

熱力学

KENZOU

2026.08.27

(この夏は全国的に猛暑・酷暑!!)

目次

第1章 熱力学とは	4
1.1 熱力学とは	4
1.1.1 熱力学的系	4
1.1.2 熱力学的過程	4
1.2 熱と熱量	5
1.3 熱の単位	6
1.4 熱と仕事の関係	6
1.5 熱容量と比熱	7
第2章 熱力学第1法則	9
2.1 熱力学的状態量と状態式	9
2.1.1 熱力学的状態量	9
2.1.2 熱力学的状態式	9
2.2 内部エネルギー U	10
2.2.1 内部エネルギーの本質	10
2.2.2 内部エネルギーと比熱	10
2.2.3 気体の定圧比熱と定積比熱との関係	11
2.3 熱力学第1法則	12
2.3.1 エネルギー保存則	12
2.3.2 熱力学第1法則とマイヤーの関係式	15
2.3.3 エンタルピー H	16
2.3.4 換算熱量とエントロピー	17
2.3.5 気体の断熱変化	20
2.3.6 ジュール・トムソン効果（等エンタルピー過程）	21
第3章 熱力学第2法則	27
3.1 熱力学第1法則と第2法則の違い	27
3.2 熱力学第2法則	27
3.2.1 第2種永久機関と熱力学第2法則	27
3.3 カルノーサイクル（可逆サイクル）	28
3.3.1 熱機関と作業物質	28
3.3.2 サイクルと熱機関	28
3.3.3 熱機関の効率	29
3.3.4 カルノーサイクル	29
3.3.5 不可逆機関の効率	32
3.3.6 最大仕事と有効エネルギー	33
3.4 エントロピー	34
3.4.1 可逆過程とエントロピー	34
3.4.2 不可逆過程とエントロピー	35
3.4.3 クラウジウスの不等式	37
3.4.4 エントロピー生成	38
3.4.5 熱力学第3法則	40
第4章 熱力学的関数の一般関係式	41
4.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G	41
4.1.1 自由エネルギー F （ヘルムホルツの自由エネルギー）	42
4.1.2 自由エンタルピー G （ギブスの自由エネルギー）	42
4.2 いろいろな関係式	45
4.2.1 必要な偏微分公式	45
4.2.2 熱力学第1, 第2法則	45

4.2.3	エネルギー関数とその微分式	45
4.2.4	エネルギー関数の一般関係式	45
4.2.5	Maxwell の関係式	46
4.2.6	比熱に関する一般関係式	46
4.2.7	ギブス・ヘルムホルツの式	48
4.2.8	ジュール・トムソン係数	48
4.2.9	その他の一般関係式	49
第 5 章	平衡状態の一般的条件	51
5.1	孤立系	51
5.2	閉鎖系	52
5.2.1	断熱系	52
5.2.2	等温・等積系	52
5.2.3	等温・等圧系	53
5.3	開放系	53
5.3.1	化学ポテンシャルとギブス・デュエムの式	53
5.3.2	クラペイロン・クラウジウスの式	55
5.3.3	ギブスの相律	57
5.4	化学平衡	59
5.4.1	反応ギブスエネルギー ΔG_r	60
5.4.2	均一気相反応と圧平衡定数 K_P	61
5.4.3	圧平衡定数 K_P と温度 T との関係	62

第1章 熱力学とは

1.1 熱力学とは

熱力学 (thermodynamics) とはどのような学問ですかと問われると、注意深い経験則を指導原理として“熱”と“仕事 (エネルギー)”の関係を明らかにする理論体系、仕事は力学の概念ですから熱力学と答えます。1824 年に出版された Carnot の著書『火の動力、およびこの動力を発生させるに適した機関の考察について』¹に端を発し、Joule, Mayer, Clapeyron, Thomson, Helmholtz, Clausius, Maxwell 等々、多くの著名な物理学者の貢献を経て、Gibbs²が 1876, 78 年の 2 回に分けて発表した『不均一な物質系の平衡に就いて』の論文³で理論体系の基礎が完全に構築された、と理解しています。

熱力学の対象となる物体、物質の集団はひとまとめにして「系」といい、系にはその境となる「境界」があり、境界の外側を「外界」とか「外部」、あるいは単に「外」などといいます。熱力学には次の 3 つの法則があり、その詳細は追々として概要を簡単に紹介しておきます。

- **熱力学第 1 法則 (エネルギー保存則)**：系の内部エネルギーの変化は、外部からなされた仕事と流入した熱量の和である。要するに力学的エネルギーと熱エネルギーの総和は保存されるということ。
- **熱力学第 2 法則 (エントロピー増大の法則)**：他に何の変化を残さず熱を低温の物体から高温の物体に移すことはできない。エントロピーは系の乱雑さの度合いを示し、自然現象はエントロピーが増大する方向に起こる。
- **熱力学第 3 法則**：完全結晶の絶対 0 度におけるエントロピーは 0 である。エントロピーの基準値を定めることで、エントロピーの絶対値を決めることができます。

1.1.1 熱力学的系

系と外界との関係において、系は次の 3 つに分類されます。

- **孤立系 (isolated system)**：外界との間で熱、仕事、物質のやり取りのない系。外界で何が起きていても系内の現象にはまったく影響しない系。理想的な魔法瓶。宇宙全体。
- **開放系 (open system)**：外界との間で熱、仕事、物質をやり取りする系。蓋を開けた鍋など、
- **閉鎖系 (closed system)**：外界との間で物質の交換は起こらないが、熱や仕事の移動は可能な系。しっかり蓋をした圧力鍋。水は逃げないが、熱や仕事のやり取りはある。

1.1.2 熱力学的過程

一つの系が時間とともに巨視的な物理量である圧力、体積、温度といった状態を変えながら別の状態へ変化する過程を**熱力学的過程 (thermodynamic process)**といい、次の 4 つの過程があります。

- **等温過程 (isothermal)**：温度 T が一定下の状態変化。熱の出入りはある。
- **等圧過程 (isobaric)**：圧力 P が一定下の状態変化。体積 V や温度 T は変わる。
- **等積過程 (isochoric)**：体積 V が一定下の状態変化。圧力 P や温度 T は変わる。

¹ 広重徹「カルノー・熱機関の研究」, 1987, みすず書房にカルノーの伝記も載っています。

² Josiah Willard Gibbs, 1839- 1903. 米国の数学者、物理学者。

³ 300 頁にも及ぶ大長編論文で、当時科学の後進国であった米国の地方誌に発表したため欧州科学者たちの注意を引かず、Gibbs の仕事に注目していた Ostwald が 1891 年にドイツ語に翻訳することで多くの人の目に触れることになりました。

- ・断熱過程 (adiabatic)：熱の出入りが完全に絶たれた状態での変化。系の温度 T は変わる。

熱力学的変化では、系が状態 1 から 2 へ変化する過程で、 $2 \rightarrow 1$ と逆戻りした場合、完全に元の状態に戻る変化とそうでない変化があり、前者を「可逆過程」あるいは「準静的過程」、後者を「不可逆過程」と呼んでいます。

- ・可逆過程 (reversible)：系が状態 1 から 2 へ変化し、逆に状態 2 から最初の状態 1 へ変化した時、外界への何の影響も残さずに系は完全に元の状態に戻る。このような変化を可逆変化 (reversible change) といい、変化の過程を可逆過程といいます。(逆も可なり)
- ・準静的過程 (quasistatic)：系が状態 1 から 2 へ変化していく途中の各瞬間ごとに、外界と平衡状態を保ちつつ無限小の変化が進む過程を準静的過程という。準静的過程は可逆過程と同義。
- ・不可逆過程 (irreversible)：可逆変化でない過程。系が状態 2 から始状態の状態 1 に戻ったとき、外界に何らかの変化を残す場合、この変化を不可逆変化という。自然現象はすべて不可逆過程。

自然現象はすべて不可逆過程なら、可逆過程は現実的ではなく空想の産物で意味がない!? と思いますが、熱力学理論の骨格は可逆過程の考察からなり、それにより熱現象の本質的な理解が得られます。現実の不可逆過程はこれからのズレとして捉えることができます。

1.2 熱と熱量

熱とはなにか？ 電流の正体は電子の流れでした。そのアナロジーから熱の流れの正体は熱子（熱素）か!? と思い付きそうですが、残念ながらそういうものは存在しません（下記余談参照）。熱とは外界から物体に移動したエネルギーのうち、仕事以外のエネルギー、**将来仕事をするのできる可能性を量的に表したもので**、「熱」という形態を通して移動したエネルギーの量を「熱量」といいます。

例えば気体が封入されたシリンダーとピストンを考えます。シリンダーを温めると中の気体は膨張してピストンを押し上げます。いま、気体が外圧 P に抗して微小距離 dl だけピストンを動かせば、気体のなす仕事 dW は次式で表されます⁴。

$$dW = (P \times A) \times dl = P \times (A \times dl) = P dV \quad (A: \text{ピストンの断面積}) \quad (1.2.1)$$

熱力学における仕事はこのような力学的な仕事の他に電気的、化学的な仕事などマクロな変数を用いて記述できるすべてのエネルギーの総和で、熱はそのような方法では表せないエネルギーのことです。例えば、高温の物体に低温の物体を接触させると、マクロには一切仕事をしていなくても高温の物体

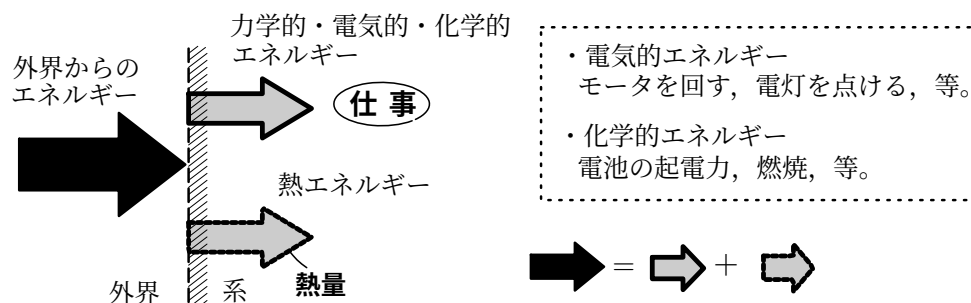


図 1.1: 熱とはなに？

から低温の物体へ自発的にエネルギーの流入が起こって低温物体の温度が上昇します。こうしたエネルギーの流入が「熱」で、**仕事を通じて移動する以外のエネルギーの移動形態を「熱」と呼んでいます**。「熱量」というのは、上で述べたように「熱」という形態を通して移動したエネルギーの量のことです。

⁴仕事の正負について：系が外にする仕事は正、外から仕事をされるときは負とします。

熱の大きな特長として、熱は必ず高温の物体から低温の物体へと移動しますが、逆に低温の物体から高温の物体へ自発的に熱が移動することはありません。熱が移動した際に外界に熱が放出されなかったならば、高温側から放出された熱量と低温側が受け取る熱量は当然相等しく、また、両者が同じ温度に達すれば、熱の移動は起こりません。この状態を**熱平衡状態**といいます。

<余談>---

歴史的には、熱は「熱素」(カロリック)からなる一種の物質であるという考えは古代ギリシャやインドに始まり、17-18世紀頃まで一般に受け入れられていました(いわゆるカロリック説)。モノが熱くなるのは「熱素」が流入するから、冷えるのは「熱素」が流出していくからという説明がまかり通っていました。18世紀も終わり頃、ドイツのミュンヘンで軍部大臣を務めていたランフォードは、兵器廠で大砲の中ぐり作業の際に砲身が短時間のうちに非常に熱くなることを見て、もし熱が一定量しかない物質ならこんなに無限に熱がてくるはずはないと思い、同じ工程を水の中に浸して行かせたところ、作業を続ける限り熱は限りなく発生し続け、しまいには大量の水が沸騰することを確認しました。当時、火薬や兵器の研究でその名を知られていたランフォードは、この結果を1798年にロイヤル・ソサエティの会合で報告し、摩擦によって発生する熱は際限ないが、外部と熱的に断たれた物体が熱物資を際限なく放出することはありません、それ故、熱は運動と考えるほかないと結論しています。この報告は大変大きな反響を呼んだものの、遺憾ながらその考えに反対する人が大勢を占め、1830年代までは依然として熱素説が支配的でした。ようやく1830年代末から40年代にかけて、モール、セガン、マイヤー、ボルツマン、ヘルムホルツ等ら多くの人達によって熱を物質ではなく原子や分子の運動の激しさであるとする熱の運動論の考え方が広まり、同時に、仕事と熱が互に変換できるという考えから「エネルギー保存則」が確立してきます。これによって熱は「出入りする謎の物質」ではなく物体内部の運動エネルギーの形の一つであると理解するとすべての現象を一貫して理解できることが分かり、ここに熱素説は完全に否定されるに至ります。//

1.3 熱の単位

「熱」も「仕事」もエネルギーの一形態、エネルギーの一つの現われですから、熱はエネルギーの単位で計ることができ、通常以下の単位が用いられます。(※1 joule: 1Nの力が物体を1m動かす仕事量)

$$\left[\begin{array}{l} 1[\text{erg}] = 1[\text{dyne} \times \text{cm}], \quad 1[\text{joule}] = 10^7[\text{erg}], \quad 1[\text{kg} \cdot \text{m}] = 9.806[\text{joule}] \\ 1[\text{cal}] = 4.184[\text{joule}], \quad 1[\text{kcal}] = 426.8[\text{kg} \cdot \text{m}] \end{array} \right]$$

エネルギー単位は通常[joule]が用いられ、熱量も[joule]を用いることが国際的な申し合わせとなっていますが、従来の慣例から[cal]が用いられることもあります。

表 1.1: エネルギー換算表 (※ Kg: Kg 重, kg: 質量キログラム)

	erg	joule	cal	l · atm	Kg · m
1 erg	1	1×10^{-7}	0.239×10^{-7}	9.87×10^{-10}	0.102×10^{-7}
1 joule	1×10^7	1	0.239	0.00987	0.102
1 cal	4.1840×10^7	4.1840	1	0.04129	0.4267
1l · atm	1.0132×10^9	101.32	24.216	1	10.333
1Kg · m	9.806×10^7	9.806	2.343	0.09678	1

1.4 熱と仕事の関係

高いところから物を落とすと地面に衝突したとき熱が発生するように、力学的エネルギーが熱に変換されたわけです。また沸騰したやかんの蓋はカタカタ音を立てて揺れますが、これは熱が力学的エネルギーに変換されたわけです。このように力学的エネルギーと熱とは相互に変換できるものですが、そのいずれの場合でも変化した力学的エネルギーの量 W と、得られたり、失われたりする熱量 Q とは常に一定の関係があります。

- **熱の仕事当量 J (mechanical equivalent of heat)**：ある一定の熱量 Q に対して、それがどれだけの仕事 W と等価（当量）かを表す比例定数で、これを J とすると次式で定義されます。

$$W = JQ \quad (1.4.1)$$

通常、 W は [joule]、 Q は [cal] で表され、 J は精密な実験から次の値が得られています。

$$J = W/Q = 4.184 \text{ [joule/cal]} \doteq 4.2 \text{ [joule/cal]} \quad (1.4.2)$$

J は [cal] と [joule] を結びつける単位の換算係数ともいえます。 J の逆数は**仕事の熱当量**と呼ばれ、それを A で表すと

$$A = 1/J \doteq 14.2 = 0.24 \text{ [cal/joule]} \quad (1.4.3)$$

となります。

- **熱効率 η (thermal efficiency)**：熱として投入されるエネルギー（熱量）のうち、どれだけ仕事として利用できるか、**熱機関の性能**を表します。なお、熱機関というのはサイクル（循環過程）を繰り返して熱エネルギーを機械的エネルギーに変える装置のことで、1サイクルの後には系は元の状態、再びそこからスタートするというサイクルを繰り返して動力を得ます。

さて、高温側から受け取った熱量を Q [joule] とし、外部にとりだせた仕事を W [joule] とすると、熱機関の熱効率 η は次式で表されます。定義より η は無次元量です。

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (\eta < 1) \quad (1.4.4)$$

熱機関は熱エネルギーを 100% 全部を機械的エネルギーに変えることは出来ないの η は必ず $\eta < 1$ の値となります。詳細は第3章「熱力学第2法則」のところで触れますので楽しみに。

【補足】熱は 100% 仕事に変えることは出来ない。。。！？

例えば 1 モルの理想気体が熱源から熱をもらって可逆的に等温膨張 ($V_1 \rightarrow V_2$) した場合、その仕事 W_1 は

$$Q_1 \equiv W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\because PV = RT)$$

で与えられ、吸収した熱エネルギー Q は全部仕事 W_1 に変わります。ところで熱機関は熱源から次々と仕事を取りだすための装置で、理想気体の等温膨張により外へ仕事をしたとしても 1 回限りでは意味がありません。膨張した後、元の状態に戻っていなければ機関として機能しません。元の状態に戻すには外から仕事をしなければならず、その仕事は $-W_1$ に等しい。結局 1 サイクルでは外にした仕事と外からされた仕事が帳消しとなり、熱機関は仕事をしていないことになります。このあたりのことが「熱は 100% 仕事に変えること出来ない」と言われる要因となっています。

1.5 熱容量と比熱

- **熱容量 (heat capacity)**：ある物体の温度を 1°C (1K) 高めるのに必要な熱量を熱容量いいます。
ある物体の温度を ΔT 上げるのに要する熱量を ΔQ とすると

$$\Delta Q = C \Delta T, \quad C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [\text{kcal/K}] \text{ or } [\text{joule/K}] \quad (1.5.1)$$

比例定数 C がその物体の**熱容量**です。例えば 1 気圧、 18°C の条件下で水 1kg を 1°C 上げるのに必要な熱量は 1000 cal、鉄 1kg の場合は 106 cal 要ります（水は鉄より熱容量が大きい）。

- **比熱 (specific heat)**：物体 1g の熱容量で、単位質量の物質の温度を 1°C 上げるのに必要な熱量で、

物質固有の値を持ちます。物質の質量を m ，比熱を C で表すと，次式で定義されます。

$$C = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [\text{cal/g} \cdot \text{K}] \text{ or } [\text{joule/kg} \cdot \text{K}] \quad (1.5.2)$$

- **モル比熱 (molar specific heat)** : 1 モルの物質を 1°C (1 K) 上げるのに必要な熱量を **モル比熱** あるいは **分子比熱** といい，単位は $[\text{joule/mol} \cdot \text{K}]$ などが用いられます。
- **定圧／定積比熱 (specific heat at constant pressure / specific heat at constant volume)** : 比熱には圧力一定の条件下で測定した比熱と，体積一定の条件下で測定した2種類の比熱があり，前者を **定圧比熱** C_P ，後者を **定積比熱** (定容比熱) C_V と呼び，次式で定義されます。なお， U は内部エネルギーと呼ばれる状態量で，これは後述します。

$$C \longrightarrow \begin{cases} \cdot \text{定圧比熱} : C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \\ \cdot \text{定積比熱} : C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \end{cases} \quad (1.5.3)$$

第2章 熱力学第1法則

2.1 熱力学的状态量と状態式

2.1.1 熱力学的状态量

熱力学的状态量とは系の状態を表す物理量で、過去の経路には関係なく**現在の状態だけで決まる物理量**です。いろいろな熱力学的过程を経て系が変化しても、**元の状態に戻ればもとの値となり、過去の履歴は残りません**。温度 T 、圧力 P 、体積 V 、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、エントロピー S 、自由エネルギー G などがあげられます。

これらの状態量を独立変数として取り扱う場合は**状態変数**、関数として取り扱う場合は**状態関数**と呼んでいます。状態量には体積やエネルギーのような“加算性のある量”と、温度や圧力のような“強さ”を表す量があり、前者を「**示量性状態量**」、後者を「**示強性状態量**」と呼びます。

- **示量性状態量 (extensive variable)**：物質の量によって変化し、加算性がある。

(例) 体積、質量、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、etc

- **示強性状態量 (intensive property)**：圧力、温度、濃度など系内いたるところ一定で、物質の全量とは無関係。(例) 圧力、温度、濃度、電圧、化学ポテンシャル、etc

PV 、 TS のように示強変数と示量変数の積がエネルギーの次元をもつとき、これら2つの量は“互いに共役である”といいます。

状態量は過去の経路に関係しないので、その微小変化は**完全微分**（全微分）で表せます。いま Z なる状態量が別の状態量 X, Y の関数として $Z = f(X, Y)$ で与えられているとすると、 Z の微小変化 dZ は次の完全微分で表せます。

$$\begin{cases} dZ = PdX + QdY, \quad \text{ただし } P = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y, \quad Q = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \\ \text{完全微分の必要十分条件: } \frac{\partial P}{\partial Y} = \frac{\partial Q}{\partial X} \iff \left[\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \right] \end{cases} \quad (2.1.1)$$

また、次の偏微分公式もよく使います。

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y = -1 \quad (2.1.2)$$

2.1.2 熱力学的状态式

熱力学における状態量は $P, V, T, \dots$ 等、多くありますが、これらは互いに関連していて、独立に変化できるものは数個に過ぎません。例えば一定量の純物質が単一相で存在する場合、独立変数は2個となり、この2個が与えられれば他の状態量は全て決まります。

いま、温度 T と圧力 P を独立変数とし、状態関数を例えば体積 V とすれば、

$$V = f(T, P) \quad \text{あるいは} \quad F(T, P, V) = 0 \quad (2.1.3)$$

と表せます。理想気体1モルについての状態式 $V = RT/P$ はその代表例で、状態間の関係式を一般に**状態式**とか**状態方程式**と呼んでいます。

2.2 内部エネルギー U

内部エネルギー U は、物体のもっているすべてのエネルギーの内、系全体としてのマクロな力学的エネルギー（位置エネルギー、運動エネルギー、等）を除く、系自体に内在するエネルギーを指し、現在の状態だけで決まる**状態量**です。温度 T や圧力 P などが決まれば U の値は決まります（絶対値ではなくある基準からの値）。内部エネルギー U は外から仕事や熱を与えたりしない限り変化しません。

内部エネルギー U は一般に圧力、温度、体積のうちのいずれか2つの関数として表せます。

$$U = f_1(P, V), \quad U = f_2(P, T), \quad U = f_3(T, V) \quad (2.2.1)$$

2.2.1 内部エネルギーの本質

分子運動論的ミクロな立場からみると、内部エネルギーとは物体を構成している分子、原子の位置エネルギーや振動、回転、並進運動、等の力学的エネルギーの総和、物質系に内蔵されているエネルギーで、巨視的な物質全体としての力学的エネルギーとは全く異なる性質のものです。

内部エネルギーは熱そのものではありません。熱はその系の状態を定めても決まる量ではなく、物体から物体へ内部エネルギーが移動するときの一種の形態の名称に過ぎません。いったん物体内に入って内部エネルギーになってしまえば、それが熱の吸収によるものか、外からの仕事によるエネルギーの増加によるものであるのか、それはわからなくなってしまいます。

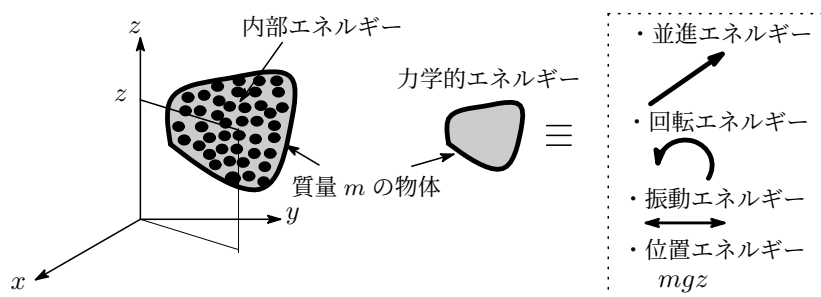


図 2.1: 内部エネルギー

2.2.2 内部エネルギーと比熱

比熱は単位質量の物質の温度を1度上げるに必要な熱量でした。内部エネルギーと比熱の関係を**理想気体**を例にみていきます。理想気体は、質量はあるが大きさはゼロの質点で、分子間の相互作用のない仮想的な気体で、その内部エネルギーはミクロな立場から見れば、次のものから成り立っています。

- (1) 分子全体の運動エネルギー（並進運動）： E_T
- (2) 分子の回転エネルギー： E_R
- (3) 分子内原子の振動エネルギー： E_V
- (4) 電子のエネルギー： E_e

これらの内、電子エネルギー E_e はエネルギー準位差が他に比べて圧倒的に大きく、このエネルギーを励起するにはかなり高い熱エネルギーが必要で相当な高温状態でなければ内部エネルギーに寄与しません。また、振動エネルギー E_V も振動の励起にはかなり高いエネルギーを要し、実質的な熱エネルギーの吸収は起こりにくい、これらのことからこの2つのエネルギーは通常考慮しません（図 2.2 参照）¹。

¹ 身近な例：長波長赤外線は暖かいが、短波長紫外線は暖かくない。

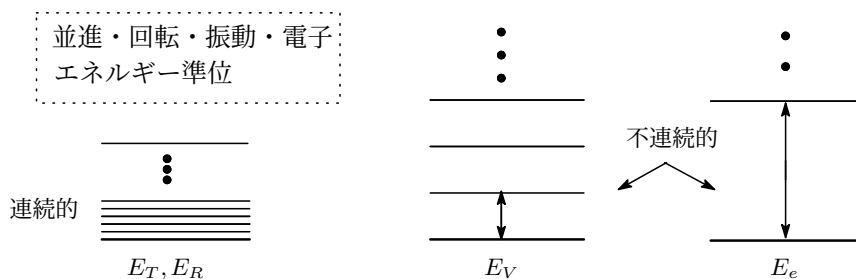


図 2.2: 並進・回転・振動・電子エネルギー準位 (イメージ)

いま He などの単原子分子からなる理想気体を考えます。単原子分子気体の内部エネルギーは並進運動だけを考えればよいので体積一定で温度を 1°C 上げるに必要な熱量 (定積比熱) はそのまま分子運動の増加となります。分子運動論によれば, 単原子理想気体 1 モルについては次の関係式が成立します。ここで R は気体定数, T は絶対温度 [K]。

$$U = \frac{3}{2}RT \quad (R = 1.987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \text{ or } R = 8.3144 \text{ joule/K} \cdot \text{mol}) \quad (2.2.2)$$

絶対温度 T_1, T_2 における内部エネルギーをそれぞれ U_1, U_2 とすると, 内部エネルギーの差 ΔU は

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}R\Delta T \quad (2.2.3)$$

いま, $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ とおいた場合, 内部エネルギーの増加 ΔU はそのまま定積比熱 C_V とみてよいので, 単原子理想気体の定積モル比熱 C_V は,

$$C_V = 3 \times \frac{1}{2}R = 3 \times \frac{1}{2} \times 1.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \approx 2.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \quad \left[C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]$$

となります (“3” は分子の並進運動の自由度の数)。この値は He の実測値 $C_V = 3.02 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ (18°C , 1 気圧) とほぼ一致します。H₂ 等の 2 原子分子理想気体では, 系に吸収された ΔT の熱量は分子の並進運動 (自由度 3), 回転運動 (自由度 2) を励起し (振動運動の励起は無視), C_V は

$$C_V \doteq 3 \times \frac{1}{2}R + 2 \times \frac{1}{2}R + E_{vib} \approx \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \times 1.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} = 4.97 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

と得られ, この値も実測値とほぼ一致します (表 2.1 参照)。

表 2.1: 単原子・2 原子・3 原子分子気体の定積モル比熱 [cal/mol·K]

気 体	He	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂
定積モル比熱	3.02	4.80	4.86	4.98	6.56	6.72

(15°C , 1atm。ただし, He は 18°C , H₂O は 100° での値)

CO₂ のような 3 原子直線分子では並進自由度 3, 回転自由度 2, 振動の自由度は 4 で

$$C_V \doteq 3 \times \frac{1}{2}R + 2 \times \frac{1}{2}R + E_{vib} \approx \frac{5}{2}R = 4.98 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

また, H₂O のような 3 原子非直線分子では並進自由度 3, 回転自由度 3, 振動の自由度は 3 で

$$C_V = 3 \times \frac{1}{2}R + 3 \times \frac{1}{2}R + E_{vib} \approx 3R = 5.96 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

となり, 少し複雑な分子になると理論値と実測値の不一致がみられます。

2.2.3 気体の定圧比熱と定積比熱との関係

いま 1 モルの気体の温度を 1°C 上げる場合を考えます。気体の体積 V を一定に保ったまま熱すれば, 前節で見たように加えた熱量 Q はその気体の内部エネルギー U の増加にのみ使われます (温度上昇と

して現れる)。もちろんこの場合の気体の圧力は増加します。一方、気体の圧力 P を一定に保ちながら熱を加えると、気体の体積は膨張し外界に対して仕事 $P\Delta V$ をします。このように、同じ温度 1°C 上昇させるにも、 P = 一定の場合と V = 一定の場合を比べると、前者の場合は外界に対する仕事の分 $P\Delta V$ だけ熱量が余分に必要となります。したがって、定圧比熱 C_P と定積比熱 C_V の差は仕事 $P\Delta V$ に相当します。

$$C_P - C_V = P\Delta V \quad (2.2.4)$$

1 モル理想気体の状態式は $PV = RT$ 。いま、圧力 P を一定にしたまま温度を T から 1°C だけ高めたとき、気体の体積が V_1 から V_2 に増加したとすると

$$\begin{aligned} PV_1 &= RT, \quad PV_2 = R(T+1) \\ \therefore P(V_2 - V_1) &= P\Delta V = R, \quad (\Delta V = V_2 - V_1) \end{aligned}$$

これと (2.2.4) から、理想気体の場合には定圧比熱と定積比熱と間には次の関係式

$$C_P - C_V = R \quad (\text{理想気体}) \quad (2.2.5)$$

が成立し、これを**マイヤーの関係式**と呼んでいます。定圧比熱 C_P と定積比熱 C_V の比を**比熱比**とか**断熱係数**といい、通常 γ で表します。

$$\gamma = C_P / C_V \quad (2.2.6)$$

なお、断熱係数という名の由来は 2.3.4 節で明らかになります。

(注) **単位について**：具体的な計算のとき比熱と気体定数の単位は joule なら joule, cal なら cal と合わせないと間違ってしまうので注意！

2.3 熱力学第1法則

2.3.1 エネルギー保存則

熱力学第1法則は、**エネルギー保存の法則**を熱力学系に適用した場合の普遍的な法則です。

いま、一つの系が状態 1 から状態 2 へ変化したとき、外から吸収した熱量を Q [joule]、外へなした仕事を W [joule] とすると、その差 $Q - W$ は系内に貯蔵される内部エネルギー（状態量）となります。 $\Delta U = U_2 - U_1$ とおけば、

$$\Delta U = Q - W \text{ [joule]} \quad (2.3.1)$$

熱量 Q と仕事 W はともに状態量ではないですが、その差 $Q - W$ が一つの状態量となることは第1法則の特長といえます。

1 モルの理想気体をとりあげ、少し詳しくみていくことにします。図 2.3 に示す状態 A から C に至る 2 つの経路 I, II を考えます。なお、2.3.5 節で導出する理想気体 1 モルが断熱的・可逆的に体積変化するとき成立する $PV^\gamma = C$ (定数) の関係式を用います。

- **過程 I ($A \rightarrow B \rightarrow C$)**：系に流入した熱量を ΔQ 、系が外にした仕事を ΔW とすると、 $B \rightarrow C$ は断熱過程 $dQ = 0$ なので

$$\Delta Q_{A \rightarrow B \rightarrow C} = \int_A^C dQ = \int_A^B dQ + \int_B^C dQ = \int_A^B dQ \quad (2.3.2)$$

$A \rightarrow B$ は等温膨張 ($T = T_2$) であるので内部エネルギーの変化はなく

$$dU = dQ - dW \longrightarrow dQ = dW$$

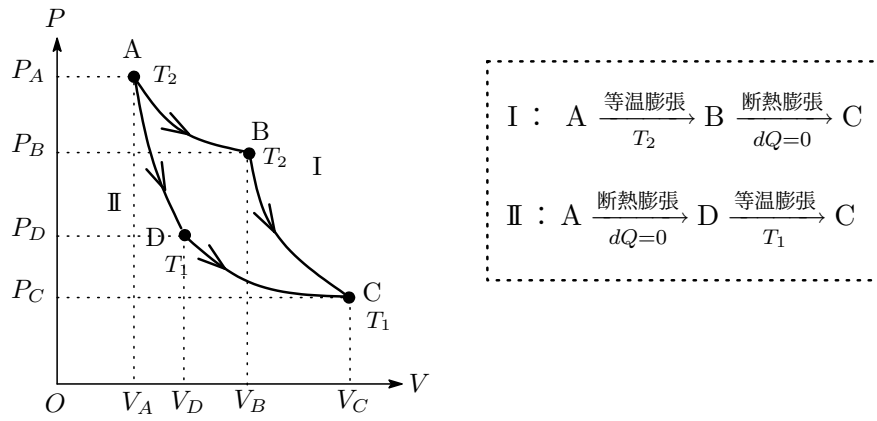


図 2.3: 熱力学的過程

とおけます。したがって、この過程で系が吸収した熱量となした仕事は

$$\begin{aligned}\Delta Q_{A \rightarrow B} &= \int_A^B dQ = \int_A^B dW = \int_{V_A}^{V_B} P dV = RT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Delta W_{A \rightarrow B \rightarrow C} &= \int_A^B dW + \int_B^C dW = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + \int_B^C P dV = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + C \int_B^C \frac{dV}{V^\gamma}\end{aligned}\quad (2.3.3)$$

第2式左辺第2項の断熱膨張仕事は、関係式 $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma = C$ (一定) を使えば

$$C \int_B^C \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_B^\gamma} - \frac{1}{V_C^\gamma} \right) = \frac{1}{\gamma-1} (P_B V_B - P_C V_C) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \quad (2.3.4)$$

となるので過程Iの全仕事は

$$\Delta W_{A \rightarrow B \rightarrow C} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \quad (2.3.5)$$

一方、内部エネルギーは

$$\begin{aligned}\Delta U_{A \rightarrow B \rightarrow C} &= \Delta Q - \Delta W = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - \left(RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \right) \\ &= -\frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (2.3.6)$$

ΔQ も ΔW も途中経路の状態Bの体積 V_B に依存する項を含みますが、 ΔU は始状態Aと終状態Cの温度 T_1, T_2 だけで決まります。

・過程II (A $\rightarrow$ D $\rightarrow$ C) : A $\rightarrow$ D は断熱過程, D $\rightarrow$ C は等温過程 ($T = T_1$) であるので

$$\Delta Q_{A \rightarrow D \rightarrow C} = \int_A^C dQ = \int_A^D dQ + \int_D^C dQ = \int_D^C dQ = RT_1 \int_{V_D}^{V_C} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (2.3.7)$$

仕事は

$$\begin{aligned}\Delta W_{A \rightarrow D \rightarrow C} &= \int_A^D dW + \int_D^C dW = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + \int_D^C P dV = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + C \int_D^C \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (2.3.8)$$

内部エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}\Delta U_{A \rightarrow D \rightarrow C} &= \Delta Q - \Delta W = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} - \left(RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \right) \\ &= -\frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (2.3.9)$$

この過程においても $\Delta Q, \Delta W$ と ΔU の状態依存性は過程 I と同じです。

以上、 $A \rightarrow C$ の過程を I と II の2つの過程に分けて仕事と内部エネルギーの変化を見ましたが、結局、熱量 Q と仕事 W は経路に関係するので状態量ではなく、内部エネルギー U は経路に関係しない状態量であることがわかります。

さて、後々の展開のために、(2.3.1) を微分式で表しておきます。一つの系が微小な熱量 dQ を得て微小な仕事 dW をなしたときの内部エネルギーの増加を dU とすると

$$dU = dQ - dW \quad (2.3.10)$$

Q や W は完全微分で表される状態量ではないので、状態量 dU と同じように dQ, dW と表すのは厳密には正しくなく、非状態量の微分を d' や δd など使って状態量と区別するテキストもありますが、ここでは煩雑を避けるために普通の微分記号 d を使っていることに留意しておいてください。

●第1法則と第1種永久機関：

外からエネルギー（あるいは熱）を与えないでもいつまでの仕事をするような装置は『第1種永久機関』と呼ばれ、18世紀の科学者、技術者はこの永久機関の実現に向けて心血を注ぎましたがすべて徒労に終わりました。熱力学第1法則の観点からすれば、このような永久機関は実現不可能と結論されます。第1法則 $\Delta U = Q - W$ において、外から熱の供給を受けなければ $Q = 0$ 、また“機関”であるので1サイクルのプロセスが完了すれば装置は完全に元の状態に戻っていなければなりません。状態量である内部エネルギーは1サイクル終了後 $\Delta U = 0$ となります。つまり、 $W = 0$ となり外へ仕事をすることはできない。ただ1回だけ仕事をするのなら外から熱をもらわなくても必ずしも不可能ではないものの、内部エネルギーはその分減少するので機関はもとの状態ではなくなります。第1種永久機関は不可能、これが熱力学第1法則から導かれる結論です。

- ・ ex.0： シリンダーに 1atm の気体を入れ、圧力を一定に保ちながら 200 cal の熱を加えたところ、滑らかにピストンが動いて気体の体積が 0.5ℓ 増加した。気体が外になした仕事と内部エネルギーの増加を求めよ。

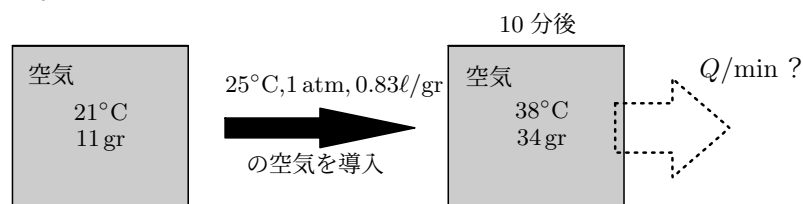
- ・ ans.0： 気体が外になした仕事は

$$\Delta W = P\Delta V = 1 \times 0.5 [\ell \cdot \text{atm}] = 0.5 \times 101.32 = 50.7 [\text{joule}]$$

したがって、内部エネルギーの増加は

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 200 \times 4.184 - 50.7 = 786.1 [\text{joule}]$$

- ・ ex.1： 一定容積のタンクに 21°C の空気が 11 gr 入っている。これに同温度、1atm、比容 0.83 ℓ/gr の空気を導入したところ 10 分後に空気の全量が 34 gr になり、温度は 38°C になった。タンクから外界への平均伝熱速度を求めよ。ただし空気の内部エネルギーは 0°C での内部エネルギーを U_0 、温度を t として $U = U_0 + 0.172t$ [cal/gr] で与えられるとする。



- ・ ans.1： タンクに入る空気の量は $34 - 11 = 23$ gr で、体積換算すると $V = 23 \times 0.83 = 19.1$ ℓ。容器内の空気を一つの系と考えると、外から入ってくる空気によってなされる仕事は

$$W = -P\Delta V = -1 \times 19.1 [\ell \cdot \text{atm}] = -1 \times 19.1 \times 24.2 = -462 [\text{cal}]$$

系の内部エネルギーの増加は、空気 34 gr について

$$\Delta U = (U_0 + 0.172 \times 38) \times 34 - (U_0 + 0.172 \times 21) \times 34 = 99.4 [\text{cal}]$$

だけ増加します。熱力学第1法則 $Q = \Delta U + W$ より

$$Q = 99.4 - 462 = -362.6 [\text{cal}]$$

Q に負号が付いているのでその分の熱量が外界に放熱し、伝熱速度は $362.6/10=36.26 \text{ cal/min}$ //

2.3.2 熱力学第1法則とマイヤーの関係式

先程の理想気体で成り立つ (2.2.5) の **マイヤーの関係式** を熱力学第1法則から導出しておきます。内部エネルギー U は一般に T, V の関数であるので状態関数 $U = f(T, V)$ とおけます。微小変化 dU は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.3.11)$$

理想気体の内部エネルギー U は (2.2.2) で示したように体積 V に関係しないので $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 、また、 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ 、 $dW = PdV$ とおけば (2.3.10) より

$$dQ = C_V dT + PdV \quad (2.3.12)$$

P を一定として両辺を dT で割り、定圧比熱の定義式 $C_P = (\partial Q / \partial T)_P$ を用いれば

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

が得られます。 P 一定として理想気体の状態方程式 $PV = RT$ を T で偏微分すると

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$$

これを上式に入れるとマイヤーの関係式が得られます。

$$C_P - C_V = R \quad (2.3.13)$$

- **ex.2** : ある系が $Q = 887 [\text{cal}]$ の熱を吸収し。外部へ $W = 1200 [\text{joule}]$ の仕事をしたとき、系の内部エネルギーの変化を求めよ。

- **ans.2** : 内部エネルギーの変化を $\Delta U [\text{joule}]$ とすると以下の分だけ増加する。

$$\Delta U = JQ - W = 4.2 \times 887 - 1200 = 2525 [\text{joule}]$$

- **ex.3** : 1 気圧のもとで気体の体積が 20cc 膨張したときの仕事量を求めよ。また、これは何カロリーに相当するか (単位換算は表 1.1 参照)

- **ans.3** : $P = 1 [\text{atm}] = 1.033 [\text{Kg/cm}^2] = 1.013 \times 10^6 [\text{dyne/cm}^2]$, $\Delta V = 20 [\text{cm}^3]$

$$W = P\Delta V = 1.013 \times 10^6 \times 20 = 2.026 \times 10^7 [\text{erg}] = 2.026 [\text{joule}] = 0.484 [\text{cal}]$$

- **ex.4** : $15 [^\circ\text{C}]$, $9 [\text{atm}]$ の理想気体 2 モルが等温膨張して $1 [\text{atm}]$ になったとき、外部になす仕事を求めよ。

- **ans.4** 理想気体 n モルの状態式は $PV = nRT$ 。理想気体が $T = \text{一定}$ の等温膨張により (P_1, V_1) から (P_2, V_2) となったときの外部にする仕事は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\because \text{等温膨張: } P_1 V_1 = P_2 V_2)$$

この式に $n = 2$, $R = 1.987 [\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}]$, $P_1 = 1$, $P_2 = 9 [\text{atm}]$ を代入して

$$W = 2 \times 1.98 \times (15 + 273) \times \ln(9/1) = 2506 [\text{cal}] = 10525 [\text{joule}]$$

- **ex.5** : 温度 $T=15^{\circ}\text{C}$ 、体積 $V=1\text{m}^3$ の空気を $P=1$ 気圧のもとで体積が2倍になるまで熱した。このとき空気の温度は何度になるか。また、供給した全熱量 Q の内、何%が外部に対する仕事となったか。空気は理想気体とする。
- **ans.5** 空気 1m^3 の気体定数を R' とすると状態式 $PV = R'T$ が成立する。いま P を一定とすると体積が2倍になった時の温度は

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{2}{1} = \frac{T_2}{273+15}, \quad \therefore T_2 = 576\text{K} (303^{\circ}\text{C})$$

P 一定下で供給した熱量を Q とすると、空気 1m^3 の質量を m とし、熱力学第1法則より

$$dQ = dU + PdV = mC_V dT + PdV = mC_P dT \quad \left[\because C_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \right]$$

これから外部になした仕事は

$$dW = PdV = m(C_P - C_V)dT$$

で与えられます。したがって供給した熱量と外部になした仕事の割合を ζ とすると

$$\zeta = \frac{dW}{dQ} = \frac{m(C_P - C_V)}{mC_P} = 1 - \frac{1}{\gamma}$$

となります。これは体積増加量には無関係となることに注意！標準状態での空気の比熱比は $\gamma \doteq 1.4$ であるので、この値を代入すると $\zeta = 0.285 = 28.5\%$ と得られます。 //

2.3.3 エンタルピー H

ある気体が一定圧力のもとで状態1から状態2へ変化するとき、内部エネルギーと体積がそれぞれ U_1 から U_2 へ、 V_1 から V_2 へと変化したとします。この変化で吸収した熱量を Q_p とすると、気体が外部になした仕事は $W = P(V_2 - V_1)$ であるので、熱力学第1法則より

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) \quad (2.3.14)$$

これから熱量 Q_p は次式で表せます。

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (2.3.15)$$

この式の右辺 ($U + PV$) はいうまでもなく内部エネルギー U と体積膨張の仕事に必要なエネルギー PV の和です。この式を注意深く見ると圧力変化の際の吸収する熱量 Q_p は、**初めと終わりの状態での ($U + PV$) の差として表せる**ことがわかります。したがって、($U + PV$) は定圧下での熱変化を表す**状態量**とみなすことができ、これを**エンタルピー**²と呼んで、記号 H が用いられます。

$$H = U + PV \quad \dots (\text{状態量}) \quad (2.3.16)$$

エンタルピーの単位は熱量と同様に通常 [cal] または [kcal] が用いられます。エンタルピーを用いれば熱量 Q_P は

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.3.17)$$

と表せます。また、定圧比熱 C_P は次式で与えられます。

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.3.18)$$

²エンタルピーの語源はギリシャ語の「en (中へ)」と「thalpein (温める・熱する)」に由来し、「内部で温める」「中に抱えた熱」という意味を持つとされます。それまで熱含量と呼ばれていたのオランダの物理学者 Heike Kamerlingh Onnes がエントロピーという名称を提案し、それが定着しました。

内部エネルギー U の絶対値は直接測定できないため、エンタルピー H の絶対値も測定できません。このため、通常ある決めた基準（基準点 0 のとり方は任意）からの相対値が使われます。

- **ex.6** : 1 気圧, 100°C における水のモル蒸発熱は $9730 [\text{cal/mol}]$ である。1 モルの水蒸気と水との内部エネルギーの差を求めよ。ただし、この温度、圧力における水蒸気のモル体積を 29700cc とする。
- **ans.6** : 1 atm, 100°C における水と蒸気の内部エネルギーと体積をそれぞれ (U_1, V_1) , (U_2, V_2) とし、エンタルピーを H_1, H_2 とすると

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= \Delta U + P\Delta V\end{aligned}$$

ΔH は蒸発潜熱であるので、 $\Delta H = 9730 \text{ cal/mol}$ とおける。水の体積は $V_1 \ll V_2$ として V_1 を無視すると

$$\Delta H = \Delta U + PV_2 \longrightarrow 9730 = \Delta U + 1 \times 24.216 \times 29700/1000 = \Delta U + 719 \quad (\because 1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 24.216 \text{ cal})$$

$$\therefore \Delta U = 9010.8 [\text{cal/mol}] = 37845 [\text{joule/mol}] \quad //$$

2.3.4 換算熱量とエントロピー

●換算熱量 (reduced heat)

1.8.1 節で、状態量でない熱量 Q と仕事 W との差 $Q - W$ が一つの状態量を表すことは第1法則の特長と述べました。繰り返しになりますが、系が状態1から状態2へ変化した場合、熱量 Q や仕事 W は変化の道筋によって異なった値をとりますが、内部エネルギー U の変化は

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dW$$

と表され、これは状態量であるので過去の道筋には全く関係しません。熱量 Q は状態量ではないですが、それに代わるものとして**換算熱量**というものを定義するとそれは**状態量**になります。

いま、絶対温度 T において系が ΔQ なる熱量を吸収したとします。 ΔQ をその時の絶対温度 T で割った $\Delta Q/T$ を**換算熱量** (reduced heat) といい、これを ΔS とすると次式で定義されます。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad [\text{joule/K}] \quad (2.3.19)$$

絶対温度 T の系が外界より ΔQ の熱量を吸収すると、換算熱量は $\Delta S = \Delta Q/T$ 増えます。“換算”の意味は、 ΔS は熱量 ΔQ をその時の温度 T で割って換算したものという意味です³。

さて、換算熱量 ΔS は**状態量**となることを次に確認しておきます。 n モルの理想気体を取りあげ、その状態変化の過程 I, II, III (図 2.4 参照) を調べてみましょう。

- **過程 I (A→B : 定積過程)** $dQ = nC_V dT$ より

$$\Delta S_I = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- **過程 II (B→C : 等温過程)** $dU = 0, dQ = dW, PV = nRT$ より

$$\Delta S_{II} = \int_B^C \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_B^C dQ = \frac{1}{T_2} \int_{V_1}^{V_2} P dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **過程 III (C→A : 定圧過程)** $dQ = nC_P dT$ より

$$\Delta S_{III} = \int_C^A \frac{dQ}{T} = \int_C^A \frac{nC_P}{T} dT = -nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

³換算熱量を考える場合は、可逆変化でも不可逆変化でも差し支えありません。熱力学第2法則のエントロピーとごっちゃにしないこと。

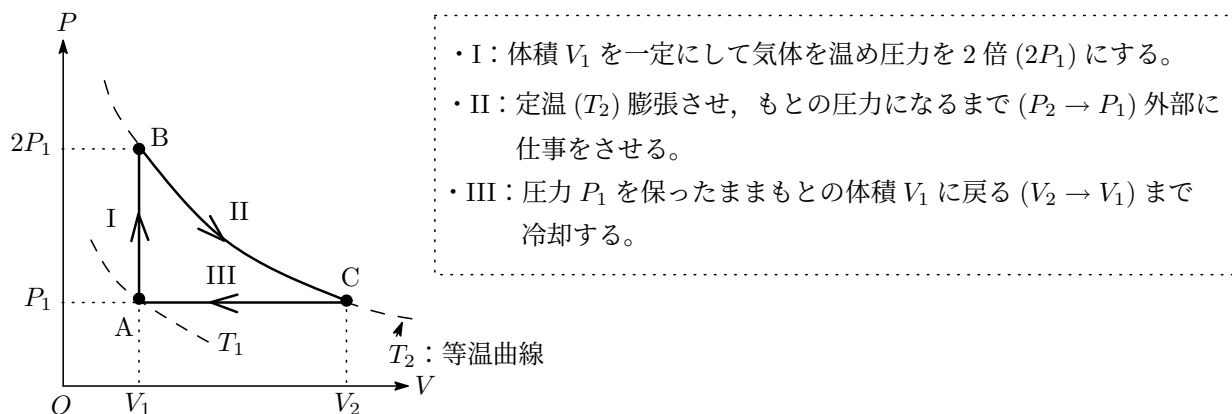


図 2.4: 熱力学過程 I, II, III

I, II, III の過程を一周すると、換算熱量の総和はマイヤーの関係式を用いて整理すれば

$$\begin{aligned}
 \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} &= \oint \frac{dQ}{T} dt = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^C \frac{dQ}{T} + \int_C^A \frac{dQ}{T} \\
 &= n(C_V - C_p) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= nR \left(\ln \frac{V_2}{V_1} - \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = 0
 \end{aligned} \tag{2.3.20}$$

となります。状態 A では $P_1 V_1 = nRT_1$ 、状態 C では $P_1 V_2 = nRT_2$ が成り立ち、これから $V_2/V_1 = T_2/T_1$ となるので、換算熱量の総和は 0 となり、換算熱量は元に戻れば元のままという状態量の性質をもつことが確認できます。

●可逆過程とエントロピー S

第1章の冒頭で述べたように、ある系が状態1から状態2に変化したとき、この変化を逆に進めて系の状態を元の1に戻しても外界に何の変化も残さないなら、この1→2の変化を**可逆変化**、**可逆過程**といい、何らかの変化が残ってしまう場合を**不可逆変化**、**不可逆過程**といました。

状態1から状態2に系が**可逆的に変化した場合の換算熱量**の和を S とおき、これをその系の**エントロピー**⁴と呼んで、次式で定義します。

$$\text{エントロピー: } dS = \frac{dQ}{T} \xrightarrow{\text{可逆変化}} \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad [\text{joule/K}] \tag{2.3.21}$$

エントロピーは**示量性状態量**で**加成性**があり、不可逆変化ではエントロピー必ず増加 ($dS > 0$) します (不可逆過程は熱の無駄使いが多い)。

●Maxwell の関係式

可逆過程における内部エネルギーとエントロピーの関係をみていきます。熱力学第1法則より

$$dU = dQ - PdV = TdS - PdV \tag{2.3.22}$$

U を S, V の関数 $U = U(S, V)$ とすると、その完全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \tag{2.3.23}$$

⁴エントロピーという語は、ギリシャ語の「変化・向きを表す語根 trope (τ ρ ο π ?)」に由来し、「エネルギー (energy)」と語感をそろえるためにドイツの物理学者 R.J.E Clausius が造語したとされます。

この2式の dS, dV の各係数を比較することで

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (2.3.24)$$

が得られます。また、 dU は完全微分なので (2.1.1) より次の関係式が成立します。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.3.25)$$

次に、状態量であるエンタルピー $H = U + PV$ の完全微分は

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP = TdS + VdP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \end{aligned} \quad (2.3.26)$$

これから

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (2.3.27)$$

が得られ、 dH は完全微分であることから次式が成立します。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2.3.28)$$

(2.3.25), (2.3.28) は温度、圧力、エントロピー、体積という4つの状態量の間に成り立つ関係式の一部で **Maxwell の関係式** と呼ばれます。Maxwell の関係式は次の4つの式からなり、上の式はその内の2つです (第4章で残り2つの式を導出します)。

$$\text{Maxwell の関係式} \quad \left\{ \begin{array}{l} \bigcirc \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \bigcirc \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{array} \right. \quad (2.3.29)$$

Maxwell 関係式は、物理的意味のつかみにくい $(\partial P/\partial S)_V, (\partial S/\partial V)_T$ などの量を物理的意味が明確で測定可能な量で置き換えられるというメリットがあります。例えば、(2.3.22) を T を一定にして dV で割ると

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

となります。右辺第1項はその物理的な意味がつかみにくいですが、Maxwell 関係式の第3式を使えば $(\partial S/\partial V)_T$ は $(\partial P/\partial T)_V$ であるので上式は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.3.30)$$

と表わせ、物理的意味が明瞭な式となります。この式はエネルギー方程式と呼ばれます。

• **ex.7:** ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (a: \text{分子間引力に関係する量}, b: \text{分子の大きさに比例する量})$$

を満たす1モルの気体の内部エネルギー U とエントロピー S を求めよ。

• ans.7: 上式より

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \xrightarrow[T \text{ で微分}]{V \text{ を一定にして}} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (2.3.31)$$

(2.3.11) と (2.3.30) より

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

これに定積比熱 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ と (2.3.31) を入れて

$$dU = C_V dT + \left(\frac{RT}{V-b} - P \right) dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (2.3.32)$$

$$\therefore U = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const.} \quad (C_V \text{一定とする})$$

を得ます。ファンデルワールス気体の内部エネルギーは理想気体の場合と異なり、分子間引力のエネルギー項 a/V が含まれます。また、エントロピーは

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dU + PdV) = \frac{1}{T} \left(C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV \\ \therefore S &= C_V \ln T + R \ln(V-b) + \text{const.} \quad // \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

2.3.5 気体の断熱変化

断熱変化（断熱過程）とは、外界と熱の出入りが無い $dQ=0$ の下、膨張または圧縮変化する過程をいい、熱力学第1法則より (2.3.12) で $dQ=0$ とおけば次式が成立します。

$$0 = C_V dT + PdV \quad (2.3.34)$$

理想気体が**準静的過程**によって断熱変化する場合、状態方程式 $PV = RT$ より上式から P を消去すると

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \longrightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.3.35)$$

マイヤーの関係式 $C_P - C_V = R$ を用いて上式を整理すると次式となります。

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (\gamma = C_P / C_V > 1)$$

これを積分して次式を得ます。

$$\begin{aligned} \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} &= \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constant} \\ \therefore TV^{\gamma-1} &= \text{const} \quad (\gamma > 1) \end{aligned} \quad (2.3.36)$$

これが理想気体が準静的に断熱変化するときの T と V の関係式です。

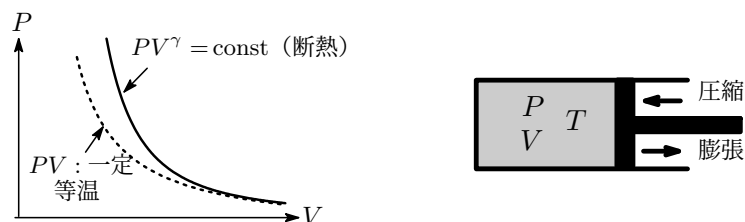


図 2.5: 断熱変化と等温変化

この式に $T = PV/R$ を入れると次式となります。

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (2.3.37)$$

この式は**ポアソンの式**と呼ばれ、 γ を**断熱係数**といい、その値は気体によって異なります。

温度 T が一定のとき、圧力 P と体積 V の間にはボイルの法則 $PV = \text{const}$ が成立し等温過程での P と V の関係は直角双曲線となるのに対し、断熱過程では $\gamma > 1$ のため、もっと急になります (図 2.5 参照)。そのため同じ気体を同じ体積だけ圧縮するとき、断熱圧縮では等温圧縮より大きな圧力が必要となります。

• **ex.8** : ファンデルワールズ気体の断熱過程の式を求めよ。

• **ans.8** : $dQ=0$ であるので $dS=dQ/T=0$ より S を一定とおけば (2.3.33) より

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln(V-b) = \text{const.} \rightarrow \ln [T(V-b)^{R/C_V}] = \text{const.}$$

これから

$$T(V-b)^{R/C_V} = \text{一定} \quad (2.3.38)$$

理想気体の断熱過程の式 (2.3.36) と非常によく似ています。

(※) 断熱過程で体積が $V_1 \rightarrow V_2$ 、温度が $T_1 \rightarrow T_2$ になったとすると (2.3.33) より

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{C_V} \frac{1}{V-b} dV \rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} \rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1-b}{V_2-b} \right)^{R/C_V} \\ \therefore \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1-b}{V_2-b} \right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

• **ex.9** : 圧力 P 、体積 V_1 で $t^\circ\text{C}$ の理想気体が断熱変化で V_2 の体積に膨張させた場合、理想気体の外にした仕事および温度変化を求めよ。

• **ans.9** 理想気体のなした仕事を W とすると $W = \int PdV$ 。理想気体の最初の状態と終わりの状態をそれぞれ (P_1, V_1, T_1) , (P_2, V_2, T_2) とし、途中の圧力・体積・温度を (P, V, T) するとポアソンの式より $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = C$: 定数。したがって、仕事 W は

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = -\frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = -\frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] < 0 \end{aligned} \quad (2.3.39)$$

$W < 0$ となるので、これは外から気体になされた仕事となります。次に温度変化は (2.3.36) より

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \equiv \alpha \quad \left[\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} \right] \quad (2.3.40)$$

$\Delta T = T_2 - T_1$ とすると

$$\Delta T = (\alpha - 1)T_1 = -T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] < 0$$

と得られ、断熱膨張では温度が下がります。 //

2.3.6 ジュール・トムソン効果 (等エンタルピー過程)

断熱壁で囲まれたシリンダーの途中に細孔性物質からなる多孔栓 C を固定し、左のピストンをゆっくり押し温度 T_1 の気体を多孔栓 C を通して定常的に流します (図 2.6 参照)。C を通過した気体は圧力

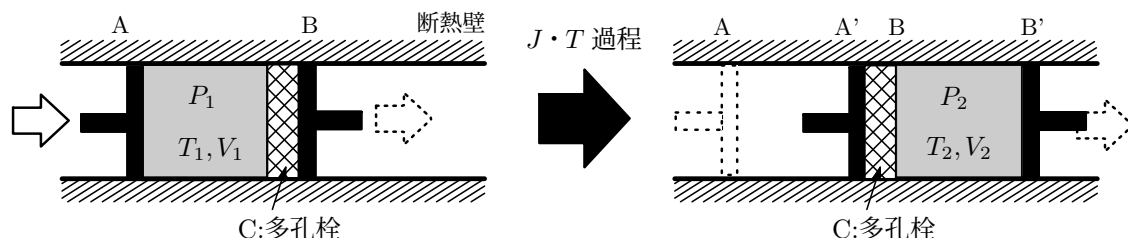


図 2.6: ジュール・トムソンの実験

$P_2 (< P_1)$ の定常流になるとともに C を通ることで少し膨張（断熱膨張）するので、C の通過前後で温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$ が生じます。このような定常流気体の変化過程、つまり C の左側で温度 T_1 、圧力 P_1 、体積 V_1 であった気体が、C の右側で温度 T_2 、圧力 P_2 、体積 V_2 に変化する過程を**ジュール・トムソン過程**または**断熱膨張過程**といいます。1 モルの気体について考えると、AA' では外部から $W_1 = -P_1 V_1$ の仕事を受け、BB' では $W_2 = P_2 V_2$ の仕事をするので、結局気体は外部から $W = W_1 + W_2$ なる仕事をされたことになります（仕事 W は外部へなす仕事を正、外部からなされる仕事を負とする）。ジュール・トムソン過程は断熱過程 $Q = 0$ であるので熱力学第1法則より内部エネルギーはこの仕事の分だけ増加し、この増加量を ΔU とすれば

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = Q - W = -(W_1 + W_2) = P_1 V_1 - P_2 V_2 \\ \therefore U_1 + P_1 V_1 &= U_2 + P_2 V_2 \end{aligned} \quad (2.3.41)$$

ここで $H_1 = U_1 + P_1 V_1$, $H_2 = U_2 + P_2 V_2$ とおけば

$$H_1 = H_2, \quad \Delta H = H_2 - H_1 = 0 \quad (2.3.42)$$

ジュール・トムソン過程はエンタルピーが保存される**等エンタルピー過程**であることがわかります。

トムソンとジュールは共同で気体膨張の際に温度が低下する現象を調べ次の結果を得ています。

$$\text{空気: } \Delta T / \Delta P = 0.26^\circ\text{C/気圧} \quad (\Delta T = T_2 - T_1, \Delta P = P_2 - P_1)$$

$$\text{CO}_2: \Delta T / \Delta P = 1.15^\circ\text{C/気圧}$$

その後、 H_2 , He を除く多くの気体はジュール・トムソン過程で $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ と温度が下がることが確認され、このような気体の定常流における温度変化を**ジュール・トムソン効果**と呼んでいます。なお、理想気体ではこのような温度変化はありません（後述）。

※**補足**：ジュール・トムソン過程は断熱変化過程なので $dQ = 0$ とおくので、ついつい $dS = dQ/T = 0$ とやりそうですが、エントロピーの定義 $dS = dQ/T$ の等号はあくまで**可逆過程**で成立することに注意ください。(2.3.26) よりエンタルピー H 一定 ($dH = 0$) とするとエントロピーの変化 dS は

$$dH = TdS + VdP \xrightarrow[H=0]{H\text{一定}} dS = -\frac{V}{T}dP (> 0)$$

となり、いま $V \uparrow$, $P \downarrow$ で $dP < 0$ (2.3.5 節の「気体の断熱変化」とは状況が違うことに注意!)。したがって $dS > 0$ で エントロピーは増加 します。ジュール・トムソン過程は、系が平衡状態を保ちながら準静的に変化するのではなく、急激に圧力が変化する**不可逆過程**で、 $dS = 0$ ではなくエントロピーは増加します。

・ジュール・トムソン係数

状態関数エンタルピー H を T, P の関数 $H = H(T, P)$ としてその完全微分をとれば

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.3.43)$$

等エンタルピー変化では $dH=0$ であるので、上式から

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT &= - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\ \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H &= - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (2.3.44)$$

を得ます。ここで

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad \left[\mu_J = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \quad (2.3.45)$$

とおけば、 μ_J は圧力を少し変えたときの温度変化を表し、 μ_J を**ジュール・トムソン係数**と呼ばれ、 $\mu_J > 0$ の場合を**正のジュール・トムソン効果**、 $\mu_J < 0$ の場合を**負のジュール・トムソン効果**といいます。

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_J > 0: \text{断熱膨張・圧力低下で温度が下がる (冷却)} \\ \mu_J < 0: \text{断熱膨張・圧力低下で温度が上がる (加熱)} \\ \mu_J = 0: \text{この時の温度を「逆転温度」という。気体が逆転温度より高ければ、膨張は加熱を引き起こし、低ければ冷却を引き起こす。} \end{array} \right.$$

(1) **理想気体とジュール・トムソン効果**：1モルの理想気体は $H = U + PV = U + RT$ とおけるので、 H を T を一定のもと P で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$$

理想気体の内部エネルギー U は T のみの関数で P には関係しないので $(\partial U / \partial P)_T = 0$ 。したがって、理想気体ではジュール・トムソン過程で温度変化はありません。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0 \quad (\text{理想気体}) \quad (2.3.46)$$

(2) **実在気体とジュール・トムソン効果**：ジュール・トムソン係数は

$$\begin{aligned} \mu_J &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \\ &= - \frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial (U + PV)}{\partial P} \right]_T = - \frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P} \right)_T \right] \\ &= - \frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P} \right)_T \right] \end{aligned} \quad (2.3.47)$$

実在の気体では $(\partial U / \partial V) > 0$, $(\partial V / \partial P) < 0$ であるので右辺第1項は常に負の値となりますが、第2項の $[\partial (PV) / \partial P]_T$ は複雑な値をとるので、 μ_J はその時の温度、圧力によって正負いずれにもなり得ます (図 2.7・左参照)。 $\mu_J < 0$ となれば断熱膨張により温度が上がり、 $\mu_J > 0$ となれば温度が下がります。さらに、 $\mu_J = 0$ となることもあり、このときは、気体の膨張によって温度変化は生じません。この時の温度は上昇と下降が入れ替わる温度という意味で**逆転温度**と呼ばれ

ます。例えば二酸化炭素 (CO_2) の逆転温度 (正確には臨界温度) は約 31°C で、 31°C 以上の温度では、 CO_2 は圧力をいくら上げても液化しませんが、 31°C 以下の温度では、 CO_2 を圧縮して液体にすることができます。また水素 H_2 の逆転温度は約 -80°C で、通常的环境下 (逆転温度以上) 取り扱う場合、水素を減圧すると温度が上昇します。

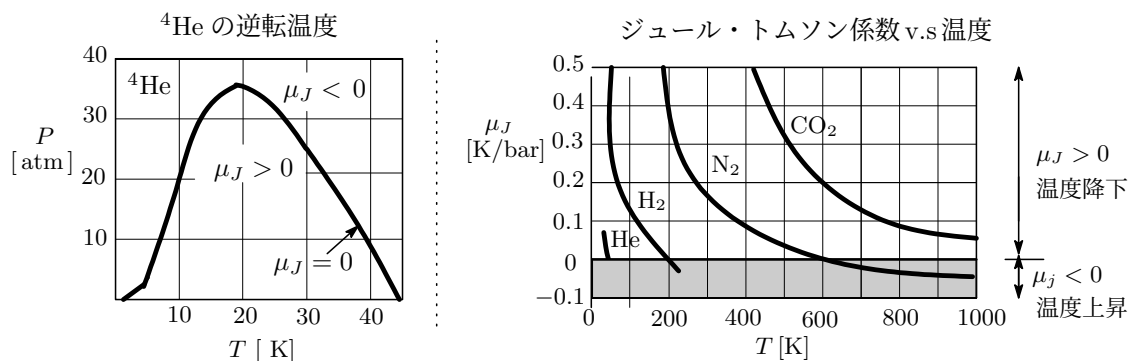


図 2.7: He の逆転曲線 (<http://accwww2.kek.jp/oho/oho08/>)

・ファンデルワールズ気体のジュール・トムソン係数

実在気体にファンデルワールズ状態方程式 (1 モル)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2.3.48)$$

を適用し、ジュール・トムソン係数を求めます。 a は分子間引力に関係し、 b は分子の大きさに比例する量でファンデルワールズ定数と呼ばれ、主な気体の値を下表に示します。

表 2.2: 主な気体のファンデルワールズ定数

	$a [\text{atm} \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^2]$	$b [\text{cm}^3/\text{mol}]$
He	0.0341×10^6	23.7
H_2	0.244×10^6	26.6
N_2	1.349×10^6	39.1
CO_2	3.59×10^6	42.7

出典：藤代亮一訳「ムーア物理化学・上」, 東京化学同人, 2002

さて, (2.3.26) より

$$dH = TdS + VdP \quad (2.3.49)$$

これを P で偏微分し, (2.3.25) の関係式を用いれば

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

したがってジュール・トムソン係数は次式で与えられます。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (2.3.50)$$

ファンデルワールズ方程式を展開して

$$PV + \frac{a}{V} - bP - \frac{ab}{V^2} = RT \longrightarrow V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV} + b + \frac{abP}{P^2V^2}$$

ここで近似的に $PV \doteq RT$ とおくと

$$V \doteq \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abP}{R^2T^2} \quad (2.3.51)$$

と書け、これから

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - \frac{2abP}{R^2T^2} \quad (2.3.52)$$

が得られます。また、(2.3.51) より

$$\frac{RT}{P} \doteq V + \frac{a}{RT} - b - \frac{abP}{R^2T^2}$$

であるので、これを (2.3.52) に代入して整理すれば

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V &= \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2} \\ \therefore \mu_J &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2} \right) \end{aligned} \quad (2.3.53)$$

を得ます。圧力 P が極めて低いとき（理想気体近似）、右辺第3項は無視できるので

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \doteq \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (2.3.54)$$

とおけます。表 2.2 にみるように、普通の気体では定数 a は b に比べてかなり大きいので $\mu_J > 0$ となり、圧力降下・体積膨張で温度は下がります（冷却）。分子量の小さい気体では a は小さい値で $\mu_J < 0$ となり、圧力降下・体積膨張で温度は上がります（加熱）。しかし、非常に低温では $2a/RT > b$ となり、温度降下が起こります。このように、同一の気体についてもその時の状態によりジュール・トムソン効果は「正」のときも「負」のときもあります（図 2.7・右参照）。

C. 逆転温度： (2.3.53) で $\mu_J = 0$ となる温度を T_i とすると

$$\frac{2a}{RT_i} - b - \frac{3abP}{R^2T_i^2} = 0 \rightarrow T_i^2 - \frac{2a}{bR}T_i + \frac{3aP}{R^2} = 0$$

一定圧力 P について T_i は次の2根をもち、逆転温度の上限と下限になります。

$$T_i = \frac{a}{bR} \left(1 \pm \sqrt{1 - (3b^2/a)P} \right)$$

圧力 P が極めて低いときは $P \approx 0$ において逆転温度は

$$T_i = \frac{2a}{bR} \quad (2.3.55)$$

と得られます。理想気体では $PV = RT$ より $P(\partial V/\partial T)_P = R$, $T(\partial V/\partial T)_P = RT/P = V$ となり、これを (2.3.50) に代入すると $\mu_J = 0$ となり、すでに述べたようにどんな場合でも温度変化はありません。

表 2.3: 主な気体の逆転温度

逆転温度	He	H ₂	N ₂	O ₂
T_i [K] 1atm	40	202	623	761

窒素 (N₂) の逆転温度は約 350°C、酸素 (O₂) の逆転温度は約 488°C と相当高い温度なので、常温の作業下では減圧に伴って温度は低下します。一方、水素 (H₂) の逆転温度は約 -80°C と低いので常温で減圧すると温度が上昇します。

- **ex.10：** 空気は海面から圧の低い上方へ上昇すれば、空気は熱の不良導体であるのでほとんど熱の出入りは起こらず断熱膨張し温度は下がる。高さ h と温度 T の関係を与える式を求めよ。
- **ans.10** 単位断面積の空気の柱を考え、海面から高さ h のところに下面をもつ高さ dh の薄い空気層に注目します。 P を下面の圧力とすると上面の圧力は $P + dP$ で、 dP はこの薄層に含まれる空気の重さによる圧力

の変化で、高さが増すと減少します。空気の密度を ρ 、重力加速度を g とすれば dP は次式で与えられます

$$dP = -\rho g dh$$

いま、空気は理想気体とすると、分子量 M の気体の密度は状態方程式より $\rho = MP/RT$ で与えられるので、上式は

$$dP = -\frac{gM}{R} \frac{P}{T} dh \quad (2.3.56)$$

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ とポアソンの式 $PV^\gamma = \text{const.}$ を結びつけると、 nR は一定なので定数項 C の中にまとめると

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = C \quad (\text{一定})$$

が得られます。この対数をとって P で微分すると

$$\gamma \ln T - (\gamma - 1) \ln P = C'$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{P} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{R} \frac{dh}{T}$$

これを整理して

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{R}$$

を得ます。空気の断熱係数を $\gamma = 1.4$ 、分子量 $M = 0.029 \text{ kg/mol}$ 、 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ 、 $R = 8.314 \text{ joule/mol}\cdot\text{K}$ を上式に入れると

$$\frac{dT}{dh} = -9.8 \times 10^{-3} \text{ [K/m]}$$

実際の気温の観測値は標高が 1km 上がるごとに平均約 6.5°C 下がるとされるので、上の結果はこれより温度の下がりの方が大きいですが、この差の要因として、断熱膨張で空気の温度は下がって水蒸気は凝縮し潜熱を発生しますが、この効果を無視したことにあります。 //

第3章 熱力学第2法則

3.1 熱力学第1法則と第2法則の違い

熱力学第1法則は自然に起こる「**不可逆変化**」（例えばコーヒーにミルクを垂らすと直後の一瞬はその境界が明確に分かれるが、時間の経過とともに自然に混ざり合い、元の垂らした瞬間の状態に戻ることはない）であろうが、理想的な「**可逆変化**」であろうが、変化が起こってある種のエネルギーが他の種類のエネルギーに転換する場合に、単にその エネルギーが保存される ということを述べるだけで、可逆・不可逆変化に関係なく成立します。つまり、可逆変化と不可逆変化とは質的にどのように異なるかということに関しては第1法則はなにも主張しません。それに対し、熱力学第2法則は自然に起こる熱現象の変化の方向を指し示す法則ということになります。

3.2 熱力学第2法則

熱力学第2法則は自然に起こる現象の変化（不可逆変化）の向きを規定する最も基本的な経験法則で、不可逆変化が起こるとその変化に関係する外界を含む系全体のエントロピーは増大するという、「**エントロピー増大の原理**」が有名ですが、第2法則にはいろいろな言い表し方があり、その主なものを以下に上げておきます。表現は異なりますが、その内容はすべて同じことを言っています。

- **Maxwell の原理**：熱は高温物体から低温物体へ移るのでなければ、仕事に変えることはできない。
- **Thomson の原理**：一つの熱源から熱をもらい、外部に対して仕事をするサイクルを繰り返す熱機関を作ることはいできない（第2種永久機関は実現不可能）。
- **Clausius の原理**：外部に何の変化も残さず熱を低温から高温に移すような装置を作ることはいできない。
- **Kelvin の原理**：熱が仕事に変わる現象は不可逆的である。仕事はすべて熱に変えられるが、逆に熱をすべて仕事に変え、それ自身は元の状態の戻り、外界に何の影響も残さないような機関を作ることはいできない。
- **Ostwald の原理**：一つの熱源から熱を受け取ってそっくりそのまま仕事に変え、働き続ける熱機関は不可能である。
- **Plank の原理**：摩擦により熱が発生する現象は不可逆変化である。

3.2.1 第2種永久機関と熱力学第2法則

第1種永久機関は、外から何もエネルギーの供給を受けないで永久に仕事をする機関のことでしたが、これは熱力学第1法則のエネルギー保存則に反するというので、このような機関の存在は否定されました（2.3.1 節参照）。

それでは一つの熱源から熱を受け取り、これをそっくりそのまま100%仕事に変え、他に何の変化も残さないで周期的に働く機関（図 3.1・A 参照）、いわゆる**第2種永久機関**は存在し得るでしょうか。この機関は第1法則のエネルギー保存則には反しません。しかし、このような永久機関は作れないというのが熱力学第2法則のトムソンの原理です。図 3.1・B の実用機関では、高熱源から Q_1 なる熱をもらい、低熱源へその一部の Q_2 なる熱を与え、その差 $Q_1 - Q_2$ に相当する仕事を外へします。仮に、低熱源に移った熱 Q_2 が自ずから高熱源へ戻ることができるのなら、高熱源は差し引き $Q_1 - Q_2$ なる熱

を失い、これが全部仕事 W に変わったことになり、他に何の変化も残らない。これは第2種永久機関にほかならず、残念ながら不可能です（クラウジウスの原理に反する）。熱機関においては、受け取ったエネルギーのすべてを仕事に変えることはできません（サイクリックに動かない）。

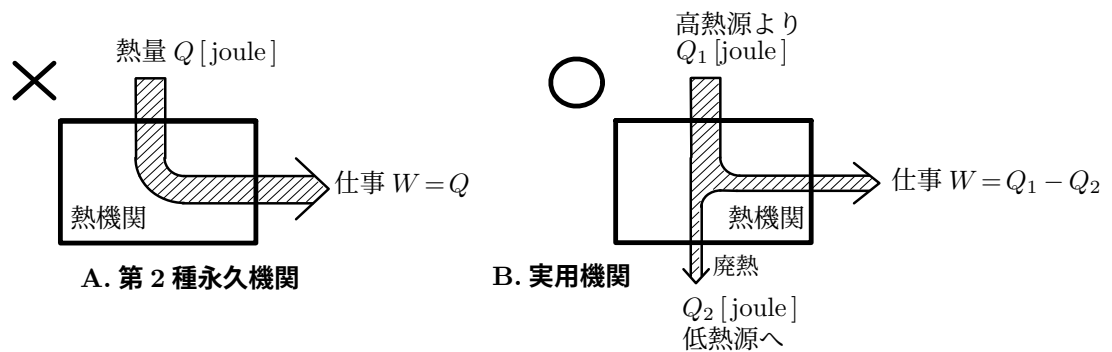


図 3.1: 第2種永久機関と実用機関

3.3 カルノーサイクル（可逆サイクル）

3.3.1 熱機関と作業物質

一つの系がある状態より出発して、連続的に状態変化をしたあとの再び元の状態に戻るような一連のプロセスを**循環過程**あるいは**サイクル**と呼んでいます。そして、プロセスが可逆的に行われる場合を**可逆サイクル**、一部でも不可逆過程を含むときはそのサイクルは**不可逆サイクル**と呼んでいます。なお、熱機関とか作業物質というワードをこれからしばしば使いますので、ここで改めて説明しておきます。

- **熱機関 (Heat engine)**：サイクルを繰り返すことにより熱エネルギーを力学的エネルギー（仕事）に変える装置。蒸気機関、内燃エンジン等。熱機関を働かせるには高熱源、低熱源、作業物質の3要素が必要。
- **作業物質 (Working substance)**：熱機関あるいはサイクルにおいて、高熱源から熱をもらい、もらった熱の一部を仕事に変え、残りの熱を低熱源に放出する、その中だちとなる物質。

3.3.2 サイクルと熱機関

1つの系が状態 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ と一つの閉じた**等温サイクル**で、可逆サイクルである場合を考えます。状態 $1 \rightarrow 2$ の過程で系は外から Q_1 の熱量を吸収して外に W_1 の仕事をおこない、 $2 \rightarrow 1$ の過程では外から W_2 の仕事を受けて Q_2 なる熱量を外に放出したとします（図 3.2 参照）。1サイクルで系が外から得た正味の熱量は $\Delta Q = Q_1 - Q_2$ 、外へした正味の仕事は $\Delta W = W_1 - W_2$ 、1サイクル完了後は系の内部エネルギーの増減はないので $\Delta U = 0$ 。したがって、第1法則より $\Delta Q = \Delta W$ が成立します。ここでもし、系が外へ正味の仕事を残したとするなら $\Delta W > 0$

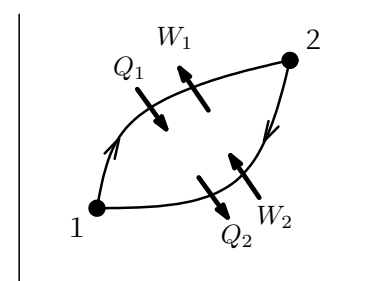


図 3.2: 等温サイクル

で $\Delta Q > 0$ となり、これは等温過程で系に入った正味の熱量はそのまま全部が外界への仕事に変わり、他に何の変化も残さず系は完全に元の状態に戻るようになりますが、これは明らかに熱力学第2法則に反するので、等温サイクルでは $\Delta W \leq 0$ でなければなりません。次に $\Delta W < 0$ を仮定すると、可逆サイクルであるのでプロセスを全く逆に行なうことができ、その場合は $\Delta W > 0$ となり、やはり上の結論に反します。したがって、可逆等温サイクルに関する限り $\Delta W = 0$ でなければならないという結

論になります¹。それでは不可逆サイクルの場合はどうかというと、不可逆サイクルでは摩擦熱など回収不能な熱が必ず発生するので、正味の仕事を $\Delta W'$ とすれば $\Delta W' < \Delta W$ となります。いま $\Delta W < 0$ であるので $\Delta W' < 0$ となります。以上のことをまとめると

$$\begin{cases} \text{可逆サイクルでは} & \Delta W = 0 & \therefore W_1 = W_2 \\ \text{不可逆サイクルでは} & \Delta W < 0 & \therefore W_1 < W_2 \end{cases} \quad (3.3.1)$$

concl. → **等温サイクルでは外へ正味の仕事をとりだすことはできない。**

3.3.3 熱機関の効率

サイクルにおいて高熱源から取り入れた熱量を Q_1 [joule]、外部への仕事を W [joule] とし、低熱源への放出熱量（廃熱）を Q_2 [joule] とします。吸収した熱量 Q_1 を全部外部への仕事に変えることができれば効率 100% の熱機関となるわけですが、現実には Q_1 の一部を低熱源へ Q_2 として与えなければならず、この差の熱量が仕事に変わるわけなので²

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (3.3.2)$$

となります。熱機関の効率 η (→ 1.4 節「熱と仕事の関係」を参照) はしたがって

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.3.3)$$

と表せます。

3.3.4 カルノーサイクル

カルノーサイクルとは、仏の物理学者カルノー³が 1824 年に考えた**最大の熱効率を生み出す熱機関サイクル**のことです。高温熱源から受けとった熱の一部を仕事に変え、残りを低温熱源へ捨てる理想的な熱機関サイクルで、等温変化と断熱変化とが交互に起こる次の 4 つの過程からなります。熱源の熱容量は十分大きく多少の熱の出入りでその温度は変わらないものします。なお、理想的といった意味はすべて**可逆過程**からなるということです (図 3.3 参照)。

- (1) **等温膨張 (A→B)**：高熱源に接し、状態 A なる作業物質の温度 T_1 を一定に保ちながら可逆的（準静的）に膨張させて外部へ仕事をさせる。
- (2) **断熱膨張 (B→C)**：外から熱を与えず、断熱的可逆的に膨張させる。外部へ仕事する分だけ内部エネルギーが消費され、気体の断熱膨張により温度は T_1 から低熱源の温度 T_2 まで下がる。
- (3) **等温圧縮 (C→D)**：低熱源に接し、温度 T_2 を一定に保ちながら可逆的に圧縮させる。このとき発生する熱 Q_2 は低熱源へ放出させる ($Q_1 > Q_2$)。
- (4) **断熱圧縮 (D→A)**：断熱的、可逆的に圧縮し、温度 T_2 を T_1 まで上げる。これで作業物質は全く元の状態 A に戻る。

カルノーサイクルは高熱源から熱を吸収し (1), (2) の過程で外に仕事をし、(3), (4) の過程で低熱源へ熱を捨て外から仕事をされます。この仕事の差が 1 サイクルで外へなす正味の仕事 W で、図 3.3 の ABCDA に囲まれた斜線部面積にあたります。

¹等温過程とごっちゃにしないように。サイクルでは状態は元に戻る。

²熱量の単位は仕事の単位 [joule] にとる。

³Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796-1832。数学・応用力学者を父にもつカルノーは 36 歳の若さでコレラのために急死。

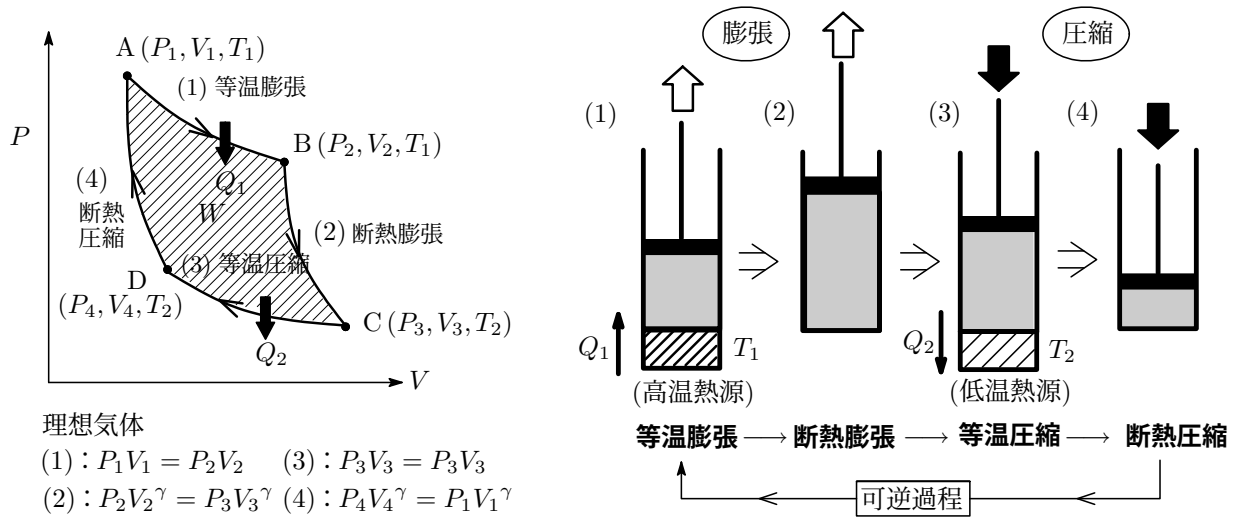


図 3.3: カルノーサイクル

・カルノーサイクルの熱効率

作業物質として理想気体を用いた場合のカルノーサイクルの効率を求めます。

(1)～(4)の各過程における仕事 $W_{AB}, \dots, W_{DA}$ を求めると

(1) **等温膨張**: 高温熱源から流入される熱量 Q_1 により等温膨張。外へする仕事 W_{AB} は

$$W_{AB} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 (> 0) \quad (3.3.4)$$

(2) **断熱膨張**: 外と熱のやり取りのない断熱膨張, 温度は $T_1 \rightarrow T_2$ へ降下。外へする仕事 W_{BC} は

$$W_{BC} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) (> 0) \quad (3.3.5)$$

(3) **等温圧縮**: 圧縮による発生熱量 Q_2 を低温熱源へ放出する。外からなされる仕事 W_{CD} は

$$W_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2 (< 0) \quad (3.3.6)$$

(4) **断熱圧縮**: 外と熱のやり取りはなく圧縮, 温度は $T_2 \rightarrow T_1$ へ昇温。外からなされる仕事 W_{DA} は

$$W_{DA} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) (< 0) \quad (3.3.7)$$

1 サイクル終了時点で熱機関のなした仕事はこれらの和であるので

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = (Q_1 - Q_2) \quad (3.3.8)$$

この式をもう少し整理します。(1), (3)の等温過程では理想気体の状態方程式 $PV = \text{一定}$ より

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}, \quad \frac{P_3}{P_4} = \frac{V_4}{V_3}$$

が成立し, (2), (4)の断熱過程では

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma, \quad P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \longrightarrow \therefore \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{P_3}{P_4} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma$$

が成立することから, 各状態での体積の関係式として

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

を得ます。この関係式を使えば (3.3.8) の正味の仕事 W は

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_3}{V_4} = (Q_1 - Q_2) \quad (3.3.9)$$

と表せます。

さて、高温熱源から吸収した熱量は Q_1 で、そのうち外への仕事に変じた正味の熱量は $Q_1 - Q_2$ ですら、熱効率 η は

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.3.10)$$

と得られます。これは「カルノーサイクルの熱効率は高温・低温両熱源の温度によって決まる」という大変重要な結論を表しています。この結論は下記の「カルノーの定理」として知られています。

<カルノーの定理>

- 1) 熱機関の最大効率 $\eta_{\max}$ は作業物質にはよらず高、低熱源の2つの温度のみで決定される。
- 2) 不可逆機関の効率 η_i は可逆機関の効率 η_r より常に小さい。 ($\eta_i < \eta_r$)

カルノーの定理は作業物質に関係なくすべての可逆サイクルについて成立します。これが「両熱源に温度差がなければ熱を仕事に変えることはできない」熱力学第2法則からの結論で、仮に摩擦損失の全くない理想的な熱機関であっても、その効率は最大で $\eta = 1 - (T_2/T_1)$ しかないことになります⁴。

カルノーの熱機関は熱効率の面からしてもっと理想的な熱機関ですが、残念ながら実用面からいえばその価値はほとんどありません（ $\therefore$ 可逆プロセスの速度は極めて遅くほとんど無限の時間を要す）。しかし、カルノーのアイデアは当時低迷していた熱力学の理論的研究に激震を与え、これを契機に理論体系が大きく進歩・整備されていったことは歴史の示すとおりです。

さて、(3.3.10) より次の重要な関係式が得られます。

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \therefore \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.3.11)$$

系の受けとる熱量を正、外部へ与える熱量を負と約束すれば、カルノーサイクル・1サイクル後の換算熱量 Q/T の和は0となります。可逆変化における換算熱量 Q/T はエントロピーといいました。1サイクルにおけるエントロピーの変化を ΔS とおけば上式より

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.3.12)$$

が成立します。この関係式はカルノーサイクルをはじめとするすべての可逆サイクルで成立し（2.3.4節参照）、(3.3.12) の積分を可逆サイクルに対する**クラウジウスの積分**と呼んでいます。

※蛇足の余談－逆カルノーサイクル：逆カルノーサイクルはカルノーサイクルを逆に運転したもので、外へ仕事をする代わりに外から仕事をもらって、等温膨張する際に低温熱源から熱を受け取り、等温圧縮する際に高温熱源へ熱を放出することができます（熱を低温から高温へ輸送！）。低温側の吸熱作用を利用すれば冷凍機（Refrigerator）に、高温側の放熱作用を利用すればヒートポンプ（Heat pump）となり、逆カルノーサイクルは外から与える仕事を消費電力として冷凍機やヒートポンプ機などの理想モデルといわれます。

冷・暖房機としての性能は以下に示す成績係数（COP: Coefficient of performance）で表されます。

$$\begin{aligned} \text{冷凍機（低温熱源から吸収した熱の大きさ）: } \text{COP}_R &= \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \\ \text{暖房機（高温熱源に与えた熱の大きさ）: } \text{COP}_H &= \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \end{aligned}$$

JRAIA(日本冷凍空調工業会) では、空調機の冷房能力として「外気温が 35°C で室内温度を 27°C に保つ時の能力」を示すとしており、逆カルノーサイクルによる理想的な成績係数は

⁴ $\eta > 1$ となるには $T_2 < 0$ でなければならず、これは低熱源が絶対温度以下でなりません。

$$(\text{COP})_R = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273.2 + 27}{35 - 27} \doteq 37.5$$

これは1kWの消費電力で37.5kWの冷房能力が原理的には可能ということになります。また、ヒートポンプ型暖房機では、「室内温度を20°C、室外温度が7°Cの時の暖房標準能力」を示すとしていて、逆カルノーによる理想的な成績係数は

$$(\text{COP})_H = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{273.2 + 20}{20 - 7} \doteq 22.6$$

となり、1kWの消費電力で22.6kWの暖房能力が原理的には可能ということになります。実際に市販されている冷暖房機器の動作は不可逆プロセスなので理想の能力値には遠く及びませんが、カタログ値の一例を紹介すれば、425Wの消費電力で冷暖房能力2.2~2.5kW(6~8畳)、 $\text{COP} \approx 5.2 \sim 5.9$ といったところです。($[W] = [\text{joule}] \cdot [\text{s}]^{-1}$) //

3.3.5 不可逆機関の効率

不可逆サイクル(不可逆機関)は、仕事に伴い回収不能な摩擦熱などを発生するので熱効率は当然可逆サイクル(可逆機関)のそれより小さくなります。詳しくみていきましょう。ポイントは可逆機関Aと不可逆機関Bを一つにドッキングした全体としての不可逆機関を考え、その熱効率 η_i を調べるところにあります。

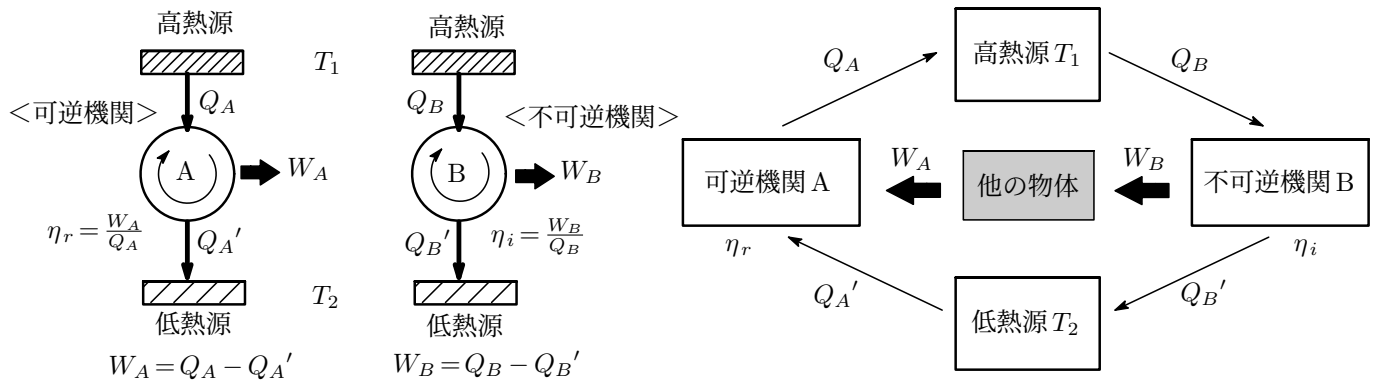


図 3.4: 熱機関の効率

可逆機関A、不可逆機関Bの動作は次の通りです。可逆機関Aは高熱源(T_1)から Q_A の熱量をもらい、低熱源側(T_2)へ $Q_{A'}$ の熱を放出し、1サイクル後に正味の仕事 W_A を外にします。

$$W_A = Q_A - Q_{A'}, \quad \eta_r = \frac{W_A}{Q_A} \quad (3.3.13)$$

不可逆機関Bは高熱源(T_1)から Q_B の熱量をもらい、低熱源(T_2)へ $Q_{B'}$ の熱を放出し、1サイクル後に外に W_B の仕事を行います。

$$W_B = Q_B - Q_{B'}, \quad \eta_i = \frac{W_B}{Q_B} \quad (3.3.14)$$

さて、熱機関Aの可逆サイクルを逆サイクルに動くようにし、Bの非可逆サイクルと組み合わせた一つの不可逆熱機関を考えます(図3.4・右参照)。ここでこの不可逆機関の熱効率 η_i は可逆機関の熱効率 η_r より大きい($\eta_r < \eta_i$)と仮定するとどうなるでしょうか。なお、 $Q_A = Q_B$ となるように作業物質の量を調整しておきます。そうすると仮定から次のことが導かれます。

$$\frac{W_A}{Q_A} < \frac{W_B}{Q_B} \xrightarrow{Q_A=Q_B} W_A < W_B, \quad \therefore W_B - W_A > 0 \quad (3.3.15)$$

$$W_B - W_A = (Q_B - Q_{B'}) - (Q_A - Q_{A'}) = Q_{A'} - Q_{B'} > 0$$

すなわち、低熱源側から $Q_{A'} - Q_{B'}$ の熱を受け取りそれを全部 $W_B - W_A$ の仕事に変えたことを表し

ますが、このことは熱力学第2法則の Clausius の原理に反することになります。したがって、 $\eta_r < \eta_i$ の仮定は成立しません。また、 $W_A = W_B$ となるように調整した場合どうなるかを調べると、(3.3.15) より $1/Q_A < 1/Q_B \rightarrow Q_A > Q_B$ となり、これから

$$Q_A - Q_A' = Q_B - Q_B' \rightarrow Q_A - Q_B = Q_A' - Q_B' > 0, \quad \therefore Q_A' > Q_B' \quad (3.3.16)$$

この結果も前と同様第2法則に反します。以上のことから、**不可逆機関の熱効率は可逆機関のそれより常に小さく**、 $\eta_i < \eta_r$ が成立します。

なお、 B も可逆機関としてその効率を η_r' とすると、上の議論と同様な推論により $\eta_r \not< \eta_r'$ 、 $\eta_r \not> \eta_r'$ となり、結局 $\eta_r = \eta_r'$ でなければならず、**すべての可逆機関の効率は相等しい**ことになります。

3.3.6 最大仕事と有効エネルギー

熱力学系が外界に対してする仕事量には上で見てきたように上限があり、その仕事を**最大仕事**といいます。いま、系が状態 A から状態 B に至るに際し、図 3.5・左に示す不可逆過程と可逆過程の2通りがあるとします。不可逆的に A から B に至り、続いて可逆的に B から A に戻って1サイクルが完結する不可逆サイクルを考えます⁵。

$$A \rightarrow B \rightarrow A \xrightarrow{\text{不可逆サイクル}} \begin{cases} A \rightarrow B \text{ (不可逆過程)} : \text{外へ } W_i \text{ の仕事をする} \\ B \rightarrow A \text{ (可逆過程)} : \text{外から } W_r \text{ の仕事をされる} \end{cases}$$

1 サイクル完了後、外への正味の仕事は

$$\Delta W = W_i - W_r \quad (3.3.17)$$

仕事等温で行われるとすれば、非可逆サイクルであるので (3.3.1) より $\Delta W < 0$ でなければならず

$$\Delta W = W_i - W_r < 0, \quad \therefore W_i < W_r \quad (3.3.18)$$

つまり、不可逆的な仕事 W_i は可逆的な仕事 W_r より常に小さくなります。

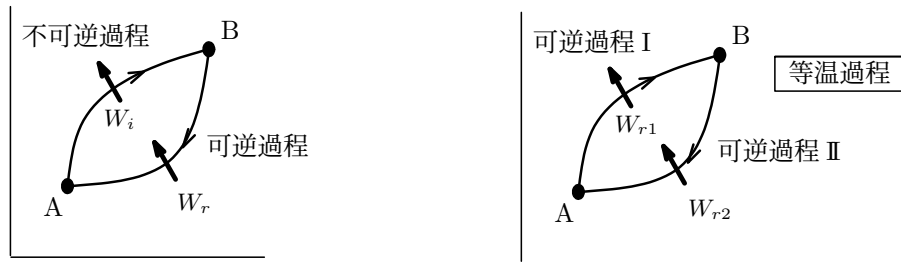


図 3.5: 最大仕事

次に、 A から B に至る2つの等温可逆過程 I, II を考え、その各過程で外へなす仕事を W_{r1} , W_{r2} とします。いま、サイクル $A \rightarrow B \rightarrow A$ を考え、このサイクルを完結させるとこれは可逆サイクルであるので外になす仕事 ΔW は0で

$$\Delta W = W_{r1} - W_{r2} = 0, \quad \therefore W_{r1} = W_{r2}$$

が成立します。したがって、 A から B に至るいくつかの**可逆プロセス**がある場合、その時する仕事量はどの道筋を通っても相等しく、しかもそれは A から B へ移るすべてのプロセスのうち最大となります。 W_r はそれ以上の仕事は取りだせないという意味で**最大仕事** (Maximum work) と呼ばれます。

いま、一つのサイクルにおいて高熱源の温度を T_1 、低熱源の温度を T_2 、系が T_1 で吸収する熱量を

⁵ W_i, W_r の添字 i, r は irreversible, reversible の意味。

Q [joule] とすると最大仕事 W_r は次式で表わされ

$$W_r = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) \quad (3.3.19)$$

ここで

$$F = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.3.20)$$

とおいた F を **有効エネルギー** あるいは **自由エネルギー** と呼ばれます。なお, “ 有効 ” という意味は, 熱エネルギー Q のうち仕事に寄与しない無効なエネルギー $Q(T_2/T_1)$ を差し引いた, 仕事に変換しうる最大のエネルギー という意味です。

• **ex.11** : 0°C と 100°C との熱源で働く可逆機関の効率を求めよ。

• **ans.11** : 温度は絶対温度に換算しておきます。求める熱効率は

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(100 + 273) - (0 + 273)}{100 + 273} = 0.268$$

• **ex.12** : 蒸気機関が 140°C と 30°C の間で働いている。1000 [joule] の仕事が行なわれるために高熱源からもらうべき最小の熱量はどれだけか。

• **ans.12** : 高熱源から吸収した熱量を Q_1 [joule], 低熱源へ放出した熱量を Q_2 [joule] とすると, 仕事 W は

$$W = Q_1 - Q_2 = 1000 \text{ [joule]}$$

熱効率は

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{110}{140 + 273} = 0.27 \quad \therefore Q_1 - Q_2 = 1000 = 0.27 Q_2$$

したがって高熱源からもらうべき最小の熱量 Q_2 は

$$Q_1 = \frac{1000}{0.27} = 3703 \text{ [joule]}$$

• **ex.13** : 室温が 30°C のとき, 冷蔵庫の中を 5°C に保つために, 冷蔵庫から取り去る熱量は毎秒何 joule か。ただし, 冷却は逆カルノーサイクルによって行われるものとし, 消費電力を 200W とする。

• **ans.13** : 冷蔵庫の成績係数は

$$\text{COP}_R = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{200} = \frac{273.12 + 5}{30 - 5} = 11.12, \quad \therefore Q_2 = 2224 \text{ joule} \quad ([W] = [\text{joule/s}]) \quad //$$

3.4 エントロピー

3.4.1 可逆過程とエントロピー

一つの系が絶対温度 T の**可逆過程**で dQ なる熱を吸収したとき, 換算熱量 dQ/T は**状態量**としての性質を持ち, これを**エントロピー**といたしました (2.3.4 節参照)。

$$\text{エントロピー:} \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{可逆過程}) \quad (3.4.1)$$

エントロピーはその状態に至る経路に関係なく状態ごとに決まった値をもち, **示量性で加成性**があります。いま, 系が状態 A から任意の経路を経て状態 B に至ったとし, この経路が可逆変化であれば, エントロピーの変化量 ΔS は上式の積分より

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad [\text{joule/K}] \text{ or } [\text{cal/K}] \quad (3.4.2)$$

と求められます。可逆サイクルでは1サイクル完了後元の状態に戻っているのでエントロピーの増減変化はなく

$$\text{可逆サイクル： } \Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.4.3)$$

この積分は**クラウジウスの積分**と呼ばれます。

状態Aから状態Bに断熱・可逆変化した場合、 $dQ = 0$ とおけば(3.4.2)より $\Delta S = 0$ で、エントロピーの増減はありません。このことから、**断熱可逆変化は等エントロピー変化**と呼ばれます。具体的に1モルの理想気体で見ておきましょう。温度、体積が dT, dV と微小変化した時のエントロピーの微小変化 dS は(2.3.12)より

$$\begin{aligned} dQ &= C_V dT + PdV = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \\ \therefore dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

この式を使って、始状態 $A(T_0, V_0)$ から可逆的に終状態 $B(T, V)$ に達した場合のエントロピーの変化 ΔS を求めます。なお、定積比熱 C_V はいま考えている温度範囲で一定としておきます。エントロピーは状態量なので $A \rightarrow B$ に至る経路は任意。そこで図3.6に示すI $\rightarrow$ IIという等温・等積経路をとると上の積分は T と V で個別に積分でき、 ΔS は

$$\begin{aligned} \int_{S_0}^S dS &= S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + R \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \\ \therefore \Delta S &= C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

と求められます。可逆的断熱膨張であるので(2.3.36)で得た関係式

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T V^{\gamma-1}, \quad \therefore \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

を上式に入れて整理すると

$$\Delta S = (\gamma - 1) C_V \ln \frac{V_0}{V} - R \ln \frac{V_0}{V} = \{(\gamma - 1) C_V - R\} \ln \frac{V_0}{V}$$

となり、これにマイヤーの関係式 $C_P - C_V = R$ と $\gamma = C_P / C_V$ を入れると

$$\Delta S = 0 \quad (\dots \text{断熱可逆変化：エントロピーの増減なし})$$

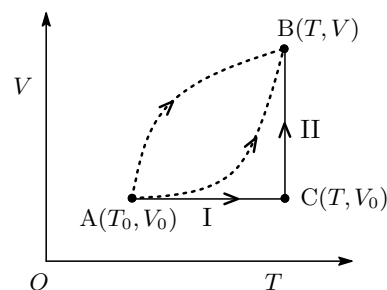


図 3.6:

3.4.2 不可逆過程とエントロピー

不可逆過程において積分 $\int \frac{dQ}{T}$ の実行は現実的には不可能です。というのは、系は時々刻々変化の過程で常に非平衡状態にあり、このため積分の実行には温度変化や温度分布などの詳細な情報が必要となるためです。しかし、エントロピーは状態量であるので ΔS は可逆、不可逆の過程に関係なくA、B状態間のエントロピーの差 $\Delta S = S(B) - S(A)$ で決まります。そこで、始・終状態を結ぶ可逆過程を仮想的に考えてやるとその過程における積分(3.4.2)は容易に実行できるので、そうして得られた ΔS がいま問題にしている不可逆過程でのエントロピー変化量となるわけです。結論から先にいうと、**不可逆変化ではエントロピーは増加**します。

具体的にみていきましょう。外界から孤立している温度 T_1 の高温物体Aと温度 T_2 の低温物体Bを接触させると熱伝導により熱は高温側から低温側に流れます(図3.7・左参照)。この現象は不可逆変

化で熱伝導中は物体 A, B の温度は絶えず変化しています。したがって、物体 A は T_1 で ΔQ の熱を失い、物体 B は T_2 で同量の熱をもらうと単純に考えて $\Delta S = -\Delta Q/T_1 + \Delta Q/T_2$ とすることはできない（尤も結果的には同じ結果を得ますが）。そこで次の可逆プロセスを考えます（図 3.7・右図参照）。

- (1) 理想気体の入ったシリンダーを高温物体と同じ温度 T_1 にしてから高温物体に接触させる。気体を準静的に等温膨張させて、高温の物体から ΔQ だけの熱量を気体の中に流し込む。そうすると高温物体側は $\Delta S_1 = -\Delta Q/T_1$ だけのエントロピーが減少する。
- (2) シリンダーを高温物体から離し、断熱膨張によって気体の温度を低温物体と同じ温度 T_2 まで下げる。この間、高温物体も低温物体もエントロピーの変化はなく $\Delta S_2 = 0$ 。
- (3) シリンダーを低温物体に接触させ、気体を準静的に等温圧縮して熱量 ΔQ を低温の物体に流し込む。すると低温側の物体は $\Delta S_3 = \Delta Q/T_2$ のエントロピーが増加する。

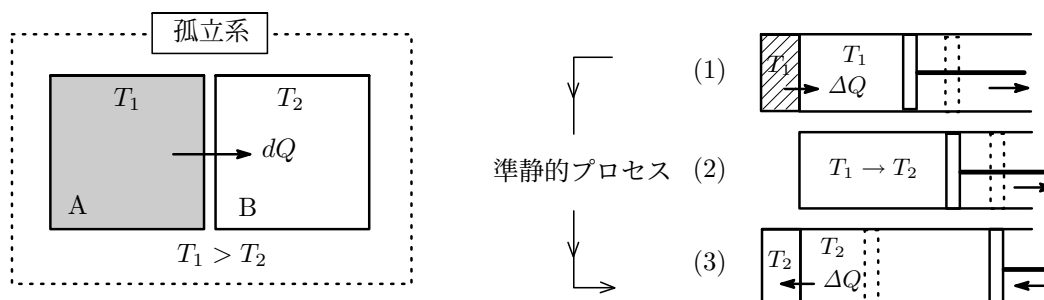


図 3.7: 熱伝導とエントロピーの増加

全体としてのエントロピーの変化量は

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + 0 + \frac{\Delta Q}{T_2} = \Delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (\because T_1 > T_2) \quad (3.4.6)$$

となり、系のエントロピーは増加の方向にあります。なお、(3.4.6) は不可逆変化の途中の式で、最終的に両物体が同一温度となる熱平衡状態に達したときの最終的なエントロピーの増加量については次の ex.14 を参照ください。

- **ex.14**：質量が等しい同じ物体 A, B の温度を T_1, T_2 とする ($T_1 > T_2$)。この 2 つの物体を接触させて温度を等しくしたときの系のエントロピーの増加を求めよ。ただし、物体の熱容量は C (一定) とする。
- **ans.14**：熱平衡温度を T_{eq} とすると、A から B に移動した熱量 ΔQ は熱量保存則より

$$\Delta Q = C(T_1 - T_{eq}) = C(T_{eq} - T_2), \quad \therefore T_{eq} = (T_1 + T_2)/2 \quad (3.4.7)$$

物体 A, B のエントロピーの変化をそれぞれ $\Delta S_A, \Delta S_B$ とすると $T_{eq}/T_1 < 1, T_{eq}/T_2 > 1$ となることから物体 A のエントロピーは減少し、物体 B のエントロピーは増加します。

$$\Delta S_A = C \int_{T_1}^{T_{eq}} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_{eq}}{T_1} < 0 \text{ (減少)}, \quad \Delta S_B = C \int_{T_2}^{T_{eq}} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_{eq}}{T_2} > 0 \text{ (増加)}$$

この和で与えられる全体のエントロピーは増加します。

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = 2C \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right) > 0 \quad \left(\because \frac{T_1 + T_2}{2} \geq \sqrt{T_1 T_2} \right) \quad //$$

3.4.3 クラウジウスの不等式

高温熱源 T_1 と低温熱源 T_2 との間に働く可逆サイクルと不可逆サイクルを考えます。可逆サイクルでは高温熱源 T_1 から Q_1 の熱量を吸収し、低温熱源 T_2 に Q_2 なる熱量を放出、その差 $Q_1 - Q_2$ に相当する仕事 W を外界にするだけでその他何の変化も残さず、可逆サイクルの換算熱量の総和は0となります。

$$W = Q_1 - Q_2, \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0 \longrightarrow \oint \frac{dQ_r}{T} = 0 \quad (3.4.8)$$

一方、不可逆サイクルでは、摩擦や熱伝導などにより仕事の一部は熱として失われるので、換算熱量の総和は可逆サイクルのそれより小さくなります。したがって、温度 T' の外界に放出される熱量を Q' とすると、換算熱量の総和は負となります。

$$W' = Q_1 - Q_2 - Q', \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} + \frac{-Q'}{T'} < 0 \quad (3.4.9)$$

この関係を任意の不可逆サイクルに拡張した

$$\oint \frac{dQ_i}{T} \leq 0 \quad (3.4.10)$$

を**クラウジウスの不等式**と呼んでいます⁶（等号は可逆サイクルの場合）。

図 3.8 に示すような初期状態を 1、終状態を 2 とした不可逆過程（経路 A）を考え、さらに異なる経路 B で逆向きの可逆過程を $2 \rightarrow 1$ とすると、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ は全体として不可逆サイクルとなります。クラウジウスの不等式が示すように、一般に不可逆サイクルの換算熱量の和は 0 より小さいので

$$\left[\int_1^2 \frac{dQ_i}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_r}{T} \right] \leq 0, \quad \therefore - \int_2^1 \frac{dQ_r}{T} \geq \int_1^2 \frac{dQ_i}{T}$$

が成立し、また、 $2 \rightarrow 1$ は可逆変化なので状態 1, 2 でのエントロピーをそれぞれ $S(1), S(2)$ とすれば

$$- \int_2^1 \frac{dQ_r}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T} = S(2) - S(1) = \Delta S$$

とおけます。したがって

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ_i}{T} \quad \begin{cases} \text{等号：可逆過程} \\ \text{不等号：不可逆過程} \end{cases} \quad (3.4.11)$$

が成立します。不可逆過程では ΔS は常にその経路に沿った dQ_i/T の積分値より大きく、断熱変化であれば $Q_i = 0$ であるので

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{断熱系}) \quad (3.4.12)$$

⇒ **断熱可逆変化ではエントロピーの増減はなく、断熱不可逆変化ではエントロピーは常に増加する。**

※蛇足の補足：＜エントロピーの変化＞ 一つの系のエントロピーが増加するとき、それが可逆変化であれば、外界については丁度同じ量のエントロピーが減少するので両者の和は 0、系と外界を含めた全体としてのエントロピーは不変です。つまり、完全な**孤立系内**では可逆変化が起こってもその孤立系内のエントロピーは一定不変で、これは丁度エネルギー保存則に似ています。一方、一つの系が不可逆変化をした場合、その系のエントロピーの増加とその外界のエントロピーの減少とはその絶対値が等しくなく、系と外界とを含めた全体としてのエントロピーは増加します。これをエントロピー増大の原理といい、熱力学第2法則の別のいい表し方の一つです。

いま右図に示すように、温度 T の一つの系が温度 $T + dT$ の周囲と熱平衡状態

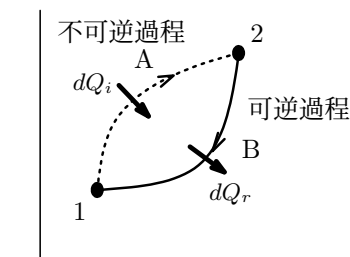


図 3.8:

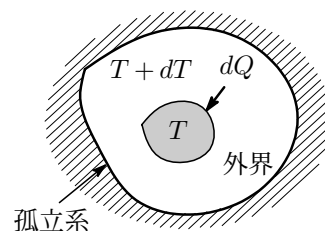


図 3.9:

⁶証明に興味のある方は章末に記載した参考文献等を参照されたい。

にあるとします。外界からゆっくりと準静的・可逆的に熱量 dQ を系に流れ込むとします。そうすると、系のエントロピーと外界のエントロピーの変化は

$$\begin{cases} \text{系のエントロピーの変化} & dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{増加}) \\ \text{外界のエントロピーの変化} & dS' = \frac{-dQ}{T+dT} \quad (\text{減少}) \end{cases}$$

dT は無限小であるので系と外界との温度は等しい ($T \approx T+dT$) とおけ、系とその周囲をまとめて一つの独立系 (孤立系) とすると、エントロピーの和は $dS+dS'=0$ となり、完全な独立系内のエントロピーは可逆変化に関する限り増減はありません。しかし、周囲との間に大きな温度差 ΔT がある場合、熱の伝導は不可逆的となり系の温度を T_2 、外界の温度を $T_1 (> T_2)$ とすると $T_1 \approx T_2$ とおくことはできません ($T_1 = T_2 + \Delta T$)、いま dQ の熱が外界から系内に流れた場合、それぞれのエントロピーの変化は次の通りです。

$$\begin{cases} \text{系のエントロピーの変化} & dS = \frac{dQ}{T_2} \\ \text{外界のエントロピーの変化} & dS' = \frac{-dQ}{T_1} \end{cases}$$

系と外界とをあわせた**孤立系内**では

$$\Delta S = \frac{dQ}{T_2} + \frac{-dQ}{T_1} = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (3.4.13)$$

だけのエントロピーが増加します。

<可逆的>	<不可逆>
・ サイクル : $\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$	$\Delta S > \oint \frac{dQ}{T}, \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$
・ プロセス : $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T}, \quad TdS = dQ_r$	$\Delta S > \int_1^2 \frac{dQ_i}{T}, \quad TdS > dQ_i$
・ 断熱系 : $\Delta S = 0$ (エントロピー不変)	$\Delta S > 0$ (エントロピーは常に増加)

3.4.4 エントロピー生成

不可逆性の度合いを定量的に示す新しい物理量**エントロピー生成** ΔS_g (entropy generation) を次式で定義します。これは状態量ではないことに注意ください。

$$\Delta S_g = \Delta S - \int_1^2 \frac{dQ_i}{T} (\geq 0) \quad \text{or} \quad dS_g = dS - \frac{dQ_i}{T} (\geq 0) \quad [\text{joule/K}] \quad (3.4.14)$$

エントロピー生成 ΔS_g は常に正の値で、 ΔS_g が小さいほどその過程は可逆過程に近く、可逆過程では0になり、このことから系内に生じる不可逆過程の程度を示す指標となります。

$$\begin{cases} \Delta S_g > 0 & : \text{不可逆過程 (自然現象)} \\ \Delta S_g = 0 & : \text{可逆過程 (摩擦等のない理想モデル)} \end{cases} \quad (3.4.15)$$

図 3.8 の経路 A の不可逆変化が断熱的に行われるならば $dQ_i = 0$ 。したがって

$$\Delta S_g = \Delta S \geq 0 \quad (3.4.16)$$

エネルギーも物質もやり取りしない孤立系でも無論同様。**孤立系で非可逆変化が起きるとその系のエントロピーは増加する**、これを**エントロピー増加の原理**あるいは**エントロピー最大の原理**と呼ばれます。宇宙全体を一つの断熱・孤立系とみなすと、ほとんどすべての自然現象は不可逆的に起こるので、宇宙のエントロピーは常に増加しているといえます。「自然現象はエントロピーの増加する方向に起こ

る」いう簡潔な表現こそ**熱力学第2法則**が主張するところです。

なお、断熱系でない場合はエントロピー増大の法則は適用できません。この場合はエントロピーが減少してもかまわない。冷蔵庫に“水”を入れたら“氷”になりエントロピーが減少した！というのは、水は断熱系ではなく冷凍庫との間で熱量の移動があるため、この現象はエントロピー増大の法則と矛盾しません。

- **ex.15** : 1気圧のもとで、 -3°C の恒温槽に過冷却の水が1モル入っている。この中に氷の小核を入れると短時間のうちに -3°C の水に変わってしまう。この変化に伴うエントロピーの増加量を次の順序に従って計算し、この変化によって恒温槽と水を含めた系においてエントロピーが増大していることを示せ。ただし、水、氷、恒温槽の定圧比熱をそれぞれ $C_l = 4.19 [\text{joule/g} \cdot \text{K}]$, $C_s = 2.05 [\text{joule/g} \cdot \text{K}]$, C' とし、これらは温度によって変化しないものとする。氷の融解熱は $335 [\text{joule/g}]$ 。

- (a) 水、恒温槽とも -3°C から 0°C にゆっくり（準静的に）温度を上昇させる。
- (b) 0°C の水から徐々に（準静的に）熱を取り去り、恒温槽に移し、 0°C の氷をつくる。
- (c) 氷、恒温槽ともゆっくり冷却し、 -3°C の状態をつくる。

- **ans15** :

- (a) 水、恒温槽のエントロピーの増加をそれぞれ ΔS_l , ΔS_K とすると水と恒温槽を含めた系全体のエントロピーの増加 ΔS_a は

$$\Delta S_a = \Delta S_l + \Delta S_K = \int_{270}^{273} \frac{C_l}{T} dT + \int_{270}^{273} \frac{C'}{T} dT \quad (\because dQ = C_P dT)$$

- (b) 水から氷になったときの凝固熱（潜熱） Q_M を放出する（このとき水と氷は共存し温度は T_M 一定に保たれる）ので水のエントロピー変化は $\Delta S_l = -Q_M/T_M$ 、一方恒温槽は Q_M の熱量を受け取るので $\Delta S_K = Q_M/T_M$ のエントロピー増加があります。したがって系のエントロピーは差し引き $\Delta S_b = 0$ 。
- (c) 0°C から -3°C への変化における系のエントロピーの変化量は

$$\Delta S_c = \int_{273}^{270} \frac{C_s}{T} dT + \int_{273}^{270} \frac{C'}{T} dT$$

したがって、恒温槽と水を含めた系の全エントロピーは

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = \int_{270}^{273} \frac{C_l - C_s}{T} dT > 0 \quad (\because C_l > C_s) \quad (3.4.17)$$

となり増加する。

- **ex.16** : 気体が断熱膨張するとエントロピーが増加することを証明せよ。ただし、断熱自由膨張とは、外から熱をもらわないで真空中へ膨張させることで、真空中への膨張なので外部の気体を押しのける仕事はない（外から熱をもらわず、しかも外へ仕事もしないで膨張する）。
- **ans.16** : 気体はひとりで自由膨張したのであり、自ら収縮すること決してあり得ません。膨張した体積を元の体積に戻すには外から新たな仕事を加えなければなりません。このため、気体自身は元の状態に戻っても外界に変化を残すことになり、気体の断熱自由膨張は不可逆的です。一般に不可逆変化ではその時の換算熱量はエントロピー変化より小さいので

$$dS > \int_1^2 \frac{dQ_i}{T}, \quad (\Delta S = S_2 - S_1, \quad dQ_1 : \text{不可逆変化で吸収する熱量})$$

断熱変化であるので $dQ_1 = 0$ とおけば

$$\Delta S > 0$$

したがって、不可逆断熱変化では系のエントロピーは必ず増大します。 //

3.4.5 熱力学第3法則

“すべての単体・化合物においてそれが完全結晶を作っているときは、絶対0度におけるエントロピーの値は0である。”これを**熱力学第3法則**または、「**ネルンスト・プランクの定理**」と呼んでいます。第2法則によるエントロピーは自然に起こる現象変化の方向を示す一つの状態量で、2つの異なる状態間の**エントロピーの差**は容易に求めることができましたが、**エントロピーの絶対値**は熱力学第3法則により求めることができます。すなわち、各物質の定圧比熱 C_P を極低温から温度 T まで測定することにより、ある温度 T での絶対エントロピーを知ることができます。

$$dS = \frac{C_p(T)dT}{T}, \quad S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_p(T)dT}{T}, \quad \therefore S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)dT}{T} \quad (3.4.18)$$

転移温度 T_m で相変化がある場合は、潜熱を ΔQ とすると、温度 T におけるエントロピーは次式で与えられます。

$$S(T) = \int_0^{T_m} \frac{C_P(T)dT}{T} + \frac{\Delta Q}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (3.4.19)$$

• **ex.17**：低温での固体の定積モル比熱 C_V はデバイの理論式

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (\text{デバイの } T^3 \text{ 則})$$

で近似できるとする。 Θ はデバイ温度で物質固有の値。固体の体積がほとんど変化しないとみなされる範囲において、0K 付近での温度 T_1 でのエントロピー値を与える式を求めよ。

• **ans.17**：

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{dQ}{T} = \int_0^{T_1} \frac{C_V(T)}{T} dT = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta^3} \int_0^{T_1} T^3 dT = \frac{4\pi^4 R}{5\Theta^3} T_1^3$$

なお。有限温度でのエントロピーを求めるには比熱の温度変化依存性と相転移によるエントロピーを考慮しなければなりません。

第4章 熱力学的関数の一般関係式

4.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G

熱力学的状態量は P, T, V, U, H, S などがありますが、これらの間には一定の関係が成立します (2.3.4 節: Maxwell 関係式を見よ)。この一般関係式を求めることで、内部エネルギーやエンタルピー、エントロピーなどの測定が困難な状態量を圧力、温度、体積などの測定が容易な状態量から求めることができます。

さて、一つの系の内部エネルギーを U 、エンタルピーを H 、温度を T 、エントロピーを S とし、これらの状態量を組み合わせた新しい状態量 F, G を導入し、それぞれ自由エネルギー、自由エンタルピーと呼んで次式で定義します。いずれも示量性状態量です。

$$\begin{cases} \bullet \text{自由エネルギー:} & F = U - TS \\ \bullet \text{自由エンタルピー:} & G = H - TS \end{cases} \quad (4.1.1)$$

F や G は発案者の名前をとってそれぞれ**ヘルムホルツの自由エネルギー**、**ギブスの自由エネルギー**と呼ばれます。“自由”の意味は追々明らかになりますが、両者の間には次の関係式が成立します。

$$G = H - TS = U + PV - TS = F + PV \quad (4.1.2)$$

F の微分は (4.1.1) より

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \quad (4.1.3)$$

第1法則、第2法則より $dU = dQ - dW = TdS - dW = TdS - PdV$ 。これらの関係式を入れると

$$dF = -PdV - SdT \quad (4.1.4)$$

が得られます。これは F の微小変化は体積 V と温度 T の微小変化 dV, dT に依存することを表し、(4.1.4) は F の完全微分であるので次式が成立します。

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4.1.5)$$

また (2.1.1) に示す完全微分の必要十分条件より、(2.3.29) に示した Maxwell 関係式の3番めの式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.1.6)$$

が得られます。同様にして G の微分は

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (4.1.7)$$

これにエンタルピーの定義式 $H = U + PV$ より $dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$ を代入すると

$$dG = VdP - SdT \quad (4.1.8)$$

が得られ、 G の微小変化は圧力 P と温度 T の微小変化 dP, dT に依存することを表します。 G も状態量であるので、上式より

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (4.1.9)$$

完全微分の必要十分条件より, (2.3.29) に示した Maxwell 関係式の 4 番めの式が得られます。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (4.1.10)$$

4.1.1 自由エネルギー F (ヘルムホルツの自由エネルギー)

系の**等温変化**を考えます。 $dT=0$ とおけば (4.1.3) は $dF = dU - TdS = dQ - dW - TdS$ となり, 可逆変化であれば $dQ = TdS$ より仕事と自由エネルギーの間には

$$dW = -dF \quad (\text{等温可逆変化}) \quad (4.1.11)$$

の関係が成立します。可逆的な等温変化では, 系が外へなす仕事量は系の自由エネルギーの減少分に等しく, 逆にいえば 自由エネルギーの減少分だけ仕事に変えられる ことを意味します。

一方, 不可逆変化 (自然に起こる実際の変化) では $TdS > dQ$ であるので $TdS = dQ - dW - dF > dQ$ より

$$dW < -dF \quad (\text{等温不可逆変化}) \quad (4.1.12)$$

で, 系が外界になす仕事は自由エネルギーの減少量より常に小さくなります。

$$dW \leq -dF \quad \begin{cases} \text{等号: 等温・可逆変化} \\ \text{不等号: 等温・不可逆変化} \end{cases} \quad (4.1.13)$$

したがって, 等温可逆変化における系の自由エネルギーの減少量 ($-dF$) は, 系のなす**最大仕事量**を表し, これは可逆変化によってのみ得られます。自由に仕事に変えられるエネルギー という意味で Helmholtz は F を自由エネルギーと名付け, 一般に F は**ヘルムホルツの自由エネルギー**と呼ばれます (→【蛇足の補足】も参照のこと)。

等温・等積可逆変化 ($dT = dV = 0$) であれば (4.1.4) より $\Delta F = 0$ で, 不可逆変化では常に $\Delta F < 0$ と減少します。多くの化学変化の場合のように, 外部からの仕事がない場合 $dW = 0$ とおけるので $dF < 0$, つまり F のより小さい状態に向かって変化が進みます。

$$dF \leq 0 \quad \begin{cases} \text{等号: 等温等積・可逆変化} \\ \text{不等号: 等温等積・不可逆変化} \end{cases} \quad (4.1.14)$$

「等温・等積条件のもとで系内で自然に起こる変化の方向は, ヘルムホルツの自由エネルギー F が減少する方向に進み, 最終的な平衡状態では F は極小値をとる。」

4.1.2 自由エンタルピー G (ギブスの自由エネルギー)

自由エンタルピーは (4.1.2) より

$$G = F + PV$$

この微分は

$$dG = dF + d(PV) \quad (4.1.15)$$

したがって, 等圧変化では

$$dG = dF + PdV \quad (4.1.16)$$

と表せます。等温可逆変化で系から得られる最大仕事を dW_r とすれば $dW_r = -dF$ であるので, 等温・等圧可逆変化では

$$-dG = dW_r - PdV \quad (\text{等温・等圧可逆変化}) \quad (4.1.17)$$

となります。右辺の第2項 PdV は系の膨張による仕事であるので、右辺の $dW_r - PdV$ は系の体積膨張以外の利用し得る最大の仕事量となります。つまり、等温・等圧変化における自由エンタルピーの減少量 $-dG$ は体積膨張以外の最大の仕事量を表します。 dG と dF との差は体積膨張を仕事として利用するか否かによって異なるものということになります。 G は一般に**ギブスの自由エネルギー**と呼ばれます。なお、 PV の変化がない場合は $d(PV)=0$ で、(4.1.15) より F と G の変化は一致します ($dF=dG$)。

系の体積膨張による外への仕事を $W = PdV$ とすると、

$$\left. \begin{array}{l} \text{第1法則: } dQ = dU + PdV \\ \text{第2法則: } TdS \geq dQ \end{array} \right\} \longrightarrow dU + PdV - TdS \leq 0$$

これから等温・等圧変化でのギブスの自由エネルギーは、等温等圧不可逆変化では必ず減少し、可逆変化ではその減少量は0になります。

$$d(U + PV - TS) = d(H - TS) = dG \leq 0$$

$$\therefore dG \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{等号: 等温等圧・可逆変化} \\ \text{不等号: 等温等圧・不可逆変化} \end{array} \right. \quad (4.1.18)$$

「等温・等圧条件のもとで系内で起こる自然変化の方向は、ギブスの自由エネルギー G が減少する方向で、最終的な平衡状態では G は極小値をとる。」

表 4.1: 等温条件下での自由エネルギー

条 件	定 義	可逆過程	不可逆過程
等温・等積 (T, V : 一定)	$F = U - TS$	$dF = 0$	$dF < 0$
等温・等圧 (T, P : 一定)	$G = H - TS$	$dG = 0$	$dG < 0$

※蛇足の補足：(4.1.1) を $U = F + TS$ とおけば、内部エネルギー U のうち“自由”に利用できるのは F の部分で、 TS は仕事として外に取り出すことができない無駄になるエネルギーで（廃熱として外に捨てなければならない）、Clausius は自由に使えないという意味で TS を“束縛”エネルギーと名付けました。

自由エンタルピー $G = H - TS$ では、エンタルピーは熱含量とも呼ばれていたように系全体の熱的なエネルギーを表し、そのうち仕事として使えないエネルギー TS を除いたものが自由に使えるエンタルピーということになります。

- ex.18：(1) 1 モルの理想気体が一定温度において可逆的に体積 V_1 から V_2 に膨張する場合の自由エネルギーの変化 ΔF を求め、系が外界になした仕事の大きさは $-\Delta F$ に等しいことを確認せよ。
(2) 29°C , 15atm の理想気体が体積 1l から 10l まで等温膨張したときの自由エネルギーの変化量を求めよ。
(3) 理想気体の自由エンタルピー G を与える一般式を求めよ。
- ans.18：(1) (4.1.3) より

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

等温変化では理想気体の内部エネルギーは変わらないので $\Delta U = 0$ 、エントロピーの変化は

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{P}{T}dV = R\frac{dV}{V}, \quad \therefore \Delta S = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

したがって自由エネルギーは

$$\Delta F = -T\Delta S = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} (< 0) \quad (\because V_2 > V_1)$$

だけ減少します。一方、系が外界になす仕事は $dW = PdV = RT(dV/V)$ より

$$\Delta W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} (> 0), \quad \therefore \Delta W = -\Delta F$$

自由エネルギーの減少分は外界になす仕事量に等しいことがわかります。

(2) n モルの理想気体について状態方程式 $PV = nRT$ を用いて

$$dF = -dW = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 15 \times 1 \times \ln \frac{1}{10} = -34.5 [\ell \cdot \text{atm}] = -0.00987 \times 34.5 = -0.34 [\text{joule}]$$

(3) $G = H - TS$ より $dG = dH - d(TS) = VdP - SdT$ 。定温変化では $dT = 0$ とおいて 1 モル理想気体で

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P}, \quad \therefore G = RT \int \frac{dP}{P} = RT \ln P + G^\circ$$

G° は単位圧力 $P=1$ のときの G の値。

- **ex.19**：理想気体が一定温度において可逆的に膨張する場合のヘルムホルツの自由エネルギー変化とギブスの自由エネルギー変化は一致することを示せ。
- **ans.19**：温度 T が一定であるので可逆的に膨張に伴うヘルムホルツの自由エネルギー変化は

$$dF = dU - TdS$$

いま可逆的变化であるのでエントロピーの変化は $dS = dQ/T$ とおけます。そうすると熱力学第1法則より内部エネルギーの変化は

$$dU = dQ - PdV = TdS - PdV$$

であり、これを上式に代入して

$$dF = -PdV$$

次に、同じ条件でのギブスの自由エネルギーの変化は

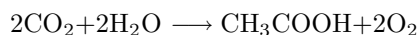
$$dG = dU + PdV + VdP - TdS = VdP$$

理想気体の状態方程式 $PV = RT$ の T 一定下での微分をとると

$$d(PV) = VdP + PdV = d(RT) = 0, \quad \therefore VdP = -PdV$$

が得られます。これを関係する式に代入すると $dF = dG$ が得られます。

- **ex.20**：二酸化炭素と水から酢酸を生じる次の反応は自発的に進行するか否かを調べよ。



ただし、各化合物の標準生成自由エネルギーは次の通りとする (G の肩の $^\circ$ は標準状態を意味)。

表 4.2: 標準生成自由エネルギー (25°C, 1atm。kjoule/mol ⁻¹)			
CO ₂	$\Delta G_f^\circ = -394.38$	CH ₃ COOH	$\Delta G_f^\circ = -389.45$
H ₂ O	$\Delta G_f^\circ = -237.17$	O ₂	$\Delta G_f^\circ = 0$

- **ans.20** 反応前・後の各化合物の標準生成エネルギーの和は

$$\begin{aligned} \sum \Delta G_f^\circ (\text{後}) &= -389.45 + 0 = -389.45 \\ \sum \Delta G_f^\circ (\text{前}) &= 2 \times (-394.38) + 2 \times (-237.17) = -1263.1 \end{aligned}$$

したがって反応に伴う自由エネルギーの変化 ΔG° は

$$\Delta G^\circ = -389.45 - (-1263.1) = 873.65 (> 0)$$

$\Delta G^\circ > 0$ でこの反応は自発的には進行しないことがわかります。逆に酢酸が燃焼して二酸化炭素と水に変化する反応は $\Delta G = -873.65 < 0$ であるので自然に進行します。 //

4.2 いろいろな関係式

いろいろな関係式を熱力学の重要公式としてまとめてとり上げておきます。なお、※の関係式は新たに導出しますが、その他の関係式は本文を参照すれば容易に導出できるハズです。

4.2.1 必要な偏微分公式

必要な微分公式を上げておきます。

$$z = f(x, y) \xrightarrow{\text{完全微分}} dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

として以下の公式が成立します。

$$\left[\begin{array}{ll} (1) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y} & (2) \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \\ (3) \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) & (4) \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1 \\ (5) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z} = - \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x} & (6) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \quad u : \text{任意関数} \end{array} \right] \quad (4.2.1)$$

4.2.2 熱力学第1, 第2法則

$$\text{熱力学1法則: } dU = dQ - dW = dQ - PdV \quad (4.2.2)$$

$$\text{熱力学2法則: } dQ \leq TdS \quad (\text{等号は可逆, 不等号は不可逆変化の場合})$$

4.2.3 エネルギー関数とその微分式

$$\begin{aligned} \text{内部エネルギー} &: U = Q - W, & dU &= TdS - PdV \\ \text{エンタルピー} &: H = U + PV, & dH &= TdS + VdP \\ \text{自由エネルギー} &: F = U - TS, & dF &= -SdT - PdV \\ \text{自由エンタルピー} &: G = H - TS, & dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

4.2.4 エネルギー関数の一般関係式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, & \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

4.2.5 Maxwell の関係式

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\
 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T
 \end{aligned}
 \tag{4.2.5}$$

4.2.6 比熱に関する一般関係式

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, & (1)^* \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_V \\
 C_P &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, & (2)^* \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \\
 (3)^* \quad C_P - C_V &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\alpha^2}{\kappa}\right) TV \\
 &\quad \left[\text{膨張係数} : \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \text{等温圧縮率} : \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] \\
 (4)^* \quad \frac{C_P}{C_V} &= \gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\kappa}{\kappa_s} \\
 &\quad \left[\text{断熱圧縮率} : \kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.2.6}$$

(1)* の導出：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \xrightarrow[T \text{一定}]{V \text{で偏微分}} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V$$

これに Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ を代入すれば

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_V$$

(2)* の導出：

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \xrightarrow[T \text{一定}]{P \text{で偏微分}} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right]_P$$

これに Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ を代入すれば

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

(3)* の導出：

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

状態量であるエントロピー S を温度と体積の関数と見て $S = S(T, V)$ とおき Maxwell の関係式を用いて

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{4.2.7}$$

次に

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

において S を温度と圧力の関数と見て $S = S(T, P)$ として Maxwell の関係式を用いれば

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (4.2.8)$$

両式より dS を消去すると

$$(C_P - C_V)dT = T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]$$

$$\therefore dT = \frac{T}{C_P - C_V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]$$

ここで温度 T を P, V の関数 $T = T(P, V)$ と見れば, その完全微分は

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

両式の第1項, 第2項を等しいとおいて

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{C_P - C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \\ \frac{T}{C_P - C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{いずれの式からも}} C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

を得ます。(4.2.1) の偏微分公式

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

を用いれば, $P = f(T, V)$ なる関数において

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

となるので

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

(4)^{*} の導出:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}$$

ここで $S = S(P, T)$ とおけば (4.2.1) の偏微分公式より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = -1, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T}$$

同様に $S = S(V, T)$ とおけば偏微分公式より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = -1, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T}$$

これを上式に入れ、偏微分公式 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$ を用いて整理すると

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}$$

4.2.7 ギブス・ヘルムホルツの式

内部エネルギー U 、エンタルピー H と、自由エネルギー F, G の間の関係式で、化学反応における温度依存性を考える上で重要な式です。この式を利用すれば、ある化学変化における ΔG や ΔF とその温度による変化率から、 ΔH や ΔU を求めることができます (→ 5.3.2 参照)。

$$\begin{aligned} (1)^* \quad U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V, \quad \left(\Delta U = \Delta F - T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V \right) \\ (2)^* \quad H &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P, \quad \left(\Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \right) \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

(1)* の導出：(4.2.4) の関係式を用いて

$$\begin{aligned} U &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{F}{T^2}, \quad \therefore T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F = -U \\ \therefore U &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V \end{aligned}$$

(2)* の導出：

$$\begin{aligned} H &= G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2}, \quad \therefore T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P = T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G = -H \\ \therefore H &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P \end{aligned}$$

4.2.8 ジュール・トムソン係数

ジュール・トムソン係数 μ_J は V, T, C_P などの測定可能な物理量から求められます。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = -\frac{V}{C_p} (1 - \alpha T) \quad (4.2.10)$$

(2.3.44) で求めています。折角ですから偏微分の公式 (5) を使って導出します。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (4.2.11)$$

4.2.9 その他の一般関係式

$$\begin{aligned}
dQ &= C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\
dS &= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\
dU &= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \\
dH &= C_P dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP
\end{aligned} \tag{4.2.12}$$

• **ex.21** : 理想気体については次の関係式成立することを証明せよ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = 0 \tag{4.2.13}$$

• **ans.21** : 1モルの理想気体の状態方程式 $PV = RT$ より V を一定として T で偏微分すると

$$V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = R, \quad \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \tag{4.2.14}$$

(4.2.4) と Maxwell の関係式より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{RT}{V} - P = 0 \tag{4.2.15}$$

次に $dU = TdS - PdV$ を T を一定として dP で割り、Maxwell の関係式を用いると

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0 \\
\therefore \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \right]
\end{aligned} \tag{4.2.16}$$

したがって、理想気体の内部エネルギー U は T のみの関数で、 P, V には関係しないことがわかります。

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = 0 \\
\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_P = 0
\end{aligned} \tag{4.2.17}$$

• **ex.22** : 温度 25°C の等温下で 1 モルの理想気体を圧力 1atm から 10atm に加圧したときのギブスの自由エネルギーはどれだけ増加するか。

• **ans.22** :

$$dG = -SdT + VdP \xrightarrow{T:\text{一定}} dG = VdP, \quad \therefore \Delta G = \int_1^{10} VdP = RT \int_1^{10} \frac{dP}{P} = RT \ln 10$$

$R=8.314\text{ joule/K}\cdot\text{mol}$, $T=25+273.1\text{K}$ を上式に入れて $\Delta G=5706.7\text{ joule/mol}$ 増加します。

• **ex.23** : 理想気体において、Maxwell 関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ より等温下での $P_1 \rightarrow P_2 (> P_1)$ 圧力変化によるエントロピーの変化を求めよ。ただし等温膨張係数は一定とする。

• ans.23 :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V, \quad \therefore \Delta S = -\alpha \int_{P_1}^{P_2} V dP = -\alpha RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\alpha RT}{P_2 - P_1} \ln \frac{P_1}{P_2} < 0 \quad (\because P_2 > P_1)$$

高圧化に伴いエントロピーは減少（逆に低圧下に伴いエントロピーは増加する：無秩序性が増す）。

• ex.24 : 液体の表面張力とヘルムホルツの自由エネルギーの関係を論ぜよ。

• ans.24 : 液体の、液体の表面積を A 、表面張力を γ [N/m] or [joule/m²] とするとき、液体の表面積を dA だけ可逆的に増加させるときの仕事 dW は

$$dW = -\gamma dA$$

ここで負符号は外から系にする仕事を表します。いま、バルクの液体ではなく液体の表面（表面の存在に起因する分）だけを考えます。ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$dF = -SdT - dW = -SdT + \gamma dA$$

と表せ、これは完全微分ですから

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A$$

が得られます。これから表面張力 γ は温度一定下における単位表面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーであることがわかります。そこで $\gamma = F/A$ とおけば、表面のエントロピーは

$$S = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A \quad (4.2.18)$$

と表わせ、表面張力の温度依存性を表します。表面張力は温度が上がれば低くなるので ($d\gamma/dT < 0$)、したがって表面エントロピー S は必ず正。このことは液体の表面は内部に比べて無秩序であることを示しています。

第5章 平衡状態の一般的条件

既にみてきたようにコーヒーにミルクを垂らすと時間の経過とともに混ざり合う現象とか、有限の温度差がある場合の熱伝導、また酢酸が燃焼して二酸化炭素と水に変化する化学変化などは不可逆変化の典型的な例で、自然現象はエントロピーの増加する方向に起こり、次の条件

$$dS > \frac{dU - dW}{T} \quad (5.0.1)$$

を満たす、これが熱力学第2法則の主張するところでした。これを指針に変化が停止し平衡状態になるための条件をみていきます。

5.1 孤立系

孤立系は外界から熱も仕事もやり取りがないので $dU=0, dW=0$ となり、系の変化は (5.0.1) より

$$dS > 0 \quad (5.1.1)$$

エントロピーが増加する方向を示します。そしてあらゆる隣接状態と比べてエントロピーが一番大きくなったとき、「エントロピーが極大値をとったとき系は平衡状態」となります。

いま、互いに近接した任意の2つの状態での仮想的微小変化¹（これを1次の変分といいます）を考えます。状態間の内部エネルギーを δU 、エントロピーを δS 、状態間に移るとき外部からなされる仕事を δW とします。その変化についていつも

$$\delta S \leq \frac{\delta U - \delta W}{T} \quad (5.1.2)$$

が成り立っていれば、このような方向へは自然に進行することは出来ません。また、当然逆の仮想的微小変化、 $-\delta U, -\delta S, -\delta W$ も考えられ、この変化に対して (5.1.2) の式を書けば

$$(-\delta S) \leq \frac{(-\delta U) - (-\delta W)}{T} \quad (5.1.3)$$

が成立していなければなりません。結局、(5.1.2) と (5.1.3) が同時に成り立つようなところでは、どちらの方向にも変化が進み得ません。つまり系は平衡状態にあるといえます。いい換えると、平衡状態では仮想的微小変化に対して一般に

$$\delta S = \frac{\delta U - \delta W}{T} \quad (5.1.4)$$

が成立します。孤立系では $\delta U=0, \delta W=0$ の束縛条件が付くので、孤立系での平衡条件 (5.1.4) より

$$\delta S = 0 \quad (5.1.5)$$

となります。ただし、 S は極大値をとることは下記の具体例で明らかにします。

例えば温度 T_1 と $T_2 (< T_1)$ の二つの物体 1, 2 が接触し、熱伝導している孤立系を考え (ex.14 も参照)、仮想的微小変化を数学的に取り扱ってみましょう。エントロピー S を内部エネルギーと体積の関数として $S = S(U, V)$ とおきます。物体 1, 2 のエントロピーをそれぞれ $S_1(U_1, V_1), S_2(U_2, V_2)$ とすると系のエントロピー S はこれらの和で与えられるので

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$$

¹解析力学の仮想仕事の原理を思いだしてください。

エントロピーの仮想的微小変化は、体積 V は一定であることを考慮すれば $\delta S = \delta U/T$ が成り立つので

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_2 = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{1}{T_2} \delta U_2 \quad (5.1.6)$$

また、孤立系の内部エネルギー U は一定であるので

$$U_1 + U_2 = \text{一定} \longrightarrow \delta U_1 + \delta U_2 = 0$$

が成立し、熱平衡条件 $\delta S = 0$ にこの束縛条件を課せば

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 = 0 \xrightarrow{\delta S=0} T_1 = T_2$$

を得ます。物体 1,2 が等温となった熱平衡状態です。次に、 S が極大値であるための条件は S の 2 次変分が $\delta^2 S < 0$ となることで、これは次のようにして証明できます。(5.1.6) より

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right)_{V_1} (\delta U_1)^2 + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right)_{V_2} (\delta U_2)^2 \\ &= -\frac{1}{T_1^2} \left(\frac{\partial T_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} (\delta U_1)^2 - \frac{1}{T_2^2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} (\delta U_2)^2 \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_{V_1}} + \frac{1}{C_{V_2}} \right) (\delta U_1)^2 < 0 \quad (\because T_1 = T_2, \delta U_1 = -\delta U_2) \end{aligned}$$

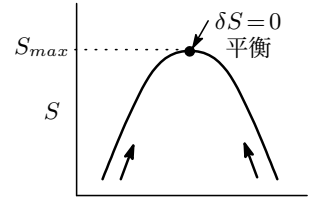


図 5.1: 熱伝導

5.2 閉鎖系

5.2.1 断熱系

この場合は $dQ=0$ で内部エネルギーの増加は外部からに仕事に等しいので (5.0.1) において $dU = dW$ とおけば平衡条件は

$$dS = 0 \quad (5.2.1)$$

が成立することで、断熱系のエントロピーは減少しません。したがって、エントロピーの小さい状態から大きい状態への変化は起こりえますが、大きい状態から小さい状態への変化は可逆的に起こらないことになります。仮想的微小変化を考えれば $\delta U = \delta W$ において (5.1.4) より $\delta S = 0$ を得ます。この場合も S が極大値を持つときが安定な平衡状態となります。「エントロピーが極大値をとるとき系は平衡状態となる。」

5.2.2 等温・等積系

等温・等積条件のもとではヘルムホルツの自由エネルギー F の小さい状態が安定となります (→ (4.1.14))。 (5.1.4) に示した一般の平衡条件を書き直すと

$$T\delta S - \delta U = -\delta W$$

等温条件 $\delta T=0$ を考慮し、 $F=U-TS$ を用いれば上式は次のように書けます。

$$\delta(U-TS) = \delta F = \delta W$$

等温・等積変化では $\delta W=0$ となるので $\delta F=0$ 。「一定温度のまま、外部に仕事に仕事をしないですりうるすべての状態の中で最も安定な平衡状態は、ヘルムホルツの自由エネルギーが極小のとき」となります。

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0 \quad (5.2.2)$$

5.2.3 等温・等圧系

等温・等圧の条件のもとでは(4.1.18)で示したようにギブスの自由エネルギーが極小値をとることが平衡条件でした。したがって、平衡条件は次式となります。

$$\delta G = 0, \quad \delta^2 G < 0 \quad (5.2.3)$$

5.3 開放系

5.3.1 化学ポテンシャルとギブス・デュエムの式

開放系は系と外界との間で熱・仕事などのエネルギーのやりとりに加え物質のやりとりもあります。ここでは系に含まれる成分の量が $n_1, n_2, \dots, n_i$ モルである多成分均一系を考え、等温・等圧条件のもとで起こる自然現象はギブスの自由エネルギーが減少する方向であるので G を用いて議論を進めます。

G を T, P に加え成分量 $n_1, n_2, \dots, n_r$ の関数として $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$ とおくと、その完全微分は

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (5.3.1)$$

となります。ここで

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (5.3.2)$$

とおき、 μ_i を成分 i の**化学ポテンシャル** (chemical potential) と呼んでいます。 μ_i は T, P ならびに i 以外のすべての成分のモル数 $n_j (j \neq i)$ を一定に保ったときの成分 i のモル数変化に伴う G の変化率で、要するに1モル当たり(分子数でもよい)に割り当てられたギブスの自由エネルギーです。系に i 成分が dn_i モル加われば系のエネルギーは $\mu_i dn_i$ だけ増加し、系に含まれる成分の分量とは無関係な**示強性の状態量**です。

(5.3.1) に $(\partial G / \partial T)_P = -S$, $(\partial G / \partial P)_T = V$ を入れると

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^r \mu_i dn_i \quad (5.3.3)$$

と表せます。等温・等圧条件下では $dT = dP = 0$ であるので

$$dG = \sum_i^r \mu_i dn_i \quad (T, P: \text{一定}) \quad (5.3.4)$$

となります²。 G は示量性の状態量であるので、系に含まれる各成分を λ 倍したとき G も λ 倍となることから次式が成立します。

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (5.3.5)$$

(5.3.5) は数学的に1次の同次式と呼ばれ、一般に

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_r)$$

を満たす n 次の同次関数に対しては以下に示す**同次関数に対する Euler の定理**が知られています。

$$\sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j} = n f$$

²物質の移動がない閉じた系では $\sum_i^r \mu_i dn_i = 0$ (T, P : 一定) が成立する。

この定理を (5.3.5) にあてはめると

$$\sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i = G \quad (5.3.6)$$

が得られ、系のギブスの自由エネルギー G は各成分の化学ポテンシャル μ_i にそのモル数 n_i を掛けた $\mu_i n_i$ を $i=1 \sim r$ の全成分について加えたものに等しいことを数学的に表しています。

(5.3.6) の微分をとると

$$dG = d \sum_{i=1}^r (\mu_i n_i) = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i \quad (5.3.7)$$

これと (5.3.3) より、化学ポテンシャルの変化量に対して成り立つ次の関係式を得ます。

$$\sum_i^n n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (5.3.8)$$

この式は示強性変数である P, T, μ_i を全部自由に变化させることはできない、この式を満たすようにしか変化できないことを示し、**ギブス・デュエムの式** (Gibbs-Duhem equation) と呼ばれます。特に定温・定圧下 ($dT=dP=0$) でのギブス・デュエムの式は、 T と P の縛りはなくなるので次の簡単な式となります。

$$\sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0 \quad (T, P: \text{一定}) \quad (5.3.9)$$

この場合は、系 (混合物) に含まれる各成分の化学ポテンシャルが相互に縛りあい、1つの成分の μ_i と別の成分 $\mu_j (j \neq i)$ とは自由に变化させることができない (あっちが変わればこっちも変わる) ことを表します。

具体的な例でみていきましょう。図 5.2 に示すように1種類の分子から成る液体と蒸気が断熱壁で囲まれた容器の中で共存し、気相と液相での分子のモル数、化学ポテンシャルをそれぞれ (n_1, μ_1) , (n_2, μ_2) とします。温度 T 、圧力 P (飽和蒸気圧) は一定としてこの2相が熱平衡状態にある条件を求めてみます。

系全体のギブスの自由エネルギーを $G = G(T, P, n_1, n_2)$ とし、 G の微小変化量 dG を求めると (5.3.4) より

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (\because T, P: \text{一定})$$

系全体の全分子数は一定で、一方の相の分子が減れば他方の相の分子はその分増え

$$n = n_1 + n_2 \xrightarrow{\text{各相の分子数の変化}} dn_1 + dn_2 = 0, \quad \therefore dn_1 = -dn_2$$

この関係を上式に反映すると

$$dG = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \quad (5.3.10)$$

となります。液相・気相平衡状態では n_1 の値に関わらず $dG=0$ でなければならないので、求める平衡条件は両相での化学ポテンシャルが相等しい $\mu_1 = \mu_2$ となります。

(※) 平衡状態に達していない場合、自然に起こる変化の方向は $dG < 0$ であるので (5.3.10) より $\mu_1 > \mu_2$ であれば $dn_1 < 0$ でこの場合は気相から液相に、逆に $\mu_1 < \mu_2$ であれば $dn_1 > 0$ で液相から気相にそれぞれ分子が移動 (凝縮/蒸発) します。平衡状態はこの両者のバランスの取れたところとなります。

※補足：自由エネルギーは示量性状態量ですから、ヘルムホルツの自由エネルギー F を $T, V, n_1, \dots, n_r$ の関数

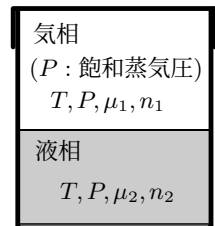


図 5.2: 液相・気相平衡

と見て $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_r)$ とおけば, その完全微分は

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i \\ &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i \end{aligned} \quad (5.3.11)$$

ギブスの自由エネルギーは $G = H - TS = (U + PV) - TS = F + PV$ から

$$dG = dF + PdV + VdP$$

これに上式の dF を入れると

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i$$

この式と (5.3.3) の比較より

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \equiv \mu_i$$

が得られます。このことから (5.3.11) は次式で表せます。

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad //$$

5.3.2 クラペイロン・クラウジウスの式

温度 T , 圧力 P のとき, 液相・気相の平衡条件は各相の化学ポテンシャルが相等しいことでした。

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (5.3.12)$$

いま, T, P を微小変化したときも相平衡が保たれるとすると次式が成立します。

$$\mu_1(T + dT, P + dP) = \mu_2(T + dT, P + dP) \quad (5.3.13)$$

この両式の両辺を差し引くと

$$\mu_1(T + dT, P + dP) - \mu_1(T, P) = \mu_2(T + dT, P + dP) - \mu_2(T, P)$$

左辺, 右辺はそれぞれ

$$\begin{aligned} d\mu_1 &\equiv \mu_1(T + dT, P + dP) - \mu_1(T, P) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP \\ d\mu_2 &\equiv \mu_2(T + dT, P + dP) - \mu_2(T, P) = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T dP \end{aligned}$$

と表せるので, 次の等式が成立します。

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.3.14)$$

$(\partial \mu / \partial T)_P, (\partial \mu / \partial P)_T$ などは 1 モルあたりのギブスの自由エネルギーの T, P 変化に対する変化分であるので, 1 モルあたりの体積とエントロピーをそれぞれ小文字の v, s で表せば, エネルギー関係の一般関係式 (4.2.4) は

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = -s_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i$$

と書け, (5.3.14) は

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

と表せ、これを整理して

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (5.3.15)$$

を得ます。 l を 1 モル当たりの潜熱（気化熱）とすれば $\Delta s = l/T$ とおけるので、上式は

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}$$

と書けます。 Δv も Δs もモル数に比例する量なので、 L を液相・気相相転移の際の潜熱とすれば、一般式として

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (P: \text{飽和蒸気圧}) \quad (5.3.16)$$

を得ます³。(5.3.16) は物質がある温度で気液平衡の状態にあるとき、蒸気圧 P と蒸発に伴う体積の変化 ΔV および気化熱 L を関係づける式としてクラペイロン (1834 年) とクラウジウス (1864 年) が独立に見出した公式で、**クラペイロン・クラウジウスの式** (Clapeyron-Clausius equation) と呼ばれます。この式はその導出過程から明らかなように、気・液平衡以外にも液相・固相の平衡や、より一般の二相共存状態にも適用できるきわめ普遍的な式です。なお、図 5.3 に示すように、固・液平衡の場合では、圧力 P は各相に共通な平衡圧力として外圧 P をとります。

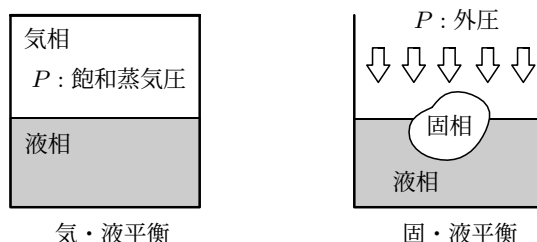


図 5.3: 2 相平衡と圧力 P

気相 1 モルの体積 V_1 は液相 1 モルの体積 V_2 よりはるかに大きく $V_g = V_1 \gg V_2$ とし、飽和蒸気圧は十分低く理想気体近似が成り立つと仮定すると、クラペイロン・クラウジウスの式は次式となります。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{TV_g} = \frac{L}{RT^2/P}, \quad \therefore \frac{dP}{P} = \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \longrightarrow \frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (5.3.17)$$

蒸発潜熱 L は考えている温度範囲で一定と仮定すると、上式は容易に積分できて次式を得ます。

$$\int_P^{P_0} \frac{dP}{P} = \frac{L}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}, \quad \therefore \ln \frac{P}{P_0} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (5.3.18)$$

それでは (5.3.18) を用いて水の 110°C における蒸気圧 P を求めてみましょう。水の 100°C における飽和蒸気圧は 1 atm, 蒸発潜熱は 539 cal/g。水蒸気を理想気体とみなすと (5.3.18) より

$$\ln \frac{P}{1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{273 + 100} - \frac{1}{273 + 110} \right)$$

気体定数 R と分子量 18 の水のモル蒸発潜熱は

$$R = 1.992 [\text{cal/mol}], \quad L = 539 \times 18 \text{ cal/mol} = 9702 [\text{cal/mol}]$$

これらを上式に入れて 110°C での水の飽和蒸気圧を求めると

$$P = 1.406 [\text{atm}]$$

³(5.3.16) を用いて実際の計算を行う場合、単位のとりに方に注意。圧力を [atm] にとれば左辺の単位は [atm/K], 右辺の体積を [l] で表すと蒸発潜熱 L は [cal] ではなく [l·atm] としなければ単位が合いません。ちなみに $l \cdot \text{atm} = 24.216 \text{ cal}$ 。

となり、この値は実測値 1.414 [atm] とほぼ一致します。

次に氷と水の固・液平衡の場合をとり上げます。 $T_0 = 0^\circ\text{C}$, $P_0 = 1\text{atm}$ で氷の融点は 0°C ですが、圧力を 1atm 高めたときの融点はどうかをみてみます。水と氷の体積 v_1, v_2 はそれぞれ $v_1 = 1.00\text{cm}^3/\text{g}$, $v_2 = 1.091\text{cm}^3/\text{g}$, 氷 1g の融解熱は $l = 80\text{cal/g}$ とします。これらの値をクラペイロン・クラウジウスの式に入れると⁴

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dP} &= \frac{T\Delta V}{L} = \frac{273(1.000 - 1.091) \times 10^{-6} [\text{m}^3\cdot\text{K}]}{80 \times 4.2 [\text{m}\cdot\text{N}]} = -7.4 \times 10^{-8} [\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{N}] \\ &= -7.4 \times 1.013 \times 10^{-3} [\text{K}/\text{atm}] = -0.0075 [\text{K}/\text{atm}]\end{aligned}$$

圧力を 1 気圧上げると非常にわずかですが氷の融点は約 0.0075°C だけ降下することがわかります。

<蛇足の余談> スケートが滑らかに滑るのは体重が懸ったブレードから氷に～数 10atm の圧がかかり、この結果氷の融点が下がり溶けた水がブレードの潤滑作用をするため!?! と普通考えますが、ことはそれほど簡単ではないようです。スケートはなぜ滑らかに滑るのか、歴史的にも色々検討されたようで、1886 年に英国物理学者 Bowden はいまいった圧力融解説を唱えましたが、それだけでは不十分とわかり、1939 年に英国の Bowden が摩擦融解説を提唱しました（相当時間の経過がありますね!）。その後の詳細な研究によれば、これらの説だけでは未だ十分説明しきれず、現在はよくわからんという状況とのことです。氷の世界は奥深いです。詳しいことはここを参照ください→ https://www.jstage.jst.go.jp/article/htsj1999/45/190/45_190_56/_pdf。

5.3.3 ギブスの相律

系の状態は温度、圧力、化学ポテンシャルなど示強性変数によって決まりますが、これらは (5.3.8) のギブス・デュエムの式により互いに縛り合っていて、この内、平衡にある系でその状態を定めるために独立に決めることのできる示強性変数の数を**自由度** f といいます。いま、 c 種類の成分が混合した物質について、気相、液相といった r 種の相が共存するとき、勝手に選べる自由度の数は

$$f = c - r + 2 \quad (5.3.19)$$

で与えられ、これを**ギブスの相律** (Gibbs phase rule) といいます。Gibbs による多成分不均一系の平衡に関する一般的な法則です。

例えば水分子だけで構成されている 1 分子系では $c=1$ なので、自由度は $f=3-r$ となり、相の数 r に依存します。水だけなら $r=1$ で自由度は $f=2$ となり、温度 T と圧力 P を独立に決めることができます。いいかえると、温度と圧力を決めてやればその平衡状態が決まります。以下に具体例をみていきます。

- **氷と水の 2 相平衡状態**： $r=2$ なので自由度は $f=1$ 。ほとんどの実験では大気圧の下でおこなわれるので、圧力という自由度を $P=1\text{atm}$ に決めると自由度は $f=0$ で、温度（この場合は融点：氷の融点は 1atm のもとでは 0°C ）が必然的に決まります。圧力 P を変えた場合の融点は先程やったようにクラペイロン・クラウジウスの式から求めることができます。
- **水 1 成分系で固相、液相、気相の 3 相平衡状態**： $c=1, r=3$ で $f=1-3+2=0$ となり、われわれが勝手に決めることのできる示強性変数の数はゼロ。つまり、温度 T と圧力 P は 1 つに定まります。この 3 相が共存する点を **3 重点** ($T=0.01^\circ\text{C}$, $P=0.006\text{atm}$) といい、必然的に決まる物質固有の値となります。

⁴1 [cal] = 4.2 [joule] = 4.2 [m·N], 1 [cm³] = 10⁻⁶ [m³], 1 [atm] = 1.013 × 10⁻⁵ [N/m²]

- ・ **水とアルコールの混合 2 成分 1 相** : $c=2, r=1, f=3$ 。自由度は3であるので、大気圧 $P=1\text{atm}$ 、温度 T を決めても自由度が1つ残り、平衡状態でアルコール濃度は自由に変えることができます。
- ・ **水とアルコールの混合液と蒸気の 2 成分 2 相** : $c=2, r=2, f=2$ 。自由度は2つなので温度 T と圧力 P 、温度 T とアルコール濃度、圧力 P と気相組成（水、アルコールの蒸気組成）などは平衡状態で自由に変えることができます。
- ・ **氷と食塩水が共存する 2 成分系・2 相** : $c, r=2, f=2$ 。自由度は2つで圧力と温度を決めると平衡状態での食塩水濃度は決まってしまう。
- ・ **氷、食塩、食塩水が共存する 2 成分・3 相** : $c=3, r=3$ で $f=1$ 。温度か圧力のいずれか一方を決めると平衡状態の食塩水濃度は決まってしまう。
- ・ **氷、食塩、食塩水、水蒸気が共存する 2 成分・4 相** : $c=3, r=4$ で $f=0$ となり、平衡状態の温度、圧力は一点に決まります。

●ギブスの相律の導出――

いま、 r 個の相が共存し、1つの相には c 個の独立な成分を含む系を考えます。例えば第2成分の第3相における化学ポテンシャルを $\mu_{2(3)}$ と表し、この表記を一般化して任意の独立成分 l の q 相における化学ポテンシャルを $\mu_{l(q)}$ と表すことにします。定温 T 、定圧 P において各相の各成分が平衡状態にあるとすると、各相での各成分の化学ポテンシャルは互いに等しいので

$$\text{系の平衡条件} \left\{ \begin{array}{l} \text{第1成分について: } \mu_{1(1)} = \mu_{1(2)} = \mu_{1(3)} = \cdots = \mu_{1(r)} \\ \text{第2成分について: } \mu_{2(1)} = \mu_{2(2)} = \mu_{2(3)} = \cdots = \mu_{2(r)} \\ \vdots \\ \text{第}c\text{成分について: } \mu_{c(1)} = \mu_{c(2)} = \mu_{c(3)} = \cdots = \mu_{c(r)} \end{array} \right. \quad (5.3.20)$$

各成分についての方程式の数は、例えば第1成分の $\mu_{1(1)} = \mu_{1(2)}$, $\mu_{1(2)} = \mu_{1(3)}$, $\cdots$ $\mu_{1(r-1)} = \mu_{1(r)}$ のように $r-1$ 個の方程式を組み合わせたものなので、上の平衡条件は全部で $c(r-1)$ 個の方程式から構成されていることになります。また、平衡状態では各相の圧力 P 、温度 T も互いに等しいので

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = P_2 = \cdots = P_r \quad (r-1 \text{ 個の方程式}) \\ T_1 = T_2 = \cdots = T_r \quad (r-1 \text{ 個の方程式}) \end{array} \right. \quad (5.3.21)$$

この方程式の数は全部で $2 \times (r-1)$ 個。結局平衡条件として全部で

$$c(r-1) + 2(r-1) = (c+2)(r-1) \quad (5.3.22)$$

個の方程式が存在することになります。一方、各相の状態を決定する独立変数ですが、圧力 P 、温度 T の2個の他に、各成分濃度があります。各成分濃度をモル分率 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ で表せば、1つの相についてモル分率の総和は

$$\sum_{i=1}^c x_i = x_1 + x_2 + \cdots + x_c = 1$$

であるので、 c 個の成分の濃度のうち独立に変えることができるのは $c-1$ 個。したがって、1つの相の独立変数の数は P, T の2個に加え濃度に関する $c-1$ 個、全部で $2 + (c-1)$ 個となります。これが r 個の相についてそれぞれ考えられるので系全体の独立変数の数は

$$r \times [2 + (c-1)] = r(c+1) \quad (5.3.23)$$

つまり、系の状態を決定する独立変数の数は $c(n+1)$ 個、平衡条件の関係式が $(c+2)(r-1)$ 個あるわけなので、差し引き自由に変えることのできる状態変数の数 f は

$$f = c(n+1) - (c+2)(r-1) = c+2-r \quad (5.3.24)$$

となります。これが (5.3.19) のギブスの相律です。

※注： c は独立成分の数といいました。次のような化学反応の場合、独立成分の数の算定には注意が必要です。塩化アンモニウムを加熱して一部が解離し平衡に達している系



固相と気相の2相で、独立成分は $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$, $\text{NH}_3\text{(g)}$, HCl の3成分のように見えますが、これら3成分は互いに当量関係にあるので、別々にその量を変えることはできません。どれか一つの濃度を決めると他は必然的に決まるので、独立成分の数は $c=1$ となります。この系の自由度は $f=1+2-2=1$ で、温度 T を指定すれば圧力 P は決まり、逆に圧力 P を一定とすれば温度が定まります。もちろんその時の各成分の濃度も必然的に決まります。

5.4 化学平衡

化学反応において A, B 二つの相があり、各相に同じ2成分が存在するとします。A 相, B 相に含まれる各成分のモル数, 化学ポテンシャルをそれぞれ A 相: $n_{1A}, \mu_{1A}, n_{2A}, \mu_{2A}$, B 相: $n_{1B}, \mu_{1B}, n_{2B}, \mu_{2B}$ とします。A 相, B 相を含む系全体のギブスの自由エネルギーは (5.3.6) より各成分のモル数と化学ポテンシャルの積の総和であるので

$$G = \mu_{1A}n_{1A} + \mu_{1B}n_{1B} + \mu_{2A}n_{2A} + \mu_{2B}n_{2B} = G_1 + G_2 \quad (5.4.1)$$

(ただし $G_1 = \mu_{1A}n_{1A} + \mu_{1B}n_{1B}$, $G_2 = \mu_{2A}n_{2A} + \mu_{2B}n_{2B}$)

さて、温度 T , 圧力 P 一定のもとで B 相から成分1の微小量 dn_1 が A 相へ移ったとすると (B 相の成分1はそれだけ減少し, A 相の成分1はそれだけ増加)

$$dn_{1A} = -dn_{1B}$$

とおけます。したがって、成分1に関してのギブスの自由エネルギーの微小変化は

$$dG_1 = \mu_{1A}dn_{1A} + \mu_{1B}dn_{1B} = (\mu_{1A}dn_{1A} - \mu_{1B}dn_{1A}) = (\mu_{1A} - \mu_{1B})dn_{1A} \quad (5.4.2)$$

系が平衡であるときは $dG=0$ でなければならないので

$$\mu_{1A} = \mu_{1B}$$

同様に成分2についても平衡状態では

$$\mu_{2A} = \mu_{2B}$$

が成り立ちます。当然多成分系でも同様で、次の結論となります。

「定温、定圧化での化学平衡の条件は、各相における各成分の化学ポテンシャルが互いに等しい」

さて、系が平衡状態に達していない時、平衡状態に向けて定温・定圧化で自然に起こる変化の方向は $dG < 0$ でした。例えば成分1に関してみると、B 相における化学ポテンシャル μ_{1B} が A 相のそれより大きい場合、すなわち $\mu_{1B} > \mu_{1A}$ の場合は (5.4.2) より $dn_{1A} > 0$ となり、化学ポテンシャルの大きい相から小さい相へ成分1が移動します。成分2についても同様のことがいえます。つまり、2相間の物質の移動については例1でみたように化学ポテンシャルの高い方から低い方に移動する、つまりその成分の化学ポテンシャルがその方向を決めています。これがポテンシャルという名が付いた由来。

5.4.1 反応ギブスエネルギー ΔG_r

定温・定圧下での次の化学反応



を考えます。いま反応がごくわずかにだけ右方向（正方向）に進み、はじめの各物質が微小量減少したとして、これをそれぞれ次のようにおきます。

$$-dn_1, \quad -dn_2$$

これに伴い生成系の各物質は微小量だけ増加した場合、これを次のようにおくことにします。

$$dn_3, \quad dn_4$$

<反応進行度> 反応がどの程度進行したかを表す物理量として反応進行度 ξ を次式で定義します⁵。これは各物質の変化量 dn_i を化学量論係数 ν_i で割ったものです。

$$d\xi = -\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} \quad (5.4.4)$$

$$(dn_1 = -\nu_1 d\xi, \quad dn_2 = -\nu_2 d\xi, \quad dn_3 = \nu_3 d\xi, \quad dn_4 = \nu_4 d\xi)$$

T, P 一定のもとで反応進行中の全系のギブスの自由エネルギーは次式で与えられます ((5.3.4))。

$$dG = \sum_{i=1}^4 \mu_i dn_i = (-\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 + \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4) d\xi$$

この式の両辺を $d\xi$ で割れば

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -(\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2) + \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 \quad (5.4.5)$$

左辺は図 5.4 に示すように G v.s ξ プロットにおける G の傾きを表し、これを**反応ギブスエネルギー** $\Delta_r G$ と呼んでいます（添字の r は reaction）。 $\Delta_r G < 0$ のとき、反応は正方向へ自発的に進行し、 $\Delta_r G = 0$ となったとき、つまり、正反応と逆反応の速度がつり合った、いいかえると原系の化学ポテンシャルが生成系の化学ポテンシャルに等しくなったところが平衡状態となります。

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 \xrightarrow{\text{化学平衡の条件}} \sum_{i=1}^2 \nu_i \mu_i = \sum_{i=3}^4 \nu_i \mu_i \quad (5.4.6)$$

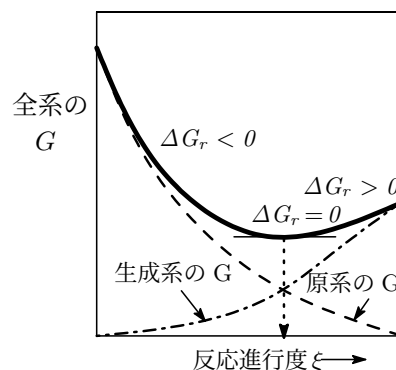


図 5.4:

- ex.25 : 窒素と水素からアンモニアを合成する化学反応 (Haber-Bosch 法)



開始時 (1) (3) (0) (mol)

平衡時 (α) (β) (n) (mol)

で、反応の各成分の最初のもル数を N_2 1 もル、 H_2 3 もルとし、その内の一部が反応して NH_3 を n もル生成して平衡に達した。反応進行度を ξ として、平衡時における各成分のモル数を求めよ。

- ans.25 : NH_3 が n もル生成したことから ξ を求めると定義より

$$\xi = \frac{n}{\nu_3} = \frac{n}{2}$$

平衡時における N_2 , H_2 のモル数がそれぞれ α もル, β もルになったとすると

⁵ベルギーの数学者・化学者であった de Donder(1872–1957) により導入。

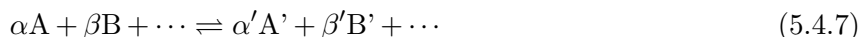
$$\begin{aligned} \text{N}_2: \quad \xi &= \frac{1-\alpha}{1}, & \therefore \alpha &= 1-\xi = 1-\frac{n}{2} \\ \text{H}_2: \quad \xi &= \frac{3-\beta}{3}, & \therefore \beta &= 3-3\xi = 3-\frac{3n}{2} \end{aligned}$$

また、平衡時における系の全モル数は次のようになります。

$$\alpha + \beta + n = \left(1 - \frac{n}{2}\right) + \left(3 - \frac{3n}{2}\right) + n = 4 - n \quad (\text{mol}) \quad //$$

5.4.2 均一気相反応と圧平衡定数 K_P

1 atm, 25°C での次の**均一気相反応**（標準反応）⁶を考えます。



各成分を理想気体とみなせば i 成分の化学ポテンシャルはその分圧を P_i として

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (\text{全圧: } P = 1 \text{ atm}) \quad (5.4.8)$$

で与えられます。 μ_i° は i 成分気体の標準状態 (25°C, 1 atm) での化学ポテンシャル。これを (5.4.6) の平衡条件式に入れると次式を得ます。

$$\begin{aligned} \sum_l \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i) &= \sum_r \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i) \\ \therefore \sum_l \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_l \ln P_i^{\nu_i} &= \sum_r \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_r \ln P_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

$\sum$ 記号の添字 l, r は反応系 $\rightleftharpoons$ における左辺原系 (left), 右辺生成系 (right) を表します。上式を整理すると次式を得ます。

$$\begin{aligned} RT \left[\sum_r \ln P_i^{\nu_i} - \sum_l \ln P_i^{\nu_i} \right] &= - \sum_r \nu_i \mu_i^\circ + \sum_l \nu_i \mu_i^\circ \\ \therefore RT \ln \frac{(P_{A'})^{\alpha'} \times (P_{B'})^{\beta'} \times \cdots}{(P_A)^\alpha \times (P_B)^\beta \times \cdots} &= -(\alpha' \mu_{A'}^\circ + \beta' \mu_{B'}^\circ + \cdots) + (\alpha \mu_A^\circ + \beta \mu_B^\circ + \cdots) \end{aligned} \quad (5.4.9)$$

P_A, P_B などは各成分気体の平衡状態における分圧。上式の右辺は各成分気体が標準状態にあるときの原系と生成系の化学ポテンシャルの差で、定温、定圧であれば一定値をとるので、これを $-\Delta G^\circ(T, P=1)$ とおくと

$$RT \ln \left[\frac{(P_{A'})^{\alpha'} \times (P_{B'})^{\beta'} \times \cdots}{(P_A)^\alpha \times (P_B)^\beta \times \cdots} \right] = -\Delta G^\circ \quad (5.4.10)$$

と表せます。 ΔG° （標準生成自由エネルギー）は一定値をとるので左辺も一定となり、[] 内を K_P とおくと

$$K_P = \frac{(P_{A'})^{\alpha'} \times (P_{B'})^{\beta'} \times \cdots}{(P_A)^\alpha \times (P_B)^\beta \times \cdots} \quad (5.4.11)$$

K_P を**平衡定数** (equilibrium constant) といいます。

<質量作用の法則> 『化学平衡が成立しているとき、原系物質の各濃度の積と生成物質の各濃度の積との比は一定温度の下において一定である』これを**質量作用の法則** (law of mass action) といい、1864 年にノルウェーの化学者 Guldberg と Wagge が経験則として提案しましたが、(5.4.11) は熱力学から理論的に導出したことになります。

⁶ 反応物と生成物のすべてを標準状態 (25 °C, 1 atm) においたときの化学反応。

圧力 1 atm, 温度 T における標準生成自由エネルギー ΔG° は (5.4.10) と (5.4.11) より

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P \quad (5.4.12)$$

これが理想気体についての質量作用の法則を表す式です。なお, K_P は各気体成分の分圧が平衡状態になったときに定まる定数ということからふつう**圧平衡定数** (partial pressure equilibrium constant) と呼ばれます。

5.4.3 圧平衡定数 K_P と温度 T との関係

K_P の温度依存性を調べます。(4.2.9) のギブス・ヘルムホルツの式より

$$\Delta H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P \quad (5.4.13)$$

この式において $\Delta G = \Delta G^\circ = -RT \ln K_P$ としたとき, 反応エンタルピーを $\Delta H = \Delta H^\circ$ (標準生成エンタルピー) とおけば, K_P の温度に対する変化率を与える式が得られます。

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K_P) \right]_P = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P \\ \therefore \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \end{aligned} \quad (5.4.14)$$

(5.4.14) は**定圧平衡式** (equation of reaction isobar) と呼ばれます。反応系の圧力が定圧で温度だけが変化する場合, 偏微分は常微分に置き換えることができるので次式となります。

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5.4.15)$$

この式は**ファントホッフの式** と呼ばれます。 ΔH° がいま考えている温度範囲で一定と仮定した場合は, 上式は容易に積分できて

$$\ln K_P = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2} + C \longrightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.4.16)$$

を得ます。ここで K_1, K_2 は絶対温度 T_1, T_2 での圧平衡定数です。例えば, ある反応の圧平衡定数が $T_1 = 500\text{K}$ で $K_1 = 129$, $T_2 = 700\text{K}$ で $K_2 = 55$ で ΔH° は温度によって変化しないとすると, この反応によるエンタルピー変化 ΔH° は上式より

$$\ln \frac{55}{129} = \frac{\Delta H^\circ}{8.3144} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{500} \right), \quad \therefore \Delta H^\circ = -12404 [\text{joule}] \quad (5.4.17)$$

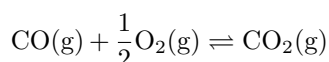
と求められます。現実には ΔH° の温度依存性があるため, それを考慮する (5.4.15) の積分は容易ではないですが, 概算見積もりをする上では (5.4.16) は大変有効な式です。

【蛇足の補足】 定圧平衡式 (5.4.14) で, 液体の蒸発を扱うときは**成分系**であるので K_P の代わりに液体の蒸気圧 P を用い, ΔH° の代わりに蒸発潜熱 L を用いて次のように表すことができます。

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

この式は (5.3.17) のクラペイロン・クラウジウスの式ですね。

• **ex.26** : 次の反応



について, $2800 [\text{K}]$, 全圧 1 atm における圧平衡定数 $K_P = 6.443$ であるとき, CO_2 の解離度, 反応進行

度、各成分の分圧を求めよ。(※(g)は気体を表す)

- **ans.26:** CO_2 1 モルのうち x モルだけが解離しているとすると、反応進行度は $\xi = 1 - x$ モルとなります。したがって、平衡時における系の全モル数は (ex.25 も参照)

$$x + \frac{x}{2} + (1 - x) = 1 + \frac{x}{2} \text{ (モル)}$$

各成分の分圧は「系の全圧 × モル分率」で与えられます。したがって、各分圧と圧平衡定数は

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{CO}} &= 1 \times \frac{x}{1 + x/2} = \frac{2x}{2 + x} \text{ [atm]} \\ P_{\text{O}_2} &= 1 \times \frac{x/2}{1 + x/2} = \frac{x}{2 + x} \text{ [atm]} \\ P_{\text{CO}_2} &= 1 \times \frac{1 - x}{1 + x/2} = \frac{2(1 - x)}{2 + x} \text{ [atm]} \end{aligned} \right\} \rightarrow K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = 6.443$$

これを解いて $x = 0.30$ と求まります。したがって解離度 $x = 0.30$ 、反応進行度 $\xi = 0.7$ 、分圧 $P_{\text{CO}} = 0.261$, $P_{\text{O}_2} = 0.130$, $P_{\text{CO}_2} = 0.609$ [atm] //

【補足：化学反応と反応熱】 化学反応にはそれに伴い発生または吸収される熱量があり、それを**反応熱**といいます。反応熱の符号は慣例上「**発熱を正**」に、「**吸熱を負**」にとります。熱力学第1法則 ($\Delta U = Q - W$) では、系が吸収する熱量 Q を正としているので、反応熱の符号はこれとちょうど反対であることに注意が必要です。反応熱は反応が定圧下か定積下かによって次のように区別しています。

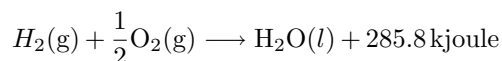
- **定圧反応熱:** 一定の圧力での気体反応の反応熱。 Q_P と表記。
- **定積反応熱:** 一定の体積での気体反応の反応熱。 Q_V と表記。

原系を 1、生成系を 2 とすると一般に次の関係があります。

$$\left\{ \begin{aligned} \text{定圧反応熱: } Q_P &= H_1 - H_2 = -\Delta H_{12} = (U_1 - U_2) + P(V_1 - V_2) \\ \text{定積反応熱: } Q_V &= U_1 - U_2 = -\Delta H_{12} = \Delta U_{12} \end{aligned} \right. \quad (5.4.18)$$

通常、化学反応は圧力一定の大気圧の下で行われるので定圧反応熱は反応系のエンタルピーの変化 $\Delta H = H_2 - H_1$ に等しく、一方、反応系の体積が一定に保たれる場合は系に何ら仕事が行われない (PV による仕事以外の仕事は行われないと仮定) ので、定積反応熱は反応系の内部エネルギーの変化 $\Delta U = U_2 - U_1$ に等しくなります。

化学反応式において、反応に伴って出入りする熱量を併記したものを一般に**熱化学方程式**といいます。エンタルピー H は定圧下における系の熱含量を表す値なので、反応の進行に伴い発熱反応では系のエンタルピーは減少するので ΔH は負となり、一方、吸熱反応の場合は ΔH は正となります。例えば次の定圧化学反応—気体の水素と酸素の気相反応により液体の水を生成する発熱反応—をとり上げます。

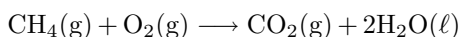


発熱反応なので系のエンタルピー変化は $\Delta H = H_2 - H_1 = -285.8 \text{ kJoule}$ となり、(5.4.18) より $Q_P = 285.8 \text{ kJoule}$ 。

• **標準生成エンタルピー ΔH° :** 標準状態 (25°C, 1atm) にある各元素の単体から標準状態にある化合物 1 モルを生成するときのエンタルピー変化 (標準生成熱) で、各元素につき、標準状態において最も安定な単体状態のエンタルピーを 0 として基準点にしています。添字 ° は標準状態 1atmであることを示します。反応のエンタルピー変化は一般に次式で表すことができます。

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{生成物}) - \sum \Delta H^\circ(\text{反応物}) \quad (5.4.19)$$

標準生成エンタルピーの値は各種便覧などに載っているのでそれを利用します。例えば次の燃焼反応の反応エンタルピーを求めてみると



下表より $\Delta H^\circ = -393.51 + 2 \times (-285.84) - (-74.85 - 0) = -890.34 \text{ [kJoule/mol]}$ と求まります。

表 5.1: 標準生成エンタルピー [kJoule/mol]

CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O
-74.85	0	-393.51	-285.84

・**標準生成自由エネルギー（標準生成ギブズエネルギー）**：標準状態で安定な元素の単体から1モルの化合物を生成するときのギブズ自由エネルギー変化。標準状態において最も安定な単体状態のギブズの自由エネルギーを0として基準点にしています。

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ(\text{生成物}) - \sum \Delta G^\circ(\text{反応物}) \quad (5.4.20)$$

大きな負値をもつ ΔG° の化合物はそれを構成している単体元素に比べてはるかに安定ということです。例えば二酸化窒素 NO₂ は $\Delta G^\circ = 51.84 \text{ kJoule/mol}$ と正の値をとり、単体窒素 N₂ より不安定で水やほかの物質と反応しやすい性質を持っています。

ある反応に対する ΔG° はその反応の起こりやすさの目安を与え、(5.4.20)において左辺の ΔG° が負の大きな値になるほどその反応は起こりやすいことを表します。尤も、それは必ずしも実際にその反応が起こるかどうかを示すものではありません（無限の時間を考えれば別）。 ΔG° が負値でも適当な触媒を用いて反応速度を増してやらないと事実上反応が進行しないことがあります。これは反応速度論の問題で、熱力学はそこまで踏み込みません。

さて、二酸化炭素と水から酢酸を生成する反応を見てみましょう。果たしてこの反応は自発的に進むか？

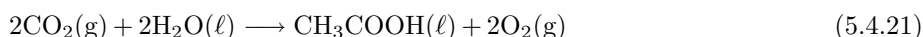


表 5.2: 標準生成自由エネルギー [kJoule/mol]

CO ₂	H ₂ O	CH ₃ COOH	O ₂
-394.38	-237.19	-389.45	0.0

ほとんど無尽蔵にある CO₂ と H₂ から酢酸ができれば地球温暖化対策やエネルギー問題の上で大変素晴らしいことですが、この反応の標準生成自由エネルギーをみると

$$\Delta G^\circ = -389.45 + 2 \times 0 - (-2 \times 394.38 - 2 \times 237.19) = 873.69 \text{ [kJoule/mol]} \quad (5.4.22)$$

と $\Delta G^\circ > 0$ となるため、この反応は自発的には起こらないと結論されます（当然この逆反応は自発的に進みます）。しかし、人間の努力は大したもの、各種触媒の開発や酢酸生成微生物の発見等により CO₂ と H₂ の反応で酢酸ができる成果が上がりつつあるようです。

参考文献

- [1] 山本大二郎，岡田功「化学熱力学演習」，産業図書，昭和 41 年
- [2] 押田勇雄，藤代敏幸「熱力学」，裳華房，1989
- [3] 日本機械学会「JSME テキストシリーズ・熱力学」，日本機械学会，2017
- [4] 瀬川洋，香川喜一郎，堀部稔「熱・統計力学演習」，サイエンス社，2011
- [5] 岩橋槇夫「分子の熱力学」産業図書，1996