

統計力学 (第7回)

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ*

4.5 クラウジウスの関係式

もともと、カルノーはカロリック説によりカルノーサイクルを考案した。この場合、カルノーサイクルを1サイクル運転した後、高温の熱源から吸収した熱量(カロリックの量) Q_2 と低温の熱源に放出した熱量(カロリックの量) Q_1 は等しい ($Q_1 = Q_2$) と考えられた。^{*1}

しかし、すでに述べたように、熱力学第1法則によれば、 $Q_2 - Q_1 = -W$ となり Q は不変ではない。クラウジウスは、熱に代わり、1サイクル運転後にその値を変えないような量(保存量)を捜した。

カルノーの定理のc)(4.3節、式(24))によれば、

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

であるから、

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (1)$$

となる。すなわち、 Q/T なる量はカルノーサイクルにおいてその値を変えずに高温の熱源から低温の熱源に移動することをクラウジウスは見出した。^{*2}カルノーの定理のb)より、二つの熱源間で働くすべての可逆サイクルの熱効率はカルノーサイクルの熱効率に等しいのであるから、式(1)の関係は二つの熱源間で働くすべての可逆サイクルについて成り立つ。

* あくまで講義メモなので講義中に書いた図などは基本的に載せていない(講義を受けることが前提)。また、誤りやタイプミスが含まれているかもしれない。使用には注意する事。第1.6版(2011年6月3日)

*1 仕事は高温の熱源の持つ Q と低温の熱源のもつ Q の、いわば、位置エネルギーの差から生じる、と考えられている。

*2 クラウジウスはこの量に transformation value(転換量) という名前を付けている。

ここで、後の議論を容易にするため、熱の出入りに対する定義を元に戻す事にしよう。すなわち、熱機関の定義では高温の熱源から吸収する量 Q_2 と低温の熱源に渡す熱量 Q_1 を正の値と定義した。しかし、第1法則において我々は系のエネルギーが増加する方向を正と定義した(3.3節、式(8)参照)。その方針に従えば、熱機関では Q_1 は系のエネルギーを減少する方向になっているので負とするべきである。そこで、これ以後の議論では、 Q_2 はそのままとし、

$$Q_1 \rightarrow -Q_1 \quad (2)$$

と定義のしなおしをする。

この定義で式(1)を書き直し、変形すると、

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3)$$

となる。これをクラウジウスの関係式という。

一般の熱機関の熱効率 η は、カルノーの定理a)(4.3節、式(1))によれば、カルノーサイクル(可逆サイクル)の熱効率 η_C と

$$\eta \leq \eta_C$$

の関係がある。また、

$$\eta = 1 - \frac{-Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

であるから、一般の熱機関を含めてクラウジウスの関係式は

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (4)$$

なる、クラウジウスの不等式で表される。ここで、等号は可逆サイクルのみを表す。

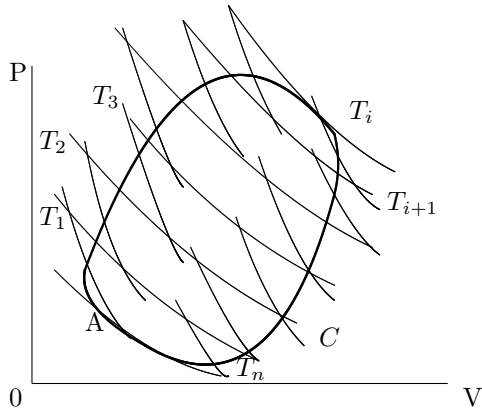


図1 一般の可逆サイクルを等温線と断熱線の組み合わせで表した。多数の Carnot Cycle に分解できることがわかる。分割を無限に小さくすれば極限としてもとのサイクルに一致する。

続いて、クラウジウスの不等式を、熱源が二つの場合だけではなく、もっと一般的な熱機関の場合に拡張してみよう。

いま、 $P - V$ 図のような状態図の任意の状態 A を出発して、経路 C をたどり元の状態 A にもどってくるような準静的な過程を考える。この過程を多数の断熱線と等温線で近似してみよう(図1)。等温線と断熱線の曲率が違うので、交互にたどることによりもとの過程を近似できる。ぎざぎざの形になるが、断熱線と等温線の数を増やして行く事により、もとの曲線に極限として一致するだろう。

これは、別の見方をすれば閉じた一般の可逆的な準静的過程を多数 (n 個) のカルノーサイクルで分割した事になる。図1からわかるように、線の重なったところは、隣り合ったカルノーサイクルの行きと帰りで打ち消しあうので、結局は周囲の過程のみ残る。

まず、 A 点をとるカルノーサイクルを考える。高温の熱源の温度を T_1 、低温の熱源の温度を T_n とする。このサイクルでは高温の熱源より δQ_1 を吸収し、 δQ_n の熱を低温の熱源に放出し、式(3)と同様にクラウジウスの関係式、

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_n}{T_n} = 0$$

が成り立つ。次にこれと隣接したカルノーサイクルを考える。新たな高温の熱源の温度を T_2 、低温の熱源の温度は T_{n-1} とする。^{*3}また、このサイクルで高温の熱源より吸収する熱量を δQ_2 、低温に放出する熱を δQ_{n-1} とおく。このサイクルでは

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_{n-1}}{T_{n-1}} = 0$$

が成り立つ。同様に、隣接するサイクルを次々と考えてゆくと、

$$\left(\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_n}{T_n} \right) + \left(\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_{n-1}}{T_{n-1}} \right) + \dots + \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} + \frac{\delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} \right) = 0 \quad (5)$$

和の順番を変えれば、

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (6)$$

と書けることがわかる。

カルノーサイクルにより分割を続け、変化を無限小にした極限 ($n \rightarrow \infty$) では、もとの可逆サイクルに一致し、また式(6)の和は次の1周積分に置き換わる。

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (7)$$

これが一般化したクラウジウスの関係式である。また、不可逆サイクルを含む場合は式(4)と同様に、

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (8)$$

なるクラウジウスの不等式が得られる。ただし、等号は可逆サイクルについてのみである。

4.6 エントロピー

式(7)で示されたように、任意の準静的可逆サイクルでは dQ/T なる量の1周積分はゼロになることがわかった。3.4節では内部エネルギー U は状態量であることを示したが、同じような議論から、

^{*3} $T_{n-1} = T_1$ であるが、後で式を変形する便宜上このような番号の付け方をする。

dQ/T なる量を積分したものは、経路によらず決まる状態量であることを示している。これをクラウジウスはエントロピー(entropy) と名づけた。^{*4}

ある状態 A のエントロピー S を以下のように定義する。

$$S(A, 0) \equiv S(A) \equiv \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (9)$$

ここで基準点を 0 とした。任意に選んだ A 点でのエントロピーは基準点さえ決めておけば、道筋によらず一義的に決まる。念のため、これをつぎに示す。

基準点 0 から A 点にいたる準静的な経路として任意に C と C' を選んだとする。 C の経路を通った場合のエントロピーを $S(0CA)$ と書くと、

$$S(0CA) = \int_{0 \rightarrow C \rightarrow A} \frac{dQ}{T}$$

また、 C' の経路を通った場合を $S(0C'A)$ と書くと、

$$S(0C'A) = \int_{0 \rightarrow C' \rightarrow A} \frac{dQ}{T}$$

となる。いまこれらの差を取ると、

$$\begin{aligned} S(0CA) - S(0C'A) &= \int_{0 \rightarrow C \rightarrow A} \frac{dQ}{T} - \int_{0 \rightarrow C' \rightarrow A} \frac{dQ}{T} \\ &= \int_{0 \rightarrow C \rightarrow A} \frac{dQ}{T} + \int_{A \rightarrow C' \rightarrow 0} \frac{dQ}{T} \\ &= \oint \frac{dQ}{T} = 0 \end{aligned}$$

となり、 $S(0CA) = S(0C'A)$ であることが示された。すなわち、 C や C' の経路は任意に選んだのであるから、 A 点でのエントロピーは基準点さえ同じであれば、経路によらず一義的に決まる。

次に、ある状態 A と B のエントロピーの差、 $\Delta S = S(B, 0) - S(A, 0)$ を求めてみよう。

$$\begin{aligned} S(B, 0) - S(A, 0) &= \int_0^B \frac{dQ}{T} - \int_0^A \frac{dQ}{T} \\ &= \int_0^B \frac{dQ}{T} + \int_A^0 \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (10) \end{aligned}$$

^{*4} entropy は古代ギリシア語の transformation に相当。energy を意識した言葉。

いま、 A と B 点を近づけて、微少な準静的な変化 dS を考えれば、式 (10) より、

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (11)$$

と書けるであろう。これより、 $dQ = TdS$ と変形すれば、熱力学第 1 法則は

$$dU = dQ - PdV = TdS - PdV \quad (12)$$

となり、第 1 法則と第 2 法則を合わせた表現が得られる。

こんどは、不可逆過程(非平衡過程)を含む一般の場合のエントロピーの変化を見てみよう。この場合、式 (10) の等号は、

$$S(B, 0) - S(A, 0) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (13)$$

のように不等式に変わる。ここで、等号は可逆準静的変化の場合のみである。これを次に証明する。

いま、 A 点より出発し、不可逆過程を含む経路 I を通って B 点に至り、その後、可逆準静的な過程 R を通り A 点に戻ったとする。この過程で、クラウジウスの不等式(式 (8))より

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{AIB} \frac{dQ}{T} + \int_{BRA} \frac{dQ}{T} < 0$$

となる。可逆過程に対する積分 $\int_{BRA} dQ/T$ は、式 (10) より $S(A) - S(B)$ と書けるので、

$$\int_{AIB} \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B) < 0$$

が得られ、これを変形すると、不可逆過程を含む場合、

$$S(B) - S(A) > \int_{AIB} \frac{dQ}{T} \quad (14)$$

となることがわかる。これに可逆過程の場合(等号)を含めると、式 (13) となる。

さて、ここで孤立した系を考えよう。外界との熱の出入りはないのであるから $dQ = 0$ である。体系内に不可逆変化 $A \rightarrow B$ が起こったとすると、式 (13) より

$$S(B) - S(A) > 0 \quad (15)$$

となり、エントロピーは増大する事がわかる。これをエントロピー増大の法則という。

これは、自然界の変化の方向を表したもので、孤立系（断熱系）の場合、熱平衡状態に至ったとき、系は最大のエントロピーを持つのである。また、この表現は熱力学第 2 法則の別の表現とも言える。

熱力学的に得られたエントロピーなる状態量は、エネルギーなどくらべれば抽象的でイメージが湧きにくい量である。次節の例題でも示すが、1.3 節で導入した箱の中の気体の拡散についてエントロピー変化を計算すれば、箱の半分にあった気体が箱全体に広がる過程でエントロピーは増大する。1.3 節ではこの現象を確率的に考察し、熱平衡状態では統計的重率 Ω が最大になる事を得た。その議論の中で、統計的重率が大きい状態とは、微視的に見れば、一番無秩序な状態、乱雑な状態であることに言及した。後の章でも触れるが、この Ω とエントロピーは次のような関係がある。

$$S = k \ln \Omega \quad (16)$$

こうして、エントロピーとは系の乱雑さや無秩序さ、あるいは情報量のなさを表している、というようなイメージを持つ事ができるであろう。エントロピー増大の法則とは、孤立系において乱雑さが増大する方向へ自然界の変化は起こる、ということの意味している。

一般に、放っておけば机の上は、書類や文房具の山になってしまうが、これも多少ふざけて、エントロピーが増大したなどと表現したりする。^{*5}19 世紀の後半には、宇宙が孤立系だとすれば、宇宙のエントロピーは増大する一方で、最終的にはすべて乱雑な、死の世界に至る、という議論が終末思想と重なってなされたりした。実際には、宇宙では次々と星が誕生したり、局所的には秩序化が起ったりしている。また、1.3 節の議論では、気体の拡散の問題で、広がった気体が箱の半分に集まる確率も決してゼロではなかった。この考え方では、十分時間（宇宙の年齢ほどの時間）がたてば、そのような現

^{*5} もちろん、熱力学的に厳密な意味で言っているのではない。

象は起こる可能性がないとはいえない。しかし、このテキストではこれ以上議論はしない。

4.7 エントロピーに関する例題

気体の拡散

まず最初に、1.3 節で導入した箱の中で気体が拡散する場合のエントロピー変化を求めてみよう。

今、断熱で変形しない箱がある。その左側（体積 V_A ）に 1 モルの理想気体が閉じ込められ、熱平衡になっているとしよう。この状態を A とし、温度と圧力をそれぞれ T_A 、 P_A とする。また、このときのエントロピーを $S(A)$ とする。あるとき、しきりを取り除き、気体を箱全体に拡散させた。箱いっぱい気体がひろがって熱平衡になった状態を B と呼ぶ事にする。このときの体積、温度、圧力を V_B 、 T_B 、 P_B とおく。また、このときのエントロピーを $S(B)$ とする。

さて、この過程のエントロピー変化 $\Delta S = S(B) - S(A)$ を求めてみよう。

あきらかにこの $A \rightarrow B$ の過程は不可逆過程である。熱平衡なのは A と B の状態であって、その途中は非平衡状態である。すなわち、この過程は A 点と B 点以外は状態図に書くことができない。^{*6}このような過程でどのように ΔS を求めればよいのか。

すでに前節で述べたようにエントロピーは状態量であるから、 ΔS は道筋によらず決まる。したがって、実際に起こった過程にそって忠実に変化を計算する必要はない。 A 点と B 点さえ決まっていれば、その間の過程はどのような道筋を選んでも最終的な ΔS は同じ値になるのである。したがって、計算しやすいような仮想的な準静的な過程を考え、エントロピー変化を 4.6 節の式 (10) で計算すればよい。

実際に起こっている過程は、 $\Delta Q = 0$ 、 $\Delta W = 0$ 、 $\Delta T = 0$ 、であるから内部エネルギーの変化 $\Delta U = 0$ なる不可逆過程であるが、ここでは、計算が簡単になる準静的等温膨張過程を仮想的に考えて計算する。こうすれば、状態図で A 点と B 点はこのひとつの過程だけでつながることになる。（もちろん、他の複数の道筋を組み合わせて計算しても同じ答え

^{*6} この理由は、すでに、2.2 節の最後の部分で述べた。

になる。) この場合、 $dU = dQ - PdV = 0$ より $dQ = PdV$ であるから、

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{PdV}{T} \\ &= \int_A^B \frac{RdV}{V} = R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad (17)\end{aligned}$$

となる。この結果は、断熱系（孤立系）での不可逆変化に対して、エントロピーが増加した事を示している。^{*7}

水の加熱

こんどは、1,000gの水を 20 から 70 まで加熱したときのエントロピー変化を求めよう。ただし、水の比熱 c はこの間 $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ で一定とする。

この過程もあきらかに非平衡不可逆過程を含んでいる。なぜなら、加熱する場合、かならずしも一様に水の温度はあたたまらず、温度差が空間的にできてしまうからである。したがって、この場合の計算も、仮想的な準静的な過程を考える。すなわち、まず 20 の熱浴に水をつけ、熱平衡にする。次に微小な温度差 ΔT を持つ $(20 + \Delta T)$ の熱浴に水を移す。このように次々と無限小の温度差を持つ熱浴に熱平衡を保ったまま移し、70 まで可逆的に加熱する。

このとき、最初の温度を T_1 、最後の温度を $T_2 (> T_1)$ 、水の質量を m として一般的に、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(m \cdot c)dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \quad (18)$$

となる。この例題の場合は、必要な値を式 (18) に代入して、

$$\begin{aligned}\Delta S &= 1,000(\text{g}) \times 4.2(\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})) \times \ln \left(\frac{343(\text{K})}{293(\text{K})} \right) \\ &= 662(\text{J}/\text{K})\end{aligned}$$

を得る。^{*8}

^{*7} 前節のエントロピー増大の法則参照

^{*8} 温度は絶対温度を入れることに注意しよう。

熱力学的関係式の導出

次の式を示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (19)$$

証明

内部エネルギー U を T と V の関数と考え全微分の式を書く。

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

これを

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(dU + PdV)$$

に代入すると、

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (20)$$

一方、エントロピー S を T と V の関数と考え全微分の式を書く。

$$dS(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (21)$$

式 (20) と式 (21) を比べる事により、

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

と

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

を得る。また、

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

より上の二つの式をそれぞれ V と T で微分したものは等しい。すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \right]_V$$

これを変形して整理すると式 (19) が得られる。

ちなみに、理想気体では式 (19) の右边を状態方程式により変形すると

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

となる。これは 3.8 節の式 (12) (Joule の法則) である。^{*9}

4.8 熱力学的ポテンシャルとマックスウェルの関係式

これまでに内部エネルギー U の他、エントロピー S が状態量であることを示してきた。これらは道筋によらず、基準点さえ決めれば、状態図中のすべての点で一義的に決まる量であった。これは力学や電磁気学で出会う、ポテンシャルの概念と共通であるので熱力学的ポテンシャルとよばれる事がある。 U や S だけでなく、この他にエンタルピー H 、ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー F 、ギブス (Gibbs) の自由エネルギー G などが重要な状態量 (熱力学的ポテンシャル) である。

これらの量は、内部エネルギーの独立変数を入れ替えることによって次々と定義される。^{*10} F や G などの物理的な意味は後で述べる事にして、これらの量の定義とそれから派生するマックスウェル (Maxwell) の関係式などの重要な熱力学的な式を導く。

1) 内部エネルギー U

熱力学第 1 法則と第 2 法則を合わせた式

$$dU = TdS - PdV \quad (22)$$

から、内部エネルギーを S と V の関数と考え、全微分の式を書いてみる。

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (23)$$

式 (22) と式 (23) を比べる事により次の関係式が得られる。

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

更に、状態量では 2 階微分は微分の順序によらない。すなわち、^{*11}

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

^{*9} これを示せ。

^{*10} 数学的にはルジャンドル変換という。

^{*11} 3.5 節の式 (9) 参照

これを上の式に適用すると、以下の関係式 (Maxwell の関係式の一つ) が得られる。

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (24)$$

この式の左辺で S での微分がでてくるが、一般にそのような量の測定は難しい。しかし、この関係式を使えば、現実に測定可能な微分 (断熱状態 ($S = \text{一定}$) のもとの温度の体積による変化) で置き換えることができる。

2) エンタルピー H

エンタルピーはすでに 3.7 節で述べたように、

$$H \equiv U + PV \quad (25)$$

で定義される。 H の微分 dH を求めると、

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ &= (TdS - PdV) + PdV + VdP \end{aligned}$$

であるから

$$dH = TdS + VdP \quad (26)$$

となる。

これは、エンタルピー H が独立変数 S と P の関数である事を示している。内部エネルギー U が S と V の関数であった (式 (22)) 事と比べると、 U と H では独立変数 P が V に置き換わった、と考えられる。このような独立変数の入れ替えは、実は式 (25) で定義されていたのである。すなわち、数学的には入れ替えたい独立変数の積を、もとの関数に加えたり引いたりすれば良い。これをルジャンドル変換という。式 (25) を見れば、確かに P と V の積が U に加える形で H が定義されていることがわかる。

次に、 U の場合と同様に、重要な熱力学的な関係式を導く。

エンタルピーを S と P の関数と考え、全微分の式を書いてみる。

$$dH(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad (27)$$

式 (26) と式 (27) を比べる事により次の関係式が得られる。

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

更に、

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

を上の式に適用すると、Maxwell の別な関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad (28)$$

この式の場合も式 (24) の場合と同様に、左辺の S の微分は測定が難しい。しかし、この関係式を使えば、現実に測定可能な微分 (断熱状態 ($S = \text{一定}$) のもとでの温度の圧力による変化) で置き換えることができる。

3) ヘルムホルツの自由エネルギー F *12

ヘルムホルツの自由エネルギー (free energy) は

$$F \equiv U - T \cdot S \quad (29)$$

で定義される。 F の微分 dF を求めると、

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= (TdS - PdV) - TdS - SdT \end{aligned}$$

であるから

$$dF = -PdV - SdT \quad (30)$$

となる。

これは、エンタルピー F が独立変数 V と T の関数である事を示している。内部エネルギー U が S と V の関数であった (式 (22)) 事と比べると、 U と F では独立変数 S が T に置き換わった、と考えられる。式 (29) を見れば、確かに S と T の積が U から引かれる形で F が定義されていることがわかる。

U や H と同じようにして以下の関係式が得られる。^{*13}

*12 F ではなく A と書く本もある。

*13 これを導け。

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (31)$$

4) ギブスの自由エネルギー G

ギブスの自由エネルギーは

$$G \equiv U - T \cdot S + P \cdot V = F + P \cdot V \quad (32)$$

で定義される。この式より、 U とは独立変数は S と T の変換だけでなく V と P の変換も同時に行われる事が予想される。 F とくらべるなら、 V と P の変換のみが起こることになる。実際に G の微分 dG を求めると、

$$dG = VdP - SdT \quad (33)$$

となり、独立変数は P と T になっている。^{*14}

これまでと同じようにして以下の関係式が得られる。^{*15}

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (34)$$

こうして得られた、4つの式 (24)、(28)、(31)、(34) をマックスウエルの関係式という。

ヘルムホルツの自由エネルギー F の物理的意味いま、ある系を温度 T の熱浴に接触させ、熱平衡になる過程を考えよう。始めの状態を A とし、熱平衡になった最終的な状態を B とする。 $A \rightarrow B$ の過程でのエントロピー変化は 4.6 節の式 (13) より、

$$S(B) - S(A) \geq \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T}$$

となる。ただし、等号は可逆過程のみである。いま、 $A \rightarrow B$ の過程で吸収した熱は等温過程なので、上の式を変形して、

$$\Delta Q \equiv \int_{A \rightarrow B} dQ \leq T(S(B) - S(A))$$

*14 これを導け。

*15 これを導け。

と書ける。

一方、この過程で、系が外にした仕事 $-\Delta W$ は

$$-\Delta W = -\Delta U + \Delta Q$$

なので、

$$\begin{aligned} -\Delta W &\leq U(A) - U(B) + T(S(B) - S(A)) \\ &= (U(A) - TS(A)) - (U(B) - TS(B)) \\ &= F(A) - F(B) = -\Delta F \end{aligned}$$

となる。これから、熱浴に使っている系では、系よって外になされうる仕事(系から取り出せる仕事)は $-\Delta F$ 以下であることを意味している。等号は可逆過程のときである。これが「自由エネルギー」という名前の由来である。

いま、体積が変化しないような系 ($dV = 0$) では $-\Delta W = 0$ であるから、

$$0 \leq -\Delta F = F(A) - F(B)$$

となり、

$$F(B) \leq F(A) \quad (35)$$

が得られる。等号は可逆過程の時である。こうして、熱浴につかっており、体積の変化しないような場合、系の熱平衡状態ではヘルムホルツの自由エネルギー F は最小になる。

絶対零度 ($T = 0$) の時、 $F = U$ であるから、これは内部エネルギーが最小の状態が実現されることに対応する。しかし、有限温度 ($T > 0$) では、内部エネルギーが最小の状態が実現されるのではなく、自由エネルギーが最小の状態が実現されることを意味している。

この観点からもう一度 F の定義を見てみると、温度が高くなると、内部エネルギーが小さいだけではだめで、 $-T \cdot S$ の項が効いてきて、エントロピーがより大きい状態(より乱雑な状態)が F を最小にするために効いてくるのがわかる。すなわち、有限の温度では、内部エネルギーが下がるとうする傾向と熱的に乱雑になろうとする傾向が競合して、系の状態が決まっているのである。

ここで、氷が 1 気圧の時、0 で水に変わり、100 で水蒸気になるような現象を思い出してみよう。このとき温度を上げてゆくと、ある温度(0)で固体(氷)の状態を保っている内部の結合エネルギーを乱雑になろうとするエントロピー的な力が越えるようになり、液体(水)に変わってしまう。また、100 では、液体の状態を維持してる結合エネルギーが乱雑になろうとする熱の力に負けて気体になってしまう。このように、乱雑になろうとするエントロピー的な力と秩序を作ろうとする内部エネルギーの大小関係がある温度で変わり、系の状態が大きく変化することがある。これを相転移(phase transition)という。このような現象は、磁気的なものにも、電気的なものにも現れる。例としては、磁石がある温度(キュリー温度という)を越えると磁石の性質がなくなる、とか超伝導の状態^{*16}が、ある温度を越えると急に普通の金属にかわってしまう、などの現象がある。

さて、同様にして、ギブスの自由エネルギー G に関して議論を進めると、温度と圧力が一定の時、系は G が最小の時、熱平衡になることを導ける。

温度が一定で体積が一定の場合は F が重要な量となる。これは、物体の電気的、磁気的な性質を調べるような物性実験で多く用いられる。一方、温度が一定で圧力が一定の場合は G が重要な状態量となる。これは化学実験などに多い。

^{*16} 電気抵抗がゼロになる。

演習

ヒントを脚注に示した。

- カルノーサイクルを $T-S$ 面^{*17}で表してみよ。
また、1 サイクルの曲線で囲まれた面積は、シリンダー内の気体が1 サイクルの間に外になす仕事に等しい事を示しなさい。^{*18}

- 内部エネルギー U を S と V の関数と考え、式 (12) から準静的な変化では

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

であることを示せ。^{*19}

- 定積比熱 C_V は、 $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ で表されることを示せ。^{*20}
- いま、同じ容器に入った氷 50g と水 50g が 1 気圧 273.15K で熱平衡にあるとする。これを加熱することにより氷が 10g 融けて、40g となった。この過程でのエントロピー変化を求めよ。ただし、氷の融点は 273.15(K)、潜熱は 334(J/g) とする。^{*21}

- (a) n モルの理想気体のエントロピーは

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (36)$$

と書けることを示せ。^{*22}ただし、 S_0 は定数、また、定積熱容量 C_V は考えている温度範囲で変化しないとする。

(b) 上の結果を使い、4.7 節の (17) 式を求めよ。

- Maxwell の関係式を使い、

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (37)$$

^{*17} 縦軸を温度、横軸をエントロピーにとった面

^{*18} 式 (12) を使い $\oint TdS$ を求める。

^{*19} 全微分の関係を使う

^{*20} $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

^{*21} 一般にこの過程は不可逆過程である。そこで、仮想的な加熱の過程、すなわち、この系を 273.15K の熱浴に接触させ、常に熱平衡が保たれているような準静的変化(可逆変化)を考えて $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ を計算する。

^{*22} $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{1}{T}(C_V dT + \frac{nRT}{V} dV)$ この両辺を積分せよ。

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

を示せ。^{*23}

- n モルの理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーが

$$F = -C_V T \ln T - nRT \ln V + F_0 \quad (38)$$

で与えられているとき (a) 理想気体の状態方程式^{*24}、(b) エントロピー^{*25}を求めよ。ただし、 F_0 は定数。

- 温度と圧力が一定の元で状態が $A \rightarrow B$ と変化した場合、ギブスの自由エネルギーは

$$G(B) \leq G(A)$$

となる事を、式 (35) の導出と同様にして示せ。

^{*23} $PdV = TdS - dU$ の式において、等温変化 ($T = \text{一定}$) を考え、両辺を dV で割る。第 2 式=第 3 式は Maxwell の関係式のひとつを使う。

^{*24} $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ を使え。

^{*25} $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ を使え。