6　熱力学ポテンシャル

様々な外部条件の下での熱平衡条件を考察し，対応する熱力学ポテンシャルを「ルジャンドル変換」と呼ばれる数学的手続きで構成する．

6.1　孤立系とエントロピー

6.1.1　エントロピー最大原理

孤立系とは，「外部と熱および仕事のやり取りのない系」のことであり，数式を用いて表すと，「$d'Q = d'W = 0$ が成立している系」であると言い換えられる．第一法則 $dU = d'Q + d'W$ と第二法則 $d'Q \leq T\,dS$ に孤立系の条件 $d'Q = d'W = 0$ を代入すると，次の主張が得られる．

エントロピー増大則

外界と熱・仕事のやり取りのない**孤立系** ($dU = d'Q = 0$) では，次の不等式が成立する．

$$dS \geq 0 \tag{6.1}$$

すなわち，(i) 自発的な変化は必ずエントロピーを増大させ，(ii) エントロピーが最大の状態となって変化が終わる．従って，孤立系の熱平衡状態は，与えられた条件下でのエントロピー最大状態である．

この「与えられた条件下」とは，仕事が $d'W = -P\,dV$ で表せる場合，より具体的に「(U, V) が一定の条件下」と言い換えられる．孤立系におけるエントロピーが増大する過程の発生は，外部条件の変化によってもたらされる．例えば，気体の自由膨張では，突然，系の体積が大きくなり，その後の V は U と共に一定に保たれるが，系は新たな熱平衡状態へと非平衡過程を経て近づいて行き，その際，エントロピーが増大するのである．

6.1.2　熱平衡条件

平衡熱力学の基本式 $dU = T\,dS - P\,dV$ を，エントロピーを従属変数にして，

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV \tag{6.2}$$

と表す．この式から明らかなように，エントロピーの自然な独立変数は，力学変数 (U, V) である．別の視点では，右辺の係数 $\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)$ がいずれも示強変数であるのに対し，dU と dV は示量変数 (U, V) の微小変化である．従って，右辺は全体として示量変数の微小変化となっている．これより，エントロピー S も**示量変数**であると結論づけられる．

(6.1) 式と (6.2) 式を用いて，孤立系の熱平衡条件を導こう．図 6.1 のように，熱を通し滑らかに動く可動壁で区切られている孤立系を考え，各部分系 $j = 1, 2$ の内部エネルギーと体積を，それぞれ U_j および V_j で表す．全系 $1 + 2$ の内部エネルギー U と体積 V は，それらが示量変数であることより，

$$U = U_1 + U_2, \qquad V = V_1 + V_2 \tag{6.3a}$$

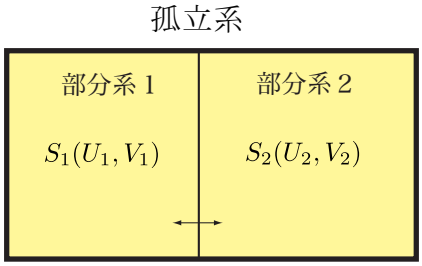

図 6.1: 孤立系の部分系 1 と 2 への分割

を満たす．同様に，エントロピーに関しても，(U, V) の関数として

$$S(U, V) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \tag{6.3b}$$

が成立する．

示量性 (6.3) をエントロピー増大則と組み合わせると，孤立系に関する次の熱平衡条件を導くことができる．

熱平衡条件

孤立系が熱平衡状態にあるための必要条件の一つは，系全体にわたって温度と圧力が一定であることである．

証明　孤立系を図??のように二つの部分系に分ける．今，独立変数が (U_j, V_j) $(j = 1, 2)$ のところで熱平衡状態にあるものとし，そこからの仮想的な変化 $(U_j, V_j) \to (U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j)$ を考える．ここでは，仮想的な微小変化を δ で表し，現実の微小変化 d と区別した．すると，孤立系の熱平衡条件である「全系のエントロピー S が最大となっている」ための必要条件の一つは，「エントロピーの仮想的変化

$$\Delta S \equiv \sum_{j=1}^{2} \left\{ S_j(U_j + \delta U_j, V_j + \delta V_j) - S_j(U_j, V_j) \right\} \tag{6.4}$$

が，$(\delta U_j, \delta V_j)$ の一次の範囲でゼロになる」ことである．これは，なだらかな山の頂において，その勾配がどちら方向にもゼロとなっている，すなわち山頂が平らであることに対応する．一方，孤立系では (U, V) が一定なので，(6.3a) 式より，

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \qquad \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \tag{6.5}$$

が成立する．このことを念頭に，上記の必要条件を書き下して，次のように変形する．

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{j=1}^{2} \left\{ \left(\frac{\partial S_j}{\partial U_j} \right)_{V_j} \delta U_j + \left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j} \right)_{U_j} \delta V_j \right\} && \text{(6.2) 式を用いる} \\
&= \sum_{j=1}^{2} \left(\frac{1}{T_j} \delta U_j + \frac{P_j}{T_j} \delta V_j \right) && \text{(6.5) 式を用いる} \\
&= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1.
\end{aligned} \tag{6.6}$$

この式が任意の仮想的変化 $(\delta U_1, \delta V_1)$ に対して成立するための必要十分条件は，

$$T_1 = T_2, \qquad P_1 = P_2 \tag{6.7}$$

が成立することである．さらに，各部分系を次々と二つに分割して同様の考察を行うことで，上記の熱平衡条件が成り立つことがわかる． ■

熱力学変数であるエントロピー S は，“素性” のはっきりした力学変数 (U, V) の関数として，(6.2) 式により導入された．その勾配により，もう二つの熱力学変数 (T, P) が定義される．そして，それらは示強変数で，熱平衡条件に関連していることが明らかになった．

6.2 変化の向きと熱力学ポテンシャル

様々な外部条件の下で自発的に起こる変化の向き，および，その落ち着き先の熱平衡状態は，クラウジウス不等式 $d'Q \leq T\,dS$ から導くことができる．前節では，孤立系で起こる熱平衡状態 A から熱平衡状態 B への自発的な変化は，不等式 (6.1) を満たし，エントロピーが最大となって変化が終わることを学んだ．ここでは，同様の考察を，外部条件を変えて統一的に行う．そして，それぞれの熱平衡状態を記述するのに適した**熱力学ポテンシャル**を導入する．

6.2.1 ヘルムホルツ自由エネルギー

まず，外部熱源との熱のやり取りがある状況，すなわち等温下での自発的変化を考える．まず第一法則 $dU = d'Q + d'W$ を外部への仕事が左辺に来るように移項し，クラウジウス不等式 $d'Q \leq T\,dS$ を用いて，

$$-d'W = -dU + d'Q \leq -dU + T\,dS = -d(U - TS)$$

と書き換える．ただし，最後の等式では，関数の積についての微分公式 $d(TS) = T\,dS + S\,dT$ と等温条件 $dT = 0$ を用いた．この T は外部熱源の温度である．ここで，新たな熱力学ポテンシャルである

ヘルムホルツ自由エネルギー

$$F \equiv U - TS \tag{6.8}$$

を導入する．すると，上の不等式は，簡潔に

（等温下での）最大仕事の原理

$$-d'W \leq -dF \tag{6.9}$$

と表せる．すなわち，等温条件下で外部へすることのできる仕事 $-d'W$ には上限値があり，その値は，ヘルムホルツ自由エネルギーの減少量 $-dF$ に等しい．このことから，F は，等温条件下で使用できる「自由なエネルギー」という意味を持つことがわかる．さらに (6.8) 式を見ると，内部エネルギー U の中で使えない部分が TS であるとも理解できる．このように，エントロピーは，使えないエネルギーと関連している．

特に $d'W = 0$ の場合，すなわち外部からの仕事がない場合には，(6.9) 式は

等温下での自発的変化に関する不等式

$$dF \leq 0 \tag{6.10}$$

へと簡略化される．この式によると，定温の外部熱源と熱的に接触した状態で起こる自発的な変化は，F を減少させる方向に進み，その最小値に対応する状態，すなわち熱平衡状態に至って変化が終わる．例としては，断熱自由膨張の断熱壁を，熱を通す壁に取り換えた場合の変化が挙げられ，対応する終状態は，体積が一定の条件下での F の最小状態である．

ヘルムホルツ自由エネルギー (6.8) は，数学的観点からも整理できる．そこに現れる内部エネルギー U の微小変化は，熱力学の基本式 $dU = T\,dS - P\,dV$ に従い，その S 方向の勾配が温度 T である．そして (6.8) 式は，独立変数を S から T に取り換える

ルジャンドル変換

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad F(T,V) = U(S,V) - TS \tag{6.11}$$

という数学的操作になっている．すなわち，F の自然な独立変数は (T,V) である．実際，F の微小変化は，$dF = dU - d(TS)$ の右辺に $dU = T\,dS - P\,dV$ と $d(TS) = T\,dS + S\,dT$ を代入することにより，

$$dF = -S\,dT - P\,dV \tag{6.12}$$

のように，(dT, dV) を用いて表される．また，F がポテンシャルであることから，勾配 $\boldsymbol{\nabla} F = (-S, -P)$ の成分間に，可積分条件である**マクスウェルの関係式**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{6.13}$$

が成立する．この式は，(T,V) を独立変数とする (dU, dS) の表式を導く際に，すでに導かれている．(4.8) 式を参照されたい．

6.2.2 ギブス自由エネルギー

6.2.1 項と同様の考察を，独立変数を V から P に取り換えて行う．具体的に，等温条件下で成立する不等式 (6.9) に，仕事の表式 $d'W = -P\,dV$ を代入し，等圧条件 $dP = 0$ を課して書き換えると，

$$0 \leq -dF + d'W = -dF - P\,dV = -d(F + PV) = -dG$$

となる．すなわち，等温等圧条件下における自発的変化が，新たな熱力学ポテンシャルである

ギブス自由エネルギー

$$G \equiv F + PV = U - TS + PV \tag{6.14}$$

を用いた不等式，すなわち，

等温等圧変化における不等式
$$dG \leq 0 \tag{6.15}$$

に従うことがわかる．従って，等温等圧下での自発的変化は G を減少させる方向に進み，その最小値に対応する状態，すなわち熱平衡状態に至って変化が終わる．(6.15) 式に従う変化の途中における (T, P) は，外部環境の温度と圧力であることを強調しておく．系の温度と圧力は終状態でそれらに等しくなる．

(6.14) 式は，$F(T, V)$ から $G(T, P)$ へのルジャンドル変換で，G の独立変数 P は，$P \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ で表される F の勾配である．その微小変化は，$dG = dF - d(PV)$ に $d(PV) = P\,dV + V\,dP$ と (6.12) 式を代入して，

$$dG = -S\,dT + V\,dP \tag{6.16}$$

と表せる．また，G がポテンシャルであることから，その勾配である $(-S, V)$ の成分間に**マクスウェルの関係式**

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.17}$$

が成立する．

6.2.3 ジュール - トムソン過程とエンタルピー

トムソンは，絶対温度を定義する過程で，空気などの実在気体がどの程度の精度で理想気体の状態方程式を満たすのかに興味を持ち，ジュールに次のような実験を提案した．

図 6.2 のように，シリンダーの中央部に圧縮綿などの多孔質の栓を入れておき，左から気体の定常流を送る．定常流は，多孔質内で摩擦の影響を受けて減速する．従って，気体が多孔質領域を通過した後には，圧力の低下が起こり，温度も変化することが予想される．そこで，「左側では体積 V_1 を占めていた部分が，多孔質を通った後には体積 V_2 を占めるようになった」ものとする．すなわち，「多孔質の外での気体の体積が $V_1 \to 0 \to V_2$ と変化し，圧力も左側での値 P_1 から右側での値 P_2 へと変わる」と考えるのである．すると，多孔質を通過する際に気体が受けた仕事が，

$$\Delta W = -\int_{V_1}^{0} P_1 dV - \int_{0}^{V_2} P_2 dV = -P_1(-V_1) - P_2 V_2$$

と計算できる．また，この過程において外からの熱の供給はないので，第一法則より，ΔW はすべて気体の内部エネルギー変化 $U_2 - U_1$ へと転化することがわかる．すなわち，$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$ が成立し，これを書き換えると，

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

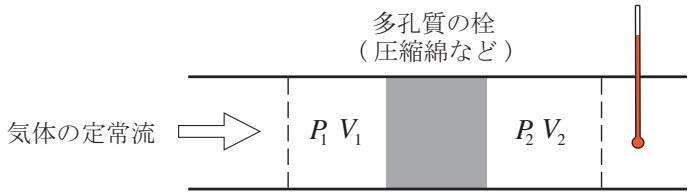

図 6.2: ジュール - トムソン過程

が得られる．このように，**ジュール - トムソン過程**では，

エンタルピー

$$H \equiv U + PV \tag{6.18}$$

が一定であると結論づけられる．その微小変化は，$dH = dU + d(PV)$ に $dU = T\,dS - P\,dV$ と $d(PV) = P\,dV + V\,dP$ を代入することで，

$$dH = T\,dS + V\,dP \tag{6.19}$$

と得られる．この式に現れる dS と dH は，(4.4) 式の導出と同様の変形により，

$$dH = nC_P dT + \left\{ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} dP \tag{6.20a}$$

$$dS = \frac{nC_P}{T}\,dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \tag{6.20b}$$

へと書き換えられる．ここで n はモル数，C_P は定圧モル比熱である．

この過程による温度変化，すなわち，**ジュール - トムソン効果**の大きさは，

ジュール - トムソン係数

$$\mu_{\mathrm{JT}} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{nC_P} \tag{6.21}$$

で評価できる．最初の微分係数がジュール - トムソン係数 μ_{JT} の定義式で，添字の H はエンタルピーが一定の条件下での微分を意味する．最右辺の表式は，(6.20a) 式を dT で割って H 一定条件を課すことで得られた．μ_{JT} が気体の状態方程式を用いて計算できる形になっており，実用上非常に便利である．

(6.21) 式に理想気体の $V = \frac{nRT}{P}$ を代入すると，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ より

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{1}{nC_P}\left(T\frac{nR}{P} - V\right) = 0$$

が得られる．このように，理想気体では，ジュール - トムソン過程で温度変化はないと予言される．しかし，空気と二酸化炭素を用いたジュールの実験では，温度低下が確認され，これら実在気体が完全な理想気体ではないことが明らかになった．ジュール - トムソン過程は，気体の冷却・液化などに応用されている．