

4 熱力学関数

- 4-1 [完全な熱力学関数 1]: ⁹ここで示すべきことは熱力学関数 $S(U, V)$ を知ったときに, すなわち, S の U 依存性と V 依存性がわかったときに, その物質の熱力学特性として状態方程式と熱容量が導けることをである. このための論理として, S の微分の性質 (これは数学) と熱力学の第一・第二法則 (ここは物理) を使って, 状態方程式や熱容量を導けばよい. 熱力学第一法則 (と第二法則) より, $dU = TdS - PdV$ であり¹⁰, ここから $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$ であり,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U &= \frac{P}{T}\end{aligned}$$

となる. 左辺は知っている情報であり, これらは U と V 関数で与えられる. ここから変数 U を消去すると, 第二式から,

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = F(T, V)$$

となる. これは状態方程式である. ここで $F(T)$ は $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$ から U を消去したときの関数とする.

次に, 定積熱容量の定義と熱力学第一法則 ($dU = d'Q - pdV$) より, 定積では $dV = 0$ であることに注意して,

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V}$$

となる. さらに右辺の分母を変形すると,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial 1/T} \frac{\partial 1/T}{\partial U}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial^2 U}\right)_V$$

となり, 右辺は知っている情報であるので, 熱容量も分かったことになる.

- 4-2 [完全な熱力学関数 2]: Gibbs の自由エネルギーは $G(T, P) = F(T, V) + PV$ で与えられ, その微分形式は,

$$dG = dF + dPV + PdV = VdP - SdT$$

⁹講義でも話したが, 多くの公式を覚えるのはまったくの消耗である. 公式を覚えて「わかった気になる」のは物理の精神と反していると言ってもいい. また, 講義の後で「どうしてそんな式がすらすらでてくるの?」と聞かれたこともあったが, すらすら出てきているはずなどない. この問題の解答例ではちょっとうるさいかもしれないが, 離れ小島にでも行った気分で, 知っている最小限の事項から思うままにゴールを目指してみる.

¹⁰微小に離れた熱力学状態を可逆過程で繋いでこの関係式を得る.

ここで Helmholtz の自由エネルギーの微分形式は

$$dF = d(U - TS) = dU - dTS - TdS = (TdS - PdV) - dTS - TdS = -PdV - SdT$$

であることを用いた．ここから，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S\end{aligned}$$

が得られる．上の式は V が P, T の関数として表されており，状態方程式である．

次にここでは定圧比熱を考えるが，ここでは $d'Q = TdS$ を使って，

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

と求まる．

4-3 [エンタルピー]: レポート問題にしたので，解答例は後ほど．

4-4 [エネルギー方程式]: 第一法則より， $dU = TdS - PdV$ であり，

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

となる．一方で，Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V) = U - TS$ から得られる Maxwell 関係式を導いておく．

$$\begin{aligned}dF &= d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\end{aligned}$$

この Maxwell 関係式を上のに代入すると，エネルギー方程式が

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

得られる．この方程式の応用例は，問題 2-9，2-10 にある．

4-5 [Maxwell 関係式]: Gibbs の自由エネルギー $G(T, P) = F + PV = U - TS + PV$ から得られる Maxwell 関係式を導く．

$$\begin{aligned}dG &= d(F + PV) = -PdV - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \\ \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\end{aligned}$$

4-6 [不完全な熱力学関数]: $U(T, V)$ が分かったとすると, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ から定積比熱はわかるが, エネルギー方程式からわかるように $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ には $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ のように圧力 P の温度 T 依存性に関する不定性が残されている. この情報が分らないと状態方程式が導けない. よって, $U(T, V)$ から完全な熱力学の性質は導けない. 逆に状態方程式と熱容量から $U(T, V)$ を求めることは出来る.

4-7 [理想気体のヘルムホルツ自由エネルギー]: 内部エネルギーは, 定積モル比熱を c_V として, $U = c_V T$ である. また, エントロピーは, $S = c_V \log T + R \log V + S_0$ である. ここで S_0 は定数である. これらから, ヘルムホルツの自由エネルギーは,

$$F = U - TS = c_V T - c_V T \log T + RT \log V + S_0$$

となる. また, Maxwell 関係式の両辺はそれぞれ, 状態方程式とエントロピーの式より,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{R}{V} \end{aligned}$$

となり, 等号関係となっている.

5 相転移の熱力学

5-1 [Calusius-Clapeyron の式]: 対象となる物質の液相と固相における単位質量当たりの Gibbs の自由エネルギーをそれぞれ g_L , g_S と表すことにする. それらは温度 T , 圧力 P の関数として既知であるとする. 固液相にある物質の質量はそれぞれ m_L , m_S として, その合計である全質量 $M = m_L + m_S$ は保存されている. この二相系の全 Gibbs 自由エネルギー $G(T, P)$ は,

$$G(T, P) = m_S g_S(T, P) + m_L g_L(T, P)$$

である. 外からの条件として与えられたある T, P が一定のときに, 熱平衡状態での m_S, m_L が共存する条件が固相と液相の境界を決めている. T, P 一定の条件で熱平衡を与えるのは $G(T, P)$ が最小になる状態である. m_S と m_L を変化させたときに G 極小が極小になる条件は, g_S, g_L は一定であることに注意すると,

$$\delta G = g_S \delta m_S + g_L \delta m_L = 0, \quad \delta M = \delta m_S + \delta m_L = 0$$

となる. 二番目の式は全質量一定の条件である. これらから, $\delta m_S = -\delta m_L$ であり, $(g_S - g_L) \delta m_S = 0$ であることが分かる. つまり, $g_S(T, P) = g_L(T, P)$ を満たすような (T, P) が共存の条件である.

ここで，共存曲線上の微小に離れた 2 点 (T, P) ， $(T + dT, P + dP)$ について考えると， $g_S(T, P) = g_L(T, P)$ でかつ $g_S(T + dT, P + dP) = g_L(T + dT, P + dP)$ である．後者の左辺を dT, dP の一次まで展開すると，

$$g_S(T + dT, P + dP) \simeq g_S(T, P) + \left(\frac{\partial g_S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g_S}{\partial P} \right)_T dP = g_S(T, P) - s_S dT + v_S dP$$

となる．ここで， s_S, v_S は固相での単位質量当たりのエントロピーと体積である．右辺も同様に展開して，液相での単位質量当たりのエントロピーと体積をそれぞれ s_L, v_L とすることで，

$$-s_S dT + v_S dP = -s_L dT + v_L dP, \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_S - s_L}{v_S - v_L}$$

が示される．ここで単位質量あたりの溶解熱を Q とすると， $Q = T(s_L - s_S)$ であるから，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_L - v_S)}$$

が求まる．これが Clausius-Clapeyron の式の固液相版である．

5-2 [水の氷点降下]: 通常の物質では $v_L > v_S$ だが，水はよく知られているように凍ると体積は増える¹¹．この結果，右辺は負の値になる．具体的な数値は

$$\frac{dP}{dT} = \frac{80 \times 4.19 \times 10^7}{273 \times (1.00 - 1.091) \times 1.013 \times 10^6} \sim -130 \frac{\text{atom}}{K}$$

となる．圧力を増やすと氷点は低くなる．凝固点 1K 下げるには 130 気圧もかけないといけない．

「捕捉:気液共存線」 一方で，液体から気体になるときも同様な議論が出来る．このときは Q は単位質量当たりの気化熱として，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_G - v_L)}$$

となる．ここで v_G は単位質量当たりの体積である．

水の場合にもう少し議論をしてみることにする．1 気圧 (atom) での水の沸点は $100^\circ C$ で，1g の気化熱は 539cal，単位質量当たりの体積は $100^\circ C$ で， $v_G = 1.674 m^3/Kg$ ， $v_L = 10^{-3} m^3/Kg$ であることから，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{539 \times 4.19 \times 10^7}{373 \times (1.674 - 0.001) \times 10^3 \times 1.013 \times 10^6} \sim +0.035 \frac{\text{atom}}{K}$$

となる．圧力を増やすと沸点が上昇することを意味していて，これは沸点上昇と呼ばれている．逆に圧力を下げると沸点も下がる．飛行機の機内はおよそ 0.8 気圧くらいに設

¹¹ 製氷皿から氷は盛り上がるし，アルミ缶のジュースをそのまま冷凍庫に入れると破裂する．

定されているが、このときに沸点は上の計算から 20°C 程下がることになる。普通のカップヌードルはおいしく頂けない。

また、 $P-T$ 図に水の相図を描くと、固液境界と比べると気液境界はほとんど水平であることが分かる。

レポート問題 2-1: (練習問題 3-19) 一般的な流体の真空膨張の不可逆性について考えてみる。不可逆性を示すには基本的に第二法則による議論が通常であるが、その表現方法によって幾つか異なって見える議論ができる¹²。

Kelvin の原理より 断熱自由膨張が可逆過程であるとする。膨張前の状態を A 、膨張後を B とする。可逆であることから、あるサイクル C を用いて、 $B \rightarrow A$ へ状態を変化させることができる。その後で、熱源に接して準静的等温過程により状態 B まで流体を膨張させ、外に仕事をさせる。再び、サイクル C により、 A に戻すと、熱源から熱ももらって、外に正の仕事をするサイクルができたことになる。これは Kelvin の原理に反する。前提条件であった、自由膨張を可逆過程とすることが間違っている。

エントロピー増大則より

その 1: 断熱膨張では、熱の出入りはなく ($\Delta Q = 0$)、また (仕切り板を抜くだけなので) 外との仕事のやりとりはない ($\Delta W = 0$)。断熱膨張の過程で、 $(T, V) \rightarrow (T', V')$ へ状態は遷移したとすると、熱力学第一法則より膨張の前後で内部エネルギーの変化はないことが分かる ($U(T, V) = U(T', V')$)。

一方、断熱準静的過程を考えて、状態 (T, V) から可逆な過程により温度 T'' 、体積 V' にする (図 2(a) 参照)。この過程ではエントロピーは不変である。体積を増やす過程で流体は外へ仕事 (ΔW) をするので、

$$U(T'', V') - U(T, V) = \Delta W < 0, \implies U(T'', V') < U(T, V) = U(T', V')$$

定積条件での内部エネルギーの単調性より、 $T'' < T'$ であることが分かる。また、エントロピーも単調性が示されるので、 $S(T'', V') < S(T', V')$ となり、断熱準静的過程ではエントロピー変化はないことから、

$$S(T'', V') = S(T, V) < S(T', V')$$

であることが示される。ここで、断熱膨張過程でエントロピーが増えたことが示されたので、この過程は不可逆である。

その 2: その 1 とほとんど同様であるが、断熱膨張の後で断熱準静的圧縮をして、元の体積 V まで戻す (図 2(b))。そのときの温度を T'' とする。一般に、

¹²理想気体の場合もいくつかの方法で真空膨張は不可逆であることを示した。理想気体はいろんな量が計算できるわけだが、それができないときに同じ論法ができるかどうかを考えるのは面白い。

流体を圧縮する際には外から仕事が必要である．ゆえに，

$$U(T'', V) - U(T', V') = \Delta W > 0, \implies U(T'', V) > U(T', V') = U(T, V).$$

となり，断熱膨張した後で，準静的に断熱圧縮して元の体積に戻すと，内部エネルギーは上がり，(内部エネルギーの単調性より) 必ず温度があがることが示される．よって，エントロピーも増大する．準静的断熱過程ではエントロピーは不変であることに注意すると，

$$S(T'', V) = S(T', V') > S(T, V)$$

より，断熱膨張のときにエントロピーが増大していることがわかり，不可逆であることが分かる．

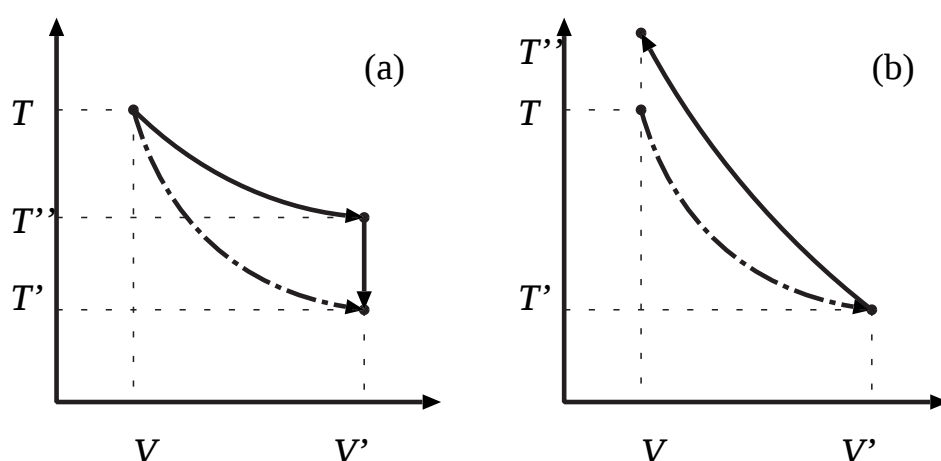


図 2: (a) 「その 1」での操作過程．まず断熱膨張で $(T, V) \rightarrow (T', V')$ に移行する (破線)．別の過程として，断熱準静的膨張を考えて，状態変化 $(T, V) \rightarrow (T'', V')$ をさせる (実線)．(b) 「その 2」での操作過程．断熱膨張 (破線) させた後で，引き続き準静的断熱圧縮で体積を戻す．

シンプル版¹³ 上で議論したように，断熱膨張では内部エネルギーは変化しない．そこで，内部エネルギーが変化しない過程の性質を考えてみる．このとき，第一法則より $0 = dU = TdS - pdV$ であるから，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$$

である．体積を増やす過程 (膨張) ではエントロピーは増大することが示されて，かつ，断熱過程であるときには不可逆であることがわかる．

レポート問題 2-2: (練習問題 3-20)

van der Waals 気体の内部エネルギーは，

$$dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

であり，定積熱容量 C_v は体積に依存せずに温度 T のみの関数である（レポート問題 1-2 の解答例を参照）．これを用いてエントロピーを計算する．第一法則より， $TdS = dU + PdV$ であるから，van der Waals 気体の状態方程式を用いると，

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

である．この式は練習問題 1-6 の条件を満たしているので全微分になっている．これを積分すると，

$$S(T, V) = \int^T \frac{C_v}{T'} dT' + R \log(V-b) + S_0$$

と求まる．ここで S_0 は定数とする．

おまけ：理想気体のポアソンの公式に対応する断熱曲線を求めてみる．断熱準静的過程では，上の式より，

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV = 0, \implies \frac{dT}{T} + \frac{R/C_v}{V-b} dV = 0$$

であり， $\gamma = \frac{C_v + R}{C_v}$ とおくと， $T(V-b)^{\gamma-1} = \text{定数}$ ，あるいは状態方程式より，

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V-b)^{\gamma-1} = \text{定数}$$

が求まる．もちろん， $a = b = 0$ とすれば理想気体の公式に対応するので，その van der Waals 気体版の式になる．ただし， γ の定義が理想気体と異なっていることに注意が必要である．前問の流体が van der Waals 気体のときに，図 2(a) での T'' は条件式 $T(V-b)^{\gamma-1} = T''(V'-b)^{\gamma-1}$ を満たしている．一方で， T' は断熱自由膨張（不可逆）であるから， $U = \text{定数}$ の過程になり， $\int_T^{T'} C_v dT - a \left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V} \right) = 0$ を満たす¹⁴．

レポート問題 2-3: (練習問題 4-3) エンタルピーは $H = U + PV$ で与えられる．その微分形式は，第一法則 ($dU = TdS - PdV$) を用いて，

$$dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + d(PV) = TdS + d(PV)$$

である．これより，

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

¹⁴—一般論から $T'' > T'$ だが，具体的にこれらの条件からそれを示すことはできなかった（きっとできるはず）．

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

が得られる¹⁵．これらの式はそれぞれ温度 T と体積 V がエントロピー S と圧力 P の関数として表されていることを意味している．それらからエントロピー S を消去すると，例えば圧力 V が温度 T と圧力 P の関数として求まることになる．これは状態方程式に他ならない．

また，微小熱量が $d'Q = TdS$ となることを利用して，定圧熱容量 C_P は，

$$C_P \equiv \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = T \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P}$$

とエンタルピーの S 依存性から完全に決まる．

¹⁵この式から得られる Maxwell の関係式は， $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ である．