

熱力学ミニマム (H, F, G あり)

渡邊 俊夫

状態方程式

一定量の気体の状態は、**圧力** p 、**体積** V 、**温度** T で定まる。

気体の圧力 p 、体積 V 、温度 T の間には**状態方程式** $p = f(V, T)$ が成り立ち、3つの変数のうち、いずれか2つを決めると、残りの1つは自動的に決まってしまう。すなわち、独立な変数は2つである。

理想気体では、

- ボイルの法則：温度が一定のとき、気体の体積は圧力に反比例する
 - シャルルの法則：圧力が一定のとき、気体の体積は温度に比例する
- が成り立ち、気体の物質質量(モル数)を n とすると、状態方程式は

$$pV = nRT$$

となる。ここで、 R は気体定数であり、アボガドロ定数 $N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ボルツマン定数 $k = 1.38\,0649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ を用いて

$$R = N_A k = 8.314\,462\,618 \text{ J/mol/K}$$

である。

熱力学第一法則

気体の状態が変化したとき、その過程で気体が外部から受け取った熱量を $d'Q$ 、気体が外部からされた仕事を $d'W$ とすると、気体の内部エネルギー U の変化は

$$dU = d'Q + d'W$$

で表される。これを熱力学第一法則という。つまりは、エネルギー保存則である。

ここで、内部エネルギー U は系の状態だけで決まり、過去の履歴や変化の過程によらない状態量である。いっぽう、熱量や仕事はどのような過程で変化したかに依存し、状態量ではない。熱量を (dQ ではなく) $d'Q$ 、仕事を (dW ではなく) $d'W$ と表しているのは、状態量でないことを明示するためである。

気体が外部からされた仕事 $d'W$ は、気体の圧力 p と体積 V を用いて

$$d'W = -pdV$$

と表されるから

$$dU = d'Q - pdV$$

が成り立つ。

右辺の負号は、気体が圧縮されて $dV < 0$ のとき外部から仕事がされて $d'W > 0$ になることを表す。

熱力学第二法則

気体の状態が変化したとき、その過程で気体が外部から受け取った熱量 $d'Q$ は、気体の温度 T 、エントロピー S を用いて

$$d'Q \leq TdS \quad (\text{等号は可逆過程のとき})$$

と表される。これを熱力学第二法則という。熱量は状態量ではないが、エントロピー S は状態量である。

可逆過程では、熱力学第二法則は

$$d'Q = TdS$$

と表されるから、熱力学第一法則

$$dU = d'Q + d'W = d'Q - pdV$$

と合わせて

$$dU = TdS - pdV$$

が成り立つ。

エントロピー S とは何か?という議論はあるが、ここでは、可逆過程で気体が外部から受け取った熱量 $d'Q$ を、温度 T を用いて $d'Q = TdS$ と表すことができる状態量、と理解することにする。

つまり、熱量 $d'Q$ は状態量ではないが、それを温度 T で割った量 $d'Q/T = dS$ は状態量になる。これは、仕事 $d'W$ は状態量ではないが、それを圧力 p で割った量 $d'W/p = -dV$ は状態量になるのと形式的には同じである。

理想気体のエントロピーの表式はpp. 23-24を参照。

内部エネルギー

熱力学第一・第二法則より、可逆過程では

$$dU = TdS - pdV$$

である。いっぽう、内部エネルギーの変化 dU は、エントロピー S と体積 V を独立変数とすると、偏微分を用いて

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

と表されるから、次式が成り立つ。

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

偏微分の右下の記号は、偏微分の際に一定に保たれる変数（つまり、独立変数のもう一方）を表す。
例えば、 $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ は V が一定のもとで S を微小変化させたときの U の変化率である。

エンタルピー

エンタルピー H を

$$H = U + pV$$

と定義する。可逆過程では $dU = TdS - pdV$ だから

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

となる。つまり、エンタルピー H は、エントロピー S と圧力 p の変化に直接結び付けられる状態量である。エンタルピー H に対して、次式が成り立つ。

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

$d'Q = TdS = dH - Vdp$ だから、エンタルピー H の変化は、圧力変化が $dp = 0$ の過程で外部から受け取る熱量 $d'Q$ に等しい。

いっぽう、 $d'Q = TdS = dU + pdV$ だから、内部エネルギー U の変化は、体積変化が $dV = 0$ (すなわち、外部からされる仕事が $d'W = 0$) の過程で外部から受け取る熱量 $d'Q$ に等しい。

ヘルムホルツエネルギー

ヘルムホルツエネルギー F を

$$F = U - TS$$

と定義する。可逆過程では $dU = TdS - pdV$ だから

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

となる。つまり、ヘルムホルツエネルギー F は、温度 T と体積 V の変化に直接結び付けられる状態量（自由エネルギー）である。ヘルムホルツエネルギー F に対して、次式が成り立つ。

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

$dF + SdT = -pdV = d'W = dU - d'Q$ だから、ヘルムホルツエネルギー F の変化は、温度変化が $dT = 0$ の過程において外部からされる仕事 $d'W$ （すなわち、内部エネルギー U の変化と外部から受け取る熱量 $d'Q$ との差）に等しい。

ギブスエネルギー

ギブスエネルギー G を

$$G = H - TS = U - TS + pV$$

と定義する。可逆過程では $dU = TdS - pdV$ だから

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = (TdS - pdV) - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

となる。つまり、ギブスエネルギー G は、温度 T と圧力 p の変化に直接結び付けられる状態量（自由エネルギー）である。ギブスエネルギー G に対して、次式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$dG + SdT = Vdp = dH - TdS = dH - d'Q$ だから、ギブスエネルギー G の変化は、温度変化が $dT = 0$ の過程におけるエンタルピー H の変化と外部から受け取る熱量 $d'Q$ との差に等しい。

マクスウェルの関係式

エントロピー S と体積 V を独立変数とするとき、 $dU = TdS - pdV$ より

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

である (p. 4)。ここで、内部エネルギー U は変化の過程によらない状態量であり、偏微分の順序を交換できることから

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

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

が成り立つ。これをマクスウェルの関係式という。

マクスウェルの関係式

同様に、 $dH = TdS + Vdp$ より得られる式 (p. 5)

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

について、エンタルピー H が状態量であり、偏微分の順序を交換できることから

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

が成り立つ。これもマクスウェルの関係式である。

マクスウェルの関係式

また、 $dF = -SdT - pdV$ より得られる式 (p. 6)

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

について、ヘルムホルツエネルギー F が状態量であり、偏微分の順序を交換できることから

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right)_V$$
$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

が成り立つ。これもマクスウェルの関係式である。

マクスウェルの関係式

さらに、 $dG = -SdT + Vdp$ より得られる式 (p. 7)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

について、ギブスエネルギー G が状態量であり、偏微分の順序を交換できることから

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

が成り立つ。これもマクスウェルの関係式である。

熱力学的状態方程式

熱力学第一・第二法則より、可逆過程では

$$dU = TdS - pdV$$

である。これより、温度 T が一定のもとでの体積変化に対して

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

が成り立つ。ここで、マクスウェルの関係式 (p. 10)

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

を用いると

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

を得る。これを**熱力学的状態方程式**という。

理想気体の内部エネルギー

熱力学的状態方程式

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

より、理想気体では $pV = nRT$ が成り立つから

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V}\right)\right)_V - p = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0$$

となる。すなわち、温度 T が一定のとき、理想気体の内部エネルギー U は体積 V によらない。

内部エネルギー

エンタルピー $H = U + pV$ を用いると、可逆過程では

$$dH = TdS + Vdp$$

である(p. 5)。これより、温度 T が一定のもとでの圧力変化に対して、次式が成り立つ。

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

ここで、マクスウェルの関係式(p. 11)を用いた。上式の左辺は $H = U + pV$ より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V$$

だから

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

となる。

理想気体の内部エネルギー

温度 T が一定のもとでの内部エネルギー U の圧力 p に対する変化

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

において、理想気体では $pV = nRT$ が成り立つから

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p}\right)\right)_p - p \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right)\right)_T = -T \cdot \frac{nR}{p} - p \cdot \left(-\frac{nRT}{p^2}\right) = 0$$

となる。すなわち、温度 T が一定のとき、理想気体の内部エネルギー U は圧力 p にもよらない。

定積変化

熱力学第一法則より

$$d'Q = dU + pdV$$

である。内部エネルギー U の変化を、温度 T と体積 V を独立変数として表すと

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

であるから

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right] + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV$$

となる。したがって、**定積変化** ($dV = 0$) では

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

と表される。ここで、 C_V は**定積モル比熱**である。

定圧変化

エンタルピー $H = U + pV$ を用いると

$$d'Q = TdS = dH + Vdp$$

となる (p. 5)。エンタルピー H の変化を、温度 T と圧力 p を独立変数として表すと

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

であるから

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \right] + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T + V \right] dp$$

となる。したがって、**定圧変化** ($dp = 0$) では

$$d'Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = nC_p dT \quad \therefore C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

と表される。ここで、 C_p は**定圧モル比熱**である。

定圧・定積モル比熱の関係

エンタルピーの定義 $H = U + pV$ より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

である。いっぽう、

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

より、圧力 p が一定のもとでの温度変化に対して

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

だから

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

定圧・定積モル比熱の関係

エンタルピー H と内部エネルギー U の関係

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を、定圧・定積モル比熱

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

を用いて表すと

$$C_p = C_V + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

となる。ここで、熱力学的状態方程式 (p. 12) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ を用いた。

理想気体の定圧・定積モル比熱の関係

定圧モル比熱 C_p と定積モル比熱 C_V には

$$C_p = C_V + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

の関係がある。理想気体では $pV = nRT$ が成り立ち、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right)_p = \frac{nR}{p}$$

であるから

$$C_p = C_V + \frac{T}{n} \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{p} = C_V + R$$

を得る。これをマイヤーの関係式という。

断熱変化

熱力学第一法則より得られる式

$$d'Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

に対して

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = C_V + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を用いると

$$d'Q = nC_V dT + \frac{n(C_p - C_V)}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV$$

となる。したがって、断熱変化 ($d'Q = 0$) では、次式が成り立つ。

$$C_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + (C_p - C_V) dV = 0$$

理想気体の断熱変化

断熱変化 ($d'Q = 0$) では、次式が成り立つ。

$$C_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + (C_p - C_V) dV = 0$$

理想気体では $pV = nRT$ が成り立ち、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}$$

であるから

$$\frac{V}{T} dT + \frac{C_p - C_V}{C_V} dV = 0 \quad \therefore \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

となる。ここで、 $\gamma = C_p/C_V$ は**比熱比**である。これを積分すると

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad \text{あるいは} \quad pV^{\gamma} = \text{const.}$$

を得る。これをポアソンの法則という。

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

より、 $pV = nRT$ を用いて

$$\frac{pV}{nR} \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$\therefore pV^{\gamma} = \text{const.}$$

となる。

理想気体のエントロピー

熱力学第一・第二法則より、可逆過程では $dU = TdS - pdV$ だから

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

である。これに、定積モル比熱と内部エネルギーの関係 (p. 16)

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

および、理想気体では $pV = nRT$ が成り立つことを用いると

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = n \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

となる。これを積分して

$$S = n \left(C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{V}{V_0} \right)$$

を得る。ただし、 T_0, V_0 は定数である。

理想気体のエントロピー

理想気体のエントロピー

$$S = n \left(C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{V}{V_0} \right)$$

を体積 V の代わりに圧力 p で表すと、 $p_0 V_0 = nRT_0$ として

$$\begin{aligned} S &= n \left(C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{nRT}{pV_0} \right) = n \left(C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{p_0 T}{p T_0} \right) \\ &= n \left((C_V + R) \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{p_0}{p} \right) \\ &= n \left(C_p \log \frac{T}{T_0} - R \log \frac{p}{p_0} \right) \end{aligned}$$

となる。ここで、マイヤーの関係式 (p. 20) $C_p = C_V + R$ を用いた。