

熱力学まとめ ver1.2 (for Wikiversity)

written by Yamaextra

熱力学の内容をクッソ適当にまとめた書物。省略した話題もあるよ。
※指摘したくなるほどの間違いがある場合は [[利用者:Yamaextra]] へどうぞ。

ver1.2 での改訂点

可逆過程・不可逆過程に関する修正、その他軽微な文章校正。および図の差し替え。

目次

0	準備	3
0.1	過程とサイクル	3
0.2	状態方程式	3
0.3	準静的過程と可逆過程	3
0.4	熱と仕事	3
1	熱力学第 1 法則	4
1.1	仕事	4
1.2	例 1：等温過程で理想気体のなされる仕事	4
1.3	熱力学第 1 法則	4
1.4	熱容量	5
1.5	理想気体について	6
1.6	例 2：断熱過程によって理想気体がなされる仕事	6
2	カルノーサイクル	7
2.1	カルノーサイクルとは	7
2.2	A→B：高温熱源との接触による等温膨張	7
2.3	B→C：断熱膨張	8
2.4	C→D：低温熱源との接触による等温圧縮	8
2.5	D→A：断熱圧縮	9
2.6	カルノーサイクルのエネルギー収支と効率	9
3	熱力学第 2 法則	10
3.1	クラウジウスの表現	10
3.2	トムソンの表現	10

4	エントロピーの導入	10
4.1	カルノーサイクルの保存量：エントロピー	10
4.2	クラウジウスの関係式	11
4.3	エントロピーについて	11
4.4	例 3：理想気体のエントロピー	12
5	種々の過程の考察	12
5.1	断熱過程	12
5.2	等温過程	12
5.3	等圧過程	13
5.4	等温等圧過程	13
6	マクスウェルの関係式	13
6.1	内部エネルギーからの導出	14
6.2	ヘルムホルツの自由エネルギーからの導出	14
6.3	エンタルピーからの導出	15
6.4	ギブズの自由エネルギーからの導出	15
7	不可逆過程	16
7.1	カルノーの第 2 定理	16
7.2	クラウジウスの不等式	17
7.3	エントロピー増大の原理	18
8	例題	19
8.1	例 4：ポアソンの法則	19
8.2	例 5：ギブズの自由エネルギー	19
8.3	例 6：ギブズ・デュエムの関係	20
8.4	例 7：閉じた系の等温等積過程	20

0 準備

0.1 過程とサイクル

熱力学的な系の、ある状態から別の状態への移り変わりのことを**過程**という。さらにその過程をいくつか経て元の状態に戻るとき、その一連の過程をまとめて**サイクル**という。

0.2 状態方程式

ある状態 (P, V, T, N) にある理想気体（熱力学的な系）は、常に以下の等式を満たす。

$$PV = Nk_B T \quad (1)$$

この等式を、理想気体の**状態方程式**という。ここで、 P, V, T, N, k_B はそれぞれ気体の圧力、体積、温度、粒子数、ボルツマン定数である。また、モル気体定数 $R = k_B N_A$ と物質質量 $n = N/N_A$ （ただし N_A はアボガドロ定数）を用いれば、

$$PV = nRT \quad (2)$$

という形に変形できる。こちらは物質質量 [mol] を基準にした表式なので、化学的・物性的に扱いやすい。

0.3 準静的過程と可逆過程

一つの状態から別の状態へ移すとき、その過程の途中で系全体を平衡状態に保ち続けるような過程のことを**準静的過程**という。また、準静的過程は**可逆過程**^{*1}である。すなわちある状態 A から状態 B に準静的に移り変わるとき、まったく逆向きの変化をして B から A へ移り変わるような準静的過程が存在する。

0.4 熱と仕事

熱と仕事は互いに変換できるものだが、仕事の一部が熱にひとりでに変わることはあっても、その逆の、熱が勝手に仕事に変わることはない。熱は大抵の場合散逸していくばかりである。また、熱力学的に系を観察すれば、熱量も仕事も、エネルギーの単位を持ちながら、その系を記述するのに適した**状態量**とは言えない。ここに、系の状態量とみなせる**内部エネルギー**の存在と、**エネルギー保存則**が予想される。つまり、

$$\delta Q = dE - \delta W \quad (3)$$

が予想できる。ただし、 $\delta Q, dE, \delta W$ はそれぞれ外部から吸入される熱量、系の内部エネルギー、系がなされる仕事の微小量である。微小量の表現について、 δ は、系の状態量でないことを表す。以降もこの表記を用いる。

*1 本来の語義的には、準静的過程が可逆過程というわけではない。[2]「可逆」というのは、4章で導入するエントロピーが変化しないことである。そしてエントロピーが変化しないのは5.1節にあるように断熱過程だけであり、断熱過程こそが“正しい”可逆過程である。ただ、このまとめノートでは理解しやすいように、可逆という言葉の意味を変えて説明している。つまり、ある過程について、その過程を真逆にたどることでエントロピー以外の系の状態変数 (T, V など) を元に戻せるような過程のことを新しい言葉として「可逆過程」と定義しておく。ただし、初学者がここまで深刻に考える必要はない。

1 熱力学第 1 法則

1.1 仕事

系のされる仕事 δW は、

$$\delta W = -PdV \quad (4)$$

と書ける*2。これは、仕事という状態量でない量を、 V という状態量で表せたことを意味する。系の体積が V_0 から V_1 まで変化したとき、系がなされる仕事 W は、(4) 式を積分して、

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} PdV \quad (5)$$

で求められる。

1.2 例 1：等温過程で理想気体のなされる仕事

理想気体の体積が V_0 から V_1 まで変わるとき、気体が外部からなされる仕事 W は、

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} PdV \quad (6)$$

ここで、理想気体なので (1) 式を用いて P を消去することができる。

$$= - \int_{V_0}^{V_1} Nk_B T \frac{dV}{V} \quad (7)$$

$$= -Nk_B T \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} \quad (8)$$

$$= -Nk_B T \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (9)$$

$$= Nk_B T \ln \frac{V_0}{V_1} \quad (10)$$

ただし、等温環境下であるから温度 T を定数として扱った。(10) 式より、気体の体積が圧縮 ($V_0 > V_1$) されれば、すなわち気体がなされる仕事が正であると確認できた。

1.3 熱力学第 1 法則

(3) 式で表現したエネルギー保存則は、系のエネルギー収支の考察から天下りの導入したが、力学におけるエネルギー保存則が $dE = \delta W$ と表されるのに対し、その運動で現実的に生じる熱の散逸を考慮しているのが (3) 式である、つまり力学のエネルギー保存則の拡張であると見れば、正当性がある程度担保されるとみてよいだろう。ここで (3) 式に (4) 式を代入した等式

$$\delta Q = dE + PdV \quad (11)$$

*2 導出は省略するが、ピストンに閉じ込められた気体について、内圧と外圧の差による微小の仕事の考察から導かれる。

これを熱力学の大前提としての意味合いも含めて**熱力学第 1 法則**という。熱力学第 1 法則とはすなわちエネルギー保存則のことである。(11) 式により系の状態量でない熱量 Q を、状態量である E, V だけで表現できたとも読み取れる。

1.4 熱容量

前節の熱力学第 1 法則をもう少し考察する。今、熱量 Q を記述する状態量は E, V であり、言い換えれば、 $Q = Q(E, V)$ である。ただ、実際に独立変数として内部エネルギー E を使うより、熱力学系の考察に適した温度 T を使う方が賢明である。内部エネルギーとは気体であれば粒子の運動エネルギーの和となるが、その度合いを指す物理量こそ温度なのであるから、そもそも内部エネルギーと温度が密接に関係しているのは想像がつく。ここで、 $E = E(T, V)$ として、系の独立変数を二つ決めれば、

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (12)$$

であり、これを (11) 式に代入すれば、

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right\} dV \quad (13)$$

となって、 $Q = Q(T, V)$ とできた。

定積熱容量 C_V とは、以下で定義される：

$$C_V \equiv \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{V=\text{const.}} \quad (14)$$

この定義式に (13) 式を代入すれば、容易に、

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (15)$$

と計算できる。すなわち、定積熱容量とは、等積環境下で温度変化に対する内部エネルギーの増加割合とわかる。

同様に**定圧熱容量**とは、

$$C_P \equiv \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{P=\text{const.}} \quad (16)$$

で定義される。これを定積熱容量と同じような熱力学的表式を得るには、 δQ を P, T の独立変数で表さねばならない。 P が一定という条件から将来的に dP のかかる項を消去したいがためである。 $\delta Q(P, T)$ は dV を (12) 式のように数学的に変形すれば直ちに得られる。

$$\delta Q = \left[C_V + \left\{ P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left\{ P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) dP \quad (17)$$

ここから定圧熱容量は、

$$C_P = C_V + \left\{ P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (18)$$

と表される。

また、1mol あたりの熱容量のことを**モル比熱**と呼ぶ。

1.5 理想気体について

理想気体においては、温度一定の下で体積が変化しても内部エネルギーは変化しない。これを**ジュールの法則**という：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (19)$$

(18) 式にこれを用いると、

$$C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (20)$$

となる。(2) 式から $P(\partial V/\partial T)_P = nR$ であるとすぐにわかるので、(20) 式は結局

$$C_P = C_V + nR \quad (21)$$

となる。これを**マイヤーの関係式**といい、理想気体に対して成り立つ。

一方、(12) 式に (15) 式の定積熱容量、(19) 式のジュールの法則を適用すれば、

$$dE = C_V dT \quad (22)$$

が得られる。これを**ルニョーの法則**という。

熱の出入りのない断熱環境下においては、 $\delta Q = 0$ とおけるので、熱力学第 1 法則は $dE = -PdV$ となる。ここに状態方程式およびルニョーの法則を代入して計算すると、

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (23)$$

となる。ここで γ は

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} > 1 \quad (24)$$

で定義される定数である。(23) 式を積分して、

$$TV^{\gamma-1} = \text{Const.} \quad (25)$$

が導かれる。状態方程式を使って書き換えると、

$$PV^\gamma = \text{Const.} \quad (26)$$

(25) 式および (26) 式を断熱過程における**ポアソンの法則**という。

1.6 例 2：断熱過程によって理想気体がなされる仕事

断熱過程前後の系をそれぞれ $A(P_0, V_0, T_0), B(P_1, V_1, T_1)$ とし、過程は $A \rightarrow B$ とする。気体のなされる仕事は、

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} PdV \quad (27)$$

である。ここで注意すべきは例1に見たような変形によって計算することはできない。なぜならば、断熱過程では温度も体積の変化に依存している*3ためであり、例1のように単純に V だけを積分することができないからである。ここでは、断熱過程におけるポアソンの法則 $P = C/V^\gamma$ を用いて計算すればよい。

$$W = -C \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V^\gamma} \quad (28)$$

$$= -C \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \quad (29)$$

さらに $C = P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ を用いて

$$W = -\frac{1}{\gamma-1} (P_0 V_0 - P_1 V_1) \quad (30)$$

が導かれる。状態方程式を使って書き換えると、

$$W = -\frac{nR}{\gamma-1} (T_0 - T_1) \quad (31)$$

$$= -C_V (T_0 - T_1) \quad (32)$$

$$= E_1 - E_0 = \Delta E \quad (33)$$

すなわち、断熱過程においては気体が外部からなされる仕事は内部エネルギー変化に等しい。これは断熱過程 $\delta Q = 0$ での熱力学第1法則が $dE = \delta W$ であることから予想されることである。

2 カルノーサイクル

2.1 カルノーサイクルとは

0.4節で、熱と仕事の変換についての非対称性を少し述べた。すなわち、熱は勝手に仕事に変わることはないということであった。ここでは、高温熱源から熱を受け取り、それを仕事に変換するようなサイクルを考える。過程ではなくサイクルを考える必要があるのは、装置あるいは機関として、何度も変換できなければならない、そのためには様々な過程を経ながらも、最後には元に戻らねばならないからである。

カルノーサイクルとは、等温過程と断熱過程で構成される状態のサイクルである。議論の簡略化のために系の物質を理想気体とする。具体的にカルノーサイクルは図1の状態図において $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ という一周のサイクルで表される。

次節以降では詳しく仕組みを調べるときに、気体が吸入する熱量 Q となされる仕事 W の収支を考える。

2.2 $A \rightarrow B$ ：高温熱源との接触による等温膨張

図1のように、 $A \rightarrow B$ の過程は等温曲線に沿って等温膨張する。このことを定量的に考察すると、まず温度 $T = T_2$ の等温過程なので、ジュールの法則より $dE = 0$ なので熱力学第1法則は、

$$\delta Q = PdV = -\delta W \quad (34)$$

*3 状態方程式より $PV/T = \text{Const.}$ である（これをボイル・シャルルの法則という）が、この式により、全ての変数（状態量）を確定させるための独立変数の最小数は2であるとわかる。これがあらゆる状態量の独立変数を2つとしてきた所以である。しかし断熱過程においては3つが自由に動くため、恣意的に独立変数を定めることはできても、実際には相互に依存していることがこの式から読み取れる。つまり、積分する際にはここに注意せねばならない。

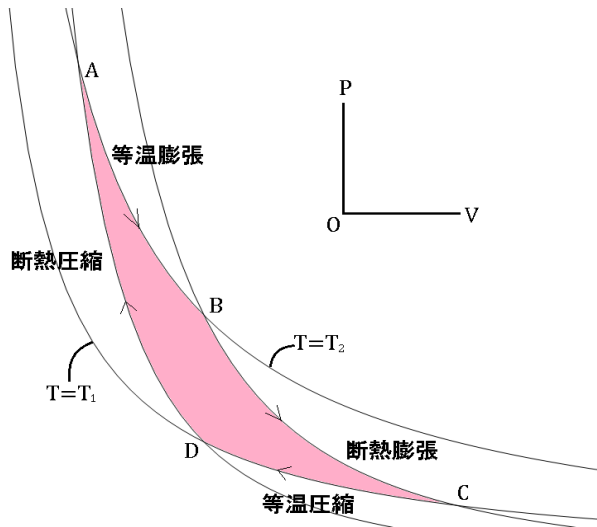


図1 カルノーサイクルの状態図上のイメージ

となり、これを積分して、

$$Q_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV \quad (35)$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} N k_B T_2 \frac{dV}{V} \quad (36)$$

$$= N k_B T_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0 \quad (37)$$

この過程で系は Q_{AB} だけ熱量を吸入されることが分かる。このとき、(34) 式より当然ながらその熱量と同じ量だけ外部に仕事をしている。すなわち $W_{AB} = -Q_{AB}$ である。

2.3 B→C：断熱膨張

$B \rightarrow C$ の過程は断熱過程なので $Q_{BC} = 0$ である。また、系のなされる仕事 W_{BC} は、1.6 節の例 2 の結果を用いると、

$$W_{BC} = C_V(T_1 - T_2) < 0 \quad (38)$$

である。 $T_1 < T_2$ なので $W_{BC} < 0$ であり、すなわちこのとき気体は膨張し、外部に仕事をする。

2.4 C→D：低温熱源との接触による等温圧縮

低温熱源に接触させて系を等温圧縮する。このとき温度が $T = T_1$ で $A \rightarrow B$ と同じ過程をたどるのだから、吸入する熱量は当然、

$$Q_{CD} = N k_B T_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0 \quad (39)$$

となり、実際は放熱すると考えられる。同時になされる仕事についても $W_{CD} = -Q_{CD}$ だから、この過程において、気体は外部から仕事をされると分かる。

2.5 D→A：断熱圧縮

次に温度が T_2 になるまで断熱圧縮をするとき、これも $Q_{DA} = 0$ で、なされる仕事 W_{DA} も B→C の過程で考えたのと同様にして、

$$W_{DA} = C_V(T_2 - T_1) = -W_{BC} > 0 \quad (40)$$

とすぐに分かるだろう。

2.6 カルノーサイクルのエネルギー収支と効率

カルノーサイクルの 1 周の間に、気体がなされた仕事 W は、

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \quad (41)$$

$$= -Q_{AB} - Q_{CD} \quad (42)$$

である。これは図 1 におけるピンク色で示した領域の面積に等しい。一方で気体が吸収した熱量は $Q = Q_{AB}$ だけである。

カルノーサイクルでは熱源と系との間でしか熱のやり取りがなく、すなわち無駄な熱の散逸がない。そこでこの熱機関の効率 η を考える。効率とは、系が吸収した熱量に対する、なした仕事の割合なのであるから、

$$\eta \equiv \frac{-W}{Q} \quad (43)$$

$$= \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} \quad (44)$$

$$= 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} \quad (45)$$

$$= 1 - \frac{T_1 \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}} \quad (46)$$

(45) 式で $Q_{CD} = 0$ とできれば、つまり等温圧縮で低温熱源に放出する熱量を 0 にできれば、この機関の熱効率は 100% となる。しかし、現実には 100% とはならない。このことは次章で考察する熱力学第 2 法則に直結している。

ところで、断熱過程で成り立つポアソンの法則 (25) を考慮してみる。まず B→C の過程から、

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \quad (47)$$

$$\therefore V_C = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/\gamma-1} V_B \quad (48)$$

であり、次に D→A の過程から

$$T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1} \quad (49)$$

$$\therefore V_D = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/\gamma-1} V_A \quad (50)$$

(48) 式と (50) 式から $V_C/V_D = V_B/V_A$ とわかる。すると (46) 式は約分できて、

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (51)$$

という形になる。ここで、温度 T_1 および T_2 は熱源側で設定するものであり、つまり今この η はカルノーサイクルに用いる物質（今回は理想気体を用いていた）に依らない。これは換言すれば、「カルノー熱機関の効率ほどの物質を使っても同じであり、それは熱源の温度差のみで決まる」ということであり、これを**カルノーの第1定理**という。

3 熱力学第2法則

熱力学第2法則は様々な表現方法があり、その意味するところはすべて同じである。ここではクラウジウスとトムソンの二通りの表現を紹介する。

3.1 クラウジウスの表現

クラウジウス (1850) によれば、「他に何の変化を残すこともなく、熱を低温の物体から高温の物体に移すことはできない」という。これが**熱力学第2法則**である。このことを対偶的に言い換えれば、「熱を低温の物体から高温の物体へと移すためには、仕事を加えなければならない」ということと同じである。そのための熱機関として有名なのが夏場のクーラーである。室内を冷やすためにはもちろんクーラーへの電力供給が必要であり、それも無しにひとりでに室内から室外へと熱が流れ出ることにはあり得ない。クラウジウスの表現ではこのような当たり前の主張をしているに過ぎない。

3.2 トムソンの表現

トムソン (1851) によれば、「唯一の熱源から熱を取り入れ、それをすべて仕事に変えるような熱機関はありえない」という。これも**熱力学第2法則**である。これも簡潔に言い換えると、「熱源から受け取った熱を仕事に変えるためには、常に余分な熱を低温熱源に放出しなければならない」と同じことである。前章で見たカルノーサイクルの効率が 100% にならないことと同じ主張でもある。つまり (45) 式で $Q_{CD} = 0$ とは成り得ないのである。トムソンはこのことを原理として採用した。

4 エントロピーの導入

4.1 カルノーサイクルの保存量：エントロピー

2.6 節で考えたカルノーサイクルの効率 η について、(45) 式と (51) 式より、

$$1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (52)$$

$$\frac{-Q_{CD}}{T_1} = \frac{Q_{AB}}{T_2} \quad (53)$$

が導かれる。ここで Q_{CD} に負符号がついているが、そもそも $C \rightarrow D$ の過程では放熱過程であったことを思い出せば、吸熱を正とした $Q'_{CD} = -Q_{CD}$ で置き換えて表現することにより、

$$\frac{Q'_{CD}}{T_1} = \frac{Q_{AB}}{T_2} \quad (54)$$

であり、ここに、 Q/T という物理量がサイクル内での保存量となっていることが分かる。これを**エントロピー**という新しい状態量として定義する：

$$S \equiv \frac{Q}{T} \quad (55)$$

逆にカルノーサイクルというのは、エントロピー S を保存するような熱機関である。

4.2 クラウジウスの関係式

一般の準静的サイクル C においても、多数のカルノーサイクル的セルを仮定してみる (図 2)。

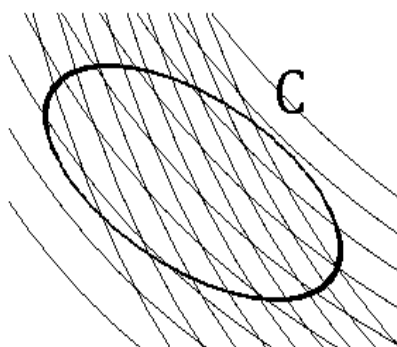


図 2 一般の準静的サイクル C のカルノーサイクル的セル分割

任意のセルで出入りする熱量 δQ_i と、そのときの温度 T_i を適宜設定すれば、各々において (53) 式は明らかに成り立つので、結局それらの収支を集めたサイクル C 全体について、

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (56)$$

が成り立つ。セルを限りなく小さくすれば、それは積分と同じことであり、

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (57)$$

これを準静的サイクル C で成り立つ**クラウジウスの関係式**という。

4.3 エントロピーについて

前節においてカルノーサイクル的セルでの保存量を $\delta Q/T$ としたが、これはつまり (55) 式で定義したエントロピーの微小量 dS と同じと見なしてもよさそうである。これを表現を変えて、

$$\delta Q = TdS \quad (58)$$

と書く*4。これは状態量として扱えない熱量 Q を、状態量である T と S で表せたということでもある。これを踏まえれば可逆過程での熱力学第 1 法則は、

$$dE = TdS - PdV \quad (59)$$

と、すべて系の状態量だけを用いて表現できたことになる。さらに、熱力学の範疇ではあまり考慮されないことだが、系の粒子数が変化する場合、熱力学第 1 法則は化学ポテンシャル μ を用いて、

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (60)$$

とも拡張されることがある。この式も熱力学第 1 法則と同等である。

4.4 例 3：理想気体のエントロピー

熱力学第 1 法則 (59) とルニョーの法則 (22) および状態方程式より、

$$TdS = dE + PdV \quad (61)$$

$$= C_V dT + Nk_B T \frac{dV}{V} \quad (62)$$

$$\therefore dS = C_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V} \quad (63)$$

これを積分すれば、

$$S = C_V \ln T + Nk_B \ln \frac{V}{N} + S_0 \quad (64)$$

これが自由気体のエントロピーの表式である。ここで右辺第 2 項の \ln の中に $1/N$ を追加したのは、エントロピーが示量的状態量であることを考慮し、 \ln 内が示強の状態量である密度 $\rho = V/N$ となるようにした。同じ理由で、定数 S_0 は N に比例する示量的状態量である。

5 種々の過程の考察

5.1 断熱過程

断熱過程においては $\delta Q = TdS = 0$ であり、 $dS = 0$ すなわちエントロピー変化はない。また、系がなされる仕事は、

$$\delta W = -dE \quad (65)$$

これは、系が仕事をするためには、系の内部エネルギーを減らす一方であることを意味する。

5.2 等温過程

等温過程において系がなされる仕事は、

$$\delta W = dE - TdS \quad (66)$$

$$= d(E - TS) \quad (67)$$

*4 ただし (58) 式は可逆過程でしか成り立たないことに注意。

ここで、等温過程においてルニョーの法則から $dE = 0$ としてよいのは、あくまで理想気体に限った話であり、一般には成り立たないことに注意する。また、式変形の際に、 $T = \text{Const.}$ ということから微分記号 d の中に入れた。今、

$$F \equiv E - TS \quad (68)$$

とおけば、(67) 式は $\delta W = dF$ となる。この F のことをヘルムホルツの自由エネルギーという。等温過程においては、系のヘルムホルツの自由エネルギーの変化によって、仕事をされることを意味する。

5.3 等圧過程

前節の (67) 式のような変形を行いたいため、等圧過程では系に吸入される熱量を考える。すると、

$$\delta Q = dE + PdV \quad (69)$$

$$= d(E + PV) \quad (70)$$

これもやはり P が一定であることから微分記号に入れてよいと判断した式変形である。先と同様、

$$H \equiv E + PV \quad (71)$$

とすれば、 $\delta Q = dH$ であり、 H を系のエンタルピーという。これは等圧過程では系に吸入される熱量がそのまま系のエンタルピー増加となることを意味しているとわかる。

5.4 等温等圧過程

等温等圧過程とはもちろん T, P の二変数を一定にするような過程であるが、ボイル・シャルルの法則より、このままでは系の状態量が一意に定まってしまう、考察のしようがなくなってしまう。そこで、この過程において粒子数 N の増減、つまり系内外での粒子の出入りを許して考える。このとき、熱力学第 1 法則は (60) 式となることに注意する。

そもそも化学ポテンシャルとは、「1 個の粒子を系に追加する場合に必要な仕事」のことであるから、系のなされる微小の仕事は、 $\delta W = \mu dN$ ということになる。それを踏まえて前節と同様にして、

$$\delta W = \mu dN = dE - TdS + PdV \quad (72)$$

$$= d(E - TS + PV) \quad (73)$$

$$= d(F + PV) \quad (74)$$

このとき、ギブズの自由エネルギーを導入する：

$$G \equiv F + PV \quad (75)$$

等温等圧過程において、系のなされた仕事がすべてギブズの自由エネルギー増加に使われる。

6 マクスウェルの関係式

マクスウェルの関係式は、内部エネルギー E 、ヘルムホルツの自由エネルギー F 、エンタルピー H 、ギブズの自由エネルギー G の表式と数学的考察から導かれる 4 つの関係式のことである。以下にそれぞれを導出していく。

6.1 内部エネルギーからの導出

まず、 $E = E(S, V)$ として数学的操作より、

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad (76)$$

これと (59) 式を比較して、

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (77)$$

$$-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (78)$$

である。次に (77) 式を S を固定して V で偏微分し、(78) 式を V を固定して S で偏微分するとそれぞれ、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S \quad (79)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right)_V \quad (80)$$

ここで、(79) および (80) 式の右辺について、これらの二重の偏微分はそれぞれ交換可能な演算子なので、

$$\left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right)_V \quad (81)$$

であり、結局、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (82)$$

が導かれる。これが 1 つ目のマクスウェルの関係式である。

6.2 ヘルムホルツの自由エネルギーからの導出

今節も次節以降も行う操作としてはすべて前節と同じで、熱力学関数の微分形から式を二つ求め、それらをさらに偏微分することで一つの式にする。これがマクスウェルの関係式の導出方法である。ヘルムホルツの自由エネルギー F について、

$$dF = dE - \{SdT + TdS\} \quad (83)$$

これに対し、(59) 式を代入すると、

$$dF = \{TdS - PdV\} - SdT - TdS \quad (84)$$

$$= -PdV - SdT \quad (85)$$

これにより、 $F = F(T, V)$ とみなして、

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad (86)$$

と比較すれば、

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (87)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (88)$$

(87) および (88) 式の右辺について前節と同じに、偏微分が交換可能なことから、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (89)$$

これが2つ目のマクスウェルの関係式である。

6.3 エンタルピーからの導出

エンタルピー H について、

$$dH = dE + \{VdP + PdV\} \quad (90)$$

これに (59) 式を代入すると、

$$dH = \{TdS - PdV\} + VdP + PdV \quad (91)$$

$$= TdS + VdP \quad (92)$$

これより、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad (93)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (94)$$

が導かれるのはこれまでより明らかであろう。やはり (80) 式の議論を持ち込んで、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (95)$$

これで3つ目のマクスウェルの関係式ができた。

6.4 ギブズの自由エネルギーからの導出

$$dG = dF + \{VdP + PdV\} \quad (96)$$

$$= -SdT + VdP \quad (97)$$

ここから、

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (98)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (99)$$

この二式を組み合わせて、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (100)$$

これが4つ目のマクスウェルの関係式である。

いままで導いてきた4つのマクスウェルの関係式を今一度まとめる：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (101)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (102)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (103)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (104)$$

導出方法から鑑みても、この4式は一般の熱力学的系に対して普遍的に成り立つ関係式である。

7 不可逆過程

これまでは準静的過程による可逆過程を一貫して考えてきた。可逆な、すなわちエントロピーを保存するような状態変化は、特殊な条件下でのそれであり、一般的にはやはりそのようなことはなく、**不可逆過程**から成っていることが多い。そして、不可逆過程をたどるような系の状態変化を**非平衡現象**という。もちろん、今まで考えていた可逆過程のみからなる現象はその逆で**平衡現象**であった。

7.1 カルノーの第2定理

2章で考えていたカルノーサイクル C は、クラウジウスの関係式 (57) が成り立つ可逆なサイクルであった。それに対し、不可逆過程を含むサイクル I を考える。このとき、**カルノーの第2定理**とは、「不可逆機関の効率は可逆なカルノー機関の効率より低い」ことを主張する。これより、その証明を行う。

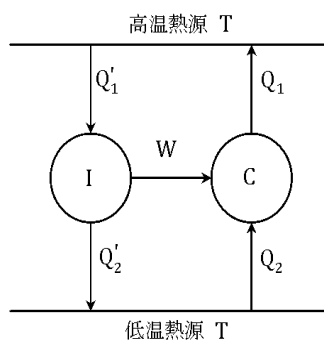


図3 カルノー機関 C と不可逆機関 I を組み合わせた熱機関 $C + I$ のイメージ

まずカルノー機関 C と不可逆機関 I を組み合わせた熱機関 $C + I$ を考え、そこでの熱と仕事の収支を図3

のように決める。このとき、機関 I が高温熱源から熱を受け取り、その一部を仕事に変えて機関 C に与える。機関 C ではなされた仕事を使い、低温熱源から高温熱源に熱を移す作業をする。例示するならば、高温熱源が夏場の屋外、低温熱源が室内、機関 I が発電機、機関 C がクーラーであると考えれば理解しやすい*5。ここでそれぞれの機関の熱効率を、

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1}, \quad \eta_I = \frac{W}{Q'_1} \quad (105)$$

機関 C および I ではそれぞれに熱と仕事の収支に関してエネルギー保存則が成り立っている。これは図から明らかに導いてもよいだろう。

$$C: Q_2 + W = Q_1 \quad (106)$$

$$I: Q'_1 = Q'_2 + W \quad (107)$$

分かりやすいよう、左辺を吸入するエネルギー、右辺を放出するエネルギーとした。(106) 式と (107) 式の両辺を足して整理すると、

$$Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 \quad (108)$$

という式が導かれる。これは、機関 $C + I$ をまったく1つの熱機関だと見たとき、低温熱源から受け取った熱(左辺)と高温熱源に放出する熱(右辺)は等しいことを意味していて、当然だと考えられる。

今、 $\eta_I > \eta_C$ と仮定する。すると (105) 式より明らかに $Q_1 > Q'_1$ つまり $Q_1 - Q'_1 > 0$ である。また (108) 式より $Q_2 - Q'_2 > 0$ でもある。これは、機関 $C + I$ が、低温熱源から $Q_2 - Q'_2 > 0$ の熱を受け取り、その熱 $Q_1 - Q'_1 > 0$ をそのまま高温熱源に放出しながら、他に何の変化(仕事)も外部にしていないことを表し、つまりクラウジウスの表現による熱力学第2法則に反している(3.1節)。よって $\eta_I > \eta_C$ は誤りである。

では、 $\eta_I = \eta_C$ はどうか。この場合、(105) 式より $Q_1 = Q'_1$ であり、ひいては $Q_2 = Q'_2$ である。これは機関 $C + I$ が1サイクルの間に吸収した熱量と放出した熱量が等しいことであり、可逆機関であることになってしまう。これは機関 I が不可逆機関であることと矛盾するため、 $\eta_I = \eta_C$ も棄却される。

以上の議論から、 $\eta_I < \eta_C$ であることが結論づけられた。この定理によって、カルノー機関は考えられる熱機関でもっとも効率のよいものだと言える。

7.2 クラウジウスの不等式

機関 C と I の効率について、

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (109)$$

$$\eta_I = \frac{W}{Q'_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} \quad (110)$$

$\eta_I < \eta_C$ なのだから、

$$1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (111)$$

$$\frac{Q'_1}{T_1} < \frac{Q'_2}{T_2} \quad (112)$$

*5 無論これが正確な比喻でないことは留意されたい。現実のクーラーはやはり不可逆機関である。今回カルノー機関 C をクーラーと例えたのは、カルノー冷凍機(逆カルノー機関)の意味合いも込めているのだ。

この (112) 式は、不可逆機関 I が高温熱源 T_1 から吸収したエントロピー $S_1 = Q'_1/T_1$ よりも、低温熱源に放出するエントロピー $S_2 = Q'_2/T_2$ の方が大きいことを表し、つまり不可逆機関 I の内部でエントロピーの増加が起きていることが予想される。このことは 4.2 節と同様に議論でき、

$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (113)$$

これは不可逆過程でのクラウジウスの不等式という。これと (57) 式を合わせて、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (114)$$

これは可逆過程も不可逆過程も含めた、サイクルに関して成り立つ一般的な（弱い）主張である。

7.3 エントロピー増大の原理

前節で少し述べたように、系（特に孤立系）は不可逆過程を経ることで、そのエントロピーを増加させる。この事実をエントロピー増大の原理という。次に定量的に説明をする。

ある状態 A, B を通るサイクル C があるとす。 $A \rightarrow B$ の過程 I は不可逆過程で、 $B \rightarrow A$ の過程 II は可逆過程だとす。不可逆サイクルについて (113) 式が成り立つ：

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (115)$$

ここで、過程 II は可逆過程としたので、過程の逆行が可能である。

$$\int_{B,II}^A \frac{\delta Q}{T} = - \int_{A,II}^B \frac{\delta Q}{T} \quad (116)$$

$$= - \int_{A,II}^B dS \quad (117)$$

$$= S_A - S_B \quad (118)$$

一見無駄な式変形に思えるかもしれないが、不可逆過程 I が $A \rightarrow B$ であるから、過程 II も一度同じ経路の立場を取らねばならないことから必要性が生じた式変形であり、無意義ではない。さて、これを (115) 式に代入すると、

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} < S_B - S_A = \Delta S \quad (119)$$

状態 A, B の差が小さいとき、 $\Delta S \rightarrow dS$ とできて、同時に (119) 式の積分計算も無視できる。すると、

$$\delta Q < TdS \quad (120)$$

が導かれる。ちなみに、可逆過程 $\delta Q = TdS$ も考慮した一般の状況においては、

$$\delta Q \leq TdS \quad (121)$$

が言える。さて、今考えている系を孤立系とすれば、外界から遮断されているために $\delta Q = 0$ であるから、

$$dS > 0 \quad (122)$$

である。これはまさに不可逆過程における系のエントロピー増大の原理に他ならない。

8 例題

まとめ本文中では例題を3つしか取り上げなかったため、ここで4つの例題を演習形式で考察してみる。

8.1 例4：ポアソンの法則

問：ポアソンの法則 (25) を、断熱過程では $\delta Q = 0 \Leftrightarrow dS = 0$ であることから求めよ。

解：まず理想気体のエントロピーが (64) 式のように書けることを既知とする。断熱過程 $A \rightarrow B$ において、そのエントロピーの差は、

$$\Delta S = S_B - S_A \quad (123)$$

$$= C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + (C_P - C_V) \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (124)$$

ただし $Nk_B = nR = C_P - C_V$ ((21) 式より) を使った。このエントロピーの差 ΔS が断熱過程では0になるので、

$$C_V \ln \frac{T_B}{T_A} = (C_P - C_V) \ln \frac{V_A}{V_B} \quad (125)$$

$$\left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{C_P - C_V} \quad (126)$$

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma - 1} \quad (127)$$

$$\therefore T_A V_A^{\gamma - 1} = T_B V_B^{\gamma - 1} \quad (128)$$

よって (25) 式が導かれた。(終)

8.2 例5：ギブズの自由エネルギー

問：系の粒子数 N が状態変数であるとき、ギブズの自由エネルギーは、

$$G(P, T, N) = \mu N \quad (129)$$

と表されることを示せ。ただし、ギブズの自由エネルギーが示量的状態量であることを既知としてよい。

解：系の粒子数を x 倍したとき、ギブズの自由エネルギーも x 倍となる：

$$G(xN) = xG(N) \quad (130)$$

ただし示強的状态量である P, T は無関係なので略した。今、この式の両辺を x で微分する。右辺の微分結果は自明に $G(N)$ だが、左辺の微分は、

$$\frac{\partial G(xN)}{\partial x} = \frac{\partial G(xN)}{\partial x N} \frac{\partial x N}{\partial x} \quad (131)$$

$$= N \frac{\partial G(xN)}{\partial x N} \quad (132)$$

よって、

$$N \frac{\partial G(xN)}{\partial x N} = G(N) \quad (133)$$

ここで、 $x \rightarrow 1$ とすると、

$$N \frac{\partial G(N)}{\partial N} = G(N) \quad (134)$$

一方、 $dG = dF + PdV + VdP = dE - TdS - SdT + PdV + VdP$ に、粒子数の変化も考慮した熱力学第 1 法則 (60) 式を代入すると、

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (135)$$

となり、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = \mu \quad (136)$$

が分かる。これを (134) 式に代入すれば、(129) 式が得られる。(終)

ちなみに (135) 式は (97) 式を粒子数の変化にまで拡張した形である。また、実は (135) 式からギブズの自由エネルギーが示量的状態量ということも分かる。

8.3 例 6：ギブズ・デュエムの関係

問：ギブズ・デュエムの関係

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (137)$$

を導け。

解：(129) 式より、

$$dG = \mu dN + Nd\mu \quad (138)$$

これを (135) 式に代入すればよい。(終)

8.4 例 7：閉じた系の等温等積過程

問：閉じた系とは、物質の出入りはないが、エネルギーの出入りは存在するような系のことである。今、閉じた系の等温等積過程 ($dT = dV = 0$) では、

$$dF \leq 0 \quad (139)$$

であることを導け。

解：熱力学第 1 法則と (121) 式より、

$$\delta Q = dE + PdV \leq TdS \quad (140)$$

$$dE \leq TdS - PdV \quad (141)$$

ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = E - TS$ より、 $E = F + TS$ の微分を (141) 式に代入、整理すれば、

$$dF \leq -SdT - PdV \quad (142)$$

等温等積過程であるから、 $dF \leq 0$ である。(終)

このことから、等温等積の閉じた系は、ヘルムホルツの自由エネルギー F が減少し続け、最小になったところで熱力学的死を迎える。

参考文献

- [1] 「物理学講義 熱力学」 松下貢・著 裳華房
- [2] 「熱力学 現代的な視点から」 田崎晴明・著 培風館