化(等号)によつてのみであり、不可逆過程(不等号)では、**Helmholtz** エネルギーの減少量がすべて仕事に利用されず、無駄に消費される部分が生じる。ここで、仕事(dw)を体積仕事($-pdV$)と有効仕事(dw')に分けると、

$$dw = dw' - pdV \quad (33)$$

と表されるから、式(32)より

$$-dw' \leq -dA - pdV \quad (T \text{ 一定}) \quad (34)$$

となり、これに V 一定条件を加えると、

$$\boxed{-dw' \leq -dA \quad (T, V \text{ 一定})} \quad (35)$$

が得られる。したがって、定温、定容条件下で系が行える有効仕事の上限值は、系の **Helmholtz** エネルギーの減少量($dA < 0$)の大きさに等しいと言い換えることができる。

次に、**Gibbs** エネルギーの変化を考えると、

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (36)-1$$

$$= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (36)-2$$

であるから、

$$-dU + TdS = -dG + pdV + Vdp - SdT \quad (37)$$

となる。これを式(27)の右辺に代入すると、

$$-dw \leq -dG + pdV + Vdp - SdT \quad (38)$$

が得られ、定温、定圧条件下($dT = 0, dp = 0$)では、

$$-dw \leq -dG + pdV \quad (39)$$

が成立する。ここでも、仕事(dw)を体積仕事($-pdV$)と有効仕事(dw')に分けると(式(33)), 式(39)は

$$-dw' + pdV \leq -dG + pdV \quad (40)$$

つまり,

$$-dw' \leq -dG \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (41)$$

となり、定温、定圧条件下で系が行える有効仕事の上限値は、系の Gibbs エネルギーの減少量($dG < 0$)の大きさに等しいことがわかる。この場合も、系が上限値に相当する仕事を行えるのは、可逆変化(等号)によってのみであり、不可逆過程(不等号)では、Gibbs エネルギーの減少量がすべて有効仕事に利用されず、無駄に消費される部分が生じることになる。

実は、式(32)および式(41)から、自発過程の進行方向および平衡条件である式(16)および式(21)を導くことができる。いま、仕事として有効仕事がなく、体積仕事のみであるとすると($dw' = 0, dw = -pdV$)、式(32)より、

$$dA \leq pdV \quad (T \text{ 一定}) \quad (42)$$

となる。さらに、定容条件下($dV = 0$)では、

$$dA \leq 0 \quad (T, V \text{ 一定}) \quad (43)$$

が成立し、式(16)と同じものになる。また、式(41)についても有効仕事がないとすれば、ただちに

$$dG \leq 0 \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (44)$$

が得られ、式(21)と同じものになる。このような解説は多くの成書で見られるものであるが、最大仕事の議論と自発変化の方向(および平衡)の議論は視点が異なるものであるから、これらを同時に理解しようとするとうる混乱することが多いので、本書ではあえて別の節として解説した。ただ、最大仕事の問題も、第2法則としての式(6)を基盤にしていることを忘れてはならない。

ここで行った議論によって、 A や G のエネルギーが、以前、「自由エネルギー」と呼ばれていた理由を理解することができる。 T 一定であれば、式(29)より

$$-dA = -dU + TdS \quad (45)$$

となる。式(32)により、 $-dA$ が T 一定条件下で系が行いうる最大の仕事であることがわかったから、式(45)は、系の内部エネルギーの減少量の大きさ $-dA < 0$ がすべて“自由に”仕事に利用できる $-dA$ にはならないことを表している。つまり、たとえ系が可逆的に変化して、自分のエネルギー変化を最大限仕事に変換しようとしても、 $dS < 0$ の場合には、仕事として使えない TdS 分のエネルギーが生じることになる。この自由に使えないエネルギーは、束縛エ

エネルギー(bound energy)とも呼ばれるが¹, 端的に言うとは熱である。ここで, 系と外界を合わせた全体を1つの孤立系(断熱系)と見なすと, 可逆変化では $dS_{\text{全系}} = 0$ であるから(式(25)), 系について $dS_{\text{系}} < 0$ であるときには, $dS_{\text{全系}} = dS_{\text{外界}} + dS_{\text{系}} = 0$ より $0 < dS_{\text{外界}} = -dS_{\text{系}}$ となる。この外界のエントロピー増加分に相当する熱が束縛エネルギーであり, 大きさ(正の量)で表現して $-TdS_{\text{系}} (= TdS_{\text{外界}})$ 分の仕事に使うことができない熱が系から外界に(可逆的に)移動したことになる。 $0 < dS_{\text{系}}$ の場合は, 逆に $TdS_{\text{系}} (= -TdS_{\text{外界}})$ の熱が系から(可逆的に)外界に移動し, $-dU$ 以上の仕事を行うことが可能となる。

T, p 一定であれば, 式(36)-2は

$$-dG = -dU - pdV + TdS \quad (46)$$

となる。この場合も, たとえ系が可逆的に変化したとしても, 内部エネルギーの減少分 $-dU$ がすべて有効仕事に利用できるわけではなく, 系の体積膨張 ($-pdV < 0$) やエントロピー減少 ($TdS_{\text{系}} < 0$) を $-dU$ から差し引いた分が “自由” に仕事に使える $-dG$ となる。逆に, 系の体積圧縮 ($0 < -pdV$) やエントロピー増加 ($0 < TdS_{\text{系}}$) がある場合は, $-dU$ 以上の仕事を行う方向に効くことになる。

式(46)は, T, p 一定条件なので,

$$-dG = -dH + TdS \quad (47)$$

と書くこともでき, この場合は, 式(45)に対する議論に出てきた U を H で置き換えれば同様の議論が成立する。

§3 熱力学的状態方程式(thermodynamic equations of state)と Joule の法則

熱力学的状態方程式は, 多くの教科書に登場するが, 特定の式を熱力学的状態方程式と呼んで紹介している成書は意外に少ない²。熱力学的状態方程式を導出するには, 物理化学の一般的な教科書に載っている可逆変化に対する熱力学関数関係式³と, Maxwell の式⁴があればよい⁵。

$$dU = TdS - pdV \quad (48)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (49)$$

¹ “自由”の反対の意味で“束縛”という, とする解説もあるが, “束縛”はエントロピーの減少の意味で使われているものと解釈した方がよい。また, Rant(ドイツ)は, 自由に仕事に使えるエネルギーを「エクセルギー(exergie)」, 無駄なエネルギーを「アネルギー(energie)」と呼んだ(1953年)。熱工学やエネルギー工学の分野では, この呼び名が用いられている。

² 筆者の手元にある成書では, W. J. Moore 著「物理化学(上)」第4版, 東京化学同人, 1976年(第3刷), p.101と荻野一善著「化学熱力学講義」東京化学同人, 1984年, p.45の2冊だけである。

³ 付録3を参照。

⁴ 通常, 初学者は Maxwell の式と聞くだけで, 偏微分で結ばれた多くの熱力学関係式を思い出してウンザリするかもしれないが, 式を暗記する必要はまったくないので, 熱力学の理解のためにウンザリすることなく読み続けてほしい。

⁵ 実は, 熱力学的状態方程式の導出に関しては, これらの8本の式のうち必要な式ははじめの4本だけである。熱力学(状態)関数および Maxwell の式といいながら4本だけを示すのは半端に感じられるので, ここではすべて示した。

$$dA = -SdT - pdV \quad (50)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (55)$$

まず、式(48)の両辺を T 一定条件のもとに dV で割ると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (56)$$

となる。右辺の $(\partial S/\partial V)_T$ がこのままでは使いにくいので¹、式(54)を使って書き替えると、次式が得られる。

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} \quad (57)$$

これが“第1の”熱力学的状態方程式である²。式(57)を導くのに、Helmholtz エネルギー $A = U - TS$ を利用して、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial(A + TS)}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (58)$$

としておいてから、

$$dA = -SdT - pdV \quad (59)$$

から得られる

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (60)$$

¹ p, V, T というような、直接測定ができる物理量で表したい。

² 「第1の」というのは筆者の個人的命名である。以下の「第2の」以降も同様。

と式(54)を用いても導出することができるが¹, わざわざ Helmholtz エネルギーをもち出す必要もないので, 2つ目の導出法は読み飛ばしてもよい。

熱力学的状態方程式(式(57))に理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ を適用すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (61)-1$$

$$= T \frac{nR}{V} - p = p - p = 0 \quad (61)-2$$

となり, 確かに, Joule の法則が成り立つことがわかる。つまり, 理想気体の状態方程式に従う気体は, 定温条件下で内部エネルギーが体積に依存しない²。

ここで, van der Waals の状態方程式

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (62)$$

に従う実在気体では, $(\partial U/\partial V)_T$ がどのようになるかを見ておくことにする。式(62)より,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad (63)$$

となるから, これを式(57)に代入して,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V - nb} - p \quad (64)-1$$

$$= \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) \quad (64)-2$$

$$= \frac{an^2}{V^2} \quad (64)-3$$

を得る。理想気体では分子間力の存在にもとづく定数 a が0であるから, 常に $(\partial U/\partial V)_T = 0$ となる。一方, 実在気体の定数 a は正数であるから, 実在気体を定温条件下で膨張させるとき, 内部エネルギーが増加することになる。このことをミクロに考えると, 気体が膨張することは分子間の平均距離が大きくなることであり, 分子間には引力が働いているから (Lennard-Jones ポテンシャル³で近似すれば, $-r^{-6}$ に比例する引力が働いている), 結果的

¹ もともと, Maxwell の式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ 自体が, Helmholtz エネルギーの全微分から導かれているので当然といえば当然である。

² 理想気体の分子間に相互作用(ポテンシャル)がないことの反映である。

³ Lennard-Jones は2人の科学者の名前ではなく, J. E. Lennard-Jones という1人のイギリスの理論物理学者の名前である。もともと, 彼の姓は Jones であったが, Kathleen Mary Lennard との結婚後, 姓を Lennard-Jones と改めたものである。有名な Lennard-Jones(6,12)ポテンシャル式は, 1931年に提出された分子間力の近似式である((6,12)の6は引力部分($-r^{-6}$), 12は斥力部分($+r^{-12}$)の指数部分を意味する)。

にポテンシャルエネルギーは増加する。一定温度であれば、運動エネルギーは膨張後も同じであるから、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和としての内部エネルギーは増加することになる。

実は、次の式も Joule の法則と呼ばれるものである¹。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (65)$$

つまり、定温条件下では理想気体の内部エネルギーが(体積だけではなく)圧力にも依存しないということである。この証明も式(48)から始める。

$$dU = TdS - pdV \quad (66)$$

を T 一定条件のもとに dp で割ると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (67)$$

となり、式(55)を使って次式を得る(式(57)同様に、 $U = A - TS$ と式(55)を用いても導出することができる²)。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (68)$$

これも熱力学的状態方程式の1つであり、第2の熱力学的状態方程式と呼ぶことにする。この式に、理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ を代入すれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\frac{nR}{p} - p\left(-\frac{nRT}{p^2}\right) = 0 \quad (69)$$

となり、2つ目の Joule の法則(式(65))も証明できたことになる。

第3の熱力学的状態方程式は、エンタルピーの全微分の式(49)から導かれる。

$$dH = TdS + Vdp \quad (70)$$

の両辺を T 一定条件のもとに dp で割ると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (71)$$

となるが、式(55)を適用して次式を得る。

¹ ほとんどの教科書で、Joule の法則は $(\partial U/\partial V)_T = 0$ と書かれているが、この式を(あるいは両方を)書いているものもある。

² さらに他の導出法は付録2を参照。

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V} \quad (72)$$

これが第3の熱力学的状態方程式である¹。この式も、別の方法で導出することができる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial(G + TS)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (73)$$

に対して、式(51)

$$dG = -SdT + Vdp \quad (74)$$

からの、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (75)$$

と式(55)を適用すれば得られる。

式(72)に理想気体の状態方程式を代入すると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (76)-1$$

$$= -T\frac{nR}{p} + V = -V + V = 0 \quad (76)-1$$

となり、理想気体では、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (77)$$

が成立し、内部エネルギーだけでなく、エンタルピーも定温条件下で圧力に依存しないことがわかる。

最後に第4の熱力学的状態方程式を導出しておく。式(49)

$$dH = TdS + Vdp \quad (78)$$

の両辺を T 一定条件のもとに dV で割ると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (79)$$

が得られ、式(54)を適用して次式を得る。

¹ 多くの場合、 $(\partial U/\partial V)_T$ の式と $(\partial H/\partial p)_T$ の2式を熱力学的状態方程式と呼ぶようであるが、ここではこの2式以外も熱力学的状態方程式と呼ぶことにする。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (80)$$

この式に理想気体の状態方程式を代入すると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (81)-1$$

$$= T\frac{nR}{V} + V\left(-\frac{nRT}{V^2}\right) = 0 \quad (81)-2$$

となり、理想気体では、定温条件下でエンタルピーが体積に依存せず、次式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (82)$$

が成立することになる。

以上、熱力学的状態方程式を導出し、同時に Joule の法則の証明を行ってきたが、重要ポイントは、式(57), (68), (72), (80)のすべてが、あらゆる物質の任意の状態(気体, 液体, 固体)に対して成立するという点である。当然ながら非理想気体に対しても成立する。したがって、Joule の法則は、理想気体という(きわめて特殊な)対象に関する結果にほかならない。熱力学的状態方程式は、一般の教科書であまり強調されていない方程式であるが、重要かつ有用である。

§4 理想気体の状態方程式と Joule の法則

理想気体が

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0 \quad (83)$$

を満足することはわかったが、逆に、Joule の法則を満たす気体の状態方程式について考えてみる。式(83)の中辺(と右辺)に V を掛けると、

$$T\left[\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right]_V = pV \quad (84)$$

が得られる。これを変形して、

$$\frac{d(pV)}{pV} = \frac{dT}{T} \quad (85)$$

$$d\ln(pV) = d\ln T \quad (86)$$

$$\ln(pV) = \ln T + C \quad (87)$$

つまり,

$$pV = \text{const} \cdot T \quad (88)$$

したがって、いわゆる理想気体の状態方程式に従う気体であることがわかる。

式(83)から式(84)に至るところで V を掛けたが、 V の関数 $f(V)$ を掛けたとすると、

$$T \left(\frac{\partial [pf(V)]}{\partial T} \right)_V = pf(V) \quad (89)$$

となる。この場合も、同様に変形を続けると、

$$pf(V) = \text{const} \cdot T \quad (90)$$

が得られ、必ずしも $pV = \text{const} \cdot T$ という状態方程式に従う気体でなくても Joule の法則は満たされることになる。言い換えると、理想気体 ($pV = \text{const} \cdot T$) であることは、Joule の法則が成立するための十分条件であるが、Joule の法則が成立することは、その気体が理想気体であることの必要条件でしかないということである。

§5 理想気体の熱容量

あらゆる物質の定容条件下での熱容量は $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ で、定圧条件下での熱容量は $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ で与えられるが、(実は)理想気体の場合、右辺の $\partial U / \partial T$ および $\partial H / \partial T$ に対して、定容および定圧という条件は不要である¹。この事実は、Joule の法則を使うときわめて簡単に証明することができる。

内部エネルギー U を T と V の関数として全微分をとると²、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (91)-1$$

$$= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (91)-2$$

となる。理想気体では、式(61)で示したように $(\partial U / \partial V)_T = 0$ であるから、

$$dU = C_V dT \quad (92)$$

が成立する。つまり、 $C_V = \partial U / \partial T$ であって $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ではない³。

次に、エンタルピー H を T と p の関数として全微分をとると、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (93)-1$$

¹ 定容でない条件下での $\partial U / \partial T$ であっても C_V に等しく、定圧でない条件下での $\partial H / \partial T$ でも C_p に等しいという意味である。このことは、いくつかの教科書で述べられていることであるが、脚注参考程度の記述で、なぜそうなのか説明されていないことが多い。

² 独立変数が2つになることは、相律 $F = C - P + 2$ において1成分 ($C = 1$) の気相のみ ($P = 1$) とすれば $F = 2$ であることから容易にわかる。2つの独立変数は、状態関数であればどんな組み合わせの2つでも構わない。

³ 「ではない」というよりも「とする必要はない」という方がわかりやすいかもしれない。

$$= C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (93)-2$$

となる。理想気体では、式(76)で示したように $(\partial H / \partial p)_T = 0$ であるから、

$$dH = C_p dT \quad (94)$$

が成立する。この場合も、 $C_p = \partial H / \partial T$ であって $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ ではない。

§6 C_p と C_V の差および Mayer の関係式

定圧熱容量と定容熱容量の差 ($C_p - C_V$) を計算してみることにする。エンタルピー H の定義 $H \equiv U + pV$ より、

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (95)$$

であるから、 p 一定条件下において dT で割ると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \equiv C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (96)$$

U を V と T の関数とすると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (97)$$

この両辺を、 p 一定条件下において dT で割ると

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (98)$$

これを、式(96)に代入して、

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (99)$$

つまり、

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (100)$$

が得られる。この式に Joule の法則[式(61)]を適用すると、

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (101)$$

となり，理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad (102)$$

であるから，Mayer の関係式と呼ばれる次式

$$\boxed{C_p - C_V = nR} \quad (103)$$

を得る。

上記の式展開は，ほぼすべての教科書に示されているものであり，式を追って理解することは難しいことではないが，このとき多くの場合初学者が戸惑うのは，2つの独立変数を選択せよといわれたとき，何を選択するべきか(組み合わせ候補がたくさんありすぎて)式(97)のように U を V と T の関数とすればいいということをすぐには思い付かないということではなからうか。もともとの目的は， $C_p - C_V$ を得ることであるから，むしろ， C_V を式(98)のように右辺ではなく，左辺に(堂々と)作ってから C_p から差し引こうと考えるのが普通かもしれない。

そこで，あえて U を p と T の関数として変形するとどうなるのであろうか¹。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad (104)$$

この両辺を， V 一定条件下において dT で割ると(左辺に C_V ができる)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (105)$$

となり，式(96)との間で引き算すると，

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (106)$$

が得られる。これと先に導いた式(100)とはアンダーライン部分が異なって見えるが，アンダーライン部分を変形すると，

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (107)-1$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (107)-2$$

となり²，状態関数の循環恒等式³

¹ どんな教科書にも書かれていない変形であろう。

² $(\partial p/\partial V)_T (\partial V/\partial p)_T = 1$ を掛けて変形しただけである。

³ 証明は付録1を参照。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \quad (108)$$

から得られる

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (109)$$

を式(107)-2に代入すると,

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (110)$$

となる。式(110)を式(106)に代入すれば, U を p と T の関数として展開して得られた式(100)が得られる。

U を V と T の関数とすれば(式(97)), 教科書でよく見る式(100)がすんなりと得られるが, U を p と T の関数として展開すると同じ式が(すぐに)得られないからといって, 式(106)が間違いというわけではない¹。当然ながら, 式(106)に Joule の法則(式(65))を適用し, 理想気体の状態方程式を代入すれば, 式(100)から導かれる式(103)とまったく同じものが得られる。

式(95)から式(99)の流れを言い換えると, 式(97)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (111)$$

に式(95)を変形した

$$dU = dH - pdV - Vdp \quad (112)$$

を代入して得られる

$$dH - pdV - Vdp = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (113)$$

の両辺を p 一定条件下で dT で割ることで,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (114)$$

つまり,

$$C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (115)$$

から式(100)が得られている。順番を変えて, まず, H の展開

¹ 式中の項の物理的な意味などの見通しのよさなどの点で違いはあるが, 正解・不正解というような問題ではない。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (116)$$

からスタートしてみよう。これに式(95)を代入して得られる,

$$dU + pdV + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (117)$$

の両辺を V 一定条件下で dT で割ると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (118)$$

つまり,

$$C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (119)$$

が得られる。これより,

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (120)-1$$

$$= \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (120)-2$$

が得られる。この表現は式(100)と異なって見えるが、この式に式(72)を代入した

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (121)$$

と、式(100)に式(57)を代入した結果は同じになるから、式(100)と式(120)は同じものである。理想気体であれば、Joule の法則[式(77)]が成立し、式(77)を式(120)に代入すればやはり Mayer の関係式

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = V \frac{nR}{V} = nR \quad (122)$$

が得られる。当然ながら、式(121)に理想気体の条件($pV = nRT$)を適用しても Mayer の関係式

$$C_p - C_V = T \frac{nR}{p} \frac{nR}{V} = \frac{Tn^2R^2}{nRT} = nR \quad (123)$$

が得られる。

付録1. 循環恒等式(108)の証明

熱力学(状態)関数 A^1 の微小変化が2つの状態関数(独立変数) B, C の微小変化で表されるとする。

$$dA = \left(\frac{dA}{dB}\right)_C dB + \left(\frac{dA}{dC}\right)_B dC \quad (124)$$

この両辺を、 A 一定条件下において dC で割ると、

$$0 = \left(\frac{dA}{dB}\right)_C \left(\frac{dB}{dC}\right)_A + \left(\frac{dA}{dC}\right)_B \quad (125)$$

となり、変形して、

$$\left(\frac{dA}{dB}\right)_C \left(\frac{dB}{dC}\right)_A \left(\frac{dC}{dA}\right)_B = -1 \quad (126)$$

を得る。

¹ この A は Helmholtz エネルギーではなく、1つの状態関数である。

付録2. 熱力学的状態方程式(68)の別導出法

式(68)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (127)$$

は、次のように導出することもできる。式(57)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (128)$$

の両辺に、 $(\partial V/\partial p)_T$ を掛けると、

$$\text{(左辺)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \quad (129)$$

$$\text{(右辺)} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (130)$$

となる。付録1の循環恒等式(式(126))により、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (131)$$

が得られるから、これを式(130)に代入すれば、式(68)が得られる。式(80)も式(72)から同様の手順で導くことができる。

付録3. 熱力学関数の独立変数

4つの熱力学関数は、系の状態を記述するために必要な2つの独立変数を取り替えるたびに定義した関数¹として理解することもできる。

まず、基本は内部エネルギーに対する式(48)である。

$$dU = TdS - pdV \quad (132)$$

これは、系の状態(いわばポテンシャルエネルギー)が S と V を変数とする関数 $U(S, V)$ により表されることを意味している。これに対して、

$$d(pV) = pdV + Vdp \quad (133)$$

を適用すると、

$$dU = TdS - d(pV) + Vdp \quad (134)$$

つまり、

$$d(U + pV) = TdS + Vdp \quad (135)$$

となるから、独立変数が S と V から S と p に変更されたことになる。式(135)は、 S と p を2つの独立変数とする場合には、 $U + pV$ という関数が系を記述する(ポテンシャル)関数であることを意味しており、この $U + pV$ を H と書いてエンタルピーと呼ばば、

$$dH = TdS + Vdp \quad (136)$$

となる。また、

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (137)$$

を式(132)に適用すると、

$$dU = d(TS) - SdT - pdV \quad (138)$$

であり、

$$d(U - TS) = -SdT - pdV \quad (139)$$

となる。これは、独立変数を S と V から T と V に変更すると²、 $U - TS$ という関数が系の状態を記述する関数となることを意味している。この $U - TS$ を Helmholtz エネルギーと呼び A で表せば、

$$dA = -SdT - pdV \quad (140)$$

が得られる。最後に、式(137)を式(136)に適用すれば(または、式(133)を式(140)に適用してもよい)、

¹ 2つの独立変数を一種の“座標”と見なしたポテンシャルエネルギー(関数)という言い方もできる。たとえば、 G は Gibbs ポテンシャルとも呼ばれ、部分モル Gibbs エネルギーのことを化学ポテンシャルと呼ぶのも、熱力学関数のポテンシャルエネルギー的な意味が元になっている(ポテンシャルエネルギー極小の点で系は平衡になる)。通常、熱力学ポテンシャルと呼ばれるのは A と G であるが、広い意味では U と H も熱力学ポテンシャルといえる。

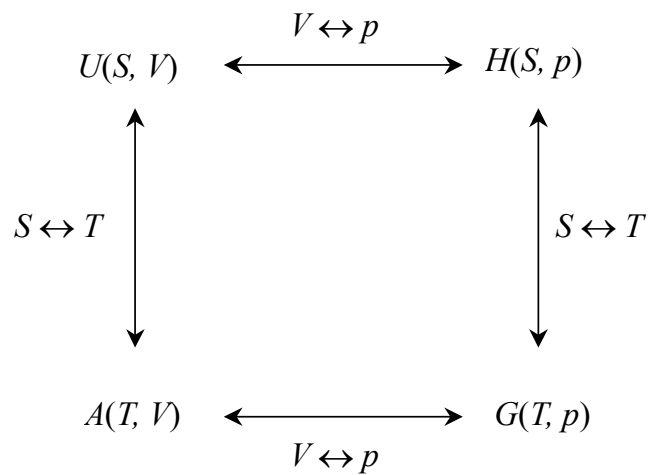
² ここで示したような変数の変換方法を、数学的にはルジャンドル変換という。

$$d(H - TS) = -SdT + Vdp \quad (141)$$

となり，この場合は独立変数が T と p である。 $H - TS$ を Gibbs エネルギーと呼んで G と書けば，

$$dG = -SdT + Vdp \quad (142)$$

が得られる。以上の議論により，4つの関数は，系の状態を記述する関数の独立変数を変更するごとに新しく定義されたポテンシャル関数であり， S か T から1つ， p か V から1つを選んで組み合わせるから， (S, V) ， (S, p) ， (T, V) ， (T, p) の4つの独立変数の組が生じることに対応している。図は，熱力学関数相互の独立変数の関係を示したものである。



付録4. 断熱自由膨張, Joule-Thomson 膨張

<断熱自由膨張(対真空膨張)>

理想気体と実在気体の相違を明確に示す実験が、断熱自由膨張と Joule-Thomson 膨張である。断熱自由膨張は断熱条件であるから $dq = 0$ 、同時に対真空膨張($p_{\text{ex}} = 0$)であるから、 $dw = -p_{\text{ex}}dV = 0$ 。したがって、 $dU = dq + dw = 0$ となり、理想気体か非理想気体かにはよらず内部エネルギーは変化しない($dU = 0$)。このとき、 U を T と V の関数とすると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad (143)$$

より、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (144)$$

となるから、断熱自由膨張による体積増加にともなう温度変化を表す式として

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V} = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{C_V} \quad (145)$$

が得られる(実は、式(126)を利用してもすぐに得られる)。理想気体の場合、この式の値は、Joule の法則(式(61))により常に0となるから、断熱自由膨張しても温度は変わらない。また、van der Waals 状態方程式に従う気体の場合には、式(64)より $(\partial U/\partial V)_T > 0$ となるから、断熱自由膨張によって冷却されることになる。この違いをミクロに見ると、実在気体の場合、分子間には引力が働いているが、膨張によって平均分子間距離が大きくなるためにポテンシャルエネルギーが増大する。しかし、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和である内部エネルギーが変化しないから、ポテンシャルエネルギーが増加した分、運動エネルギーが減少することになる。運動エネルギーの減少は結果的に温度の低下となり、実在気体では断熱自由膨張によって冷却が起こる。これに対し、理想気体の場合には、分子間ポテンシャルが存在しないから、平均分子間距離が大きくなってもポテンシャルエネルギーに変化はなく、運動エネルギーも変化しないので温度が変化しないのである。

式(145)の第3式にある $(\partial U/\partial V)_T$ に式(57)を代入すると、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V - p}{C_V} \quad (146)$$

が得られるが、右辺分子は

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right]_V \quad (147)$$

と書き換えることができるから、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{T^2}{C_V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right]_V \quad (148)$$

が成立する。実在気体の状態方程式が

$$pV = nRT \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right) \quad (149)$$

の形で書けるときの $B(T)$ は温度の関数で、第2ビリアル係数と呼ばれる。理想気体では $B(T) = 0$),

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right]_V = \frac{nR}{V^2} \left(\frac{dB}{dT} \right) \quad (150)$$

であるから、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{nRT^2}{C_V V^2} \left(\frac{dB}{dT} \right) \quad (151)$$

を得る(式(151)を得るためには、式(146)に式(149)を直接適用する方が簡単であるが、式(148)も有益な形をしているので上記のように導出した)。実在気体の第2ビリアル係数は温度とともに増加するから $(dB/dT) > 0$), 実在気体は、断熱自由膨張によって必ず冷却されることになる。

< Joule-Thomson 膨張 >

Joule-Thomson 膨張もやはり断熱膨張であるが、断熱自由膨張と異なる点は、定エンタルピー変化 $(dH = 0)$ であるということである。 H を T と p の関数とすると、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (152)$$

より、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (153)$$

となるから、これを变形して、Joule-Thomson 膨張での圧力変化にともなう温度変化を表す式として

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{C_p} \quad (154)$$

が得られる(この式も、式(126)を利用すればすぐに得られる)。この $(\partial T / \partial p)_H$ は Joule-Thomson 係数(通常 μ と書かれる)と呼ばれている。Joule-Thomson 膨張では $dp < 0$ であるから、Joule-Thomson 係数が正の場合、膨張によって冷却が起こる。理想気体の場合、この式の値は、式(76)により常に0となるから、Joule-Thomson 膨張しても温度は変わらない。

式(154)の第3式にある $(\partial H/\partial p)_T$ に式(72)を代入して,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \quad (155)$$

が得られるが,

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right) \right]_p \quad (156)$$

と書き換えることができるから,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{C_p} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right) \right]_p \quad (157)$$

が成立する。実在気体の状態方程式が式(149)の形で書ける場合には,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right) \right]_p = \frac{nR}{p} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{V} \right) \right]_p \quad (158)$$

であるから,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{nRT^2}{C_p p} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{V} \right) \right]_p \quad (159)$$

を得る。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{V} \right) \right]_p = \frac{(\partial B/\partial T)_p V - B(\partial V/\partial T)_p}{V^2} \quad (160)$$

であるが、この値は条件次第で正にも負にもなるから、**Joule-Thomson 係数(μ)**は正負いずれもとりにて、気体が膨張で冷却されるか加温されるかは条件(温度, 圧力)に左右される。 $0 < \mu$ のときは、**Joule-Thomson 膨張**で冷却され、 $\mu < 0$ のときは加熱される。ほとんどの気体は $0 < \mu$ であるが、1 atm の H_2 は 193 K 以上では $\mu < 0$ であるために、**Joule-Thomson 膨張**すると加温され、193 K 以下では冷却される(つまり、193 K でちょうど $\mu = 0$ となり、この温度を **Joule-Thomson 逆転温度**という)。

付録5. オマケ

a. 熱力学第2法則の理解における注意点

ほとんどの教科書において、第2法則の主役であるエントロピーの概念導入は Carnot サイクルの効率の議論をもとにして行われる。このとき、「熱を100%仕事に変換することはできない」あるいは「低温熱源から高温熱源に熱を移動することはできない」という表現がなされるが、このとき「循環過程(サイクル, あるいは熱機関)」という重要なキーワードを付けていない(または強調していない)成書が非常に多い¹。たとえば、理想気体の定温可逆膨張の場合、 $dU = dq + dw = 0$ より $-dw = dq$ となり、可逆・不可逆にかかわらず系に流入した熱をすべて仕事に変換することができるから、熱と仕事の変換に関して表現と矛盾が生じているように見えることになる。第2法則は、「熱を100%仕事に変換する以外なんら変化を生じないような循環過程はない」あるいは「低温熱源から高温熱源に熱を移動する以外なんら変化を生じない循環過程はない」ことが、不可逆変化の式(5)につながるのであって、循環過程でなければ、熱を100%仕事に変換することは可能である。また、何の注釈もなく「エントロピーは出入りした熱量を温度で割ったものであるから $dS = dq/T$ である」とだけ書いている成書を(たまたに)見かけることがあるが、このような成書は参考書としてはふさわしくない。

b. 演習問題を解くためのカギ

熱力学の演習として、気体の圧縮や膨張にともなう熱量、仕事、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS などを計算する問題を解くことが多いが、その際、注意すべきポイントを以下に挙げてみる。

まず、温度あるいは熱の移動に関して、

- ・定温 → 理想気体であれば $dU = 0$, $dH = 0 \rightarrow dq = -dw$
- ・断熱 → $dq = 0 \rightarrow dU = dw$

次に、過程に関して、

- ・可逆 → 圧力に関して $p = p_{\text{外圧}} = p_{\text{系}}$, $dq = TdS$
- ・不可逆 → 圧力に関して $p = p_{\text{外圧}} \neq p_{\text{系}}$, $dq < TdS$

その他、

- ・断熱可逆 → $pV^\gamma = \text{const}$ (Poisson の式)
- ・理想気体 → $pV = nRT$, $dU = C_V dT$, $dH = C_p dT$, $C_p - C_V = nR$

理想気体のエントロピー変化に関して、

$$dS = C_V d\ln T + R d\ln V \quad (\leftarrow C_V dT = TdS - pdV \leftarrow dU = TdS - pdV)$$

または

$$dS = C_p d\ln T - R d\ln p \quad (\leftarrow C_p dT = TdS + Vdp \leftarrow dH = TdS + Vdp)$$

これだけ頭に入れておけば、いわゆる演習問題を解くときに苦勞することはないと思われる(といっても、原理の理解抜きに暗記しようとするのではまったく意味がない)。

¹ この点を強調しているのは、W. J. Moore 著「物理化学(上)」第4版、東京化学同人、1976年(第3刷)、p. 83である。

付録6. Bridgman Tables

§3において熱力学的状態方程式を導出した際、たとえば、式(57)を得るために、式(48)からスタートし、Maxwellの式を用いて p, V, T を用いる表記に書き換えた。他3つの熱力学的状態方程式(式(68), (72), (80))も同様の手順で導出したが、熱力学的状態方程式の導出に限らず、一般に、ある熱力学関数を任意の熱力学関数で微分した結果を p, V, T を用いて表す必要があるとき、式(68)のような基本式から変形をするのはかなり面倒である¹。実は、任意の熱力学関数の微分を、式(48) ~ (55)などの基本式の変形によらず非常に容易に(ほぼ一発で)得る“秘策”がある。その際、準備すべきものが **Bridgman Tables** と呼ばれる表である²。たとえば、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (161)$$

という微分を得るには、**Bridgman Tables** に掲載されている、

$$(\partial S)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (162)$$

と

$$(\partial p)_T = -1 \quad (163)$$

を用いて、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{(\partial S)_T}{(\partial p)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-1} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (164)$$

という単なる割り算により微分の結果を p, V, T の関係式として得ることができる(式(164)はMaxwellの式(55)と同じものである)。式(164)の右辺は V を微分する形になっているが、場合によっては p を微分した形が必要な場合もあるだろう³。その場合、付録2に示した循環恒等式(126)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \quad (165)$$

を使って式(164)を変形し、

¹ たとえば、 $(\partial G/\partial U)_S$ を p, V, T で表す必要が生じたとき、どういう式から始めればよいか(筆者は)途方に暮れてしまう。

² Bridgman Table は1914年にアメリカの物理学者 Percy Williams Bridgman が発表した。発表論文は、P. R. Bridgman, A Complete Collection of Thermodynamic Formulas, *Phys. Rev.*, **3**(4), 273–281 (1914) (DOI: 10.1103/PhysRev.3.273)である。Bridgman は高圧物性物理の研究者であり、1946年に「超高压装置の発明と、それによる高圧物理学に関する発見」という業績でノーベル物理学賞を受賞している。

³ いずれが必要かは、物質の状態方程式(p - V - T 関係)がどういう式で与えられているかに依存する。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad (166)$$

を得ることができるが、Bridgman Tables を用いると、さらに容易に(一瞬で)同じ結果を得ることができるのである。Bridgman が1914年に発表した表は V を微分した形で結果を表したものであるが、必要とする式の形に応じて、David Keffer 氏(University of Tennessee, Department of Chemical Engineering)が web サイトに掲載している以下の3つの Bridgman Tables を利用すると便利である¹。

[1] Pressure Explicit Equation of State and C_p (constant-pressure heat capacity)
(URL: http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_p_cp.pdf)

[2] Pressure Explicit Equation of State and C_V (constant-volume heat capacity)
(URL: http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_p_cv.pdf)

[3] Volume Explicit Equation of State and C_p (constant-pressure heat capacity)
(URL: http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_v.pdf)

たとえば、表[1]の表題に書かれている Pressure Explicit Equation of State は、純粋物質の状態方程式が p を与える式として与えられている場合に適している表であり、微分の結果を p を微分した形で得たい場合に有用という意味である。上述した例で使用した式(162)および式(163)は表[3]に記載されているものである。式(161)の p による微分形を得るには、表[1]または表[2]を用いればよく、表[1](または[2])に記載されている

$$(\partial S)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (167)$$

と

$$(\partial p)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (168)$$

から、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{(\partial S)_T}{(\partial p)_T} = \frac{-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad (169)$$

となり、一瞬で式(166)と同じ結果が得られる。

¹ 紹介 web サイトは http://utkstair.org/clausius/docs/che230/text/bridgman_table.html であり、Table の使用法は http://utkstair.org/clausius/docs/che230/pdf/bridgman_tables_x.pdf に記されている。これらの表のうち表[3]は Bridgman が1914年に発表したものと同じものである。

次に、本書で導出した熱力学的状態方程式を **Bridgman Tables** を用いて導出してみよう。まず、“第1の”熱力学的状態方程式(57)は右辺が p の微分で与えられているから、表[1]または[2]を用いればよい(右辺に C_p あるいは C_V がないので表[1]と[2]のいずれを用いても同じである)。表[1](または[2])に掲載されている

$$(\partial U)_T = p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (170)$$

および

$$(\partial V)_T = -1 \quad (171)$$

から、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \equiv \frac{(\partial U)_T}{(\partial T)_T} = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{-1} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (172)$$

により(やはり、一瞬で)式(57)が得られる。次に、“第2の”熱力学的状態方程式(68)は、右辺が V の微分であるから表[3]を用いて、

$$(\partial U)_T = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (173)$$

および

$$(\partial p)_T = -1 \quad (174)$$

より、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \equiv \frac{(\partial U)_T}{(\partial p)_T} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{-1} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (175)$$

となり、式(68)と同じ式が得られる。続いて、式(72)については表[3]を用いて、

$$(\partial H)_T = -V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (176)$$

および

$$(\partial p)_T = -1 \quad (177)$$

より、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \equiv \frac{(\partial H)_T}{(\partial p)_T} = \frac{-V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{-1} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (178)$$

となる。最後に、式(80)については表[1](または[2])を用いて、

$$(\partial H)_T = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (179)$$

および

$$(\partial V)_T = -1 \quad (180)$$

より,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T \equiv \frac{(\partial H)_T}{(\partial V)_T} = \frac{-T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{-1} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (181)$$

が得られる。

§6で Mayer の式の複数の導出手順を示す際に、(最終的には同じ結果が得られるものの)2つの独立変数を選ぶ際に迷いが生じることを示したが、以下で Bridgman Tables を用いて Mayer の式を導いてみよう。 C_p と C_V を計算する必要があるが、まず、

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (182)$$

について表[1]または表[3]を用いると、両表は微分を C_p で表すための表なので、当然ながら、式(182)自身が得られるだけであるから、表[1]または表[3] を用いて

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (183)$$

を計算する必要がある¹。表[1]を用いると、

$$(\partial U)_V = C_p + \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (184)$$

および

$$(\partial T)_V = 1 \quad (185)$$

より,

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{(\partial U)_V}{(\partial T)_V} = C_p + \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (186)$$

となるから、 $C_p - C_V$ を作ると、

¹ そうすれば、右辺に現れる C_p とで $C_p - C_V$ を作ることができるはずである。

$$C_p - C_V = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (187)$$

が得られる。式(187)に理想気体の状態方程式($pV = nRT$)を代入してもよいが、その前に少し式を整理しておこう。循環恒等式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (188)$$

を変形した

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (189)$$

を式(187)に代入すると、

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (190)$$

となる。式(190)は式(121)とまったく同じ式であるから、理想気体であれば Mayer の関係式が成り立つことになる。 C_V を得る際、表[1]の代わりに表[3]を用いると、

$$(\partial U)_V = C_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \quad (191)$$

および

$$(\partial T)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (192)$$

より、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{(\partial U)_V}{(\partial T)_V} = \frac{C_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = C_p + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (193)$$

これより、 $C_p - C_V$ を作ると、

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (194)$$

が得られる。ここで循環恒等式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \quad (195)$$

より得られる

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (196)$$

を式(193)に代入すると,

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (197)$$

が得られ, これも式(190)と同じ式であるから, Mayer の関係式が得られる。当然ながら, 式(182)の C_p を表すために表[2]を用いても Mayer の関係式が得られる。

さらに, 付録4で示した式(146)および式(136)も Bridgman Tables を用いると容易に導くことができる。まず, 式(146)については, 表[2]を使って,

$$(\partial T)_U = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (198)$$

および

$$(\partial V)_U = -C_V \quad (199)$$

より,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \equiv \frac{(\partial T)_U}{(\partial V)_U} = -\frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}{C_V} \quad (200)$$

が得られる。式(136)については, 表[3]を使って,

$$(\partial T)_H = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (201)$$

および

$$(\partial p)_H = -C_p \quad (202)$$

より,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \frac{(\partial T)_H}{(\partial p)_H} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \quad (203)$$

として得られる。

熱力学の解説には多くの数式が登場する。 $(\partial A/\partial B)_C$ の A, B, C にあたる熱力学関数として, p, V, T, U, H, S, A, G の7つを考えると, $(\partial A/\partial B)_C$ 型の微分は $7 \times 6 \times 5 = 210$ 個存在するこ

とになる。そして、その210個の微分の中に成り立つ関係式の数は天文学的な数になる¹。熱力学の講義において、膨大な数の数式(関係式)を示し、それらを暗記するよう指示する場合もあると聞かすが、暗記できる数には限界があり、暗記しても永久に頭に残るわけではない²。膨大な数の数式を暗記させられた結果、初学者が「熱力学＝数学」あるいは「熱力学＝偏微分」という印象をもったり、熱力学を嫌悪する状態になったりする場合があるようであるが、それは非常に残念な事態である。式を暗記しなくても機械的に導出できるならば、その機械的な導出方法を習得した方がはるかに効率的である³。その意味で、**Bridgman Tables** は、熱力学における数学的な煩わしさを解消してくれる優れた“武器”であり、ある程度、熱力学を修得した段階で⁴その使用方法をマスターすれば学習効率が向上すると思えるが、物理化学のテキストで **Bridgman Tables** を紹介しているテキストは(なぜか)ほとんどなく、**Bridgman table** を教授している講義もほとんど見かけない⁵。

¹ 210個の微分の任意の3個の間に成り立つ関係式は $(210 \times 209 \times 208) / 3! = 1,521,521$ 個ある。100万個以上の式を暗記するのは不可能である。

² そもそも、暗記は学問ではない。

³ 脳細胞を記憶(メモリ)に使うよりも思考(CPU)に利用した方が創造性や独創性が磨かれるであろう。

⁴ 熱力学をはじめて学ぶとき、いきなり **Bridgman Table** を使うのは時期尚早であろう。

⁵ 筆者が知る限り、荻野一善著「化学熱力学講義」東京化学同人、1984年、p.46のみである。

あとがき

本書に書かれている式や解説は、多くの成書でも見られるものです。その意味で、本 **monograph** は、新しい概念や法則を解説しようとするものではありません。ただ、一般の成書では、Helmholtz エネルギーや Gibbs エネルギーの導入直後に、自発変化の方向に関する解説と最大仕事の解説がほぼ同時に行われることが多いのに対して、本書ではあえて節を分けて解説しました。自発変化は不可逆過程そのものであり、最大仕事は可逆過程によってのみ可能ですから、もともと決定的に異なる条件で進行する(行われる)現象を同時に解説することは混乱を招くと判断した結果です。

力学の学習を経て「ポテンシャルエネルギーの低い状態の方が安定である¹」というイメージを強く持っている初学者に対して、「第2法則により宇宙全体のエントロピーは増大する」と述べてしまうと、世の中の自発変化の推進力となりうるものはエネルギーという因子だけではない、ということがほとんど伝わらないままになってしまいます。したがって、エネルギーという推進力を式(8), (11)により、また、エントロピーという推進力を式(12), (13)により認識した上で、“熱力学におけるポテンシャルエネルギー”としての A と G の導入がきわめて自然なことである、ということを理解してもらえそうな展開にしたつもりです。

熱力学は、物理化学の基本中の基本であり、マクロの理解なくしてミクロの理解もあり得ないということを知り、熱力学が Helmholtz や Gibbs という天才達のひらめきだけによって構築されたものではない²、ということを知り得ていただければ、本書の目的はその大部分が達成されたといえます。

¹ この表現は非常に曖昧なものであり、適当な表現とは言えませんが、初学者にとってはイメージしやすいものでしょう。

² もちろん、彼らは天才の範疇にありますが、何の因果関係もなく突然(たとえば、夢の中で) $U-TS$ や $H-TS$ という関数を思い付いたということではなかったはずで

熱力学第2法則と状態関数

2002年 9月 17日 初版第1刷
2002年 10月 11日 第2版第3刷
2005年 6月 15日 第3版第3刷
2016年 7月 31日 第4版第10刷
2017年 12月 9日 第5版第2刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
