

11

エントロピー

11.1 熱力学の第2法則

不可逆過程 P, V, T, U などは高校時代からなじみのあった量である。しかし熱力学を議論するには、まだこれだけでは足りない。

たとえば図 11.1 のような壁で仕切られた箱を考えよう。壁の両側で体積は V とする。壁の右側は粒子 A が、左側には粒子 B で満たされていたとする。

ここで壁を取り去る。粒子 A も粒子 B も箱の中を均等に占めるようになる。この過程の逆、すなわち粒子 A が自然と右側に集まり、粒子 B が自然と左側を占めることはない。このように向きがある過程を**不可逆過程**とよぶ。考えてみると不思議なことである。運動方程式は時間の向きを変えても成立する。熱的な振る舞いが原子・分子の運動方程式から決まるなら、逆もあってもよさそうなのに。

☞ これは運動方程式 $md^2x/dt^2 = F$ が、 $t \rightarrow -t$ という変換に関して不変であることに起因する。

図 11.1 壁で仕切られた箱。最初、右側は粒子 A で、左側は粒子 B で満たされている。次にこの壁を取り去る。

暖かいものと冷たいものを接触させた場合も不可逆過程である。この場合、暖かいものは冷たく、冷たいものは熱くなり、最後に温度は同じになる。これとは逆に、温度が一定のものが自然とある側が冷たく、反対側が暖かくなることはない。ある場所で発生した臭いが広がっていくことはある

が、広がっていった臭いが自然と元の場所に戻ることはない。

このような現象を記述するためには、質点の力学で考えていた、力積（圧力）、運動エネルギー（温度）だけでは不十分なことがわかる。このように不可逆な過程を記述する量が**エントロピー**である。

熱力学の第2法則 このような不可逆な過程は**熱力学の第2法則**で記述される。

熱力学の第2法則の法則には2通りの述べ方がある。

1. **トムソンの原理**: ある熱源から熱を取り出し、これを仕事だけに変換することはできない。
2. **クラウジウスの原理**: 温度の低い熱源から、仕事をしないで温度の高い熱源に熱を移すことはできない。

この2つが同等であることは背理法で示すことができる。そのために、まず、図11.2のような熱機関を簡単に模式化したものを考えよう。熱源はそれぞれ T, T' の温度で、これらは十分大きく、熱を取り去っても温度は変わらないとする。 $T > T'$ とする。温度 T の熱源から熱量 Q を奪う。一方、温度 T' の熱源には熱量 Q' を捨てる。この間に熱機関は仕事 \widetilde{W} を外部に行う。このサイクルは可逆とする。つまり、 Q' の熱を低温熱源から奪い、仕事を加えて、高温熱源に Q を与えることも可能であるとする。

抽象的でわかりづらい人は、前章で述べたカルノーサイクルを考えればよい。まず、等温過程で膨張する際に高温熱源から熱をもらう。これが Q にあたる。断熱過程の後、等温過程で収縮する際に低温熱源に熱をはき出す。これが Q' である。サイクル完了後、仕事 \widetilde{W} が外部に行われる。前章の例だけでなく、一般にこのような**可逆なサイクルすべてをカルノーサイクル**とよぶ。

図 11.2 模式化した熱機関

トムソンの原理とクラウジウスの原理の同等性 まず、トムソンの原理が破れていたとする。すると低温熱源から仕事だけを取り出せる。取り出した仕事で高温熱源を暖めてやれば（仕事を取り出せているので、こすつて摩擦熱を発生させればよい）、高温熱源に熱を与えることができる。結局、低温熱源から高温熱源に外から仕事をしないで熱を移せることになり、クラウジウスの原理に反する。よって、クラウジウスの原理が成り立てば、トムソンの原理も正しい。

☞ 対偶命題の証明

逆にクラウジウスの原理が破れていたとすると、低温熱源から熱を取り出し、高温熱源に熱を運べる。この運んだ熱量を使って、上の述べたカルノーサイクルを動かす、仕事を外部に行う。高温熱源は熱量をもらい、同じ熱量を使って仕事をしているので、同じ状態のままである。すると低温熱源から熱を取り出し、これを仕事に変換できたことになる。これはトムソンの原理に反する。よって、トムソンの原理が成り立っていれば、クラウジウスの原理も成立している。以上より、2つの原理は同等であることがわかった。

難しく述べたが、暖かいものと冷たいものを接触させると、熱は暖かいものから冷たいものへ自然に移動すると主張しているのである。

永久機関 何もしていないのに動く永久機関は人類の夢であるが、あくまで夢でしかない。永久機関には2種類ある。第1種永久機関と第2種永久機関である。

第1種永久機関はエネルギーの保存則（熱力学の第1法則）を破ってしまうものであり、すぐに見破れる。それに比べて、第2種永久機関は熱力学の第2法則を破っているが、エネルギーの保存則は破っていないので、見破りにくい。

逆に前章で述べたエアコンが温度に低いところから高いところに熱を運ぶのは、一見クラウジウスの原理に反しているようであるが、電力を使って仕事をしているので決してこの原理に反してはいない。

11.2 可逆過程と不可逆過程

クラウジウスの不等式 あるサイクル C を考える。このサイクルは過程1で温度 T_1 の熱源から Q_1 の熱量をもらい、過程2で温度 T_2 の熱源から Q_2 の熱量を受け取るとする。これを繰り返す、たとえば過程 i では温度 T_i の熱源から熱量 Q_i を受け取るとする。サイクルが熱量を放出する場合は、 $Q_i < 0$ とする（図 11.3）。図 11.2 は $N = 2$ の場合である。

このとき、以下の不等式が成り立つ。

$$\sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (11.1)$$

図 11.3 いろいろな熱源と接触するサイクル C

これを**クラウジウスの不等式**とよぶ。等号はサイクルが可逆のときに成り立つ。

☞ 以下の議論はやや難しいので、最初に勉強するときはとぼして、(クラウジウスの不等式が等式になる)と覚えてしまってもよい。

これを証明するには、温度 T_0 の熱源（熱源 T_0 と呼ぼう。熱源 T_1 等も同じ意味とする。）を考え、それと i 番目の熱源を組み合わせたサイクル C_i を考える。（図 11.4）この際、 $T_0 > T_i$ が熱源 T_i すべてに成り立っているとす。 ($T_0 > T_1, T_2, \dots, T_N$) サイクル C_i は前章で述べたカルノーサイクルの例だとする。熱源 i は C に Q_i を供給しているの、それを補うように C_i から Q'_i をもらおうとする。このとき、熱源 T_0 は Q'_i の熱をサイクルに与える。カルノーサイクルの効率、式 (10.72) より、

$$Q'_i = \frac{T_0}{T_i} Q_i \tag{11.2}$$

である。このとき、仕事

$$\widetilde{W}_i = Q'_i - Q_i = \frac{T_0}{T_i} Q_i - Q_i \tag{11.3}$$

が外部に対して行われる。

一方、サイクル C が外部に対して行う仕事はエネルギーの保存則より、

$$\widetilde{W} = \sum_i Q_i \tag{11.4}$$

である。

熱源 T_0 を含めた系全体で見ると、熱量 $\sum_i Q'_i$ を受け取って、それを $\widetilde{W} + \sum_i \widetilde{W}_i$ の仕事に変換したことになる。そこでもし外部に仕事ができると、トムソンの原理に反してしまう。よって

$$\begin{aligned} \widetilde{W} + \sum_i \widetilde{W}_i &= \sum_i \frac{T_0}{T_i} Q_i \leq 0 \\ \therefore \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\leq 0 \end{aligned} \tag{11.5}$$

である。

図 11.4 サイクル C , C_i とそれらを逆に動かしたもの. 後者では矢印の向きが逆であることに注意.

サイクルが可逆の場合は, 図 11.4 のように, これらのプロセスをすべて逆にできる. この場合, 外部からされた仕事の和は $\widetilde{W} + \sum_i \widetilde{W}_i$ であり, これはエネルギーの保存則より温度 T_0 の熱源に入る熱量 $\sum_i Q'_i$ に等しい. よって前と同様,

$$\widetilde{W} + \sum_i \widetilde{W}_i = \sum_i Q'_i \quad (11.6)$$

が成り立つ. もし $\sum_i Q'_i$ が負だと, 温度 T_0 から熱を奪い取ることになる. 奪い取った熱は, 外部からされた仕事 $\widetilde{W} + \sum_i \widetilde{W}_i$ となる. 式 (11.6) から, これは $\sum_i Q'_i$ に等しいので, 外部からされた仕事は負, つまり外部に仕事をしたことになる. 結局, 温度 T_0 の熱源から熱量を奪い, それをそのまま外に対する仕事にしたことになり, トムソンの原理と矛盾する. よって

$$\sum_i Q'_i \geq 0 \quad (11.7)$$

でなければならない. これより

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (11.8)$$

となる.

以上より, C が可逆なサイクルの場合,

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{かつ} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (11.9)$$

が成立していることになるので,

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (11.10)$$

である。

一般的なサイクルの熱効率 一般的なカルノーサイクルの効率は \widetilde{W}/Q で与えられる。これは

$$\eta = \frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{Q'}{Q} \quad (11.11)$$

となる。可逆サイクルの場合、クラウジウスの不等式は等式になるから

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'} \quad (11.12)$$

である。よって

$$\eta_{\text{カルノー}} = 1 - \frac{T'}{T} \quad (11.13)$$

となる。特殊な例だと思っていた前章でのカルノーサイクルは実は一般的な性質をもっているのである。

一方、不可逆なサイクルの場合、クラウジウスの不等式は

$$\begin{aligned} \frac{Q}{T} + \frac{-Q'}{T'} &< 0 \\ \frac{T'}{T} - \frac{Q'}{Q} &< 0 \\ \therefore \frac{T'}{T} &< \frac{Q'}{Q} \end{aligned} \quad (11.14)$$

なので、効率は

$$\eta = \frac{\widetilde{W}}{Q} = \frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{Q'}{Q} < 1 - \frac{T'}{T} = \eta_{\text{カルノー}} \quad (11.15)$$

となる。

このようにどのようなサイクルもカルノーサイクルの効率 (= 可逆なサイクルの効率) は超えられないのである。

11.3 エントロピー

エントロピーの概念 前節で見たように不可逆なサイクルでは、

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad (11.16)$$

可逆なサイクルでは

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (11.17)$$

である。可逆、不可逆を定量的に区別するためには、

$$\frac{Q}{T} \quad (11.18)$$

という量が重要であることがわかる。温度、熱量が連続的に変化するような場合は、この量を微小熱量の和に分割して、

$$\int \frac{dQ}{T} \quad (11.19)$$

とすればよい。ただし、ここでいう T は**系の温度**である。熱源の温度とは一般に異なる。こうしておけば、熱源に接していないときもエントロピーを定義できる。

この積分より、**エントロピー**を

$$S_{A \rightarrow B} = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (11.20)$$

と定義する。温度が一定の場合、

$$S_{A \rightarrow B} = S(B) - S(A) = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T} \quad (11.21)$$

となる。微小変化の場合、

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (11.22)$$

となる。

エントロピーの計算を例で見てみよう。

温度を一定として、体積を増やす場合 まず等温過程において気体が膨張したときのエントロピーの変化を計算しよう。

モル数 n 、体積 V_1 、温度 T の理想気体を、温度 T を一定に保ちながら体積 V_2 に変化させる。

体積が V から $V + \Delta V$ にわずかに変化する場合を考えよう。等温過程なので、内部エネルギーは変化しない。よって系に加えた熱量 Q は

$$Q = \Delta U + \widetilde{W} = P\Delta V = \frac{nRT\Delta V}{V} \quad (11.23)$$

である。よってエントロピーの変化は

$$\Delta S = \frac{nR\Delta V}{V} \quad (11.24)$$

である。体積 V_1 から体積 V_2 へと変化させた場合はこれを積分して、

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} = nR \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (11.25)$$

となる。

体積を一定として、温度を上げる場合 熱容量 C 、温度 T の固体を温度 T' に上昇させたとする。ここで固体を考え、体積はほとんど変化しないとし、外部に行う仕事は無視する。 $dQ = CdT$ なので、

$$S = \int_T^{T'} \frac{dQ}{T} = \int_T^{T'} C \frac{dT}{T} = C \log(T'/T) \quad (11.26)$$

☞ 液体もほとんど体積は変わらないので、ここでの議論が使える。また気体でも定積過程ならここで求めた結果となる。

となる。温度が高い方がエントロピーが大きい。これは温度が高いほど「散らかっている」という印象と一致している。

例題 11.1 定積変化の理想気体

n モルの単原子分子理想気体を考える。体積を一定として温度を T_1 から T_2 にすると、エントロピーはどれだけ変化するか。

解 n モルの単原子理想気体の熱容量は、

$$C_V = \frac{3n}{2}R$$

である。式 (11.26) に代入して、

$$S_2 - S_1 = \frac{3nR}{2} \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (11.27)$$

である。

カルノーサイクルでのエントロピーの変化 カルノーサイクルでのエントロピーの変化を追うのは簡単である。表 10.3 を見ながら追ってみよう。

過程 I) 系に加えられた熱量は $nRT \log(V_1/V_0)$ である。等温過程なので、エントロピーの変化はこれを T で割り算した、

$$S_I = nR \log(V_1/V_0) \quad (11.28)$$

となる。

過程 II) 断熱過程なので $Q = 0$ 。よってエントロピーの変化は 0 である。

過程 III) 熱量は $nRT' \log(V_3/V_2)$ 、これを T' で割り算したものがエントロピーの変化なので、

$$S_{III} = -nR \log(V_2/V_3) \quad (11.29)$$

となる。

この式は、温度が一定で体積を増やすとエントロピーは増大することを表している。これも直感的な印象とあっている。

過程 IV) 断熱過程なので、エントロピーは変化しない。

以上から、カルノーサイクルでのエントロピーの変化は

$$S_{\text{カルノー}} = nR(\log(V_1/V_0) + 0 - \log(V_2/V_3) + 0) \quad (11.30)$$

である。式 (10.69) より、 $V_1/V_0 = V_2/V_3$ なので、

$$S_{\text{カルノー}} = 0 \quad (11.31)$$

となる。

簡単なサイクルでのエントロピーの変化 クラウジウスの不等式に現れる $\int dQ/T$ とエントロピーの違いを明確にするため、前章で学んだ図 10.6、表 10.2 のような等温、定圧、定積過程からなるサイクルを考えよう。

初めにエントロピーの変化を追う。

A₀ から A₁ この過程は等温過程であり、温度 T の熱源に接している。
よって、

$$\begin{aligned} S(A_1) - S(A_0) &= \frac{Q_{A_0 \rightarrow A_1}}{T} = \frac{P_0 V_0}{T} \log(V_1/V_0) \\ &= nR \log(V_1/V_0) = nR \log(T/T') \end{aligned} \quad (11.32)$$

となる。最後の式では、 $T' = T \times (V_0/V_1)$ を用いた。

A₁ から A₂ 機関の内部の温度は連続的に変わっている。熱量と温度の関係は $dQ = \frac{5nR}{2} dT$ である。よってエントロピーの変化は

$$S(A_2) - S(A_1) = \frac{5nR}{2} \int_T^{T'} \frac{dT}{T} = \frac{5nR}{2} \log(T'/T) \quad (11.33)$$

となる。

A₂ から A₀ 定積変化なので、 $dQ = \frac{3nR}{2} dT$ である。エントロピーの変化は

$$S(A_2) - S(A_1) = \frac{3nR}{2} \int_{T'}^T \frac{dT}{T} = \frac{3nR}{2} \log(T/T') \quad (11.34)$$

エントロピーの変化を合計すると、

$$nR \log(T/T') + \frac{5nR}{2} \log(T'/T) + \frac{3nR}{2} \log(T/T') = 0 \quad (11.35)$$

となり、エントロピーはサイクルを1周すると0になることがわかる。

一方、クラウジウスの不等式を計算してみよう。この場合、 Q/T に現れる温度は熱源の温度であることに注意しよう。

A₀ から A₁ この過程は等温過程であり、温度 T の熱源に接している。
よって、

$$\frac{Q_{A_0 \rightarrow A_1}}{T} = \frac{Q_{A_0 \rightarrow A_1}}{T} = nR \log(V_1/V_0) = nR \log(T/T') \quad (11.36)$$

となる。エントロピーの変化と同じである。

A₁ から A₂ この場合、熱源 T' に接しているので、

$$\frac{Q_{A_1 \rightarrow A_2}}{T'} = \frac{\frac{5P_0 V_0}{2} \left(\frac{V_0 - V_1}{V_1} \right)}{T'} = \frac{5nR}{2} \frac{V_0 - V_1}{V_0} = \frac{5nR}{2} \frac{T' - T}{T'} \quad (11.37)$$

となる。

A₂ から A₀ この場合、温度 T の熱源に接触しているので、

$$\frac{Q_{A_2 \rightarrow A_0}}{T} = \frac{P_0 V_0 \frac{3(V_1 - V_0)}{2V_1}}{T} = \frac{3nR}{2} \frac{V_1 - V_0}{V_1} = \frac{3nR}{2} \frac{T - T'}{T} \quad (11.38)$$

よって,

$$\begin{aligned} & \frac{Q_{A_0 \rightarrow A_1}}{T} + \frac{Q_{A_1 \rightarrow A_2}}{T'} + \frac{Q_{A_2 \rightarrow A_0}}{T} \\ &= nR \log(T/T') + \frac{5nR}{2} \frac{T' - T}{T'} + \frac{3nR}{2} \frac{T - T'}{T} \end{aligned} \quad (11.39)$$

である. 定数 nR で規格化し, $x = T/T'$ とすると, この値は

$$f(x) = \log x + \frac{5}{2}(1-x) + \frac{3(x-1)}{2x} \quad (11.40)$$

となる. $f(1) = 0$, および $x > 1$ に対して,

$$df(x)/dx = \frac{1}{x} - \frac{5}{2} + \frac{3}{2x^2} = \left(\frac{1}{x} - 1\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{1}{x^2} - 1\right) < 0$$

から, $f(x) < 0 (x > 1)$ である. よって確かにクラウジウスの不等式を満たしている. (等号は成り立っていない.)

状態量 前章で圧力や体積, 温度, 内部エネルギーを定義した. 簡単のため, 粒子数が一定の系をこれからは考える. このとき, 系の熱力学的な状態は, 体積と温度を決めれば変わる. たとえば,

$$P = F_P(V, T) \quad (11.41)$$

であり,

$$U = F_U(V, T) \quad (11.42)$$

となる. 最初の式を V について解くと

$$V = F_V(P, T) \quad (11.43)$$

となる. これを使うと,

$$U = F_U(V(P, T), T) = G_U(P, T) \quad (11.44)$$

となる. あまり実用的でないが, 温度を U と V であらわすことも可能である. このように, 2つの熱力学的な変数を指定すると状態が決まる量を, **状態量**とよぶ.

このように書くと熱力学で出てくる量はすべて状態量のように思えてしまうが, たとえば**熱**とか**仕事**は**状態量ではない**. ある体積と温度を指定しても, その体積や温度にどのようにしてもって行ったかに熱や仕事は依存してしまうからである.

例で見たように, サイクルを一周すると, エントロピーは元に戻る. **エントロピーは状態量**である.

孤立系におけるエントロピー増大の法則 クラウジウスの不等式の応用として, 以下のサイクルを考える.

1. 状態 A から状態 B へと適当に変化させる.

2. B から A に戻す。このとき、熱源を十分沢山用意し、B から A に移る過程では、系の温度と熱源の温度は等しいようにする。

このとき、クラウジウスの不等式は

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_{\text{熱源の温度}=\text{系の温度}} \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (11.45)$$

である。第2項の過程では熱源の温度と系の温度は等しいので、 $S(A) - S(B)$ と書ける。よって、

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B) \leq 0 \quad (11.46)$$

となる。これより

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (11.47)$$

である。

他と相互作用しない系を**孤立系**とよぶ。孤立系では外との熱のやりとりはない。よって右辺は0であり、

$$S(B) \geq S(A) \quad (11.48)$$

よって、**孤立系ではエントロピーは決して減少しない**。これが**エントロピーの増大の法則**である。

☞ 右辺の温度は熱源の温度であることに注意

11.4 熱力学関数

示量変数と示強変数 物体 A に物体 B を加えるとする。たとえば 20 °C, 1 気圧, 1 L の気体に, 20 °C, 1 気圧, 2 L の気体を加えたとする。このとき、粒子数、体積は加えられ、足し算で増える。しかし、温度、圧力は変化しない。このように粒子数・体積と、温度・圧力は、性質が違うものである。系 A と系 B を加えあわせたとき、足し算で増える量を**示量変数**、加えても変化がないものを**示強変数**と定義する。

例題 11.2 示量変数, 示強変数

内部エネルギー、温度、エントロピーそれぞれは示量変数か、示強変数か。

解 同じ温度、体積、圧力にある系 A と系 B を加え合わせたとき、どうなるかを考えればよい。内部エネルギーは倍になるので、示量変数である。温度は変わらないので示強変数である。エントロピーは熱量（示量変数）を温度（示強変数）でわったものなので、示量変数である。実際、(11.25) はモル数 n （つまり粒子数）に比例している。

☞ 温度は気体を構成する分子一つ当たりの運動エネルギーなので、系を倍にしても変化しない。

熱力学関数 内部エネルギーの変化と与えられた熱量，外部にした仕事の関係はエネルギーの保存則より，

$$\Delta U = Q - P\Delta V \quad (11.49)$$

である．エントロピーの表式 (11.22) $Q = T\Delta S$ より

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \quad (11.50)$$

U の変化を見るためには，エントロピーの変化を見なければいけないという，実際には困難なことをこの式は主張している．そこで，

$$F = U - TS \quad (11.51)$$

を定義する．これは**ヘルムホルツの自由エネルギー**とよばれている．この微小変化は

$\Delta(TS) = (T + \Delta T)(S + \Delta S) - TS = T \times \Delta S + \Delta T \times S + \Delta T \Delta S \doteq T \times \Delta S + \Delta T \times S$ を用いた．

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta(U - TS) \\ &= \Delta U - \Delta(TS) \\ &\doteq T\Delta S - P\Delta V - T\Delta S - S\Delta T \\ &= -P\Delta V - S\Delta T \end{aligned} \quad (11.52)$$

となり，体積と温度の微小変化で表される．

体積でなく，圧力を変数としたものが扱いやすい場合がある．それには，

$$H = U + PV \quad (11.53)$$

を考えればよい． H は**エンタルピー**とよばれる．エンタルピーの微小変化は

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(U + PV) \\ &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &\doteq T\Delta S - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P \\ &= T\Delta S + V\Delta P \end{aligned} \quad (11.54)$$

である．

同様にヘルムホルツの自由エネルギー F に PV を加えたものを**ギブスの自由エネルギー**とよび， G で表す．

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (11.55)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta(F + PV) \\ &\doteq -P\Delta V - S\Delta T + P\Delta V + V\Delta P \\ &= -S\Delta T + V\Delta P \end{aligned} \quad (11.56)$$

ギブスの自由エネルギーの微小変化は温度と圧力の変化で表される．

ここで導入した4つの熱力学関数を表にまとめておく．

記号	定義	微小変化	変数の組
U		$T\Delta S - P\Delta V$	(S, V)
F	$U - TS$	$-S\Delta T - P\Delta V$	(T, V)
G	$U - TS + PV$	$-S\Delta T + V\Delta P$	(T, P)
H	$U + PV$	$T\Delta S + V\Delta P$	(S, P)

自由エネルギーの性質 F, G になぜ自由エネルギーという名前がついているのであろうか。

まず、熱源 T に接している状態 A と状態 B を考える。このとき、クラウジウスの不等式の応用 (11.47) から、

$$T(S(B) - S(A)) \geq Q \quad (11.57)$$

が導かれる。内部エネルギーの変化は $U(B) - U(A)$ である。エネルギーの保存則 $Q = U(B) - U(A) + \widetilde{W}$ より、

$$T(S(B) - S(A)) \geq U(B) - U(A) + \widetilde{W} \quad (11.58)$$

となる。これより、

$$F(A) - F(B) \geq \widetilde{W} \quad (11.59)$$

となる。つまり、一定温度の熱源に接しながら状態 A から状態 B に移って仕事をしたとき、ヘルムホルツの自由エネルギーが減ったとする。その減り分は仕事の上限值を与えているのである。すなわち、系が一定熱源に接しているとき、仕事として自由に取り出せるエネルギーを表しているのが、 F である。

☞ ここでは A は状態 A を指
定する変数の組、 V_A, T_A の
意味とする。

孤立系で外部に仕事をしない場合は $\widetilde{W} = 0$ となる。すると

$$F(A) \geq F(B) \quad (11.60)$$

となるので、状態 B の自由エネルギーは状態 A 以下である。温度 T の熱源にずっと接していると、自由エネルギーは必ず下がり、最小値をとって安定するのである。よって、**熱平衡状態ではヘルムホルツの自由エネルギーが最小**となっているのである。

圧力一定で仕事をしている場合、

$$F(A) - F(B) \geq \widetilde{W} = P(V(B) - V(A)) \quad (11.61)$$

である。

$$F(A) + PV(A) \geq F(B) + PV(B) \quad \therefore \quad G(A) \geq G(B) \quad (11.62)$$

となっている。よって圧力と温度が一定の環境に放置して置くと、ギブスの自由エネルギーがどんどん小さくなり、最小値に落ち着く。

マクスウェルの関係式 表 11.4 のたとえば、内部エネルギー U の微小変化を考えよう。すると、

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \quad (11.63)$$

であるから、 V を固定し、 S で偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (11.64)$$

この温度は (S, V) の関数である。温度をさらに V で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (11.65)$$

となる。一方、 S を固定し、 U を V で偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (11.66)$$

である。 P も (S, V) の関数なので、これをさらに S で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (11.67)$$

ところで偏微分は順序によらない。よって、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (11.68)$$

が導ける。

同様に $\Delta F, \Delta G, \Delta H$ から、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (11.69)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (11.70)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (11.71)$$

が得られる。これらは**マクスウェルの関係式**とよばれる。

たとえば、温度一定での内部エネルギーの体積変化、 $(\partial U/\partial V)_T$ を求めたいとする。このとき、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (11.72)$$

となるが、 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ は簡単には測定できない。そこで式 (11.69) を用いて、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (11.73)$$

とするのである。体積一定での圧力の温度依存性なら簡単に測定できる。

このようにマクスウェルの関係式は熱力学量の測定に役立つ。

演習問題 11

A

1. 温度が異なる物体の接触

熱容量 C の同じ物体を用意し、片方を温度 T 、もう片方を温度 $T' (> T)$ にする。2つを接触させると温度は $(T + T')/2$ となる。このとき、接触前と後でエントロピーはどのように変化したか。

2. T - S 面で描いたカルノーサイクル

- (a) カルノーサイクルを P - V 面でなく、温度とエントロピー S を使って、 T - S 面で表すとどのようなになるか。
- (b) 曲線で囲まれた面積は何を表すか。

3. マクスウェルの関係式

式 (11.69), (11.70), (11.71) を導け。