

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

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

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。

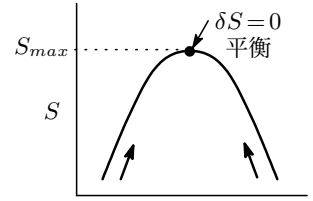


図 5.1: 熱伝導

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

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

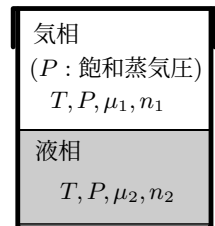


図 5.2: 液相・気相平衡

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。

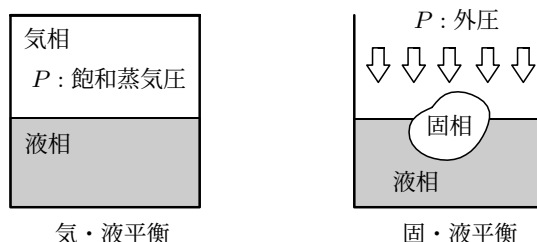


図 5.3: 2 相平衡と圧力 P

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。

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

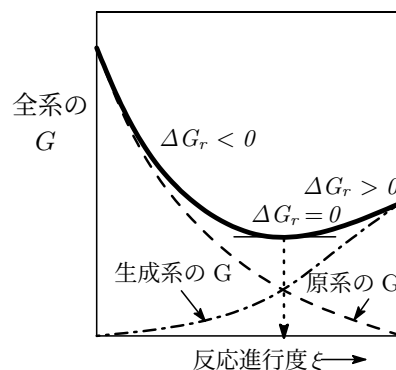


図 5.4:

- 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実数をも N_2 1 モル、 H_2 3 モルとし、その内の一部が反応して NH_3 を n モ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実数をも求めよ。

- ans.25 : NH_3 が n モ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 の実数をもそれぞれ α モル、 β モ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。

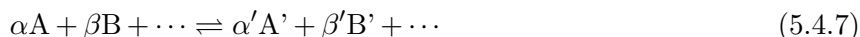
$$\begin{aligned} \text{N}_2: \quad \xi &= \frac{1-\alpha}{1}, & \therefore \alpha &= 1-\xi = 1-\frac{n}{2} \\ \text{H}_2: \quad \xi &= \frac{3-\beta}{3}, & \therefore \beta &= 3-3\xi = 3-\frac{3n}{2} \end{aligned}$$

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

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

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

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

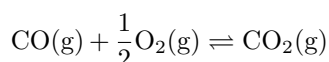
と求められます。現実には ΔH° の温度依存性があるため, それを考慮する (5.4.15) の積分は容易ではないですが, 概算見積もりをする上では (5.4.16) は大変有効な式です。

【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。

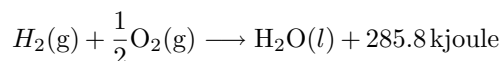
- **定圧反応熱:** 一定の圧力での気体反応の反応熱。 Q_P と表記。
- **定積反応熱:** 一定の体積での気体反応の反応熱。 Q_V と表記。

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。

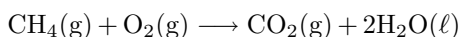


発熱反応なので系のエンタルピー変化は $\Delta H = H_2 - H_1 = -285.8 \text{ kJoule}$ となり、(5.4.18) より $Q_P = 285.8 \text{ kJoule}$ 。

• **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もっています。

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？

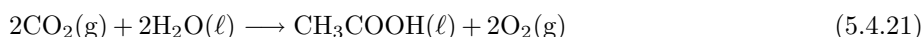


表 5.2: 標準生成自由エネルギー [kJoule/mol]

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] 岩橋楨夫「分子の熱力学」産業図書，1996