

カルノーサイクル

定常的に熱から仕事を取り出す熱機関の基礎となる循環過程では、

$$\oint dU = 0 \quad (2-4-1)$$

が成立している。 dU は全微分なので経路に依らない。従って熱機関が仕事をしたということは周囲から得た熱が仕事に変換された事になる。

ここではカルノーによって1824年に提案された理想気体の循環過程

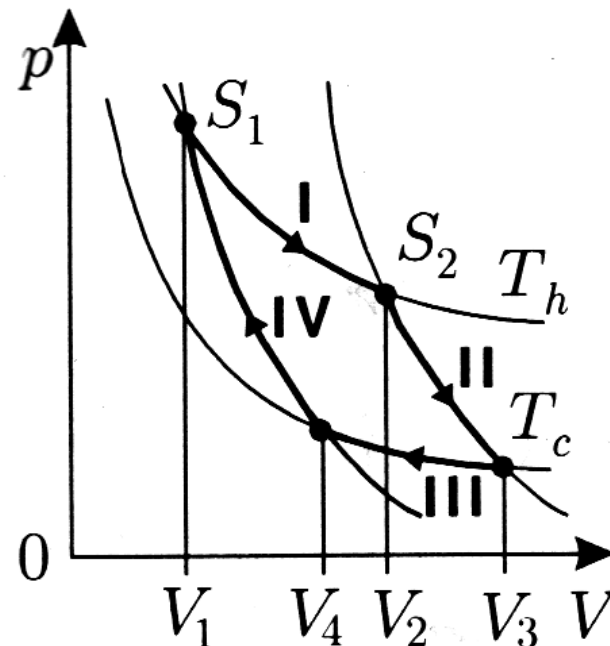
(カルノーサイクル) によりその過程を調べる。

カルノーサイクルは図の pV 図に示したように4つの可逆的な過程からなっている。

(1) 温度 T_h のもとで、体積を準静的に V_1 から V_2 まで等温膨張させる。

等温過程では $V_2/V_1 = p_1/p_2$ である。理想気体の場合、等温過程では内部エネルギーは変化しないので

$$\Delta U_1 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 = 0 \quad (2-4-2)$$



この間に気体が外に向かってする仕事は

$$\Delta W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -NkT_h \int_{V_1}^{V_2} dV/V = -NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2-4-3)$$

なので、

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2-4-4)$$

となる。 $V_2 > V_1$ なので、 $\Delta Q_1 > 0$ である。つまり、 ΔQ_1 は熱浴から与えられた熱量である。

(2) 気体を V_2 から V_3 に準静的に断熱膨張させる。この時、温度は T_h から T_c ($T_h > T_c$) になるとする。この断熱過程では

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2-4-5)$$

が成立している。 $\Delta Q_2 = 0$ なので、膨張によりなされた仕事は内部エネルギーから得られたものであり、理想気体では $dU = C_V dT$ より

$$\Delta W_2 = \Delta U_2 = C_V (T_c - T_h) \quad (2-4-6)$$

である。理想気体では $C_V = 3Nk/2$ であり、温度や体積に依存しない。

(3) 温度 T_c のもとで、 V_3 から V_4 まで等温圧縮する。この時 $V_4/V_3 = p_3/p_4$ である。温度一定では $\Delta U_3 = 0$ なので、

$$\Delta U_3 = \Delta W_3 + \Delta Q_3 = 0 \quad (2-4-7)$$

であり、圧縮する間に行なわれた仕事は熱浴に放出され

$$\Delta Q_3 = -\Delta W_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2-4-8)$$

となる。 $V_4 < V_3$ なので、 $\Delta Q_3 < 0$ であるので気体は熱を失う。

(4) 最後に V_4 から V_1 に準静的に断熱圧縮し、系を最初の状態に戻す。
ここで、温度は T_c から T_h になり、

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{3/2} \quad (2-4-9)$$

である。 $\Delta Q_4 = 0$ であるので

$$\Delta W_4 = \Delta U_4 = C_V(T_h - T_c) \quad (2-4-10)$$

である。

このサイクルの全エネルギー収支は

$$\Delta U_{\text{total}} = (\Delta Q_1 + \Delta W_1) + \Delta W_2 + (\Delta Q_3 + \Delta W_3) + \Delta W_4 \quad (2-4-11)$$

である。 $\Delta Q_1 + \Delta W_1 = 0$, $\Delta Q_3 + \Delta W_3 = 0$, $\Delta W_2 = -\Delta W_4$ であるので確かに

$\Delta U_{\text{total}} = 0$ となり、循環過程である事が確かめられる。

ここで、熱浴と交換した熱量に注目すると

$$\Delta Q_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta Q_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(2-4-5), (2-4-9)より $\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{-1} \quad (2-4-12)$

従って

$$\frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} - Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (2-4-13)$$

が成立する。この関係式はカルノーサイクルに限らずあらゆる可逆的な循環過程で成り立っている。 $\Delta Q/T$ は換算熱量とも呼ばれる。カルノーサイクルを無限に小さい部分に分けて考えると

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (2-4-14)$$

と書ける。この式は任意の閉じた経路で成立しているので $\Delta Q_{\text{rev}}/T$ は経路依存性をもたず、従って完全微分である。言い換えれば、 $1/T$ は不完全微分 δQ の積分因子である。このことは完全微分が $\delta Q/T$ であるような状態量が存在しなければならない。この示量状態量がエントロピーであり

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (2-4-15)$$

によって定義される。

カルノーサイクルの過程(1)と(3)では、 $T = \text{一定}$ であり、過程(2)と(4)では $S = \text{一定}$ である。

カルノーサイクルによりなされる仕事は

$$\begin{aligned}\Delta W &= \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4 \\ &= -NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= -Nk(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} = (\Delta Q_1 + \Delta Q_3)\end{aligned}\tag{2-4-16}$$

である。 $T_h > T_c$ および $V_2 > V_1$ なのでこれは負の値を持つ。従って ΔW は気体によって行なわれた仕事であり、熱を仕事に変える機関である。この仕事は温度差 $T_h - T_c$ および圧縮比 V_2 / V_1 とともに増加する。このエンジンの効率 η は仕事に変換された熱量と吸収された全熱量の比と定義する。

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1}\tag{2-4-17}$$

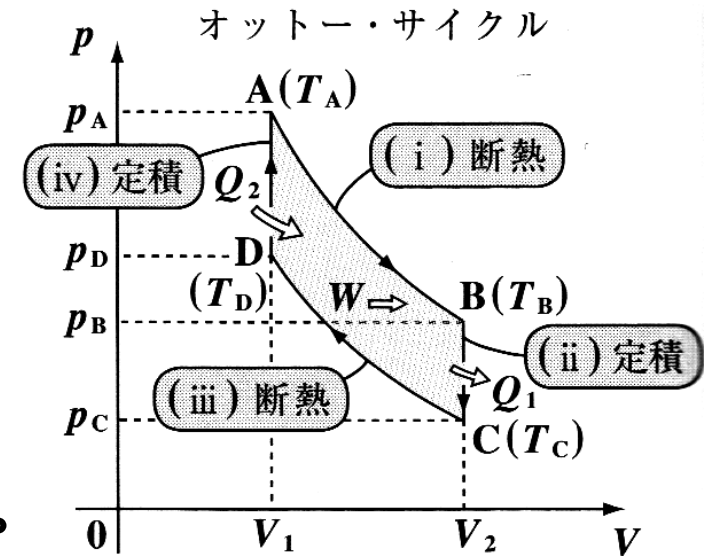
これに、(2-4-13)を代入して

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}\tag{2-4-18}$$

が得られる。従って、温度差 $T_h - T_c$ とともに効率は上がるが、熱浴に放出される ΔQ_3 の熱量の損失は防げないので $T_c = 0, T_h = \infty$ の場合を除いて、常に1より小さい。

例題：図に示す様な理想気体の循環過程（オットーサイクル）

- (i)断熱膨張 $A(p_A, V_1, T_A) \rightarrow B(p_B, V_2, T_B)$
 - (ii)定積変化 $B(p_B, V_2, T_B) \rightarrow C(p_C, V_2, T_C)$
 - (iii)断熱圧縮 $C(p_C, V_2, T_C) \rightarrow D(p_D, V_1, T_D)$
 - (iv)定積変化 $D(p_D, V_1, T_D) \rightarrow A(p_A, V_1, T_A)$
- において系が吸収した熱量 Q_2 ，放出した熱量 Q_1 ，および外部にした仕事 W を求め、このサイクルの熱効率を表せ。



- (i) 気体を V_1 から V_2 に準静的に断熱膨張させる。この時、温度は T_A から T_B ($T_A > T_B$) になる。この断熱過程では

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{3/2} \tag{2-4-19}$$

が成立している。 $\Delta Q_{AB} = 0$ なので、膨張により外部にした仕事は $-\Delta W_{AB} = -\Delta U_{AB} + \Delta Q_{AB} = -\Delta U_{AB}$ から、内部エネルギーから得られたものであることがわかる。理想気体の内部エネルギーは $dU = C_V dT$ で表されるので、

$$-\Delta W_{AB} = -\Delta U_{AB} = -C_V \int_{T_A}^{T_B} dT = C_V (T_A - T_B) \tag{2-4-20}$$

である。

- (ii) 気体の体積を V_2 に保ったまま準静的に圧力を p_B から p_C へと下げる。この時、 $dV=0$ なので、 $-\Delta W_{BC} = pdV = 0$ 。よって

$$\Delta Q_{BC} = \Delta U_{BC} = C_V \int_{T_B}^{T_C} dT = C_V (T_C - T_B)$$

$T_B > T_C$ なので、この過程では熱は放出される。

- (iii) 気体を V_2 から V_1 に準静的に断熱圧縮させる。 $\Delta Q_{CD} = 0$ なので、圧縮により系がされる仕事は

$$\Delta W_{CD} = \Delta U_{CD} = C_V (T_D - T_C)$$

また断熱過程であるので $\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_C}{T_D}\right)^{3/2}$ が成立している。

- (iv) 気体の体積を V_1 に保ったまま準静的に圧力を p_D から p_A へと上げる。このとき、 $-\Delta W_{DA} = pdV = 0$ となる。よって系が吸収した熱量は

$$\Delta Q_{DA} = \Delta U_{DA} = C_V \int_{T_D}^{T_A} dT = C_V (T_A - T_D)$$

$T_A > T_D$ なので、この過程では熱は吸収される。

以上の結果より、系が外部にした仕事は

$$\begin{aligned} -\Delta W &= -\Delta W_{AB} - \Delta W_{BC} - \Delta W_{CD} - \Delta W_{DA} \\ &= C_V (T_A - T_B) + 0 - C_V (T_D - T_C) + 0 = C_V \{(T_A - T_B) - (T_D - T_C)\} \end{aligned}$$

一方、吸収した熱量は

$$Q_2 = \Delta Q_{DA} = C_V (T_A - T_D)$$

放出した熱量は

$$Q_1 = -\Delta Q_{BC} = C_V (T_B - T_C)$$

よって、熱効率

$$\eta = \frac{-\Delta W}{Q_2} = \frac{C_V \{(T_A - T_B) - (T_D - T_C)\}}{C_V (T_A - T_D)} = \frac{(T_A - T_B) - (T_D - T_C)}{T_A - T_D} = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}$$

となる。

$$T_A = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{2/3} T_B \quad T_C = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} T_D$$

なので

$$\eta = 1 - \frac{T_B - (V_1/V_2)^{2/3} T_D}{(V_2/V_1)^{2/3} T_B - T_D} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \frac{V_2^{2/3} T_B - V_1^{2/3} T_D}{V_2^{2/3} T_B - V_1^{2/3} T_D} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3}$$

で与えられる。

熱力学第2法則

不可逆過程で交換される熱 δQ_{irr} は常に可逆過程の熱 δQ_{rev} よりも少ないので

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}} = TdS \quad (2-5-1)$$

が成立する。孤立系では $\delta Q_{\text{rev}} = 0$ なので、孤立系における熱平衡状態ではエントロピーは一定であり、かつ $dS = 0$ であるから極値を持つ。経験からこの極値は最大値である。孤立系では平衡に向かうすべての不可逆過程はエントロピーの増加と結びついており、平衡に達したとき最大値を持つ。これが熱力学第2法則である。

熱力学第2法則：
孤立系の平衡状態では

$$dS = 0, S = S_{\text{max}} \quad (2-5-2)$$

であり、不可逆過程では

$$dS > 0 \quad (2-5-3)$$

である。不可逆過程では、平衡状態で最大値になるまで系のエントロピーは増大する。ただし、系が周囲と熱を交換する事ができれば、エントロピーは減少することもある。(孤立系では $\delta Q = 0$ である。)

平衡状態はエントロピー最大の状態 $dS = 0$ として定義される。

また、エントロピーの絶対値として、絶対零度でエントロピーは0となる事を表した熱力学第3法則がある。

クラウジウスの不等式

可逆過程に対しては (2-4-13) 式に示すようにクラウジウスの式

$$\frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{\Delta Q_c}{T_c} = 0 \quad (2-5-4)$$

が成立する。ここで、 ΔQ_h はエンジンが高温熱源から吸収する熱量、 ΔQ_c は低温熱源に放出する熱量である。不可逆変化を含む一般のサイクルでは、エンジンは1サイクルで元に戻るためエントロピーは変化しないが、熱源を含む全体のエントロピーは熱力学第2法則により増加する。高温熱源の温度は T_h で熱量 ΔQ_h を放出し、低温熱源の温度は T_c で熱量 $|\Delta Q_c|$ ($\Delta Q_c < 0$) を吸収するとすると、全体系のエントロピーは増加するので

$$-\frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{|\Delta Q_c|}{T_c} > 0 \quad (2-5-5)$$

よって

$$\frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{\Delta Q_c}{T_c} < 0 \quad (2-5-6)$$

が得られる。これをクラウジウスの不等式と呼ぶ。

複数の熱源 (T_1, T_2, \dots, T_n) があり、そこから夫々熱量 Q_1, Q_2, \dots, Q_n を受け取ったとする。エントロピー増大の法則より

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (2-5-7)$$

が成り立つ。等号は可逆過程に対して成立する。無数に熱源がある場合は和を積分に置き換えて

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (2-5-8)$$

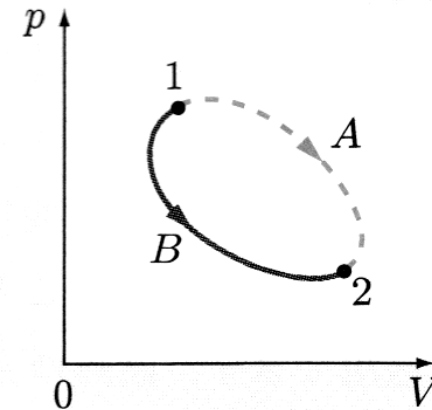
が成り立つ。

図のように状態 1 から状態 2 までの不可逆変化の経路 A と可逆変化の経路 B を考える。状態 1 から経路 A を通り状態 2 に至り、そこから経路 B を逆に辿り状態 1 に戻る。(不可逆過程は pV 図に表せない事に注意) この経路に対して (2-5-8) を適用して、積分を分割すると

$$\int_A \frac{\delta Q}{T} + \int_B \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (2-5-9)$$

第 2 項を移行すると、経路 B は可逆過程なので積分ができて、エントロピー差が求まる。

$$\int_A \frac{\delta Q}{T} \leq \int_B \frac{\delta Q}{T} = S(2) - S(1) \quad (2-5-10)$$



同様な議論が任意の経路に対して行なえるので、一般の変化に対して

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq S(2) - S(1) \quad (2-5-11)$$

が成り立つ事がわかる。微小変化に対しては

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS \quad (2-5-12)$$

が成立する。一般の断熱変化 ($\delta Q = 0$) に適用するとエントロピー増大の法則となる。

熱力学第2法則の別の表現

1) クラウジウスの表現

熱が高温から低温へ自発的に移動しない。

2) トムソンの表現

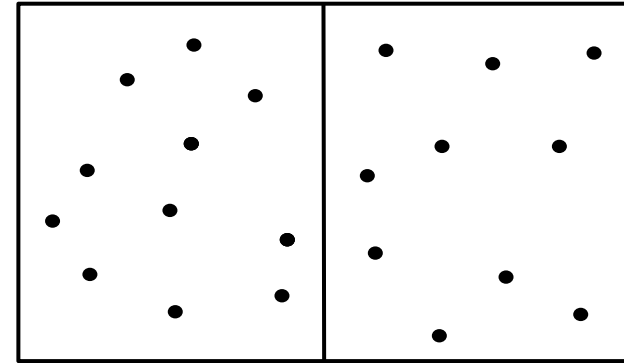
熱の全部が自発的に力学的仕事に変わらない。

カルノーの定理

「温度を決められた2つの熱源の間に働く可逆熱機関の効率はすべて相等しく、これらの熱源の間で働く不可逆機関の効率は可逆機関の効率よりも小さい」

エントロピーの微視的解釈

熱力学第2法則は孤立した系はすべて平衡状態に向けて収束し、決して後戻りしない事を示す。これは、気体を容器に閉じ込めると、気体は容器内でできる限り広い領域に広がり、一定時間後にはその体積を均一に占めるようになり、容器の一部に自発的に集まってくる事は観察されないことを表している。



これは、容器の一部に集まってくる確率が圧倒的に少ない事に起因している。図のように真中で区切った容器の中に N 個の粒子がばらまかれている場合を考えよう。容器の左側の領域に k 個の右側の領域に $N - k$ 個の粒子を見出す確率 $P(k)$ は

$$P(k) = {}_N C_k \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{N-k} = \frac{N!}{k!(N-k)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (2-5-4)$$

で表される。このとき

i) 全粒子が容器の左側にいる確率

$$P(N) = \frac{N!}{N!0!} \left(\frac{1}{2}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (2-5-5)$$

ii) 左右の領域に同数の粒子がいる確率

$$P(N/2) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (2-5-6)$$

スターリングの公式

$N \gg 1$ のとき $N! \sim N^N e^{-N}$ または $\ln N! \sim N \ln N - N$ である。
この式を(2-5-6)式に用いると

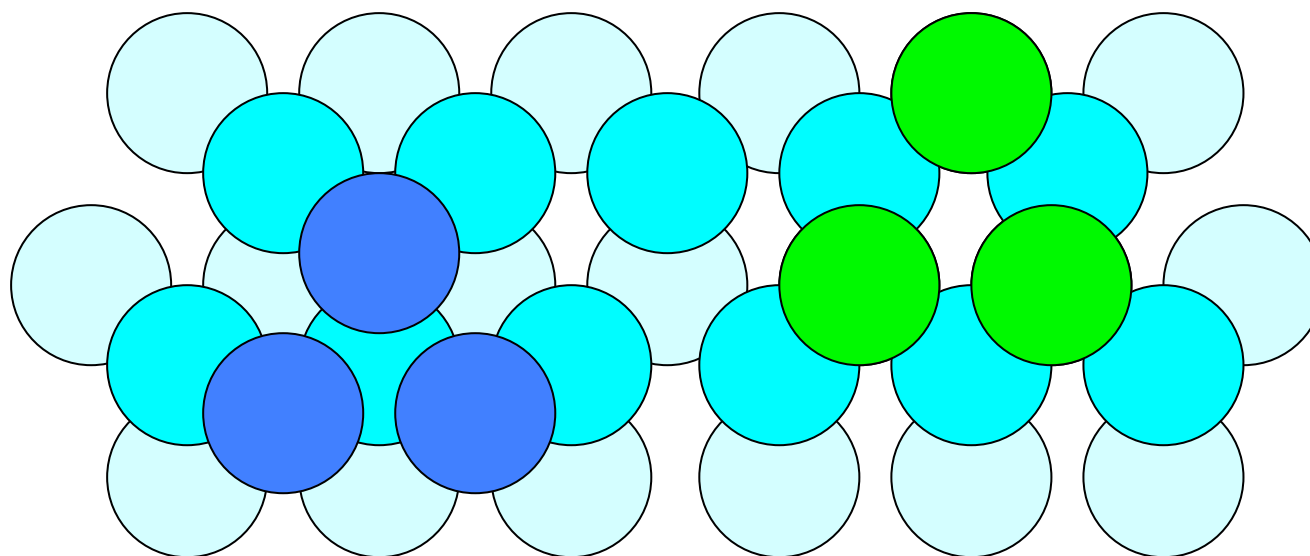
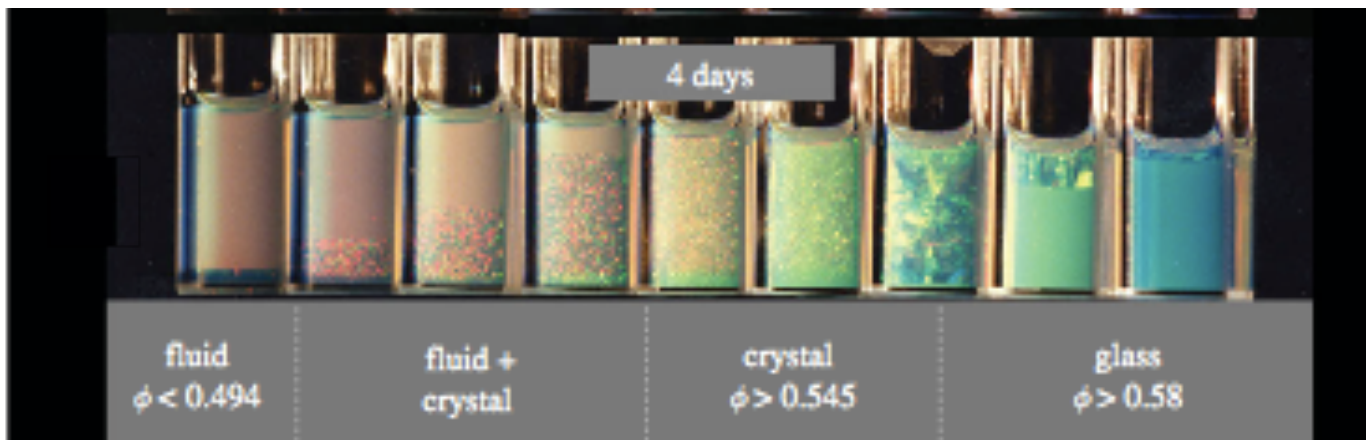
$$P(N/2) \sim \frac{N^N e^{-N}}{\left(\frac{N}{2}\right)^{N/2} e^{-(2/N)} \left(\frac{N}{2}\right)^{N/2} e^{-(2/N)}} \left(\frac{1}{2}\right)^N = 1 \quad (2-5-7)$$

となる。従って $N \gg 1$ のとき、

$$P(N) \sim \left(\frac{1}{2}\right)^N \ll 1$$

$$P(N/2) \sim 1$$

となり、ほぼ確実に容器の左右には同数の粒子が分布している。この結果より、容器の片側に粒子が偏在している状態が実現する確率は無視できる程であり、そのような状態から出発した場合には、系はより実現確率の高い状態（粒子が左右に均等に分布している状態）にほぼ確実に移行する。これが不可逆性の確率解釈である。言い換えれば、平衡状態とは、実現確率が最大になる状態の事である。



ABCABC...
面心立方格子

ABABAB...
六方最密格子

理想気体のエントロピー

粒子数が一定の理想気体において、熱力学第 1 法則は

$$dU = TdS - pdV \quad (2-5-3)$$

となる。理想気体の状態方程式

$$U = 3NkT/2, \quad pV = NkT \quad (2-5-4)$$

を用い、 dS に関して(2-5-3)を解くと

$$dS = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} \quad (2-5-5)$$

となる。エントロピーが S_0 である基準状態 T_0, V_0 に対して積分すると、

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \quad (2-5-6)$$

となる。理想気体のエントロピーは温度および体積とともに増加する。
ここで、(2-5-6)式は粒子数が一定の系に対する表現である事に注意する。

(粒子数が変化する場合は化学ポテンシャルの項を足す必要がある)

エントロピーは示量変数なので、圧力に書き直して ($V \propto T/p$)

$$S(N, T, p) = Nk \left[s_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] \quad (2-5-7)$$

と書ける。

熱伝導

温度の異なる2種類の物体を接触させると、高温の物体から低温の物体に熱が移る。高温の物体の温度を T_h 、低温の物体の温度を T_c とする。微小な熱 $\delta Q (> 0)$ が移るとき、低温物体のエントロピーは $\delta Q/T_c$ だけ増加し、高温物体のエントロピーは $\delta Q/T_h$ だけ減少する。全体のエントロピー変化は

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad (2-5-8)$$

となる。 $T_h > T_c$, $\delta Q (> 0)$ なので $\Delta S > 0$ であり、高温物体のエントロピーは減少するが、低温物体のエントロピーの増加の方が大きいので、全体としてはエントロピーは増加する。 T_h と T_c の差を無限に小さくすると $\Delta S \rightarrow 0$ となる。これが可逆過程への極限（準静的過程）であり、この時に限って、エントロピーが1つの物体から他の物体に増加する事なく移る事になる。

例題：熱の移動

図に示すように断熱材で囲まれた容器内を、熱をよく通す仕切りで区切り、夫々の容器に熱容量 C_2 、温度 T_2 (高温) の物体 2 と熱容量 C_1 、温度 T_1 (低温) の物体 1 を満たした。これらを満たした瞬間の状態を A とする。次に、仕切りを通して物体 2 から物体 1 に熱が移り、やがて 2 つの物体の温度は一定の T_0 になった。この熱平衡状態を B とする。この時、状態 A, B におけるエントロピーをそれぞれ S_A, S_B とする時、

$\Delta S = S_B - S_A > 0$ となることを示し、この $A \rightarrow B$ の過程が不可逆過程である事を示せ。

図 (i) 状態 A

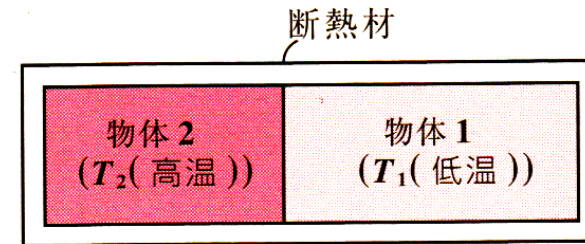
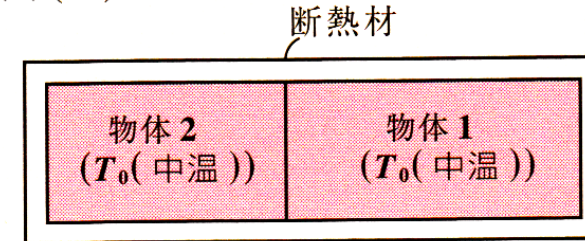


図 (ii) 状態 B



(i) 物体 2 の $T_2 \rightarrow T_0$ 過程を準静的過程としエントロピー変化を求める。

$$\Delta Q = C_2 dT \text{ なので}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_2 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} C_2 \frac{dT}{T} = C_2 (\ln T_0 - \ln T_2)$$

(ii) 同様にして物体 1 の $T_1 \rightarrow T_0$ 過程を準静的過程としエントロピー変化を求める。

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} C_1 \frac{dT}{T} = C_1 (\ln T_0 - \ln T_1)$$

よって、A \rightarrow B におけるエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_2 + \Delta S_1 = C_2 (\ln T_0 - \ln T_2) + C_1 (\ln T_0 - \ln T_1) \\ &= (C_2 + C_1) \ln T_0 - (C_1 \ln T_1 + C_2 \ln T_2) \end{aligned}$$

ここで、2 つの物体の間でやりとりされた熱量は

$$C_2(T_2 - T_0) = C_1(T_1 - T_0)$$

$$T_0 = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

$$\Delta S = (C_2 + C_1) \left(\ln \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} - \frac{C_1 \ln T_1 + C_2 \ln T_2}{C_1 + C_2} \right)$$

関数 $\ln T$ は上に凸である単調増加関数であるので

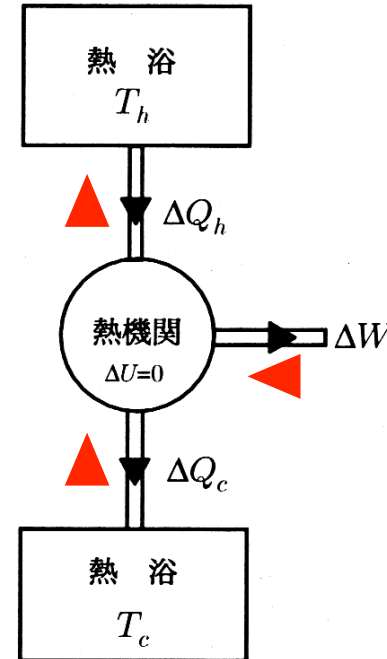
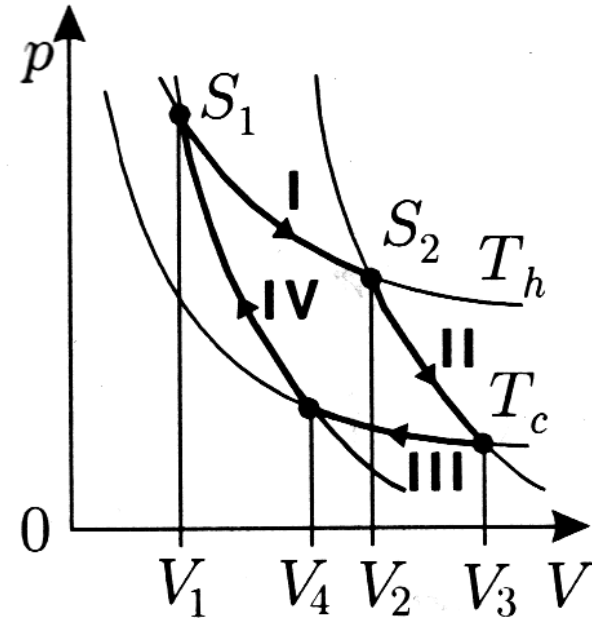
$$\ln \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} > \frac{C_1 \ln T_1 + C_2 \ln T_2}{C_1 + C_2}$$

よって $\Delta S > 0$ となり、この変化は不可逆過程となる。

ヒートポンプ

カルノーサイクルを逆方向に回転することを考える。

- i) まず、気体を体積 V_3 から V_2 へと断熱圧縮させる。この時、温度は T_c から T_h へと上昇し、この時の内部エネルギーの増加は外からなされた仕事で賄われる。
- ii) 次に、気体を体積 V_2 から V_1 まで等温圧縮させる。この時、内部エネルギーは一定なので、圧縮する間になされた仕事は温度 T_h の熱浴に放出される。
- iii) 気体を体積 V_1 から V_4 まで断熱膨張させる。温度は T_h から T_c へと低下し、膨張によってなされた仕事は、内部エネルギーによって賄われる。



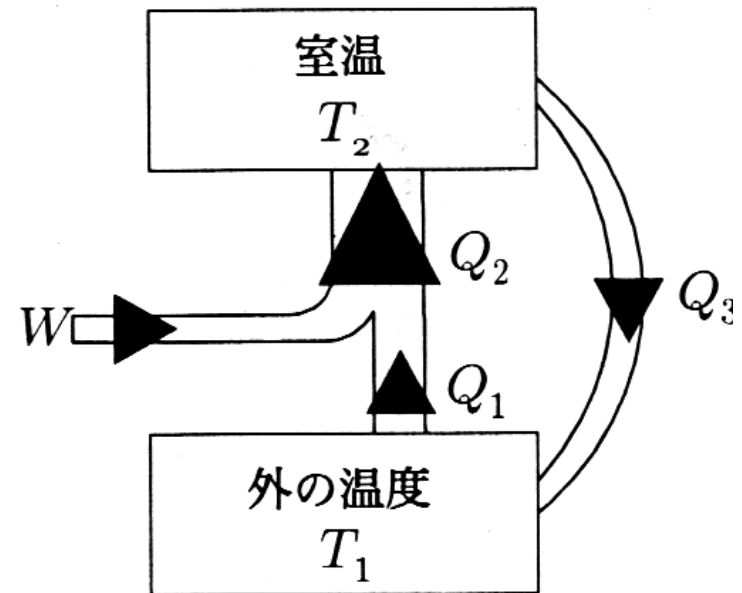
iv) 最後に気体を体積 V_4 から V_3 まで等温膨張させて最初の状態に戻す。
この時内部エネルギーは一定なので膨張する間にした仕事は温度 T_c の熱浴から吸収される。

このように、ヒートポンプでは外から仕事を加えることにより、低温浴から熱を吸収し高温熱浴に熱を放出することができる。
高温側でヒートポンプを使えば暖房装置・給湯装置であり、低温側で使えば冷蔵庫・冷房装置になる。

ヒートポンプの効率

外気が 0°C のときに室温を 21°C にすることを考える。以下の場合について暖房のコストを計算せよ。

- 電力 (効率 100%)
- ヒートポンプ (温度 T_1 と T_2 の間を想定し、 ε の割合でエネルギー損失が起こるとする。)



図のようにヒートポンプのエネルギーの流れを示す。 Q_1 は外からの単位時間あたりの熱流束である。図中の矢印は正のエネルギー流束の方向を表している。外部からの単位時間あたりの仕事量 W によりヒートポンプは室内に単位時間あたり Q_1 の熱流束を与える事ができるとする。図の熱流束 Q_3 は、断熱が悪いため部屋から放出される熱である。この熱流束 Q_3 は、温度差 $T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$) に比例する。よって、 $Q_3 = \gamma(T_2 - T_1)$ である。ここで γ は、部屋の断熱の具合を表す係数で放熱係数と呼ばれるものである。

熱力学第 1 法則により、ヒートポンプからみたエネルギー流束は

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (2-5-9)$$

を満たす。ここで Q_2 は負である。ヒートポンプが可逆的に働いているとすると、

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad \text{または} \quad Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2} \quad (2-5-10)$$

である。(2-5-9)式に代入すると

$$W + Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = 0 \quad (2-5-11)$$

となる。もし室内と室外が同じ温度なら仕事は必要ない。 $T_2 > T_1$ の場合には、(2-5-11)に示した分だけ仕事 W が行なわれなければならない。室温が安定している場合は、熱流 Q_2 は損失 Q_3 を補わなければならない。その場合は $Q_2 = -Q_3$ として

$$W = -Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = Q_3 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = \gamma(T_1 - T_2) \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (2-5-13)$$

ヒートポンプにおける損失を考慮すると、ポンプに供給される仕事率はその損失分だけ多くならなければならない。従って

$$W = W_{\text{eff}}(1 - \varepsilon) = \gamma(T_1 - T_2) \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (2-5-14)$$

となる。よってヒートポンプで暖房する場合に必要な単位時間あたりの仕事（仕事率）は

$$W_{\text{eff}}^{\text{hp}} = \gamma \frac{T_1 - T_2}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (2-5-15)$$

である。電力によって直接暖房をする場合は、放熱による損失 Q_3 を補う必要があり、

$$W^{\text{el}} = \gamma(T_1 - T_2) \quad (2-5-16)$$

である。それぞれの場合の仕事率の比は

$$\frac{W_{\text{eff}}^{\text{hp}}}{W^{\text{el}}} = \frac{1}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (2-5-17)$$

である。すなわち、温度差が小さいとヒートポンプによる暖房の方が電力を使う場合より効率的である事がわかる。今の場合 $T_1 = 0^\circ\text{C}$, $T_2 = 21^\circ\text{C}$ なので $(1 - T_1/T_2) = 0.07$ なので、室温が安定した状態では $\varepsilon = 93\%$ のヒートポンプと電力による暖房は同じ効率である。

化学ポテンシャル

熱力学系に粒子を加える仕事を考える。ここで、系に粒子を加える為にも仕事が必要である事に注意しなければならない。それは、粒子を加えたあとでも系は平衡でなければならない為、ただ止まっている粒子を加えるのではなく、他の粒子の持つ平均のエネルギーを持つ粒子を加える必要がある。粒子数を dN だけ変化させるのに必要な仕事を

$$\delta W = \mu dN \quad (2-6-1)$$

と書くこととし、示強変数である化学ポテンシャル μ を定義する。もし系が数種類の粒子によって構成されているならば、種類 i に応じて化学ポテンシャル μ_i および粒子数変化 dN_i がある。

粒子数の変化を伴う可逆変化に対する熱力学第一法則は

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - pdV + \mu dN \quad (2-6-2)$$

である。この式から、エントロピー S は局所的に定義できる示強状態量 (T, p, μ) に対して内部エネルギーの変化をあらわす示量状態量 (S, V, N) の一つであることがわかる。関数 U が与えられると

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (2-6-3)$$

から示強状態量 (T, p, μ) を求める事ができ、これらの式は対応する状態方程式である。示強状態量は対応する示量状態量による基本関係式

$U=U(S, V, N)$ の導関数である。

オイラー方程式とギブス-デュエムの関係

K 種類の粒子 (化学組成) からなる可逆的な状態変化に対しては、熱力学第一法則が成立する。

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad (2-6-4)$$

示量状態量である内部エネルギー U は、示量性状態量 S, V, N_1, \dots, N_K の関数である。もし、示量性状態量 S, V, N_1, \dots, N_K をすべて α 倍すると内部エネルギーも α 倍になる。

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K) \quad (2-6-5)$$

となる。いま、系の微小な増大を考え、 $\alpha = 1 + \varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$) であるとする。

(2-6-5)式をテーラー展開して

$$U((1+\varepsilon)S, \dots) = U + \frac{\partial U}{\partial S} \varepsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \varepsilon V + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_K} \varepsilon N_K \quad (2-6-6)$$

これに (2-6-3) の関係式を代入すると

$$U((1+\varepsilon)S, \dots) = U + \varepsilon U = U + \varepsilon \left(TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \right) \quad (2-6-7)$$

が得られる。これからオイラー方程式

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (2-6-8)$$

が成り立つ。

オイラー方程式の全微分を計算すると

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i + SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i \quad (2-6-9)$$

となる。(2-6-4)と比較して

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (2-6-10)$$

が得られる。これをギブズ-デュエムの関係と呼ぶ。

これは示量状態量 S, V, N_1, \dots, N_K と共役な示強状態量 $T, p, \mu_1, \dots, \mu_K$ はすべて独立ではないことを示している。

例題：理想気体の化学ポテンシャル

1種類の粒子に対するギブズ-デュエムの関係式は

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

または

$$\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N} dT + \frac{V(p, T)}{N} dp$$

理想気体のエントロピーは (2-5-7)式で既に求めたように

$$S(N, T, p) = Nk \left[s_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

により与えられ、 $V(p, T) = NKT/p$ を用いると

$$d\mu(p,T) = -\left\{s_0k + k \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\}dT + kT \frac{dp}{p}$$

μ は状態量であるので、完全微分である。従って (T_0, p_0) から (T, p) までの任意の積分経路について、上の式を積分する事ができる。ここでは図のように部分1で圧力を p_0 で一定にして、温度を T_0 から T まで変化させ、部分2では温度を T で一定にして圧力を p_0 から p まで変化させる経路で積分する事を考えると

$$\mu(p,T) - \mu(p_0, T_0) = -\int_{T_0}^T \left\{s_0k + \frac{5}{2}k \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right\}dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$

が得られる。 $\int dx \ln x = x \ln x - x$ を用いると

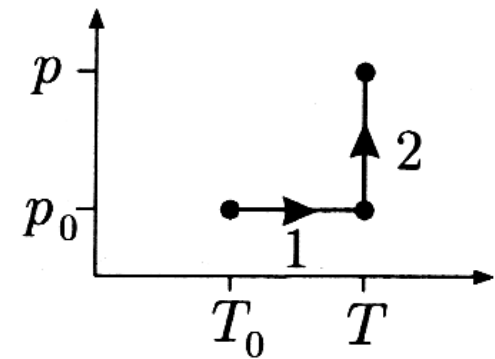
$$\mu(p,T) = \mu(p_0, T_0) - s_0k(T - T_0) - \frac{5}{2}kT \ln \frac{T}{T_0} + \frac{5}{2}k(T - T_0) + kT \ln \frac{p}{p_0}$$

$$= \mu(p_0, T_0) - kT \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right] + \left(\frac{5}{2} - s_0\right)k(T - T_0)$$

理想気体に対するオイラー方程式 $U = TS - pV + \mu N$ は

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

$$TS = NkTs_0 + NkT \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right)\right]$$



$$pV = NkT$$

$$N\mu = N\mu_0 - NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) Nk(T - T_0)$$

なので、代入すると

$$\frac{3}{2} NkT = NkTs_0 + NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} - NkT +$$

$$N\mu_0 - NkT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) Nk(T - T_0)$$

まとめると、

$$\mu_0 = \mu(p_0, T_0) = \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) kT_0$$

これを、 $\mu(p, T)$ の式に代入して

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) kT - kT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \\ &= kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] \end{aligned}$$

が得られる。これが理想気体の化学ポテンシャルの式である。

平衡状態について

平衡状態にある孤立系の状態量について考える
ここで、2つの部分に分かれた完全に孤立した
系を考える。系全体は状態量 S, V, N によって
特徴づけられ、内部エネルギー U はこれらの
状態量の関数である。系全体は完全に孤立して
いるので、これらの状態量は定数である。
周囲とは仕事も熱も交換しないが2つの部分系
の間では、すべての仕事や熱を交換できる。
従って、 U_i, S_i, V_i, N_i は一定の値を持たない。

U_1	U_2
S_1, T_1	S_2, T_2
V_1, p_1	V_2, p_2
N_1, μ_1	N_2, μ_2
...	...

しかしながら、系全体ではこれらの値は一定である。

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 = U = \text{一定}, & \quad S_1 + S_2 = S = \text{一定} \\ V_1 + V_2 = V = \text{一定}, & \quad N_1 + N_2 = N = \text{一定} \end{aligned}$$

(2-6-11)

でなければならない。

これら部分系に対しては熱力学第 1 法則が成立するので

$$dU_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 \quad (2-6-12)$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 \quad (2-6-13)$$

が得られる。(2-6-11)より $dU_1 + dU_2 = 0$, $dS_1 + dS_2 = 0$, $dV_1 + dV_2 = 0$, $dN_1 + dN_2 = 0$ となるので、

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 \quad (2-6-14)$$

がいつも成立しなければならない。これは

$$T_1 = T_2, p_1 = p_2, \mu_1 = \mu_2 \quad (2-6-15)$$

が成り立つ時のみ正しい。(2-6-15)式が熱平衡の為に必要な条件である。想定した部分系は任意に選ばれたので、孤立系が平衡状態にあればどこでも一定の同じ温度、圧力、化学ポテンシャルをもっている。

ここで、もし仮想的な壁ではなく、体積や粒子数の変化を許さない本物の壁が固定されているならば、 $dV_1=0$, $dN_1=0$ ならば、条件

$$T_1 = T_2 \quad (2-6-16)$$

のみが成立する。

平衡になるまでの時間は状態量によって違う事に注意する。

ギブズの相律

系の状態を一意的に決めるには、いくつ状態量が必要かという問題を考える。そのため、 K 種類の粒子（分子）および P 種類の相（固体、液体、気体、・・・）からなる孤立系を考える。平衡状態では、それぞれの相では熱力学第1法則が成立するので、各相を添字 i ($i = 1, \dots, P$) を用いて表現すると

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{l=1}^K \mu_l^{(i)}dN_l^{(i)} \quad (3-1-1)$$

相 i の内部エネルギー $U^{(i)}$ は、示量変数 $S^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}$ の関数である。つまり、 $U^{(i)}$ は $K+2$ 個の変数に依存する。従って系全体では、 $P(K+2)$ 個の数の示量状態量が存在する。系は平衡状態にあるので (2-6-15)式が成立しており

$$\begin{aligned} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(P)} & \quad \text{熱平衡} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(P)} & \quad \text{力学平衡} \\ \mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = \dots = \mu_l^{(P)} \quad (l = 1, 2, \dots, K) & \quad \text{化学平衡} \end{aligned} \quad (3-1-2)$$

が成り立つ。(3-1-2)式は夫々の行が $P-1$ 個の方程式を含むので、結局合計 $(K+2)(P-1)$ 個の式からなっている。

一方、ギブズ-デュエムの関係式

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (3-1-3)$$

より、 $T^{(i)}, p^{(i)}, \mu_l^{(i)}$ は $S^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}$ の関数なので、夫々の式を使って変数を1つ消去することができる。従って系全体の平衡状態を決めるには

$$(K+2)P - (K+2)(P-1) = K+2 \quad (3-1-4)$$

個の示量性状態量があればいい。

ここで、 P 個の示量状態量 $V^{(i)}$ ($i=1,2,\dots,P$) によってそれぞれの相の大きさ (体積) が決まっているとすると、系の状態は

$$F = K + 2 - P \quad (3-1-5)$$

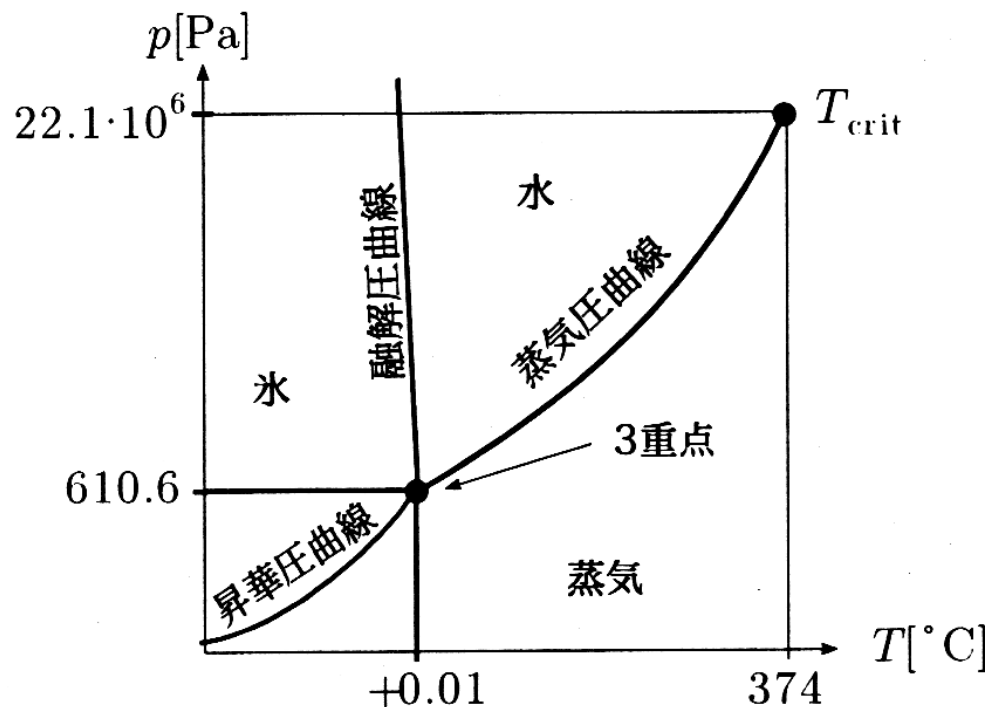
個の示強状態量で決まる。(3-1-5)式をギブズの相律と呼ぶ。

例えば水蒸気を含む閉じた容器を考える。ここでは $K=1$ なので、系の状態を記述するためには、例えば S, V, N , 等の $3 (=K+2)$ 個の示量状態量が必要である。このうち、系の大きさに関わる状態量は1つだけである (体積 V)。 $F=1+2-1=2$ 個の示強状態量 (例えば圧力と温度) を決めると、残りの示強状態量は決まる。従って、圧力と温度を決めれば $U/V, S/V, N/V$ 等の示強状態量は決まり、それに加えて V を決めればすべての示量状態量は決まる。

もし、水蒸気と水が容器にはいついて平衡に達している場合には、示強状態量は $F=1+2-2=1$ 個しか独立に決める事はできない。例えば、温度を決めると水蒸気圧は自動的に平衡値になる。他の全ての示強状態量も決まる。

ここで、さらに示量状態量をすべて決定したければ、例えば $V_{\text{水}}$, $V_{\text{水蒸気}}$ など、各相に対して1つずつ相の大きさを決める示量状態量を与える必要がある。

最後に水蒸気、水、氷が容器内で平衡に達している場合を考える。この場合 $F = 1 + 2 - 3 = 0$ であるから、全ての示強状態量は決まった値をもっている。つまり、圧力と体積の値は決まっている。ここでは $V_{\text{水}}$, $V_{\text{水蒸気}}$, $V_{\text{氷}}$ の値により夫々の相の大きさを変える事しかできない。この点は系の三重点と呼ばれる。



クラジウス-クラペイロンの式

液体と平衡状態にある蒸気の一般的な方程式を導く。
エネルギー、体積、粒子数を交換することができる2つの部分系が平衡である条件から与えられた T と p に対して

$$\mu^{\text{liq}}(T, p) = \mu^{\text{vap}}(T, p) \quad (3-1-6)$$

が成立する。(3-1-6)式において温度を dT だけ変化させると、平衡を保つ為に蒸気圧もある値 dp だけ変化しなければならない。そうした変化 $d\mu^{\text{liq}}$, $d\mu^{\text{vap}}$ に対しても

$$d\mu^{\text{liq}}(T, p) = d\mu^{\text{vap}}(T, p) \quad (3-1-7)$$

が成り立つ必要がある。ギブズ-デュエムの関係

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (3-1-8)$$

から夫々の相に対して

$$d\mu^{\text{liq}}(T, p) = -\frac{S^{\text{liq}}}{N^{\text{liq}}}dT + \frac{V^{\text{liq}}}{N^{\text{liq}}}dp \quad (3-1-9)$$

$$d\mu^{\text{vap}}(T, p) = -\frac{S^{\text{vap}}}{N^{\text{vap}}}dT + \frac{V^{\text{vap}}}{N^{\text{vap}}}dp \quad (3-1-10)$$

となり、 $s^{\text{liq}} = S^{\text{liq}}/N^{\text{liq}}$ 、 $v^{\text{liq}} = V^{\text{liq}}/N^{\text{liq}}$ 等とおくと

$$dp(v^{\text{liq}} - v^{\text{vap}}) = dT(s^{\text{liq}} - s^{\text{vap}})$$

すなわち

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{liq} - s^{vap}}{v^{liq} - v^{vap}} \quad (3-1-11)$$

を得る。これがクラウジウス-クラペイロンの式である。ここで $S^{vap} - S^{liq} = \Delta Q^{liq \rightarrow vap} / T$ は液体と蒸気のエントロピーの違いであり、与えられた蒸発温度で液体相のすべての粒子を蒸発させるために必要な熱量 $\Delta Q^{liq \rightarrow vap}$ に相当する。1粒子あたりで考えると

$$s^{vap} - s^{liq} = \frac{S^{vap}}{N^{vap}} - \frac{S^{liq}}{N^{liq}} = \frac{\Delta Q', liq \rightarrow vap}{T} \quad (3-1-12)$$

ここで、 $\Delta Q', liq \rightarrow vap = Q^{vap} / N^{vap} - Q^{liq} / N^{liq}$ は1粒子を蒸発させるのに必要な熱量であり。符号は液体から気体に変化する方向を正ととった。

$\Delta Q', liq \rightarrow vap$ は圧力と温度の関数であるが、多くの場合、温度変化は大きくないとして、この値は一定であると見なす事ができる。

この $\Delta Q', liq \rightarrow vap$ を用いて

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q', liq \rightarrow vap}{T(v^{vap} - v^{liq})} \quad (3-1-13)$$

を得る。室温、1気圧での N_A 個の粒子からなる理想気体の体積は $22,400 \text{ cm}^3$ である。一方、例えば N_A 個の粒子からなる水の体積は 18 cm^3 であることから、 $v^{vap} \gg v^{liq}$ であるから

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q', liq \rightarrow vap}{Tv^{vap}} \quad (3-1-14)$$

液体の蒸気圧

蒸気と液体が平衡状態にある時、1粒子あたりの蒸発熱は圧力と温度に依存せず、蒸気は理想気体として振る舞うとして、その液体の蒸気圧を求めよ。

(3-1-14)式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'_{liq \rightarrow vap}}{Tv^{vap}} \quad (3-1-15)$$

において $v^{vap} = V^{vap}/N^{vap} = kT/p$ を代入して

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{kT^2} \Delta Q'_{liq \rightarrow vap} \quad (3-1-16)$$

変数分離を行い、初期値 T_0 と p_0 から最終値 T と p まで積分すると

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta Q'_{liq \rightarrow vap}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3-1-17)$$

書き換えて、

$$p(T) = p_0(T_0) \exp \left\{ -\frac{\Delta Q'_{liq \rightarrow vap}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (3-1-18)$$

を得る。これから $\Delta Q'_{liq \rightarrow vap}$ は正なので、蒸気圧は温度とともに急激に増大する。固体の昇華圧についても、 $v^{sol} \ll v^{vap}$ においては (3-1-18)式は成立する。ただし、昇華熱は蒸発熱に比べておおきいので、昇華曲線は蒸気圧曲線よりも勾配はきつくなる。両方の曲線は3重点で交差する。

基本的な相挙動

まず、3重点では、固体・液体・気体（蒸気）が同時に存在するので、蒸気圧曲線、昇華圧曲線、融解圧曲線は3重点で交差する。ただし、融解圧曲線では $v^{\text{sol}} \sim v^{\text{liq}}$ であるので、(3-1-14)式ではなく(3-1-13)式から計算する必要がある。このとき、 $v^{\text{sol}} - v^{\text{liq}} \sim 0$ となるので pT 図における融解曲線の勾配は非常に急になる。

特に水の場合は、液相より固相の方が密度が低い。 $v^{\text{sol}} > v^{\text{liq}}$ である。一方、液化熱 $\Delta Q^{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}$ は正であるので、融解圧曲線は温度とともに急激に減少（負の勾配）する。通常物質では $v^{\text{sol}} < v^{\text{liq}}$ および $\Delta Q^{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} > 0$ なので、融解圧曲線は正の勾配をもつ。

